

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

麻景龙¹, 陶强², 吴丹琦³, 郭兵², 宋国君¹, 李培耀¹, 高建国^{3*}

(1. 青岛大学化学科学与工程学院, 青岛 266071; 2. 山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 青岛 266001;
3. 青岛出入境检验检疫局, 青岛 266001)

摘要: **目的** 探究市售硅橡胶蒸笼中的甲基环硅氧烷类有毒物质的迁出规律, 对食品接触硅橡胶材料使用安全性进行评价。 **方法** 将市售硅橡胶蒸笼在实际使用温度(100 °C 热空气)下进行老化, 并用不同食品模拟液(水、4%乙酸(V:V)、正己烷)对其进行处理, 利用气质联用(GC-MS)分析仪对其中甲基环硅氧烷类有毒物质的迁出量进行检测。 **结果** 以正己烷为模拟液时, 硅橡胶中分子量较低的甲基环硅氧烷在 4 h 时已全部迁出至模拟液中, 而以超纯水和 4%乙酸为模拟液时, 没有有机小分子的迁出。 **结论** 食品接触硅橡胶材料在中性和酸性条件下使用安全, 但在油性环境下使用会存在安全隐患。

关键词: 硅橡胶; 甲基环硅氧烷; 气相色谱-质谱联用法; 迁移量

Migration characteristics of dimethylcydosiloxane in silicone rubber into food simulants by gas chromatography-mass spectrometry

MA Jing-Long¹, TAO Qiang², ZE Dan-Qi³, GUO Bing³, SONG Guo-Jun¹,
LI Pei-Yao¹, GAO Jian-Guo^{3*}

(1. Institute of Polymer Materials, Qingdao University, Qingdao, 266071, China; 2. Inspection and Quarantine Center of Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao, 266001, China; 4. Qingdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266001, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the safety of food contact silicone according to investigating the migration characteristics of dimethylcydosiloxane in commercially available silicone. **Methods** The commercially available silicon rubber steaming grates were aged under the actual temperature (100 °C hot air), and then treated by different food simulants (water, 4% acetic acid (V:V) and hexane), and migration quantity of dimethylcydosiloxane were detected by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Results** When using n-hexane as a food simulant, the low molecular weight dimethylcydosiloxane had totally migrated into the food simulant after 4h migration. However in water and 4% acetic acid (V:V), dimethylcydosiloxane was not detected. **Conclusion** Food contact silicone is safety using in neutral and acidic conditions, but when using in oily conditions, there will be a security risk.

KEY WORDS: silicone rubber; dimethylcydosiloxane; gas chromatography-mass spectrometry; migration amount

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 Quality 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, Professor, 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

随着材料化工行业的迅速发展,硅橡胶以其性能优良、手感良好、化学惰性优异等特点逐渐走进人类生活^[1],以其为材质的硅胶锅、烤盘、蛋糕模、馒头蒸垫等迅速占领食品包装材料市场,并被引领为一种“绿色饮食”文化,也给人类生活带来极大的方便。然而,人们在享受硅橡胶带来的巨大便利的同时,往往会忽视其在使用过程中的安全问题。

硅橡胶是指主链由硅和氧原子交替构成,硅原子上通常连有两个有机基团^[2]的橡胶。硅橡胶中含有大量的填料和有机小分子,它们绝大部分是安全无毒的,但其中有一类有毒小分子(甲基环硅氧烷)会对人体造成极大危害。甲基环硅氧烷既是硅橡胶单体^[3]又是硅橡胶的老化产物,硅橡胶制品在受热^[4]及浸泡^[5]过程中,它们会扩散并迁移至食物,对人体造成危害。资料显示,甲基环硅氧烷在人体内普遍具有富集效应,不易排出体外^[6]。其中八甲基环四硅氧烷(D4)毒性最大,会降低人体生育能力,在水生环境可能会引起长期有害作用,大白鼠致死剂量为794 $\mu\text{L}/\text{kg}$ 。此外生态毒理数据评估结果表明,十甲基环五硅氧烷(D5)在土壤、水体和沉积物中的风险商都大于1^[6]。目前,国内关于甲基环硅氧烷含量的检测手段主要为气相色谱法和气相色谱-质谱法^[7],并且仅有18种环硅氧烷的定性测试标准,缺少精确的定量测试标准。硅橡胶制品作为食品接触材料大量流通于市场,却缺少除蒸发残渣^[8]等常规检测外相应的专门针对硅橡胶单体以及由其加工成的食品接触用工具的国家标准、行业标准来约束产品质量^[9]。在卫生标准方面,GB 4806.2-1994《橡胶奶嘴卫生标准》局限的以塑料和天然橡胶的卫生标准、分析方法来分析橡胶奶嘴(主要原料为天然橡胶和硅橡胶)并不完全适用于硅橡胶^[10],不能简单地将橡胶通用的标准直接套用在硅橡胶制品上,而应该专门制定硅橡胶制品的相关标准^[11]。在国外美国食品药品监督管理局和欧洲理事会食品接触材料专家委员会分别出台了FDA 21 CFR 177.2600和AP(2004)5 项决议来规定硅橡胶制品在不同食品模拟液中的抽提限量值^[12,13]。

