

婴儿配方食品中芳香烃矿物油的研究进展

谢 普, 周 钧, 葛 城, 詹胜群, 刘金梅, 周荣杰, 储晓刚, 易 灿*

(澳优乳业(中国)有限公司, 长沙 410200)

摘 要: 芳香烃矿物油来源于石油的碳氢化合物的混合物, 其中一类是由聚芳香烃化合物组成的化合物总称, 该类成分广泛存在于生物界和环境中, 其中食品和回收食品接触用纸的暴露风险最大。因其存在 3~7 个苯环的多环芳烃化合物, 从而产生致癌和遗传毒性, 因此受到广泛关注。本文回顾了近期婴儿配方食品中检出芳烃矿物油的风险事件及风险处置建议, 并针对 MOAH 毒理学研究和检测方法的研究进展进行了综述, 分析各方法的优缺点, 提出展望, 以期开发出更简便、准确、灵敏度高的芳烃矿物油的检测方法提供参考依据。

关键词: 芳香烃矿物油; 婴儿配方食品; 检测

Research progress of aromatic hydrocarbon mineral oil in infant formula

XIE Pu, ZHOU Jun, GE Cheng, ZHAN Sheng-Qun, LIU Jin-Mei, ZHOU Rong-Jie,
CHU Xiao-Gang, YI Can*

(Ausnutria Dairy (China) Co. Ltd., Changsha 410200, China)

ABSTRACT: Aromatic hydrocarbon mineral oil (MOAH) is a mixture of hydrocarbons derived from petroleum, which is the general name of a class of compounds composed of polyaromatic hydrocarbons. This kind of components widely exist in the biological world and the environment, among which food and recycled food contact paper contributes the most to the exposure risk. The polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) containing 3-7 benzene rings have been widely concerned for their carcinogenic and genetic toxicity. This article reviewed the recent risk events of the detection of aromatic mineral oils in infant food and suggestions of risk management, and summarized the research progress and detection methods of MOAH toxicology. It analyzed the advantages and disadvantages of each method, put forward the prospect, in order to provide the reference for developing a more simple, accurate and high sensitivity testing method for aromatic mineral oil.

KEY WORDS: aromatic hydrocarbon mineral oil; infant formula; detection

1 引 言

矿物油是一种原油经物理分离和化学转化过程所形成的烃类混合物, 根据分子结构可分为饱和烃矿物油和芳香烃矿物油, 工业级矿物油一般含有 15%~35% 的芳烃矿物油, 食品级的矿物油商品中会将芳烃矿物油的含量最小化。矿物油暴露于食品中的途径非常广泛, 因此食品中的芳烃矿物油不只是来源于食品级的矿物油, 更主要

的途径是食品接触材料, 即使是纯母乳喂养的婴儿, 也存在一定程度的暴露, 故现阶段食品中出现矿物油的是无法避免的。

关于芳香烃矿物油的毒理学研究相对较少, 因此对其危害性存在较大争议, 其存在潜在的致癌性和遗传毒性可能是因为含有 3~7 多环芳烃化合物, 但该类物质成分复杂, 详细的研究数据非常缺乏, 因此对其危害性尚无定论。

*通讯作者: 易灿, 工程师, 主要研究方向为食品安全与质量控制管理。E-mail: canyi@ausnutria.com

*Corresponding author: YI Can, Engineer, Ausnutria Dairy (China) Co. Ltd. Changsha 410200, China. E-mail: canyi@ausnutria.com

此外,芳烃矿物油的不确定性不仅存在于毒理学研究,检测手段和检测能力仍然需要进一步的研究,目前常用的方法是经过复杂前处理、固相萃取柱或在线的液相、气相色谱柱实现芳香烃矿物油(aromatic hydrocarbon mineral oil, MOAH)的分离, FID 检测及检测其含量,进一步确证则采用质谱法。现有报道较少针对 MOAH 进行单独的分析,检测方法也各自有局限性。本文对近期欧洲发生的婴儿配方食品中检出芳烃矿物油的风险事件进行简单回顾,对毒理学研究和检测手段汇总,以期为国内婴儿配方食品企业应对相关风险事件提供参考。

