

# 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

葛丹阳<sup>1</sup>, 刘桂华<sup>2\*</sup>, 姜欢<sup>2</sup>, 祝雨筱<sup>2</sup>, 罗世鹏<sup>2</sup>, 商贵芹<sup>3</sup>, 胡长鹰<sup>1\*</sup>

(1. 暨南大学食品科学与工程系, 广州 510632; 2. 常州工业及消费品检验有限公司, 常州 213000;  
3. 南京海关危险货物与包装检测中心, 常州 213000)

**摘要:** **目的** 建立6种食品模拟物中2,4-二氯苯甲酸的定量检测方法, 并对食品接触用硅橡胶制品中2,4-二氯苯甲酸迁移行为进行研究。**方法** 各食品模拟物中2,4-二氯苯甲酸采用Aq-C<sub>18</sub>色谱柱进行分离, 以乙腈和0.025%磷酸水溶液作为流动相, 高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)检测。参照GB 31604.1—2015《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》和GB 5009.156—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则》, 通过短期和长期迁移试验对硅橡胶中2,4-二氯苯甲酸的迁移行为进行研究。**结果** 2,4-二氯苯甲酸在6种食品模拟物的相应浓度范围内均有良好的线性关系( $r^2 > 0.999$ ), 方法灵敏度(检出限最高为0.20 mg/kg)、准确度(回收率在91.8%~113.1%之间)、精密度(相对标准偏差不大于5.2%)均符合标准要求。短期迁移试验结果表明, 硅橡胶中2,4-二氯苯甲酸的迁移量随着迁移试验次数的增加而减少; 向50%乙醇溶液中的迁移风险最大。长期迁移试验结果表明, 2,4-二氯苯甲酸的迁移在试验初始的2 d内快速上升, 在4 d内达到迁移平衡; 温度升高可以使迁移更快达到平衡; 平衡时向50%乙醇溶液和橄榄油的迁移量相当。**结论** 该方法操作步骤简便、稳定性好, 具有良好的线性范围, 检出限低, 能够满足食品接触材料中2,4-二氯苯甲酸迁移量的检测需求。食品接触用硅橡胶制品中2,4-二氯苯甲酸迁移量受迁移试验次数、食品模拟物类型、迁移时间和温度的影响, 企业和消费者应合理生产和使用相关产品以降低2,4-二氯苯甲酸的迁移风险。

**关键词:** 硅橡胶; 高效液相色谱法; 2,4-二氯苯甲酸; 迁移; 食品接触材料; 非有意添加物

## Detection of the migration of 2,4-dichlorobenzoic acid in silicone rubber products for food contact by high performance liquid chromatography

GE Dan-Yang<sup>1</sup>, LIU Gui-Hua<sup>2\*</sup>, JIANG Huan<sup>2</sup>, ZHU Yu-Xiao<sup>2</sup>, LUO Shi-Peng<sup>2</sup>,  
SHANG Gui-Qin<sup>3</sup>, HU Chang-Ying<sup>1\*</sup>

(1. Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Changzhou Industrial and Consumable Products Inspection Company Limited, Changzhou 213000, China; 3. Nanjing Customs Testing Center for Dangerous Goods and Packaging, Changzhou 213000, China)

**基金项目:** 国家重点研发计划项目(2018YFC1603205、2018YFC1603200)、2019年度食品安全国家标准立项计划项目(spaq-2019-013)、广东省重点领域研发计划项目(2019B020212002)

**Fund:** Supported by the National Key Research and Development Program of China (2018YFC1603205, 2018YFC1603200), the 2019 National Food Safety Standard Project Approval Plan (spaq-2019-013), and the Guangdong Province Key Field Research and Development Program (2019B020212002)

\***通信作者:** 刘桂华, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料合规检测技术开发、非靶向高通量筛查技术研究。E-mail: liugh@dptc.org  
胡长鹰, 博士, 教授, 主要研究方向为食品质量安全、食品包装安全和功能性食品。E-mail: hucy0000@sina.com

\***Corresponding author:** LIU Gui-Hua, Ph.D, Senior Engineer, Changzhou Industrial and Consumable Products Inspection Company Limited, No.47 Qingyang North Road, Tianning District, Changzhou 213000, China. E-mail: liugh@dptc.org

HU Chang-Ying, Ph.D, Professor, Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China. E-mail: hucy0000@sina.com

**ABSTRACT: Objective** To establish a quantitative method for the determination of 2,4-dichlorobenzoic acid in 6 kinds of food simulants, and study the migration behavior of 2,4-dichlorobenzoic acid in silicone rubber products for food contact. **Methods** The 2,4-dichlorobenzoic acid in each food simulant was separated by Aq-C<sub>18</sub> chromatographic column, acetonitrile and 0.025% phosphoric acid aqueous solution were used as mobile phase, and detected by high performance liquid chromatography (HPLC). The migration behavior of 2,4-dichlorobenzoic acid in silicone rubber was studied through short-term and long-term migration tests with reference to GB 31604.1—2015 *National standard for food safety-Food contact materials and products general rules for migration tests* and GB 5009.156—2016 *National standard for food safety-Food contact materials and products general rules of migration test pretreatment method*. **Results** The 2,4-dichlorobenzoic acid had good linear relationships in the corresponding concentration range of 6 kinds of food simulants ( $r^2 > 0.999$ ), and the sensitivity (the maximum limit of detection was 0.20 mg/kg), accuracy (recoveries was 91.8%-113.1%) and precision (relative standard deviations was no less than 5.2%) all met the test requirements. The results of the short-term migration assay showed that the migration of 2,4-dichlorobenzoic acid decreased as the repeated times of migration tests increased; and the migration risk to 50% ethanol was the greatest. The results of the long-term migration test showed that the migration of 2,4-dichlorobenzoic acid increased rapidly in the first 2 days, and reached the equilibrium within 4 days; the time for migration to reach equilibrium decreased with the increasing of temperature; the amount migrated to 50% ethanol and olive oil was similar amounts by the time migration reached equilibrium. **Conclusion** The method has the advantages of simple operation, good stability, good linear range and low detection limit, which can meet the requirements of the detection of 2,4-dichlorobenzoic acid migrated from food contact materials. The migration of 2,4-dichlorobenzoic acid in silicone rubber products for food contact is affected by the number of migration test, the type of food simulant, the temperature and time of migration test, enterprises and consumers should reasonably produce and use relevant products to reduce the migration risk of 2,4-dichlorobenzoic acid.

