

食品中多環芳香族碳氫化合物多重分析方法開發

洪瑋靖 陳怡儒 陳冠妤 張美華 廖家鼎 高雅敏 王德原 陳惠芳

食品藥物管理署研究檢驗組

摘要

多環芳香族碳氫化合物(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)為含碳化合物不完全燃燒所產生的有機污染物，會由食品加工過程中產生，如煙燻、烘焙、乾燥或燒烤等。歐洲食品安全局(The European Food Safety Authority, EFSA)評估後認為食品中PAHs至少需監測PAH4，包含benzo[a]pyrene、benzo[a]anthracene、chrysene及benzo[b]fluoranthene等4品項，且訂定PAH4 4品項總和之限量標準。衛福部公告訂定之「食品中污染物質及毒素衛生標準」中，針對不同食品類別訂定苯駢芘(BaP)限量。本研究目的為建立肉製品、水產品及其煙燻加工製品中23項PAHs之多重殘留檢驗方法，並進行市售產品之調查。方法前處理採用QuEChERS流程進行萃取及淨化，搭配氣相層析串聯式質譜儀分析，層析部分採用PAHs之專用管柱，搭配適合之升溫梯度可將23項PAHs理想分離。以煙燻肉製品製作基質匹配檢量線，進行定量分析。添加回收率試驗結果，各分析物之平均回收率介於78.9 - 124.0%，變異係數介於0.8 - 13.2%，符合食藥署食品化學檢驗方法確效規範，方法之定量極限則介於0.5 - 5 ppb，可滿足限量標準所需。以建立之方法檢測市售5件肉製品及8件水產品中PAHs含量，檢驗結果均符合限量標準。

關鍵詞：多環芳香族碳氫化合物、加工肉製品、水產品、氣相層析串聯質譜儀

前言

多環芳香族碳氫化合物(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)為具有兩個或兩個以上的苯環所形成之化合物的總稱，主要途徑為碳氫化合物於缺氧狀態下不完全燃燒所產生的非極性有機污染物，如火山、森林火災、煤炭燃燒及汽機車廢氣皆會造成環境中PAHs提高。歐盟食品科學委員會(The Scientific Committee on Food, SCF)、歐盟(European Union, EU)及美國環境保護署(United States Environmental Protection Agency, US EPA)列

舉環境及食品中常見之24項PAHs如表一所示(1,2)。

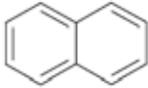
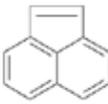
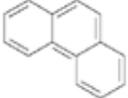
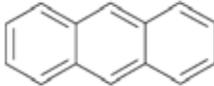
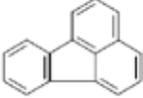
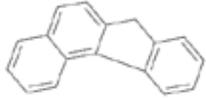
多環芳香族碳氫化合物可經由環境遷移至生物體中，在工業盛行或交通頻繁區域之空氣及水中含有較高濃度的PAHs，海洋漏油造成水和沉積物中PAHs污染，使水生生物暴露於PAHs中，並經由濾食，於體內積聚PAHs⁽³⁾。PAHs除了經由環境污染食品，亦可由加工過程產生，食品生產過程中，常利用煙燻、烘焙、乾燥或燒烤等加工方式賦予食品具有特殊風味及質地深受消費者喜愛，亦可達到延長食品的保存期限，在燒烤或煙燻過程中，脂肪或

食物表面液滴接觸到高溫火焰或木炭，經過熱裂解使PAHs產生，經由煙霧將PAHs附著至食物表面，使PAHs大量增加⁽⁴⁾。

人體暴露PAHs的來源除了空氣及菸品的吸入外，主要透過食物的攝入進入人體中，而部分化合物具有致突變與致癌性，歐盟SCF經

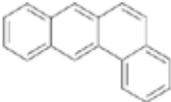
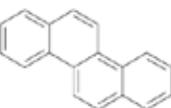
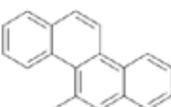
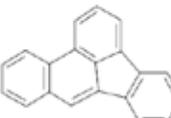
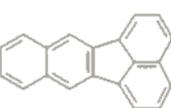
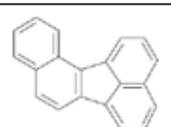
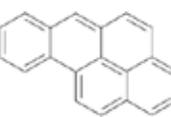
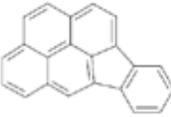
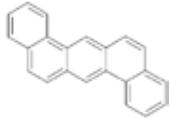
實驗證實15種PAHs為基因毒性致癌物，歐盟2005/208/EC法規中亦對食品中PAHs有明確的規範^(2,5)。國際癌症研究署 (International Agency for Research on Cancer, IARC)將各PAH品項列為不同等級致癌物⁽⁶⁾ (表一)。

表一、24項多環芳香族碳氫化合物之簡稱、分子量、結構式、IARC分級、質譜參數及對應之內部標準品

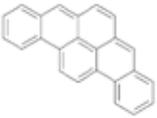
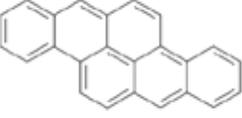
品項名稱	簡稱	分子量	化學結構式	國際規範	IARC group	偵測離子 (m/z)	碰撞能量 (eV)	內部標準品
Naphthalene	Nap	128.17		EPA	2B	128 > 102 128 > 78	20 25	Nap-d ₈
Acenaphthylene	AcPy	152.19		EPA	-	152 > 151 152 > 150	20 35	AcPy-d ₈
Acenaphthene	AcP	154.21		EPA	3	154 > 153 153 > 152	20 20	AcP-d ₁₀
Fluorene	Flu	166.22		EPA	3	166 > 165 165 > 164	20 25	Flu-d ₁₀
Phenanthrene	Phe	178.23		EPA	3	178 > 176 178 > 152	35 25	Phe-d ₁₀
Anthracene	Ant	178.23		EPA	3	178 > 176 178 > 152	35 25	Ant-d ₁₀
Fluoranthene	FL	202.25		EPA	3	202 > 200 202 > 201	40 25	FL-d ₁₀
Pyrene	Pyr	202.25		EPA	3	202 > 200 202 > 201	40 25	Pyr-d ₁₀
Benzo[c]fluorene	BcF	216.27		EU	3	216 > 215 215 > 213	20 30	Pyr-d ₁₀

