

## 2种方法检测食品模拟物中矿物油含量的比较研究

李冰宁, 刘玲玲, 杨梦奇, 武彦文\*

(北京市理化分析测试中心, 北京市食品安全测试工程技术研究中心, 北京 100094)

**摘要:** **目的** 考察离线固相萃取-气相色谱-氢火焰离子化检测器法(off-line solid phase extraction-gas chromatography-flame ionization detector, off-line SPE-GC-FID)与高效液相色谱-气相色谱-氢火焰离子化检测器在线联用法(on-line high performance liquid chromatography-gas chromatography-flame ionization detector, on-line HPLC-GC-FID)测定食品模拟物中矿物油含量的异同。**方法** 分别以4种食品模拟物为样品, 从前处理程序、仪器方法、方法学考察与样品测定等几个方面对两种检测方法进行了比较。**结果** off-line SPE-GC-FID和 on-line HPLC-GC-FID这2种方法的挥发损失均能满足实验需求, off-line SPE-GC-FID的定量限为水基模拟物1.25 mg/L, 油基模拟物5.00 mg/L, on-line HPLC-GC-FID的定量限为水基模拟物0.10 mg/L, 油基模拟物0.40 mg/L, 回收率和相对标准偏差均可以满足矿物油检测要求; 两种方法分析不同食品模拟物中的饱和烃矿物油和芳香烃矿物油没有显著性差异。**结论** Off-line SPE-GC-FID和 on-line HPLC-GC-FID测定食品模拟物中的矿物油含量不存在显著性差异, 二者均可应用于食品模拟物中的矿物油含量检测, 其中 on-line HPLC-GC-FID灵敏度更高, 适合低含量矿物油污染物的分析。

**关键词:** 矿物油; 食品接触材料; 食品模拟物; 离线固相萃取-气相色谱-氢火焰离子化检测器法; 高效液相色谱-气相色谱-氢火焰离子化检测器在线联用法

### Comparison of 2 kinds of different methods for determination of mineral oil hydrocarbons in foods simulants

LI Bing-Ning, LIU Ling-Ling, YANG Meng-Qi, WU Yan-Wen\*

(Beijing Center for Physical & Chemical Analysis, Beijing Food Safety Analysis and Testing Engineering Research Center, Beijing 100094, China)

**ABSTRACT: Objective** To investigate the similarities and difference of determination of mineral oil hydrocarbons content in food simulants by off-line solid phase extraction-gas chromatography-flame ionization detector (off-line SPE-GC-FID) and on-line high performance liquid chromatography-gas chromatography-flame ionization detector (on-line HPLC-GC-FID). **Methods** Four kinds of food simulants were used as samples, and the 2 kinds of methods were compared in the aspects of pretreatment procedure, instrument method, methodology investigation and sample

基金项目: 北京市改革与发展专项项目(2021ZL0111)、北京市科学技术研究院北科萌芽计划项目

Fund: Supported by the Beijing Municipal Reform and Development Project (2021ZL0111), and BFAST Budding Talent Program of Beijing Academy of Science and Technology Project

\*通信作者: 武彦文, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全分析方法研发。E-mail: wu\_yanwen@163.com

\*Corresponding author: WU Yan-Wen, Ph.D, Professor, Beijing Center of Physical and Chemical Analysis, No.7, Fengxianzhonglu, Haidian District, Beijing 100094, China. E-mail: wu\_yanwen@163.com

determination. **Results** The volatilization loss of off-line SPE-GC-FID and on-line HPLC-GC-FID could meet the experimental requirements. The limits of quantitation (LOQs) of off-line SPE-GC-FID were 1.25 mg/L for water-based simulant and 5.00 mg/L for oil-based simulant, and the LOQs of on-line HPLC-GC-FID was 0.10 mg/L for water-based simulant and 0.40 mg/L for oil-based simulant, respectively. There were no significant differences between 2 kinds of methods in the determination results of mineral oil saturated hydrocarbons and mineral oil aromatic hydrocarbons in different food simulants, and the recoveries and relative standard deviation values could meet the mineral oil hydrocarbons detection requirements. **Conclusion** There is no significant difference between the off-line SPE-GC-FID and on-line HPLC-GC-FID in the determination of mineral oil hydrocarbons content in food simulant migration solution. Both of them can be used for daily monitoring of mineral oil hydrocarbons content in food simulants, but on-line HPLC-GC-FID has higher sensitivity and is suitable for the analysis of low content pollutants.

**KEY WORDS:** mineral oil hydrocarbons; food contact materials; food simulants; off-line solid phase extraction-gas chromatography-flame ionization detector; on-line high performance liquid chromatography-gas chromatography-flame ionization detector

## 0 引言

近年来, 食品中矿物油污染备受关注<sup>[1]</sup>, 矿物油(mineral oil hydrocarbons, MOH)源于石油产品, 包括链烷烃和环烷烃组成的饱和烃矿物油(mineral oil saturated hydrocarbons, MOSH)和高度烷基化的芳香烃矿物油(mineral oil aromatic hydrocarbons, MOAH)<sup>[1]</sup>。目前研究表明, MOSH 是人体含量最高的污染物, 达到克量级<sup>[2-8]</sup>, MOSH 主要蓄积在脂肪组织、淋巴结、脾脏和肝脏中形成微肉芽肿, 诱使细胞功能紊乱; 尽管目前尚未发现 MOAH 在体内代谢蓄积, 但已有的毒理学数据表明, 含 3 个以上苯环的芳烃有遗传致癌性。因此, 虽然矿物油的毒理学研究尚不明确, 但应避免 MOAH 迁移到食品中。

