

综述

食品接触材料中烃类矿物油毒性和风险管理

钟怀宁¹,朱蕾²,卢倩¹,陈燕芬¹,潘静静¹,李丹¹,郑建国¹

(1.广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心 广东省动植物与食品进出口技术措施研究重点实验室,广东 广州 510623; 2.国家食品安全风险评估中心,北京 100022)

摘要: 烃类矿物油(mineral oil hydrocarbons, MOHs)是一类由多种烃类物质组成的复杂混合物。现阶段,针对烃类矿物油毒理学数据比较缺乏,毒理学动物试验数据能否外推至人体仍存在争议。对饱和烃矿物油(MOSH)的毒性主要关注其生物蓄积性,C₁₆~C₃₅的MOSH能在人体和大鼠组织中蓄积并可形成微肉芽肿;而含有3~7个芳香环的芳香烃矿物油(MOAH)具有致突变和致癌性,以及是潜在的内分泌干扰物。欧洲食品安全局指出人群暴露于烃类矿物油的健康风险值得关注。食品接触材料是食品中烃类矿物油污染的重要来源,而由回收纸纤维制作的食品接触纸制品中烃类矿物油污染食品的问题尤为突出。为完善对烃类矿物油的风险管理,应基于化学成分而不是粘度指标,对特定组分烃类矿物油开展毒理学研究和膳食暴露评估。

关键词: 矿物油;食品接触材料;迁移;毒性;风险管理

中图分类号:R155 文献标识码:R 文章编号:1004-8456(2019)03-0284-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2019.03.019

Toxicology and risk management of the mineral oil hydrocarbons of food contact materialZHONG Huaining¹, ZHU Lei², LU Qian¹, CHEN Yanfen¹, PAN Jingjing¹,
LI Dan¹, ZHENG Jianguo¹

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Import and Export Technical Measures of Animal, Plant and Food, Inspection and Quarantine Technology Center of Guangdong Exit-Entry Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China; 2. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China)

Abstract: The mineral oil hydrocarbons (mineral oil hydrocarbons, MOHs) are complex mixtures comprising various type of hydrocarbons. Toxicological data for MOHs is currently relatively lacking. It is still controversial whether toxicological data from animal experiments can be extrapolated to the human body. The main concern about the toxicity of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) is their bioaccumulation effect, MOSH with carbon number in the range C₁₆-C₃₅ are able to accumulate in tissues and cause microgranulomas. Mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH) containing 3 to 7 aromatic rings are considered to be potentially mutagenic and carcinogenic, and are potential endocrine disruptors. Thus, European Food Safety Authority concluded that the exposure to hydrocarbon minerals may pose a health concern. Food contact materials is one of main source of mineral oil contamination in foods. The contamination of mineral oil caused by use of recycled food packaging paper requires special attention and further control. In order to perform an accurate risk assessment on mineral oils, toxicological studies and exposure assessment on mixed and specific components of mineral oils should be carried out based on chemical composition rather than viscosity character.

Key words: Mineral oil hydrocarbons; food contact material; toxicology; migration; risk management

烃类矿物油(mineral oil hydrocarbons, MOHs, 以

下简称矿物油)是一类由多种烃类物质组成的复杂混合物,主要包括由开链烷烃和环烷烃组成的饱和烃矿物油(mineral oil saturated hydrocarbons, MOSH),以及由聚芳烃化合物组成的芳香烃矿物油(mineral oil aromatic hydrocarbons, MOAH)。考虑难于从化学结构来对矿物油分类,联合国粮农组织/世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会(JECFA)根据分子量和粘度的不同,将精炼矿物油分为高粘

收稿日期:2019-04-01

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFF0203705);北京市自然科学基金项目(S150005);国家质检总局科研项目(2014IK078)

作者简介:钟怀宁 男 研究员 研究方向为食品接触材料污染物检测与评估 E-mail: marco_zhong@iqtc.cn

通信作者:朱蕾 女 副研究员 研究方向为食品安全标准与风险评估 E-mail: zhulei@cfsa.net.cn

度矿物油、中低粘度矿物油(Class I、Class II、Class III)和蜡、微晶蜡等^[1-2]。由于小于 C_{10} 的矿物油具有挥发性,不易残留于食品中,而大于 C_{50} 的矿物油不易被人体吸收;因此,现阶段风险评估主要关注 $C_{10} \sim C_{50}$ 的矿物油^[3]。