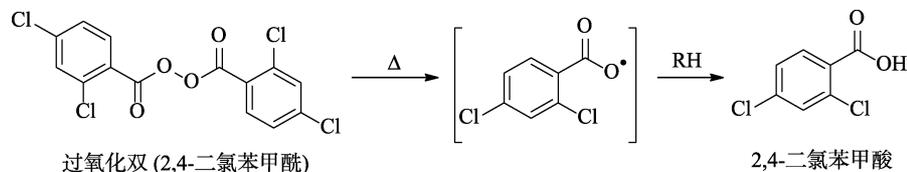
**KEY WORDS:** silicone rubber; high performance liquid chromatography; 2,4-dichlorobenzoic acid; migration; food contact materials; non intentionally added substances

## 0 引言

硅橡胶由于具有优良的使用性能被广泛用于医疗<sup>[1-2]</sup>、电气<sup>[3-5]</sup>、航空<sup>[6-7]</sup>及食品接触材料<sup>[8]</sup>等领域。常见的食品接触用硅橡胶制品包括奶嘴、烘焙用具、密封圈等,这些产品需要符合 GB 4806.1—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品通用安全要求》以保证其不会对消费者身体健康造成危害,标准中明确规定要对食品接触材料中的非有意添加物(non intentionally added substances, NIAS)进行管控,近年来 NIAS 相关的研究也屡见报道<sup>[9-11]</sup>。目前国内外对硅橡胶中 NIAS 的研究主要集中在低聚物类<sup>[12]</sup>和苯胺类<sup>[13]</sup>物质。然而硅橡胶中常用的硫化剂的降解产物也是一类不容忽视的 NIAS 物质,因为这类物

质在生产过程中很难去除且易被忽视,可能会影响硅橡胶产品的卫生安全性。

硅橡胶在生产过程中需要用到过氧化物硫化剂来引发交联<sup>[14-15]</sup>,其中包括过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)。过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)是一种被批准使用的硅橡胶硫化剂,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》中规定其允许添加量为 0.2%。然而,过氧化双具有不稳定的 O-O 键,在硫化过程中易发生降解生成 2,4-二氯苯甲酸<sup>[16]</sup>(反应方程式见图 1)。根据 GB 4806.1—2016 的要求,应对 2,4-二氯苯甲酸这种 NIAS 物质的迁移风险进行管控。因此,亟需建立 2,4-二氯苯甲酸迁移量的检测方法,为硅橡胶产品迁移风险评估提供技术支持。



注: RH 表示含有氢原子的有机物,如烷烃、甲基环硅氧烷等。

图 1 过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)的降解过程

Fig.1 Degradation process of 2,4-dichlorobenzoyl peroxide

高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)重复性好、灵敏度高,在检测食品接触材料中目标物的迁移量方面应用广泛<sup>[17-19]</sup>。本研究拟建立 2,4-二氯苯甲酸迁移量的高效液相色谱法,适用的模拟物范围参照 GB 31604.1—2015《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》中规定的水、4%乙酸溶液、10%乙醇溶液、20%乙醇溶液、50%乙醇溶液 5 种水基食品模拟物和油脂类食品模拟物(橄榄油),并对市场流通环节的食品接触用硅橡胶产品中 2,4-二氯苯甲酸的迁移情况进行摸底测试,确定其迁移风险情况。同时,系统研究迁移试验次数、食品模拟物类型、迁移试验温度、迁移试验时间因素对 2,4-二氯苯甲酸的迁移量的影响情况,为硅橡胶生产企业对产品卫生安全的控制指明方向。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与试剂

在市场上随机采集不同用途的 10 种硅橡胶食品接触材料产品,包括奶嘴、安抚奶嘴、婴儿牙胶、奶管、吸管、咖啡杯、揉面垫、电器门封条、烘焙模具、油刷。

甲醇、乙腈、无水乙醇、异丙醇(色谱纯)、精制橄榄油(化学纯)(上海安谱实验科技股份有限公司);冰乙酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);2,4-二氯苯甲酸(CAS号:50-84-0,纯度 $\geq 99\%$ ,上海泰坦科技股份有限公司);试验过程中的用水均为一级水。

5 mL 无针注射器、2 mL 玻璃进样小瓶(上海安谱实验科技股份有限公司);孔径为 0.22  $\mu\text{m}$  的亲水 PTFE 针式滤器(江苏月旭新材料科技有限公司)。

### 1.2 仪器与设备

Agilent 1260 高效液相色谱仪(配有二极管阵列检测器, diode array detector, DAD, 美国安捷伦公司);Sigma 3-15 离心机(德国 Sigma 公司);XS205 DU 万分之一分析天平(瑞士梅特勒托利多公司);DHG-9920A 电热鼓风干燥箱(上海一恒科技仪器有限公司);MVM-2500 多管漩涡混合仪(上海泰坦科技股份有限公司);SK8200HP 超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司);Milli-Q IQ7000 超纯水系统(美国默克密理博公司);D-1000 Transferpette 移液器(德国普兰德公司)。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 溶液配制

标准储备液(5000 mg/L):准确称取 2,4-二氯苯甲酸标准品 500.0 mg(精确到 0.1 mg),置于小烧杯中,用少量无水乙醇溶解后转入 100 mL 容量瓶中,烧杯用少量无水乙醇清洗 2~3 次,清洗液合并到容量瓶中,用无水乙醇定容到刻度,摇匀。置于冰箱中保存备用。

标准中间液(500 mg/L):用移液器准确移取 1000  $\mu\text{L}$  上述标准储备液(5000 mg/L)于 10 mL 容量瓶中,用无水乙醇定容。

系列标准中间液:移取适量标准储备液(5000 mg/L),用异丙醇进行逐级稀释,得到 25、50、100、250、500、750、1000 mg/L 的 2,4-二氯苯甲酸溶液。