德国联邦风险评估研究所(Bundesinstitut für Risikobewertung, BfR)研究表明食品中矿物油污染多源自食品接触材料(food contact materials, FCM)的迁移污染<sup>[9]</sup>, 用于制作食品接触材料的再生纸浆虽然经过了清洗、脱墨、漂白等多种工序, 但仍存在印刷油墨中的矿物油残留污染。2014 年, 德国联邦食品与农业部(Germany's Federal Ministry for Food and Agriculture, BMEL)将包装材料迁移至食品的 MOSH 和 MOAH 限量值规定为 2 mg/kg 和 0.6 mg/kg<sup>[10]</sup>。2020 年 BMEL 提议在再生纸制作的食品包装材料中使用功能阻隔层, 并设定了包装材料中 MOAH 迁移量不得超过 0.5 mg/kg 食品和 0.15 mg/kg 食品模拟物的限量值<sup>[11]</sup>。

矿物油主要通过 2 种方式从 FCM 迁移至食品中: (1) 通过非直接接触的气相扩散迁移至食品; (2) 通过直接接触的传质作用迁移至食品。近年来, 诸多学者采用聚 2,6-二苯基对苯醌(Tenax<sup>®</sup>)作为干性食品模拟物对矿物油气

相迁移上限、迁移动力学等方面开展了相关研究<sup>[12-14]</sup>, 德国出台了食品接触材料及迁移量的官方检测方法和标准, 同样采用 Tenax<sup>®</sup>作为食品模拟物<sup>[15-16]</sup>; 关于直接接触传质作用所导致的矿物油迁移研究较少, DIMA 等<sup>[17]</sup>以食用油作为迁移模拟物, 研究了与再生纸餐盘接触的煎肉中矿物油迁移量。行业标准 SN/T 4895—2017 《食品接触材料 纸和纸板 食品模拟物中矿物油的测定 气相色谱法》采用液体或半固体食品模拟物检测纸质食品接触材料的矿物油迁移量。

基于氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)的等碳响应, 矿物油可采用气相色谱-氢火焰离子化检测器(gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID)通过内标法准确定量<sup>[18]</sup>。目前, 国际普遍采用的方法是高效液相色谱-气相色谱-氢火焰离子化检测器在线联用法(on-line high performance liquid chromatography-gas chromatography-flame ionization detector, on-line HPLC-GC-FID), 具有高灵敏度、净化效率高、再现性好等优点, on-line HPLC-GC-FID 运用 HPLC 与 GC 的接口将 HPLC 和 GC 整合成在线联用分析系统, 实现大体积无损进样, 将方法的灵敏度实现了数量级的提升, 从而较好地实现了低含量矿物油污染物的准确测定。

本课题已经将 on-line HPLC-GC-FID 成功运用于奶粉、大米、巧克力等食品基质中矿物油的测定<sup>[19-22]</sup>, 同时将离线固相萃取-气相色谱-氢火焰离子化检测器法(off-line solid phase extraction-gas chromatography-flame ionization detector, off-line SPE-GC-FID)运用于食用油、大米、巧克力等食品基质中矿物油的测定<sup>[23-24]</sup>。本研究借鉴国内外研究方法和标准, 建立了离线操作(off-line SPE-GC-FID)和仪器联用(on-line HPLC-GC-FID)2 种方法检测液体及半固体食物模拟物中矿物油含量检测方法, 从线性

范围、定量限、回收率等方面对2种方法进行考察,最终对2种方法作出评价,旨在为食品接触材料中矿物油的迁移趋势和迁移影响因素研究提供方法参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

GC-2010 plus 气相色谱仪(配备 FID 检测器)、HPLC-GC-FID 联用仪(包括配备二元泵和 UV 检测器)、LC20AD 液相色谱仪(日本岛津公司); HPLC 和 GC 通过 HPLC-GC 接口控制系统整合为联用仪器(德国 Axel Semrau 公司); R-100 旋转蒸发仪(瑞士步琦有限公司); Heraeus Megafuge 8 离心机(美国赛默飞公司)。

饱和烃/芳香烃矿物油标准溶液[包含正十一烷(*n*-undecane, *n*-C<sub>11</sub>)、环己基环己烷(bicyclohexyl, Cycy)、正十三烷(*n*-tridecane, *n*-C<sub>13</sub>)、胆甾烷(cholestane, Cho)、戊基苯(amylnaphthalene, 5B)、2-甲基萘(2-methylnaphthalene, 2MN)、1-甲基萘(1-methylnaphthalene, 1MN)、1,3,5-三叔丁基苯(1,3,5-tri-*tert*-butylbenzene, TBB)、苝(perylene, Per), 其中 Cycy 作为 MOSH 定量内标, 2MN 作为 MOAH 定量内标, 其余内标为监视标准品]浓度 150~600 mg/L, 北京坛墨质检科技有限公司); 矿物油碳数保留时间标准品(*n*-C<sub>10</sub>、*n*-C<sub>11</sub>、*n*-C<sub>13</sub>、*n*-C<sub>16</sub>、*n*-C<sub>20</sub>、*n*-C<sub>24</sub>、*n*-C<sub>25</sub>、*n*-C<sub>35</sub>、*n*-C<sub>40</sub>、*n*-C<sub>50</sub>, 100 mg/L, 用作碳数范围划分, 北京坛墨质检科技有限公司); *n*-C<sub>7</sub>~*n*-C<sub>40</sub> 正构烷烃混合标准溶液(1000 μg/mL, 用于挥发损失考察, 美国 Sigma-Aldrich 公司)。

