

硅橡胶奶嘴中挥发性物质成分分析

尹 琴, 潘静静*, 丁 晓, 陈 胜, 陈燕芬, 李 丹, 钟怀宁, 曾 铭

[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 510623]

摘要: **目的** 溯源分析婴幼儿硅橡胶奶嘴的挥发性物质成分, 评估健康风险。**方法** 采用顶空气相色谱-质谱法挥发性物质非靶向筛查技术, 分析挥发性物质总含量大于 0.5% 的硅橡胶奶嘴样品, 通过 100% 迁移计算得到可能的最大迁移量。**结果** 所测 5 种不合格硅橡胶奶嘴共检出 16 种挥发性有机物, 包括环状/线性硅氧烷、醇类、醛类和芳香类物质。不同品牌奶嘴残留的挥发性物质种类区别较大。选择(+)-柠檬烯和正十三烷作为内标物进行半定量, 依据标准限量和毒理学关注阈值法评估检出物的食品安全风险; 多种硅氧烷的暴露量超过安全暴露阈值, 需引起健康风险关注, 特别是具有生物累积性的八甲基环四硅氧烷和十甲基环五硅氧烷。**结论** 本研究开发的挥发性物质筛查和评估方法, 适用于婴幼儿奶嘴的食品安全评价, 样品检测结果表明, 婴幼儿硅橡胶奶嘴中挥发性物质安全性需引起关注。

关键词: 非靶向筛查; 硅橡胶奶嘴; 挥发性物质; 食品安全; 顶空气相色谱-质谱法; 毒理学关注阈值法

Compositional analysis of volatile substances in silicone rubber nipple

YIN Qin, PAN Jing-Jing*, DING Xiao, CHEN Sheng, CHEN Yan-Fen,
LI Dan, ZHONG Huai-Ning, ZENG Ming

[National Reference Laboratory for Food Contact Material (Guangdong),
Guangzhou Customs District Technology Center, Guangzhou 510623, China]

ABSTRACT: Objective To traceably analyze the volatile substances in infant silicone rubber nipple, and assess health risks. **Methods** Headspace gas chromatography-mass spectrometry non-targeted screening technology for volatile substances was used to analyze silicone rubber nipple for infants and young children with a total volatile substance content greater than 0.5%, and the maximum possible migration amount was calculated through 100% migration. **Results** A total of 16 kinds of volatile organic compounds were detected in the 5 unqualified silicone rubber nipples tested, including cyclic/linear siloxanes, alcohols, aldehydes, and aromatic substances. The types of volatile substances remaining in pacifiers of different brands vary greatly. (+)-Limonene and *n*-tridecane were selected as internal standards for semi-quantification, and the food safety risks of the detected substances were assessed based on the standard limits and toxicological concern threshold methods; the exposure amounts of various siloxanes exceeded the safe exposure thresholds and required raising health risk concerns, particularly for octamethylcyclotetrasiloxane and decamethylcyclopentasiloxane, which were bioaccumulative. **Conclusion** The screening and evaluation method of volatile substances developed in this study is suitable for food safety evaluation of infant pacifiers. The results of sample testing show that the safety of volatile substances in infant silicone rubber

基金项目: 广州海关科研项目(2021GZCK12)

Fund: Supported by the Guangzhou Customs Research Project (2021GZCK12)

*通信作者: 潘静静, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料中高关注物质的检测。E-mail: jingjing.pan@iqtc-fcm.com

*Corresponding author: PAN Jing-Jing, Ph.D, Senior Engineer, National Reference Laboratory for Food Contact Material (Guangdong), Guangzhou Customs District Technology Center, Guangzhou 510623, China. E-mail: jingjing.pan@iqtc-fcm.com

pacifiers needs attention.

KEY WORDS: non-targeted screening technology; silicone rubber nipple; volatile substances; food safety; headspace-gas chromatography-mass spectrometry; threshold of toxicological concern method

0 引言

硅橡胶无色无味, 抗老化性能好, 化学稳定性高^[1-5], 被广泛用于奶嘴和安抚奶嘴等婴幼儿专用产品的生产。婴幼儿处于早期生长发育的关键时期, 器官、组织和内分泌系统没有完全发育成熟, 如 16 周以下的婴儿的代谢能力和肾功能比成人低 2~3 倍^[6], 婴幼儿对某些毒理学损伤比成人更敏感^[7-8], 硅橡胶奶嘴作为喂养婴幼儿最重要的器具, 其安全性将直接影响婴幼儿的健康。但事实上硅橡胶奶嘴的安全隐患一直存在, GB 4806.2—2016《食品安全国家标准 奶嘴》规定硅橡胶奶嘴中挥发性物质含量不得超过 0.5%, 并未对单独的挥发性物质设限。2020 年江苏省市场监督管理局抽检 45 批次婴幼儿奶嘴, 有 6 批次产品的挥发性物质项目不合格^[9]。

