

食用油脂中多環芳香族碳氫化合物多重殘留 檢驗方法之建立

許哲綸 於柏伸 蘇淑珠 施養志

第四組

摘要

食品在加熱、烘乾及煙燻過程中會產生多環芳香族碳氫化合物（polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs），部分PAHs已証實可能具致癌性，其中苯芘（Benzo[a]pyrene）可作為食品中具可能致癌性PAHs存在及其效應之指標。歐盟執委會208/2005號規範特定食品中苯芘最大限量，其中食用油脂為 $2.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。本研究以HPLC建立食品油脂中14種PAHs含量之檢驗方法。食用油脂以isohexane/*t*-butyldimethylether (95 : 5, v/v) 溶解後，經HR-P固相萃取匣淨化，最後以高效液相層析儀附螢光檢出器進行PAHs含量之檢測。高效液相層析部份，係以Supelcosil LC-PAH層析管柱進行分離，以乙腈及水為移動相進行梯度沖提，於螢光檢出器激發波長290~314 nm及放射波長398~511 nm偵測。14種PAHs之標準曲線判定係數皆大於0.999，於食用油脂中添加 $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 之PAHs，其回收率介於60~106%，檢出限量為 $0.04\sim 3 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量極限為 $0.2\sim 10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。應用本研究所建立之方法檢測市售食用油脂橄欖油等20件，結果有16件檢體檢出含有PAHs，13件檢出苯芘，含量範圍為 $0.20\sim 0.73 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，均低於歐盟規範油脂之最大限量 $2.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，顯示無安全顧慮。

關鍵詞：食用油脂、多環芳香族碳氫化合物、苯芘、高效液相層析儀

前言

食品在受環境汙染、加熱、烘乾及煙燻過程中會產生多環芳香族碳氫化合物（polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs）⁽¹⁾，國際癌症研究中心（International Agency for Research on Cancer, IARC）於2007年針對PAHs對人體的毒性分為3個等級，Group 1為對人體有致癌性，Group 2A為有證據顯示可能具有致癌性，Group 2B則有些許證據證明其有致癌性，而Group 3為目前沒有證據證明其有致癌性（表一）。

苯芘（Benzo[a]pyrene）同時具有致癌性及致突變性且被列為Group 2A之致癌物，可能對人類造成癌症，被認為與人類之膀胱癌、皮膚癌及肺癌有關，目前以苯芘作為PAHs存在及其效應之指標（marker）⁽³⁾。苯芘之大鼠免疫抑制效應

（immunosuppressive effects）研究顯示，無顯著作用劑量（no-observed-effect level, NOEL）為 $3 \mu\text{g}/\text{kg bw/day}$ 。有關PAHs對人類族群及暴露指標生物（biomarker of exposure）影響效應之研究，大部分皆針對職業性或環境暴露⁽²⁾。依據歐盟執委會208/2005號規定，食用油脂中苯芘最大限量（maximum level）為 $2.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ ⁽⁴⁾。表二為歐盟對食品中苯芘檢驗方法之要求，檢出限量（limit of detection, LOD） $< 0.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量極限（limit of quantification, LOQ） $< 0.9 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，精密度（precision）經實驗室間比對結果HORRAT需小於1.5，回收率在50~120%，方法需具選擇性且無基質或質譜干擾等⁽⁵⁾。

依據Oils & Fats International所載之油脂精煉新技術（2005）⁽⁶⁾指出，食用油脂中之PAHs係由於直接採用煙霧烘乾油籽（如油菜籽、椰子仁

表一、國際癌症研究中心（IARC）建議之PAHs致癌分類

PAHs	IARC分類
Benzo[a]anthracene	Group 2B ³
Chrysene	Group 2B
5-methylchrysene	Group 2B
Benzo[j]fluoranthene	Group 2B
Benzo[b]fluoranthene	Group 2B
Benzo[k]fluoranthene	Group 2B
Benzo[a]pyrene	Group 1 ¹
Dibenzo[a,l]pyrene	Group 2A ²
Dibenzo[a,h]anthracene	Group 2A
Benzo[ghi]perylene	Group ³
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	Group 2B
Dibenzo[a,e]pyrene	Group 3 ⁴
Dibenzo[a,h]pyrene	Group 2B

1. Group 1: 對人類有致癌性。
2. Group 2A: 對人類可能有致癌性，有強烈的證據顯示對人類有致癌性，但目前無具體證據。
3. Group 2B: 對人類可能有致癌性，有一些證據顯示對人類有致癌性，但目前有很遠的證據。
4. Group 3: 未分類為對人類有致癌性，無證據顯示對人類有致癌性。

表二、歐盟對食品中苯芘檢驗方法之要求

參數	數值/註解
應用性	Food specified in Regulation (EC) No 2005
偵測極限	小於0.3 μg/kg
定量極限	小於0.9 μg/kg
精密度	經實驗室間比對結果HORRAT需小於1.5
回收率	50 % – 120 %
專一性	方法需具選擇性且無基質或質譜干擾等

等)而來，包括「輕級」與「重級」PAHs (light & heavy PAHs)。輕級PAHs 擁有4個或以下的苯環(例如anthracene及chrysene)，較易揮發而在脫臭過程中易被去除。椰子油精煉採用的脫臭溫度(210~235°C)條件下，通常能夠充分去除輕

級PAHs 而可降低其濃度到20~25 ppb以下，此係一般使用在精製油脂規範之最高規格限量。重級PAHs 只能以活性碳吸附方能去除，因此若食用油脂於加工過程中處理不當，則會有殘留之虞慮。

有關食品中PAHs之檢驗，需先採用適當的樣品萃取方法後，以高效液相層析法配合螢光 (fluorescence)⁽⁷⁻⁸⁾或紫外光 (ultraviolet, UV)⁽⁹⁾偵測器檢測，或以氣相層析/質譜法 (gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS)⁽¹⁰⁻¹³⁾或液相層析/大氣壓光離子質譜法 (liquid chromatography/atmospheric pressure photoionization/mass spectrometry, LC/APPI/MS)⁽¹⁴⁻¹⁶⁾進行測定。

本研究之目的在於建立食用油脂中PAHs之檢驗方法，同時進行市售食用油脂中PAHs含量之分析，提供相關單位行政管理參考。

材料與方法

一、試驗材料

民國96年10月間於台北地區量販店及超市價購食用油脂20件(表三)，包括葵花油、葡萄籽油、橄欖油、芥花油、大豆沙拉油、清香油及其他調和油等。

二、器具及裝置

(一)HR-P固相萃取匣：HR-P，500 mg/6 ML

表三、市售食用油脂採樣件數

種類	檢體件數
葵花油	5
葡萄籽油	2
橄欖油	4
大豆沙拉油	2
芥花油	2
調和油	3
蔬菜油	1
清香油	1
合計	20

(glass) , Macherey-Nagel GmbH & Co., KG, Germany。

(二) 0.2 μm濾膜：Nylon材質，Micron Separations Inc., West Borough, MA, U.S.A.。

(三) 0.45 μm濾膜：Nylon材質，47 mm, MNY 4547, ChromTech, Great Tide Instrument Co., Taiwan。