正己烷、甲苯、乙醇(色谱纯, 美国赛默飞公司); 二氯甲烷(色谱纯, 美国霍尼韦尔公司); 硅胶(0.063~0.200 mm, 德国默克公司, 400 °C活化 16 h); 硝酸银、冰乙酸、无水硫酸钠(分析纯, 北京化工厂)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 食品模拟物

根据 GB 31604.1—2015《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移实验通则》确定了4种食品模拟物, 即水(A)、4%乙酸(B)、10%乙醇(C)和正己烷(D)分别作为水性食品、酸性食品、非酸性食品和油脂及表面含油脂食品的模拟物。

#### 1.2.2 试样制备

(1)水基模拟物的试样制备 分别准确移取 40 mL 迁移实验得到的水基模拟物 A、B、C 至玻璃离心管中, 加入 20 mL 正己烷/乙醇混合提取溶剂(1:1, V:V), 20 μL 饱和烃/芳香烃矿物油标准溶液, 涡旋混匀, 离心, 取上清液, 加入少量无水硫酸钠除去水分, 随后取上清液, 以真空旋转蒸发仪(真空度 290 mbar, 水浴温度 45 °C)浓缩至约 1 mL 备用。

(2)油基模拟物的试样制备 准确移取 10 mL 迁移实验得到的油基模拟物 D, 20 μL 饱和烃/芳香烃矿物油标准

溶液, 涡旋混匀, 以真空旋转蒸发仪(真空度 290 mbar, 水浴温度 45 °C)浓缩至约 1 mL 备用。

#### 1.2.3 SPE 柱净化

取垫入滤纸(滤纸需事先以正己烷清洗至无矿物油残留)的层析柱, 于柱管外壁包裹铝箔, 装入 3.00 g 的 0.3% 银渍硅胶(制作方法见文献<sup>[23]</sup>), 轻轻敲实。加入 10 mL 正己烷淋洗 SPE 柱并弃去流出液。待柱床上方的溶剂近干时一次性加入 1.2.2 制得的试样溶液, 待试液近干时加入 6 mL 正己烷进行洗脱(此时开始量取洗脱液的体积), 待正己烷近干时加入 15 mL 正己烷/二氯甲烷/甲苯(75:20:5, V:V:V)混合溶液。洗脱液的收集: 弃去先行流出的 2 mL 死体积, 收集后续流出的 5 mL 洗脱液得到 MOSH 部分, 接着收集后续流出 12~13 mL 洗脱液得到 MOAH 部分, 然后分别将 MOSH 和 MOAH 两部分浓缩至约 0.5 mL。

#### 1.2.4 GC 分析条件

色谱柱: DB-1HT 毛细管柱(15 m×0.25 mm×0.1 μm, 美国安捷伦公司); 进样口温度 360 °C; 进样量: 1 μL, 不分流进样。升温程序: 起始 60 °C, 保持 3 min, 然后以 15 °C/min 的速率升至 120 °C, 再以 25 °C/min 的速率升至 360 °C, 保持 6 min。柱内采用恒线速度模式, 载气为高纯氮气, FID 温度 380 °C。辅助气、燃烧气和助燃气分别为氮气、氢气和空气, 流速分别为 30、40 和 400 mL/min。

#### 1.2.5 HPLC-GC-FID 分析条件

将 1.2.2 制得的试样直接进样, 分析条件见参考文献<sup>[21]</sup>, 具体为 HPLC: 进样量 100 μL; Allure Si 色谱柱(250 mm×2.1 mm, 5 μm, 60 Å, 美国 Restek 公司); 流动相为正己烷与二氯甲烷, 以 0.3 mL/min 流速梯度洗脱, 洗脱程序为: 0.0~0.2 min 正己烷 100%, 0.2~1.5 min 正己烷 100%~70%, 1.5~6.2 min 正己烷 70%, 二氯甲烷以 0.5 mL/min 流速在 6.3~15.2 min 反冲再生色谱柱, 随后正己烷以 0.5 mL/min 流速正冲平衡色谱柱。

HPLC-GC 接口: HPLC 净化、分离后分别得到 450 μL 的 MOSH(2.0~3.5 min)和 MOAH(4.5~6.0 min)。两段流分通过阀切换分别导入 GC 分析。GC 仪器配备了平行双通道, MOSH 和 MOAH 各自进入一个通道, 预柱(Restek MXT 无涂层毛细管预柱, 10 m×0.53 mm), 分析柱(Restek MXT 毛细管柱, 0.25 mm×0.25 μm, 15 m)。预柱与分析柱之间通过三通与溶剂排空阀连接。溶剂排空阀在 HPLC 流分阀切换前 0.5 min 开启, 转移结束后 0.3 min 关闭。转移到 GC 系统的 MOSH 和 MOAH 中大部分溶剂通过溶剂排空阀去除, 余下溶质在分析柱入口浓缩重聚集, 进行后续 GC 分离和测定。