本实验模拟了硅橡胶蒸篋在使用过程中可能遇到的油、醋、水、高温等环境,探究不同环境下硅橡胶中各甲基环硅氧烷迁移量变化,旨在对硅橡胶中 Toxic 小分子进行安全性评估,为食品接触硅橡胶标准的出台提供一定参考价值^[14]。选用的3种食品模拟液为正己烷、4%醋酸溶液以及超纯水,分别模拟油性、酸性以及水性环境。以100 $^{\circ}\text{C}$ 热空气模拟使用时的高温环境。产品经前处理后采用气相色谱-质谱(GC-MS)法测定。气相色谱-质谱法较传统气相色谱法可以避免因甲基环硅氧烷同系物较多而造成的假阳性干扰大、一步无法确证等缺点。

2 材料与方法

2.1 实验原料及设备

硅橡胶蒸篋成品(安徽合肥华风纱网材料有限公司);硅橡胶蒸篋成品热空气老化试样,老化温度为100 $^{\circ}\text{C}$,老化时间为252 h;内标物正十二烷烃,纯度为99.7%;正己烷,色谱纯。

CN72043981 气质联用仪(美国安捷伦公司);针筒式有机滤膜过滤器, $\Phi 25\ 0.2/0.45\ \mu\text{m}$ 。

2.2 材料制备

将硅橡胶蒸篋成品在烘箱中进行热空气老化处理,老化温度为100 $^{\circ}\text{C}$,老化时间为252 h。取3份3 g的未老化硅橡胶材料(标号1, 2, 3)和3份3 g的老化后硅橡胶材料(标号4, 5, 6)剪碎后分别置入50 mL可密封玻璃瓶中待用。1, 4号玻璃瓶加入30 mL纯水作为食品模拟液;2, 5号玻璃瓶加入30 mL含20 mg/L内标物(正十二烷烃)的正己烷作为食品模拟液;3, 6号玻璃瓶加入4%的醋酸溶液作为食品模拟液,密封。常温20 $^{\circ}\text{C}$ 浸泡后取样,时间点为2、4、10、24、48、72、96、144、192 h,取样量为1 mL,经有机滤膜过滤后放入1.5 mL样品瓶中待测。以水和4%醋酸溶液做模拟液时取的样品用5 mL含4 mg/L内标的正己烷萃取后浓缩至1 mL,待用^[8]。

2.3 分析条件

GC条件:HP-5MS毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm);载气为高纯氦气(纯度为99.999%),流速1.0 mL/min;进样口温度280 $^{\circ}\text{C}$;不分流进样,进样量为1 μL ;色谱柱升温程序:初始柱温为100 $^{\circ}\text{C}$,以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至250 $^{\circ}\text{C}$,再以15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至280 $^{\circ}\text{C}$,保持4 min。

MS条件:溶剂延迟4 min;采用全扫描(SCAN)工作模式,扫描频率2.0次/s。

3 结果与讨论

3.1 甲基环硅氧烷定性及定量分析

在确定条件下,对3种模拟液条件下硅橡胶的迁移产物进行GC-MS定性及定量分析,由于色谱柱HP-5MS可能存在柱成分二甲基聚硅氧烷流失,对本实验造成影响,去除空白后未老化硅橡胶在正己烷做模拟液时GC-MS测试谱图如图1所示。利用GC-MS所配的Wiley 7.0N(Wiley & Sons, New York, NY, USA)和NIST98(National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg, MD, USA)质谱数据库进行自动检索获得初步定性结果,与标准化合物谱图进行比对,进一步对所鉴定的各类环硅氧烷加以确认^[15],实验所得的各类环硅氧烷成分、保留时间和相对含量如表1所示。

