

物流保鲜

P&T-GC-MS 法对食品接触硅胶奶嘴中 VMSs 的模拟迁移研究

张喜荣^{a, b, c}, 王文娟^{a, b, c}, 戚冬雷^{a, b, c}, 杨慧敏^{a, b, c}, 封棣^{a, b, c}

(北京工商大学 a.食品学院 b.北京市食品添加剂工程技术研究中心

c.食品质量与安全北京实验室, 北京 100048)

摘要: **目的** 建立婴幼儿食品接触喂食奶嘴中 9 种挥发性甲基硅氧烷 (VMS) 在食品模拟物中迁移量的测定方法。**方法** 采用蒸馏水、体积分数为 3% 的乙酸和体积分数为 50% 的乙醇作为食品模拟物, 利用吹扫捕集-气相色谱质谱法 (P&T-GC-MS) 测定喂食奶嘴在 40 °C 浸泡 24 h 后 9 种 VMS 单体的迁移量。**结果** 方法学评价结果表明, 该方法灵敏度高、回收率高、选择性好, 能满足实际工作的要求。迁移实验结果表明, 9 种 VMSs 均被检出, 3 个品牌的硅胶奶嘴中的 VMSs 总迁移量在乙醇 (50%) 中最高, 为 2.62~11.58 μg/mL。**结论** 硅胶喂食奶嘴在使用过程中可能存在一定的 VMSs 迁移和摄入风险, 尤其在高脂类食物中风险更高。

关键词: 食品接触材料; 甲基硅氧烷; 迁移; 硅胶奶嘴; 吹扫捕集; 气质联用

中图分类号: TB487; TS206.4; O65 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)15-0021-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.15.004

Simulated Migration of VMSs in Food-contact Silicone Teats by Method of P&T-GC-MS

ZHANG Xi-rong^{a, b, c}, WANG Wen-juan^{a, b, c}, QI Dong-lei^{a, b, c}, YANG Hui-min^{a, b, c}, FENG Di^{a, b, c}

(a.School of Food and Chemical Engineering

b.Beijing Engineering and Technology Research Center of Food Additives

c.Beijing Laboratory for Food Quality and Safety, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

ABSTRACT: The work aims to establish the method for the determination of migration levels of 9 volatile methylsiloxanes (VMSs) in the food simulants from the infant food-contact silicone teats. Distilled water, acetic acid (volume fraction: 3%) and ethanol (volume fraction: 50%) were used as food simulants. Purge and trap coupled with gas chromatography-mass spectrometry (P&T-GC-MS) was used to determine the migration levels of 9 VMSs in silicone teats after soaked for 24 h at 40 °C. The result of methodology evaluation showed that the method of high sensitivity, high recovery rate and good selectivity could meet the requirements of actual determination. The result of migration experiments indicated that 9 VMSs were all detected. The total migration level of VMSs in ethanol (50%) from three brands of silicone teats was the highest, which ranged from 2.62~11.58 μg/mL. There is certain risk of migration and ingestion of VMSs from silicone teats during the use, and the risk is higher in high-fat foods.

KEY WORDS: food-contact material; methylsiloxanes; migration; silicone teat; purge and trap; GC-MS

奶嘴包括喂食奶嘴和安抚奶嘴, 其中喂食奶嘴是婴幼儿必不可少的喂食用具。在喂食过程中, 奶嘴中

的化学物质可能迁移至唾液或食物(冲调奶粉、母乳、牛奶、果汁及水)中, 并随着吞咽进入体内。由于婴

收稿日期: 2017-09-25

基金项目: 国家自然科学基金 (31301465)

作者简介: 张喜荣 (1993—), 女, 北京工商大学硕士生, 主攻食品安全。

通信作者: 封棣 (1980—), 女, 博士, 北京工商大学副教授, 主要研究方向为食品安全。

幼儿体内的组织器官及内分泌系统尚未发育成熟,所以较成年人更易受到有毒有害物质,尤其是难以在体内代谢、有生物富集毒性的物质对健康的损害。此外,不同于其他饮食餐具,奶嘴是婴幼儿在喂食辅食之前唯一的喂食用具,且每日的总接触时间较长。由此可见,针对奶嘴中化学物质的迁移研究具有非常重要的意义。

硅胶材质的奶嘴因其具有无色无味、透明、耐高温、柔软及吮吸性较好等优点,在市场中占据重要份额。对其中的化学物质,尤其是甲基硅氧烷的检出已有报道^[1-3]。甲基硅氧烷是一类含有“—OSi(CH₃)₂—”结构的有机高聚化合物,其中相对分子质量小且挥发性较强的称为挥发性甲基硅氧烷(VMS),通常包括含有2~6个硅原子的线型和环型硅氧烷。其中环型挥发性甲基硅氧烷(cVMS),如八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)和十二甲基环六硅氧烷(D6)被美国环境保护署列为“高产量化学品”^[4],并且由于其持久性及生物富集性而被列入斯德哥尔摩持久性有机污染物(POPs)公约审议清单^[5]。2010年《加拿大政府公报》又先后将八甲基三硅氧烷(L3)和十甲基四硅氧烷(L4)列为“有生物累积性、对非人类生物有毒”的化学物质。据已有的毒理学研究结果可知,D4、D5和D6对哺乳动物的多种器官或系统具有毒性作用,尤其是D4被欧盟定义为第3类对生殖有毒的物质^[6-13]。VMSs已在多种日用消费品中被检出,如硅胶制品及个人护理产品^[14-17]。在欧洲委员会关于食品接触硅胶AP(2004)5的决议中,要求硅胶材料迁移至食品的全部物质的限量为10 mg/dm²或60 mg/kg^[18],但对硅氧烷及其迁移限量尚未有规定,因此对硅胶奶嘴中VMSs的迁移研究具有重要意义。