GC: 程序升温的初始温度 60 °C(保持 6 min), 以 15 °C/min 升温至 120 °C, 再以 25 °C/min 升温至 370 °C(保持 6 min)。FID 温度 380 °C; 辅助气、燃烧气和助燃气分别为氮气、氢气和空气, 流速分别为 30、40 和 400 mL/min。

### 1.2.6 方法学验证实验

2 种方法建立过程中均进行了线性范围、定量限、加标回收率等实验。

### 1.2.7 统计分析

采用上述 2 种方法, 分别对食品模拟物的试液进行测定, 均以内标法进行定量。随后采用 SPSS 19.0 软件对数据进行统计分析。

## 2 结果与分析

测定结果的不确定度主要来源于前处理程序、样品分析以及色谱图的积分。矿物油在气相色谱图以驼峰呈现, 需要手动积分, 增大了结果的不确定度。食品接触材料中的矿物油积分方法与食品中矿物油积分方法不同<sup>[25]</sup>, MOSH 驼峰上的尖峰也属于矿物油组分, 仅需扣除内标峰面积; 而 MOAH 驼峰上的尖峰为分析干扰物, 需要手动全部减去。此外, 仪器性能、SPE 柱性能、液相柱柱效、气相色谱图基线漂移等均对测定结果产生影响。

### 2.1 方法适用性考察

食品模拟物中矿物油含量的测定方法分为提取、净化分离、测定 3 个主要步骤, 每个环节均会影响最终结果, 需要采取措施对方法适用性进行定期考察。

#### 2.1.1 提取方法的确定

本研究选择乙醇、正己烷作为提取溶剂, 水基模拟物与正己烷互不相溶, BIEDERMANN 等<sup>[26]</sup>研究表明, 添加适量乙醇可提高水相中矿物油的提取效率。此外, 食品接触材料中通常含有高沸点的碳氢化合物, 无法从气相中洗脱, 进而在色谱柱中沉积, 导致色谱柱柱效下降, 乙醇可以截留部分高沸点的碳氢化合物, 达到保护色谱柱的目的。为考察提取效率, 将水基模拟物样品提取后残液按照 1.2.2 的方法进行 2 提操作, 第 2 次的提取含量为第 1 次提取结果的 4.3%, 说明经过 1 次提取即可将水基模拟物中绝大部分矿物油提取出来, 因此, 确定提取次数为 1 次。

#### 2.1.2 净化分离性能考察

净化分离是检测方法的关键环节, off-line SPE-GC-FID 中采用银渍硅胶为填料的 SPE 柱分离净化 MOSH 和 MOAH, SPE 柱性能直接影响结果的准确度。以添加了饱和烃/芳香烃矿物油标准溶液的正己烷作为样品空白考察 SPE 柱性能, 按照 1.2.3 和 1.2.4 步骤操作后, 以 Cicy 为内标计算 Cho 含量, 以 2MN 为内标分别计算 5B 和 TBB 的含量。Cho、5B、TBB 的回收率均 > 95%。TBB 和 Cho 出现在各自的通道中, 表明 SPE 柱性能满足矿物油分离需求。若出现异常情况, 表明 SPE 柱性能不佳, 需重新制备银渍硅胶填料<sup>[27]</sup>。

On-line HPLC-GC-FID 采用正相硅胶柱净化分离 MOSH 和 MOAH, 因此需定期注射饱和烃/芳香烃矿物油标准溶液, 考察液相柱的性能, 考察方法同上, 一旦发生异常情况, 视

情况调整 HPLC 的组分切割时间或更换新的液相柱。

#### 2.1.3 挥发损失考察

低沸点的矿物油容易在前处理及分析过程中受温度及真空度影响而导致挥发, 采用  $n\text{-C}_7\text{~}n\text{-C}_{40}$  正构烷烃的混合物标准溶液为样品空白考察方法的挥发损失, 以  $n\text{-C}_{20}$  峰面积为参照, 计算其他正构烷烃的峰面积与  $n\text{-C}_{20}$  的比值(响应因子)。结果表明(图 1): off-line SPE-GC-FID 的  $n\text{-C}_{10}\text{~}n\text{-C}_{40}$  相对于  $n\text{-C}_{20}$  响应因子在 0.85~1.03 之间, on-line HPLC-GC-FID 的  $n\text{-C}_{10}\text{~}n\text{-C}_{40}$  相对于  $n\text{-C}_{20}$  的响应因子在 0.92~1.05 之间。2 种方法均对对高沸点目标物没有歧视, 低沸点目标物挥发损失满足分析要求(相对于  $n\text{-C}_{20}$  的相应因子在 0.80~1.20 范围)<sup>[15]</sup>。

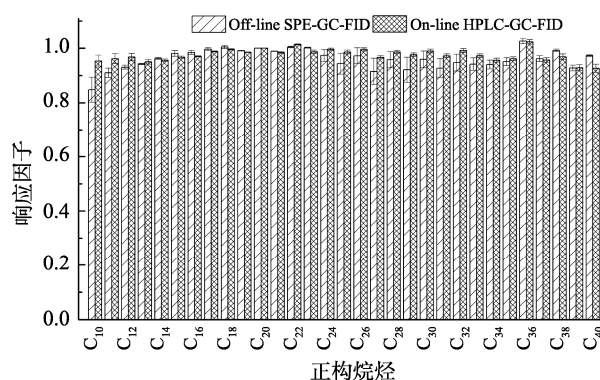


图 1  $n\text{-C}_{10}\text{~}n\text{-C}_{40}$  正构烷烃相对于  $n\text{-C}_{20}$  的响应因子

Fig.1 Response factors of  $n\text{-C}_{10}\text{~}n\text{-C}_{40}$  n-alkanes relative to  $n\text{-C}_{20}$

