

# 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

杨建平\*, 袁琳嫣, 石鏊杰

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114)

**摘要:** **目的** 调查上海市烘焙用硅橡胶制品中的挥发性物质的含量。**方法** 参照 GB 28482-2012《婴幼儿安抚奶嘴安全要求》的检测方法。**结果** 在30批次烘焙用硅橡胶制品, 仅有5批次样品的挥发性物质含量小于参考值, 83.3%的样品中的挥发性物质的含量都大于0.5%, 且80%的挥发性物质含量都超出参考值的3~5倍。**结论** 通过对30批次烘焙用硅橡胶制品中挥发性物质的检测, 发现这类产品中挥发性物质含量过高。

**关键词:** 硅橡胶制品; 烘焙用; 挥发性物质

## Investigation on volatile matter content in silicone rubber products for baking in Shanghai circulation market

YANG Jian-Ping\*, YUAN Lin-Yan, SHI Liu-Jie

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai, 201114)

**ABSTRACT: Objective** To investigate the content of volatile substances in silicone rubber products for baking in Shanghai circulation market. **Methods** Refer to the detection method of GB 28482-2012 *Infant and child pacifier safety requirements*. **Results** Total of 30 batches of silicone rubber products for baking, volatile matter contents of 5 batches of samples had a less than the reference value. 83.3% of the samples contained more than 0.5% volatile matter, and 80% of the volatile matter contents exceeded 3–5 times the reference value. **Conclusion** The content of volatile substances in 30 batches of silicone rubber products for baking was too high.

**KEY WORDS:** silicone rubber products; baking; volatile substances

### 1 引言

我国食品接触用硅橡胶制品须符合 GB4806.11-2016<sup>[1]</sup>《食品安全国家标准 食品接触用橡胶材料及制品》, 食品接触用橡胶奶嘴须符合 GB 4806.2-2015<sup>[2]</sup>《食品安全国家标准 奶嘴》、安抚奶嘴须符合 GB 28482-2012<sup>[3]</sup>《婴幼儿安抚奶嘴安全要求》, 除奶嘴、安抚奶嘴外的其他硅橡胶制品对挥发性物质并无限量要求, 欧盟、德国和法国国家中对食品

接触材料中可挥发性有机物均有限量要求, 分别通过德国《食品及日用品法》和法国《法国1992年11月25日关于已经或预期接触食品、副食品和饮料的硅酮弹性体材料和制品的法令》中规定硅橡胶中可挥发性有机物的限值为0.5%。除此之外, 欧盟标准 EN 14350-2: 2004<sup>[4]</sup>《儿童使用和护理用品. 饮水设备. 化学要求和试验方法》以及 EN 14372:2004<sup>[5]</sup>《儿童使用和护理用品. 刀叉和喂养工具. 安全要求和试验》要求儿童使用和护理用品中硅胶材质的挥发性物质含量不

基金项目: 上海市科学技术委员会研发公共服务平台建设项目《上海市日用消费品质量安全检测专业技术服务平台》(14DZ2293000)

Fund: Supported by Shanghai Science and Technology Commission R&D Public Service Platform Construction Project "Shanghai Daily Consumer Product Quality and Safety Testing Professional Technical Service Platform" (14DZ2293000)

\*通讯作者: 杨建平, 硕士, 工程师, 主要研究方向食品包装材料安全检测。E-mail: yangjp@sqi.org.cn

\*Corresponding author: Yang Jian-Ping, Master, Engineer, 补充英文通讯地址, E-mail: yangjp@sqi.org.cn。