硅橡胶的生产加工包括塑炼、混炼、压延或挤出、成型和硫化等基本工序^[10-11]。为了使材料具有弹性和强度, 加工时使用了大量助剂, 如硫化过程中在聚合物链之间引入交联剂^[12]。由于硅橡胶聚合过程中胶液黏度较大, 聚合单体(硅氧烷)、醇类、胺类、交联剂以及封端剂等挥发性物质不容易完全脱除, 这些挥发性物质会部分残留^[13]。在硫化过程中, 硫化时间、硫化温度、时间、压力也会直接影响产品中挥发性物质残留量。

硅橡胶奶嘴中挥发性物质包括有毒有害的低分子量单体、添加剂和降解产物等, 这些挥发性物质可能在使用过程中迁移进入食品, 危害消费者的身体健康。LUND 等^[14]发现硅橡胶奶嘴释放出的挥发性物质主要是硅氧烷低聚物和脂肪烃。HELLING 等^[15]在有机硅烘焙模具中检测到了环状的有机硅低聚物 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}]_n$ ($n=6\sim 50$)。刘宜奇等^[16]发现硅橡胶奶嘴中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)平均含量为 175.08 mg/kg。根据毒理学研究, 持续 24 个月吸入暴露于 700 ppm 的 D4 会导致子宫内膜腺瘤和囊性子官内膜上皮增生的发生率增加^[17], 由于持久性、生物累积性和毒性, D4、D5 和 D6 被欧洲化学品管理局(European Chemicals Agency, ECHA)列入高关注物质清单(Substances of Very High Concern, SVHC)^[18]。目前国内外已经针对硅橡胶奶嘴中的多种高关注物质进行了靶向分析, 如王文娟等^[19]建立了硅橡胶奶嘴中 9 种芳香烃固相微萃取-气相色谱-串联质谱方法, 并结合国内外限量要求, 对其进行暴露评估及风险评价; 戚冬雷等^[20]建立了超声辅助溶剂萃取-气相

色谱-串联质谱法和固相微萃取-气相色谱-串联质谱法对硅橡胶奶嘴中 N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、壬醛、2,6-二叔丁基对甲苯酚及苯并噻唑 5 种高关注物质的检测方法。董犇等^[21]采用气相色谱-串联质谱法建立了同时测定硅橡胶餐具中 21 种硅氧烷类化合物残留量的方法; 葛丹阳等^[22]采用高效液相色谱法检测食品接触用硅橡胶制品中 2,4-二氯苯甲酸的迁移量。

硅橡胶奶嘴挥发性物质来源于单体、添加剂及其非有意添加物, 具有复杂性和多样性。目前监督检验依据 GB 28482—2012《婴幼儿安抚奶嘴安全要求》采用差重量法原理, 使用分析天平测试硅橡胶奶嘴中挥发性物质含量, 无法知晓挥发性物质种类, 难以溯源挥发性物质和针对性地改善产品质量^[23]。上述使用靶向分析^[19-22]的覆盖物质种类有限, 对其他可能存在的挥发性物质仍存在盲区。为完整筛查硅橡胶奶嘴中挥发性物质, 明确具体成分, 本研究使用顶空气相色谱-质谱法(headspace-gas chromatography-mass spectrometry, HS-GC-MS)分析, 基于化合物海量数据库, 建立非靶向筛查方法测试我国市售的硅橡胶奶嘴的挥发性物质, 并结合毒理学关注阈值法(threshold of toxicological concern, TTC)^[24]评估所检出挥发性物质的安全性, 以期对硅橡胶奶嘴挥发性物质溯源分析和生产工艺优化提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

国家食品接触材料检测重点实验室(广东)在 2022 年共检测硅橡胶奶嘴样品 50 批次, 经检验共 5 批次样品挥发性物质含量大于 0.5%, 不合格率为 10%。选取该 5 款不合格硅橡胶奶嘴作为样品(依次命名为 S1~S5)。为有效模拟消费者使用情况, 测试前使用温水(45~50℃)和家用洗涤剂清洗所有样品, 自然晾干。

(+)-柠檬烯、正十三烷(纯度 $\geq 99\%$, 美国 Sigma-Aldrich 公司)

1.2 仪器与设备

7890B GC/5975C 气相色谱-质谱仪(配备 G6500-CTC 自动顶空进样器)、DB-5MS 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm)(美国 Agilent 公司); SQP 电子天平(精度 0.1 mg, 德国赛多利斯科学仪器公司); Milli-Q 超纯水制备仪(美国 Millipore 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

将奶嘴剪碎后,分别称取 1 g(精确至 0.001 g)置于 20 mL 顶空瓶中,称重后应立即密封,以免挥发性物质的损失,挥发性物质采用 HS-GC-MS 筛查。进行以上实验时,同时进行空白实验,其他操作一致。

1.3.2 挥发性物质含量测定

根据 GB 28482—2012 将约 10 g 样品剪成约为 2 cm² 的样片,在干燥器中室温放置 48 h。将预处理过的样品放入浅的敞口容器中,称重(精确至±0.1 mg)。将容器放入温度为 200°C±5°C 的干燥箱中,保持通风。4 h 后,将容器从干燥箱中取出,放入干燥器中冷却。冷却后重新称重。根据重量差计算挥发物的百分含量。