(四) 減壓濃縮機（Rotary evaporator）：Buchi 461 water bath, Brinkmann Ltd., Germany。

(五) 固相真空萃取裝置：Supelco, Bellefonte, PA, U.S.A.。

(六) 液相層析管柱：SUPELCOSILTM LC-PAH column, 5 μm, 內徑4.6 mm × 25 cm (Supelco, Bellefonte, PA, U.S.A.)。

(七) 高效液相層析儀附螢光檢出器（High performance liquid chromatograph equipped with fluorescence detector, HPLC/FLD）：日本 Hitachi 公司（Tokyo, Japan）出品之Hitachi pump L-2130溶媒輸送系統，配有Hitachi Autosampler L-2300自動注射裝置、Column oven L-2300及FL Detector L-2480螢光檢出器。

(八) 氣相層析管柱：HP-5MS毛細管，內膜厚度 0.25 μm，內徑0.25 mm × 30 m (J & M Scientific, CA, U.S.A.)。

(九) 氣相層析四極柱式質譜儀（Gas chromatograph/quadrupole mass spectrometer, GC/MS）：Thermo Finnigan Trace GC Ultra/DSQ, Texas, U.S.A.。

三、試藥

Benzo[a]pyrene (B[a]P, 純度99.5%)、benz[a]anthracene (B[a]A, 純度99.5%)、cyclopenta[cd] pyrene (C[cd]P, 純度99.0%)、5-methylchrysene (5-MC, 純度99.8%) 及 benzo[k]fluoranthene (B[k]F, 純度99.5%) 等5種對照用標準品購自Dr. Ehenstorfer GmbH (Germany)。Benzo[b]fluoranthene (B[b]F, 純度99.9%)、benzo[j]fluoranthene (B[j]F, 純

度100%)、chrysene (Chr, 純度98.7%)、dibenz[a,h]anthracene (DB[a,h]A, 純度100%)、dibenzo[a,e]pyrene (DB[a,e]P, 純度99.4%)、dibenzo[a,h]pyrene (DB[a,h]P, 純度99.5%)、dibenzo[a,l]pyrene (DB[a,l]P, 純度97.3%)、indeno[1,2,3-cd]pyrene (IP, 純度99.8%)、benzo[ghi]perylene (B[ghi]P, 純度99.0%) 等9種對照用標準品購自AccuStandard Inc. (U.S.A.)。Dibenzo[a,i]pyrene (DB[a,i]P, 純度98%) 對照用標準品購自Sigma Chemical Co. (U.S.A.)。標準參考物質CRM458 (PAHs in coconut oil)，標示苯芘含量0.93 ± 0.09 μg/kg，購自CORDIS Service, European Commission Host Organization, Luxembourg。正己烷 (n-hexane)、乙腈 (acetonitrile) 及異己烷 (isohexane) 均為殘量級，四氫呋喃 (tetrahydrofuran) (無水級) 及t-butylmethylether (LC級) 均購自Merck公司 (Darmstadt, Germany)。

四、混合標準溶液之配製

取14種PAHs標準品各約10 mg，精確稱定，以乙腈定容至50 mL，作為PAHs標準原液。將混合標準溶液分為Group I、II及III等三個組別，I組為benzo[j]fluoranthene、dibenzo[a,l]pyrene、indeno[1,2,3-cd]pyrene、dibenzo[a,i]pyrene及dibenzo[a,h]pyrene，II組為benzo[a]anthracene、5-methylchrysene、benzo[k]fluoranthene及dibenzo[a,h] anthracene，III組為chrysene、benzo[b]fluoranthene、benzo[a] pyrene及dibenzo[a,e]pyrene。取適量各標準原液依組別混合後以乙腈稀釋至0.3~50 ng/mL，作為PAHs之混合標準溶液。

五、高效液相層析儀之標準曲線製作

取PAHs混合標準溶液各10 μL注入液相層析儀，以所得波峰面積對濃度作圖，經回歸分析求出線性方程式，製得標準曲線。

六、檢液之調製⁽¹⁷⁾

取油脂檢體2 g，若為固體油脂則將檢體以40°C隔水加熱，待檢體溶解後精確稱定，加入isohexane/t-butylidemethylether (95/5, v/v) 溶液5 mL混合後，注入預先以isohexane/t-butylidemethylether (95/5, v/v) 溶液10 mL潤洗之HR-P固相萃取匣。依序以isohexane/t-butylidemethylether (95/5, v/v) 溶液12 mL、isohexane/t-butylidemethylether (80/20, v/v) 溶液10 mL及isohexane/t-butylidemethylether (50/50, v/v) 溶液10 mL清洗固相萃取匣，棄流出液。以四氫呋喃20 mL分次進行沖提，收集沖提液，於40°C以下水浴減壓濃縮至乾。殘留物加乙腈1 mL溶解，經0.2 μm濾膜過濾後，供作檢液。

七、鑑別試驗及含量測定

(一)高效液相層析儀

精確量取檢液及標準溶液各10 μL，注入HPLC/FLD中，以檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間比較鑑別之，並依標準曲線求出檢體中PAHs之含量。

高效液相層析儀之分析條件：層析管柱為Supelcosil LC-PAH column，流速為1.5 mL/min (0-38 min)，3.0 mL/min (38-62 min)，螢光檢出器之激發波長為290~314 nm，放射波長為398~511 nm，感度為medium，管柱溫度保持23°C。

(二)氣相層析四極柱式質譜儀

分析條件：層析管為HP-5MS毛細管柱。層析管溫度：60°C, 3 min；15°C/min, 230°C, 10°C/min, 300°C, 15 min。使用電子撞擊 (electron impact, EI) 模式，70電子伏特 (electron voltage, eV)，採選擇離子 (selected ion monitoring, SIM) 模式。注入量為1 μL，採不分流 (splitless) 注射模式。移動相氣體：氮氣，流速為1 mL/min。