食品中多環芳香族碳氫化合物多重分析方法開發

表一、24項多環芳香族碳氫化合物之簡稱、分子量、結構式、IARC分級、質譜參數及對應之內部標準品(續)

品項名稱	簡稱	分子量	化學結構式	國際規範	IARC group	偵測離子 (m/z)	碰撞能量 (eV)	內部標準品
Benz[a]anthracene	BaA	228.28		EPA, EU, SCF	2B	228 > 226 113 > 112	35 15	BaA-d ₁₂
Cyclopenta[cd]pyrene	CPP	226.27		EU, SCF	2A	226 > 224 113 > 112	45 15	BaA-d ₁₂
Chrysene	CHR	228.28		EPA, EU, SCF	2B	228 > 226 228 > 227	35 20	CHR-d ₁₂
5-Methylchrysene	MCH	242.31		EU, SCF	2B	242 > 241 242 > 239	40 15	CHR-d ₁₂
Benzo[b]fluoranthene	BbFA	252.30		EPA, EU, SCF	2B	252 > 250 125 > 124	40 15	BbFA-d ₁₂
Benzo[k]fluoranthene	BkFA	252.30		EPA, EU, SCF	2B	252 > 250 125 > 124	40 15	BkFA-d ₁₂
Benzo[j]fluoranthene	BjFA	252.30		EU, SCF	2B	252 > 250 125 > 124	40 15	BbFA-d ₁₂
Benzo[a]pyrene	BaP	252.30		EPA, EU, SCF	1	252 > 250 125 > 124	20 40	BaP-d ₁₂
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IP	276.33		EPA, EU, SCF	2B	276 > 274 137 > 136	45 15	IP-d ₁₂
Dibenz[a,h]anthracene	DBahA	278.34		EPA, EU, SCF	2A	278 > 276 276 > 274	40 45	DBahA-d ₁₄

表一、24項多環芳香族碳氫化合物之簡稱、分子量、結構式、IARC分級、質譜參數及對應之內部標準品(續)

品項名稱	簡稱	分子量	化學結構式	國際規範	IARC group	偵測離子 (m/z)	碰撞能量 (eV)	內部標準品
Benzo[ghi]perylene	BghiP	276.33		EPA, EU, SCF	3	276 > 274 138 > 137	45 15	BghiP-d ₁₂
Dibenzo[a,l]pyrene	DBaIP	302.36		EU, SCF	2A	302 > 300 150 > 149	40 20	DBC-d ₁₄
Dibenzo[a,e]pyrene	DBaEP	302.36		EU, SCF	3	302 > 300 150 > 149	40 20	DBaIP-d ₁₄
Dibenzo[a,i]pyrene	DBaIP	302.36		EU, SCF	2B	302 > 300 150 > 149	40 20	DBaIP-d ₁₄
Dibenzo[a,h]pyrene	DBaHP	302.36		EPA, EU, SCF	2B	302 > 300 150 > 149	40 20	DBaIP-d ₁₄

歐盟第2015/1125號及第2015/1933號法規提出最新食品中PAHs限量標準，同時列有BaP及PAH4之規範⁽⁷⁻¹⁰⁾。美國有建議減少含PAHs的食品攝取量以降低暴露風險⁽¹¹⁾。亞洲國家中，日本提出相關製程中降低產生PAHs之指導方針⁽¹²⁾；中國及韓國皆限定食品中苯駢芘含量⁽¹³⁻¹⁵⁾。我國發布「食品中污染物質及毒素衛生標準」，訂定食品中苯駢芘之限量，肉及肉製品與水產動物中苯駢芘之限量介於2 - 6 µg/kg之間⁽¹⁶⁾。

本研究針對環境及食品中常見的24項PAHs進行檢驗方法開發，利用氣相層析串聯質譜儀(Gas chromatograph/tandem mass spectrometer, GC/MS/MS)，配合多重反應偵測(multiple reaction monitoring, MRM)模式，開發肉製品及水產動物之PAHs多重分析檢驗方

法，將建立之檢驗方法供作市售產品調查之檢驗依據，以因應各類食品中PAHs限量標準之判定。

材料與方法

一、檢體來源

本研究檢測之肉及肉製品、水產動物類共13件，係於2017年4月至5月間購自台北市之超市。將檢體均質並經測試後未檢出分析對象者，作為空白檢體。檢體於-20°C保存，直至分析時取出使用。

二、材料與試藥

(一)標準品

1. 單一標準品(表一)：5-methylchrysene (99.7%)、benzo[j]fluoranthene (99.7%)、dibenzo[a,h]pyrene (99.3%) 及dibenzo[a,l]pyrene (99.7%) (EC JRC Institute for Reference Materials and Measurements, Belgium)；dibenzo[a,i]pyrene (96.0%)、cyclopenta[cd]pyrene (95.0%)及benzo[c]fluorene (98.0%) (Toronto Research Chemicals, Canada)；dibenzo[a,e]pyrene (99.8%) (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Germany)
2. PAHs 混合標準品(表一)：包含 naphthalene、acenaphthylene、acenaphthene、fluorene、phenanthrene、anthracene、fluoranthene、pyrene、benz[a]anthracene、chrysene、benzo[b]fluoranthene、benzo[k]fluoranthene、benzo[a]pyrene、indeno[1,2,3-cd]pyrene、dibenz[a,h]anthracene及benzo[g,h,i]perylene，共16項(500 mg/mL, Agilent Technologies, USA)。
3. 單一內部標準品：dibenzo[def,p]chrysene-d₁₄ (95.0%)及dibenzo[a,i]pyrene-d₁₄ (96.0%) (Toronto Research Chemicals, Canada)。
4. PAHs 混合內部標準品：naphthalene-d₈、acenaphthylene-d₈、acenaphthene-d₁₀、fluorene-d₁₀、phenanthrene-d₁₀、anthracene-d₁₀、fluoranthene-d₁₀、pyrene-d₁₀、benz[a]anthracene-d₁₂、chrysene-d₁₂、benzo[b]fluoranthene-d₁₂、benzo[k]fluoranthene-d₁₂、benzo[a]pyrene-d₁₂、indeno[1,2,3-cd]pyrene-d₁₂、dibenz[a,h]anthracene-d₁₄及benzo[g,h,i]perylene-d₁₂，共16項(100 mg/mL, Chiron, Norway)。