1.3.3 顶空加热条件

加热炉温度为 85°C,加热平衡时间 90 min。进样针温度为 100°C,进样体积 1 mL,GC 循环时间 20 min(包括色谱柱降至初始温度时间)。

1.3.4 色谱条件

DB-5MS 毛细管柱(30 m×250 μm, 0.25 μm);载气为高纯氦气,纯度≥99.999%;载气流速为 1.2 mL/min;进样口温度为 250°C,进样模式为不分流;升温程序为在 35°C 保持 12 min,10°C/min 升温到 100°C 保持 0 min;20°C/min 升温到 250°C 保持 2 min。

1.3.5 质谱条件

离子源为电子轰击;电子能量为 70 eV;质谱接口温度为 250°C,四极杆温度为 150°C;离子源温度为 230°C;采用全扫描模式,扫描范围为 50~1200 *m/z*,无溶剂延迟。

1.3.6 定性定量

对于气相色谱仪所得色谱峰,峰高度低于 100 倍基线噪音的色谱峰不予考虑。其余与仪器工作站中的 NIST 谱库相比较,匹配度>98% 以上时认为检出该物质。检出物质采用半定量方法。选择(+)-柠檬烯和正十三烷作为内标物进行半定量。

1.3.7 100% 迁移计算

硅橡胶奶嘴产品为均质材料,目标物的最大迁移量根据公式(1)计算。

$$\text{迁移量}(\text{mg/kg}) = \frac{\text{残留量}(\text{mg/kg}) \times \text{单件制品质量}(\text{kg})}{\text{实际接触食品量}(\text{kg})} \quad (1)$$

婴幼儿属于潜在的高暴露特殊敏感人群,世界卫生组织推荐的默认情况下,体重为 5 kg 的婴儿每天摄入 0.75 kg 水和婴儿奶瓶内容物^[25],单件硅橡胶奶嘴的平均重量为 0.025 kg。

2 结果与分析

2.1 挥发性物质含量

HS-GC-MS 成分分析总和与本实验室以往根据 GB

28482—2012 重量法测定的挥发性物质总含量的对比结果如表 1 所示。5 个样品成分分析计算值均小于重量法结果。可能的原因:由于顶空瓶体积较小,样品中的挥发性物质达到了动态平衡后不能全部析出;低沸点或分子量小的物质可能快速挥发消失;DB-5MS 色谱柱更适用于非极性或者中极性物质的分离,一些强极性的物质无法分离;部分挥发性物质无法被电离,导致质谱无信号。但相较于现行 GB 28482—2012 规定的重量法,利用 HS-GC-MS 能够具体分析部分挥发性物质成分,可以与重量法相互补充,进一步评估硅橡胶奶嘴安全性。

表 1 HS-GC-MS 成分分析总和与重量法结果对比
Table 1 Comparison between the results of HS-GC-MS component analysis and gravimetric method

样品	HS-GC-MS 检出物 含量总和/%	总挥发性有机物 含量/%
S1	2.6×10 ⁻⁶	0.82
S2	2.5×10 ⁻⁶	0.58
S3	4.3×10 ⁻⁶	0.70
S4	3.2×10 ⁻⁶	0.54
S5	4.3×10 ⁻⁶	0.90

2.2 挥发性物质成分分析与溯源

不同硅橡胶奶嘴中挥发性物质的 GC-MS 分析总离子流色谱图见图 1。由图 1 可知,挥发性物质含量大于 0.5% 的 5 种硅橡胶奶嘴中基本都存在一系列环状硅氧烷 [Si(CH₃)₂-O]_n (n=3~10),其中六甲基环三硅氧烷(D3)、D4、D5、D6 的检出频率最高,其质谱图见图 2。D4 是生产硅橡胶制品的主要原料和中间体,反应不完全、去除不彻底导致其残留在硅橡胶中,而 D5 和 D6 作为其重排产物,常作为杂质存在于有机硅产品中。

将 5 种硅橡胶奶嘴的挥发性物质进行组成种类分析,结果见表 2。除环状硅氧烷外,检出物中还包括线性硅氧烷、醇类、醛类以及芳香类,个别劣质产品的残留挥发性物质种类更多,可能是由于该产品为了节省成本在生产时没有经历二次硫化以及后固化等步骤^[26]。传统的后固化回火工艺一般为将成型部件在烘箱中 200°C 烘烤 4 h^[27],不仅能加速正常的固化过程,减少挥发物,还有助于增加交联度,最大限度地提高成品部件的物理性能,同时确保尺寸稳定性。目前部分企业还采用了新的后固化工艺,如利用真空压力增强聚合物的排气并最大限度地减少空隙和挥发物,或者利用液体二氧化碳渗透并溶解硅橡胶中的挥发性残留物^[28]等。

S4 样品中除硅氧烷外检出乙苯和 1-乙基环己醇。乙苯可能来自硅橡胶生产过程中残留的溶剂,炔醇类抑制

剂常用于调节控制硅橡胶的加工时间、初始温度和交联速度^[29]。S3、S4、S5 检出 2,5-双(三甲基硅氧烷)-苯甲醛, 这可能是硅橡胶的原料或其衍生物氧化后形成。除小分子残留物, S4 样品中检出 2,2'-(1,1,3,3-四甲基-1,3-二硅

