

食品流通与包装

## 食品接触用硅橡胶中危害物迁移的研究进展

刘宜奇<sup>1</sup>, 胡长鹰<sup>1</sup>, 商贵芹<sup>2</sup>, 姜欢<sup>2</sup>, 张泓<sup>3</sup>

(1.暨南大学 食品科学与工程系, 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)

**摘要:** **目的** 综述食品接触用硅橡胶制品中潜在危害物的迁移研究现状, 为相关法规的修订提供参考。

**方法** 介绍食品接触用硅橡胶中硅氧烷低聚物、N-亚硝胺类物质及金属元素向食品模拟物和真实食品的迁移研究进展, 并提出可减少硅橡胶制品中潜在危害物的建议。**结论** 食品接触用硅橡胶制品中的硅氧烷低聚物易向油性食品模拟物和高脂肪含量的食品发生迁移, 且分子量较小的硅氧烷低聚物更容易发生迁移; 硅橡胶奶嘴中的 N-亚硝胺类物质会向人工唾液中发生迁移; 硅橡胶制品中的金属会向酸性食品模拟物发生迁移。这些物质迁移到食品中会存在健康隐患, 故需要减少食品接触用硅橡胶制品中潜在危害物的含量, 并进一步完善相关法规。

**关键词:** 食品接触用硅橡胶; 迁移; 硅氧烷低聚物; N-亚硝胺类物质; 金属

中图分类号: TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)13-0048-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.13.007

## Advances on Migration of Hazardous Substances in Food Contact Silicone Rubber

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

**ABSTRACT:** The work aims to review the research status of the migration of potential hazardous substances in silicone rubber products for food contact to provide references for the revision of relevant regulations. The research progress of the migration of siloxane oligomers, N-nitrosamines and metal elements from food contact silicone rubber products to food simulants and real food were introduced, and the suggestions for reducing the potential hazardous substances in silicone rubber products were put forward. The siloxane oligomers in silicone rubber products for food contact tend to migrate to oil food simulants and high-fat food, and the siloxane oligomers with low molecular weight are more likely to migrate. N-nitrosamines in silicone rubber pacifiers migrate to artificial saliva, and metals in silicone rubber products migrate to acid food simulants. The migration of these substances into food may pose health risks. Therefore, the content of potential hazardous substances in silicone rubber products for food contact needs to be reduced and relevant regulations need to be further improved.

**KEY WORDS:** food contact silicone rubber; migration; siloxane oligomers; N-nitrosamines; metal

收稿日期: 2019-12-10

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)

作者简介: 刘宜奇(1993—), 男, 暨南大学硕士生, 主攻食品包装安全。

通信作者: 胡长鹰(1968—), 女, 博士, 暨南大学教授, 主要研究方向为食品包装技术与安全、功能食品。

在过去的 10 年中，食品接触用硅橡胶已经取得了显著的市场份额，被广泛应用于家庭和商业食品生产领域。硅橡胶制品具有表面不粘、形态灵活、质量轻以及毒性低（一般情况下）等优点<sup>[1]</sup>，故多用于直接接触食品的材料中，如高压锅密封圈、烤盘、蛋糕模具、蒸垫以及婴儿奶嘴等。硅橡胶是由低分子环硅氧烷开环聚合形成的高摩尔质量聚硅氧烷<sup>[2]</sup>，需要加入补强剂、结构控制剂和硫化剂等来提高硅橡胶的耐热性和力学性能<sup>[3]</sup>。与金属模具相比，烘焙蛋糕时硅橡胶模具更容易脱模。当硅橡胶模具与脂肪或油性食品接触时，硅橡胶模具中某些物质可能具有很高的迁移率<sup>[4]</sup>。硅橡胶制品一般在高温、高压和微波等恶劣工况下使用时，硅橡胶制品中的某些潜在危害物更容易向食品发生迁移，进而对人体造成潜在的健康隐患。

目前，国内食品接触用硅橡胶法规参照的是 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>[5]</sup>，该法规适用于食品接触用天然橡胶、合成橡胶和硅橡胶，由于这 3 种橡胶的生产原料和使用状况均不同，故迁移测试条件和特定迁移物的限量应需进行细分。全球最大的硅橡胶消费市场是中国<sup>[6]</sup>，故我国相关的法规应更严格、更全面。文中拟重点对硅橡胶制品中硅氧烷低聚物、N-亚硝胺类物质及金属元素向食品模拟物和真实食品的迁移状况进行综述，并对研究现状进行简要总结，为国内食品接触用硅橡胶法律法规的修订提供参考，并为硅橡胶制品中潜在危害物的减少提出建议。

## 1 硅氧烷低聚物向食品模拟物的迁移

硅氧烷低聚物是硅橡胶制品中常被检出的物质，易向油性食品模拟物迁移。甲基硅氧烷是硅橡胶制品的主要原料或中间体<sup>[7]</sup>，在制备硅橡胶制品的过程中，部分甲基硅氧烷单体反应不完全，生成的硅氧烷低聚物会残留在硅橡胶制品中。封棣等<sup>[8]</sup>利用固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术对 12 种婴幼儿食品接触硅橡胶制品中的挥发性及半挥发性潜在迁移物进行了定性分析，提出了 32 种需要重点关注的化合物，包括硅氧烷类、芳香烃类、烷烃类、醛类、酯类及酚类等。Feng 等<sup>[9]</sup>发现在 2017—2018 年间，中国 28 种硅橡胶奶嘴中 9 种挥发性硅氧烷的含量为 17.97 ~ 645.27 mg/kg，28 种硅橡胶烘焙模具中 9 种挥发性硅氧烷的含量为 5.80 ~ 1453.82 mg/kg。这表明硅橡胶制品中硅氧烷类物质含量较多，由于这些硅氧烷低聚物可能具有致癌性和生物富集毒性<sup>[10-12]</sup>，在使用时会向食品发生迁移，因此存在一定的健康隐患。在研究其迁移状况时，常选择相对应的食品模拟物来代替真实食品。