八、回收試驗

於葡萄籽油檢體2 g中，添加混合標準溶液group I、II及III，使其添加量分別為1、2、5、

10、20 μg/kg，依所建立之方法進行三重複回收試驗，同時做空白試驗，求其添加回收率及變異係數 (RSD)。

九、檢出限量及定量極限試驗

添加適量PAHs標準品於葡萄籽油中，依所建立之方法進行測試，LOD及LOQ分別以雜訊比 (S/N ratio) 大於3及10作為判定基準。

十、標準參考物質之分析

以建立之方法進行標準參考物質CRM 458中PAHs含量之檢測，包括chrysene、benzo[k]fluoranthene、benzo[a]pyrene、benzo[ghi]perylene及indeno[1,2,3-cd]pyrene等5種，藉以評估本方法之準確性。

十一、市售品調查分析

將20件食用油脂檢體依所建立之檢驗方法進行分析。

結果與討論

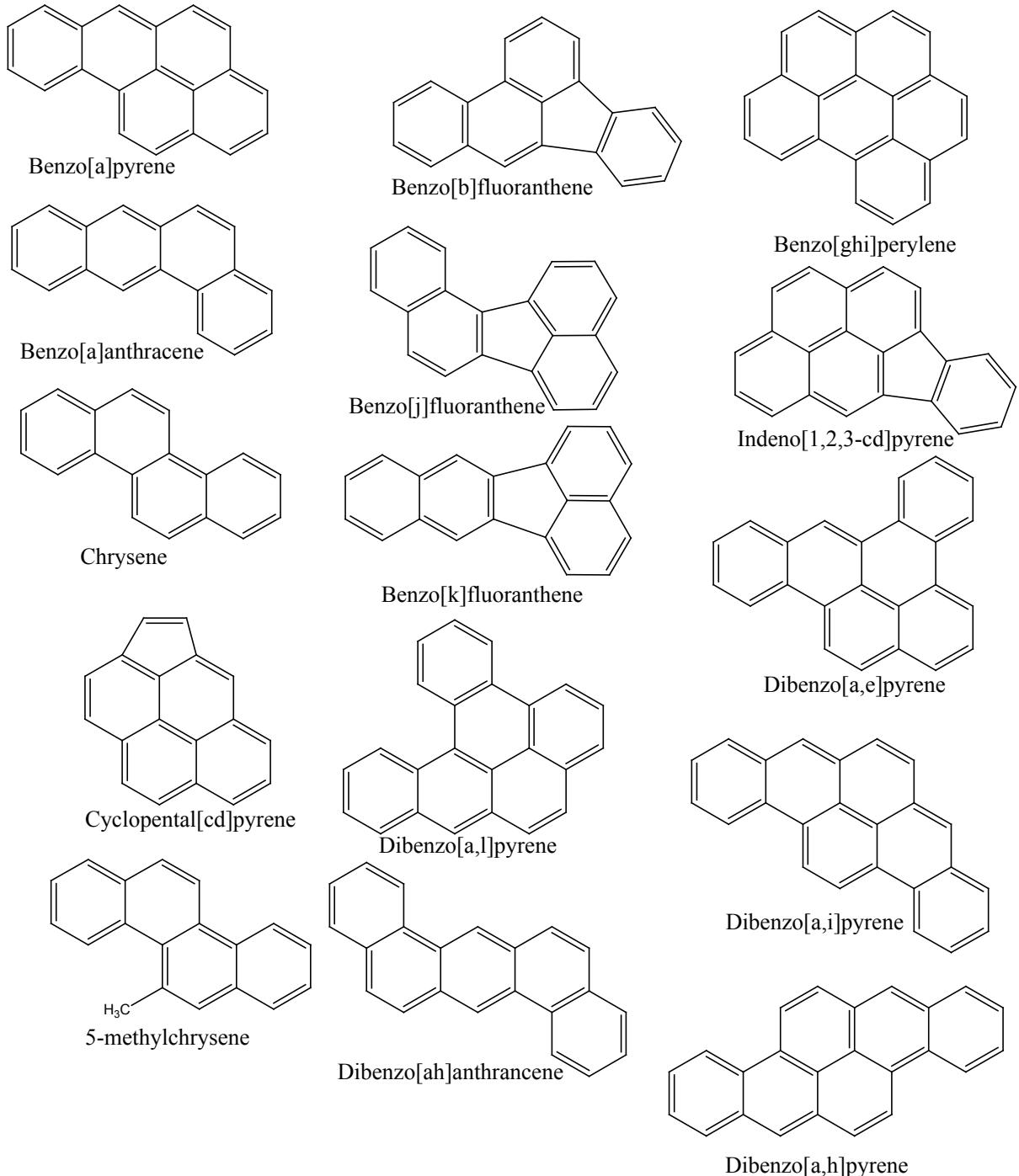
一、高效液相層析分析條件探討

(一)移動相溶液

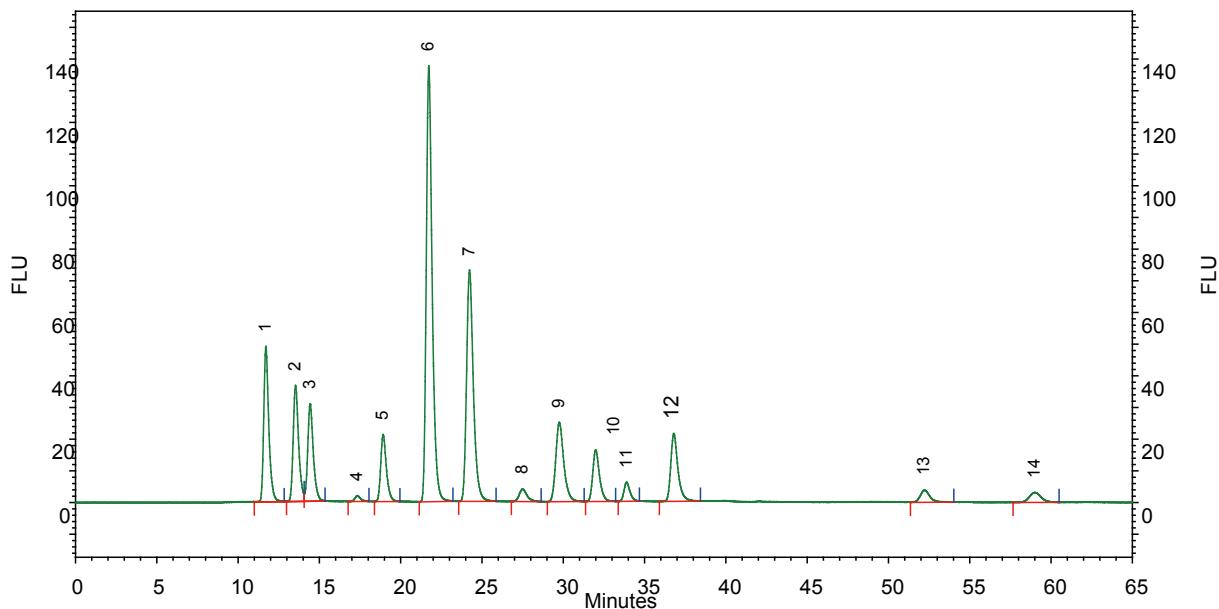
Supelcosil LC-PAH管柱為分析多環芳香族化合物專用之層析管柱，可有效分離多種PAHs，本研究以13種已被明確證實同時具致癌性及基因毒性之PAHs，及2種具基因毒性之PAHs為測試對象，其化學結構式如圖一。以乙腈/水溶液為移動相，可同步分析14種PAHs，其中cyclopenta[cd]pyrene因螢光較弱感度差，無法以螢光檢出器偵測，其它PAHs皆可有效分離（圖二）。