氧烷二基)双(氧)双[2,4,4,6,6-五甲基-]环三硅氧烷低聚物, 其可能来自于生产过程中原料未反应完全形成的低聚物, 也可能来自于在存放或高温使用时硅橡胶的硅氧键断裂形成。

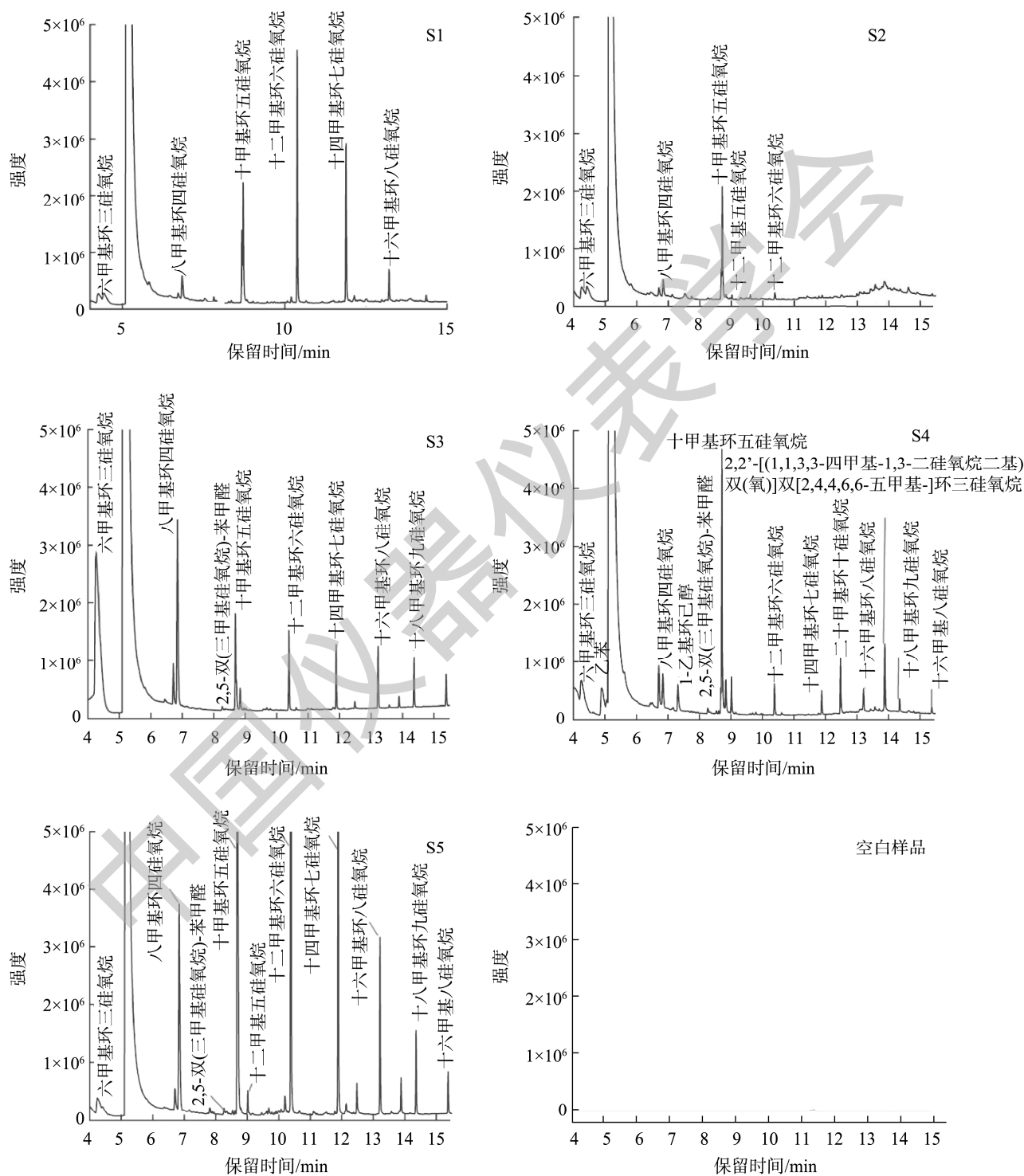


图1 硅橡胶奶嘴挥发性物质总离子流色谱图

Fig.1 Total ion flow chromatograms of volatile substances in silicone rubber nipples