水基食品模拟物系列标准工作液:移取适量的 2,4-二氯苯甲酸标准中间液(500 mg/L),用 4%乙酸溶液进行逐级稀释,得到质量浓度分别为 0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00 mg/L 的 4%乙酸溶液系列标准工作液。水、10%乙醇溶液、20%乙醇溶液、50%乙醇溶液 4 种水基食品模拟物系列标准工作液采用同样方法配制。

油脂类食品模拟物(橄榄油)系列标准工作液:分别称取 5.0 g(精确到 0.01 g)橄榄油至 7 个具塞玻璃离心管中,然后分别加入 100  $\mu\text{L}$  上述系列标准中间液,涡旋 30 s 混匀,得到浓度分别为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、15.0、20.0 mg/kg 的橄榄油标准工作液。然后向上述 7 个玻璃离心管中分别加入 2.00 mL 乙腈:水(3:1, V:V)溶液,涡旋振荡 2 min,4000 r/min 离心 10 min,取上层溶液经亲水 PTFE 针式滤器过滤后待测。

#### 1.3.2 液相色谱条件

色谱柱为:Agilent ZORABX SB-Aq (150 mm $\times$ 4.6 mm, 3.5  $\mu\text{m}$ );流动相:乙腈(A)和 0.025%磷酸溶液(B);柱温:30  $^{\circ}\text{C}$ ;进样量:20  $\mu\text{L}$ ;洗脱方式:梯度洗脱,洗脱程序见表 1。紫外检测波长为 238 nm。

表 1 梯度洗脱程序  
Table 1 Gradient elution procedures

时间/min	A/%	B/%	流速/(mL/min)
0.00	40	60	1.00
6.00	50	50	1.00
7.00	90	10	1.00
10.00	90	10	1.00
11.00	40	60	1.00
14.00	40	60	1.00

## 1.4 样品处理

### 1.4.1 迁移试验

按 GB 31604.1—2015 和 GB 5009.156—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则》的要求,对食品接触用硅橡胶制品进行迁移试验。短期迁移试验研究时,由于无需关注迁移动态变化,因此选择了高温短时的迁移试验条件,即在 100  $^{\circ}\text{C}$  下与 6 种模拟物单次接触 0.5 h,共进行 3 次,每次均使用 1 份新的模拟物。迁移规律研究时,选择 20、40 和 60  $^{\circ}\text{C}$  下 10 d 升温加速试验,选取性质差异大的 4%乙酸溶液、50%乙醇溶液、

橄榄油 3 种食品模拟物, 第 1 d 内在 0.5、1、2、3、5、8、12、18、24 h 时进行取样, 之后间隔 24 h 取样, 每次取样量不超过模拟物总体积或质量的 0.1%。

#### 1.4.2 食品模拟物的处理

迁移试验所得 5 种水基食品模拟物(水、4%乙酸溶液、10%乙醇溶液、20%乙醇溶液、50%乙醇溶液)的处理: 取 1~2 mL 迁移试验所得水基食品模拟物, 经 PTFE 针式滤器过滤后待测。

迁移试验所得橄榄油的处理: 准确称取 5.0 g(精确到 0.01 g)迁移试验所得橄榄油至具塞玻璃离心管中, 准确加入 2.00 mL 乙腈:水(3:1, V:V)溶液, 涡旋振荡 2 min, 4000 r/min 离心 10 min, 取上层乙腈溶液经 PTFE 针式滤器过滤后待测。

#### 1.4.3 数据分析

用 Origin 2018 作图, 用 SPSS 19.0 进行显著性分析,  $P < 0.05$  表示差异显著。

## 2 结果与分析

### 2.1 检测方法的优化

#### 2.1.1 最佳波长的选择

采用 10 mg/L 的 2,4-二氯苯甲酸标准溶液进行 HPLC-DAD 检测分析, 得到 2,4-二氯苯甲酸的紫外吸收光谱图(图 2), 可见 2,4-二氯苯甲酸的最大吸收波长为 238 nm, 因此检测波长选择 238 nm。

#### 2.1.2 色谱柱及流动相的选择优化

由于 2,4-二氯苯甲酸的苯环上含有一个羧基(见图 1), 在纯水中会发生部分电离, 直接采用水溶液条件分离时, 在  $C_{18}$  色谱柱上峰形不佳, 因此本研究采用 0.025%磷酸溶液作为水相, 抑制羧基电离, 改善峰形。采用最常用的  $C_{18}$  色谱柱, 以 45%乙腈和 55%的磷酸溶液进行等度洗脱, 此时水基食品模拟物中 2,4-二氯苯甲酸峰形对称性良好, 峰形较窄; 但橄榄油中有部分杂质与 2,4-二氯苯甲酸共流出, 对 2,4-二氯苯甲酸的定量分析造成干扰。因此通过在初始阶段降低流动相的洗脱能力来改善分离效果, 经过多次优化后采取的梯度洗脱条件(见表 1)可以将橄榄油中的干扰

物质与 2,4-二氯苯甲酸实现基线分离, 得到高纯度色谱峰。优化后的梯度洗脱条件下 2,4-二氯苯甲酸在不同模拟物的典型色谱图分别如图 3(a)和图 3(b)所示。

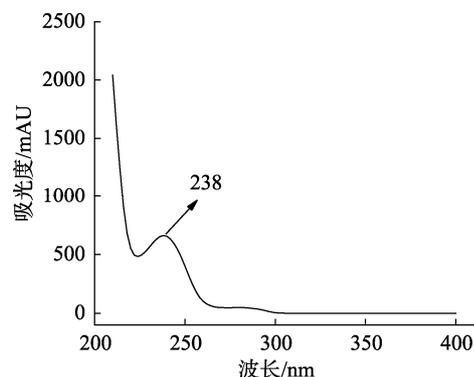


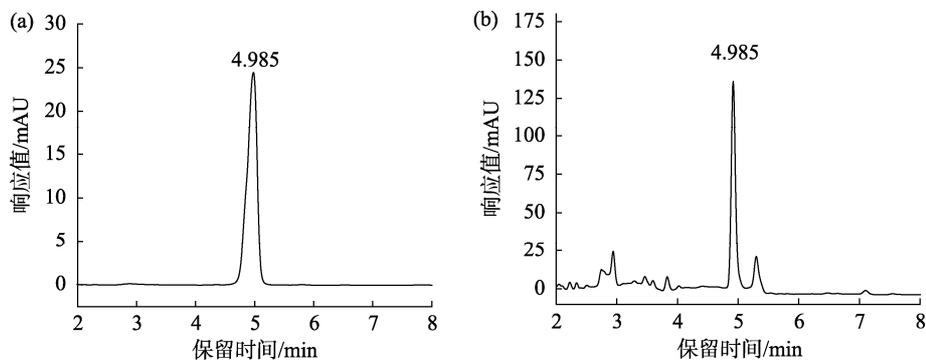
图 2 2,4-二氯苯甲酸的紫外吸收光谱(10 mg/L)

