

# 食品接触用硅橡胶中 3种环硅氧烷的测定及迁移规律

刘宜奇<sup>1</sup>, 胡长鹰<sup>1,\*</sup>, 商贵芹<sup>2</sup>, 张泓<sup>3</sup>, 曾莹<sup>4</sup>, 贝荣华<sup>4</sup>, 朱蕾<sup>3</sup>, 钟怀宁<sup>4</sup>

(1.暨南大学, 食品科学与工程系, 广东广州 510632;

2.常州进出口工业及消费品安全检测中心, 江苏常州 213000;

3.国家食品安全风险评估中心, 北京 100022;

4.广州海关技术中心, 国家食品接触材料检测重点实验室, 广东广州 510070)

**摘要:**采用溶剂提取-气相质谱联用法(Solvent extraction-gas chromatography/mass spectrometry, solvent extraction-GC/MS)测定食品接触用硅橡胶中八甲基环四硅氧烷(Octamethylcyclotetrasiloxane, D4)、十甲基环五硅氧烷(Decamethylcyclopentasiloxane, D5)和十二甲基环六硅氧烷(Dodecamethylcyclohexasiloxane, D6)等3种环硅氧烷的含量,并研究硅橡胶烤盘中D4~D6向油性食品模拟物中的迁移规律。采用衰减全反射-傅里叶变换红外光谱(Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)分析方法确定硅橡胶的材质,以优化的提取溶剂正己烷和超声提取时间30 min,通过GC/MS检测3种不同用途的9个硅橡胶品牌产品中D4~D6的含量。以其中一种硅橡胶烤盘进行单面迁移试验。结果表明:D4~D6在0.5~20.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 质量浓度范围内线性良好,决定系数 $R^2$ 大于0.9961,且D4~D6的检出限均小于11.2  $\text{ng}/\text{mL}$ ,定量限均小于37.2  $\text{ng}/\text{mL}$ 。通过加标验证,D4~D6的平均回收率为85.20%~98.12%,相对偏差RSD为2.17%~4.27%( $n=6$ )。硅橡胶奶嘴和高压锅密封圈中D4~D6含量较少,而硅橡胶烤盘中含量最多,其D4~D6的均值分别为175.08、824.12和901.17  $\text{mg}/\text{kg}$ 。通过迁移试验,发现硅橡胶烤盘在60  $^{\circ}\text{C}$ 油性食品模拟物95%乙醇中达到迁移平衡时,D4~D6的迁移率分别为71.36%、57.03%和49.31%。这表明D4~D6会迁移到油性食品中,且分子量较小的D4更易迁出,其安全性不可忽视。

**关键词:**食品接触用硅橡胶,溶剂提取-气相质谱联用法,环硅氧烷,迁移

## Determination and Migration of Three Kinds of Cyclosiloxanes in Food Contact Silicone Rubber

LIU Yi-qi<sup>1</sup>, HU Chang-ying<sup>1,\*</sup>, SHANG Gui-qin<sup>2</sup>, ZHANG Hong<sup>3</sup>,

ZENG Ying<sup>4</sup>, BEI Rong-hua<sup>4</sup>, ZHU Lei<sup>3</sup>, ZHONG Huai-ning<sup>4</sup>

(1.Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2.Changzhou Import and Export Industrial and Consumer Product Safety Testing Center, Changzhou 213000, China;

3.National Food Safety Risk Assessment Center, Beijing 100022, China;

4.National Key Laboratory for Food Contact Materials Testing, Guangzhou

Customs Technology Center, Guangzhou 510070, China)

**Abstract:** The contents of octamethylcyclotetrasiloxane (D4), decamethylcyclopentasiloxane (D5) and dodecamethylcyclohexasiloxane (D6) in food contact silicone rubber were respectively determined by solvent extraction-gas chromatography/mass spectrometry (solvent extraction-GC/MS), and the migration of D4~D6 from silicone rubber baking tray to oily food simulants were studied. Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) was used to identify these three kinds of silicone rubber products. GC/MS was performed to detect the contents of D4~D6 in silicone rubber, which were extracted by optimized procedure using n-hexane and ultrasonication for 30 min. Single-sided migration test was carried out with one kind of silicone rubber baking tray. The results showed that D4~D6 had good linearity within the mass concentration range of 0.5~20.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  while the determination coefficients ( $R^2$ ) were greater than 0.9961. The detection limits were all less than 11.2  $\text{ng}/\text{mL}$  and the quantitative limits were all less than 37.2  $\text{ng}/\text{mL}$ . The average recoveries of D4~D6 were 85.20%~98.12%

收稿日期:2019-09-09

作者简介:刘宜奇(1993-),男,硕士研究生,研究方向:食品包装安全,E-mail:lyq001@stu2017.jnu.edu.cn。

\*通讯作者:胡长鹰(1968-),女,博士,教授,研究方向:食品包装技术与安全、功能食品,E-mail:hucy0000@sina.com。

基金项目:国家重点研发计划(2018YFC1603205/2018YFC1603200);2019年度食品安全国家标准立项计划(spaq-2019-013);广东省重点领域研发计划(2019B020212002)。

and the relative standard deviation(RSD) were 2.17%~4.27% (n=6).The results also showed that the contents of D4~D6 in both the silicone rubber nipple and the pressure cooker sealing ring were lower, while the contents of D4~D6 in the silicone rubber baking tray was the highest with the average values of D4~D6 being 175.08, 824.12 and 901.17 mg/kg, respectively. Through migration test, it was found that the migration rate of D4~D6 in the silicone rubber baking tray were 71.36% ,57.03% and 49.31% ,when the migration of D4~D6 reached equilibrium in oily food simulants of 95% ethanol at 60 °C.It indicates that D4~D6 will migrate into oily food, and D4 with small molecular weight is easier to release, and the relative safety issue cannot be ignored.