2008年,由乌克兰出口到希腊的10万吨葵花籽油被发现受到矿物油污染,最高浓度达1000 mg/kg,欧盟和各成员国通过快速预警系统进行紧急应对,欧洲食品安全局(EFSA)也随后启动了对矿物油的风险评估工作^[4]。自此,陆续有报道在食品包装纸、披萨包装盒、热熔胶等食品接触材料中检出矿物油,而一些样品的MOSH含量超出由JECFA建议安全阈值的10~100倍^[5-10],引发人们对食品和食品接触材料中矿物油风险的高度关注。

1 矿物油的毒性

现阶段针对矿物油的毒理学评估数据还比较缺乏,已开展的毒理学研究主要集中于少数动物,而来自动物试验的毒理学数据能否外推至人体仍存在争议。

1.1 毒代动力学

针对啮齿类动物的研究表明,如果分子量相当,MOSH中的正构烷烃和环烷烃相对于支链烷烃更易被吸收;低剂量烷烃能在门静脉系统或淋巴系统被迅速吸收,其中,低分子量烷烃($\leq C_{16}$)可通过门静脉血液输送的方式摄入,但大部分的MOSH主要在淋巴系统被吸收。研究表明,正构烷烃、环烷烃MOSH经口吸收水平与其碳链数($C_{18} \sim C_{28}$)呈反比关系;以大鼠为例,在 $C_{26} \sim C_{29}$ 区间的吸收水平为25%,而在 $C_{14} \sim C_{18}$ 区间则达到90%的最大吸收峰值,在大于 C_{50} 时未发现吸收^[3]。

试验表明MOSH在细胞色素P450酶代谢体系中,经 β -氧化反应可转化成醇和相应的脂肪酸。支链或环链正构烷烃在肝脏的生物转化较为缓慢,因此, $C_{16} \sim C_{35}$ 的MOSH可蓄积在动物和人体的不同组织中,如脂肪、淋巴结、脾脏和肝脏等。其中,环烷烃主要蓄积在肝脏和脾脏中,而正构烷烃和异构烷烃则在脂肪组织中占主导地位。在人体脂肪中蓄积的MOSH范围介于 $C_{16} \sim C_{30}$ 之间,并主要集中在 C_{23} 和 C_{24} ,这样的分布与人群经膳食所暴露的MOSH类型并不完全对应,表明MOSH在人体内的分布可能受其分子量的影响^[3]。2017年,BARP等^[11]分别设置40、400和4000 mg/kg三个剂量组的MOSH混合物($C_{14} \sim C_{50}$,由低粘度、高粘度和液体石蜡组成),对雌性Fischer 344大鼠进行30、60、90和120 d的喂养试验,发现暴露于不含正构烷烃

的矿物油(支链烷烃和环烷烃)的雌性Fischer 344大鼠未观察到肝肉芽肿,而在含蜡($>C_{25}$,80%正构烷烃)混合物暴露组观察到肝肉芽肿,指出MOSH的生物蓄积性主要取决于其化合物结构(如正构烷烃)而不是它们的碳原子数目和蓄积总量。

2017年,CRAVEDI等^[12]针对雌性Fischer 344大鼠进行的毒理试验发现,MOSH主要蓄积在肝脏,而在脂肪组织和脾脏的蓄积水平相对较低。研究还指出,在上述组织所测得MOSH含量的增加幅度远低于给药量的增加幅度,因此,使用高剂量-低剂量的简单线性推导方式不一定准确,低剂量暴露下组织中MOSH含量水平有可能被低估。

数据表明,MOAH化合物易被吸收并能迅速分布到各个器官,因此,MOAH可通过代谢途径去除,并不具有生物蓄积性。而对于含有至少三个芳香环的,并且没有或很少烷基化的MOAH以及它们的杂环同系物,可被细胞色素P450酶转化为具有遗传毒性的化学反应型致癌物,如环氧化合物^[13]。

1.2 急性毒性

动物试验表明,矿物油为低等至中等毒性物质。食品中使用白矿油($C_{15} \sim C_{50}$)的大鼠经口半数致死量(LD_{50})大于5000 mg/kg BW,持续4 h吸入致死中浓度(LC_{50})大于4.5 mg/kg BW,皮下注射 LD_{50} 大于2000 mg/kg BW^[14]。MOAH($C_{15} \sim C_{50}$)经口SD大鼠14 d LD_{50} 大于2000 mg/kg BW^[15]。

