

食品接触材料用硅橡胶检测研究进展

贺炳慧¹, 陈宏愿², 张辉珍³, 于洪观¹, 宋晓云¹, 高建国^{4*}

(1. 山东科技大学化学与环境工程学院, 青岛 266590; 2. 中国石化北京燕山分公司树脂应用研究所, 北京 102500;
3. 青岛市食品药品检验研究院, 青岛 266071; 4. 青岛出入境检验检疫局, 青岛 266001)

摘要: 硅橡胶以其优良的稳定性和安全性被广泛应用于食品接触材料领域, 随着硅橡胶在食品工业上的广泛应用, 其使用过程中的安全性也逐渐受到人们的重视。本文综述了食品接触材料用硅橡胶中可能迁移出的有毒物质, 列举了国际上关于食品接触用硅橡胶材料的相关检测标准及法规, 介绍了分析推断硅橡胶老化机制的仪器分析方法, 总结了食品接触用硅橡胶制品迁移到食品或食品模拟液中的环硅氧烷和重金属离子等有毒物质的具体检测方法。目前, 在日常食品接触用硅橡胶制品的使用过程中, 迁移到食品中最多的有害物质是挥发性环硅氧烷, 国内外主要应用气相色谱法、气质联用法或核磁共振法来定性定量分析检测迁移到食品中的环硅氧烷。本文旨在对日常使用过程中硅橡胶的安全性的判断及国内食品接触用硅橡胶材料标准的制定提供一定的参考。

关键词: 硅橡胶; 安全性; 老化机理; 仪器分析

Research progress on detection of food contact silicone rubber

HE Bing-Hui¹, CHEN Hong-Yuan², ZHANG Hui-Zheng², YU Hong-Guan¹,
SONG Xiao-Yun¹, GAO Jian-Guo^{4*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 2. Sinopec Resins Application Research Institute of Beijing Yanshan Co., Ltd., Beijing 102500, China; 3. Qingdao Customs Laboratory Center, Qingdao 266071, China; 4. Qingdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266001, China)

ABSTRACT: Silicone rubber is more widely used in food contact materials and its safety is becoming more and more important. In this paper, the possible toxic substances and the aging mechanism of the silicone rubber were introduced, the testing standards, national laws and regulations of the food contact silicon rubber material at home and abroad were listed, and the methods and instrumental analysis of the aging mechanism and the test of toxic substances in food contact silicone rubber were summed up. The highest siloxane migration was found in the food after preparation in a silicone rubber mould. Gas chromatography and gas chromatography tandem mass spectrometry could provide efficient tools for the analysis of siloxane migration found in the food which was baked in silicon rubber baking molds. It could provide a reference for the silicone rubber safety judgment of daily use, and to formulate the standard of domestic food contact silicone rubber.

KEY WORDS: silicone rubber; security; aging mechanism; instrumental analysis

基金项目: 科技部质检行业公益项目(201410083)

Fund: Supported by the Ministry of Science and Technology Inspection Industry Charity Project (201410083)

*通讯作者: 高建国, 研究员, 主要研究方向为食品接触材料失效分析。E-mail: china.gjg@163.com

*Corresponding author: GAO Jian-Guo, Researcher, Qingdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No. 2, Zhongshan Road, Shinan District, Qingdao 266001, China. E-mail: china.gjg@163.com

1 引言

硅橡胶(silicon rubber), 是聚硅氧烷和白炭黑以及各种补强填料在加热、加压条件下硫化生成的特殊合成橡胶制品^[1], 分子主链是由硅原子和氧原子交替组成的(-Si-O-Si-), 侧链则是以 Si-C 键连接的各种有机取代基。自本世纪以来, 硅橡胶制品以其优良的稳定性^[2]及安全性被广泛应用于食品接触材料领域。但是, 在长期的使用过程中, 硅胶制品会逐渐变黄、变硬, 食品接触用硅橡胶制品在使用过程中的安全性引起了人们的重视。