Fig.2 Ultraviolet absorption spectra of 2,4-dichlorobenzoic acid (10 mg/L)

#### 2.1.3 前处理条件的优化

水、4%乙酸溶液、10%乙醇溶液、20%乙醇溶液和 50%乙醇溶液 5 种水基食品模拟物与 HPLC 兼容性良好, 因此, 迁移试验所得的浸泡液过滤后可直接进样测试, 无需进行前处理的优化。

迁移试验所得橄榄油不能直接进样到液相色谱柱中, 需要将其中的 2,4-二氯苯甲酸提取出来后才能进样。根据 2,4-二氯苯甲酸的溶解性, 选取以下 7 种提取溶剂进行对比, 包括: 水、甲醇、乙腈、乙腈:水(2:1, V:V)、乙腈:水(3:1, V:V)、甲醇:水(2:1, V:V)、甲醇:水(3:1, V:V), 依次用字母 A~G 代表。分别向离心管中准确加入 5.0 g 橄榄油, 再向每个离心管中加入 100  $\mu$ L 质量浓度为 500 mg/L 标准工作液(以异丙醇为溶剂), 涡旋混匀 30 s, 得到 2,4-二氯苯甲酸浓度为 10 mg/kg 的橄榄油。准确加入 2.00 mL 上述提取溶剂, 涡旋振荡 2 min, 再以 4000 r/min 离心 10 min, 将取提取溶剂层经 PTFE 针式滤器过滤后待测。每种提取溶剂做 3 个平行, 同时做试剂空白。

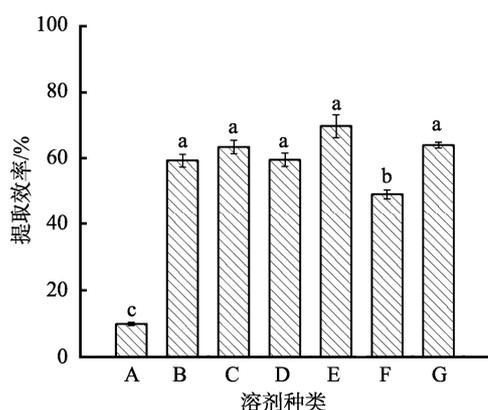


注: (a)在 50%乙醇溶液, 添加水平为 0.1 mg/L; (b)在橄榄油, 添加水平为 1 mg/kg。

图 3 2,4-二氯苯甲酸色谱图

Fig.3 Chromatograms of 2,4-dichlorobenzoic acid

图4展示了7种溶剂的提取效率。其中水对2,4-二氯苯甲酸的提取效率最低,这可能是由于2,4-二氯苯甲酸易溶于乙醇、乙醚、苯、丙酮、氯仿、5%氢氧化钠溶液,不易溶于水及庚烷。甲醇、乙腈、乙腈:水(2:1, V:V)、乙腈:水(3:1, V:V)、甲醇:水(3:1, V:V) 5种溶剂对2,4-二氯苯甲酸提取效率无显著差异( $P>0.05$ ),而甲醇:水(2:1, V:V)提取效率明显偏低( $P<0.05$ ),可能是由于在甲醇中加入水的体积较多时,2,4-二氯苯甲酸溶解度降低造成的。从平均提取效率来看,乙腈:水(3:1, V:V)对2,4-二氯苯甲酸提取效率最高,且此时提取溶液在橄榄油的上层,便于取样操作,不容易引入橄榄油杂质,而且色谱图基线波动最小,检测方法灵敏度最高,因此最终选择乙腈:水(3:1, V:V)作为橄榄油的提取溶剂。



注: A~G 分别为水、甲醇、乙腈、乙腈:水(2:1, V:V)、乙腈:水(3:1, V:V)、甲醇:水(2:1, V:V)、甲醇:水(3:1, V:V); 不同小写字母表示组间差异具有显著性,  $P<0.05$ 。

图4 不同溶剂的提取效率( $n=3$ )

Fig.4 Extraction efficiencies of different solvents ( $n=3$ )

## 2.2 方法学考察

### 2.2.1 线性方程、相关系数、检出限和定量限

通过对不同食品模拟物的标准工作液或其提取测试液进行分析,并对分析质量浓度及对应的响应信号进行线性拟合,得到对应的线性方程。配制低浓度标准工作液进行测试,分别以不低于基线噪音的3倍( $S/N \geq 3$ )仪器响应确定各模拟物中2,4-二氯苯甲酸的检出限(limits of detection, LODs),以不低于基线噪音的10倍( $S/N \geq 10$ )的仪器响应得到各模拟物中2,4-二氯苯甲酸的定量限(limits of quantitation, LOQs)。结果表明,2,4-二氯苯甲酸在各食品模拟物中线性良好,  $r^2$ 在0.9991~0.9999之间,在橄榄油的检出限为0.20 mg/kg,定量限为0.50 mg/kg,在其余食品模拟物的LODs在0.013~0.020 mg/L之间,LOQs在0.040~0.500 mg/L之间,检测灵敏度较高。相关结果如表2所示。

### 2.2.2 精密度和回收率

为验证方法的准确性,分别在不同阴性样品浸泡液中添加低、中、高3个不同浓度水平的标准溶液,每个浓度分别制备6个平行测试样,计算其平均回收率和精密度,

精密度以相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)表示。结果表明,水、4%乙酸溶液、10%乙醇溶液、20%乙醇溶液、50%乙醇溶液中的2,4-二氯苯甲酸在0.05、0.10、1.00 mg/L 3个加标浓度下的平均回收率在96.6%~113.1%之间,相对标准偏差在0.7%~5.2%之间,橄榄油中的2,4-二氯苯甲酸在0.5、1.0、10.0 mg/kg 3个加标浓度下的平均回收率在91.8%~104.3%之间,相对标准偏差在3.6%~5.1%之间,说明本方法的准确度和精密度较高,符合分析测试要求。