(二)最適波長之選擇

PAHs之環狀結構具有很強的螢光特性，以不同激發與放射波長偵測苯芘等14種PAHs，所得最適激發與放射波長如表四，為精確定量，將14種PAHs依感度分為3個組別，I組為benzo[j]fluoranthene、dibenzo[a,l]pyrene、indeno[1,2,3-cd]pyrene、



圖一、15種PAHs之化學結構式



圖二、14種PAHs之高效液相層析圖譜

1. Benzo[a]anthracene; 2. Chrysene; 3. 5-methylchrysene; 4. Benzo[j]fluoranthene; 5. Benzo[b]fluoranthene; 6. Benzo[k]fluoranthene; 7. Benzo[a]pyrene; 8. Dibenzo[a,l]pyrene; 9. Dibenzo[ah]anthrancene; 10. Benzo[ghi]perylene; 11. Indeno[1,2,3-cd]pyrene; 12. Dibenzo[a,e]pyrene; 13. Dibenzo[a,i]pyrene; 14. Dibenzo[a,h]pyrene

表四、以螢光檢測器偵測PAHs之激發波長及放射波長

Peak No.	PAHs	MW	Retention Time (min)	Ex (nm)	Em (nm)
1	Benzo[a]anthracene	228	11.8	270	400
2	Chrysene	228	13.6	270	400
3	5-methylchrysene	242	14.5	270	400
4	Benzo[j]fluoranthene	252	17.4	314	511
5	Benzo[b]fluoranthene	252	19.0	290	410
6	Benzo[k]fluoranthene	252	21.8	290	410
7	Benzo[a]pyrene	252	24.3	290	410
8	Dibenzo[a,l]pyrene	302	27.6	290	410
9	Dibenzo[a,h]anthrancene	278	29.9	290	410
10	Benzo[ghi]perylene	276	32.1	290	410
11	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276	34.0	293	498
12	Dibenzo[a,e]pyrene	302	36.9	306	398
13	Dibenzo[a,i]pyrene	302	52.5	285	430
14	Dibenzo[a,h]pyrene	302	59.4	300	435

表五、14種 PAHs 之標準曲線

Group	Peak No.	PAHs	Linear Range (ng/mL)	y= ax+ b	R ²
Group I	4	Benzo[j]fluoranthene	1-20	y=11152.27x+1473.72	0.9994
	8	Dibenzo[a,I]pyrene	0.5-20	y=39571.48x-575.68	0.9998
	11	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.5-20	y=41057.93x-1689.08	0.9999
	13	Dibenzo[a,i]pyrene	0.5-20	y=130336.86x+3904.90	0.9999
Group II	14	Dibenzo[a,h]pyrene	0.5-20	y=98419.50x-18245.72	0.9998
	1	Benzo[a]anthracene	0.1-5	y=301931.88x-12364.03	0.9993
	3	5-methylchrysene	0.1-5	y=176473.50x-5519.02	0.9993
	6	Benzo[k]fluoranthene	0.1-5	y=855701.62x-32349.04	0.9995
Group III	9	Dibenzo[a,h]anthrancene	0.1-5	y=205823.53x-6442.57	0.9997
	2	Chrysene	0.1-5	y=261835.66x+5325.43	0.9997
	5	Benzo[b]fluoranthene	0.1-5	y=141786.90x+1365.22	0.9999
	7	Benzo[a]pyrene	0.1-5	y=615504.76x-7162.98	0.9999
	12	Dibenzo[a,e]pyrene	0.1-5	y=192391.75x+2206.27	0.9999

dibenzo[a,i]pyrene及 dibenzo[a,h]pyrene，II組為benzo[a]anthracene、5-methylchrysene、benzo[k]fluoranthene及dibenzo[a,h] anthrancene，III組為chrysene、benzo[b]fluoranthene、benzo[a] pyrene及dibenzo[a,e]pyrene。

二、標準曲線之測定

表五為PAHs以螢光檢出器偵測之標準曲線，I組除了benzo[j]fluoranthene之線性範圍為1~20 ng/mL以外，其餘皆為0.5~20 ng/mL，其判定係數(R²)皆達0.9994以上；II組及III組之感度較佳，其線性範圍為0.1~5 ng/mL，判定係數(R²)亦達0.9993以上，顯示其在此濃度範圍內具有良好線性關係。