**Key words:** food contact silicone rubber; solvent extraction-gas chromatography/mass spectrometry (solvent extraction-GC/MS); cyclosiloxane; migration

中图分类号: TS206.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2020)11-0245-06

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2020.11.038

引文格式: 刘宜奇, 胡长鹰, 商贵芹, 等. 食品接触用硅橡胶中 3 种环硅氧烷的测定及迁移规律[J]. 食品工业科技, 2020, 41(11): 245-250.

硅橡胶是低分子环硅氧烷开环聚合形成高摩尔质量的聚硅氧烷后, 经补强、成型、硫化等工序制成的有机硅弹性体, 其主链为交替的 Si-O 键, 相对分子质量较大(一般超过  $1.5 \times 10^5$ )<sup>[1]</sup>, 而 Si-O 键的键能比 C-C 键的键能高, 故硅橡胶的热稳定性比一般合成的橡胶高。硅橡胶因具有良好的耐热性和柔顺性, 故广泛地应用于食品接触材料, 如高压锅密封圈、烤盘、蛋糕模具、蒸垫以及婴儿奶嘴等。D4~D6 等小分子环硅氧烷可能具有致癌性和生物富集毒性<sup>[2-5]</sup>。D4 是一种低分子量环硅氧烷, 具有高亲脂性<sup>[6-7]</sup>, 可在小鼠子宫中引发雌激素活性, 高浓度的 D4 会降低血清 E2 的水平<sup>[8-9]</sup>。此外, D5 可作为多巴胺受体激动剂, 对人体神经系统产生不利影响<sup>[10]</sup>。D5 可通过多巴胺受体激动剂的机制来改变垂体对大鼠的动情周期的控制<sup>[11]</sup>。Warner 等<sup>[12]</sup>发现北极地区的海豹脂油样品有 D6, 这表明 D6 具有生物富集性。对于环硅氧烷的安全性, 目前主要关注的是其生物和环境样品、医药产品、医疗器械、化妆品和个人护理产品中存在硅氧烷状况<sup>[13-14]</sup>, 但对食品接触用硅橡胶中环硅氧烷的安全性重视还不够。

固相微萃取-气质联用法<sup>[15-16]</sup>、吹扫捕集-气质联用法<sup>[17-18]</sup>和溶剂提取-气质联用法<sup>[19]</sup>主要用于对硅橡胶中挥发性物质的高通量筛选分析和低分子量硅氧烷的定量分析, 但对潜在危害性较大的 D4~D6 的定量分析研究不多, 以及其在油性食品模拟物中的迁移规律有待进一步研究。杨建平等<sup>[20]</sup>发现上海市的 30 批次烘焙用硅橡胶制品中有 83.3% 的样品中的挥发性物质的含量都大于 0.5%, 且 80% 样品中挥发性物质含量都超出参考值的 3~5 倍。这表明硅橡胶制品中含有较多的挥发性物质, 其产品质量有待进一步提高。郑春翠等<sup>[21]</sup>发现硅橡胶密封垫圈中低聚物单体在油性食品模拟物正己烷中的迁移力特别强。该迁移试验是以全浸泡的方法, 而硅橡胶制品与食品通常是单面接触的, 为了更客观反映硅橡胶中环硅氧烷 D4~D6 向食品迁移的过程, 需要进行硅橡胶制品的单面迁移试验。因此, 本文通过建立溶剂提取-气相质谱法测定硅橡胶制品中 D4~D6 含量, 并研究硅橡胶制品中 D4~D6 向油性食品模拟物 95% 乙醇的单面迁移规律, 为相关法律法规的修订提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

3 种奶嘴样品分别标记为 A1、A2 和 A3, 3 种高压锅密封圈样品分别标记为 B1、B2 和 B3, 3 种烤盘样品分别标记为 C1、C2 和 C3 购于淘宝; 八甲基环四硅氧烷(纯度  $\geq 98.0\%$ )、十甲基环五硅氧烷(纯度  $\geq 99.0\%$ ) 上海阿拉丁有限公司; 十二甲基环六硅氧烷(纯度  $\geq 97\%$ ) 上海源叶生物科技有限公司; 二氯甲烷、甲醇和正己烷 色谱纯, 美国 Fisher 公司; 乙酸乙酯(AR)、丙酮(AR) 广州化学试剂厂; 无水乙醇(GR) 天津市科密欧化学试剂有限公司; 一级超纯水 德国 Merck 公司 Milli-Q 型超纯水仪制备; 高纯氦气(纯度  $\geq 99.999\%$ ) 空气化工气体(东莞)有限公司。