国外研究人员^[3]发现, 在用硅橡胶模具烘焙的糕点中可检测出很高迁移量的挥发性有机化合物, 这些物质会在人体内富集, 威胁人体健康。为解决这一问题, 国内外许多研究人员对食品接触用硅橡胶迁移出的有毒物质的检测方法进行研究。本文对国内外食品接触用硅橡胶的检测标准和检测方法进行综述, 了解国内外对食品接触用硅橡胶的检测研究情况, 有助于为我国食品接触用硅橡胶国家标准的制定提供技术支持。

2 硅橡胶的老化及有毒物质的产生和检测标准

在食品用硅橡胶应用越来越广泛的今天, 硅橡胶的老化已成为非常重要的现实问题。硅橡胶在日常使用过程中, 由于受到光、热、氧、水、化学以及生物侵蚀等内外因素的综合作用和影响, 会逐渐出现老化现象, 其内部的化学组成和结构也会发生变化, 表现在外观上即会出现变硬、变黄、开裂等现象^[4]。硅橡胶的老化不仅会影响日常使用, 而且可能会导致有毒物质的产生。

在各种各样的使用环境中, 引起硅橡胶老化的因素是相当复杂的。在不同的因素作用下, 老化机制也不尽相同。其中热氧化、臭氧老化、电晕老化等是硅橡胶老化形式中研究较多的老化类型。食品接触用硅橡胶由于使用环境、使用条件等因素, 也会出现老化现象。硅橡胶在热氧化过程中结构变化主要是侧链甲基的氧化反应和主链的降解断裂反应^[5]。硅橡胶在热降解过程中会生成小分子环状硅氧烷, 如八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)等。D4、D5 会在人体内富集, 对肝脏及生育能力等都会造成威胁。为提高硅橡胶的耐老化性能, 硅橡胶在加工过程中会添加二氧化钛、氢氧化铁等添加剂^[6-8]、白炭黑、蒙脱土等填料^[9-13], 这些物质的添加虽然会提高硅橡胶的耐热稳定性, 但也有可能迁移到食品中, 随着食品进入到人体中, 危害人体健康。因此, 如何有效地检测这些有毒物质, 是食品安全人员的研究重点。

国际上发达国家都对食品接触用硅橡胶有明确的检测标准, 欧盟 AP(2004)5 决议, 规定硅橡胶制品在食品中的总迁移限量为 10 mg/dm²(以材料或制品表面积计)或食品中 60 mg/kg, 同时满足“1 号技术文件—用于制造食品接

触用品中使用的硅有机化合物的物质清单”所述的迁移限量。欧盟规定的浸泡液包括蒸馏水、3%的乙酸溶液、10%的乙醇溶液、异辛烷(橄榄油替代物)和 95%的乙醇溶液。在美国, 食品包装材料所使用物质被视作间接添加剂而被纳入到食品添加剂安全监管法规体系中, 适用于食品接触用硅橡胶制品的法规主要包括 Code of Federal Regulations 中的 Rubber articles intended for repeated use^[14] (21 CFR 177.2600) 和 Closures with sealing gaskets for food containers^[15] (21 CFR 177.1210)。其中, 21 CFR 177.2600 中对用于干食品接触的硅橡胶制品, 明确规定了其配方和硫化条件; 对用于接触液体食品的硅橡胶制品, 要求测定其在蒸馏水中的抽提总量; 对用于与脂肪食品接触硅橡胶制品, 要求测定其在正己烷中的抽提总量。21 CFR 177.1210 中则详细规定了食品接触材料在不同食品模拟物中进行迁移实验的时间和温度。日本厚生劳动省负责为食品卫生法制定相关的配套标准, 对食品接触用硅橡胶制品规定的主要安全卫生指标包括: 蒸发残渣(蒸馏水, 20%乙醇, 4%乙酸)、甲醛提取量、苯酚提取量、锌提取量、铅溶出量、镉溶出量、重金属(以 Pb 计)等。韩国食品药品管理厅制定的《韩国食品法典》中针对食品接触用硅橡胶制品的项目包括: 铅溶出量、镉溶出量、蒸发残渣(蒸馏水, 20%乙醇, 4%乙酸, 正庚烷)、重金属(以 Pb 计)、甲醛提取量、苯酚提取量、锌提取量等^[16]。目前, 我国还没有专门针对食品接触用硅橡胶原料及其制品的产品标准, GB 4806.1-94《食品用橡胶制品卫生标准》规定了以天然橡胶和合成橡胶为主要原料的食品用橡胶制品的卫生要求和检验方法^[17]及 GB 4806.2-1994《橡胶奶嘴卫生标准》中规定了以天然橡胶和合成橡胶为主要原料的橡胶奶嘴的卫生要求和检验方法^[18], 然而由于硅橡胶与天然橡胶及合成橡胶在材料特性上存在差异, 该标准并不完全适用于硅橡胶^[19], 所以制定专门用于食品接触硅橡胶制品的相关标准, 迫在眉睫。