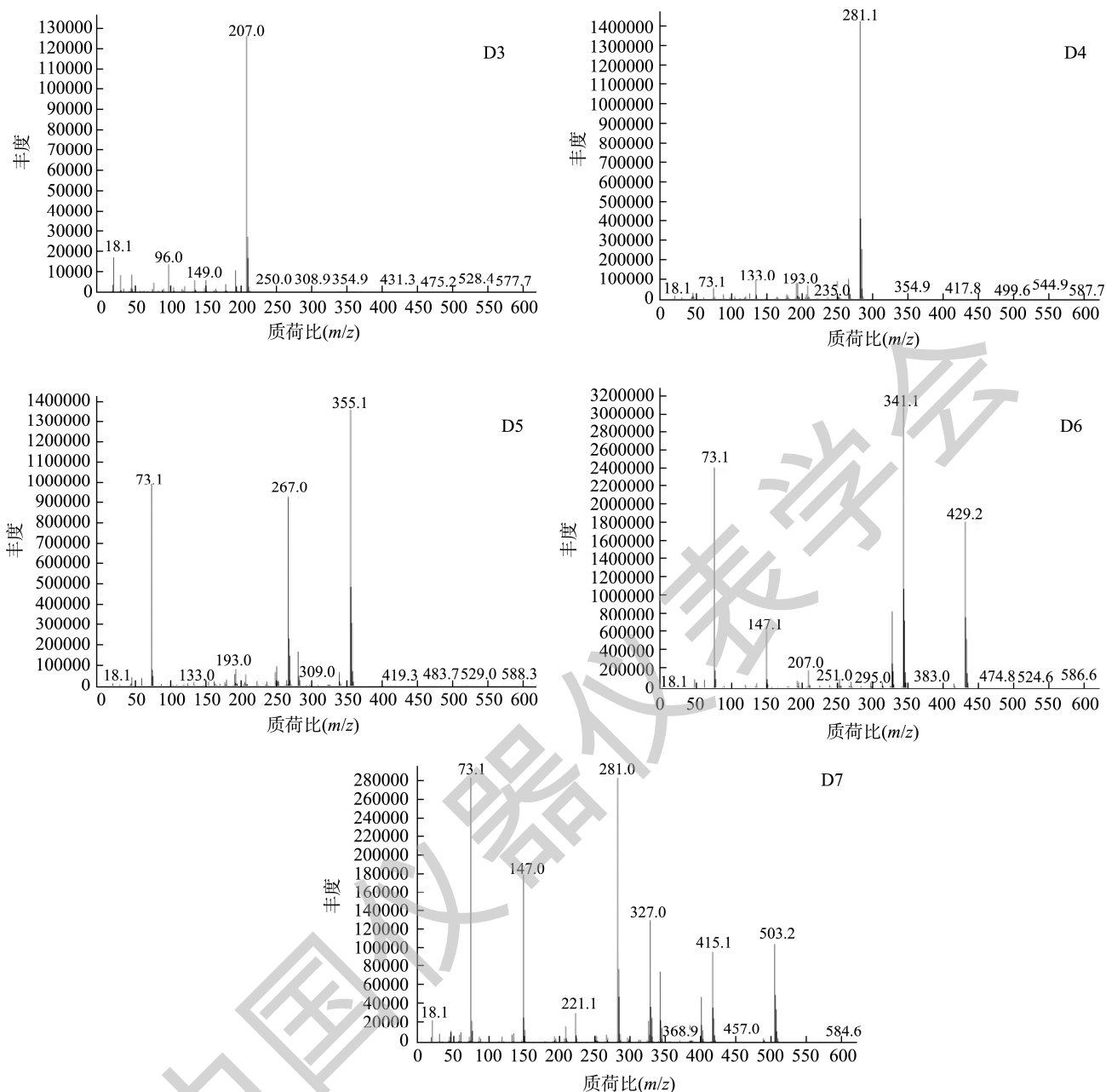


图2 高频检出物质的质谱图

Fig.2 Mass spectrogram of high frequency detected substances

2.3 风险评估

由于环状硅氧烷氧化动力学缓慢,能长期存在于婴幼儿产品中^[30],其含量相对较高,易于迁移,安全性不容忽视。硅橡胶奶嘴的现行法规标准中,基本只规定了挥发性物质的总含量而没有限制具体组分,为了评估所测得的挥发性物质对人体健康可能造成的危害,假设所有挥发性物质在与食品接触的过程中百分之百地迁移到与之接触的食品中,从而获得该目标物在每千克食品中的迁移量,针对计算所得最大迁移量,依据相关法规标准、毒理学 TTC

方法进行安全评估。对于不同样品中同一检出物迁移量计算结果,本研究选取最高迁移量进行评估。

2.4 符合性评估

在国内外食品接触材料及制品的法规标准中检索检出挥发性物质,对比 100%迁移量与其迁移限量,详见表 3。欧盟 Resolution AP (2004) 5 法规许可了乙苯用作食品接触用硅橡胶的添加剂,并限制其最大迁移量为 0.6 mg/kg,计算所得最大迁移量符合标准限量要求,不会影响婴幼儿食品安全。