表2 6种食品模拟物的线性方程和线性范围

Table 2 Linear equations and linear ranges of 6 kinds of food simulants

食品模拟物	回归方程	线性范围/(mg/L)
水	$Y=49.761X+0.2048$	0.05~2.00
4%乙酸溶液	$Y=50.448X+0.2052$	0.05~2.00
10%乙醇溶液	$Y=48.229X-0.0769$	0.05~2.00
20%乙醇溶液	$Y=47.511X+0.0809$	0.05~2.00
50%乙醇溶液	$Y=48.922X+0.2180$	0.05~2.00
橄榄油*	$Y=93.689X+12.6482$	0.5~20.0

注: \*橄榄油迁移量单位为 mg/kg。

## 2.3 实际样品测试

对采集的10种食品接触用硅橡胶产品进行了迁移量的测试分析,结果表明,其中硅橡胶奶管样品在100 °C的水中迁移30 min后,2,4-二氯苯甲酸迁移量数值大于10 mg/kg。以该硅橡胶奶管样品为研究对象,进行2,4-二氯苯甲酸的迁移研究。

## 2.4 迁移规律

### 2.4.1 迁移试验次数对迁移量的影响

GB 31604.1—2015规定“对重复使用的食品接触材料及制品进行迁移量合规性判定时,同一试样应进行3次迁移试验,并以第3次的迁移测定结果为依据进行合规性判定”。但多数情况下,迁移试验所测得迁移量会越来越低<sup>[20-21]</sup>,因此为了减少不必要的试验,又规定了“如确有证据证明第1次试验的迁移量未超过迁移限量且第2次第3次迁移量不会增加,则不再进行多次迁移试验”。由于食品接触用硅橡胶产品中常见的焙烤模具、餐厨用具等均为重复使用制品,因此按照标准要求进行了3次迁移试验,每次均使用1份新的模拟物,结果如图5所示。可以看出,在100 °C 0.5 h的迁移试验条件下,2,4-二氯苯甲酸向6种模拟物的迁移量均随着重复次数的增加而减少。虽然目前2,4-二氯苯甲酸并未设定迁移限量值,无法进行合规性判定,但作为NIAS物质,在不能排除其安全风险的情况下,有必要进一步了解其迁移行为。

### 2.4.2 高温短期接触时食品模拟物种类对迁移量的影响

为了考察不同食品模拟物对2,4-二氯苯甲酸的迁移量影响,采用同一市售阳性硅橡胶奶管,置于上述6种食品模拟物中,选择相同的试样接触面积与模拟物体积比( $S:V$ ),迁

移温度为 100 °C, 迁移时间为 0.5 h, 对每种模拟物进行 3 次平行试验, 计算平均迁移量。结果如图 6 所示, 不同的模拟物中 2,4-二氯苯甲酸的迁移具有一定的差别, 其向水、4%乙酸溶液和橄榄油迁移量最小且三者无显著性差异, 向 10%乙醇溶液和 20%乙醇溶液中迁移量较大且二者无显著性差异, 而向 50%乙醇溶液的迁移量最大。这种现象的可能原因是中等极性的 2,4-二氯苯甲酸在乙醇中的溶解度显著高于水和橄榄油, 根据相似相溶原理和化学物的迁移机制, 食品模拟物对 2,4-二氯苯甲酸的溶解度越大, 目标物的迁移过程就越容易发生<sup>[22-23]</sup>, 2,4-二氯苯甲酸的迁移量就越大。由此可见, 该硅橡胶样品在高温下短时接触食品模拟物时, 2,4-二氯苯甲酸的迁移量与其在食品模拟物中的溶解度呈正相关。

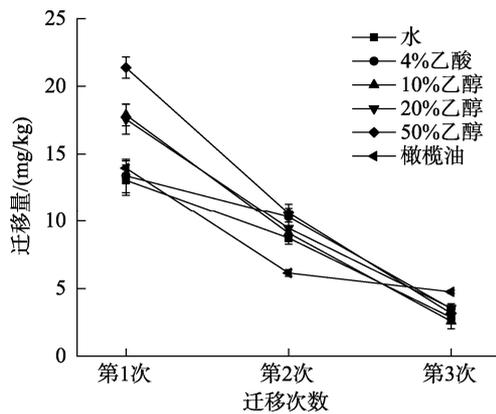
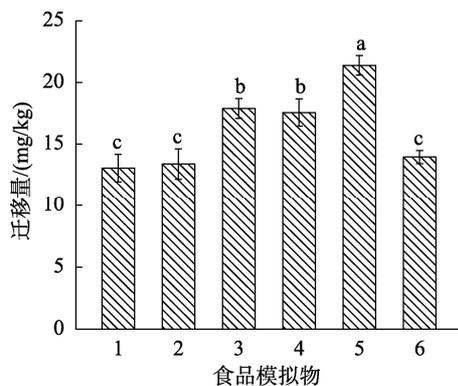


图 5 2,4-二氯苯甲酸向 6 种模拟物的 3 次迁移结果汇总( $n=3$ )  
Fig.5 Summary of 3 migration results of 2,4-dichlorobenzoic acid in 6 kinds of food simulants ( $n=3$ )