3 硅橡胶检测研究进展

硅橡胶介于有机物和无机物之间, 种类繁多, 既有小分子又有聚合物, 而且食品接触用硅橡胶使用环境复杂多样, 食品本身就可以分为水性、醇性、酸性和油性, 而像蒸笼垫、烤盘垫等又需要长期在高温、高湿度的环境中使用, 因此分析起来难度较大。

分析检测硅橡胶中的有毒物质, 概括地来说可以分为两种途径。一是直接定性定量地检测硅橡胶材料中存在的有毒物质。例如用气质联用技术, 利用气相色谱的高效分离能力和质谱强有力的定性能力等特点^[20], 可以直接检测硅橡胶制品迁移出的环硅氧烷一类的有毒物质。二是通过分析硅橡胶老化前后的分子结构变化, 推断出其老化机制, 从而判断可能产生的有毒物质。目前, 通常运用红外光谱、核磁共振等分析方法推断硅橡胶的老化机制, 简单快捷。

3.1 气相色谱(gas chromatography, GC)和气质联用(gas chromatograph tandem mass spectrometer, GC-MS)

目前, GC 和 GC-MS 技术已经成为食品接触用硅橡胶中挥发性环硅氧烷的最常用的定性定量检测方法。该方法主要利用色谱的高分离能力和质谱的高鉴别特性, 适用于具有挥发性的复杂组分的分离分析。由于 GC-MS 技术的分离效率高^[21], 灵敏度高^[22], 因此在食品安全、环境污染^[23]、食品农药残留检测^[24,25]等方面应用广泛。硅橡胶在热降解过程中会生成小分子环状硅氧烷, 利用 GC-MS 检测食品接触用硅橡胶制品中迁移出的低分子量环硅氧烷, 其甲基环硅氧烷单组分最低检出量为 50 mg/kg。于 2012 年 10 月 1 日起实施《硅橡胶中挥发性甲基环硅氧烷残留量的测定》(GB/T 28112-2011)^[26]中详细规定了用气相色谱法测定硅橡胶生胶中残留挥发性环硅氧烷(D4~D10)含量的原理及试验方法。

Lund 等^[27]检测了食品接触硅橡胶材料的安全性。利用配备红外光谱和质谱探测器的气相色谱仪(GC-IR-MS)分析硅橡胶制的婴幼儿奶嘴中的总挥发物含量和成分。检测结果发现, 主要的化合物是硅氧烷低聚物和脂肪烃。其中, 一个奶嘴释放了大约 0.1 mg 邻苯二甲酸二乙酯(DEP), 这是相当高的数量; 也检测出少量的抗氧化剂 2, 6-二叔丁基对甲苯酚(BHT)和烷烃等化合物。封棣等^[28]利用吹扫捕集-气相色谱/质谱技术检测了 27 种婴幼儿橡胶奶嘴中挥发性潜在迁移物, 通过优化吹扫捕集参数(吹扫温度、吹扫时间、解吸温度和解吸时间)和气质联用分析条件, 结果检测出 11 种可能对人体有害的物质, 其中检出化合物最多的是烷烃, 其次是硅氧烷类(D4、L4、D5、D6 等)和芳烃类, 检出最少的为醚类(乙醚)和酚类(2, 6-二叔丁基对甲苯酚, BHT)。Kawamura 等^[29]应用 GC 法检测包括硅橡胶奶嘴、模具等 23 种食品接触用硅橡胶中可迁移的有害物质。检测结果发现, 几乎在所有的样品中均检测出了硅氧烷(D6~D17), 在硅胶刀具中还检测出了少量的添加剂 BHT, 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)等。Meuwly 等^[30]利用 GC-MS 定性定量地检测市售的硅橡胶模具可能迁移到食品(匹萨面团、烤柠檬蛋糕)中的有毒物质。结果发现, 迁移的物质主要是环状低聚物的聚二甲基硅氧烷, 但其迁移量小于欧盟 AP(2004)5 决议中对硅橡胶总迁移限量(60 mg/kg)的要求。