1.3 亚慢性和慢性毒性

EFSA指出, $C_{16} \sim C_{40}$ 的MOSH能在人类和大鼠组织中蓄积并形成微肉芽肿。在针对MOSH所开展的90 d、两年和高剂量试验(500~1000 mg/kg BW)等(亚)慢性毒性研究中,除了在500~1000 mg/kg BW高剂量组能观察到一些血液学指标变化外,较少有MOSH导致受试动物出现明显组织病理变化的报道。对于 $C_{10} \sim C_{13}$ 混合物,最经常观察到的不良效应是肝增重以及与肾毒性有关的 α -2-微球蛋白增多现象。但这些效应被视为是肝脏应激产生的适应性反应,或仅是受试动物所产生的特异性反应,在人体上并不会发生;对两种高粘度混合物[P70(H)和P100(H)]进行为期两年的研究表明,Fischer大鼠的肝脏和肠系膜淋巴结中的微肉芽肿不会引起慢性炎症或其他严重病理变化^[16]。

然而,也有大鼠试验观察到组织纤维化、肝肉芽肿以及细胞坏死的现象,这种情况可以发展成更严重的病理变化。MOSH暴露Fischer 344大鼠90 d试验发现,MOSH在动物组织中有不同程度的蓄积,并观察到有属于慢性炎症反应的典型血相变化,以及由轻度肝损伤带来的血生化变化^[3]。ADENUGA等^[17]经

灌胃给予 SD 大鼠 $C_{10} \sim C_{13}$ 溶剂(不含 MOAH),剂量分别为 0、500、2 500 和 5 000 mg/kg BW,观察到高剂量暴露组出现丙氨酸转氨酶(ALT)、谷氨酰转移酶(γ GT)和总胆红素水平上升,提示高剂量暴露可能会影响肝功能。由于 MOSH 能在人体组织中明显蓄积,在肝脏和脾脏中的含量甚至比动物试验外推结果高出 100~1 000 倍,因此 MOSH 的毒性可能被低估^[18]。

已有相当多针对 MOAH 的小鼠和大鼠经口亚慢性毒性研究,受试物包括混合 MOAH(如石油馏分和航油提取物)和纯化学物(如萘、芴、茈、甲基萘、二异丙基萘等),对于混合 MOAH,有报道在大鼠中观察到了血液学变化,如红细胞计数、血红蛋白浓度和红细胞比容降低,以及组织学的变化,如肝增重(胸腺、前列腺和精囊的萎缩,骨髓纤维化,肝细胞纤维化和肝坏死等);而小鼠则不敏感^[19-20]。

对于纯化学物,如苯并噻吩,在较低剂量下观察到肝增重和血液学变化等情况,表明低剂量下纯化合物有与混合物基本类似的毒性效应。大鼠经口 90 d 试验的效应最为明显,雌性大鼠发现有肾脏纤维组织增生,而雄性大鼠会观察到双核肝细胞数增多等情况^[21-22]。

1.4 遗传毒性/致突变

针对矿物油基因毒性试验显示,MOSH 在体外和体内均不具有遗传毒性。而混合态矿物油在试验中普遍表现出较弱的基因毒性活性^[23-27]。有研究曾经对由链烷烃和环烷烃组成的矿物油产品进行基因毒性研究。结果显示,没有一个受试菌株对测试矿物油产品呈阳性反应,也没有观察到矿物油会诱导淋巴系统发生染色体畸变^[3]。而采取经口灌胃试验考察脂肪烃类溶剂,小鼠骨髓细胞微核结果显示为阴性,没有表现出遗传毒性。

现阶段仍缺乏对 MOAH 遗传和致突变性的评估数据,由于 MOAH 和多环芳烃具有相似的结构,而大多数烷基化的多环芳烃与母体化合物具有相似的毒性,因此,一些 MOAH 被认为可能具有致突变和致癌性^[28]。一般认为,矿物油的致突变性主要是由含有 3~7 个芳香环的 MOAH(包括烷基化和非烷基化多环芳烃)引起的^[3]。

1.5 致癌性

大部分针对矿物油致癌性的研究都是采取皮肤暴露试验方式。唯一采用经口摄入方式开展的致癌性研究是液体石蜡,数据显示其并不导致肿瘤发生率的增加^[29]。目前,仅有少量的数据表明经口摄入的非食品级和中低粘度矿物油具有致癌性^[30-31];EFSA 指出,不含多环烃的矿物油不具有致