2 芳烃矿物油的来源

矿物油(Mineral Oil)是原油经过物理分离和化学转化过程所形成的烃类混合物。石油经加工炼制生产出我们日常生产生活不可或缺的燃油、润滑油、油墨溶剂等工业产品,这些产品的主要成分都是矿物油的烃化合物,是

$C_{10}\sim C_{50}$ 的烃类化合物总称,总称矿物油烃(mineral oil hydrocarbons, MOH)^[1],不包括食品中天然存在的碳氢化合物,比如正构烷烃($C_{21}\sim C_{35}$)、天然萜类烯烃(角鲨烯、甾烯或类胡萝卜素)和聚烯烃。

矿物油根据分子结构主要分为由直链、支链及环状烷烃组成的饱和烃矿物油(mineral oil saturated hydrocarbons, MOSH)以及由聚芳香烃化合物组成的芳香烃矿物油^[2,3],芳香烃矿物油分子式见图 1,一般规律是碳原子越多,分子量越大,粘度越大,毒性越小^[4-6]。

中国允许矿物油作为加工助剂使用,常作消泡剂、脱模剂、防粘剂、润滑剂等用于发酵食品、糖果、薯片和豆制品的加工^[7],欧盟允许用于可可、巧克力制品以及其他糖果制品,包括口气清新类糖果、口香糖^[8]。矿物油商用时通常根据粘度等理化性质进行区分,即使理化性质相同,因原油来源不同,加工处理流程不同,也会有不同的成分。工业级的矿物油一般含有 15%~35%的 MOAH,食品级商品中会将 MOAH 的含量最小化^[9]。