硅胶奶嘴在温度为 40 °C 的蒸馏水、3%（体积分数）乙酸和 50%（体积分数）乙醇中迁移 24 h 后，张喜荣等<sup>[13]</sup>利用扫描集-气相色谱质谱法测定了 9 种挥发性甲基硅氧烷的迁移量，9 种挥发性甲基硅氧烷均被检出，且在 50%（体积分数）乙醇中的迁移量最高。麻景龙等<sup>[14]</sup>选择水、4%（体积分数）乙酸和正己烷作为食品模拟液，考察了硅橡胶蒸篦在温度为 20 °C 的食品模拟液中的迁移状况，发现硅氧烷低聚物在水和 4%（体积分数）乙酸中不发生迁移，在油性食品模拟物正己烷中会发生迁移，且在 4 h 后，硅橡胶蒸篦中分子量较低的甲基环硅氧烷全部迁出，这表明硅橡胶蒸篦在油性环境下使用时存在安全隐患，也说明硅氧烷低聚物具有亲脂性<sup>[15]</sup>。

郑春翠等<sup>[16]</sup>发现硅橡胶密封垫圈中低聚物单体虽然在水、4%（体积分数）乙酸和 65%（体积分数）乙醇中的迁移能力相当，但在油性食品模拟物正己烷中的迁移能力最强，且随着硅橡胶密封垫圈重复迁移次数的增加，其迁移量会减少。在同一企业的 5 种硅橡胶密封垫圈样品中，低聚物的迁移量不一样，这表明厂家生产同一类产品时的配方、工艺和原料不完全相同，因此硅橡胶制品的质量差异较大。

Helling 等<sup>[4]</sup>采用核磁共振（<sup>1</sup>H-NMR）、反相高效液相-串联紫外检测器/蒸发光散射检测器色谱法（RP-HPLC-UV/ELSD）、气相色谱法（GC）等技术对 37 个不同的硅橡胶烘焙模具进行了潜在迁移物质的表征，发现所有硅橡胶模具中均有环状硅氧烷，35% 的样品中具有线性的、部分羟基封端的硅氧烷，除硅氧烷外，没有检测到其他物质，这意味着迁移物主要由有机聚硅氧烷组成。Helling 等<sup>[4]</sup>通过 <sup>1</sup>H-NMR 建立了硅氧烷低聚物的定量分析方法，发现当硅橡胶模具在温度为 175 °C 的橄榄油中单面迁移 25 min 时，硅氧烷低聚物迁移量约为 370 mg/kg；在温度为 60 °C 的异辛烷中全浸泡双面迁移 25 min 时，低聚物硅氧烷迁移量约为 1960 mg/kg；在温度为 60 °C 的 95%（体积分数）乙醇单面迁移 25 min 时，低聚物硅氧烷迁移量约为 340 mg/kg；在温度为 175 °C 的聚苯醚（MPPO）下单面迁移 25 min 时，低聚物硅氧烷迁移量约为 130 mg/kg。进行 3 次重复迁移后，有机聚硅氧烷在橄榄油、异辛烷、MPPO 和 95%（体积分数）乙醇中的迁移量均下降，分别下降约 78.4%，93.9%，53.8% 和 35.3%。这表明橡胶烘焙模具中硅氧烷低聚物最容易向异辛烷溶液发生迁移，不易在固体食品模拟物 MPPO 中迁移。同时增加重复迁移试验次数，硅氧烷低聚物的迁移量会降低，且在异辛烷和橄榄油体系中表现最为明显。

Meuwly 等<sup>[17]</sup>发现 6 种硅橡胶烘焙模具中的硅氧烷低聚物在 175, 220, 260 °C 下向 MPPO 迁移 1 h 时的迁移量分别为 22.5 ~ 49.2, 37.7 ~ 48.1, 37.7 ~ 50.5 mg/dm<sup>2</sup>，

其平均值分别为 31.6, 39.8, 43.6 mg/dm<sup>2</sup>; 迁移温度从 175 °C 升至 260 °C 时, 从硅橡胶焙烤模具迁移到 MPPO 中的迁移物在 GC/MS 中的最大响应峰发生改变, 响应最大迁移物的—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—O—基团聚合度从  $n=14 \sim 16$  增加到  $n=19 \sim 21$ 。线性聚二甲硅氧烷低聚物占总迁出硅氧烷低聚物的比值从 39.7% 下降至 10.3%, 这表明在 175 ~ 260 °C 内, 随着迁移温度的增加, 硅氧烷低聚物的迁移量与高聚合度硅氧烷低聚物的含量比值增加, 可通过高温加热来降低硅橡胶焙烤模具中硅氧烷低聚物的含量。分子量大于 1000 u 的化合物通常具有低毒性, 是因为其通常不能进入新陈代谢。在 175 °C 下迁移 1 h 后, 低于 1000 u 的硅氧烷低聚物质量占总迁出的硅氧烷低聚物质量的 21.9% ~ 68.1%; 在 220 °C 下迁移时, 低于 1000 u 的硅氧烷低聚物占总迁出硅氧烷低聚物的 1.7% ~ 14.2%, 在 260 °C 下迁移时, 迁出硅氧烷低聚物的分子量均大于 1000 u。这表明在高温下, 硅橡胶中分子量较大的低聚物容易迁出, 分子量较低的低聚物不易被 MPPO 吸附。硅橡胶模具在高温下可将分子量较小的硅氧烷低聚物释放出来, 因此, 对硅橡胶模具进行适当回火可减少硅橡胶模具中硅氧烷低聚物的含量, 进而减小其向食品的迁移量。