如图 2 所示, 当以超纯水(或 4%乙酸溶液)做模拟液迁移实验时, GC-MS 全扫描谱图中只有内标峰, 说明水环境(包括 4%乙酸溶液)条件下硅橡胶使用相对安全, 没有有毒有机小分子的析出, 不存在安全隐患。

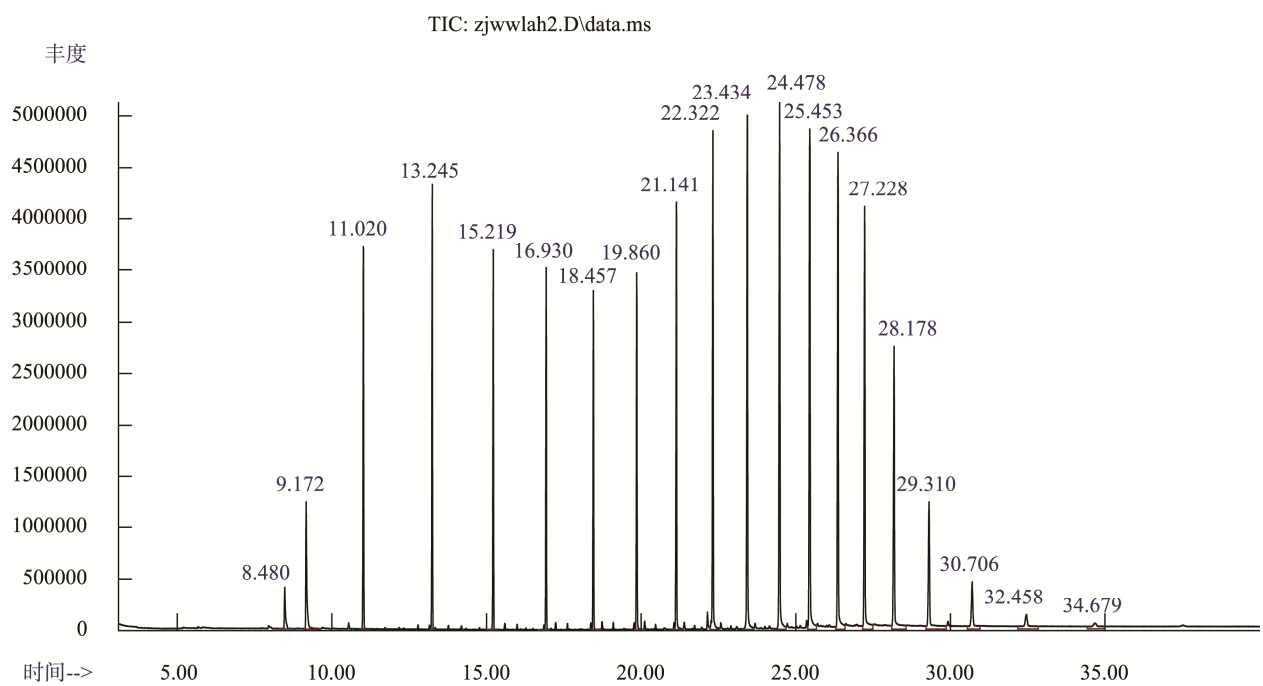


图 1 未老化硅橡胶以正己烷做模拟液时 GC-MS 定性谱图
Fig. 1 TIC of GC-MS for silicone rubber before ageing using n-hexane as food simulant