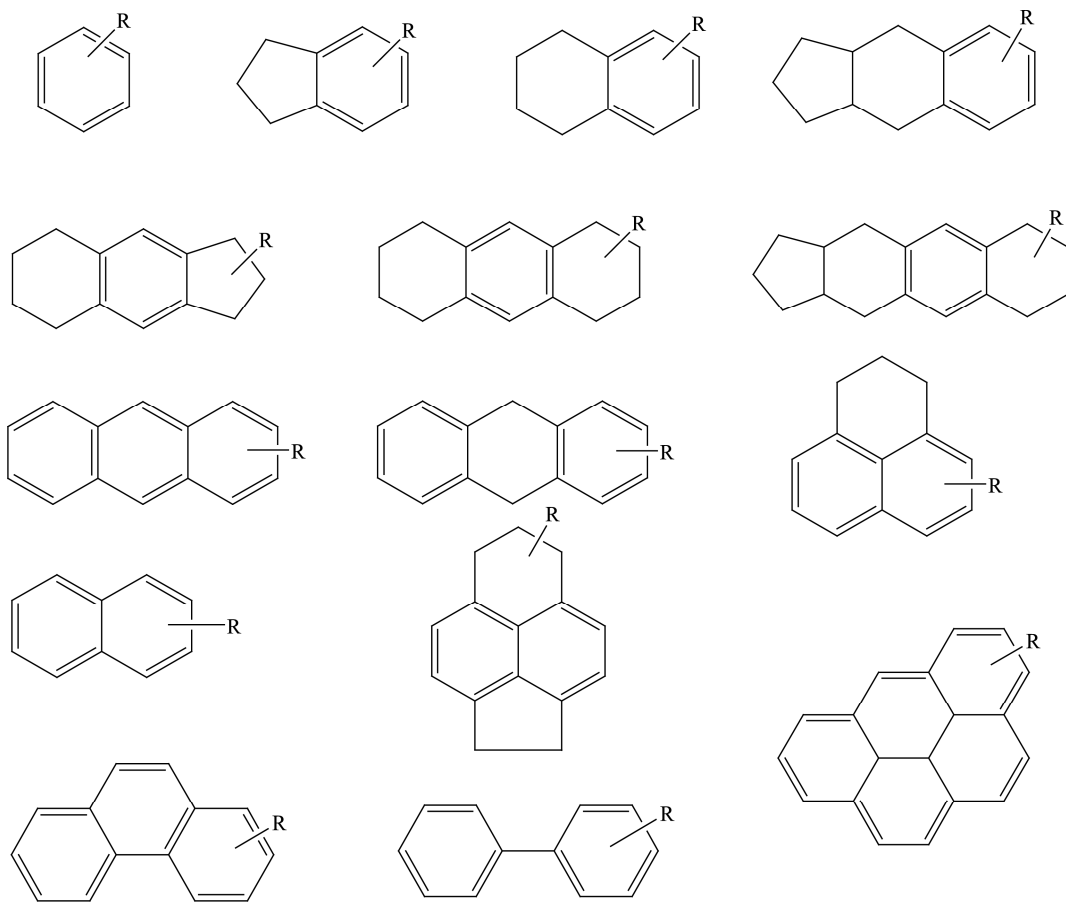


图 1 芳香烃矿物油分子式
Fig.1 Structures of MOAH

矿物油自然界广泛存在, 暴露的来源非常多, 既包括天然因素(如含有烃类矿物油的生物体、动植物蜡、细菌等), 也来自环境和食品供应链的污染。污染源主要包括: 食品加工过程, 例如食用油精炼、脱模剂、抛光剂; 食品接触材料, 例如麻袋、油墨、回收纸、塑料添加剂、粘合剂等, 还有机械用润滑油、化妆品等, 其中食品和回收食品接触用纸对矿物油暴露贡献度最大^[10]。食品中普遍有检出饱和烃矿物油, 平均含量依次为: 面包>谷物>非巧克力类糕点>植物油>鱼类罐头>油籽>动物油脂, 几乎在所有的食物中都有矿物油, 只是含量不同^[11]。

食品级矿物油会减少 MOAH, 但婴儿配方食品中 MOAH 可能来自于原料加工中的污染, 也可能来自加工过程中加工机械引入的污染, 还有可能来自于包装材料的污染^[12]。已有乳粉企业已对奶粉罐中的 MOAH 进行检测, 未检出, 因此除奶粉罐外, 其他的引入途径同样值得深入调查。

3 风险事件及处置建议

2019 年 10 月, 德国 FOOD WATCH 报导其在法国、德国和荷兰市场销售的多款婴配奶粉中检出 MOAH, 检出的产品中 MOAH 的含量为 0.5~3.0 mg/kg^[13]。

2012 年, 国际食品添加剂委员会提出高粘度矿物油的每人每天安全摄入量(acceptable daily intake, ADI)是 0~20 mg/(kg·bw)。欧洲食品安全局则认为毒性与矿物油的粘度有关, 并设定高粘度矿物油和中粘度矿物油 ADI 为 12 mg/(kg·bw)^[14]。

11 月, EFSA 发布公共健康紧急事件快速风险评估报告(rapid risk assessment of acute public health events)^[14]。MOAH 可能因含有 3~7 环芳香烃化合物(3~7 ring polycyclic aromatic compounds, 3-7 PAC), 而具有遗传毒性和致癌性。各成员国和实验室间分析方法差异较大, EFSA 收到的数据无法准确评估婴儿和儿童的 MOAH 的暴露风险, 婴儿可能存在更高的暴露风险, 暴露范围的平均水平和 95%水平分别为 0.8~44.6 μg/(kg·d)和 1.7~78.8 μg/kg。未见 3~7 PAC 暴露的相关信息。欧盟食品与饲料风险预警系统(the rapid alert system for food and feed, RASFF), 发布评估报告产自德国、比利时、英国的奶粉中检出 MOAH 残留, 矿物油都是外来的, 是受“环境污染物”带入, 事件的风险情况属于“未定”。

12 月, 安徽省市场监督管理局发布《关于国外奶粉中检出芳香烃矿物油残留物的专家解读》^[15], 纯母乳喂养的婴儿, 欧洲婴儿每天摄入的芳香烃矿物油大约有 0.05~0.18 mg/(kg·bw)。“不会引发任何急性疾病症状”是合理的判断, 其实也可以说: 喝奶粉的婴儿, 摄入的矿物油并不比喝母乳摄入的多。至此, 此次婴儿配方食品中检出 MOAH 的事件仍在持续引发广泛的关注。

矿物油出现在食品中是不可避免的, 或者说人体不可避免的会摄入矿物油。目前缺乏权威的人体毒理性数据表明 MOAH 直接危害人体健康, 但 ADI 应受到控制, 此次婴儿奶粉中出现矿物油成分并非独立事件, 暴露的健康风险特别值得关注。中国监管机构正在持续关注食品中的矿物油的含量, 并评估其风险。