(二)溶劑與藥品

甲苯為分析級，乙腈為液相層析級，正己烷及丙酮均採殘量級。萃取用粉劑為含無水硫酸鎂6 g及醋酸鈉1.5 g之商品套組；淨化用粉劑為含primary secondary amine (PSA) 400 mg、C18 end-capped (C18 EC) 400 mg及無水硫酸鎂1200 mg。參考物質 (T0668) QC smoked fish product。

三、儀器設備

- (一)氣相層析串聯質譜儀，為Agilent 7890B氣相層析系統，搭配Agilent 7693自動注射系統及Agilent 7000 GC/MS Triple Quad串聯式質譜儀(7000C, Agilent Technologies, USA)
- (二)氣相層析管柱，內膜厚度0.14 μm，內徑0.18 mm × 20 m (毛細管DB-EUPAH, Agilent Technologies, USA)
- (三)離心機(Allegra 25R centrifuge, Beckman Coulter, USA)
- (四)旋渦混合器(Vortex Genie-2, Scientific Industries, USA)
- (五)高速組織研磨振盪均質機(2010 GenoGrinder[®], SPEX SamplePrep, USA)
- (六)氮氣濃縮裝置(MG-220, EYELA, Japan)
- (七)快速粉碎機(DM-6, 佑崎機械有限公司，台灣)
- (八)去離子水製造機(Millipore milli-Q, Millipore, USA)

四、標準溶液之配製

(一)多環芳香族碳氫化合物混合標準溶液之配製

取相當於含MCH、BcF、BjFA、CPP、DBaeP、DBahP、DBaiP及DBalP 8項對照標準品各約5 mg，精確稱定，分別以乙腈/丙酮/甲苯(6:3:1, v/v/v)溶液溶解並定容至10 mL作為標準原液，冷凍貯存

備用。臨用時，取適量各標準原液及16項PAHs混合標準品混和，以正己烷稀釋至0.5 mg/mL供作標準溶液。

(二)內部標準溶液之配製

取相當於含DBC-d₁₄及DBaiP -d₁₄ 2項內部標準品各約5 mg，精確稱定，分別以甲苯溶解並定容至50 mL，作為內部標準原液。臨用時，取適量各內部標準原液及16項PAHs混合內部標準品混和，以正己烷稀釋至10 mg/mL，供作內部標準溶液。

五、檢液之調製

檢體細切均質後，取約5 g，精確稱定，置於50 mL離心管中，加入10 µg/mL內部標準溶液12.5 µL，靜置10分鐘，加入去離子水5 mL振盪1分鐘，加入乙腈10 mL振盪1分鐘，加入陶瓷均質石1顆及萃取用粉劑，蓋上離心管蓋，隨即激烈振盪數次，防止鹽類結塊，再以高速組織研磨振盪均質機於1000 rpm振盪1分鐘後，於15°C，4000 xg離心5分鐘。取上清液8 mL至淨化粉劑管中，蓋上離心管蓋，以高速組織研磨振盪均質機於1000 rpm振盪1分鐘後，於15°C，4000 xg離心5分鐘。取上清液4 mL (a)以氮氣吹乾後，以正己烷1 mL (b)回溶，以濾膜過濾後，供作檢液，以GC/MS/MS分析。

六、基質匹配檢量線之製作

取空白檢體，依上述檢液調製步驟中未添加內部標準品之淨化後上清液，分別量取4 mL，以氮氣吹乾後，分別加入適量正己烷、0.5 mg/mL標準溶液1 - 200 µL及10 µg/mL內部標準溶液5 µL，使體積為1 mL，混和均勻，供作基質匹配檢量線溶液。依下列條件進行GC/MS/MS分析，就各PAHs與其內部標準品之波峰面積比，與對應之PAHs濃度，製作24項PAHs 0.5 - 100 ng/mL之基質匹配檢量線。

七、儀器參數之設定

(一)GC分析條件

氣相層析管柱：DB-EUPAH毛細管，內膜厚度0.14 µm，內徑0.18 mm × 20 m

層析管溫度：初溫：50°C

升溫速率：10°C/min

中溫：200°C，2 min

升溫速率：10°C/min

中溫：250°C，10 min

升溫速率：10°C/min

中溫：270°C，9 min

升溫速率：30°C/min

終溫：320°C，10 min

移動相流速：氮氣，1 mL/min

注入器溫度：320°C

注入模式：不分流(splitless)

注入量：2 mL

(二)質譜條件

介面溫度：280°C

離子化模式：電子游離(EI)，70 eV

離子源溫度：340°C

偵測模式：MRM。偵測離子對與碰撞能量(collision energy)如表一

八、鑑別試驗及含量測定

精確量取檢液及基質匹配檢量線溶液各2 µL，分別注入GC/MS/MS中，依第七節儀器參數條件進行分析，就檢液及基質匹配檢量線溶液所得波峰之滯留時間及相對離子強度比較鑑別之，並依下列計算式，求出檢體中各PAHs之含量(ppb)：

$$\text{檢體中各PAHs之含量(ppb)} = \frac{C \times V}{M} \times F$$

C：由基質匹配檢量線求得各PAHs之濃度 (ng/mL)