7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪 美国 Agilent 公司; iS50 傅里叶红外分析仪 赛默飞世尔科技(中国)有限公司; EL104 电子分析天平(0~120 g, 精度 0.0001 g) 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; KB3 漩涡仪 海门市其林贝尔仪器制造有限公司; SK250LH 超声波清洗器 上海导超声仪器有限公司; 尼龙滤膜(孔径 0.45  $\mu\text{m}$ ) 天津津腾实验设备有限公司; 移液器(20~200  $\mu\text{L}$ ; 100~1000  $\mu\text{L}$ ; 2.5~25 mL) 德国 Brand Transferrpette 公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理 用无水乙醇擦拭食品接触用硅橡胶产品, 除去表面杂质, 晾干后, 在铝箔上剪成碎片(约 3 mm  $\times$  3 mm)。

1.2.2 衰减全反射-傅里叶变换红外光谱分析鉴定硅橡胶的结构 通过衰减全反射-傅里叶变换红外光谱分析<sup>[22]</sup>, 判断样品是否为硅橡胶材质。ATR-FTIR 的相关参数: 分辨率为 8.000, 采集增益为 8.0, 扫描次数为 32 次。

1.2.3 提取溶剂的优化 硅橡胶的交联度高, 在溶剂中可发生溶胀, 但不溶解<sup>[23]</sup>。取 0.5000 g 剪碎的硅橡胶样品于 25 mL 具塞试管中, 分别加入 10.0 mL 甲醇、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷、正己烷、正己烷/丙酮(1:1)、正己烷/乙酸乙酯(1:1)和正己烷/二氯甲烷(1:1), 这些溶剂分别标记为 1 号、2 号、3 号、4 号、5 号、6 号、7 号和 8 号溶剂, 在漩涡仪上振荡 15 s, 使

硅橡胶完全浸泡在提取液中,以选择对 D4~D6 提取能力最佳的溶剂。为避免在持续超声下引起的高温使 D4~D6 挥发,通过添加冰袋使超声温度控制在  $(16 \pm 2)^\circ\text{C}$ , 超声 30 min 后取出振荡 15 s, 取 1 mL 提取液过  $0.45\ \mu\text{m}$  有机滤膜后置于气质进样瓶中, 上 GC/MS 检测。

1.2.4 超声时间的优化 取 0.5000 g 剪碎的硅橡胶于 25 mL 具塞试管中, 加入 10.0 mL 正己烷, 在漩涡仪上振荡 15 s, 使硅橡胶完全浸泡在正己烷中, 分别在  $(16 \pm 2)^\circ\text{C}$  下超声 15、30、45、60、75 和 90 min, 取出振荡 15 s 后, 取 1 mL 提取液过  $0.45\ \mu\text{m}$  有机滤膜后置于气质进样瓶中, 上 GC/MS 检测。

1.2.5 色谱条件 GC/MS 条件: HP-5MS 色谱柱 ( $30\ \text{m} \times 250\ \mu\text{m} \times 0.25\ \mu\text{m}$ , 美国 Agilent 公司); 载气为高纯氦气, 纯度  $\geq 99.999\%$ ; 载气流速为 1.5 mL/min, 进样口温度为  $230^\circ\text{C}$ ; 分流比为 2:1; 升温程序为  $40^\circ\text{C}$  保持 1 min, 以  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $315^\circ\text{C}$ , 保持 4 min。离子源为电子轰击 (EI); 电子能量为 70 eV; 四极杆温度为  $150^\circ\text{C}$ ; 离子源温度为  $230^\circ\text{C}$ , 传输线温度为  $230^\circ\text{C}$ ; 采用离子检测 (SIM) 模式, 其中 D4 的  $m/z$  为 281.00, 282.00, 133.00; D5 的  $m/z$  为 355.0, 267.00, 73.00; D6 的  $m/z$  为 341.00, 429.00, 325.00, 73.00; 溶剂延迟 4.5 min。

1.2.6 D4~D6 在正己烷溶剂中的标准曲线 分别称取 7.2886 mg 的 D4、7.2150 mg 的 D5 和 7.3638 mg 的 D6 于 10 mL 容量瓶中, 用正己烷定容, 分别配制成质量浓度为  $714.3\ \mu\text{g}/\text{mL}$  的 D4~D6 的单标, 再从 D4~D6 单标中分别取 2.800 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用正己烷定容配制成  $200.0\ \mu\text{g}/\text{mL}$  的 D4~D6 混合标准储备液, 保藏于  $4^\circ\text{C}$  的冰箱中。通过正己烷稀释后, 配制成 0.5、1.0、5.0、10.0 和  $20.0\ \mu\text{g}/\text{mL}$  的 D4~D6 混标的标准曲线溶液。

1.2.7 方法回收率及精确度的测定 扣除色谱图中的空白背景后, 以信噪比为 3 作为 D4~D6 在仪器中的检出限, 信噪比为 10 作为 D4~D6 在仪器中的定量限。由于硅橡胶制品在制备过程中不可避免残留硅氧烷低聚物, 没有空白样品, 故选择含量最低的样品进行加标试验。向 B3 号样品加入 2.5、5.0 和  $10.0\ \mu\text{g}/\text{mL}$  三个不同浓度的 D4~D6 标准溶液, 按优化后的方法进行处理, 平行测定 6 次, 计算其回收率和精密度。