2018 年, 中国国家食品安全风险评估中心研究人员以婴幼儿主要消费食品为研究对象, 开展了中国婴幼儿(0~36 个月)食品中矿物油暴露的风险评估, 发现品牌忠实人群(0~6 个月婴儿、7~12 月较大婴儿和 13~36 个月儿童)高暴露水平($P=95$)的暴露限值分别为 43.90, 53.97 和 102.81 mg/(kg·bw)。0~6 个月和 7~12 月 2 个组别的暴露限值均小于 100, 因此婴幼儿(0~6 个月婴儿和 7~12 月较大婴儿)食品中矿物油暴露的健康风险特别值得关注^[15]。

4 MOAH 研究进展

4.1 危害性研究进展

4.1.1 毒理学研究

针对矿物油的动物毒性评估显示, MOSH 毒性主要体现在其具有生物蓄积性, 而 MOAH 可能具有基因毒性和致癌性, 可致突变, 特别是包含多 3~7 PAC 而具有遗传毒性和致癌性。因此 MOAH 对人群的健康影响更加受到关注^[16]。

研究表明其遗传毒性和致癌性主要与 3,4-芳烃化合物有关, 但生物活性的系统研究报导非常少见, 针对人群的相关毒理学和暴露评价数据非常缺乏, 已有数据基本上来自于动物实验, 因此国际上对其毒性和安全风险仍存在不小争议, 尚未达成统一的认识和判定。关于 MOAH 的毒理学研究, Shopp 等^[17,18]进行一项研究, 针对雄性 SD 大鼠分组进行口服重石蜡芳香馏分实验, 一组分别给与 0、125、500 mg/(kg·d), 同时另一组经皮下注射 0、30、125、500、1250 mg/(kg·d), 平行实验。口服实验中 500 mg/kg 组大鼠观察到体重显著减少, 125 和 500 mg/kg 组红细胞计数、血红蛋白浓度和红细胞压积显著降低, 500 mg/kg 组白细胞和血小板总是显著减少。皮下注射组观察到相同的实验结果。另有 Mackerer 等^[19]在 CD-1 小鼠中实验发现脾、肝和大脑重量显著降低, 血中尿素水平和血清蛋白显著降低。

4.1.2 生殖毒性

一项针对四氢萘(tetralin)的研究显示, 未发现与处置相关的雌鼠死亡, 未见临床症状^[20], 生殖毒性未能完全阐明^[21,22]。

4.1.3 致癌性

MOAH 的致癌性研究较为广泛, 有充分证据表明其中的多种多环芳烃化合物(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)具有致癌性, 同时一部分 PAHs 的致癌性较少或不足详见文献^[23-25]。高度烷基化的 MOAH 无遗传毒性, 无致癌

性,但部分化合物经某些遗传毒性化合物刺激后可转化为毒性促进因子,但肿瘤促进的过程复杂,需进一步实验才能阐明过程和机制^[26,27]。

4.1.4 免疫毒性

无充分证据表明 MOAH 暴露后对动物模型和人体的自身免疫有促进或恶化的作用,相关动物实验未见免疫系统或自身免疫的改变^[28],未见人体经口暴露后免疫系统毒性相关研究,流行病学调查未见脂肪肉芽肿和肝病的相关性^[29]。

4.2 检测方法研究进展

MOAH 的检测可以追溯到 1990 年,采用重量法测定矿物油的二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)提取物,该方法是非专属性方法,且效率低,但作为欧盟的标准方法一直使用,至 2018 年仍是部分行业的标准方法^[30,31]。欧洲药典还建立过 UV 方法测定多环芳烃化合物(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)。上述测定方法是针对矿物与原料的检测方法,并不适用于食品中迁移的 MOAH 等衡量矿物油物质。1991 年, Grob 等^[32]第一次报道采用在线液相色谱气相色谱联用(online high performance liquid chromatography-gas chromatography, LC-GC)方法测定 MOAH,2015 年离线固相萃取气质联用法(solid phase extraction-gas chromatography tandem mass spectrometer, SPE-GC-MS)方法替代上述重量法称为标准方法。