得超过 0.5%。

挥发性物质主要是材料中小分子量的添加剂、溶剂或低聚物等, 主要以低挥发性小分子硅氧烷为主, 这些物质的分子量一般都低于 1000 Da, 是对材料进行安全性评估时重点关注的物质, 这些物质的含量在一定程度上代表了硅胶制品的质量情况, 是衡量硅胶制品释放出有害的小分子物质和热稳定性的一个重要指标<sup>[6-8]</sup>。封棣等<sup>[5]</sup>采用吹扫捕集-气质联用对 18 种品牌共 72 种不同类型的硅橡胶烘焙用品中挥发性非目标物进行分析, 结果共定性出 30 种涉及 13 类有机化合物, 包括硅氧烷类、烷烃类、胺类、酯类、芳烃类、醛类、醚类等, 其中相对含量较高的是 *N*-甲基苯胺、硅氧烷类、甲基叔丁基醚、2, 6-二叔丁基对甲苯酚。Helling 等<sup>[6,7]</sup>用多种方法对不同硅胶焙烤模具中潜在的迁移物质进行研究, 只检测到硅氧烷的迁移。硅胶奶嘴中有关硅氧烷的检出已有报道<sup>[8-10]</sup>。一些硅氧烷由于具有雌激素作用、致癌性和生物富集毒性, 已经在环境安全领域引起重视<sup>[11,12]</sup>。

近年来, 烘焙成为时尚的代名词, 走进了千家万户, 烘焙用硅橡胶制品的产品质量问题备受关注。国内现有的食品接触用橡胶制品除婴幼儿奶嘴关注度较高, 其他的食品接触用橡胶制品的标准相对滞后, 极大地阻碍了食品用橡胶制品的出口贸易发展, 2012 年 5 月出口德国的硅胶烤盘因挥发性物质超标(1.2%)被召回; 2012 年 11 月出口斯洛文尼亚的硅胶蛋糕模因挥发性物质超标(1.59%)被召回; 2016 年 10 月出口斯洛文尼亚的硅胶蛋糕磨具因挥发性物质超标(1.99%)被召回。且食品接触用硅橡胶制品不属于发证范畴, 致使市场上硅橡胶产品质量良莠不齐, 对人体健康带来影响<sup>[13-16]</sup>。

本研究对烘焙用硅橡胶制品中的挥发性物质进行研究, 以期了解市场上该类产品的质量情况及安全隐患, 并对其质量提升提出合理建议, 为该类产品的安全评价及标准法规的制定提供科学依据。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

UF260 电热鼓风干燥箱(德国美墨尔特公司), ML204 电子天平(感量 0.1 mg, 梅特勒-托利多仪器有限公司)。

样品购买于上海市本地市场。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 样品预处理

样品应在不触及器壁的情况下沸水中浸没 10 min, 自然晾干后于恒温恒湿(温度(23±2) °C, 相对湿度为(50±5)%和一个标准大气压下进行平衡至少 40 h。

#### 2.2.2 样品检测

预热称量瓶, 时间为 1 h, 温度为(100±5) °C, 将称量瓶放置于干燥器中冷却 1 h, 并称重(重量  $m_1$ )。在称量

瓶中称取将约 10 g 剪成约 2 cm<sup>2</sup> 的样片放入干燥器中, 放置 48 h 称重(重量  $m_2$ )。将称量瓶和样品放入电热鼓风干燥箱中, 温度为(200±5) °C, 4 h 后, 取出称量瓶和样品在干燥器中冷却 2 h, 并称重(重量  $m_3$ )。

计算公式如下所示:

$$X = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100$$

其中:  $X$ —挥发性化合物含量/%;  $m_1$ —称量瓶的质量/g;  $m_2$ —在称量瓶中称取将约 10 g 剪成约 2 cm<sup>2</sup> 的样片放入干燥器中, 放置 48 h 的质量/g;  $m_3$ —将称量瓶和样品放入温度为(200±5) °C 的电热鼓风干燥箱中 4 h 后取出称量瓶和样品在干燥器中冷却 2 h 的质量/g。

## 3 结果与分析

现购买 30 批次样品参照 GB 28482-2012《婴幼儿安抚奶嘴安全要求》<sup>[3]</sup>进行挥发性物质的研究, 结果如表 1 所示。

表 1 烘焙用硅橡胶制品挥发性物质结果  
Table 1 Results of volatile compounds in silicone rubber products for baking