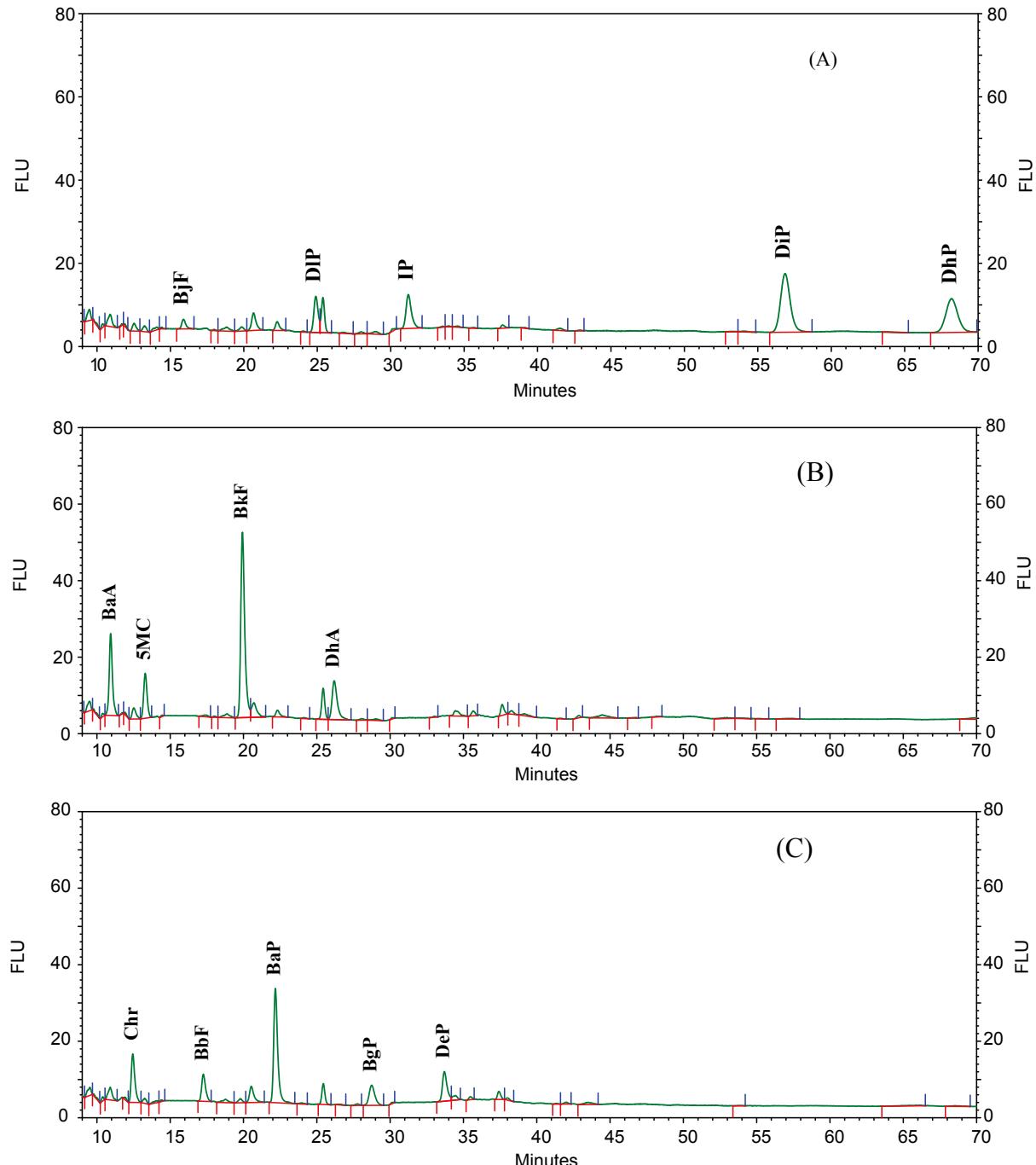
三、HPLC添加回收試驗

圖三為3組PAHs混合標準品添加至2 g葡萄籽油中，Group I添加20 μg/kg，Group II及III各添加5 μg/kg，依所建立的前處理方法淨化後以HPLC分析所得之圖譜。表六為I組5種PAHs添加於食用

油脂中之回收率，添加濃度為5、10及20 μg/kg，回收率78~111%，RSD小於12%。II及III組示於表七，添加濃度為1、2及5 μg/kg，Group II之benzo[a]anthracene及5-methylchrysene與Group III之chrysene於添加1 μg/kg時回收率分別為5.45、16.34及16.20%，由於此3種PAHs之LOQ分別為1.0、1.5及1.4 μg/kg，因此回收率較差；其他濃度之PAHs回收率則在52~114%。以上之PAHs均符合歐盟Directive 2005/10/EC對食品所規範回收率50~120%⁽⁵⁾。

四、HPLC檢出限量及定量極限之測定

表八為參考歐盟⁽⁵⁾、Kavran等人（2006）⁽¹⁸⁾及Troche等人（2000）⁽¹⁹⁾之方法，以S/N比值大於3為判定標準，測得LOD為0.04~3 μg/kg；以S/N比值大於10為判定標準，測得LOQ為0.2~10 μg/kg，而苯芘之LOD及LOQ分別為0.06 μg/kg與0.2 μg/kg，此結果符合歐盟Directive 2005/10/EC對食品之LOD須小於0.3 μg/kg及LOQ須小於0.9 μg/kg之規範。



圖三、食用油脂中添加PAHs標準品之高效液相層析圖譜(A)添加Group I 標準品 $20\text{ }\mu\text{g/kg}$ 、(B)添加Group II標準品 $5\text{ }\mu\text{g/kg}$ 、(C)添加Group III標準品 $5\text{ }\mu\text{g/kg}$

表六、Group I之PAHs添加於食用油脂之回收率

Group I	5 μg/kg		10 μg/kg		20 μg/kg	
	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
Benzo[j]fluoranthene	100.66	3.38	102.80	8.89	78.95	2.27
Dibenzo[a,l]pyrene	88.81	11.06	97.32	7.86	95.46	6.11
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	94.18	8.82	107.94	4.40	103.84	1.64
Dibenzo[a,i]pyrene	92.04	2.22	111.16	2.27	102.45	2.65
Dibenzo[a,h]pyrene	86.46	0.91	109.33	6.17	104.84	10.22

n=3

表七、Group II及III之PAHs添加於食用油脂之回收率

Group I	1 μg/kg		2 μg/kg		5 μg/kg	
	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
Benzo[a]anthracene	5.45	1.10	69.01	4.41	63.85	3.08
5-methylchrysene	16.34	1.59	72.34	2.66	72.32	3.08
Benzo[k]fluoranthene	73.19	7.41	91.42	2.69	91.88	4.17
Dibenzo[a,h]anthracene	100.66	8.97	114.02	2.99	106.44	7.34
Group II	1 μg/kg		2 μg/kg		5 μg/kg	
	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
Chrysene	16.20	3.20	79.73	1.92	60.86	5.09
Benzo[b]fluoranthene	52.82	2.02	79.57	1.39	79.19	6.46
Benzo[a]pyrene	75.18	4.58	96.02	3.09	88.94	6.09
Benzo[ghi]perylene	85.57	5.96	88.65	10.09	88.61	7.56
Dibenzo[a,e]pyrene	91.79	14.06	101.28	3.57	90.37	6.66

n=3

五、標準參考物質之分析

以建立之方法分析CRM458之高效液相層析圖譜如圖四，表九顯示苯芘含量 $1.17 \pm 0.11 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，與標示值 $0.93 \pm 0.09 \mu\text{g}/\text{kg}$ 極為接近，而5種PAHs中更有2種與標示值相同，顯示本方法之準確性佳。

六、GC/MS分析及定量極限之測定

圖五為15種多環芳香烴混合標準溶液之氣相層析質譜圖。表十五為PAHs以GC/MS分析之LOQ，以S/N比值大於10為判定標準，測得LOQ為 $5.0 \sim 30 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。由於所測得之LOQ無法符合歐盟法規要求，因此無法以此方法檢測。