4.2.1 样品前处理

MOAH 的样品前处理,没有官方的标准,操作人员应排除一切可能的干扰,比如避免化妆,前处理的工具、耗材应避免污染。应避免所有途径的样品污染,例如胶带、粘合剂。

通常以正己烷作提取溶剂,提取液经硅胶或银渍硅胶除去油脂等干扰物,达到净化的目的。根据 MOAH 与 MOSH 间微弱的极性差别,通过调整洗脱溶剂的极性,分别洗脱净化,达到分离的目的。净化过程可以采用离线的柱层析、固相萃取柱,也可以用带有硅胶柱的液相色谱与气相色谱联用实现^[33-35]。

MOAH 成分复杂,无法对单个的化合物进行分离和测定,现有技术仅能测定该类成分的总量。离线分离再进行气相分析的技术很难精准地分离。GC 中的氢焰离子检测器(flame ionization detector, FID)为通用型检测器,并不能很好的鉴别其中的成分,因此阳性结果可以用全二维气相色谱质谱联用仪(comprehensive two dimensional gas chromatography tandem mass spectrometer, GC×GC-MS)进行确认^[36]。

目前的检测方法均针对 MOH 进行提取,再通过仪器分析对 MOAH 与 MOSH 分离。针对性的提取 MOAH,其他物质视为干扰物进行排除,可能是一种提高检测方法重现性的思路。

4.2.2 在线液相气相联用法(online high performance liquid chromatography-gas chromatography-flame ionization detector, LC-GC-FID)

LC-GC-FID 方法应用较为广泛,仪器的普及性较高,是最先应用于 MOAH 检测的方法。通过 25 cm×2 mm 的液相色谱柱初步分离后,将馏分(300~500 μL)通过专用的气化装置注入 GC 中^[32,37]。该方法的 LOD 为 0.08~3.00 mg/kg, LOQ 为 0.25~8.00 mg/kg^[38]。

4.2.3 二维气相色谱法(comprehensive two dimensional gas chromatograph, GC×GC)

GC×GC 可以提高分辨率,矿物油行业中广泛采用。通常由常规规格的极性固定相的气相色谱柱联合(1~2) m×(0.1~0.2) mm i.d.的极性固定相色谱柱,比如苯甲基聚硅氧烷固定相,对待测物进行色谱分离,用 FID 检测其进行定量测定,也可采用质谱联用的方式对化合物进行鉴定,确认结果^[39-41]。

GC×GC-MS 是一种可以对待测成分鉴定和确认的方法。方法的 LOD 0.2 mg/kg^[42]。二维气相色谱法可提高分辨,自动化分析,减少人员误差,避免污染,但是仪器普及性较低是普遍的问题。

4.2.4 离线液相结合气相联用法

各检测方法的 LOD 受到成分和基质的影响,通常食用油中 LOD 约 5 mg/kg,低脂食品中约为 0.1~0.5 mg/kg,检测方法的不确定度很大程度上由基线水平决定。单独采用 GC-FID 方法的 LOQ 为 5 mg/kg, LOQ 为 2.5~15 mg/kg,该方法少见应用于 MOAH 测定的报告,部分文献报道应用与 MOSH 的测定中,可能与 MOAH 的极性和成分复杂有关^[43,44]。

离线的 HPLC 馏分收集,结合 GC-FID 分析是一种替代的方法。为了提高灵敏度,需要增加气相色谱仪的进样体积。刘玲玲等^[45]采用离线固相萃取结合大体积进样-气相色谱-氢火焰离子化检测器(offline solid phase extraction large volume injection-gas chromatography flame ionization detection, SPE-LVI-GC-FID)的分析方法分析婴儿配方奶粉中的 MOSH,采用 SPE 进行初步分离,结合大体积进样方式,方法定量限为 0.05 mg/kg,回收率为 92.62%~102.86%,相对标准偏差在 0.85%~2.57%之间,该方法可以很好的对婴配中的该类成分进行测定。其他报道中采用此法测定 MOAH 的 LOD 为 0.05~2.5 mg/kg, LOQ 为约 0.1 mg/kg^[45,46]。