癌性,但含有多于三个苯环的多环芳烃矿物油则都具有致癌性,且会出现上皮性肿瘤。

含有少量或无多环芳烃,但有长链脂肪族化合物的矿物油,可成为小鼠皮肤肿瘤的促进剂。GRIMMER 等^[32]对矿物油 P100(H)和 P70(H)研究显示,矿物油可导致单核细胞白血病和脑垂体腺瘤等常见肿瘤。SHODA 等^[29]对中等粘度矿物油的致癌性研究发现,雄性 Fischer 大鼠产生肿瘤的常见部位是睾丸、垂体、造血器官等,雌性 Fischer 大鼠产生肿瘤的常见部位是子宫、乳腺和造血器官等。溶剂精炼处理产生的副产物芳香油会导致皮肤癌发病率明显增加^[33]。一些高度烷基化的 MOAH 虽然不直接作为肿瘤引发剂,但可成为肿瘤促进剂^[30,34],已有报道表明配料石油是小鼠皮肤的肿瘤促进剂^[35]。另外有体外试验表明,油墨中的 MOAH 具有潜在的基因毒性^[36]。2012 年,未经处理或精炼程度较低的矿物油被归类为致癌物质^[37]。

1.6 内分泌干扰

2015 年,有研究报道在选定的 15 种矿物油中,发现 10 种含有至少 16%MOAH 的矿物油,且在 3 类不同的体外试验中引发了雌激素反应。进一步的研究表明,样品的内分泌干扰活性是由 MOAH 而不是 MOSH 所导致的。只有 MOAH 能够诱导基因 *CYP 1A1* 和 *1B1* 的转录,并且通过芳基烃受体(AhR)的信号介导来影响 1 期代谢。MOAH 是一类潜在的内分泌干扰物,可能是人体外源性雌激素的来源之一^[36]。

2 食品接触材料中矿物油的迁移污染

由于矿物油在生物界和环境的广泛存在,人群矿物油暴露的来源非常多,而食品接触材料是人群矿物油暴露的一个非常重要的来源,其中涉及包装油墨用的连接料和脱模剂、纸和纸板、包装用涂蜡、黄麻麻袋、润滑剂、包装罐涂层,以及机械用润滑油等。

GROB 等^[38]在用麻袋包装的农产品,包括可可豆、咖啡豆和大米等检出 MOSH,含量介于 10~100 mg/kg 之间,而这些麻袋均有经黄麻油进行处理来提高其纺丝性能。1997 年,部分欧洲婴儿奶粉和谷物被发现受到矿物油的污染,而外包装的印刷油墨是主要污染来源^[39]。而对食品接触用热熔胶的迁移试验显示,有约 0.5%~1.5%的矿物油能够转移到食物中,给食物带来 1.0 mg/kg 的矿物油污染^[10]。

用于食品接触用途的回收纸往来源自旧报纸和刊物等新闻用纸,由于在加工环节无法完全去除含矿物油的油墨、粘合剂和蜡等材料,因此最终制

品中残留的矿物油可能会迁移至食品中。VOLLMER等^[6]和BIEDERMANN等^[7]发现采用回收纸生产的食品包装纸中矿物油含量明显增加,最高可达3 800 mg/kg,远超由JECFA临时每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)所导出的0.6 mg/kg安全阈值,而回收纸制品(无内包装袋)所包装食品的矿物油含量要明显高于该类食品中矿物油的平均含量,说明回收纸制品的使用存在加大矿物油迁移污染的可能性。

表1 食品接触材料中矿物油含量和迁移量^[6,9, 40-43]

Table 1 Concentration of mineral oil hydrocarbons in food contact material and their migration

材料类型	接触食品	矿物油含量/迁移
黄麻和剑麻袋	大米	含量:10~100 mg/kg
涂蜡包装材料	肉制品,奶酪,面包制品或糖果	含量:90 mg/kg
食品涂腊	奶酪	含量:1~27 mg/kg
塑料	婴儿奶粉和可可粉	1~5 mg/kg(干性模拟物)
	液态饮料	<0.5 mg/kg(水基模拟物)
印刷油墨	—	矿物油含量20%~30%,其中含15%~20%MOAH 最高含量达210 mg/kg(纸袋和印刷原生纤维纸板所包装可可粉)
回收纸和纸板	干性食品	回收纤维制成纸板(无内包装袋或阻隔层)所包装食品中MOSH含量: 10.9 mg/kg(平均值)
		原生纤维制纸板所包装食品中MOSH含量:6.2 mg/kg(平均值) 食品中MOAH最高含量:6.1 mg/kg
包装纸箱	—	MOSH(<C ₂₄)含量:8~2 149 mg/kg(平均值160 mg/kg); MOSH(<C ₃₅)含量:11~3 028 mg/kg(平均值310 mg/kg)
回收纸盒直接接触鸡蛋面 (24个月模拟测试)	—	MOSH(<C ₂₄)含量:小麦粉中平均值为3.2 mg/kg;鸡蛋面中最高值为15.5 mg/kg MOAH(<C ₃₅)含量:小麦粉中平均值为0.6 mg/kg;鸡蛋面中最高值为2.0 mg/kg