V：萃取溶劑之體積(mL)

M：取樣分析檢體之重量(g)

F：濃縮倍數，由b/a求得(1/4)

相對離子強度由定性離子對與定量離子對之波峰面積相除而得($\leq 100\%$)，容許範圍如表二。

表二、相對離子強度容許範圍

相對離子強度(%)	容許範圍(%)
> 50	± 20
> 20 - 50	± 25
> 10 - 20	± 30
≤ 10	± 50

九、方法確效

(一)準確度(accuracy)及精密度(precision)評估

將檢體細切均質後，取約5 g，精確稱定，置於離心管中，加入適量混合標準溶液，添加低、中、高三種濃度(每種濃度進行5重複)，使檢體內PAHs含量分別為0.5、1、2、5、10及50 ng/g。靜置10分鐘，續以前述流程調配檢液，進行添加回收試驗，同時操作空白試驗(sample blank)。對應食藥署「食品化學檢驗方法之確效規範」之回收率、重複性

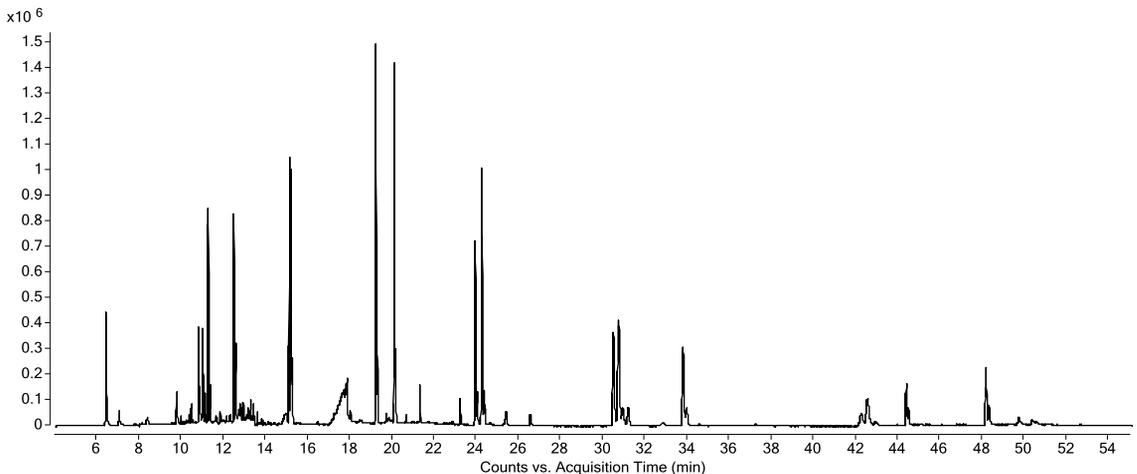
(repeatability)及中間精密度(intermediate precision)之變異係數(coefficient of variation, CV, %)規範⁽¹⁷⁾。

(二)定量極限(limit of quantification, LOQ)評估
取標準溶液分別進行空白樣品之一系列添加回收試驗，依前述方法進行分析，就層析圖中所得待測物波峰之訊號強度計算其訊號/雜訊比(signal/noise ratio, S/N ratio)，就分析物之定量離子S/N ratio ≥ 10 、定性離子對 S/N ratio ≥ 3 且回收率及變異係數符合食藥署食品化學確效規範⁽¹⁷⁾之最低濃度為檢驗方法之LOQ。

結果與討論

一、儀器分析條件

本研究以氣相層析四極柱式串聯質譜儀作為檢測工具，實驗使用分析PAHs之毛細管柱(DB-EUPAH)，搭配適當梯度分析，針對24項PAHs及18項同位素內標之MRM偵測參數經優化後，可達到最佳化條件進行分析，並有良好分離效果(圖一)。



圖一、煙燻肉製品中添加23項PAHs (2 $\mu\text{g}/\text{kg}$)之GC/MS/MS總離子層析圖

二、前處理條件

方法前處理部分，參考文獻使用 QuEChERS 前處理流程^(18,19)，以 AOAC 法 (MgSO₄ 6 g 及 NaC₂H₃O₂ 1.5 g) 及 EN 法 (MgSO₄ 4 g、NaCl 1 g、NaC₆H₇O₇ 1 g 及 Na₂C₆H₈O₈ 0.5 g) 萃取鹽類及丙酮：乙酸乙酯：異辛烷 2:2:1 作為萃取溶劑，評估高油脂鮭魚中 PAHs 萃取效率，以 AOAC 法進行萃取其回收率較 EN 法佳，介於 48.5 - 106.0%⁽¹⁸⁾。萃取溶劑部分以不同體積乙腈或丙酮進行樣品中 16 項 PAHs 之萃取及淨化，採用 AOAC 法之萃取及淨化粉劑，顯示以乙腈 10 mL 進行萃取並經過淨化後可降低雜質干擾，並具有良好回收率，其回收率可達 94.5 - 104%⁽¹⁹⁾。