### 2.2 线性范围和定量限

GHARBI 等<sup>[28]</sup>对比了溶剂匹配标准曲线和基质匹配工作曲线, 发现 2 种方式得到的回归方程斜率没有显著性差异。因此, 本研究采用溶剂匹配标准曲线考察方法的线性范围, 分别配制不同浓度的液体石蜡系列标准溶液注入 GC-FID 和 HPLC-GC-FID, 以上述的分析条件测定, GC-FID 的回归方程为  $Y=25571.24X-1637573.50$ ,  $r^2=0.9997$ ; HPLC-GC-FID 的回归方程为  $Y=1092.6X-4489.2$ ,  $r^2=0.9995$ , 食品模拟物中矿物油的线性范围见表 1。

BIEDERMANN 等<sup>[18]</sup>研究中提到, 为满足分析不确定需求, 进入 FID 的矿物油至少需要 50 ng 才能准确定量, 如果矿物油的碳数范围较宽, 则矿物油的进样量需要增加至 100 ng。因此, 矿物油定量限需要根据其上样液浓度和进样量来计算。On-line HPLC-GC-FID 将 100  $\mu\text{L}$  进样溶液中的 MOSH 和 MOAH 全部分别转移到 GC 中分析, 其灵敏度远高于 off-line SPE-GC-FID。为了提高 off-line SPE-GC-FID 方法的灵敏度, 增大了前处理的浓缩倍数, 但 2 种方法的定量限和线性范围仍然存在较大差异(见表 1)。

### 2.3 回收率

回收率是检验方法是否准确可靠的关键。采用已知

MOSH/MOAH 含量的工业矿物油进行了方法学考察。分别对 4 种模拟物提取液添加了不同浓度的工业矿物油,考察了 2 种方法的回收率。具体加标水平和回收率数据见表 2。Off-line SPE-GC-FID 的回收率在 77.7%~103.6% 之间, on-line HPLC-GC-FID 的回收率在 80.1%~101.0% 之间, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)均 $\leq$  14.7%。方法准确可靠, 满足欧盟联合研究中心的《食品和食品接触材料中矿物油测试的取样、分析和数据报告

指南》的要求<sup>[29]</sup>。

## 2.4 测定结果比较

分别采用 off-line SPE-GC-FID 和 on-line HPLC-GC-FID 对不同浓度矿物油的食物模拟物进行了测定。结果见表 3, 结果表明: 2 种方法的测定结果基本一致, 经 *T*-检验分析, 2 种方法没有显著性差异( $P \geq 0.05$ )。因此, off-line SPE-GC-FID 和 on-line HPLC-GC-FID 均可满足测定要求, 且结果没有显著性差异。

表 1 离线 SPE-GC-FID 和 HPLC-GC-FID 的定量限和线性范围  
Table 1 Limits of quantification and linear ranges of off-line SPE-GC-FID and on-line HPLC-GC-FID

检测方法	水基模拟物		油基模拟物	
	定量限/(mg/L)	线性范围/(mg/L)	定量限/(mg/L)	线性范围/(mg/L)
Off-line SPE-GC-FID	1.25	2.5~125	5.00	10~500
On-line HPLC-GC-FID	0.10	0.1~25.0	0.40	0.4~100.0

表 2 Off-line SPE-GC-FID 和 on-line HPLC-GC-FID 2 种方法的回收率及其相对标准偏差( $n=6$ )  
Table 2 Recoveries and relative standard deviation of 2 kinds of methods ( $n=6$ )

食品模拟物	分析目标物	Off-line SPE-GC-FID			On-line HPLC-GC-FID		
		添加浓度/(mg/L)	平均回收率/%	RSD/%	添加浓度/(mg/L)	平均回收率/%	RSD/%
水	MOSH	4.35	93.9	11.1	0.87	87.9	7.5
		17.40	99.2	7.4	3.48	93.1	9.8
	MOAH	0.65	91.5	13.4	0.13	80.1	8.9
		2.60	98.0	9.3	0.52	88.1	5.8
4%乙酸	MOSH	4.35	90.5	12.0	0.87	101.0	10.3
		17.40	97.8	6.8	3.48	98.1	5.1
	MOAH	0.65	87.7	8.6	0.13	99.7	9.6
		2.60	96.1	9.6	0.52	93.3	7.7
10%乙醇	MOSH	4.35	91.6	12.1	0.87	93.4	14.7
		17.40	103.6	7.0	3.48	94.8	8.3
	MOAH	0.65	77.7	9.3	0.13	88.8	12.2
		2.60	91.4	5.9	0.52	91.2	8.1
正己烷	MOSH	10.88	85.4	9.9	2.175	92.6	3.1
		43.50	99.7	5.8	8.70	91.2	7.3
	MOAH	1.62	84.8	9.4	0.325	89.7	4.0
		6.50	95.2	6.7	1.30	88.2	5.8

表 3 Off-line SPE-GC-FID 和 on-line HPLC-GC-FID 测定 4 种模拟物中的矿物油含量( $n=6$ )  
Table 3 Data obtained from analysis of 4 samples by use of the off-line SPE-GC-FID and on-line HPLC-GC-FID ( $n=6$ )