## 2 硅氧烷低聚物向真实食品中的迁移

使用硅橡胶模具焙烤蛋糕时, 蛋糕由液体逐渐向固体发生转变, 同时蛋糕各位置的温度也存在差异。Meuwly 等<sup>[18]</sup>在 175 °C 下焙烤蛋糕 40 min 时, 发现硅橡胶焙烤模具在 10 min 时温度可达 175 °C, 蛋糕中部的温度在 25 min 时达到 100 °C, 且后续焙烤中温度基本维持在 100 °C; 蛋糕与模具接触面的温度在 40 min 内一直增加至 130 °C; 固体食品模拟物 MPPO 则在 40 min 内增加到 175 °C。表明像蛋糕这样含有一定水分的食物基质, 在温度方面没有表现出与食物模拟物相同的行为, 食物与模具的接触状态是影响硅氧烷低聚物迁移至食品的一个因素。在糕点烘烤过程中, 食物可从糊状转变为多孔的固态食品, 这表明糕点在烘烤过程中, 食品的形态会发生改变, 且食品的成分较为复杂, 这也需要进一步研究硅橡胶模具中硅氧烷低聚物向真实食品的迁移状况。

使用硅橡胶模具焙烤糕点时, 硅橡胶模具中的硅氧烷低聚物会迁移到食品中。Gross<sup>[19]</sup>通过 DART-FT-ICR-MS 技术发现了由硅橡胶模具烘烤的小松饼的表面存在聚二甲硅氧烷低聚物, 这表明当使用硅橡胶模具焙烤食品时, 硅橡胶烘焙模具会释放聚二甲硅氧烷低聚物到烘焙食品中。Meuwly 等<sup>[18]</sup>在 10 种不同硅橡胶焙烤模具中 (温度为 175 °C) 焙烤脂肪质量分数为 26.6% 的蛋糕 40 min,

发现焙烤蛋糕中硅氧烷低聚物的含量是 1.65 ~ 46.30 mg/kg。

硅氧烷低聚物迁移到焙烤食品中的含量与焙烤食品种类、焙烤食品脂肪含量和焙烤次数有关。Helling 等<sup>[4]</sup>使用硅橡胶模具在 175 °C 下对 2 种脂肪含量的奶油蛋糕焙烤 40 min 后, 发现脂肪质量分数为 21% 的奶油蛋糕中硅氧烷低聚物总含量约为 10 mg/kg, 脂肪质量分数为 30% 的奶油蛋糕中硅氧烷低聚物总含量约为 20 mg/kg, 这表明高脂肪含量有利于硅橡胶中硅氧烷低聚物向蛋糕中发生迁移。Helling 等<sup>[1]</sup>在温度为 175 °C 的烤箱中使用硅橡胶焙烤模具焙烤脂肪质量分数为 21% 的奶油蛋糕和脂肪质量分数为 17% 的肉糜卷 40 min 后, 发现使用未处理的硅橡胶焙烤模具焙烤的奶油蛋糕中硅氧烷低聚物总含量为 93 mg/kg, 肉糜卷中硅氧烷低聚物的总含量为 281 mg/kg; 使用回火后的硅橡胶焙烤模具焙烤的奶油蛋糕中硅氧烷低聚物总含量为 13 mg/kg, 肉糜卷中硅氧烷低聚物的总含量为 33 mg/kg。这验证了硅橡胶模具经适当回火后, 可减少硅橡胶模具中硅氧烷低聚物的含量, 进而降低其向食品的迁移量。Helling 等<sup>[1]</sup>分离了肉糜卷中的液体油脂和肉, 发现液体油脂中硅氧烷低聚物的含量为 1330 mg/kg, 是肉中硅氧烷低聚物含量的 32 倍。这进一步验证了硅氧烷低聚物的亲脂性, 易向脂肪或油性物质发生迁移。相关研究<sup>[18]</sup>也表明焙烤食品中硅氧烷低聚物的含量与焙烤食品的脂肪含量呈正相关关系, 以 220 °C 的温度焙烤披萨 30 min 后, 脂肪质量分数分别为 0%, 4% 和 15% 的披萨中硅氧烷低聚物总含量分别为 0.25, 3.42, 11.87 mg/kg。在重复焙烤奶油蛋糕时, 奶油蛋糕中硅氧烷低聚物的含量会下降<sup>[1,4,20]</sup>, 这表明随着焙烤次数的增加, 迁移到食品中的硅氧烷低聚物含量会降低。

在使用硅橡胶模具焙烤食品时, 硅橡胶中的硅氧烷低聚物会在空气中发生扩散, 也会向食品发生迁移。此外, 食品中硅氧烷低聚物的含量不仅与硅橡胶模具的距离有关, 而且与硅氧烷低聚物的分子量有关。Fromme 等<sup>[20]</sup>使用硅橡胶模具在 200 °C 的电炉中焙烤蛋糕 45 min 时, 发现空气中分子量较小的硅氧烷低聚物 (D3—D9) 含量达 1326.4 μg/m<sup>3</sup>; 焙烤结束时空气中 D3—D9 的含量达 2112.7 μg/m<sup>3</sup>; 焙烤结束 80 min 后, 空气中 D3—D9 的含量为 1080.8 μg/m<sup>3</sup>; 蛋糕 (与模具接触的部分) 中硅氧烷低聚物的含量为 68.5 mg/kg, 内部蛋糕的硅氧烷低聚物含量仅为 2.9 mg/kg。这表明在焙烤时, 硅橡胶模具中分子量较低的硅氧烷低聚物会释放到焙烤环境中。蛋糕中的硅氧烷低聚物含量不均匀, 这是由于硅橡胶模具中硅氧烷低聚物在焙烤时先迁移到蛋糕的接触面, 在蛋糕的接触面富集, 随后向蛋糕内部发生迁移, 因此在焙烤