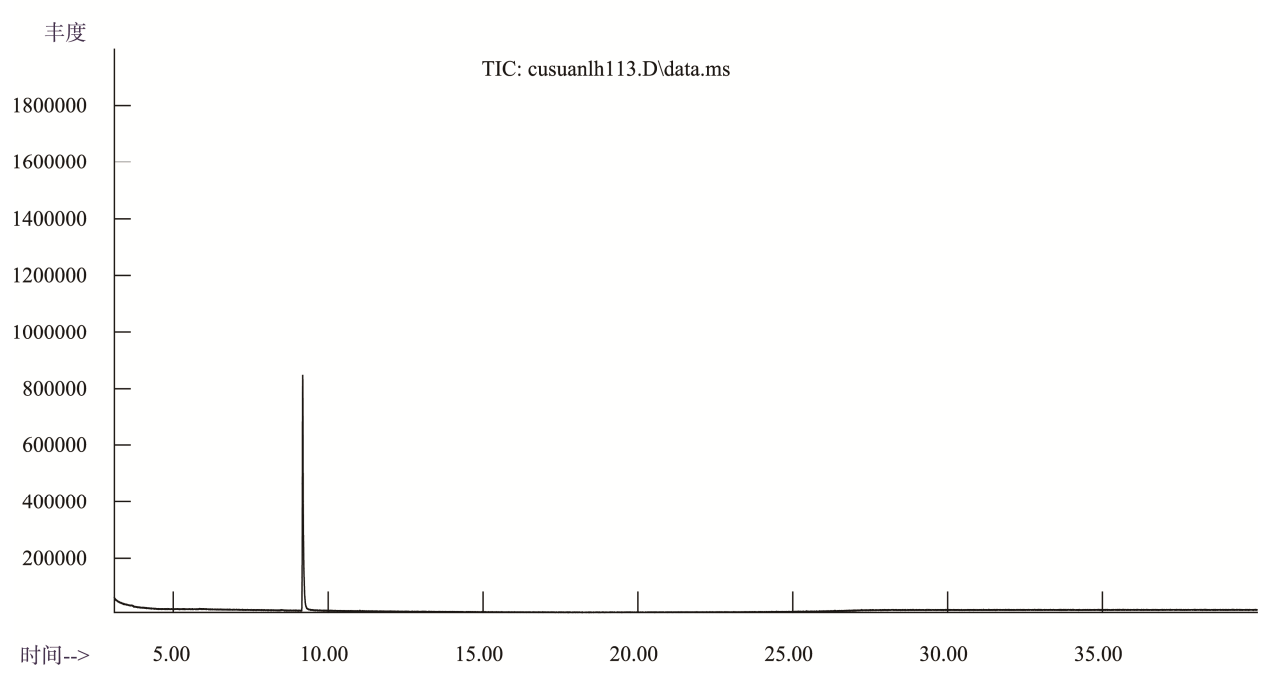


图 2 未老化硅橡胶在以水(醋酸)做模拟液迁移 72 h 后的全扫描谱图
Fig. 2 TIC of GC-MS for silicone rubber before ageing using water (acetic acid) as food

表 1 中内标物(std)为正十二烷, D4~D10 分别为八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷以此类推至二十甲基环十硅氧烷, N-11~ N-20 为结构未确定的环硅氧烷化合物, 参见国标 GBT 28112-2011^[9]。其中毒性最大的 D4 检出含量较少, 是因为硅橡胶在加工成型时二段硫化温度在 200 °C 以上, 所以低沸点(175 ~ 176 °C)的 D4 会从硅橡胶中溢出, 二段硫化充分的硅橡胶不存在严重的安全隐患。从 D5 至 N-20 质谱峰明显, 以内标物正十二烷(std)为参照, 对已知的有毒有机小分子 D5 按照如下公式进行定量分析:

$$f_{is} = \frac{m_i A_s}{m_s A_i}$$

$$C_i = f_{is} \times \frac{A_i}{A_s} \times C_s$$

$$C_{i0} = f_{is} \times \frac{A_{i0}}{A_s} \times C_s$$

$$D_i = (C_i - C_{i0}) \times (V / M)$$

式中:

f_{is} : 相对校正因子;

m_i : 标准溶液中被测组分的质量浓度, mg/L

m_s : 标准溶液中内标物的质量浓度, mg/L

A_s : 内标物的峰面积;

A_i : 被测组分的峰面积;

A_{i0} : 空白内标液中被测组分的峰面积;

C_s : 萃取液中内标物的浓度, mg/L;

C_{i0} : 空白内标液中被测组分的浓度, mg/L;

C_i : 萃取液中被测组分的浓度, mg/L;

V : 试样萃取液体积, mL;

M : 试样质量, g;