4.2.5 其他方法

有报导采用红外光谱法(infrared spectroscopy, IR)测定 MOH 总量, LOQ 为 1 mg/kg,在生物组织中的 LOQ 为 10 mg/kg^[47]。GC 可以对矿物油和天然碳氢化合物实现分离,但无法实现矿物油中单个成分的分离^[48]。

综上所述,单独采用 GC-FID 方法无法较好的对 MOAH 进行测定,LC-GC-FID 是较常用的检测方法,同时 SPE-LVI-GC-FID 可替代上述在线检测方法。GC×GC 方法

受仪器普及性的限制, 少见报道, 但其检测能力优于前述方法, GC×GC-MS 方法可对检测结果进行验证。

5 结 论

近期发生的婴儿配方食品中检出 MOAH 的风险事件, 中国、欧盟相关部门都迅速的做出了跟踪和建议。其来源途径广泛, 可能来自于生产设备、奶粉罐的内表面涂层, 甚至可能来源于原料中。已有奶粉罐生产企业采用食品级润滑油润滑生产设备, 减少或避免引入相关风险物质。除奶粉罐外, 更应关注与其他的暴露途径, 以期更好的控制婴儿配方食品中相关的风险物质。

MOAH 成分复杂, 危害性相关研究较少, 仅有少量报道指出 3~7 环芳烃化合物具有遗传毒性和致癌性, 对其毒性和安全风险尚无统一论。

MOAH 的检测方法受到其成分的限制, 常规的色谱方法无法实现良好分离, 须通过 SPE-LVI-GC-FID 等离线二次分离方法, 或 LC-GC-FID, GC×GC 等在线二维色谱才能实现良好的分离, 准确测定 MOAH 的含量。其中高分离效率的二维色谱方法更具优势, 检测效率和准确度更高, 离线的 SPE-GC 方法难以替代。但目前国内该 2 类方法所需仪器普及程度较低, 较难推广。一项针对性的风险监测计划发现, 现行 MOAH 检测方法重复性较差, 可能存在 LOQ 无法重现的情况。无论是上述何种方法, 精密度和重现性均有较大的提升空间, 以满足国内日益增加的风险监测需求。据了解, 已有婴儿配方生产企业建立或正在建立有检测能力的设备, 同时多家第三方检测机构可提供相关的检测服务。

综上所述, MOAH 暴露源广泛, 几乎无法避免, 暂时无法准确的判断其对成人或婴儿的影响。婴儿配方食品中检出 MOAH, 是全产业链的因素导致, 日益严重的暴露范围和程度已经引起广泛的关注, 既需原料、生产过程的控制, 也需对相关危害性和检测技术进行更深入的研究。