1.2.8 硅橡胶样品中 D4~D6 的含量 3 种不同用途的 9 个食品接触用硅橡胶产品, 按照优化后的方法进行检测, 平行 3 次。若提取液浓度大于  $20.0\ \mu\text{g}/\text{mL}$ , 则进行稀释, 使稀释后的提取液浓度在标准曲线范围内。

$$C = \frac{N \times 10.0 \times n}{W} \quad \text{式(1)}$$

其中: C: 硅橡胶样品中 D4~D6 的初始含量 (mg/kg); N: 由标准曲线计算出的 D4~D6 浓度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ); W: 所称取硅橡胶样品的质量 (g); n: 为提取液稀释倍数; 10.0: 为提取溶剂体积 (mL)。

1.2.9 迁移实验 由于《GB 4806.11-2016 食品安全国家标准 食品接触用橡胶材料及制品》<sup>[24]</sup> 中只明确

了总迁移条件, 对特定物质的迁移条件尚未有规定, 结合《GB 31060.1-2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》<sup>[25]</sup>, 以及硅橡胶烤盘在实际应用中接触的食品属于高脂性食品, 同时在预试验中发现硅橡胶在油性食品模拟物异辛烷、正己烷和正庚烷会出现溶胀现象, 而在 95% 乙醇中未发现溶胀现象, 故选择 95% 乙醇作为油性食品模拟物在  $60^\circ\text{C}$  中进行迁移试验。

由《GB 5009.156-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则》<sup>[26]</sup> 的要求, 选择迁移测试池对硅橡胶进行单面迁移试验。把烤盘 C3 剪成  $6.50\ \text{cm} \times 6.50\ \text{cm}$  大小, 将样品放置迁移测试池夹板中间, 安装迁移测试池, 并以铝箔作为空白迁移样。由于硅橡胶烤盘在迁移测试池内的接触面积为  $0.1256\ \text{dm}^2$ , 该接触面积对应硅橡胶烤盘的质量为 1.6317 g, 根据《GB 31060.1-2015》中认为食品接触材料及制品的接触面积与食品或食品模拟物体积之比为 6<sup>[25]</sup>, 故模拟液的体积为 21.00 mL。为使模拟液的初始温度更接近迁移时的温度, 将 95% 乙醇在  $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$  恒温水浴锅预热 3 h 后, 取 21.00 mL 95% 乙醇倒入迁移测试池中, 拧紧螺帽, 迅速将迁移测试池放置在  $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$  的电热鼓风干燥箱中。在迁移时间为 15、30、60、90、120、150、180、210 和 240 min 时 (每个时间段 3 个平行, 每个试样都是独立的), 趁热将迁移测试池中 95% 乙醇全部转移出来, 冷却至室温后, 混匀, 稀释后取 1 mL 模拟物过  $0.45\ \mu\text{m}$  有机滤膜后置于气质进样瓶中, 上 GC/MS 检测。

$$M = \frac{c \times n \times 21.00}{1.6317 \times C} \times 100 \quad \text{式(2)}$$

其中: M: 为 D4~D6 的迁移率 (%); C: 硅橡胶样品中 D4~D6 的初始含量 (mg/kg); c: 为 95% 乙醇食品模拟物中 D4~D6 的浓度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ); n: 为提取液稀释倍数; 21.00: 为食品模拟物的体积 (mL); 1.6317: 为硅橡胶烤盘面积为  $0.1256\ \text{dm}^2$  时的质量 (g)。

1.2.10 D4~D6 在 95% 乙醇中的标准曲线及精密度 分别称取 7.2886 mg 的 D4、7.2150 mg 的 D5 和 7.3638 mg 的 D6 于 10 mL 容量瓶中, 用 95% 乙醇定容, 分别配制成质量浓度为  $714.3\ \mu\text{g}/\text{mL}$  的 D4~D6 单标, 再从 D4~D6 单标中分别取 2.800 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用 95% 乙醇定容配制成  $200.0\ \mu\text{g}/\text{mL}$  的 D4~D6 混合标准储备液, 保藏于  $4^\circ\text{C}$  的冰箱中。通过 95% 乙醇稀释后, 配制成 0.5、1.0、3.0、7.0 和  $15.0\ \mu\text{g}/\text{mL}$  的 D4~D6 混标的标准曲线溶液。

以 95% 乙醇中 D4~D6 混标的三个不同质量浓度 0.5、3.0 和  $15.0\ \mu\text{g}/\text{mL}$  来检验仪器的精密度。

### 1.3 数据处理

使用 Origin 2018 作图, Minitab 17.0 进行统计学分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅橡胶产品的衰减全反射-傅里叶变换红外光谱分析

由 ATR-FTIR 法可以判断橡胶产品的材质。由图 1 可知,  $2962\ \text{cm}^{-1}$  是  $\text{CH}_3$  中 C-H 的对称振动吸收