D_i : 被测组分的含量, mg/kg。

$C_{D5}=1.51$ mg/L

对比图 1 未老化硅橡胶在正己烷中的迁移后的谱图和图 3 老化后的迁移谱图, 可以直观地看出小分子的环硅氧烷分子中 D5~D10 基本消失, N-11~N-16 含量均大幅度减少, 说明在硅橡胶热空气老化过程中逸散到了环境中。因为本实验完全模拟硅橡胶在作为食品接触材料时的使用条件, 因此, 它们在实际使用过程中也会进入与它们接触的食物中进而摄入人体, 影响人们的身体健康, 这也说明硅橡胶作为食品接触材料存在着一定隐患。

3.2 甲基环硅氧烷在不同模拟液中随时间的迁移规律

20 °C 条件下, 未老化的硅橡胶在以正己烷做模拟液迁移实验中将内标物正十二烷(std)为参照, 得到的 D4~N-20 的相对峰面积, 以时间为变量作图得到 D4~N-20 的相对迁移量随着时间的变化曲线, 如图 4~5。经过 4 h 浸泡, D5~D10 以及 N-11~N-16 等小分子环硅氧烷已基本迁移完全, 硅橡胶中残留量很少。大分子甲基环硅氧烷以 N-17 为例, 4 h 以后 N-17 在正己烷中的相对含量仍有升高的趋势, 说明大分子的环硅氧烷在硅橡胶中的迁移速率较慢, 至 100 h 时迁移完全。

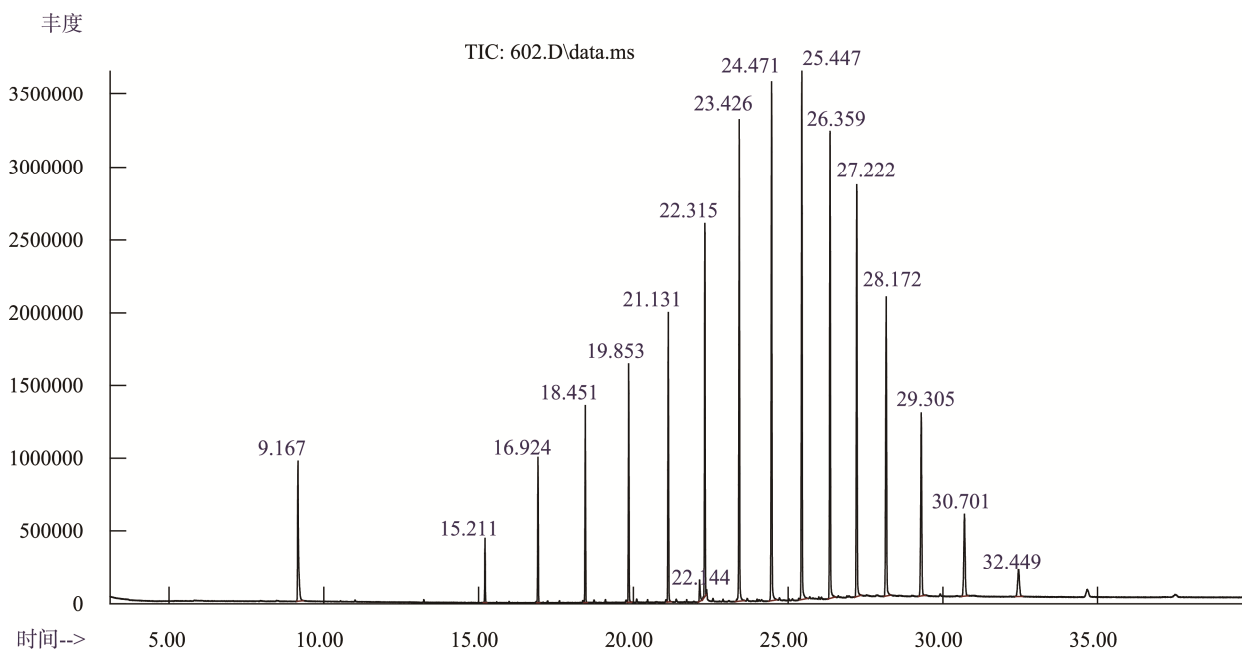


图 3 未老化硅橡胶在以正己烷做模拟液迁移 72 h 后的全扫描谱图

Fig. 3 TIC of GC-MS for silicone rubber before ageing using n-hexane as food simulant for 72

表 1 环硅氧烷成分、保留时间和相对含量
Table 1 Components, retention time and relative content of silicone