注:—为无接触食品

3 矿物油的风险评估

1995年,JECFA对高粘度矿物油建立的ADI为0~20 mg/kg BW,而对中低粘度矿物油中Class I类制定的临时性ADI为0~10 mg/kg BW;考虑所观察到的一些持续性炎症可能会导致免疫系统的改变,因而JECFA对Class II和Class III中低粘度矿物油设立了0.01 mg/kg BW的临时性ADI^[2]。但由于缺乏这些组分的人体毒理学和暴露评估数据,JECFA于2012年撤回针对Class II和Class III所设立的临时性ADI^[44],等待进一步的评估数据再确定。

2011年,EFSA采用暴露边界比(margin of exposure, MOE)方法来开展矿物油风险评估。EFSA选择Fischer 344大鼠形成肝微肉芽肿时得到的未观察到有害作用剂量(NOEL)(MOSH为19 mg/kg BW)作为参考值,结合膳食消费数据,计算得到欧盟1~10岁的婴幼儿和儿童的MOSH膳食暴露的MOE值为100~290,18~65岁成人的MOSH膳食暴露的MOE值为200~680。EFSA指出MOSH的MOE值较低,欧盟消费人群通过膳食方式暴露于MOSH的健康风险值得关注。而对于MOAH,虽然

LORENZINI等^[5]发现在缺乏功能阻隔层的情况下矿物油可从食品接触材料纸制品向干性食品中迁移;德国联邦食品、农业和消费者保护部(BMELV)所开展的一项评估显示,对货架期最后阶段采集的纸制品所测得的MOSH(<C₂₄)迁移量是刚上架时纸制品的三倍^[6];BARP等^[9]的研究指出,在长时间存储条件下,粘合剂、环境和外层瓦楞纸箱中的矿物油能够透过内包装袋进入小麦粉中。一些食品接触材料中矿物油含量和迁移量如表1所示。

缺乏完整的毒理学数据来进行风险评估,但考虑部分含有多于三个苯环的MOAH具有致癌性,EFSA认为消费者暴露于MOAH的健康风险依然值得关注^[3]。

4 矿物油的风险管理

近年来针对食品接触材料中矿物油的风险管理愈来愈受到发达国家政府和行业的重视。所采取的措施包括强化立法和市场监管,实施良好生产规范和使用功能阻隔层等。在欧盟层面,塑料法规EU 10/2011^[45]规定了可作为塑料用添加剂的矿物油名单和相关规范性要求,见表2。

法国、德国和瑞士等则在国家层面重点管控橡胶制品、油墨和纸制品的矿物油迁移污染,其中,BMELV针对食品接触用纸中矿物油的修订草案规定,用于包装食品的回收纸制品必须使用功能阻隔层,而且MOAH(C₁₆~C₃₅)迁移值应不大于0.5 mg/kg食品^[46]。而在行业层面,1998年,国际黄麻组织采纳了《指定食品(可可豆,咖啡豆和带壳坚果)包装用黄麻袋的特别生产标准》。规定

表2 批准用作塑料食品接触材料用添加剂的矿物油

Table 2 Mineral oil hydrocarbons authorized as additives used in manufacture of food contact material

FCM 编号	物理特性	迁移限值	规格要求
No.93	蜡,石蜡,精炼的石油衍生原料或合成的烃类原料	特定迁移限值:0.05 mg/kg 食物或食品模拟物;不得用于生产与脂类食品接触制品	碳数小于 25 的烃使用量不得超过 40% (w/w) 100 °C 时,粘度不低于 2.5 mm ² /s 平均分子量不低于 350 Da
No.94	蜡,精炼的石油衍生原料或合成的烃类原料	60 mg/kg 食物或食品模拟物 10 mg/dm ²	碳数小于 25 的烃使用量不得超过 5% (w/w) 100 °C 时,粘度不低于 11 mm ² /s 平均分子量不低于 500 Da
No.95	白色矿物油,石蜡,石油衍生烃类原料	60 mg/kg 食物或食品模拟物 10 mg/dm ²	碳数小于 25 的烃使用量不得超过 5% (w/w) 100 °C 时,粘度不低于 8.5 mm ² /s 平均分子量不低于 480 Da