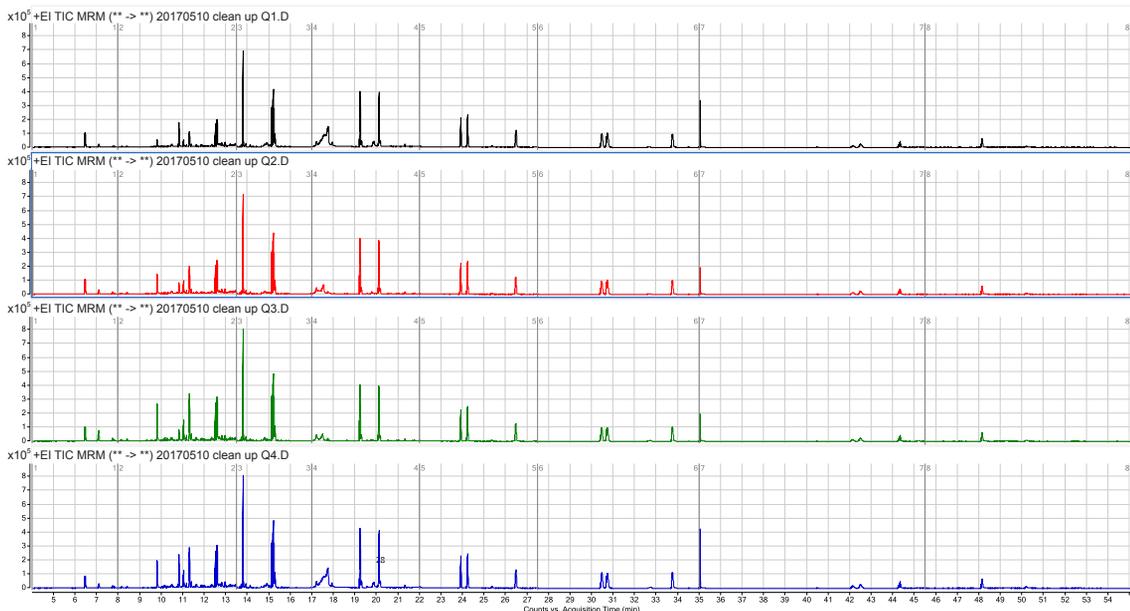
本研究參考前述方法進行肉製品中 24 項 PAHs 之檢驗方法開發，QuEChERS 流程中，復水量以檢體重 0 - 2 倍進行測試，結果顯示檢體 5 g 以去離子水 5 mL 預膨潤及分散後，再以乙腈 10 mL 萃取，可增加單獨利用有機溶劑之萃取效果，加入以 AOAC 法萃取粉劑的鹽析

效果幫助 PAHs 進入有機層中，進一步提高萃取效率。參考文獻⁽¹⁸⁻²⁰⁾中主要使用 MgSO₄、PSA 及 C18 進行淨化，本實驗比較四種淨化粉劑 (1.0 g sample/mL)，分別為 (Q1) MgSO₄ : PSA : C18 (6:1:2)、(Q2) MgSO₄ : PSA : C18 (3:1:1)、(Q3) MgSO₄ : PSA : C18 (6:2:1) 及 (Q4) MgSO₄ : PSA : C18 (6:1:1)，以空白基質添加標準品及淨化粉劑，結果顯示四種粉劑對基質淨化效果及標準品之回收率無顯著差異 (圖二)，文獻指出增加 C18 比例可加強油脂淨化效果，亦造成非極性之 PAHs 回收率下降，Q2 為四種淨化粉劑中 C18 比例較高，為 AOAC 法使用的淨化粉劑，四種淨化粉劑對回收率無顯著差異，因此選擇 Q2 作為本研究所使用之淨化粉劑。綜合上述，本研究採用之分析流程如圖三。

三、方法確效

(-) 準確度及精密度之評估

進行同日 (intraday) 之添加回收試驗，於肉



圖二、煙燻肉製品基質中 23 項多環芳香族碳氫化合物經四種淨化粉劑 (Q1-Q4) 處理後之層析圖

製品檢體中添加低、中及高三種不同濃度之24項PAHs混合標準品及其同位素內部標準品，每一添加量作五重複，依所建立之方法進行操作，經GC/MS/MS分析後，添加低濃度(0.5 - 5 ng/g)之PAHs平均回收率為78.9 - 112.8%，變異係數為1.2 - 9.1%；添加中間濃度(10 ng/g)之PAHs平均回收率為91.9 - 124.0%，變異係數為0.5 - 6.7%；添加高濃度(50 ng/g)之PAHs平均回收率為94.1 - 119.5%，變異係數為0.7 -

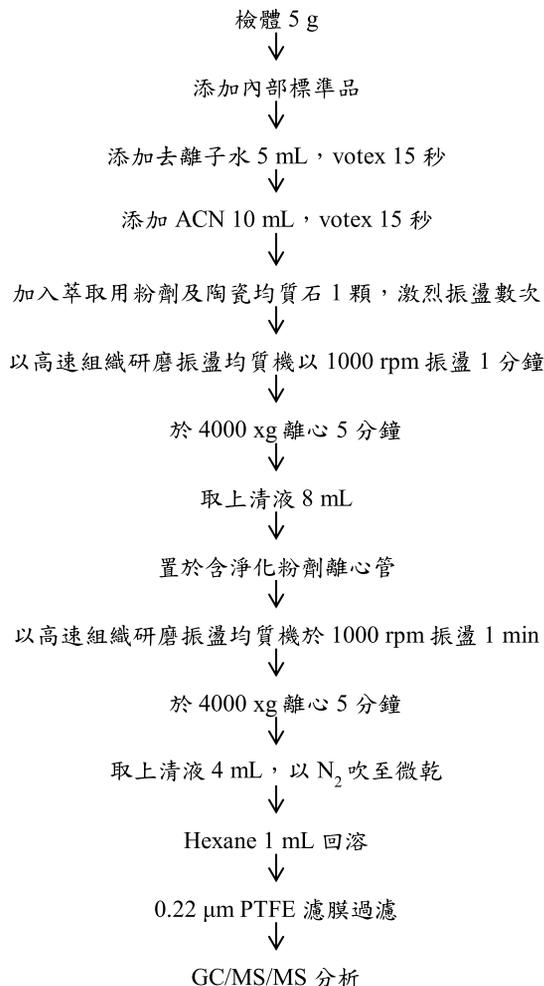
3.8% (圖四)。結果顯示低、中、高添加濃度之平均回收率與變異係數皆符合食品化學確效規範⁽¹⁷⁾。