峰,  $1260\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{CH}_3$  的不对称振动吸收峰,  $1008\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{O-Si-O}$  的对称振动吸收峰,  $788\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{Si-C}$  对称振动吸收峰<sup>[27]</sup>, 且 3 种类型的硅橡胶产品的红外谱图基本一致, 可确认这些产品均为硅橡胶产品。

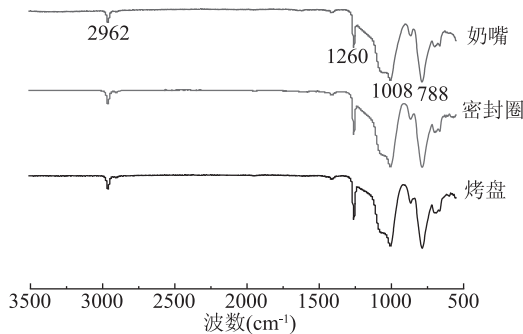


图1 硅橡胶产品的衰减全反射-傅里叶变换红外光谱图  
Fig.1 ATR-FTIR of silicone rubber products

## 2.2 提取溶剂的优化

根据提取溶剂的极性大小, 选择甲醇、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷、正己烷、正己烷/丙酮(1:1)、正己烷/乙酸乙酯(1:1)和正己烷/二氯甲烷(1:1)作为提取溶剂。由图 2 可知, 5 号溶剂(正己烷)对硅橡胶中 D4~D6 的提取能力最好, 其次是 3 号溶剂(乙酸乙酯)和 2 号溶剂(丙酮), 而 4 号溶剂(二氯甲烷)对硅橡胶中 D4~D6 的提取能力最弱。故选择 5 号溶剂(正己烷)作为硅橡胶中 D4~D6 的提取溶剂。

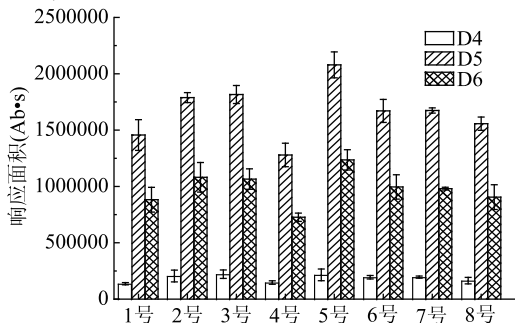


图2 溶剂对 D4~D6 的提取效果的影响  
Fig.2 Extraction effect of solvents on D4~D6

## 2.3 超声时间的优化

由图 3 可知, 超声提取时间为 15~30 min 时, D4~D6 的响应峰面积均随着提取时间的延长而增加; 提取时间为 30 min 时, D4~D6 的响应丰度均达到最大值, 具有极显著性差异 ( $P < 0.01$ ); 随后, D4~D6 的峰面积均随着时间的延长而呈下降趋势。长时间的提取可充分萃取出硅橡胶中的 D4~D6, 但是随着提取时间的过长, 溶出的部分会被硅橡胶再吸附, 造成损失<sup>[28]</sup>, 同时, 随着超声时间的延长, 超声

温度升高, 会加快 D4~D6 的分子运动, 进而导致部分硅氧烷挥发, 造成溶剂中 D4~D6 的损失, 进而导致 D4~D6 的提取效果降低。故试验选择超声提取时间为 30 min。

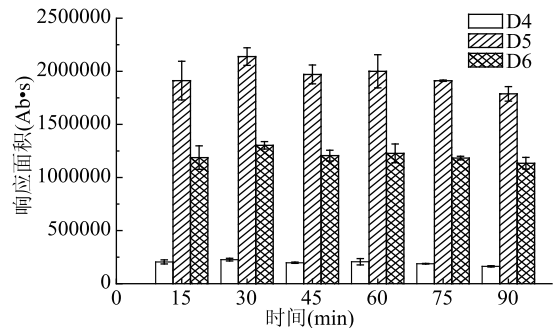


图3 超声时间对 D4~D6 的提取效果的影响  
Fig.3 Extraction effect of ultrasonic time on D4~D6

## 2.4 方法的验证

D4~D6 的质量浓度均在  $0.5\sim 20.0\text{ }\mu\text{g/mL}$  范围内与其峰面积呈线性关系, 线性回归方程曲线和相关系数, 以及方法的检出限和定量限见表 1。在加标回收试验中, D4~D6 的回收率为  $85.20\%\sim 98.12\%$ , 相对标准偏差 (RSD) 为  $2.17\%\sim 4.27\%$ , 这表明该方法对硅橡胶中 D4~D6 的定量具有较好的可信度。