样品编号	产品名称	挥发性物质检测结果/%	参考值/%
1#	蛋糕模	2.4	0.5
2#	硅胶油刷	1.9	0.5
3#	硅胶刷	1.4	0.5
4#	油刷	1.5	0.5
5#	刮刀	1.4	0.5
6#	硅胶锅铲	2.5	0.5
7#	防烫手夹	2.1	0.5
8#	防烫手夹	2.0	0.5
9#	柄硅胶分抓	1.8	0.5
10#	柄硅胶汤壳	1.9	0.5
11#	硅胶案板	1.7	0.5
12#	蛋糕模(硅胶)	1.8	0.5
13#	4 格华夫饼模	2.1	0.5
14#	滚轴擀面杖	1.9	0.5
15#	揉面垫	1.8	0.5
16#	硅胶铲	2.1	0.5
17#	硅胶刮刀	1.8	0.5
18#	硅胶蛋糕模	2.2	0.5
19#	硅胶刮刀	1.1	0.5
20#	硅胶揉面垫	1.8	0.5
21#	硅胶毛刷	1.6	0.5
22#	硅胶刮刀	1.6	0.5

续表 1

样品编号	产品名称	挥发性物质检测结果/%	参考值/%
23#	硅胶案板	1.7	0.5
24#	鸡蛋清分离器	1.8	0.5
25#	硅胶铲	0.43	0.5
26#	硅胶心形蛋糕模	0.15	0.5
27#	硅胶餐碗	0.31	0.5
28#	硅胶铲	0.42	0.5
29#	硅胶铲	0.41	0.5
30#	蛋糕模	2.0	0.5

由表 1 数据可以看出, 30 批次烘焙用硅胶制品参考奶嘴中挥发性物质的限量值 0.5%, 仅有 5 批次小于 0.5%, 83.3% 的样品都大于 0.5%, 且 80% 数值超出参考值约 3~5 倍, 其中蛋糕、饼干模共有 6 批次, 仅有 1 批次小于 0.5%, 其余 5 批次数值在 1.8%~2.4% 之间; 硅胶刷共有 4 批次, 均大于 0.5%, 数值在 1.4%~1.9% 之间; 刮刀共 4 批次, 均大于 0.5%, 数值在 1.1%~1.8% 之间; 硅胶铲共 5 批次, 有 2 批次大于 0.5%, 数值在 0.41%~2.5% 之间; 另外防烫手夹、汤壳、分抓、案板、擀面杖、蛋清分离器、揉面垫等产品数值都集中在 2.0% 左右, 由数据可见, 这类产品大部分挥发性物质集中在 1.5%~2.0% 之间, 而蛋糕模、饼干模类产品比其他类产品数值偏大, 硅胶铲则是数据分布范围较广。原因是这类产品的原料、添加剂及工艺基本相同, 而部分产品因特殊功能需要其具备特殊的物理性能如: 弹性、延展性、厚度等, 故而其原料、添加剂及工艺等有所不同, 导致某类产品挥发性物质偏大。蛋糕膜、饼干模类产品较其他类产品偏软、厚度小、有耐温要求, 所以这类产品的塑化剂、抗氧化剂的添加量较多, 故挥发性物质数值偏大。

通常情况下硅胶制品在成型时需要加热硫化以固化成型(一次硫化), 在此阶段温度一般为 180 °C, 加热时间为 5 min。此时硅胶制品已成型完毕, 具有完备的外观和物理性能。然而, 仅经由一次硫化加工的硅胶制品通常含有少量过氧化物和二甲硅氧烷的三聚物和四聚物, 这些物质统称为可挥发物质。如果硅胶制品中有过多的可挥发性化合物, 则有可能迁移到食品中, 造成安全隐患。这些可挥发物质可以通过二次硫化工艺去除。二次硫化指的是将一次硫化之后的产品在 200 °C 的条件下加热 4 h, 目的是为了硫化更彻底, 性质更稳定, 同时去除产品中的可挥发物。由于二次硫化耗时较长, 又需要相应的设备(如烤箱), 且增加了电费的成本, 部分企业为了节约成本, 常会省略这个工艺流程, 造成该项目的不合格。因而若生产企业检出该项目不合格, 则建议改进生产工艺。