(二)中間精密度之評估

進行異日(interday)間添加回收試驗，在不同分析日期下，於肉製品檢體中添加中間濃度之24項PAHs混合標準品及其同位素內部標準品，每一添加量作五重複，依所建立之方法進行操作，經GC/MS/MS分析後，中間濃度PAHs變異係數為1.2 - 17.4%，符合食品化學確效規範⁽¹⁷⁾。

(三)定量極限評估

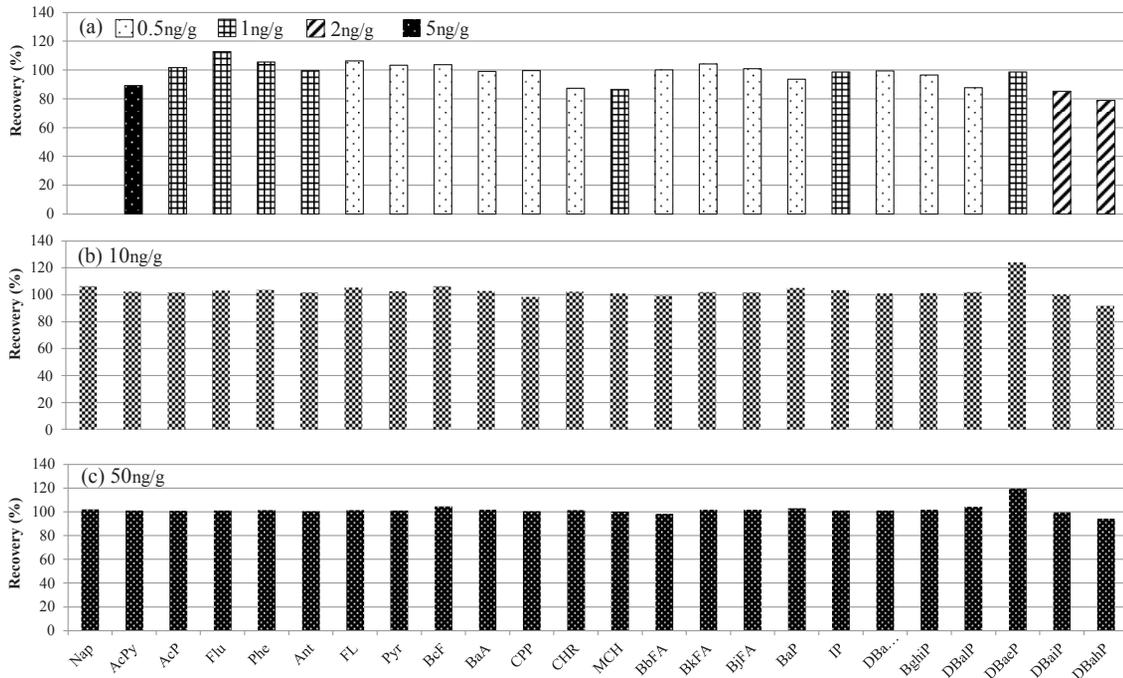
於肉製品檢體中添加低濃度之24項PAHs混合標準品及其同位素內部標準品進行添加回收試驗，每一添加量作五重複，依所建立之方法進行操作，經GC/MS/MS分析後，平均回收率為78.9 - 112.8%，變異係數為1.2 - 9.1%，符合食品化學確效規範⁽¹⁷⁾，且定量離子訊噪比皆大於10，故將所添加之低濃度訂為方法之LOQ。本方法對於基質干擾較小且感度較佳的PAHs，其LOQ為0.5 ppb，感度較差的PAHs，LOQ為1至5 ppb，檢測Nap時溶劑及流程空白中皆含有Nap，且Nap的偵測值重複性不佳，因此將Nap從24項檢測品項中刪除。23項PAHs之LOQ列於表四，與目前相關法規比較，本方法之LOQ符合目前食品中污染物質之法規需求。



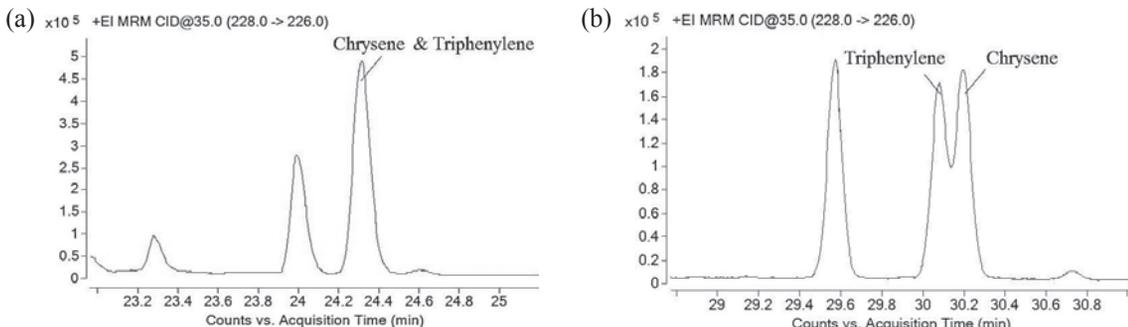
圖三、肉製品及水產動物及其產品中多環芳香族碳氫化合物之分析流程

四、能力試驗

參與能力試驗前，以購入之QC參考物質(FAPAS T0668 QC smoked fish product)進行準確度評估，使用開發之方法進行試驗，結果發現chrysene檢測值高於給定值(assigned value) 2倍，於圖譜中並無發現干擾波峰(圖五a)。歐洲食品安全局(EFSA)⁽²¹⁾及歐盟執委會(European Commission)之聯合研究中心(Joint Research Centre, JRC)⁽²²⁾指出，相同分子式PAHs可能具



圖四、24項多環芳香族碳氫化合物於肉製品中低濃度(a)、中間濃度(b)及高濃度(c)之添加回收試驗結果



圖五、FAPAS QC參考物質(T0668 QC smoked fish product)以DB-EUPAH (a)及select PAH (b)管柱分離之層析圖