## 2.5 迁移实验用硅橡胶样品的确定

本试验收集了 3 种不同类型的 9 个品牌食品接触用硅橡胶产品, 经 ATR-FTIR 确定其材质为硅橡胶, 通过上述优化的提取条件和检测方法对其 D4~D6 的含量进行测定。从表 2 看出, D4~D6 的检出率为 100%, 不同类型的硅橡胶中的 D4~D6 含量相差较大。奶嘴和高压锅密封圈中的 D4~D6 含量较低, 其 D4 的含量范围分别为  $53.27\sim 113.07$  和  $12.32\sim 101.81\text{ mg/kg}$ , 均值分别为  $82.71$  和  $68.38\text{ mg/kg}$ ; 其 D5 的含量范围分别为  $82.20\sim 146.87$  和  $23.11\sim 266.65\text{ mg/kg}$ , 均值分别为  $114.82$  和  $131.57\text{ mg/kg}$ ; 其 D6 的含量范围分别为  $53.57\sim 93.40$  和  $37.11\sim 259.46\text{ mg/kg}$ , 均值分别为  $71.74$  和  $134.65\text{ mg/kg}$ 。而烤盘类硅橡胶中 D4~D6 的含量较大, D4 的含量范围分别是  $91.51\sim 341.45\text{ mg/kg}$ , 均值是  $175.08\text{ mg/kg}$ ; D5 的含量范围是  $514.22\sim 1376.68\text{ mg/kg}$ , 均值是  $824.12\text{ mg/kg}$ ; D6 的含量范围是  $696.24\sim 1183.69\text{ mg/kg}$ , 均值是  $901.17\text{ mg/kg}$ 。相关研究<sup>[29]</sup>表明, 使用硅橡胶烘烤模具焙烤蛋糕时, 环硅氧烷会迁移到蛋糕中。由此可猜测, 烤盘类硅橡胶中高含量的 D4~D6 可能在焙烤蛋糕时, 更容易迁移至蛋糕中, 对人体健康存在一定的风险, 故选择高 D4~D6 含量的烤盘 C3 作为迁移样品。

表1 D4~D6 在正己烷中的线性参数、检出限及定量限

Table 1 Linear parameters, detection limit and quantitative limit of D4~D6 in n-hexane

硅氧烷	线性方程	决定系数 $R^2$	线性范围 ( $\mu\text{g/mL}$ )	检出限 ( $\text{ng/mL}$ )	定量限 ( $\text{ng/mL}$ )
D4	$y = 24986x + 12754$	0.9986	0.5~20.0	3.3	11.0
D5	$y = 9192.3x + 5039.6$	0.9984	0.5~20.0	8.0	26.9
D6	$y = 9183.7x + 11417$	0.9961	0.5~20.0	11.2	37.2

表2 不同类型和不同品牌硅橡胶中D4~D6的含量(n=3)

Table 2 Contents of D4~D6 in different types and brands of silicone rubber products(n=3)

硅橡胶产品	序号	D4 (mg/kg)	D5 (mg/kg)	D6 (mg/kg)
奶嘴	A1	53.27 ± 2.37	82.20 ± 3.11	68.24 ± 2.09
	A2	81.80 ± 3.87	115.40 ± 4.76	93.40 ± 5.70
	A3	113.07 ± 7.52	146.87 ± 7.54	53.57 ± 1.21
高压锅密封圈	B1	101.81 ± 8.07	266.65 ± 3.33	107.38 ± 3.44
	B2	91.00 ± 1.69	104.94 ± 2.25	259.46 ± 5.57
	B3	12.32 ± 0.79	23.11 ± 1.06	37.11 ± 1.23
烤盘	C1	91.51 ± 3.16	514.22 ± 29.71	696.24 ± 27.37
	C2	92.28 ± 2.59	581.46 ± 19.07	823.58 ± 29.81
	C3	341.45 ± 23.66	1376.68 ± 88.83	1183.69 ± 51.32

## 2.6 油性食品模拟物对D4~D6迁移的影响

硅氧烷的迁移取决于温度、食品中油脂含量、接触时间、食品接触材料硅橡胶中硅氧烷的含量、硅氧烷的分子量以及食品模拟物和接触材料硅橡胶之间硅氧烷的分配系数<sup>[30]</sup>。因D4~D6具有亲脂性<sup>[6]</sup>，且在预试验中发现烤盘C3中的D4~D6基本不向水性和酸性食品模拟物中发生迁移，故本文主要研究硅橡胶烤盘C3中D4~D6向油性食品模拟物95%乙醇的迁移状况。

在95%乙醇体系中，D4~D6在0.5~15.0 μg/mL质量浓度范围内线性良好，回归方程分别为： $y = 111532x - 34284$ 、 $y = 51318x - 15446$ 和 $y = 45341x - 14477$ ，相关系数均大于0.9963，扣除空白背景后，其检出限(信噪比为3)分别为5.5、11.8和15.8 ng/mL，定量限(信噪比为10)分别为18.5、39.4和52.6 ng/mL。其相对标准偏差(RSD)为1.54%~8.74%，表明该方法可有效检测95%乙醇中D4~D6的含量。

图4展示了硅橡胶烤盘C3中D4~D6在60℃的95%乙醇油性食品模拟物中的迁移行为，符合一般迁移规律。D4~D6在迁移时间为150 min实现了迁移平衡，迁移率分别为71.36%、57.03%和49.31%。这说明了硅橡胶烤盘中D4在60℃的95%乙醇中最易于迁出，D5次之，D6最小，这与它们的分子量大小有关。上述结果也表明了硅橡胶烤盘中D4~D6易向油性食品发生迁移。