迄今为止, 应用 GC 法或 GC-MS 法检测食品接触用硅橡胶迁移到食品中的环硅氧烷检测技术已较为成熟, 应用也最为广泛。但气相色谱法仍有其局限性, 其对硅橡胶制品迁移出的低分子量的硅氧烷灵敏度较高, 但对中、高分子量的低聚物检测效果并不好。

3.2 傅立叶转换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)和核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)

FTIR 和 NMR 都是硅橡胶材料有机结构解析的重要

工具, 其中, 红外光谱分析是用于鉴定硅橡胶材料成分的重要方法, 核磁共振则可获得关于其分子骨架结构信息, 两者在研究硅橡胶的微观结构中应用均较为广泛。红外光谱对样品无需做预处理, 成本低, 效率高, 无污染性, 因此在食品行业^[31-33]应用广泛。目前, 核磁共振法检测硅橡胶主要应用在医学领域^[34-36]、工业领域^[37]、生物领域^[38], 虽然国内关于食品接触用硅橡胶中可迁移有毒物质的检测方面的报道较少, 但国外已有学者^[39]利用核磁共振氢谱法检测环硅氧烷, 该方法检出限低, 可提供十分具体的定性定量信息。

Ruediger^[40,41]等用核磁共振氢谱法分析食品接触用硅橡胶模具中的硅氧烷向食品中的迁移行为, 研究结果发现环硅氧烷向脂肪类食品中迁移量远大于向奶制品中的迁移量。应用 NMR 检测硅橡胶模具迁移到肉馅糕中硅氧烷, 发现其最大迁移量达到 177 mg/kg, 远远超过欧盟 AP(2004)5 决议中对硅橡胶总迁移限量(60 mg/kg)的要求, 而奶制品中几乎检测不到硅氧烷, 说明迁移到奶制品中的硅氧烷含量低于检出限 2.4 mg/kg。程少辉^[42]用 FTIR 检测食品接触用硅橡胶中添加的多功能助剂。通过分析其红外光谱图, 发现 2311.08 cm^{-1} 处仍有较弱的吸收, 间接说明添加助剂 TS 存在。

核磁共振氢谱法可有效分析检测食品接触用硅橡胶中迁移到食品中的高分子量的硅氧烷, 弥补气相色谱和气质联用法的不足, 准确性较高, 但利用核磁共振法检测食品接触用硅橡胶检测中有毒物质方面在国内应用较少, 仍需进一步研究。

3.3 热分析

热分析法是在程序控制温度下测量物质的性能随温度或时间变化的关系, 其中热重分析法(thermogravimetric analysis, TGA)是在程序控温下测量物质的质量与温度关系的一种技术。据文献^[43-45]报道, 利用热重分析, 可研究硅橡胶在高温使用过程中的热降解过程, 判断其热稳定性, 分析可能迁移出的有毒物质。Lewicki 等^[46]应用 TGA 法检测聚二甲基硅氧烷和蒙脱石纳米复合材料的热降解产物, 检测结果主要是对人体有害的低聚物环硅氧烷(D3-D7), 以及少量的甲烷、丙烯、丙醛等, 目前, 热分析方法主要应用于分析硅橡胶的热降解行为, 在直接检测食品接触用硅橡胶迁移出的有毒物质方面报道较少, 因此具有广阔的应用前景。