有數個同分異構物，若檢體中具有非目標待測物triphenylene，則會高估chrysene濃度，而兩者為同分異構物無法以質譜進行辨別，需進行層析條件的優化使其分離。因此進一步以select PAH管柱(30 m × 0.25 mm i.d., 0.15 μm)進行不同升溫梯度試驗；使用最適化後

的方法進行QC參考物質之確認，層析圖中可以看到有明顯的干擾波峰(圖五b)，分別添加triphenylene及chrysene標準品進行波峰辨別，可對chrysene進行定量。

以優化後之方法參加FAPAS國際性精準度測試「PAHs in Smoked Fish Product」，試驗結

果如表三所示，6項PAHs試驗結果皆為滿意。

表三、2017年FAPAS能力試驗結果(基質：smoked fish product)

分析物	參與 $ z \leq 2$			本實驗室 結果
	實驗室 (間)	實驗室 (間)	實驗室 (%)	
Benz[a]anthracene	59	50	85	Z = -0.1 (滿意)
Chrysene	58	40	69	Z = -0.4 (滿意)
Benzo[b]fluoranthene	60	53	88	Z = 0.2 (滿意)
Benzo[a]pyrene	63	54	86	Z = -0.2 (滿意)
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	29	24	83	Z = 0.6 (滿意)
Benzo[g,h,i]perylene	33	29	88	Z = -0.3 (滿意)
PAH4 (sum)	57	49	86	Z = -0.3 (滿意)

五、市售產品調查

本研究自行抽驗市售肉及肉製品5件與水產動物及其製品8件中PAHs含量，檢驗結果如表四，其中肉及肉製品包含臘肉、煙燻腿肉、煙燻培根及烤雞，結果臘肉中檢出AcP、Flu、Phe、Ant、FL及Pyr，皆為EPA規範之品項；煙燻培根中檢出Phe；水產動物及其製品中包含燻鮭魚、燻牡蠣、煙燻魷魚、燻鮭魚、新鮮干貝及新鮮牡蠣，於燻鮭魚及燻牡蠣中檢出17項PAHs，同時檢出AcPy、AcP、Flu、Phe、Ant、FL、Pyr、BcF、BaA、CPP、CHR、BbFA、BkFA、BjFA、BaP、IP及BghiP；煙燻魷魚中檢出9項PAHs；燻鮭魚中檢出5項PAHs；干貝中檢出5項PAHs，牡蠣中檢出3項PAHs。

於13件檢體中，其中有2件檢出我國「食品中污染物質及毒素衛生標準」中規範的品項(BaP)⁽¹⁶⁾，燻鮭魚檢出量為2.3 ppb，未超過上述草案之限量標準(5 ppb)，燻牡蠣檢出量則為0.8 ppb，亦未超過上述草案之限量標準(2 ppb)。此外，對照歐盟提出PAH4於食品中限量標準，13件檢體中有4件檢出PAH4，燻鮭魚

檢出量為18.7 ppb，未超過歐盟限量(30 ppb)，燻牡蠣檢出量為7.1 ppb，未超過歐盟限量(35 ppb)，煙燻魷魚檢出量為3.5 ppb，未超過歐盟限量(12 ppb)，新鮮干貝檢出量為1.9 ppb，亦未超過歐盟限量(30 ppb)。

表四、13件市售檢體中23項PAHs之調查結果

分析物	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	檢出 件數	含量範圍 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
AcPy	5.0	4	6.4 - 167.9	57.4
AcP	1.0	6	1.1 - 18.2	5.4
Flu	1.0	7	1.5 - 62.3	22.0
Phe	1.0	8	1.0 - 118.5	33.5
Ant	1.0	5	1.1 - 26.3	13.9
FL	0.5	5	2.1 - 48.7	18.6
Pyr	0.5	5	1.3 - 56.1	18.6
BcF	0.5	4	1.0 - 6.8	2.6
BaA	0.5	3	1.7 - 8.3	4.0
CPP	0.5	3	0.5 - 1.8	1.1
CHR	0.5	4	1.1 - 6.3	3.0
MCH	1.0	0	-	-
BbFA	0.5	3	0.8 - 1.8	1.4
BkFA	0.5	3	1.0 - 1.9	1.6
BjFA	0.5	2	0.5, 0.8	0.7
BaP	0.5	2	0.8, 2.3	1.6
IP	1.0	2	0.6, 0.8	0.7
DBahA	0.5	0	-	-
BghiP	0.5	2	0.6, 0.6	0.6
DBalP	0.5	0	-	-
DBaeP	1.0	0	-	-
DBaiP	2.0	0	-	-
DBahP	2.0	0	-	-
PAH4 ^a		4	1.9 - 18.7	7.8

^aBaA、CHR、BbFA及BaP之總和

結 論

本研究為因應衛生福利部發布訂定之「食品中污染物質及毒素衛生標準」，開發食品

中多環芳香族碳氫化合物多重檢驗方法。肉及肉製品、水產動物中23項PAHs之同步分析檢驗方法，採用QuEChERS快速前處理，搭配GC/MS/MS進行定量分析，定量極限為0.5 - 5 ppb。以建立的方法參與由英國中央科學實驗室所舉辦之「煙燻魚肉苯駢芘等6項多環芳香族碳氫化合物」FAPAS能力試驗，每項檢出值均獲滿意成績，代表開發之檢驗方法精確度極佳。續進行市售產品含量調查，檢測結果均符合訂定之限量標準。本研究將來可供各衛生單位及檢驗機構參考使用。