结束后,蛋糕接触面中的硅氧烷低聚物含量高于蛋糕内部。也有研究<sup>[21]</sup>表明,硅橡胶焙烤模具底部蛋糕中硅氧烷的含量更多。Fromme 等<sup>[20]</sup>在重复焙烤蛋糕 4 次后发现,分子量小的 D3—D6 随着焙烤次数的增加,其迁移量会降低,D3—D6 的总迁移量最大为 3.51 mg/kg;硅氧烷低聚物 D7 和 D8 的最大迁移量出现在第 2 次焙烤时,分别为 13.49 mg/kg 和 14.63 mg/kg;分子量较大的硅氧烷低聚物 D9—D21 的迁移量则是在第 3 次焙烤时达到最大,为 64.65 mg/kg。这是由于分子量较小的硅氧烷低聚物易迁出,而分子量较大的硅氧烷低聚物则需要高温下,且在较长的时间后才能实现最大迁出量。

目前,国内外关于食品接触材料硅橡胶的安全性评价较少。刘宜奇等<sup>[21]</sup>根据 2010—2012 年中国城乡居民的人均日消耗糕点量计算了由硅橡胶模具焙烤的蛋糕中 3 种环硅氧烷的估计日均摄入量(EDI),发现 3 种环硅氧烷的 EDI 值均低于毒理学关注阈值(TTC)评估阈值,由于硅氧烷低聚物的种类众多,因此其安全性不可忽视。有学者<sup>[22]</sup>提出,针对特定的毒理学终点进行研究的体外生物测定法可应用于食品接触材料的安全性评价,可推进通用、快速、有效的食品接触材料安全性评估生物测定方法体系的建立。

### 3 N-亚硝胺及其前体物向人工唾液中的迁移

N-亚硝胺是含有—N—N=O 官能团结构的强致癌化合物总称<sup>[23]</sup>,可存在于硅橡胶制品中<sup>[24]</sup>。硅橡胶在硫化过程中,硅橡胶中的仲胺会在亚硝酸盐的作用下转化为对应的 N-亚硝胺,也可以与水溶液中亚硝酸根离子作用生成 N-亚硝胺<sup>[25]</sup>,N-亚硝化物质是指在一定条件下能够转化为 N-亚硝胺的物质。人群的流行病学调查表明,N-亚硝胺可通过皮肤、呼吸道和消化道进入人体,某些 N-亚硝胺可与生物大分子(如 DNA)以共价键结合的形式形成加合物,改变 DNA 的性质,从而引发癌症<sup>[26]</sup>。人类的某些癌症,如胃癌、食道癌、肝癌、结肠癌等可能与 N-亚硝胺有关<sup>[27]</sup>。鉴于 N-亚硝胺的危害,欧盟指令 93/11/EEC 将橡胶奶嘴和安抚剂的 N-亚硝胺总迁移量限制在 10 μg/kg 或以下,N-亚硝基物质总迁移量限制在 100 μg/kg 以下<sup>[28]</sup>,美国测试与材料协会(ASTM) F1313-90 允许每种化合物的 N-亚硝胺含量不超过 10 μg/kg,总含量不超过 20 μg/kg<sup>[29]</sup>。GB/T 24153—2009<sup>[30]</sup>给出了橡胶及弹性体材料中 N-亚硝胺的检测方法,但并未提出限量要求。

国内硅橡胶制品中 N-亚硝胺及其前体物的检出率较高。硅橡胶在生产时由于加入了不同基团的硫化

促进剂,导致硅橡胶制品中含有不同种类的亚硝胺<sup>[31]</sup>。栗真真等<sup>[32]</sup>利用吹扫捕集-气质联用技术对 9 种硅橡胶裱花袋进行了定性分析,发现 N-亚硝胺的前体物质 N-甲基苯胺的检出率为 77.78%。戚冬雷等<sup>[33]</sup>通过超声辅助溶剂萃取-气相色谱-串联质谱对 29 种奶嘴和 27 种模具中 N-亚硝胺的前体物质 N-甲基苯胺和 N,N-二甲基苯胺进行了分析,发现其检出率为 100%,97.8%的样品超出欧盟对 N-亚硝胺总迁移量的限制要求。黄理纳等<sup>[24]</sup>通过高效液相色谱-大气压化学电离-串联质谱法对与口接触的 104 个批次的市场玩具及儿童用品进行了迁移量测定,包括橡胶和硅胶奶嘴、气球以及其他橡胶制品,发现 92.6%的样品迁移出了 N-亚硝胺及其前体物。李丕等<sup>[23]</sup>采用固相萃取-气相色谱-串联质谱法同时测定了婴儿奶嘴中 15 种 N-亚硝胺及其前体物向人工唾液的迁移量,发现 40%的婴儿奶嘴样品有 N-亚硝胺迁出,迁移量为 0.0499 ~ 0.1260 mg/kg,20%的婴儿奶嘴样品有 N-亚硝胺前体物迁出,迁移量为 0.0264 ~ 0.0300 mg/kg。杨荣静等<sup>[34]</sup>通过固相萃取-气相色谱-质谱联用法对 5 种婴儿奶嘴中 11 种 N-亚硝胺及其前体物向人工唾液的迁出量进行了分析,发现 3 种婴儿奶嘴迁移了 N-亚硝胺,其中 N-亚硝基二乙胺的迁出量为 0.367 ~ 0.962 mg/kg,N-亚硝基二丁胺的迁出量为 0.172 ~ 0.717 mg/kg。侯晓东等<sup>[35]</sup>通过气相色谱-质谱联用法测定了 20 个批次的食品接触橡胶制品中 13 种 N-亚硝胺及其前体物向人工唾液的迁移量,发现 25%的样品检出了 N-亚硝胺及其前体物,其迁移量为 0.014 ~ 0.074 mg/kg。陈德文等<sup>[36]</sup>通过对国内外 21 个品牌的奶嘴样品进行了在人工唾液中的迁移实验,发现 76.2%的奶嘴样品含有 N-亚硝胺类物质,迁移出的亚硝胺总含量为 0.04 ~ 0.68 μg/kg,其中 N-亚硝基-N-甲基苯胺的迁出量最大,且检出率最高为 71.4%。