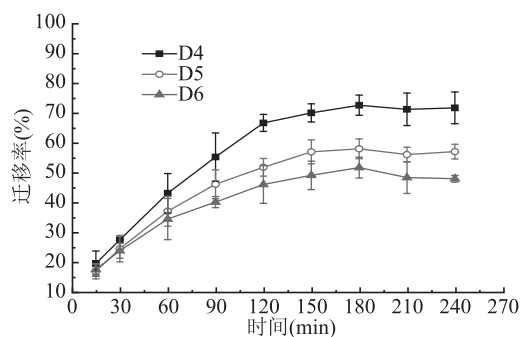


图4 硅橡胶烤盘中D4~D6在60℃的95%乙醇中的迁移率

Fig.4 The migration rate of D4~D6

from silicone rubber baking tray to 95% ethanol at 60℃

## 3 结论

本文通过衰减全反射-傅里叶变换红外光谱确

定样品是否为硅橡胶材质；采用溶剂提取-气质联用法，在优化提取溶剂为正己烷和超声提取时间为30 min下，建立对食品接触用硅橡胶中D4~D6含量的简便快速检测方法。采用本文建立的方法检测食品接触用硅橡胶产品，发现烤盘类硅橡胶中D4~D6的含量最高，其D4~D6的均值分别为175.08、824.12和901.17 mg/kg，可能对人体健康有隐患。通过迁移试验，发现硅橡胶烤盘中D4~D6在60℃油性食品模拟物95%乙醇中实现迁移平衡时，D4~D6的迁移率分别为71.36%、57.03%和49.31%。接下来将对烤盘类硅橡胶中的D4~D6在油性食品模拟物橄榄油和固体食品模拟物Tenax®中的迁移以及在真实食品加工过程中迁移作进一步研究。

## 参考文献

- [1] 郭兵, 麻景龙, 宋晓云, 等. 食品接触用硅橡胶的寿命及环硅氧烷和蒸发残渣检测研究进展[J]. 有机硅材料, 2016, 30(1): 75-81.
- [2] 侯锐, 黄越, 伍换, 等. 硅胶在食品接触材料的应用及安全风险[J]. 现代食品, 2015(23): 77-78.
- [3] Siddiqui W H, Stump D G, Plotzke K P, et al. A two-generation reproductive toxicity study of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in rats exposed by whole-body vapor inhalation [J]. Reproductive Toxicology, 2007, 23(2): 202-215.
- [4] Velicogna J, Ritchie E, Prince J, et al. Ecotoxicity of siloxane D5 in soil [J]. Chemosphere, 2012, 87(1): 77-83.
- [5] Kierkegaard A, Van Egmond R, McLachlan M S. Cyclic volatile methylsiloxane bioaccumulation in flounder and ragworm in the Humber Estuary [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(14): 5936-5942.
- [6] Gentry R, Franzen A, Van Landingham C, et al. A global human health risk assessment for octamethylcyclotetrasiloxane (D4) [J]. Toxicology letters, 2017, 279: 23-41.
- [7] 贺炳慧. 食品接触硅橡胶材料中环硅氧烷类物质在食品中的迁移规律研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2017.
- [8] Quinn A L, Regan J M, Tobin J M, et al. In vitro and in vivo evaluation of the estrogenic, androgenic, and progestagenic potential of two cyclic siloxanes [J]. Toxicological Sciences, 2006, 96(1): 145-153.
- [9] He B, Rhodes - Brower S, Miller M R, et al. Octamethylcyclotetrasiloxane exhibits estrogenic activity in mice

via ER $\alpha$  [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2003, 192 (3): 254-261.

[10] Dekant W, Klaunig J E. Toxicology of decamethylcyclotrisiloxane (D5) [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2016, 74: S67-S76.

[11] Klaunig J E, Dekant W, Plotzke K, et al. Biological relevance of decamethylcyclotrisiloxane (D5) induced rat uterine endometrial adenocarcinoma tumorigenesis: Mode of action and relevance to humans [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2016, 74: S44-S56.

[12] Warner N A, Evenset A, Christensen G, et al. Volatile siloxanes in the European Arctic: Assessment of sources and spatial distribution [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(19): 7705-7710.

[13] Farasani A, Darbre P D. Exposure to cyclic volatile methylsiloxanes (cVMS) causes anchorage-independent growth and reduction of BRCA1 in non-transformed human breast epithelial cells [J]. Journal of Applied Toxicology, 2017, 37(4): 454-461.

[14] Alaei M, Wang D G, Gouin T. Cyclic volatile methyl siloxanes in the environment [J]. Chemosphere, 2013, 93(5): 709-710.

[15] Feng Di, Zhang Xirong, Wang Wenjuan, et al. Development, validation and comparison of three detection methods for 9 volatile methylsiloxanes in food-contact silicone rubber products [J]. Polymer Testing, 2019, 73: 94-103.

[16] 封棣, 杨慧敏, 栗真真, 等. 吹扫捕集-气质联用法对婴幼儿橡胶奶嘴中挥发性潜在迁移物的高通量筛查 [J]. 中国食品学报, 2015(4): 164-174.

[17] 栗真真, 张喜荣, 戚冬雷, 等. 吹扫捕集-气质联用分析食品接触硅橡胶烘焙用品中的挥发性非目标物 [J]. 中国食品学报, 2018, 18(3): 235-243.