序号	物质	保留时间(min)	相对含量
1	std	9.17	
2	D5	8.48	0.883%
3	D6	11.02	4.946%
4	D7	13.25	5.151%
5	D8	15.22	4.416%
6	D9	16.93	4.157%
7	D10	18.45	4.189%
8	N-11	19.86	4.693%
9	N-12	21.14	5.824%
10	N-13	22.32	7.302%
11	N-14	23.43	8.480%
12	N-15	24.48	9.050%
13	N-16	25.45	9.389%
14	N-17	26.37	8.613%
15	N-18	27.23	7.511%
16	N-19	28.18	5.712%
17	N-20	29.31	3.624%

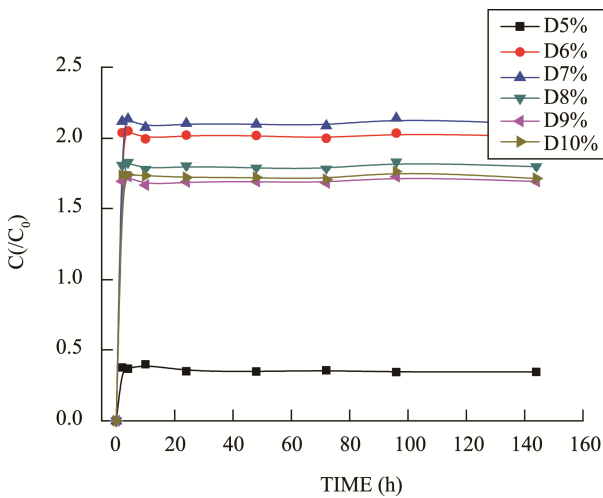


图 4 D5~D10 的相对浓度
Fig. 4 Relative concentrations of D5~D10

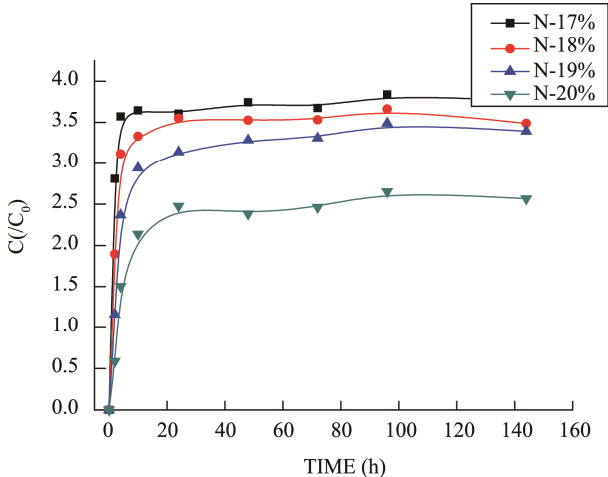


图 5 N-17~N-20 的相对浓度
Fig. 5 Relative concentrations of N-17~N-20

4 结 论

利用 3 种食品模拟液对硅橡胶蒸篦实际使用环境进行模拟迁移, 利用 GC-MS 对 18 种甲基环硅氧烷进行定性和定量分析, 对比有毒物质环硅氧烷的迁移情况发现毒性较大的 D4 含量 $<1\text{ }\mu\text{g/L}$, 含量极少, 而毒性次之的 D5 量为 1.51 mg/L , 含量大并且在高温和有机溶剂条件下极易迁移出来, 我们不得不考虑实际使用时存在的安全隐患。在水环境(包括 4%乙酸溶液)条件下硅橡胶使用相对安全, 没有有毒有机小分子的析出, 不存在安全隐患。

尽管没有直接测定使用过程中硅橡胶内有毒的环硅氧烷分子在食物中的迁移量, 但本实验通过完全模拟食品接触硅橡胶材料在使用过程中的条件, 证明硅橡胶对水环境稳定, 但对有机溶剂(比如食用油)和高温不稳定, 存在一定的安全隐患。

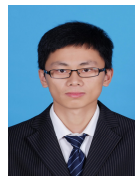
参考文献

- [1] 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 of silicone rubber and its research progress [J]. Special Purpose Rubber Prod, 2011, 32(2): 69-72.
- [2] 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.* Progress in research and application of silicone rubber [J]. Special Purpose Rubber Prod, 2007, 28(1): 55-60.
- [3] 陆世浚, 单国荣, 黄志明, 等. 超声预乳化环硅氧烷乳液共聚合[J]. 合成橡胶工业, 2005, 28(4): 248-252.
Lu SJ, Shan GR, Huang ZM, *et al.* Co polymerization of silicone emulsion by ultrasonic [J]. China Synthetic Rubber Ind, 2005, 28(4): 248-252.
- [4] 杨洪, 申屠宝卿. 硅橡胶的耐热稳定性[J]. 合成橡胶工业, 2005, 28(3): 229-233.
Yang H, ShenTu BQ. Thermal stability of silicone rubber [J]. China Synthetic Rubber Ind, 2005, 28(3): 229-233.