挥发性物质含量除了和二次硫化工艺有关之外, 也与硅胶所使用的用以引发交联反应的催化剂有关, 一般硅胶使用的催化剂有过氧化物硫化剂和 Pt 催化剂, 过氧化物硫化剂是过氧化物引发的自由基聚合, 交联硫化后会有小分子的产物产生, 需要二次硫化去除小分子的产物; Pt 催化是硅氢加成型, 也是属于自由基聚合, 而 Pt 催化反应属于无产物的加成型, 没有小分子的产生, 不需要进行二次硫化也不会产生较多的可挥发物, 但因其加工工艺复杂, 生产产量相对较低, 生产成本较高多不被企业采用。

## 4 结论

烘焙用硅橡胶制品中的挥发性物质的风险极大, 应引起生产企业的重视。仅经由一次硫化加工的硅胶制品有过多的可挥发性化合物, 存在安全隐患。为减少可挥发性物质的含量, 建议企业进行二次硫化, 企业可根据自身原料的质量和生产工艺选择最经济有效的硫化温度和时间。

## 参考文献

- [1] 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 Food Safety Standard-Rubber materials and products for food contact [S].
- [2] GB 4806.2-2015, 食品安全国家标准 奶嘴[S]. GB 4806.2-2015, National Food Safety-Standard pacifier [S].
- [3] GB 28482-2012 婴幼儿安抚奶嘴安全要求[S]. GB 28482-2012, Safety requirements for pacifiers for infants and young children [S].
- [4] EN 14350-2: 2004 儿童使用和护理用品. 饮水设备. 化学要求和试验方法[S]. EN 14350-2: 2004 Child use and care articles-Drinking equipment-Chemical requirements and test methods [S].
- [5] EN 14372:2004 儿童使用和护理用品. 刀叉和喂养工具. 安全要求和试验. 化学要求和试验方法[S]. EN 14372:2004 Child use and care articles-Cutlery and feeding utensils-Safety requirements and tests [S].
- [6] 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 Add Contamin: Part A, 2009, 26(3): 395-407.
- [7] Helling R, Kutschbach K, Simat TJ. Migration behaviour of silicone moulds in contact with different foodstuffs [J]. Food Add Contamin, 2009, 27(3): 396-405.
- [8] Zhang K, Wong JW, Begley TH, *et al.* Determination of siloxanes in silicone products and potential migration to milk, formula and liquid simulants [J]. Food Add Contamin Part A, 2012, 29(8): 1311-1321.
- [9] 封隽, 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): 165-174.

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 Instit Food Sci Technol*, 2015, 15(4): 165–174.
- [10] Feng D, Yang HM, Qi DL, *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.
- [11] 佚名. 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.
- Anonymous. Purge-trap-gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of volatile non-target compounds in food-contact silicone rubber baking products [J]. *Chin J Food*, 2018, 18(3): 235–243.
- [12] Siddiqui WH, Stump DG, Plotake KP, *et al.* A two-generation reproductive toxicity study of decamethylcyclpentasiloxane (D5) in rats exposed by whole-body vapor inhalation [J]. *Reprod Toxicol*, 2007, 23(2): 216–225.
- [13] 高向春. 有机硅氧烷的人体健康和生态风险评估研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2013.
- Gao XC. Study on human health and ecological risk assessment of organosiloxane [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2013.
- [14] 赵艳云, 连紫璇, 岳进. 食品包装的最新研究进展[J]. *中国食品学报*, 2013, 13(4): 1–10.
- Zhao YY, Lian ZX, Yue J. Recent advances in food packaging [J]. *Chin J Food*, 2013, 13(4): 1–10.
- [15] 江燕, 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(9): 40–46.
- Jiang Y, Shi Q, Ning XJ. Talking about the quality inspection of rubber products in contact with food [J]. *World Rubb Ind*, 2011, 38(9): 40–46.
- [16] 商贵芹, 陈少鸿, 刘君峰, 等. 食品接触材料质量控制与检验监管实用指南[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- Shang GQ, Chen SH, Liu JF, *et al.* Practical guidelines for quality control and inspection supervision of food contact materials [M]. Beijing: Chem Eng Press, 2013.

(责任编辑: 陈雨薇)

## 作者简介



杨建平, 硕士, 工程师, 主要研究方向  
食品包装材料安全检测。

E-mail: yangjp@sqi.org.cn