3.4 电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)和原子吸收法

除老化分解产生低分子量的环硅氧烷等有毒物质外, 由于长期与食品接触, 硅橡胶制品添加中的重金属离子也会逐渐向食品中迁移, 在人体内富集, 对人体健康造成威胁。针对硅橡胶中重金属离子的检测, 可采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析技术、原子吸收等分析方法测定。

吕素芳等^[47]采用微波消解-火焰原子吸收法检测硅橡胶中的锡的含量,研究不同的消解条件、测定波长、无机酸的浓度等条件对锡的测定的影响。

利用原子吸收法检测硅橡胶中的重金属简单、快速,相对标准偏差小,回收率高。ICP-MS 则以其极高的精确度,极低的检测限以及可同时测量多种元素的优势不仅在食品接触用硅橡胶中的重金属检测中应用广泛,而且可用于其它塑料橡胶等食品接触材料中。

3.5 其他检测技术

近年来,实时直接分析质谱技术在国外被应用于食品接触用硅橡胶的检测方面。正离子实时直接分析质谱(positive-ion direct analysis in real time mass spectrometry, DART-MS)采用电离结合傅里叶变换离子回旋共振质谱法分析用硅橡胶制成的家用烘焙模具和其他器皿在长期的接触食用油过程中释放出的低聚物。Gross^[48]采用 DART-MS 检测在烘烤面包过程中硅橡胶迁移出的环硅氧烷含量,发现其分析聚二甲基硅氧烷的质荷比上限可达到 3000。检测使用硅橡胶烘焙模具烘焙的英格兰松饼的脆皮发现在 m/z 为 700~1500 时,正离子实时直接分析质谱中聚二甲基硅氧烷信号加强,同时也在松饼表面的脆皮中检测到了以离子形式存在的三酰甘油。实时直接分析质谱技术相对于 GC 和 GC-MS 对样品的要求,是一种非表面接触型热解析新技术,满足实验室对对样品进行现场、直接、无损、快速、原位分析的需求,在硅橡胶迁移到食品中的环硅氧烷等检测方面拥有广阔应用空间。

除直接定性定量地检测食品接触硅橡胶材料中迁移到食品或食品模拟液中的有毒物质外,也有研究人员^[49-51]通过应用 X 射线光电子能谱分析和 X 射线衍射分析等检测手段获得硅橡胶成分及结构信息,判断其老化前后微观结构和物质组成的变化,推断其可能迁移出的有毒物质。在实际应用中,通常需要几种方法的综合分析,才能够更好地表征硅橡胶老化的具体情况,检测其迁移到食品中的有毒物质。

4 结 语

目前,气相色谱、气质联用等方法已被广泛应用于检测食品接触用硅橡胶迁移出的有毒物质。随着硅橡胶在食品工业中的应用越来越广泛,硅橡胶材料的老化和食品接触用硅橡胶材料的安全性也就变得十分重要。如何对食品接触硅橡胶材料中有毒物质进行快速、准确检测必将引起人们越来越广泛的关注。然而,与国际发达国家相比,我国关于食品接触用硅橡胶方面的检测标准缺失,检测方法落后。采用不同的检测方法探究硅橡胶的老化机制,检测硅橡胶可迁移有毒物质,可以帮助我们更好的评测硅橡胶的安全性,估计硅橡胶的使用寿命,保证其在实际应用中的安全性。