[18] Feng Di, Yang Huimin, Qi Donglei, et al. Extraction, confirmation, and screening of non-target compounds in silicone rubber teats by purge-and-trap and SPME combined with GC-MS [J]. Polymer Testing, 2016, 56: 91-98.

(上接第 239 页)

[6] 唐梅, 赵立春, 扈芷怡, 等. 青钱柳化学成分及药理作用研究进展 [J]. 国际药学研究杂志, 2017, 44(9): 851-859.

[7] 姚骏凯, 高学敏, 付璐, 等. 青钱柳叶对 2 型糖尿病大鼠糖脂代谢影响 [J]. 中华中医药杂志, 2018, 33(7): 3138-3142.

[8] Ma Y, Jiang C, Yao N, et al. Antihyperlipidemic effect of *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinskaja extract and inhibition of apolipoprotein B48 overproduction in hyperlipidemic mice [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2015, 166: 286-296.

[9] 石伟昌. 贵州黎平青钱柳茶开发存在的问题及对策 [J]. 贵州茶叶, 2016, 44(2): 21-23.

[10] 黄瑶, 高年芬, 谭俊呈, 等. 法制备青钱柳茶汤的工艺研究 [J]. 广西科技大学学报, 2016, 27(4): 116-121.

[11] 张黛, 张运雄, 李国民, 等. 杀青方法对青钱柳茶品质的影响研究 [J]. 热带作物学报, 2017, 38(10): 1969-1973.

[12] 郑凤锦, 方晓纯, 何雪梅, 等. 水提法对广西青钱柳茶中品质成分的影响 [J]. 食品工业, 2017, 38(11): 96-99.

[13] 于立志, 陈楚雨, 马春华, 等. 武夷岩茶果冻的研制及其

[19] 高建国, 贺炳慧, 张辉珍, 等. 食品接触硅橡胶中十二甲基环六硅氧烷的检测及不确定度分析 [J]. 食品科学, 2017, 38(4): 265-269.

[20] 杨建平, 袁琳嫣, 石鑾杰. 上海市流通市场中烘焙用硅橡胶制品中挥发性物质含量的调查 [J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(21): 7168-7171.

[21] 郑春翠, 赵凯, 赵涵红, 等. 食品接触用硅橡胶密封胶密封圈总迁移量迁移行为的研究 [J]. 食品工业, 2017(7): 191-193.

[22] Simoneau C, Vandeneede L, Valzacchi S. Identification and quantification of the migration of chemicals from plastic baby bottles used as substitutes for polycarbonate [J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2012, 29(3): 469-480.

[23] 贺晨, 梁洪涛, 卢鹤, 等. 索氏提取法——一种直观定量表征硅橡胶功能涂层交联度的新方法 [J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2017, 44(3): 52-57.

[24] 中华人民共和国卫生部. GB 4806.11-2016 食品安全国家标准 食品接触用橡胶材料及制品 [S]. 中国国家标准化管理委员会. 2016.

[25] 中华人民共和国卫生部. GB 31060.1-2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则 [S]. 中国国家标准化管理委员会. 2015.

[26] 中华人民共和国卫生部. GB 5009.156-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则 [S]. 中国国家标准化管理委员会. 2016.

[27] Chakraborty R. Performance of silicone rubber insulators under thermal and electrical stress [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2017, 53(3): 2446-2454.

[28] 郝玉红, 吴建军. 气相色谱-质谱法测定硅凝胶中两种硅氧烷 [J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(6): 818-820.

[29] 刘宜奇, 胡长鹰, 商贵芹, 等. 硅橡胶模具中三种环硅氧烷迁移到蛋糕中的检测方法及安全评估 [J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(18): 228-233.

[30] Zhang Kai, Wong J W, Begley T H, et al. Determination of siloxanes in silicone products and potential migration to milk, formula and liquid simulants [J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2012, 29(8): 1311-1321.

品质分析 [J]. 美食研究, 2019, 36(1): 67-72.

[14] 张恒, 郑俏然, 王韵雯. 红茶果冻的配方优化及香气成分分析 [J]. 农产品加工, 2017(7): 44-47, 50.

[15] 苗丁月, 郭子聪, 于基成. 菊粉花茶果冻质构特性与感官评价相关性研究 [J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(15): 3984-3991.

[16] 马竞, 康小健. 饮食时尚的变迁 [J]. 世界文化, 2014(11): 46-48.

[17] 曹燕妮, 茹慧敏, 尚旭岚, 等. 冲泡条件对青钱柳茶主要内含物浸出规律的影响 [J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2017(4): 19-24.

[18] 梁晓娟, 陈静, 张文哲, 等. 响应面法优化百合果冻配方 [J]. 食品工业科技, 2018, 39(1): 221-226, 234.

[19] 陈恒文, 田盼盼, 何轩辉, 等. 多指标综合评价法优化稳心汤提取工艺 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2018(20): 33-39.

[20] 黄元河, 李凡, 杨彩艳, 等. 响应面法优化青钱柳速溶茶的酶解工艺条件 [J]. 食品工业科技, 2017, 38(24): 172-175.