表八、PAHs 於 HPLC／FLD 之方法偵測極限及定量極限

Peak No.	PAHs	LOD ¹ (ppb)	LOQ ² (ppb)
1	Benzo[a]anthracene	0.2	1.0
2	Chrysene	0.4	1.4
3	5-methylchrysene	0.5	1.5
4	Benzo[j]fluoranthene	3.0	10.0
5	Benzo[b]fluoranthene	0.2	0.8
6	Benzo[k]fluoranthene	0.04	0.2
7	Benzo[a]pyrene	0.06	0.2
8	Dibenzo[a,l]pyrene	1.4	5.0
9	Dibenzo[a,h]anthrancene	1.6	5.0
10	Benzo[ghi]perylene	0.5	2.1
11	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	1.0	4.0
12	Dibenzo[a,e]pyrene	0.5	2.0
13	Dibenzo[a,i]pyrene	1.4	5.0
14	Dibenzo[a,h]pyrene	0.3	1.1

1. Limits of detection.

2. Limit of quantification

七、食用油脂中苯芘含量調查結果

市售食用油脂20件依所建立之方法分析，結果（表十一）有13件檢出苯芘，含量範圍為0.20~0.73 μg/kg，10件檢出dibenzo[a,e]pyrene，含量範圍為2.06~6.17 μg/kg，4件檢出benzo[k]fluoranthene，含量範圍為0.29~0.38 μg/kg，2件檢出chrysene其含量為1.67及3.53 μg/kg；其中1件橄欖油檢出5種PAHs（圖六）。所有抽驗樣品均符合歐盟食用油脂苯芘容許量2.0 μg/kg以下之規範⁽⁴⁾。2005年愛爾蘭食品安全管理機構

（Food Safety Authority of Ireland, FSAI）於都柏林（Dublin）抽購市售食品檢體120件，其中10件為植物油，檢出結果苯芘含量範圍為0.08~0.72 μg/kg⁽²⁰⁾。2000年Moret等人於美國針對葡萄籽油中苯芘檢驗，結果為0.9~2.4 μg/kg⁽²¹⁾。2000年Troche等人於西班牙抽驗橄欖油，苯芘含量為未

表九、標準參考物質 CRM458之PAHs檢測結果

PAHs	Certified value (ppb)	Concentration found (ppb)
Chrysene	4.9 ± 0.4	4.04 ± 0.33
Benzo[k]fluoranthene	1.87 ± 0.18	1.96 ± 0.13
Benzo[a]pyrene	0.93 ± 0.09	1.17 ± 0.11
Benzo[ghi]perylene	0.97 ± 0.07	0.97 ± 0.06
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	1.00 ± 0.07	1.00 ± 0.03

n=3

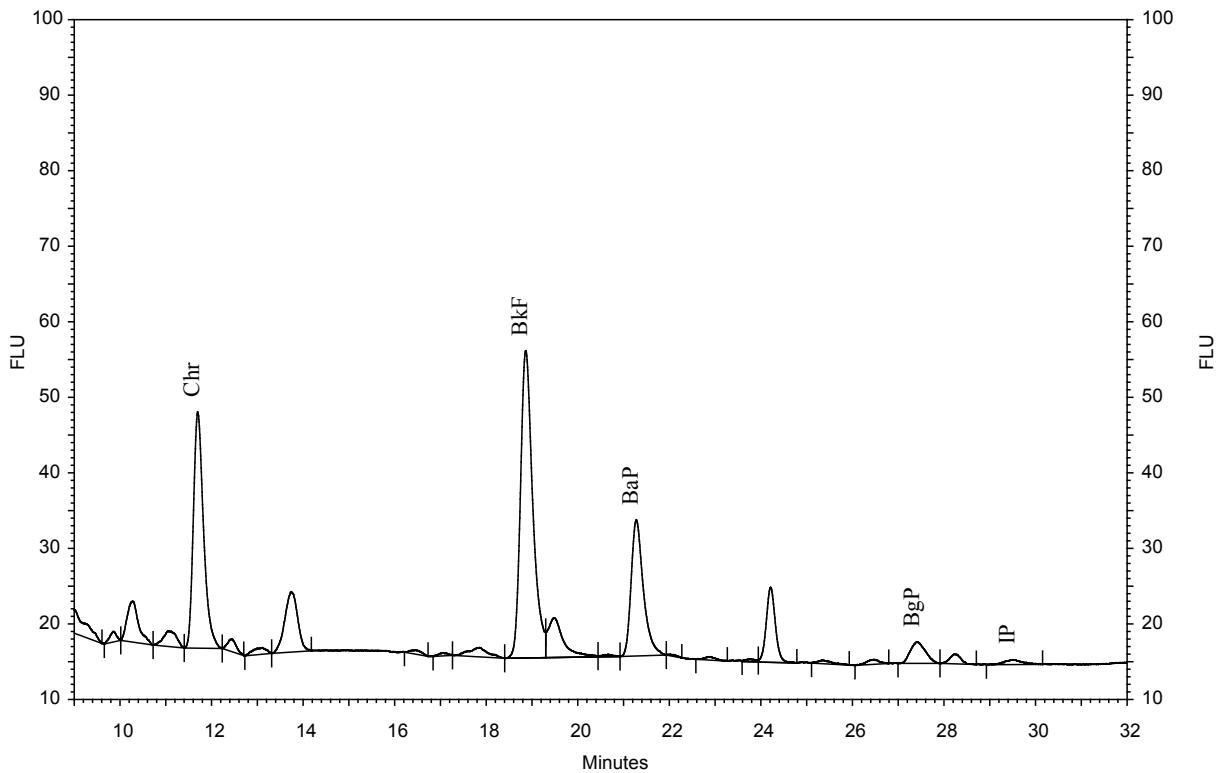
表十、PAHs 於 GC/MS 之方法定量極限

Peak No.	PAHs	LOQ (μg/kg)
1	Cyclopenta[c,d]pyrene	15
2	Benzo[j]fluoranthene	7.5
3	Dibenzo[a,l]pyrene	7.5
4	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	7.5
5	Dibenzo[a,i]pyrene	30
6	Dibenzo[a,h]pyrene	30
7	Benzo[a]anthracene	7.5
8	5-methylchrysene	7.5
9	Benzo[k]fluoranthene	15
10	Dibenzo[ah]anthrancene	15
11	Chrysene	5
12	Benzo[b]fluoranthene	10
13	Benzo[a]pyrene	10
14	Benzo[ghi]perylene	5
15	Dibenzo[a,e]pyrene	15