食品模拟物	分析目标物	分析方法		<i>P</i> 值
		Off-line SPE-GC-FID/(mg/L)	On-line HPLC-GC-FID/(mg/L)	
水	MOSH	12.82	12.47	0.21
	MOAH	1.87	1.85	0.05
4%乙酸	MOSH	12.96	12.83	0.08
	MOAH	1.95	1.87	0.05
10%乙醇	MOSH	12.92	13.05	0.20
	MOAH	1.87	1.85	0.16
正己烷	MOSH	61.25	60.03	0.73
	MOAH	9.44	8.00	0.10

## 2.5 实际样品的检测

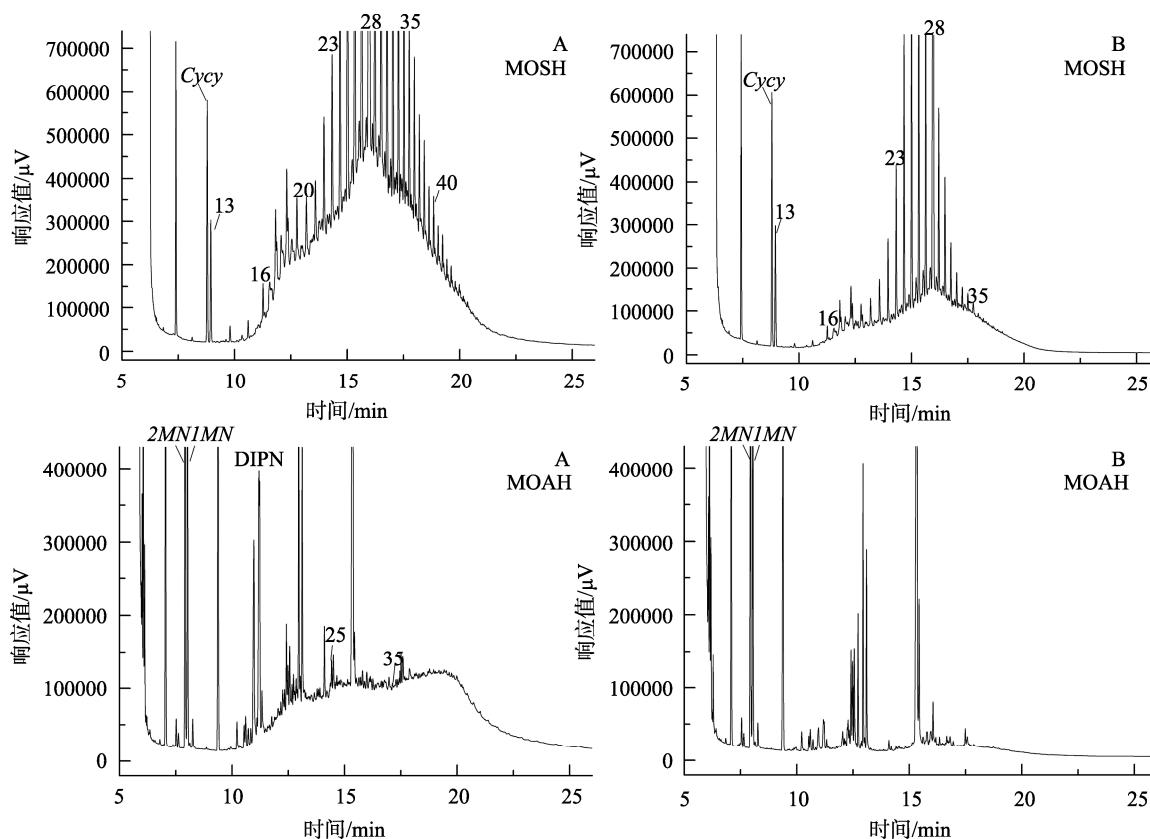
本研究进一步地分析了 2 个纸板样品的正己烷模拟物。结果表明(图 2): 2 个样品的 MOSH 谱图呈现相似的轮廓, 其中 A 样品的 MOSH 以  $C_{28}$  为中心碳,  $C_{10}$ ~ $C_{50}$  含量为 80.27 mg/L, B 样品的 MOSH 中心碳与 A 相同,  $C_{10}$ ~ $C_{50}$  含量为 22.81 mg/L; A、B 两个样品的 MOSH 碳数范围均包含  $C_{14}$ ~ $C_{50}$ 。

LORENZINI 等<sup>[30]</sup>研究了食品包装纸中 MOSH 和 MOAH 的迁移行为, 在最恶劣条件下, 矿物油从包装通过气相迁移到食品中的范围可从  $C_{10}$  直至  $C_{28}$ 。DIMA 等<sup>[17]</sup>研究发现以食用油作为模拟物时, 迁移到食品中的矿物油可达到  $C_{35}$  以上。正己烷为油性模拟物, 与矿物油相似相溶, 油性食品比干性食品更易产生高碳数的矿物油迁移。已有研究表明, 在纸质包装材料内部, 采用铝箔袋或聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)材料的功能阻隔层可以阻隔矿物油向食品的迁移, 聚乙烯、聚丙烯等塑料均可以降低矿物油向食品的迁移, 但同时会产生聚烯烃低聚饱和烃(polyoligomeric saturated hydrocarbons, POSH)向食品的迁移<sup>[31]</sup>。A 样品的 MOAH 谱图有典型的