参考文献

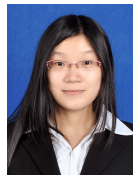
- [1] 唐乃美. 我国硅橡胶产业现状及发展建议[J]. 中国石油和化工经济分析, 2015, (2): 54-56.
Tang NM. Current situation and development suggestion of silicone rubber industry in China [J]. Econ Anal China Pet Chem Ind, 2015, (2): 54-56.
- [2] 谢尊虎, 曾凡伟, 肖建斌. 硅橡胶性能及其研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2011, 32(2): 69-72.
Xie ZH, Zeng FW, Xiao JB. Properties and research progress of silicone rubber [J]. Spec Purp Rubber Prod, 2011, 32(2): 69-72.
- [3] Bannister DJ, Semlyen JA. Studies of cyclic and linear poly(dimethylsiloxanes): 6. Effect of heat [J]. Polymer, 1981, 22(3): 377-381.
- [4] 周勇. 高分子材料的老化研究[J]. 国外塑料, 2012, 30(1): 35-41.
Zhou Y. Aging studies of macromolecule [J]. World Plast, 2012, 30(1): 35-41.
- [5] 许莉, 腾雅娣, 华远达, 等. 硅橡胶的研究与应用进展[J]. 特种橡胶制品, 2007, 28(1): 55-60.
Xu L, Teng YD, Hua YD, *et al.* Research and development of silicone rubber [J]. Spec Purp Rubber Prod, 2007, 28(1): 55-60.
- [6] Liu P, Liu CX, Huang Y, *et al.* Transfer function and working principle of a pressure/temperature sensor based on carbon black/silicone rubber composites [J]. Wiley J, 2016, 133(7): 1282-1296.
- [7] Chiu HT, Sukachonmakul T, Guo MT, *et al.* Surface modification of aluminum nitride by polysilazane and its polymer-derived amorphous silicon oxycarbide ceramic for the enhancement of thermal conductivity in silicone rubber composite [J]. Appl Surf Sci, 2014, 292: 928-936.
- [8] 黄月文, 王斌, 方天勇, 等. 耐高温高导热硅橡胶的研究与应用进展[J]. 广州化学, 2015, 40(4): 1-9.
Hong YW, Wang B, Feng TY, *et al.* Progress of High-temperature resistant and high-thermal conductive silicone rubber [J]. Guangzhou Chem, 2015, 40(4): 1-9.
- [9] Anyszka R, Bieliński DM, Pędzich Z, *et al.* Influence of surface-modified montmorillonites on properties of silicone rubber-based ceramizable composites [J]. J Therm Anal Calorim, 2015, 119(1): 111-121.
- [10] 王韵然, 罗廷纲, 夏志伟, 等. 硅橡胶老化性能的研究进展[J]. 有机硅材料, 2011, 25(1): 58-61.
Wang YR, Luo TG, Xia ZW, *et al.* Research progress of aging properties of silicone rubber [J]. Silicone Mater, 2011, 25(1): 58-61.
- [11] Witt N, Tang YH, Ye L, *et al.* Silicone rubber nanocomposites containing a small amount of hybrid fillers with enhanced electrical sensitivity [J]. Mater Des, 2013, 45: 548-554.
- [12] 卢珣, 李涛, 陶刚, 等. 改性硅橡胶宽温域阻尼材料的研究[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2016, 37(1): 1-6.
Lu X, Li T, Tao G, *et al.* Study on modified silicone rubber damping materials with wide temperature range [J]. J Harbin Eng Univ, 2016, 37(1): 1-6.
- [13] 李现木, 梁杰, 王晓峰. 食品的安全与包装材料[J]. 大豆科技, 2011, (1): 47-51.
Li XM, Liang J, Wang XF. Food safety and packaging materials [J]. Soybean Sci Technol, 2011, (1): 47-51.
- [14] U.S. Code of Federal Regulations. Rubber articles intended for repeated