表2 非靶向筛查中挥发性检出物
Table 2 Volatile detection substances in non-targeted screening

样品	检出物质	CAS	含量/(mg/kg)	组成分类
S1	六甲基环三硅氧烷	541-05-9	12	7种环状硅氧烷
	八甲基环四硅氧烷	556-67-2	32	
	十甲基环五硅氧烷	541-02-6	45	
	十二甲基环六硅氧烷	540-97-6	66	
	十四甲基环七硅氧烷	107-50-6	58	
	十六甲基环八硅氧烷	556-68-3	32	
	十八甲基环九硅氧烷	556-71-8	16	
S2	六甲基环三硅氧烷	541-05-9	29	5种环状硅氧烷
	六甲基环三硅氧烷	541-05-9	35	
	八甲基环四硅氧烷	556-67-2	45	
	十甲基环五硅氧烷	541-02-6	62	
	十二甲基五硅氧烷	141-63-9	78	
	十二甲基环六硅氧烷	540-97-6	29	
S3	六甲基环三硅氧烷	541-05-9	8.5	7种环状硅氧烷、1种醛类
	八甲基环四硅氧烷	556-67-2	11	
	2,5-双(三甲基硅氧烷)-苯甲醛	56114-69-3	54	
	十甲基环五硅氧烷	541-02-6	53	
	十二甲基环六硅氧烷	540-97-6	78	
	十四甲基环七硅氧烷	107-50-6	75	
	十六甲基环八硅氧烷	556-68-3	82	
	十八甲基环九硅氧烷	556-71-8	71	
	乙苯	100-41-4	0.56	
	六甲基环三硅氧烷	541-05-9	12	
S4	八甲基环四硅氧烷	556-67-2	19	10种环状硅氧烷、1种线性硅氧烷、1种醛类、1种醇类、1种芳香物质
	1-乙基环己醇	1940-18-7	0.25	
	2,5-双(三甲基硅氧烷)-苯甲醛	56114-69-3	0.785	
	十甲基环五硅氧烷	541-02-6	22	
	八甲基环四硅氧烷	556-67-2	25	
	十二甲基环六硅氧烷	540-97-6	68	
	十四甲基环七硅氧烷	107-50-6	53	
	十六甲基环八硅氧烷	556-68-3	41	
	2,2'-(1,1,3,3-四甲基-1,3-二硅氧烷二基)双(氧)双[2,4,4,6,6-五甲基-]环三硅氧烷	17909-18-1	0.52	
	十八甲基环九硅氧烷	556-71-8	45	
	二十甲基环十硅氧烷	18772-36-6	0.41	
	十六甲基八硅氧烷	19095-24-0	32	
S5	六甲基环三硅氧烷	541-05-9	11	9种环状硅氧烷、1种醛类
	八甲基环四硅氧烷	556-67-2	13	
	2,5-双(三甲基硅氧烷)-苯甲醛	56114-69-3	0.051	
	十甲基二氢五硅氧烷	995-83-5	53	
	十甲基环五硅氧烷	541-02-6	57	
	十二甲基五硅氧烷	141-63-9	75	
	十二甲基环六硅氧烷	540-97-6	82	
	十四甲基环七硅氧烷	107-50-6	65	
	十六甲基环八硅氧烷	556-68-3	42	
	十八甲基环九硅氧烷	556-71-9	32	
二十甲基环十硅氧烷	18772-36-6	0.15		

根据瑞士油墨法规 SR 817.023.21, D3、D5、D6 仅在确保不会迁移到食品中的情况下才能使用, 迁移的检出限为 0.01 mg/kg, 本项目计算所得硅氧烷的最大迁移量均超过 0.01 mg/kg。

D3 和 D6 目前被认为对人体的毒性较低, 但仍然需要进一步的毒理学研究。与硅氧烷相关的主要健康问题主要集中在有毒且具有生物累积性的 D4 和 D5 化合物上。雌性大鼠吸入 160 ppm 的 D5 达 12 或 24 个月导致患子宫内膜腺癌, D5 还会对免疫系统、神经系统等造成健康影响^[31]。

2.5 毒理学安全性评价

对于国内外标准中均未查询到的挥发性检出物, 由于检出化合物不含有基因毒性和致癌性警示结构基团, 本研

究采用 TTC 分类决策树法将检出物分为 Cramer I、II、III 类, 对应安全暴露阈值分别为 30.0、9.0 和 1.5 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw})$ ^[24]。计算婴幼儿人群对检出物的暴露量, 与毒理学关注阈值比较, 评价检出物可能存在的风险, 结果见表 4。

由表 4 可知, 硅橡胶奶嘴的非靶向筛查检出物中的硅氧烷都属于 Cramer III 类, 根据定义, 这类物质可能具有显著的毒性或具有反应性官能团。这些硅氧烷的每日暴露量均大于 1.5 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw})$ 的安全暴露阈值, 可能对婴幼儿健康造成危害。其中, 具有生物累积性的 D4 尤其需要关注。D4 对大鼠和小鼠表现出类雌激素作用, 婴幼儿长期摄入含有 D4 的食物, 可能会诱发早熟^[32]。需注意的是, 本项目计算得到的最大迁移量是基于检出物 100% 迁移的保守假设, 预计实际迁移值低于计算值。

表 3 可参考法规限量的挥发性检出物
Table 3 Volatile detection substances refer to regulation limits

检出物质	CAS	可能的最大迁移/(mg/kg)	限量/(mg/kg)	限量来源
乙苯	100-41-4	0.019	0.6	Resolution AP (2004)5
六甲基环三硅氧烷	541-05-9	1.2	0.01	SR 817.023.21
十甲基环五硅氧烷	541-02-6	2.1	0.01	SR 817.023.21
十二甲基环六硅氧烷	540-97-6	2.6	0.01	SR 817.023.21

表 4 非靶向筛查中检出物的安全评估
Table 4 Safety assessment of detected substances in non-targeted screening