二异丙基萘(diisopropylnaphthalene, DIPN)尖峰出现,  $C_{10}$ ~ $C_{50}$  含量为 20.44 mg/L, 表明其可能为再生纸浆制作的纸板, B 样品的 MOAH 谱图虽然在  $C_{19}$ ~ $C_{24}$  范围内也有小驼峰, 但采用质谱法(mass spectrometry, MS)进一步解析, 驼峰主要为天然木质素组分, 不属于 MOAH, 因此若发现模拟物检出 MOAH 组分, 需根据其谱图轮廓推断真伪, 必要时依靠 MS 进一步确证真伪。

## 3 结论与讨论

矿物油迁移研究需要可靠的含量分析方法, 本研究对比了 off-line SPE-GC-FID 和 on-line HPLC-GC-FID 两种方法在测定食品模拟物中矿物油的差异, off-line SPE-GC-FID 的定量限高于 on-line HPLC-GC-FID, 线性范围较宽, 由于 2 种方法均采用 FID 检测器, 在一定浓度范围内, 没有显著性差异。其中, off-line SPE-GC-FID 适用于普通实验室, 对前处理要求高, 使用的试剂、填料均应经过净化处理, 操作时应尽量避免污染, 而 on-line HPLC-GC-FID 可一次进样同时得到 MOSH 和 MOAH 谱图, 且溶剂消耗量少, 但是存在仪器昂贵、实验室普及率不高



注: A: 再生纸板的正己烷模拟物; B: 新纸板的正己烷模拟物。

图 2 纸板样品的正己烷模拟物中 MOSH 和 MOAH 的 on-line HPLC-GC-FID 谱图

Fig.2 On-line HPLC-GC-FID chromatograms of MOSH and MOAH in the hexane simulation solution of paperboard samples

等困境。此外,由于矿物油干扰因素太多,2种方法均需要经验丰富的实验人员对谱图进行积分和识别,必要时借助质谱来确证假阳性的MOAH。本课题组将继续开发食品接触材料中的矿物油污染物检测方法,为矿物油迁移趋势和迁移影响因素研究及相关法律法规的进一步完善提供方法参考。

## 参考文献

- [1] European Food Safety Authority (EFSA). Scientific opinion on mineral oil hydrocarbons in food [J]. EFSA J, 2012, 10(6): 1–185.
- [2] BARP L, KORNAUTH C, WUERGER T, *et al.* Mineral oil in human tissue, Part I: Concentrations and molecular mass distributions [J]. Food Chem Toxic, 2014, 72: 312–321.
- [3] BARP L, BIEDERMANN M, GROB K, *et al.* Accumulation of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) in female Fischer 344 rats: Comparison with human data and consequences for risk assessment [J]. Sci Total Environ, 2017, 575: 1263–1278.
- [4] BARP L, BIEDERMANN M, GROB K, *et al.* Mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) in female Fischer 344 rats; accumulation of wax components; implications for risk assessment [J]. Sci Total Environ, 2017, 583: 319–333.
- [5] CRAVEDI JP, GROB K, NYGAARD UC, *et al.* Bioaccumulation and toxicity of mineral oil hydrocarbons in rats- specificity of different subclasses of a broad mixture relevant for human dietary exposures [J]. EFSA Support Pub, 2017, 14(2): EN–1090.
- [6] GROB K. Toxicological assessment of mineral hydrocarbons in foods: State of present discussions [J]. J Agr Food Chem, 2018, 66(27): 6968–6974.
- [7] ARCELLA D, BAERT K, BINAGLIA M. 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) [J]. EFSA Supporting Publications, 2019, 16(11): DOI: 10.2903/sp.efsa.2019.EN–1741.
- [8] ADENUGA D, GOYAK K, LEWIS RJ. Evaluating the MoA/human relevance framework for F-344 rat liver epithelioid granulomas with mineral oil hydrocarbons [J]. Crit Rev Toxic, 2017, 47(9): 1–17.
- [9] The Federal Institute for Risk Assessment. Bundesinstitut für Risikobewertung-German Federal Institute for Risk Assessment, Opinion No. 008/2010 from 9 December 2009, Übergänge von Mineralöl aus Verpackungen auf Lebensmittel [EB/OL]. [2009-12-09]. [http://www.bfr.bund.de/cm/343/uebergaenge\\_von\\_mineraloel\\_aus\\_verpackungsmaterialien\\_auf\\_lebensmittel.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/343/uebergaenge_von_mineraloel_aus_verpackungsmaterialien_auf_lebensmittel.pdf) (Version: 8 February 2018)
- [10] Federal Ministry of Food and Agriculture. Entwurf Einer Zweiundzwanzigsten Verordnung Zur Änderung Der Bedarfsgegenständeverordnung (BedGgstV) [EB/OL]. [2014-07-24]. <http://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/Service/Rechtsgrundlagen/Entwurf/Entwurf22VerordnungBedarfsgegenstaende.pdf?blob=publicationFile>.
- [11] Federal Ministry of Food and Agriculture. Entwurf Einer Zweiundzwanzigsten Verordnung Zur Änderung Der Bedarfsgegenständeverordnung (BedGgstV) [EB/OL]. [2020-08-14]. [https://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/DE/\\_Verbraucherschutz/Produktsicherheit/MineraloelVO\\_Entwurf.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=5](https://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/DE/_Verbraucherschutz/Produktsicherheit/MineraloelVO_Entwurf.pdf?__blob=publicationFile&v=5).
- [12] 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.
- [13] ZURFLUH M, BIEDERMANN M, GROB K, *et al.* Simulation of the migration of mineral oil from recycled paperboard into dry foods by Tenax® [J]. Food Addit Contam: Part A, 2013, 30(5): 909–918.
- [14] BIEDERMANN-BREM S, BIEDERMANN M, GROB K. Taped barrier test for internal bags used in boxes of recycled paperboard: the role of the paperboard and its consequence for the test [J]. Packag Technol Sci, 2017, 30(3): 75–89.
- [15] The Federal Institute for Risk Assessment (BfR). Determination of mineral oil hydrocarbons in food and packaging material [EB/OL]. [2012-04-05]. <https://www.bfr.bund.de/cm/343/messung-von-mineraloelkohlenwasserstoffen-in-lebensmitteln-und-verpackungsmaterialien.pdf>
- [16] DIN Deutsches Institute Für Normung. Testing of paper and board-determination of the transfer of mineral oil hydrocarbons from food contact materials manufactured with portions of recycled pulp [S].
- [17] DIMA G, VERZERA A, GROB K. Migration of mineral oil from party plates of recycled paperboard into foods: 1. Is recycled paperboard fit for the purpose? 2. Adequate testing procedure [J]. Food Addit Contam, 2011, 28(11): 1619–1628.
- [18] 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.
- [19] ZHANG SC, LIU LL, LI BN, *et al.* Concentrations of migrated mineral oil/polyolefin oligomeric saturated hydrocarbons (MOSH/POSH) in Chinese commercial milk powder products [J]. Food Addit Contam: Part A, 2019, 36(8): 1261–1272.
- [20] XIE YQ, LI BN, LIU LL, *et al.* Rapid screening of mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH) in grains by fluorescence spectroscopy [J]. Food Chem, 2019, 294: 458–467.
- [21] 谢尧卿, 刘玲玲, 李冰宁, 等. 基于液相色谱-气相色谱联用测定巧克力中的饱和烃和芳香烃矿物油 [J]. 食品科学, 2020, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200514.1025.026.html>
- [21] XIE YQ, LIU LL, LI BN, *et al.* Determination of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) and aromatic hydrocarbons (MOAH) in chocolate by on-line high performance liquid chromatography-gas chromatography [J]. Food Sci, 2020, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200514.1025.026.html>
- [22] LIU LL, LI BN, OUYANG J, *et al.* Mild mixed-solvent extraction for determination of total mineral oil hydrocarbon contaminants in milk powder products [J]. Food Chem, 2020, 333: 127488. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127488>
- [23] 李冰宁, 刘玲玲, 张贞霞, 等. 银离子固相萃取-程序升温大体积进样-气相色谱法定量分析市售巧克力中的饱和烷烃矿物油 [J]. 分析化学, 2017, 45(4): 514–520.
- [23] LI BN, LIU LL, ZHANG ZX, *et al.* Silver ion solid phase extraction-temperature programmed large volume injection-gas chromatography quantitative analysis of saturated alkane mineral oil in commercial chocolates [J]. Chin J Anal Chem, 2017, 45(4): 514–520.
- [24] 刘玲玲, 武彦文, 李冰宁, 等. 固相萃取-大体积进样-气相色谱法定量