黄麻袋所用配料油应无有毒成分,且不得含有会给食品带来异味的成分。该组织还规定了袋子中非皂化物的含量限值为 1 250 mg/kg 黄麻纤维^[47]。一些食品企业则重点做好食品接触用纸制品的风险管控工作,包括优先使用原生纸纤维生产纸制品,对含有回收纸纤维的纸制品引入功能阻隔层,建立并实施良好生产规范(GMP)来控制生产过程的油墨粘脏等,以有效控制回收纸制品和油墨给食品带来的矿物油污染问题。

近两年来,我国陆续开展了针对奶粉和纸制品中矿物油的风险评估和分析方法开发,并取得了一些成果,包括建立了 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》^[48]标准等。但相对于发达国家,我国针对矿物油的风险管理还较薄弱,尤其由于回收纸分类管理体系缺乏,使得含回收纸纤维的食品接触用纸制品中的矿物油污染问题较为突出。广东省出入境检验检疫局检验检疫技术中心于 2014 年实施的专项监测显示,26 份含回收纸纤维的食品接触纸样品均检出矿物油迁移,测得矿物油(MOSH+MOAH)迁移量介于 2~365 mg/kg 之间,其中,有 23 份样品的 MOAH 迁移量大于 0.5 mg/kg,最高迁移量为 3 mg/kg。

矿物油广泛存在于自然环境中,并在各类食品中普遍有检出。MOSH 毒性效应主要体现在其具有生物蓄积性,C₁₆~C₃₅的 MOSH 可蓄积在动物和人体的脂肪、淋巴结、脾脏和肝脏等组织中,并可形成微肉芽肿;高剂量暴露可能会导致组织出现纤维化、肝肉芽肿以及细胞坏死等。含有 3~7 个芳香环的 MOAH 具有致突变和致癌性,并可能属于内分泌干扰物。

食品接触材料中矿物油能够通过直接接触或间接传质方式污染食品。其中,由回收食品接触用纸制品带来的矿物油污染问题尤其值得关注;优先选用原生纸纤维,开发有效功能阻隔层,控制油墨粘脏等是控制食品接触材料矿物油迁移污染的有效措施。为完善对矿物油的风险评估和风险管理,

应基于具体化学组分而不是粘度指标来开展对矿物油的毒理学研究;有必要启动中国的矿物油膳食暴露评估,准确获取不同消费人群的矿物油膳食暴露水平,为相关食品安全标准制定和行业风险管理工作提供科学依据。

参考文献

- [1] JECFA. Evaluation of certain food additives and contaminants: forty-fourth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives [R]. WHO Technical Report Series, 1995.
- [2] JEFCA. Evaluation of certain food additives: fifty-ninth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives [R]. WHO Technical Report Series, 2002.
- [3] EFSA. Scientific opinion on mineral oil hydrocarbons in food [J]. EFSA Journal, 2012, 10(6):2704.
- [4] 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(5):785-796.
- [5] LORENZINI 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 Addit Contam Part A, 2010, 27(12):1765-1774.
- [6] 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(1):175-182.
- [7] BIEDERMANN M, INGENHOFF J E, 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.
- [8] GIOVANNA D, ANTONELLA V, KONI G. 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 Part A, 2011, 28(11):1619-1628.
- [9] BARP L, SUMAN M, LAMBERTINI F, et al. Migration of selected hydrocarbon contaminants into dry pasta packaged in direct contact with recycled paperboard [J]. Food Addit Contam Part A, 2015, 32(2):271-283.
- [10] LOMMATZSCH M, BIEDERMANN M, GROB K, et al. Analysis of saturated and aromatic hydrocarbons migrating from a