- use [S]. 2005.
- [15] U.S. Code of Federal Regulations. Closures with sealing gaskets for food containers [S]. 2005.
- [16] 江艳, 章若红, 徐德佳. 食品接触用硅橡胶制品标准体系的研究[J]. 中国橡胶, 2012, 28(2): 9-13.
Jiang Y, Zhang RH, Xu DJ. Study on the standard system of food contact silicone rubber [J]. China Rubber, 2012, 28(2): 9-13.
- [17] GB 4806.1-94 食品用橡胶制品卫生标准[S].
GB 4806.1-94 Hygienic standard for foodstuff rubber products [S].
- [18] GB 4806.2-94 橡胶奶嘴卫生标准[S].
GB 4806.2-94 Hygienic standard for rubber nipple [S].
- [19] 侯锐, 黄越, 伍焕, 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 R, Huang Y, Wu H, *et al.* The application of silicone in food contact materials and safety risk analysis [J]. Mod Food, 2015, (23): 77-78.
- [20] 王姗姗, 蒋可志, 伍川. 气质联用技术在有机硅化合物分析中的应用[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2014, 13(6): 245-248.
Wang SS, Jiang KZ, Wu C. The application of GC-MS in the analysis of organosilicon compounds [J]. J Hangzhou Norm Univ, Nat Sci Ed, 2014, 13(6): 245-248.
- [21] Gushue JN. Principles and applications of gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. Compr Anal Chem, 2013, 61: 255-270.
- [22] 陈晓水, 侯宏卫, 边照阳, 等. 气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)的应用研究进展[J]. 质谱学报, 2013, 34(5): 308-320.
Chen XS, Hou HW, Bian ZY, *et al.* Research progress on application of GC-MS/MS [J]. J Chin Mass Spectrom Soc, 2013, 34(5): 308-320.
- [23] Zubair A, Pappoe M, James LA, *et al.* Development, optimization, validation and application of faster gas chromatography-flame ionization detector method for the analysis of total petroleum hydrocarbons in contaminated soils [J]. J Chromatogr A, 2015, 1425: 240-248.
- [24] Zhao X, Kong W, Wei J, *et al.* Gas chromatography with flame photometric detection of 31 organophosphorus pesticide residues in *Alpinia oxyphylla* dried fruits[J]. Food Chem, 2014, 162(11): 270-276.
- [25] Nan J, Wang J, Piao X, *et al.* Novel and rapid method for determination of organophosphorus pesticide residues in edible fungus using direct gas purge microsyringe extraction coupled on-line with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Talanta, 2015, 142: 64-71
- [26] GB/T 28112-2011 硅橡胶中挥发性甲基环硅氧烷残留量的测定[S].
GB/T 28112-2011 Determination of residual dimethylcyclosiloxane volatiles in silicone rubber [S].
- [27] Lund K, 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.
- [28] 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, 15(4): 164-174.
Feng D, Yang HM, Li ZZ, *et al.* High throughput screening of volatile potential migrations in infant nipples by purge & trap and gas chromatography-Mass [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2015, 15(4): 164-174.
- [29] Kawamura Y, Nakajima A, Mutsuga M, *et al.* Residual chemicals in silicone rubber products for food contact use [J]. J Food Hyg Soc Jpn, 2002, 42(5): 316-321.
- [30] Meuwly R, Sager F, Brunner K, *et al.* Migration of siloxane oligomers in foodstuffs from silicone baking moulds [J]. DLR, 2007, 103(12): 561-568.
- [31] 蒋耀庭, 梁承红, 陈菊娜. 现代近红外光谱分析在食品检测中的应用[J]. 粮食与食品工业, 2010, 17(1): 51-54.
Jiang YT, Liang CH, Chen JN. Application of modern near-infrared spectroscopy in food inspection [J]. Cereal Food Ind, 2010, 17(1): 51-54.
- [32] Jaiswal P, Jha SN, Borah A, *et al.* Detection and quantification of soymilk in cow-buffalo milk using attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) [J]. Food Chem, 2015, 168: 41-47.
- [33] Shen YG, Chen SS, Du R, *et al.* Rapid assessment of the quality of deep frying oils used by street vendors with Fourier transform infrared spectroscopy [J]. J Food Meas Charact, 2014, 8(4): 336-342.
- [34] Julio G, Lyes K, Philippe P. Silicone rubber trileaflet valve assessment using cardiovascular magnetic resonance imaging [J]. Conf Proc IEEE Eng Med Biol Soc, 2010, 2010: 5169-5172.
- [35] Liu L, Zhuo JL, Chen XL, *et al.* Influence of ferric hydroxide on smoke suppression properties and combustion behavior of intumescent flame retardant silicone rubber composites [J]. J Therm Anal Calorim, 2015, 119(1): 487-497.
- [36] Tomlins PJ, Woodcock MGL, Neil S, *et al.* Nuclear magnetic resonance analysis of emulsified silicone oil RMN-3 (Oxane HD) [J]. Br J Ophthalmol, 2007, 91(10): 1379-1381.
- [37] Xu Z, Zhao S, Guo P. A portable NMR sensor used for assessing the aging status of silicone rubber insulator [J]. Appl Magn Reson, 2013, 44(12): 1405-1417.
- [38] Pfeleiderer B, Xu P, Ackerman JL, *et al.* Study of aging of silicone rubber biomaterials with NMR [J]. J Biomed Mater Res, 1995, 29(9): 1129-1140.
- [39] Mojsiewicz-Pieńkowska K, Jamróiewicz Z, Iukasiak J. Determination of polydimethylsiloxanes by ¹H-NMR in wine and edible oils [J]. Food Addit Contam, 2003, 20(5): 438-444.
- [40] Ruediger H, Katja K, Thomas JS. Migration behaviour of silicone moulds in contact with different foodstuffs [J]. Food Addit Contam, 2009, 27(3): 396-405.
- [41] Ruediger H, Anja M, Stefan A, *et al.* Determination of the overall migration from silicone baking moulds into simulants and food using ¹H-NMR techniques[J]. Food Addit Contam, 2009, 26(3): 395-407.
- [42] 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.
Cheng SH. Preparation and properties of food-grade of high temperature vulcanized silicone rubber [D]. Guangzhou: J Zhongkai Univ Agric Eng, 2013.
- [43] Bystritskaya EV, Monakhova TV, Ivanov VB. TGA application for optimising the accelerated aging conditions and predictions of thermal aging of rubber [J]. Polym Test, 2013, 32(2): 197-201.
- [44] Li XJ, Yang ZJ, Yao JG, *et al.* Organic nano-montmorillonite for simultaneously improving the flame retardancy, thermal stability, and mechanical properties of intumescent flame-retardant silicone rubber composites [J]. J Macromol Sci, 2015, 54(10): 1282-1296.
- [45] Shi YH, Huang GS, Liu YF, *et al.* Synthesis and thermal properties of novel room temperature vulcanized (RTV) silicone rubber containing POSS units in polysiloxane main chains [J]. J Polym Res, 2013, 20(9): 1-11.