參考文獻

1. Joint Research Centre. 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) factsheet. JRC Technical Notes, 132. [https://ec.europa.eu/jrc/sites/jrcsh/files/Factsheet%20PAH_0.pdf].
2. Scientific Committee on Food. 2002. Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of polycyclic aromatic hydrocarbons in food. [https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/sci-com_scf_out153_en.pdf].
3. Harvey, R.G. 1991. Polycyclic aromatic hydrocarbons: chemistry and carcinogenicity. pp. 11-15. CUP Archive. United Kingdom.
4. Jira, W., Ziegenhals, K. and Speer, K. 2008. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method for the determination of 16 European priority polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat and edible oils. *Food Addit. Contam. Part A* 25: 704-713.
5. European Commission. 2005. Commission Regulation (EC) No 208/2005 of 4 February 2005 amending Regulation (EC) No 466/2001 as regards polycyclic aromatic hydrocarbons. *Off. J. Eur. Union* L34: 3-5.
6. International Agency for Research on Cancer. 2018. Agents Classified by the IARC Monographs, volumes 1-121. [<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>].
7. European Commission. 2006. Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Off. J. Eur. Union* L364: 5-24.
8. European Commission. 2011. Commission Regulation (EU) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. *Off. J. Eur. Union* L215: 4-8.
9. European Commission. 2015. Commission Regulation (EU) 2015/1125 of 10 July 2015 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in Katsuo-bushi (dried bonito) and certain smoked Baltic herring. *Off. J. Eur. Union* L184: 7-10.
10. European Commission. 2015. Commission Regulation (EU) 2015/1933 of 27 October 2015 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in cocoa fibre, banana chips, food supplements, dried herbs and dried spices. *Off. J. Eur. Union* L282: 11-13.
11. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2009. Toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). [<https://www.atsdr.cdc.gov/csem/pah/docs/pah.pdf>].
12. 農林水産省。2017。食品安全に関するリスクプロファイルシート(化学物質)。 [http://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/risk_analysis/priority/pdf/170331_pah.pdf]。

13. 中華人民共和國國家衛生和計劃生育委員會國家食品藥品監督管理總局。2016。GB 5009.27-2016食品安全國家標準-食品中苯駢(a)芘的測定。[<http://www.tech-food.com/kndata/downloadfile.do?fileid=226975>]。
14. 中華人民共和國國家衛生和計劃生育委員會國家食品藥品監督管理總局。2017。GB 2762-2017食品安全國家標準-食品中污染物限量。[<http://www.tech-food.com/kndata/downloadfile.do?fileid=235581>]。
15. Ministry of Food and Drug Safety. 2017. Food_Code No. 2017-57_ 20170630. Article 2. Common standards and specifications for general foods.[<https://www.mfds.go.kr/eng/eng/index.do?nMenuCode=120&page=2&mode=view&boardSeq=69982>].
16. 衛生福利部。2018。食品中污染物質及毒素衛生標準。[<http://consumer.fda.gov.tw/Law/Detail.aspx?nodeID=518&lawid=741>]。
17. 食品藥物管理署。2012。食品化學檢驗方法之確效規範。[<http://www.fda.gov.tw/tc/includes/GetFile.ashx?mid=133&id=10975&t=s>]。
18. Forsberg, N.D., Wilson, G.R. and Anderson, K.A. 2011. Determination of parent and substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in high-fat salmon using a modified QuEChERS extraction, dispersive SPE and GC-MS. *J. Agric. Food Chem.* 59(15): 8108-8116.
19. 陳炳輝、陳政雄、高彩華。2011。致癌物多環芳香烴化合物在食品中之風險評估及污染控制研究。DOH100-FDA-TC-101行政院衛生署食品藥物管理局委託辦理計畫。
20. Johnson, Y.S. 2012. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible seafood by QuEChERS-based extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Food Sci.* 77(7): T131-T137.
21. European Food Safety Authority. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food scientific opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. *EFSA J.* 724: 1-114.
22. Bratinova, S., Karasek, L., Buttinger, G. and Wenzl, T. 2015. Report on the 16th inter-laboratory comparison organised by the European Union Reference Laboratory for polycyclic aromatic hydrocarbons. pp. 48. Joint Research Centre. Belgium.

Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Foods

WEI-CHING HUNG, YI-JU CHEN, KUAN-YU CHEN, MEI-HUA CHANG,
CHIA-DING LIAO, YA-MIN KAO, DER-YUAN WANG
AND HWEI-FANG CHENG

Division of Research and Analysis, TFDA

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are primarily formed from incomplete combustion or pyrolysis of organic matter during various industrial processes. Food may be contaminated with environmental PAHs (presented in air, soil, or water), or with endogenous PAHs generated during food processing (e.g. smoking, roasting, drying, and grilling processes). EFSA suggested the sum of four PAHs were suitable indicators for the contamination of PAHs in foods. They were benzo[a]pyrene, benz[a]anthracene, chrysene, and benzo[b]fluoranthene, so called PAH4. In the regulation of “Sanitation Standard for Contaminants and Toxins in Food” issued by TFDA regulated the maximum levels of benzo[a]pyrene in various foods. Therefore, this study aimed on the method development and market survey of the contents of PAHs in various foods. Twenty three items of PAHs in smoked meat, smoked meat products, smoked fish, smoked fishery products, fresh bivalve molluscs, and infant formula were evaluated through the QuEChERS method and liquid-liquid extraction with SPE. Sample extracts were determined by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC/MS/MS) with matrix-matched calibration curves. Chromatographic separation of analytes and their isomers was achieved by a DB-EUPAH column. The average recoveries of 23 PAHs in smoked meat products were between 78.9 and 124.0%, and their coefficients of variations were between 0.8 and 13.2%. The limits of quantitation (LOQs) were set in the range of 0.5 - 5 ppb. In infant formula products, the average recoveries, coefficients of variation, and the LOQs were between 88.9 and 116.9%, 0.6 and 11.7%, 0.2 and 2 ppb, respectively. The method was validated in accordance with the requirements of TFDA method validation guidelines. A surveillance of commercial samples in Taiwan including 5 smoked meat, 8 fishery, and 9 infant formula products showed all samples were complied with the regulation.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, meat products, fresh bivalve molluscs, smoked fishery products, GC/MS/MS