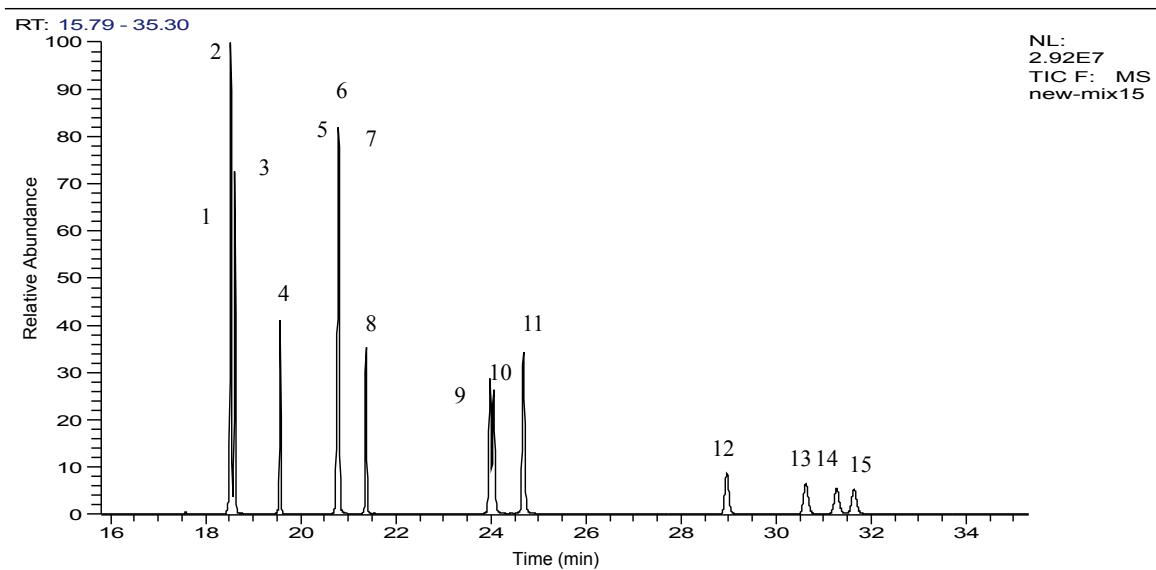
檢出~1.16 μg/kg⁽¹⁹⁾。本次抽驗食用油脂中苯芘含量與愛爾蘭相近，較其他國家為低。

八、風險評估

聯合國糧農組織／世界衛生組織聯合食品添加物專家委員會（Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA）⁽²⁾於2005年評估苯芘，但未能釐定其可容許攝入量。委員會認



圖四、標準參考物質之PAHs高效液相層析圖譜



圖五、十五種PAHs標準溶液之氣相層析質譜圖

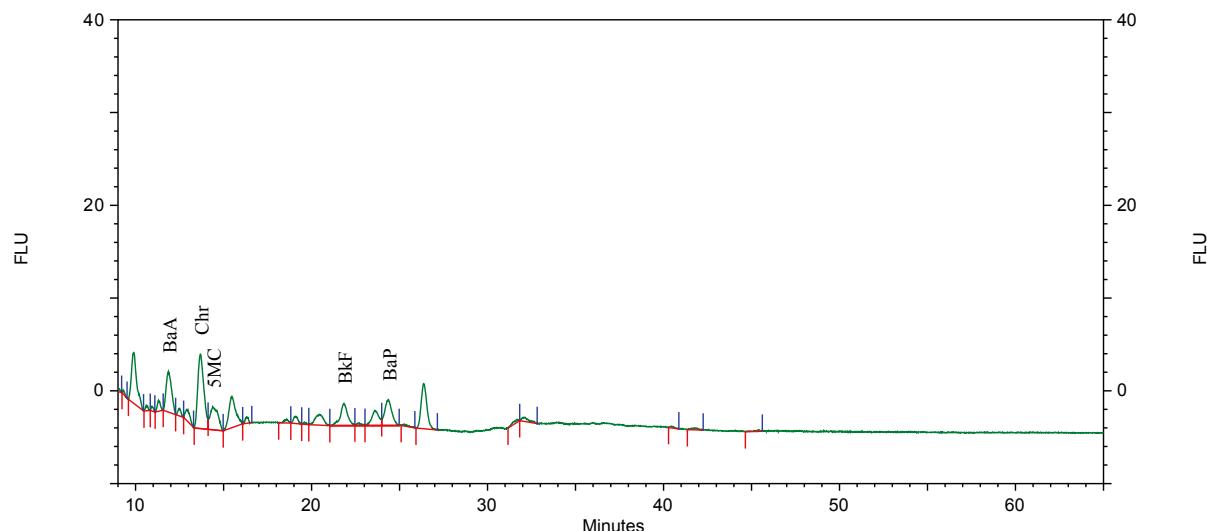
1. Cyclopental[cd]pyrene; 2. Benzo[a]anthracene; 3. Chrysene; 4. 5-methylchrysene; 5. Benzo[b]fluoranthene; 6. Benzo[j]fluoranthene; 7. Benzo[k]fluoranthene; 8. Benzo[a]pyrene; 9. Indeno[1,2,3-cd]pyrene; 10. Dibenzo[a,h]anthracene; 11. Benzo[gh]perylene; 12. Dibenzo[a,l]pyrene; 13. Dibenzo[a,e]pyrene; 14. Dibenzo[a,l]pyrene; 15. Dibenzo[a,h]pyrene

表十一、食用油脂中PAHs檢驗結果

單位： $\mu\text{g/kg}$

PAHs	葵花油	葡萄 籽油	橄欖油	大豆沙拉油	芥花油	調和油	蔬菜油	清香油
Benzo[a]anthracene	ND*	ND	ND-0.79	ND	ND	ND	ND	ND
Chrysene	ND	ND	ND-2.64	ND	ND	ND	1.25	ND
5-methylchrysene	ND	ND	ND-1.24	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[j]fluoranthene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[b]fluoranthene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[k]fluoranthene	ND-0.25	ND	ND-0.22	ND	ND	ND	0.21	0.28
Benzo[a]pyrene	ND-0.50	ND	ND-0.37	0.24-0.30	0.20-0.26	ND-0.32	0.73	0.72
Dibenzo[a,l]pyrene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dibenzo[a,h]anthrancene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[ghi]perylene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dibenzo[a,e]pyrene	ND-4.1	ND	ND-1.68	2.98-4.62	3.12-2.55	1.54-2.77	1.62	ND
Dibenzo[a,i]pyrene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dibenzo[a,h]pyrene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
抽驗件數	5	2	4	2	2	3	1	1
檢出B(a)P件數	3	-	3	2	2	1	1	1

*ND:未檢出。



圖六、橄欖油檢體中PAHs之高效液相層析圖譜

為人類攝入苯芘的估計量遠少於使動物生長腫瘤的劑量，對人類健康危害之風險不大。2000年英國由食品中PAHs之調查資料，評估自飲食中苯芘之平均攝入量為1.6 ng/kg bw/day，其中來自於食用油脂之苯芘平均攝入量為0.1 ng/kg bw/day⁽²²⁾。而本研究調查檢出食用油脂含0.20~0.73 μg/kg之苯芘，若以成人60公斤體重換算，並依行政院衛生署公告「每日飲食指南」⁽²³⁾，成人每日攝取2-3湯匙油脂約45公克（每湯匙為15公克），評估經由食用油脂之苯芘攝入量為0.15~0.55 ng/kg bw/day，平均為0.26 ng/kg bw/day。