参考文献

- [1] Grob K, Artho A, Biedermann M, *et al.* Food contamination by hydrocarbons from lubricating oils and release agents: Determination by coupled LC-GC [J]. *Food Addit Contam*, 1991, 8: 437-446.
- [2] 武彦文, 刘玲玲, 李冰宇. 纸质食品包装材料的矿物油迁移研究进展 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(24): 6367-6372.
Wu YW, Liu LL, Li BN. Mineral oil migration from paper-based packaging into food, investigated by means of food simulants and model substances [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(24): 6367-6372.
- [3] European Food Safety Authority (EFSA). Scientific opinion on mineral oil hydrocarbons in food [J]. *EFSA J*, 2012, 10(6): 2704.
- [4] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Summary of evaluations performed by the joint FAO/WHO expert committee on food additives [EB/OL]. [2003-04-25]. http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecval/jec_1655.htm.
- [5] Safety Evaluation of Certain Contaminants in Food. WHO Food Additives Series 55, WHO, Geneva [Z]. 2006.
- [6] World Health Organization. Evaluation of certain food additives [R]. Geneva, WHO, 2002.
- [7] GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].
GB 2760-2014 National standard for food safety—Standards for uses of food additives [S].
- [8] Regulation (EC) No. 1935/2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC. 2004, 10, 27.
- [9] Edam R, Blomberg J, Janssen HG, *et al.* Comprehensive multi-dimensional chromatographic studies on the separation of saturated hydrocarbon ring structures in petrochemical samples [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1086: 12-20.
- [10] Lommatzsch M, Richter L, Biedermann-Brem S, *et al.* Functional barriers or adsorbent to reduce the migration of mineral oil hydrocarbons from recycled cardboard into dry food [J]. *Eur Food Res Technol*, 2016, 242(10): 1-7.
- [11] Concin N, Hofstetter G, Plattner B, *et al.* Mineral oil paraffins in human body fat and milk [J]. *Food Chem Toxicol*, 2008, 46(2): 544-552.
- [12] European Food Safety Authority (EFSA). Scientific opinion on mineral oil hydrocarbons in food [J]. *EFSA J*, 2012, 10(6): 2704.
- [13] Suspected carcinogenic mineral oil residues in baby milk [Z]. <https://www.foodwatch.org/en/news/2019/foodwatch-laboratory-tests-suspected-carcinogenic-mineral-oil-residues-in-baby-milk/>. 2019.
- [14] Davide A, Katleen B, Marco B. Rapid risk assessment on the possible risk for public health due to the contamination of infant formula and follow-on formula by mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH) [R]. *EFSA Supporting Pub*, 2019: EN-1741.
- [15] 安徽省市场监督管理局. 关于国外奶粉中检出芳香烃矿物油残留物的专家解读 [EB]. http://amr.ah.gov.cn/xwdt/tztz/spaqf_xyjj/zcfig/117082992.html. 2019.
Market Supervision Administration of Anhui Province. Interpretation by experts on the residues of aromatic hydrocarbon mineral oil detected in foreign milk powder [EB]. http://amr.ah.gov.cn/xwdt/tztz/spaqf_xyjj/zcfig/117082992.html. 2019.
- [16] Alessandra JA, Jolene R, Fredrickson A, *et al.* Improved detection of mineral oil toxicity using an extended mouse embryo assay [J]. *J Assist Reprod Genet*, 2017, 34: 391-397.
- [17] Shopp GM, White KL, Holsapple MP, *et al.* Naphthalene toxicity in CD-1 mice: general toxicology and immunotoxicology [J]. *Fundam Appl Toxicol*, 1984, 4: 406-419.
- [18] Dill JA, Fuciarelli AF, Lee KM, *et al.* Single administration toxicokinetic studies of decalin (decahydronaphthalene) in rats and mice [J]. *Toxic Sci*, 2003, 72: 210-222.
- [19] Mackerer CR, Griffis LC, Grabowski JJS, *et al.* Petroleum mineral oil refining and evaluation of cancer hazard [J]. *Appl Occup Environ Hyg*, 2003, 18: 890-901.
- [20] Servé MP, Llewelyn BM, Yu KO, *et al.* Metabolism and nephrotoxicity of tetralin in male Fischer 344 rats [J]. *J Toxic Environ Health*, 1989, 26: 267-275.
- [21] OECD. Guideline for the testing of chemicals. Proposal for updating guideline 414 [Z]. 2001, <http://www.oecd.org/dataoecd/18/15/1948482.pdf>.