Bouma 等<sup>[37]</sup>对荷兰零售市场中 17 种硅橡胶婴儿奶嘴和安抚奶嘴中 N-亚硝胺及其前体物质的迁移进行了研究,发现奶嘴和安抚奶嘴迁出的 N-亚硝胺和亚硝基胺物质的含量远低于 0.01 mg/kg 和 0.1 mg/kg 的限值。

Park 等<sup>[38]</sup>采用液相色谱-串联质谱法分析了韩国 30 种婴儿奶嘴和 45 种硅橡胶厨房用具中 N-亚硝胺和 N-亚硝基物质向人工唾液的迁移情况,发现亚硝基二甲胺、N-亚硝基哌啶和 N-硝基吗啡在婴儿奶嘴中的迁出量均小于 3.67 μg/kg,亚硝基二甲胺和 N-硝基吗啡在 45 种橡胶厨房用具中的迁出量均小于 1.72 μg/kg,婴儿奶嘴样品中 N-亚硝基物质的迁出量均小于 42.16 μg/kg,橡胶厨房用具则未检出 N-亚硝基物质。N-亚硝胺及其前体物的检出率较高,虽然仅很少的硅橡胶制品中 N-亚硝胺及其前体物的迁移量超过了相关法规,但也不能因此而忽视其安全性。

## 4 金属元素的迁移

一些金属单质和金属化合物的添加,不仅可提高硅橡胶制品的热稳定性能、力学性能和一些特殊功能,还可赋予硅橡胶制品特有的颜色。为了提高性能、改善外观,金属单质和金属氧化物常被单一或复合添加于硅橡胶制品,以期被消费者认可。

改性后的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在硅橡胶中的分散性较好,可以提高硅橡胶的耐热性<sup>[39]</sup>。李陈等<sup>[40]</sup>也发现  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$  均能显著提高硅橡胶的耐热性能。陆杰等<sup>[41]</sup>通过增加铂催化剂用量来提高硅橡胶合成的反应速率,催化剂质量分数在 0.2%~1%之间增加时,力学性能得到显著提高。微米铜的添加可调整硅橡胶复合材料的力学性能<sup>[42]</sup>。在硅橡胶制备过程中,添加一些金属单质或纳米金属氧化物可赋予硅橡胶某种特殊功能,如纳米二氧化钛作为光催化剂添加到硅橡胶中时<sup>[43]</sup>,并在硅橡胶基体上制备银抗菌涂层,可有效减少细菌滋生,赋予基体优异的抗菌性能<sup>[44]</sup>。Chen 等<sup>[45]</sup>比较了纳米级和非纳米级氧化铁、氧化铝和二氧化钛的添加对硅橡胶性能的影响,发现添加的金属氧化物粒径越小,硅橡胶增强效果越好。

目前,硫酸钡、氧化锌、二氧化钛、三氧化二铁和氧化铁等金属化合物可作为染料被允许添加到硅橡胶制品中<sup>[46]</sup>,同时市场中一些硅橡胶制品也使用了非 GB 9685—2016《食品安全国家标准 食用接触材料及制品用添加剂使用标准》<sup>[46]</sup>列出的金属染料,如钛铬棕、铜铬黑等金属。这些染料丰富了硅橡胶制品的种类,让人们有了更多的选择。多样金属染料的使用、硅橡胶制品的老化<sup>[47]</sup>以及硅橡胶制品中纳米级金属材料的使用<sup>[48]</sup>,这些都可能会引发新的食品接触材料安全问题,故而橡胶制品中金属元素的安全性和迁移机理需要进一步深入研究,如金属元素向食品的迁移能力,迁移至食品金属元素存在的状态以及迁移至食品中的金属元素对人体健康的安全阈值。

目前重金属的检测方法主要有高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)、氢化物发生原子荧光光谱法(HG-AFS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)和扇形磁场电感耦合等离子质谱法(ICP-SFMS)等<sup>[49]</sup>。在中国,为了规范含金属元素添加剂的使用,故在 GB 9685—2016 的附录 C 中对这 7 种金属元素(钡、钴、铜、铁、锂、锰、锌)的迁移限量进行了特别限制规定<sup>[46]</sup>。

潘心红等<sup>[50]</sup>通过智能化自动测汞仪测定了 6 种奶嘴中的汞含量,发现汞含量为 3.35~5.33  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。杨映华等<sup>[51]</sup>利用石墨炉原子吸收光谱法测定了橡胶奶嘴在乙酸模拟液(温度为 60  $^{\circ}\text{C}$ , 体积分数为 4%)