- polyolefin-based hot-melt adhesive into food [J]. Food Addit Contam Part A, 2016, 33(3): 473-488.
- [11] 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(9): 1263-1278.
- [12] CRAVEDI J P, KONI G, NYGAARD C U G, 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 Supporting Publications, 2017, 14(2): EN-1090.
- [13] LIN C Y, WHEELLOCK A M, MORIN D, et al. Toxicity and metabolism of methyl-naphthalenes: comparison with naphthalene and 1-nitronaphthalene [J]. Toxicology, 2009, 260(1/3): 16-27.
- [14] ECHA (European Chemicals Agency). Published information on the REACH registration, dossier on white mineral oil (petroleum) (CAS Number 8042-47-5) [Z/OL]. 2012 [2019-02-11]. <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/15514/1>.
- [15] American Petroleum Institute Petroleum HPV Testing Group. Robust summary information on aromatic extracts [Z/OL]. (2012-05-21) [2019-02-11]. file:///C:/Users/marco/Desktop/2012_may21_Aromatic_Extracts_robustsummary_2012_May_21_FINAL.pdf.
- [16] TRIMMER G W, FREEMAN J J, PRISTON R A, et al. Results of chronic dietary toxicity studies of high viscosity (P70H and P100H) white mineral oils in Fischer 344 rats [J]. Toxicol Pathol, 2004, 32(4):439-447.
- [17] ADENUGA D, CARRILLO J C, MCKEE R H. The sub-chronic oral toxicity of dearomatized hydrocarbon solvents in Sprague-Dawley rats [J]. Regul Toxicol Pharmacol, 2014, 70(3): 659-672.
- [18] GROB K. Mineral oil in food-the development of an issue [J]. CHIMIA International Journal for Chemistry, 2017, 71(10): 732.
- [19] Department of Chemistry, Agricultural and Mechanical College of Texas. Selected values of properties of hydrocarbons and related compounds [M]. TX, USA: API (American Petroleum Institute), 1961.
- [20] SMITH P B, VELEY K E, YARRINGTON J T, et al. 90-day oral gavage toxicity study of C9-C16 aromatic fraction JET-A in female Sprague-Dawley CD rats and male C57BL/6 mice [R]. United States Air Force Research Laboratory, 1999.
- [21] POON R, DAVIS H, LECAVALIER P, et al. Effects of benzothiophene on male rats following short-term oral exposure [J]. J Toxicol Environ Health, 1997, 50(1): 53-65.
- [22] POON R, DAVIS H, PARK G, et al. Subchronic toxicity of benzothiophene on rats following dietary exposure [J]. J Toxicol Environ Health A, 1998, 55(2): 133-150.
- [23] BLACKBURN G R, DEITCH R A, SCHREINER C A, et al. Predicting carcinogenicity of petroleum distillation fractions using a modified *Salmonella* mutagenicity assay [J]. Cell Biol Toxicol, 1986, 2(1): 63-84.
- [24] BLACKBURN G R, DEITCH R A, SCHREINER C A, et al. Estimation of the dermal carcinogenic activity of petroleum fractions using a modified Ames assay [J]. Cell Biol Toxicol, 1984, 1(1): 67-80.
- [25] GRANELLA M, CLONFERO E. The mutagenic activity and polycyclic aromatic hydrocarbon content of mineral oils [J]. International Archives of Occupational and Environmental Health, 1991, 63(2): 149-153.
- [26] BROOKS T M, PRISTON R A, WRIGHT A S, et al. Evaluation of modified bacterial mutagenicity assays for the genotoxicity testing of mineral oils [J]. Mutagenesis, 1995, 10(5): 409-415.
- [27] MACKERER C R, GRIFFIS L C, GRABOWSKI J S Jr, et al. Petroleum mineral oil refining and evaluation of cancer hazard [J]. Appl Occup Environ Hyg, 2003, 18(11): 890-901.
- [28] NESTOLA M, SCHMIDT T C. Determination of mineral oil aromatic hydrocarbons in edible oils and fats by online liquid chromatography-gas chromatography-flame ionization detection-evaluation of automated removal strategies for biogenic olefins [J]. J Chromatogr A, 2017, 1505(5): 69-76.
- [29] SHODA T, TOYODA K, UNEYAMA C, et al. Lack of carcinogenicity of medium-viscosity liquid paraffin given in the diet to F344 rats [J]. Food Chem Toxicol, 1997, 35(12): 1181-1190.
- [30] SAFFIOTTI U, SHUBIK P. Studies on promoting action in skin carcinogenesis [J]. National Cancer Institute Monograph, 1963, 10: 489-507.
- [31] KANE M L, LADOV E N, HOLDSWORTH C E, et al. Toxicological characteristics of refinery streams used to manufacture lubricating oils [J]. Am J Ind Med, 1984, 5(3): 183-200.
- [32] GRIMMER G, DETTBARN G, BRUNE H, et al. Quantification of the carcinogenic effect of polycyclic aromatic hydrocarbons in used engine oil by topical application onto the skin of mice [J]. Int Arch Occup Environ Health, 1982, 50(1): 95-100.
- [33] GRADISKI D, VINOT J, ZISSU D, et al. The carcinogenic effect of a series of petroleum-derived oils on the skin of mice [J]. Environ Res, 1983, 32(3): 258-268.
- [34] SHUBIK P, SAFFIOTTI U. The carcinogenic and promoting action of low boiling catalytically cracked oils [J]. Acta Unio Int Contra Cancrum, 1955, 11(6): 707-711.
- [35] MEHROTRA N K, KUMAR S, AGARWAL R, et al. Jute batching oil: a tumor promoter on mouse skin [J]. Environ Res, 1987, 42(1):12-23.
- [36] TARNOW P, HUTZLER C, GRABIGER S, et al. Estrogenic activity of mineral oil aromatic hydrocarbons used in printing inks [J]. PLoS One, 2016, 11(1): e0147239.
- [37] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Chemical agents and related occupations [J]. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum, 2012, 100(Pt F): 9-562.
- [38] 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 Off Anal Chem, 1991, 74(3):506-512.
- [39] DROZ C, GROB K. Determination of food contamination by mineral oil material from printed cardboard using on-line coupled LC-GC-FID [J]. Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -

- Forschung A, 1997, 205(3):239-241.
- [40] GROB K, ARTHO A, BIEDERMANN M, et al. Batching oils on sisal bags used for packaging foods: analysis by coupled LC/GC [J]. J Assoc Off Anal Chem, 1992, 75(2):283-287.
- [41] 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(4): 1-5.
- [42] CASTLE L, KELLY M, GILBERT J. Migration of mineral hydrocarbons into foods. 2. Polystyrene, ABS, and waxed paperboard containers for dairy products [J]. Food Addit Contam, 1993, 10(2):167-174.
- [43] 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(5): 76-99.
- [44] JECFA. Evaluation of certain food additives: seventy-sixth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives [Z]. 2012.
- [45] The European Commission. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S]. Office Journal of European Commission, 2011.
- [46] BMEL. Twenty-second ordinance amending the consumer goods regulation [Z/OL]. 2017[2019-02-11]. https://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/Ernaehrung/Rueckstaende/MineraloelVO_Entwurf.pdf?__blob=publicationFile.
- [47] IJO Standard 98/01 [S/OL]. 2005[2019-02-11]. [http://jute.org/IJO%20Standard%2098-01%20%20\(revised%202005\)%20Final%20version.pdf](http://jute.org/IJO%20Standard%2098-01%20%20(revised%202005)%20Final%20version.pdf).
- [48] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 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: SN/T 4895—2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

综述

蟹类主要过敏原及其消减技术研究进展

林薇¹, 许素玲¹, 周琼艳¹, 朱小霞², 李玲芝¹

(1. 宁波大学医学院附属医院, 浙江 宁波 315020; 2. 宁波市第一医院, 浙江 宁波 315010)

摘要: 蟹是引起食源性过敏的主要食品之一, 蟹类过敏原是引起蟹过敏的根源。近年来, 过敏原性质的研究及分离纯化技术备受关注, 已发现蟹的主要过敏原包括原肌球蛋白、精氨酸激酶、血蓝蛋白等。利用食品加工技术降低蟹致敏性的研究也日益增多, 以热加工法、辐射技术、酶处理法和超高压法等为代表的蟹致敏活性消减技术取得了新进展。本文就蟹类主要过敏原的种类、致敏蛋白的制备、蟹与其他甲壳类的交叉过敏性以及蟹类过敏原消减方法等进行综述, 以期对蟹过敏的诊断预防和低致敏产品开发提供参考。

关键词: 蟹; 过敏原; 交叉过敏; 消减技术

中图分类号: R155 文献标识码: R 文章编号: 1004-8456(2019)03-0290-07

DOI: 10.13590/j.cjfh.2019.03.020

Research progress on crab allergens and methods of reducing allergenicity

LIN Wei¹, XU Suling¹, ZHOU Qiongyan¹, ZHU Xiaoxia², LI Lingzhi¹

(1. The Affiliated Hospital of Medical School, Ningbo University, Zhejiang Ningbo 315020, China;

2. Ningbo First Hospital, Zhejiang Ningbo 315010, China)

Abstract: Crab is one of the common allergic foods, the allergens of crabs are the source of crab sensitivity. Currently, the researches on the nature of allergens and the method of purification of allergens has attracted more and more attention, the major crab allergens are tropomyosin, arginine kinase and hemocyanin. The use of food processing technology to reduce allergenicity of crab is increasing, and many method including heating treatment, irradiation treatment, enzymatic treatment and high-pressure treatment have been developed to reduce the allergenicity of crabs. In this paper, the classification of

收稿日期: 2019-03-29

基金项目: 浙江省自然科学基金 (LY18H110003)

作者简介: 林薇 女 主管药师 研究方向为食物药物过敏 E-mail: vivian0785@sina.com

通信作者: 许素玲 女 主任医师 研究方向为过敏性皮肤疾病 E-mail: xusuling1210@126.com