检出物质	CAS	最大迁移/(mg/kg)	估计每日暴露量/ $[\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw})]$	TTC 分类	安全暴露阈值/ $[\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw})]$
1-乙基环己醇	1940-18-7	0.0083	1.25	III类	1.5
二十甲基环十硅氧烷	18772-36-6	0.014	2.05	III类	1.5
2,2'-(1,1,3,3-四甲基-1,3-二硅氧烷二基)双(氧)双[2,4,4,6,6-五甲基-]环三硅氧烷	17909-18-1	0.017	2.6	III类	1.5
六甲基环三硅氧烷	541-05-9	1.2	1751	III类	1.5
八甲基环四硅氧烷	556-67-2	1.5	225	III类	1.5
2,5-双(三甲基硅氧烷)-苯甲醛	56114-69-3	1.8	270	III类	1.5
十甲基环五硅氧烷	541-02-6	2.1	310	III类	1.5
十八甲基环九硅氧烷	556-71-8	2.4	355	III类	1.5
十四甲基环七硅氧烷	107-50-6	2.5	375	III类	1.5
十二甲基环六硅氧烷	540-97-6	2.6	390	III类	1.5
十二甲基五硅氧烷	141-63-9	2.6	390	III类	1.5
十六甲基环八硅氧烷	556-68-3	2.7	410	III类	1.5

3 结论

为研究我国婴幼儿硅橡胶奶嘴的安全风险问题,本研究选取挥发性物质含量不合格的硅橡胶奶嘴,采用HS-GC-MS非靶向筛查技术,进行全面的挥发性风险物质成分分析,根据最大迁移假设,参照法规限量并结合TTC方法进行安全评估,结果显示所测硅橡胶奶嘴中存在大量挥发性硅氧烷,以及少量添加剂和副产物残留,个别品牌奶嘴的残留杂质种类较多。所测5种不合格硅橡胶奶嘴共检出16种挥发性有机物,包括环状/线性硅氧烷、醇类、醛类和芳香类物质。其中高关注化学物质D4、D5和D6的最大可能每日摄入量远超过其安全暴露阈值,这说明我国婴幼儿硅橡胶奶嘴存在良莠不齐的问题,生产企业需要选用纯度更高的原料,改进后固化工艺,增加除杂纯化工序。

参考文献

- [1] BRUNO SNF, VAITSMAN DS, KUNIGAMI CN, *et al.* Influence of the distillation processes from Rio de Janeiro in the ethyl carbamate formation in Brazilian sugar cane spirits [J]. *Food Chem*, 2007, 104(4): 1345–1352.
- [2] RUCKER C, KUMMERER K. Environmental chemistry of organosiloxanes [J]. *Chem Rev*, 2015, 115(1): 466–524.
- [3] AKBAR M, ULLAH R, ALAM S. Aging of silicone rubber-based composite insulators under multi-stressed conditions: An overview [J]. *Mater Res Express*, 2019, 6(10): 102003.
- [4] SHIT SC, SHAH P. A review on silicone rubber [J]. *Nat Acad Sci Lett*, 2013, 36(4): 355–365.
- [5] BLESZYNSKI M, KUMOSA M. Aging resistant TiO₂/silicone rubber composites [J]. *Compos Sci Technol*, 2018, 164: 74–81.
- [6] EFSA Scientific Committee. Guidance on the use of the threshold of toxicological concern approach in food safety assessment [J]. *EFSA J*, 2019, 17(6): 5708.
- [7] LU H, ROSENBAUM S. Developmental pharmacokinetics in pediatric populations [J]. *J Pediatr Pharmacol Ther*, 2014, 19(4): 262–276.
- [8] CARROQUINO MJ, POSADA M, LANDRIGAN PJ. Environmental toxicology: Children at risk [J]. *Environ Toxicol*, 2012, 4: 239–291.
- [9] 江苏省市场监管局. 市场监管局关于2019年省级第4批消费品和第3批工业品质量监督抽查情况的通报[EB/OL]. [2020-05-06]. https://scjgj.jiangsu.gov.cn/art/2020/5/6/art_70313_9073770.html [2023-11-27]. Jiangsu Province Market Supervision Bureau. Market supervision bureau on the 4th batch of consumer products and 3rd batch of industrial products quality supervision and sampling at provincial level in 2019 [EB/OL]. [2020-05-06]. https://scjgj.jiangsu.gov.cn/art/2020/5/6/art_70313_9073770.html [2023-11-27].
- [10] 加藤野步, 木村恒雄. 婴儿用橡胶制品及婴儿用橡胶制品成型用组合物: 中国, CN103013126A[P]. 2013-04-03. NOAKI K, TSUNEO K. Rubber products for infants and compositions for molding rubber products for infants: China, CN103013126A [P]. 2013-04-03.
- [11] BONT M, BARRY C, JOHNSTON S. A review of liquid silicone rubber injection molding: Process variables and process modeling [J]. *Polym Eng Sci*, 2021, 61(2): 331–347.
- [12] LI Q, HUANG X, LIU H, *et al.* Properties enhancement of room temperature vulcanized silicone rubber by rosin modified aminopropyltriethoxysilane as a cross-linking agent [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5(11): 10002–10010.
- [13] FENG D, YANG H, QI D, *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]. *Polym Test*, 2016, 56: 91–98.
- [14] LUND KH, PETERSEN J. Safety of food contact silicone rubber: Liberation of volatile compounds from soothers and teats [J]. *Eur Food Res Technol*, 2002, 214(5): 429–434.
- [15] HELLING R, MIETH A, ALTMANN S, *et al.* Determination of the overall migration from silicone baking moulds into simulants and food using ¹H-NMR techniques [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2009, 26(3): 395–407.
- [16] 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): 245–249. LIU YQ, HU CY, SHANG GQ, *et al.* Determination and migration of three kinds of cyclorosiloxanes in food contact silicone rubber [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2020, 41(11): 245–249.
- [17] JEAN PA, PLOTZKE KP. Chronic toxicity and oncogenicity of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in the Fischer 344 rat [J]. *Toxicol Lett*, 2017, 279: 75–97.
- [18] European Chemicals Agency. Annex XV restriction report proposal for a restriction [EB/OL]. [2019-05-20]. <https://echa.europa.eu/documents/10162/039f5415-d7a2-b279-d270-0d07e18f6392> [2023-09-20].
- [19] 王文娟, 蔡小芳, 袁航, 等. 食品接触硅橡胶制品中9种芳香烃的检测及安全风险评估[J]. *中国食品学报*, 2020, 20(11): 208–217. WANG WJ, CAI XF, YUAN H, *et al.* Detection and safety risk assessment of nine aromatic hydrocarbons in food contact silicone rubber products [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2020, 20(11): 208–217.
- [20] 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*, 2020, 39(20): 294–301. QI DL, ZHANG XR, WANG WJ, *et al.* Analysis of five substances of high concern in food contact silicone rubber products [J]. *Food Sci*, 2020, 39(20): 294–301.
- [21] 董犇, 张子豪, 曾莹, 等. 气相色谱-串联质谱法同时测定硅橡胶餐具中21种硅氧烷类化合物的残留量[J]. *食品科学*, 2021, 42(22): 311–317. DONG B, ZHANG ZH, ZENG Y, *et al.* Simultaneous determination of residues of 21 siloxane compounds in silicone tableware by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2021, 42(22): 311–317.
- [22] 葛丹阳, 刘桂华, 姜欢, 等. 高效液相色谱法检测食品接触用硅橡胶制品中2,4-二氯苯甲酸的迁移量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(2): 435–442.