中迁移 2 h 后的铅含量,4 种橡胶奶嘴中均检出铅。孙衍等<sup>[52]</sup>利用电感耦合等离子体质谱法对 20 批次食品接触用硅橡胶制品中的 8 种金属元素(钡、锂、铜、铁、钴、锰、锌和铝)向 3% (体积分数)乙酸中的迁移量进行了测试,发现 7 种金属元素(钡、锂、铜、铁、锰、锌和铝)均有检出,且随着迁移次数的增加,迁移量逐渐降低。

## 5 结语

在人们日常生活中,食品接触用硅橡胶虽然被广泛应用,但其潜在的安全问题不可忽视。硅橡胶中硅氧烷低聚物、N-亚硝胺类物质及金属元素会向食品模拟物或食品中发生迁移,硅氧烷低聚物在食品模拟物或食品中的迁移量最大,需进一步采取措施以减少其在食品中的迁移量,进而降低健康风险。为降低焙烤食品中硅氧烷低聚物的健康风险,可将模具适当回火以挥发硅氧烷低聚物,且在初次使用硅橡胶模具焙烤时,应丢弃焙烤食品。同时,硅橡胶制品中的潜在危害物在不同使用工况下(高温、微波、高压和冷冻等)向食品模拟物和真实食品中的迁移需要进一步深入研究,以逐步完善相关法律法规。

### 参考文献:

- HELLING R, KUTSCHBACH K, JOACHIM SIMAT T. Migration Behaviour of Silicone Moulds in Contact with Different Foodstuffs[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2010, 27(3): 396—405.
- 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.  
GUO Bing, MA Jing-long, SONG Xiao-yun, et al. Storage Life of Silicone Rubber for Food Contacted and Research on Cyclic Siloxane and Evaporated Residues Test[J]. Silicone Material, 2016, 30(1): 75—81.
- 程少辉. 食品级高温硫化硅橡胶的制备及性能研究[D]. 广州: 仲恺农业工程学院, 2013: 10.  
CHENG Shao-hui. Preparation and Properties of High Temperature Vulcanized Silicone Rubber of Food Grade[D]. Guangzhou: Zhongkai College of Agricultural Engineering, 2013: 10.
- HELLING R, MIETH A, ALTMANN S, et al. Determination of the Overall Migration from Silicone Baking Moulds into Simulants and Food Using  $^1\text{H-NMR}$  Techniques[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2009, 26(3): 395—407.
- 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].  
GB 4806.11—2016, National Standard for Food Safety Rubber Materials and Products Used in Contact with

- Foodstuffs[S].
- [6] MOJSIEWICZ-PIENKOWSKA K, KRENCZKOWSKA D. Evolution of Consciousness of Exposure to Siloxanes-review of Publications[J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 204—217.
- [7] 封棣, 张喜荣, 戚冬雷. 甲基硅氧烷对人体暴露途径的研究进展[J]. *环境化学*, 2018, 37(5): 1022—1036. FENG Di, ZHANG Xi-rong, QI Dong-lei. Human Exposure Pathways of Methylsiloxanes: a Review of Recent Studies[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(5): 1022—1036.
- [8] 封棣, 戚冬雷, 殷宇婷, 等. 12 种婴幼儿食品接触热塑性弹性体制品中潜在迁移物的分析[J]. *食品科学*, 2017, 38(8): 225—230. FENG Di, QI Dong-lei, YIN Yu-ting, et al. Analysis of Potential Migrants in Twelve Infant Food Contact Thermoplastic Elastomer Products[J]. *Food Science*, 2017, 38(8): 225—230.
- [9] FENG D, ZHANG X, WANG W, 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 侯锐, 黄越, 伍换, 等. 硅胶在食品接触材料的应用及安全风险分析[J]. *现代食品*, 2015(23): 77—78. HOU Rui, HUANG Yue, WU Huan, et al. The Application of Silicone in Food Contact Materials and Safety Risk Analysis[J]. *Modern Food*. 2015(23): 77—78.
- [13] 张喜荣, 王文娟, 戚冬雷, 等. P&T-GC-MS 法对食品接触硅胶奶嘴中 VMSs 的模拟迁移研究[J]. *包装工程*, 2018, 39(15): 21—27. ZHANG Xi-rong, WANG Wen-juan, QI Dong-lei, et al. Simulated Migration of VMSs in Food-contact Silicone Teats by Method of P&T-GC-MS[J]. *Packaging Engineering*, 2018, 39(15): 21—27.
- [14] 麻景龙, 陶强, 吴丹琦, 等. 气相色谱-质谱联用法研究硅橡胶中甲基环硅氧烷向食品模拟液的迁移[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(5): 2014—2019. MA Jing-long, TAO Qiang, WU Dan-qi, et al. Migration Characteristics of Dimethylcyclodisiloxane in Silicone Rubber into Food Simulants by Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2016, 7(5): 2014—2019.
- [15] GENTRY R, FRANZEN A, VAN L C, et al. A Global Human Health Risk Assessment for Octamethylcyclotetrasiloxane (D4)[J]. *Toxicology Letters*, 2017, 279: 23—41.
- [16] 郑春翠, 赵凯, 赵涵红, 等. 食品接触用硅橡胶密封垫圈总迁移量迁移行为的研究[J]. *食品工业*, 2017, 38(7): 191—193. ZHENG Chun-cui, ZHAO Kai, ZHAO Han-hong, et al. Migration Patterns of Overall Migration from Silicone Rubber Seals Contacting with Foodstuffs[J]. *The Food Industry*, 2017, 38(7): 191—193.
- [17] MEUWLY R, BRUNNER K, FRAGNIÈRE C, et al. Heat Stability and Migration from Silicone Baking Moulds[J]. *Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, 2005, 5(96): 281—297.
- [18] MEUWLY R, SAGER F, BRUNNER K, et al. Migration of Siloxane Oligomers in Foodstuffs from Silicone Baking Moulds[J]. *Deutsche Lebensmittel-rundschau*, 2007, 12(103): 561—568.
- [19] GROSS J H. Polydimethylsiloxane Extraction from Silicone Rubber into Baked Goods Detected by Direct Analysis in Real-time Mass Spectrometry[J]. *European Journal of Mass Spectrometry*, 2015, 21(3): 313—319.
- [20] FROMME H, WITTE M, FEMBACHER L, et al. Siloxane in Baking Moulds, Emission to Indoor Air and Migration to Food During Baking with an Electric Oven[J]. *Environment International*, 2019, 126: 145—152.
- [21] 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(18): 228—233. LIU Yi-qi, HU Chang-ying, SHANG Gui-qin, et al. Detection Method and Safety Evaluation of Three Kinds of Cyclosiloxanes in Cake Trans-migrated from Silicone Rubber Mold[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019(18): 228—233.
- [22] 王文娟, 蔡小芳, 唐洁, 等. 体外生物测定法在食品接触材料安全性评价中的应用研究进展[J]. *食品科学*, 2019, 40(15): 277—284. WANG Wen-juan, CAI Xiao-fang, TANG Jie, et al. Application of in Vitro Bioassays in Safety Evaluation of Food Contact Materials: a Review[J]. *Food Science*, 2019, 40(15): 277—284.
- [23] 李丕, 白桦, 李海玉, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定乳胶儿童用品中 15 种 N-亚硝胺及其前体物的迁移量[J]. *色谱*, 2013, 32(1): 81—88. LI Pi, BAI Hua, LI Hai-yu, et al. Determination of Migration of 15 N-nitrosamines and N-nitrosatable Substances from Children's Latex Articles by Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry Using Solid Phase Extraction[J]. *Journal of Chromatography*, 2013, 32(1): 81—88.
- [24] 黄理纳, 李函珂, 蚁乐洲, 等. HPLC-APCI-MS/MS 法测定与口接触玩具及儿童用品中 14 种可迁移 N-亚硝胺及可 N-亚硝化物质[J]. *质谱学报*, 2016,