結 論

本研究應用高效液相層析法分析食用油脂中14種PAHs之含量，市售食用油脂20件樣品之調查結果，苯芘含量範圍為ND~0.73 μg/kg，14種PAH含量範圍為ND~6.58 μg/kg。調查結果將提供相關單位行政管理之參考。

參考文獻

- Chen, B. H. 1997. Analysis, formation and inhibition of polycyclic aromatic hydrocarbons in foods: an overview. *J. Food Drug Anal.* 5: 25-42.
- Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives sixty-fourth meeting. 2005. Summary and Conclusions. [http://www.who.int/ipcs/food/jecfa/summaries/summary_report_64_final.pdf].
- Food and Environmental Hygiene Department, the Government of Hong Kong Special Administrative Region. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons in barbecued meat. Risk Assessment Studies Report No.14. [http://www.fehd.gov.hk/safefood/report/pah/ra_pah.pdf].
- Commission Regulation (EC) No 208/2005 of February 2005. Amending Regulation (EC) No. 466/2001 as regards polycyclic aromatic hydrocarbons.
- Commission Directive 2005/10/EC of 4 February 2005. Laying down the sampling methods and the methods of analysis for the official control of the levels of benzo[a]pyrene in foodstuffs.
- Oils & Fats International. 2005. 油脂精煉新技術 (New Technology in Refinery) [<http://www.soybean.org.tw/tech2-12.pdf>].
- Barranco, A., Alonso-Salces, R. M., Crespo, I., Berrueta, L. A., Gallo, B., Vicente, F. and Sarobe, M. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbon content in commercial Spanish fatty foods. *J. Food Prot.* 67(12): 2786-2791.
- Yusty, M. A. and Davina, J. L. 2005. Supercritical fluid extraction and high-performance liquid chromatography-fluorescence detection method for polycyclic aromatic hydrocarbons investigation in vegetable oil. *Food Control* 16: 59-64.
- Busetti, F., Heitz, A., Cuomo, M., Badoer, S. and Traverso, P. 2006. Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant. *J. Chromatogr. A* 1102(1-2): 104-15.
- Ballesteros, E., Garcia, S. A. and Ramos, M. N. 2006. Simultaneous multidetermination of residues of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in olive and olive-pomace oils by gas chromatography/tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1111(1): 89-96.
- Chen, Y. C. and Chen, B. H. 2003. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fumes from fried chicken legs. *J. Agric. Food Chem.* 51(14): 4162-4167.
- Guillen, M. D. and Sopelana, P. 2004. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked cheese. *J. Dairy Sci.* 87(3): 556-564.
- Simon, R., Palme, S. and Anklam, E. 2006. Single-laboratory validation of a gas chromatography-mass spectrometry method for quantitation of 15 European priority polycyclic aromatic hydrocarbons in spiked smoke flavourings. *J. Chromatogr. A* 1103: 307-313.
- Wang, G., Lee, A. S., Lewis, M., Kamath, B. and Archer R. K. 1999. Accelerated solvent extrac-

- tion and gas chromatography/mass spectrometry for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked food samples. *J. Agric. Food Chem.* 47(3): 1062-1066.
15. Moriwaki, H., Ishitake, M., Yoshikawa, S., Miyakoda, H. and Alary, J. F. 2004. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment by liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry. *Anal. Sci.* 20(2): 375-7.
16. 王中彥。1995。以液態層析法測定肉品中多環芳香族碳氫化合物的探討。輔仁大學食品營養學研究所碩士論文。
17. Weißhaar, R. 2002. Rapid determination of heavy polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104: 282-285.
18. Kavran, B. G., Erim, F. B. and Gülacar, F. O. 2006. Effect of cetyltrimethylammonium bromide on the migration of polyaromatic hydrocarbons in capillary electrokinetic chromatography. *Talanta* 69: 596-600.
19. Troche, A. V., Falcón, G. M. S., Amigo, S. G., Yusty, L. M. A. and Lonzano, J. S. 2000. Enrich of benzo[a]pyrene in vegetable oils and determination by HPLC-FL. *Talanta* 51: 1069-1076.
20. FSAI. 2006. Investigation into levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food on the Irish market.
21. Moret, S., Dudine, A. and Conte, L. S. 2000. Processing effects on the polyaromatic hydrocarbon content of grapeseed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77: 1289-1292.
22. Food Standard Agency of UK (FSA). 2002. PAHs in the UK diet: 2000 Total Diet Study Samples. Food Survey Information Sheet No. 31/02. [http://www.fsai.ie/surveylance/food/PAH_levels.pdf].
23. 行政院衛生署。食品資訊網。每日飲食指南(成人均衡飲食建議量)。[http://food.doh.gov.tw/chinese/health/health_2_1.htm]。

The Study on the Multiresidue Analytical Method for Determining PAHs in Edible Oil

CHE-LUN HSU, BO-SHEN WO, SHU-CHU SU AND DANIEL YANG-CHIH SHIH

Food Chemistry Division

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) form during food processing or cooking. Some PAHs were considered as carcinogens. Benzo(a)pyrene was used as a marker for the occurrence and effect of carcinogenic PAH. In Commission Regulation (EC) No 208/2005, maximum level of benzo(a)pyrene in edible oil was 2.0 µg/kg.

A method to analyze the contents of 14 PAHs in edible oil was developed in this study. Benzo(a)pyrene was extracted from edible oils using isohexane/*t*-butyldimethylether (95:5, v/v) and cleaned up with HR-P cartridge. The extracts were analyzed by high performance liquid chromatography using with fluorescence detector (HPLC/FL). The Supelcosil LC-PAH column was used for the separation in HPLC. The LC was affected with a gradient elution using acetonitrile and water as mobile phase. Excitation and emission wavelengths of the detector were 290 - 314 nm and 398 - 511 nm, respectively. All the linear regression coefficients standard curves of PAHs were higher than 0.999. The recoveries of PAHs (5 µg/mL) spiked in edible oil were between 60 - 106%. The limit of detection ranged 0.04 - 3 µg/kg and the limit of quantification was 0.2 – 10 µg/kg. This method was well qualified for the performance criteria of analysis that is requested by EC. The 13 items of the benzo(a)pyrene were detected in 20 various edible oils with a concentration range of 0.20 - 0.73 µg/kg.

Key words: edible oil, PAHs, benzo(a)pyrene, HPLC/FL