- [22] Abdo KM, Eustis SL, McDonald M, *et al.* Naphthalene: A respiratory tract toxicant and carcinogen for mice [J]. *Inhal Toxic*, 1992, 4: 393–409.
- [23] Leighton FA. Acute oral toxicity of dibenzothiophene for male CD-1 mice: LD50, lesions, and the effect of preinduction of mixed-function oxidases [J]. *Fundam Appl Toxicol*, 1989, 12: 787–792.
- [24] Niederer M, Stebler T, Grob K. Mineral oil and synthetic hydrocarbons in cosmetic lip products [J]. *Int J Cosmet Sci*, 2016, 38: 194–200.
- [25] Abdo KM, Grumbein S, Chou BJ, *et al.* Toxicity and carcinogenicity study in F344 rats following 2 years of whole-body exposure to naphthalene vapors [J]. *Inhal Toxic*, 2001, 13: 931–950.
- [26] Rundhaug JE, Fischer M. Molecular mechanisms of mouse skin tumor promotion [J]. *Cancers*, 2010, 2: 436–482.
- [27] Christine A, Jan T, Andersson. Overview of polycyclic aromatic compounds (PAC) [J]. *Polycyc Arom Comp*, 2015, 35: 2–4, 177–186.
- [28] Boitnott JK, Margolis S. Saturated hydrocarbons in human tissues. 3. Oil droplets in the liver and spleen [J]. *Johns Hopkins Med J*, 1970, 127: 65–78.
- [29] Wanless IR, Geddie WR. Mineral oil lipogranuloma in liver and spleen. A study of 465 autopsies [J]. *Arch Path Lab Med*, 1985, 109: 283–286.
- [30] International Petroleum Standard Test Methods. IP 346: Determination of polycyclic aromatics in unused lubricating base oils and asphaltene free petroleum fractions—dimethyl sulphoxide extraction refractive index method [Z]. London, England: Energy Institute, 1992.
- [31] Conchione C, Purcaro G, Conte LS, *et al.* Solid-phase microextraction with gas chromatography and mass spectrometry determination of benzo(a)pyrene in microcrystalline axes used as food additives [J]. *J Sep Sci*, 2015, 38: 1749–1754.
- [32] Grob K, Lanfranchi M, Egli J, *et al.* Determination of food contamination by mineral oil from jute sacks using coupled LC–GC [J]. *J Assoc Anal Chem*, 1991, 74: 506–512.
- [33] Sandra W, Karola S, Gerd M, *et al.* Analytical methods for the determination of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) and mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH)—a short review [J]. *Anal Chem Ins*, 2018, 13: 1–16.
- [34] Bratinova S, Hoskstra E. Guidance on sampling, analysis and data reporting for the monitoring of mineral oil hydrocarbons in food and food contact materials [M]. JRC Technical Reports.
- [35] Sander K, Jesus Varela, Richard HS, *et al.* Mineral oil hydrocarbons in foods: is the data reliable? [J]. *Food Add Cont: Part A*, 2020, 37(1): 69–83.
- [36] 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): 56–75.
- [37] Grob K, Biedermann M, Garamaschi A, *et al.* LC–GC analysis of the aromatics in a mineral oil fraction: batching oil for jute bags [J]. *J High Resolu Chromatogr*, 1991, 14(1): 33–39.
- [38] Biedermann–Brem S, Kasprick N, Simat T, *et al.* Migration of polyolefin oligomeric saturated hydrocarbons (POSH) into food [J]. *Food Addit Cont. Part A*, 2012, 29: 449–460.
- [39] Populin T, Biedermann M, Grob K, *et al.* Relative hopane content confirming the mineral origin of hydrocarbons contaminating foods and human milk [J]. *Food Addit Cont*, 2004, 21: 893–904.
- [40] Potter M. Neoplastic development in plasma cells [J]. *Immun Rev*, 2003, 194: 177–195.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] Pelroy RA, Stewart DL, Tominaga Y, *et al.* Microbial mutagenicity of 3- and 4-ring polycyclic aromatic sulfur heterocycles [J]. *Muta Res*, 1983, 117: 31–40.
- [44] 安红梅, 柯润辉, 刘秀, 等. 固相萃取结合气相色谱–火焰离子化检测器分析面包中饱和烃类矿物油的方法研究 [J]. *食品与发酵工业*, 2016, 42(1): 152–156.
- An HM, Ke RH, Liu X, *et al.* Research on the determination of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) in bread by SPE–GC–FID [J]. *Food Ferment Ind*, 2016, 42(1): 152–156.
- [45] 刘玲玲, 张贞霞, 李冰宁, 等. 离线 SPE–LVI–GC–FID 法分析婴儿配方奶粉中的饱和烃类矿物油 [J]. *食品科学杂志*, 2017, 38(22): 303–308.
- Liu LL, Zhang ZX, Li BN, *et al.* Off-Line solid phase extraction–large volume injection–gas chromatography–flame ionization detection (SPE–LVI–GC–FID) for the analysis of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) in infant formula [J]. *Food Sci*, 2017, 38(22): 303–308.
- [46] 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(4): 1898–1903.
- [47] 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.
- [48] Biedermann–Brem 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.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



谢 普, 博士, 主要研究方向为食品安全与检测技术。

E-mail: xiepu@ausnutria.com

易 灿, 工程师, 主要研究方向为食品安全与质量控制管理。

E-mail: canyi@ausnutria.com