- 37(5): 453—464.  
HUANG Li-na, LI Han-ke, YI Le-zhou, et al. Determination of 14 Migrations of N-nitrosamines and N-nitrosatable Substances in Toys and Children's Products by HPLC-APCI-MS/MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2016, 37(5): 453—464.
- [25] ALTKOFER W, BRAUNE S, ELLENDT K, et al. Migration of Nitrosamines from Rubber Products are Balloons and Condoms Harmful to the Human Health?[J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2005, 49(3): 235—238.
- [26] 朱家琦, 肖颖, 刘泽斌, 等. 茶叶对 N-甲基苄基亚硝胺致 DNA 烷基化的影响[J]. 卫生研究, 1991(5): 22—25.  
ZHU Jia-qi, XIAO Ying, LIU Ze-qin, et al. Effects of Tea on DNA Alkylation Induced by N-methyl Benzyl Nitrosamines[J]. Journal of Hygiene Research, 1991(5): 22—25.
- [27] 封棣. 乳胶制品中亚硝胺的分析及生物安全性评价[D]. 北京: 中国协和医科大学, 2009: 4.  
FENG Di. Analysis and Biological Safety Evaluation of Nitrosamines in Latex Products[D]. Beijing: Peking Union Medical College, 2009: 4.
- [28] 93/11/EEC, Concerning the Release of the N-nitrosamines and N-nitrosatable Substances from Elastomer or Rubber Teats and Soothers[S].
- [29] F1313-90, Standard Specification for Volatile N-nitrosamine Levels in Rubber Nipples on Pacifiers[S].
- [30] GB/T 24153—2009, 橡胶及弹性体材料 N-亚硝胺的测定[S].  
GB/T 24153—2009, Rubber and Elastomer Materials-determination of N-nitrosamines[S].
- [31] 封棣, 栗真真, 杨慧敏, 等. 日用橡胶制品中亚硝胺的法规标准和暴露状况及分析技术研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2015, 32(3): 276—282.  
FENG Di, LI Zhen-zhen, YANG Hui-min, et al. Standards, Exposure Level and Test Methods of Nitrosamines in Rubber Products for Daily Use: a Review of Recent Studies[J]. Journal of Environment and Health, 2015, 32(3): 276—282.
- [32] 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.  
LI Zhen-zhen, ZHANG Xi-rong, QI Dong-lei, et al. Volatile Nontarget Compounds in Food Contact Silicone Bakeware Analyzed by Purge & Trap and Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(3): 235—243.
- [33] 戚冬雷, 张喜荣, 王文娟, 等. 食品接触硅橡胶制品中 5 种高关注物质的分析[J]. 食品科学, 2018, 39(20): 294—301.  
QI Dong-lei, ZHANG Xi-rong, WANG Wen-juan, et al. Analysis of 5 Substances of Very High Concern (SVHC) in Food Contact Silicone Rubber Products[J]. Food Science, 2018, 39(20): 294—301.
- [34] 杨荣静, 戴雪伟, 卫碧文, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱联用法检测婴儿奶嘴中 11 种 N-亚硝胺物质的迁移量[J]. 环境化学, 2012, 31(8): 1283—1286.  
YANG Rong-jing, DAI Xue-wei, WEI Bi-wen, et al. Detection of the Migration Amounts of 11 Kinds of N-nitrosamines in Baby Pacifiers by Solid Phase Extraction-gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(8): 1283—1286.
- [35] 侯晓东, 陈旭明, 李婷. 食品接触橡胶制品中 N-亚硝胺迁移量的风险分析[J]. 包装与食品机械, 2019, 37(3): 70—72.  
HOU Xiao-dong, CHEN Xu-ming, LI Ting. Determination of Migration Levels of N-nitrosamines from Food Contact Rubber Products[J]. Packaging and Food Machinery, 2019, 37(3): 70—72.
- [36] 陈德文, 陈梅兰, 王正林, 等. 婴幼儿奶嘴中 12 种 N-亚硝胺类物质迁移量的检测[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 102—104.  
CHEN De-wen, CHEN Mei-lan, WANG Zheng-lin, et al. Detection of Migration of 12 Kinds of N-nitrosamines in Infant Pacifier[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(1): 102—104.
- [37] BOUMA K, NAB F M, SCHOTHORST R C. Migration of N-nitrosamines, N-nitrosatable Substances and 2-mercaptobenzthiazol from Baby Bottle Teats and Soothers: a Dutch Retail Survey[J]. Food Additives and Contaminants, 2003, 20(9): 853—858.
- [38] PARK S, JEONG M, PARK S, et al. Release of N-nitrosamines and N-nitrosatable Substances from Baby Bottle Teats and Rubber Kitchen Tools in Korea[J]. Food Science and Biotechnology, 2018, 27(5): 1519—1524.
- [39] SHENTU B Q, GAN T F, WENG Z X. Modification of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Its Effect on the Heat-resistance of Silicone Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 5(113): 3202—3206.
- [40] 李陈, 孙达, 刘春霞, 等. 金属氧化物对热硫化硅橡胶耐热性的影响[J]. 有机硅材料, 2019, 33(3): 166—170.  
LI Chen, SUN Da, LIU Chun-xia, et al. Effect of Metal Oxides on the Thermal Stability of HTV Silicone Rubber[J]. Silicone Material, 2019, 33(3): 166—170.
- [41] 陆杰, 陈新泰, 尹应乐, 等. 铂催化剂对液体硅橡胶性能的影响研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(6): 217—219.  
LU Jie, CHEN Xin-tai, YIN Ying-le, et al. Influence of Platinum Catalyst on Liquid Silicone Rubber[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(6): 217—219.
- [42] 张会平, 杨文, 夏先平, 等. 气相白炭黑和微米铜粉对铜/低密度聚乙烯/硅橡胶复合材料力学性能的影响