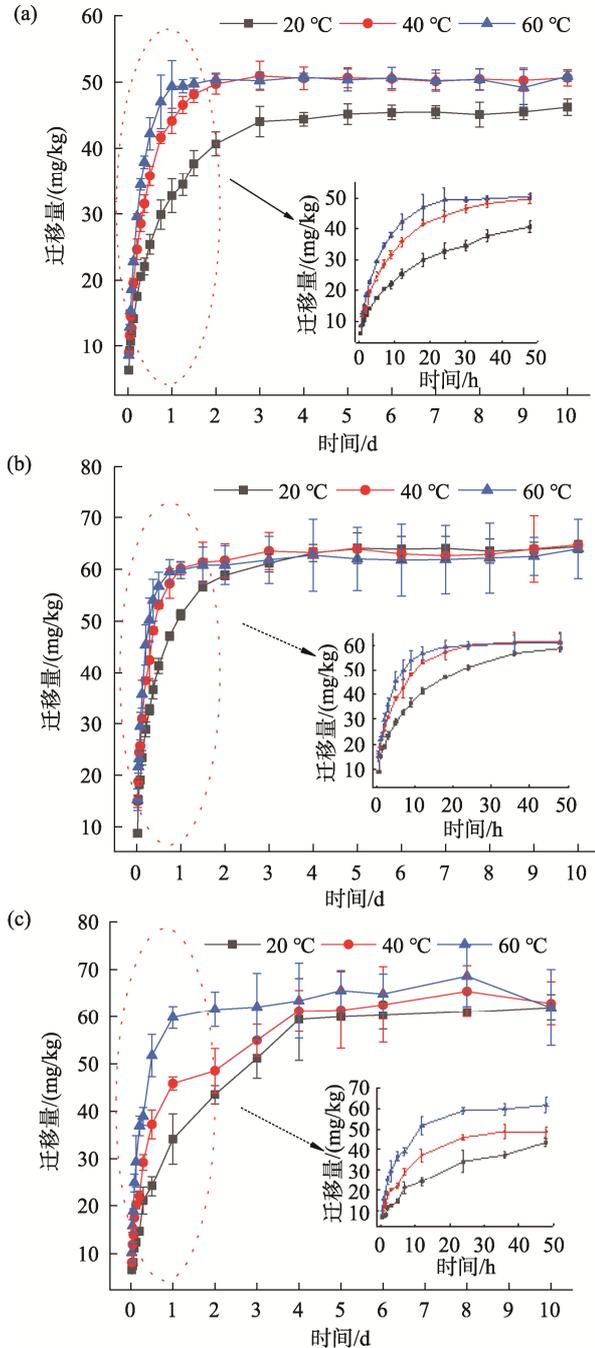
注: 1~6 分别代表水、4%乙酸溶液、10%乙醇溶液、20%乙醇溶液、50%乙醇溶液和橄榄油; 不同小写字母表示组间差异具有显著性,  $P < 0.05$ 。

图 6 2,4-二氯苯甲酸向不同模拟物的迁移量对比( $n=3$ )

Fig.6 Comparison of migration of 2,4-dichlorobenzoic acid to different simulants ( $n=3$ )

### 2.4.3 长期接触时迁移温度、时间对迁移量的影响

在 20、40、60 °C 的迁移试验温度下, 硅橡胶奶管样品中 2,4-二氯苯甲酸在 4%乙酸溶液、50%乙醇溶液和橄榄油中 10 d 内迁移量变化情况见图 7。



注: (a)为 4%乙酸溶液; (b)为 50%乙醇溶液; (c)为橄榄油。

图 7 2,4-二氯苯甲酸的长期迁移( $n=3$ )

Fig.7 Long term migrations of 2,4-dichlorobenzoic acid ( $n=3$ )

从上述迁移量增长图可以看出, 在迁移试验的前 2 d 内, 2,4-二氯苯甲酸在不同的食品模拟物中的迁移量均随时间快速增加, 然后逐渐达到平衡(图 7 中局部放大图), 这与近期文献报道的食品接触材料中添加剂<sup>[24-25]</sup>的迁移规律相近。在达到平衡之前, 同一模拟物在相同迁移时间条件下, 2,4-二氯苯甲酸迁移量均随着温度的升高而增加, 可能原因是迁移温度越高, 溶剂以及小分子在硅橡胶中的扩

散系数增大, 迁移量也随之增大<sup>[26-27]</sup>。

从达到平衡所用时间可以看出(表 3), 2,4-二氯苯甲酸在同一迁移温度下, 在不同的食品模拟物中达到平衡所需的时间不同, 其在 50%乙醇溶液的迁移平衡时间最短, 4%乙酸溶液中次之, 橄榄油中达到迁移平衡所需时间最长。这是由于 2,4-二氯苯甲酸难溶于水而易溶于乙醇, 而 4%乙酸溶液中大部分是水, 这使得 2,4-二氯苯甲酸较难迁出。2,4-二氯苯甲酸在橄榄油中的溶解度低于乙醇, 同时橄榄油本身的黏度较大, 这也会降低 2,4-二氯苯甲酸向橄榄油的迁移速率。此外, 在同一模拟物中, 不同温度下达到迁移平衡所需的时间也有所差异, 如 4%乙酸溶液, 迁移温度越高, 达到迁移平衡时间越短, 在橄榄油中也发现了相同的规律。这可能是由于温度升高使 2,4-二氯苯甲酸在这两种食品模拟物中的扩散系数变大引起的<sup>[28]</sup>。而 50%乙醇溶液中, 20 °C 下达到迁移平衡时间最长, 但 40 和 60 °C 条件下达到迁移平衡所需的时间一样, 这可能是由于 2,4-二氯苯甲酸在 50%乙醇溶液溶解性较好, 在 40 °C 下的扩散系数已经较大, 温度提高至 60 °C 未对迁移达到平衡的时间造成影响。从达到平衡时的迁移量来看(表 3), 4%乙酸溶液在 20 °C 迁移条件下, 达到平衡时的迁移量显著低于 40 和 60 °C 下达到平衡时的迁移量, 说明在 4%乙酸溶液中, 贮存温度越低, 2,4-二氯苯甲酸的迁移风险越小; 而在 50%乙醇溶液和橄榄油中, 不同温度下达到迁移平衡时的迁移量无显著性差异, 说明硅橡胶产品在不同温度下长期接触 50%乙醇溶液和橄榄油时, 其 2,4-二氯苯甲酸的迁移风险相当。