- GE DY, LIU GH, JIANG H, *et al.* Detection of the migration of 2, 4-dichlorobenzoic acid in silicone rubber products for food contact by high performance liquid chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(2): 435–442.
- [23] 杨建平, 袁琳嫣, 石鑫杰. 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.
- YANG JP, YUAN LY, SHI LJ. Investigation on volatile matter content in silicone rubber products for baking in Shanghai circulation market [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(21): 7168–7171.
- [24] CRAMER GM, FORD RA, HALL RL. Estimation of toxic hazard-A decision tree approach [J]. *Food Cosmet Toxicol*, 1976, 16(3): 255–276.
- [25] WHO International Programme on Chemical Safety. Assessing human health risks of chemicals: Derivation of guidance values for health-based exposure limits [M]. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 1994.
- [26] ASENSIO E, URANGA J, NERIN C. Analysis of potential migration compounds from silicone molds for food contact by SPME-GC-MS [J]. *Food Chem Toxicol*, 2022, 165: 113130.
- [27] BROOK MA, SAIER HU, SCHNABEL J, *et al.* Pretreatment of liquid silicone rubbers to remove volatile siloxanes [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46(25): 8796–8805.
- [28] INAMUDDIN, ASIRI AM. Advanced nanotechnology and application of supercritical fluids [M]. Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 2020.
- [29] 马汉喜, 谢荣斌, 马汉永. 母乳仿真婴儿奶嘴用液体硅橡胶组合物及制备奶嘴的方法: 中国, CN 101649115B[P]. 2012-05-23.
- MA HX, XIE RB, MA HY. Liquid silicone rubber composition for breast milk simulation baby pacifier and method of preparing the pacifier: China, CN 101649115B [P]. 2012-05-23.
- [30] JANECHER NJ, MAREK RF, BRYNGELSON N, *et al.* Physical properties of secondary photochemical aerosol from OH oxidation of a cyclic siloxane [J]. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19(3): 1649–1664.
- [31] DEKANT W, SCIALLI AR, PLOTZKE K, *et al.* Biological relevance of effects following chronic administration of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in Fischer 344 rats [J]. *Toxicol Lett*, 2017, 279: 42–53.
- [32] HE B, RHODES-BROWER S, MILLER MR, *et al.* Octamethylcyclotetrasiloxane exhibits estrogenic activity in mice via ERalpha [J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2003, 192(3): 254–256.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介



尹 琴, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料中高关注物质的检测。
E-mail: olivia.yin@iqtc-fcm.com



潘静静, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料中高关注物质的检测。
E-mail: jingjing.pan@iqtc-fcm.com