- 响[J]. 化学与生物工程, 2014, 31(2): 23—26.  
ZHANG Hui-ping, YANG Wen, XIA Xian-ping, et al. Influence of Fumed Silica and Copper Microparticles on the Mechanical Properties of Cu/LDPE/MVQ Composite[J]. Chemistry & Bioengineering, 2014, 31(2): 23—26.
- [43] SILVA V P, PASCHOALINO M P, GONÇALVES M C, et al. Silicone Rubbers Filled with TiO<sub>2</sub>: Characterization and Photocatalytic Activity[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 113(1): 395—400.
- [44] 殷广达. 硅橡胶表面改性对 Ag 涂层结合力及抗菌性的影响[D]. 太原: 太原理工大学, 2016: 23—24.  
YIN Guang-da. Effects of Surface Modification on Ag Coating Adhesion and Antibacterial Properties of Silicone Rubber[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016: 23—24.
- [45] CHEN G H, LI Y, WU S X, et al. Nano-particle's Effect on Silicone Rubber Inhibitor[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 479: 12115.
- [46] GB 9685—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S].  
GB 9685—2016, National Standard for Food Safety Standards for the Use of Additives in Contact Materials and Products of Food[S].
- [47] 王迪, 李伟伟, 梁健能. 食品接触材料用硅橡胶老化安全问题的研究进展[J]. 质量与认证, 2018 (11): 71—72.  
WANG Di, LI Wei-wei, LIANG Jian-neng. Research Progress on Aging Safety of Silicone Rubber for Food Contact Materials[J]. China Quality Certification, 2018(11): 71—72.
- [48] 李波, 张庆峰, 王铎, 等. 甲基乙基硅橡胶的研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2019, 48(2): 119—123.  
LI Bo, ZHANG Qing-feng, WANG Duo, et al. Research Progress of Methyl Vinyl Silicone Rubber[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2019, 48(2): 119—123.
- [49] 李丽莎, 马芮萍, 孙世琨, 等. 食品接触材料中有害物质的迁移研究展望[J]. 中国包装, 2019(6): 58—69.  
LI Li-sha, MA Rui-ping, SUN Shi-kun, et al. Prospect of Study on the Migration of Harmful Substances in Food Contact Materials[J]. China Packaging, 2019(6): 58—69.
- [50] 潘心红, 谢进, 于桂兰. 智能化自动测汞仪直接测定奶嘴中汞的含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(3): 679—680.  
PAN Xin-hong, XIE Jin, YU Gui-lan. The Content of Mercury in the Pacifier is Determined Directly by the Intelligent Automatic Mercury Meter[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2010, 20(3): 679—680.
- [51] 杨映华, 李祖明, 华建坤, 等. 石墨炉原子吸收法测定橡胶奶嘴铅含量[J]. 广州化工, 2011, 39(7): 111—112.  
YANG Ying-hua, LI Zu-ming, HUA Jian-kun, et al. Determination of Lead in Rubber Nipple by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(7): 111—112.
- [52] 孙衍, 万峰, 禄春强, 等. 食品接触用硅橡胶中 8 种金属元素的迁移分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(24): 6420—6424.  
SUN Kan, WAN Feng, LU Chun-qiang, et al. Analysis of 8 Migratory Metal Elements in Food Contact Silicone Rubber[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(24): 6420—6424.