- [46] Lewicki JP, Liggat JJ, Patel M. The thermal degradation behaviour of polydimethylsiloxane/montmorillonite nanocomposites [J]. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94(9): 1548–1557.
- [47] 吕素芳, 倪勇, 傅水玉, 等. 微波消解-火焰原子吸收法测定硅橡胶中的锡[J]. *有机硅材料*, 2008, 22(5): 311–314.
Lv SF, Ni Y, Fu SHY, *et al.* The determination of stannum in silastic by microwave melting sample- flame AAS [J]. *Silicone Mater*, 2008, 22(5): 311–314.
- [48] Gross J. Polydimethylsiloxane extraction from silicone rubber into baked goods detected by directanalysis in real time mass spectrometry [J]. *Eur J Mass Spectrom*, 2015, 21(3): 313–319.
- [49] Liu Y, Shi Y, Zhang D, *et al.* Preparation and thermal degradation behavior of room temperature vulcanized silicone rubber-g-polyhedral oligomeric silsesquioxanes [J]. *Polym*, 2013, 54(22): 6140–6149.
- [50] 陈灿, 王希林, 贾志东, 等. 基于高分子结晶分析方法的液体硅橡胶老化机制研究[J]. *中国电机工程学报*, 2014, 34(9): 1462–1470.
Chen C, Wang XL, Jia ZD, *et al.* A Polymer Crystallization Based Study on the Degradation Mechanism of Liquid Silicone Rubber [J]. *Proc CSEE*, 2014, 34(9): 1462–1470.
- [51] Fang W, Zeng X, Lai X, *et al.* Thermal degradation mechanism of addition-cure liquid silicone rubber with urea-containing silane [J]. *Thermochim Acta*, 2015, 605: 28–36.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



贺炳慧, 硕士研究生, 主要研究方向为食品接触材料中有害物质的迁移规律。
E-mail: xuezhongcha@163.com



高建国, 研究员, 主要研究方向为食品接触材料失效分析。
E-mail: china.gjg@163.com