- [5] 孙利, 陈志锋, 雍伟, 等. 与食品接触的塑料成型品中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(3): 393-395.
Sun L, Chen ZF, Yong W, *et al.* Determination of the migration of phthalate from plastic products with food contact [J]. Chin J Health Lab Technol, 2008, 18(3): 393-395.
- [6] 周勤. 挥发性环硅氧烷安全评估现状[J]. 有机硅材料, 2009, 23(4): 233-233.
Zhou Qin. Status of safety assessment of volatile silicone [J]. Organic Silicon Mater, 2009, 23(4): 233-233.
- [7] 邱烨, 李佳慧, 李靖, 等. 婴幼儿乳胶和硅胶奶嘴蒸发残渣量的比较[J]. 食品科学技术学报, 2014, 32(5): 80-82.
Qiu Y, Li JH, Li J, *et al.* Comparison of infant latex and evaporation residue of the silicone nipple [J]. J Food Sci Technol, 2014, 32(5): 80-82.
- [8] 程小炼. 硅橡胶在食品接触制品中的应用及检测标准[J]. 商品与质量: 学术观察, 2013, (7): 239-239.
Chen XL. Application of silicone rubber in food contact products and testing standards [J]. Merchand Qual (Acad Observ), 2013, (7): 239-239.
- [9] GBT 28112-2011 硅橡胶中挥发性甲基环硅氧烷残留量的测定[S].
GBT 28112-2011 Determination of volatile methyl silicone residues in silicone rubber [S].
- [10] 楼珏, 陈高群, 黄伙水, 等. 与食品接触橡胶制品中总提取物的不确定度评定[J]. 广州化工, 2014(21): 143-145.
Lou J, Chen GQ, Huang HS, *et al.* Evaluation of the uncertainty of total extract in food contact rubber products [J]. Guangzhou Chem Ind, 2014, (21): 143-145.
- [11] 章若红, 徐德佳, 江艳, 等. 食品接触用橡胶制品中有害物质限量及相关产品标准的研究[J]. 中国橡胶, 2011, 27(18): 14-17.
Zhang RH, Xu DJ, Jiang Yan, *et al.* Study on the limit of harmful substances in food and related products in rubber products [J]. China Rubber, 2011, 27(18): 14-17.
- [12] 江艳, 施琼, 宁啸骏. 漫谈与食品接触的橡胶制品之质量检验[J]. 世界橡胶工业, 2011, 38(09): 40-46.
Jiang Y, Shi Q, Ning XJ. The quality of rubber products in contact with food inspection [J]. World Chem Ind, 2011, 38(09): 40-46.
- [13] 张莹, 黄志强, 李拥军. 气相色谱法测定茶叶中多种有机磷农药残留量[J]. 色谱, 2001, 19(3): 273-275.
Zhang Y, Huang YQ, Li YJ. Determination of residual organic phosphorus pesticide residues in tea by gas chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2001, 19(3): 273-275.
- [14] GBT 23296.1-2009 食品接触材料塑料中受限物质塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南[S].
GBT 23296.1-2009 Restricted substances in food contact plastics, specific migration test for substances in plastic to food and food simulation, assaying method and the choice of food simulation exposure conditions [S].
- [15] 余露露, 仲兆平, 丁宽, 等. 典型城市固体废物热解及热解油的GC-MS分析[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2012, 42(5): 928-932.
Yu LL, Zhong ZP, Ding K, *et al.* GC-MS analysis of solid waste pyrolysis and pyrolysis oils in a typical municipal solid waste [J]. J Southeast Univ (Nat Sci Ed), 2012, 42(5): 928-932.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



麻景龙, 硕士研究生, 主要研究方向为食品接触材料安全监测。
E-mail: 15964282776@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