- 分析油茶籽油中的矿物油[J]. 分析化学, 2016, 44(9): 1419–1424.
- LIU LL, WU YW, LI BN, *et al.* Quantitative analysis of mineral oil in camellia seed oil by solid phase extraction-large volume injection-gas chromatography [J]. *Chin J Anal Chem*, 2016, 44(9): 1419–1424.
- [25] 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.
- [26] BIERDERMANN BS, KASPRICK N, SIMAT T, *et al.* Migration of polyolefin oligomeric saturated hydrocarbons (POSH) into food [J]. *Food Addit Contam: Part A*, 2012, (29): 449–460.
- [27] 武彦文, 刘玲玲, 李冰宁, 等. 食品中矿物油分析方法的考察验证与结果确证[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(18): 6281–6288.
- WU YW, LIU LL, LI BN, *et al.* Method validation and result confirmation for determination of mineral oil hydrocarbons in foods [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(18): 6281–6288.
- [28] GHARBI I, MORET S, CHAARA O, *et al.* Evaluation of hydrocarbon contaminants in olives and virgin olive oils from Tunisia [J]. *Food Control*, 2017, 75: 160–166.
- [29] BRATINOVA S, HOEKSTRA E. Guidance on sampling, analysis and data reporting for the monitoring of mineral oil hydrocarbons in food and food contact materials [J]. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2019, ISBN 978-92-76-00172-0, doi:10.2760/208879, JRC115694.
- [30] LORENZINI R, BIEDERMANN M, GROB K, *et al.* Migration kinetics of mineral oil hydrocarbons from recycled paperboard to dry food: Monitoring of two real cases [J]. *Food Addit Contam: Part A*, 2013, 30(4): 760–770.
- [31] BIEDERMANN M, INGENHOFF JE, DIMA G, *et al.* Migration of mineral oil from printed paperboard into dry foods: Survey of the German market. Part II: advancement of migration during storage [J]. *Eur Food Res Technol*, 2013, 236(3): 459–472.

(责任编辑: 于梦娇)

## 作者简介



李冰宁, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全分析方法研发。  
E-mail: libingning@bcpcac.ac.cn



武彦文, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全分析方法研发。  
E-mail: wu\_yanwen@163.com