### 3 结 论

本研究建立了水基食品模拟物和油脂类食品模拟物中 2,4-二氯苯甲酸迁移量的高效液相色谱检测方法。该方法操作步骤简便、稳定性好、具有良好的线性范围、检出限低, 能够满足食品接触材料中 2,4-二氯苯甲酸迁移量的检测需求; 利用该方法对市面上的硅橡胶制品进行迁移测试, 检测出阳性样品 1 种。通过对硅橡胶中 2,4-二氯苯甲酸向食品模拟物中的迁移规律进行研究, 发现硅橡胶在短期高温条件下, 2,4-二氯苯甲酸向 50%乙醇溶液中迁移风险最大, 在中等温度长期接触时, 向 50%乙醇溶液和橄榄油的迁移风险较大。对使用了过氧化双硫化剂的硅橡胶生产企业, 建议对 2,4-二氯苯甲酸的迁移风险情况进行监测并采取有效的管控措施, 确保此类非有意添加物的迁移量不会给消费者的身体健康造成危害, 以保障硅橡胶产品的食品安全。对于消费者, 建议在首次使用硅橡胶制品前用高比例的乙醇溶液或中高度数的白酒煮 30 min 以上, 在将硅橡胶制品用于接触含乙醇或油脂类的食品时应尽量降低使用温度、缩短使用时间, 以降低 2,4-二氯苯甲酸的迁移风险, 保障自身安全。

表 3 迁移达到平衡用时和平衡时刻迁移量汇总(n=3)  
Table 3 Summary of migration amount when migration reaches equilibrium and at equilibrium time (n=3)

食品模拟物	试验温度/°C	平衡时间/d	迁移量/(mg/kg)
4%乙酸溶液	20	3	44.8±2.2 <sup>c</sup>
	40	2	50.0±1.1 <sup>b</sup>
	60	1	50.4±4.1 <sup>b</sup>
50%乙醇溶液	20	2	59.1±0.8 <sup>a</sup>
	40	0.75	60.1±1.2 <sup>a</sup>
	60	0.75	59.5±2.3 <sup>a</sup>
橄榄油	20	4	60.3±3.0 <sup>a</sup>
	40	3	60.4±4.3 <sup>a</sup>
	60	1.5	61.6±2.7 <sup>a</sup>

注: 迁移量用平均值 ± 标准偏差表示, 不同字母表示各组之间具有显著性差异,  $P < 0.05$ 。

### 参考文献

- [1] SOLNTSEVA I, BIELIEVTSOVA L, BLYZNYUK O, *et al.* Use of silicone materials in modern structures of highly functional technical means of rehabilitation [J]. *Mater Sci Forum*, 2021, 6266: 129-136.
- [2] 李锋, 张桂林, 张刚. 医用硅橡胶的研究进展[J]. *青岛科技大学学报(自然科学版)*, 2017, 38(S2): 96-98, 101.  
LI F, ZHANG GL, ZHANG G. Research progress of medical silicone rubber [J]. *J Qingdao Univ (Nat Sci Ed)*, 2017, 38(S2): 96-98, 101.
- [3] 胡青云, 黄应敏, 胡超强, 等. 电缆附件用硅胶的热老化特性及其可靠性分析[J]. *粘接*, 2021, 46(4): 33-36.  
HU QY, HUANG YM, HU CQ, *et al.* Thermal aging characteristics and reliability analysis of silica gel for cable accessories [J]. *Adhesion*, 2021, 46(4): 33-36.
- [4] NAZIR MT, KHALIF A, KABIR I, *et al.* Flame retardancy and excellent electrical insulation performance of RTV silicone rubber [J]. *Polymers*, 2021, 13(17): 2854-2854.
- [5] 杨鉴荣, 任芝瑞, 何吉宇, 等. 聚硅倍半氧烷改性光固化硅橡胶耐热耐烧蚀材料[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(5): 30-35, 42.  
YANG JX, REN ZR, HE JY, *et al.* Polysilsesquioxane modified light-curing silicone rubber thermal insulation and ablation resistant material [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2021, 37(5): 30-35, 42.
- [6] JIANG CZ, JIN YJ, GAO JL. Ablation and thermal insulation properties of silicone rubber-polyarylacetylene-carbonwoven laminates for solid rocket motor [J]. *Plast Rubber Compos*, 2021, 50(7): 362-369.
- [7] 黄艳华, 薛磊, 苏正涛, 等. 航空用氟硅橡胶和氟醚橡胶的性能对比研究[J]. *有机硅材料*, 2021, 35(3): 1-4, 16.  
HUANG YH, XUE L, SU ZT, *et al.* Comparison of properties of fluorosilicone rubber and fluoroether rubber for aviation [J]. *Silicone Mater*, 2021, 35(3): 1-4, 16.
- [8] 贺炳慧, 陈宏恩, 张辉珍, 等. 食品接触材料用硅橡胶检测研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(3): 1183-1188.  
HE BH, CHEN HY, ZHANG HZ, *et al.* Research progress on detection of food contact silicone rubber [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(3): 1183-1188.
- [9] 钟怀宁, 陈俊骥, 冯婕莉, 等. 食品接触材料中非有意添加物的安全评估[J]. *中国食品卫生杂志*, 2017, 29(2): 238-243.  
ZHONG HN, CHEN JQ, FENG JL, *et al.* Safety assessment of non-intentionally added substance migrated from food contact material [J]. *Chin J Food Hyg*, 2017, 29(2): 238-243.
- [10] 魏帅, 鲍蕾. 食品接触材料中非有意添加物的检测方法[J]. *食品安全*

- 质量检测学报, 2019, 10(24): 8195-8203.
- WEI S, BAO L. Analytical methods of non-intentional added substance in food contact material [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(24): 8195-8203.
- [11] 史艳琴, 梁成珠, 汤志旭. 塑料食品接触材料中非有意添加物检测方法研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(24): 9075-9082.
- SHI YQ, LIANG CZ, TANG ZX. Research progress on detection methods of non intentionally added substance in plastics food contact materials [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(24): 9075-9082.
- [12] 刘宜奇, 胡长鹰, 高贵芹, 等. 食品接触用硅橡胶中危害物迁移的研究进展[J]. *包装工程*, 2020, 41(13): 48-55.
- LIU YQ, HU CY, SHANG GQ, *et al.* Advances on migration of hazardous substances in food contact silicone rubber [J]. *Packag Eng*, 2020, 41(13): 48-55.
- [13] 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 DL, ZHANG XR, WANG WJ, *et al.* Analysis of 5 substances of very high concern (SVHC) in food contact silicone rubber products [J]. *Food Sci*, 2018, 39(20): 294-301.
- [14] 张永春, 于吉颀, 吴鸣宇. 硅橡胶及硫化后硅橡胶的发展及应用[J]. *现代制造技术与装备*, 2015, (1): 32-33, 39.
- ZHANG YC, YU JK, WU MY. Development and application of silicone rubber and vulcanized silicone rubber [J]. *Mod Manuf Technol Equip*, 2015, (1): 32-33, 39.
- [15] 王文志, 涂春潮, 钱黄海, 等. 硫化剂种类对阻燃硅橡胶性能的影响[J]. *有机硅材料*, 2008, (3): 129-133.
- WANG WZ, TU CC, QIAN HH, *et al.* The effect of vulcanizing agent on the properties of flame-retardant silicone rubber [J]. *Silicone Mater*, 2008, (3): 129-133.
- [16] 吕家育, 陈网桦, 陈利平, 等. 2,4-二氯过氧化苯甲酰的热分解及等温动力学模型[J]. *化工学报*, 2013, 64(11): 4054-4059.
- LV JY, CHEN WH, CHEN LP, *et al.* Thermal decomposition and isothermal kinetic model of bis-2,4-dichlorobenzoyl peroxide [J]. *CIESC J*, 2013, 64(11): 4054-4059.
- [17] 程畅, 卢立新, 潘喙, 等. 液相色谱-串联质谱法测定食品接触橡胶密封垫圈中7种抗氧化剂[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(7): 1074-1079.
- CHENG C, LU LX, PAN L, *et al.* Determination of 7 antioxidants in rubber seal gaskets for food contact by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2021, 40(7): 1074-1079.
- [18] 凌云, 毕静波, 雍炜, 等. 超高效液相色谱法测定聚乙烯类食品接触材料中8种添加剂[J]. *色谱*, 2021, 39(5): 488-493.
- LING Y, BI JB, YONG W, *et al.* Simultaneous determination of eight additives in polyethylene food contact materials by ultra performance liquid chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2021, 39(5): 488-493.
- [19] 梁瑞钰, 黎梓城, 汪龙飞, 等. 高效液相色谱-荧光法同时测定食品接触纸制品中15种荧光增白剂[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(6): 934-939.
- LIANG RY, LI ZC, WANG LF, *et al.* Simultaneous determination of 15 fluorescent whitening agents in food contact paper products by high performance liquid chromatography coupled with fluorescence detection [J]. *J Instrum Anal*, 2021, 40(6): 934-939.
- [20] 孙衍, 禄春强, 温士强, 等. 筷子涂层中重金属元素的暴露研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(12): 4104-4109.
- SUN K, LU CQ, WEN SQ, *et al.* Study on the exposure of heavy metal elements in the coating of chopsticks [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(12): 4104-4109.
- [21] 禄春强, 周耀斌, 杨建平. 电感耦合等离子体质谱法分析铜材质食品接触用品中8种金属元素迁移量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(21): 7163-7167.
- LU CQ, ZHOU YB, YANG JP. Migration analysis of 8 metal elements in copper-based food contact products by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(21): 7163-7167.
- [22] LI B, WANG ZW, BAI YH. Determination of the partition and diffusion coefficients of five chemical additives from polyethylene terephthalate material in contact with food simulants [J]. *Food Packag Shelf*, 2019, (21): 100332.
- [23] 曹雪慧, 纪淑娟, 励建荣. 聚碳酸酯中双酚A向乙醇溶液中迁移规律和扩散系数研究[J]. *食品科学*, 2014, 35(19): 111-114.
- CAO XH, JI SJ, LI JR. Diffusion coefficient and migration of bisphenol A from polycarbonate to ethanol solution [J]. *Food Sci*, 2014, 35(19): 111-114.
- [24] 蒋小良, 曾铭, 郭敏, 等. 食品塑料包装材料中光稳定剂HS-770迁移量测定及迁移规律研究[J]. *中国口岸科学技术*, 2021, 3(6): 60-64.
- JIANG XL, ZENG M, GUO M, *et al.* Study on migration amount determination and migration law of light stabilizers HS-770 in food plastic packaging materials [J]. *China Port Sci Technol*, 2021, 3(6): 60-64.
- [25] 吕晓敏, 蔡翔宇, 陈璐, 等. PET/LDPE复合膜中三种抗氧化剂向脂性食品模拟物的迁移研究及扩散系数估算[J/OL]. *食品与发酵工业*: 1-10. [2021-09-16]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.026388>
- LV XM, CAI XY, CHEN L, *et al.* Migration of three antioxidants from PET/LDPE composite film to fatty food simulant and estimation of diffusion coefficient [J]. *Food Ferment Ind*: 1-10. [2021-09-16]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.026388>
- [26] 单利君, 林勤保, 韩善辉, 等. 纳米银-聚乙烯复合包装中银对2种抗氧化剂向食品模拟物迁移的影响[J]. *食品科学*, 2016, 37(12): 182-186.
- SHAN LJ, LIN QB, HAN SH, *et al.* Impact of nanosilver on migration of two antioxidants from nanosilver-plastic food packaging to food simulants [J]. *Food Sci*, 2016, 37(12): 182-186.
- [27] 张策, 胡长鹰, 石玉杰, 等. 纳米金属/金属氧化物-聚烯烃食品包装膜中纳米成分迁移的扩散系数估算[J]. *食品科学*, 2019, 40(21): 1-6.
- ZHANG C, HU CY, SHI YJ, *et al.* Estimation of diffusion coefficients of nano-components migration from nano-metal/metal oxide-polyolefin food packaging film [J]. *Food Sci*, 2019, 40(21): 1-6.
- [28] 高亚婷, 殷丽燕, 刘桂华. 植物油种类对聚氯乙烯中环氧大豆油迁移的影响研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(22): 8425-8430.
- GAO YT, YIN LY, LIU GH. Study on the influence of vegetable oil species on the migration of epoxy soybean oil in PVC [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(22): 8425-8430.

(责任编辑: 郑丽于梦娇)

## 作者简介



葛丹阳, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: gedanyang97@qq.com



刘桂华, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料合规检测技术开发、非靶向高通量筛查技术研究。

E-mail: liugh@dptc.org



胡长鹰, 博士, 教授, 主要研究方向为食品质量安全、食品包装安全性和功能性食品。

E-mail: hucy0000@sina.com