早在2002年,Kirsten在硅胶奶嘴中检出甲基硅氧烷类化合物,但未能对具体的硅氧烷单体进行研究^[19]。Meuwly等^[20]研究表明,低分子质量(<1500 amu)的硅氧烷可以通过与食品直接接触而迁移到食品中。Helling等^[21-22]用索氏提取及核磁共振(¹H-NMR)技术分析了硅胶模具中的总硅氧烷向食品中的迁移行为,结果显示,硅氧烷的最大迁移量为177 mg/kg;Zhang等^[1]用加压溶剂萃取、固相萃取技术与气质联用(GC-MS)对硅胶制品(奶嘴和烤盘)中6种VMSs在牛奶及食品模拟液中的迁移规律进行了研究,检出有D4、D5和D6的迁移。这2种方法耗时费力,都需要消耗大量的有机溶剂,且NMR技术无法进行硅氧烷单体的定性及定量分析。麻景龙等^[23]利用GC-MS法对市售硅橡胶蒸笼中的VMS类物质进行了半定量分析,认为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存在安全隐患。

吹扫-捕集技术(Purge & Trap, P&T),又称为动态顶空技术,是一种针对复杂样品处理的前处理技

术,该方法操作简便、快速有效,而且富集效率及灵敏度高,无需溶剂,该技术与GC-MS技术联用已被应用于食品接触材料中挥发性物质的研究^[2-3, 24],以及生物样本中cVMSs的定量分析^[25]。课题组前期利用P&T-GC-MS技术对婴幼儿硅胶喂食奶嘴中的潜在迁移物进行了分析及筛选,检出了高检出率、高含量并以同系物形式存在的VMSs^[22-23]。利用P&T-GC/MS技术对喂食奶嘴中硅氧烷的迁移研究尚未见报道,因此文中的研究利用P&T-GC/MS技术进行婴幼儿喂食奶嘴中VMSs在模拟液中的迁移研究,为食品接触硅橡胶材料的安全评价和相关标准法规的建立提供一定的科学依据。

1 实验

1.1 材料与设备

主要材料与标准品:从北京市场购买了3个国内知名品牌的婴幼儿喂食奶嘴,产品标注均为硅橡胶材料;十二甲基线五硅氧烷(L5, CAS号为141-63-9)、四(三甲基硅氧基)硅烷(M4Q, CAS号为3555-47-3)、六甲基线二硅氧烷(L2, CAS号为107-46-0)、六甲基环三硅氧烷(D3, CAS号为541-05-9)、八甲基线三硅氧烷(L3, CAS号为107-51-7)、八甲基环四硅氧烷(D4, CAS号为556-67-2)、十甲基线四硅氧烷(L4, CAS号为141-62-8)、十甲基环五硅氧烷(D5, CAS号为541-02-6)、十二甲基环六硅氧烷(D6, CAS号为540-97-6),标准品纯度均大于95%,Sigma-Aldrich(上海)贸易有限公司。

主要试剂:甲醇(色谱纯),Thermo Fisher(中国)有限公司;高纯氮气、高纯氦气,纯度均为99.999%,北京氮普北分气体工业有限公司;乙酸(纯度≥99.5%),国药集团化学试剂有限公司;乙醇(纯度≥99.7%)、无水碳酸钾(纯度≥99.0%)、亚硝酸钠(纯度≥99.0%)、碳酸氢钠(纯度≥99.5%),北京化工厂;氯化钠(纯度≥99.5%)、氢氧化钠(纯度≥96.0%),天津市光复科技发展有限公司。

主要食品模拟液:配制3种食品模拟液,分别是蒸馏水、体积分数为3%的乙酸、体积分数为50%的乙醇,每次实验使用新鲜配置的模拟液。

主要仪器:TRACE1310/ISQ型GC-MS联用仪,美国Thermo Fisher公司;Eclipse 4660吹扫捕集样品浓缩仪,4552型水/土壤自动进样器,吹扫捕集阱(10[#]阱,填料为Tenax/硅胶/碳分子筛),40 mL吹扫样品瓶,美国OI公司;ME104E电子分析天平,瑞士梅特勒-托利多公司;XMTD-204恒温水浴锅,金坛市瑞华仪器有限公司;Eppendorf移液器,德国Eppendorf公司。

1.2 方法

P&T 条件：吹扫气为高纯氮气，吹扫气压为 0.5 MPa，吹扫时样品温度为 50 ℃，吹扫时间为 9.0 min，吹扫时捕集阱温度为 20 ℃；解吸时捕集阱温度为 160 ℃，解吸时间为 1.5 min；烘焙温度为 210 ℃，烘焙时间为 20 min；水管理器吹扫时温度为 120 ℃，解吸时为 0 ℃，烘焙时为 240 ℃。

GC-MS 条件：Thermo TR-1MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)；载气为高纯氮气，流速为 1.5 mL/min（恒流），进样口温度为 250 ℃，分流进样，分流比为 10：1，样品流速为 15 mL/min，于 50 ℃（保持 1 min）以 5 ℃/min 升到 180 ℃（保持 1 min）；离子

源为电子电离源（EI）；电子能量为 70 eV；传输线温度为 250 ℃；离子源温度为 250 ℃；扫描模式为 SIM 模式；质量扫描范围（质荷比）为 40~500；9 种硅氧烷的定量和定性离子见表 1。

将样品用高纯水冲洗晾干，剪成规格约 3 mm×3 mm 的小块，准确称取 0.3 g，装入 40 mL 吹扫样品瓶中，加入 5 mL 食品模拟液和磁力搅拌子，使剪碎的样品被完全覆盖，盖好瓶盖，把样品瓶放入 40 ℃的恒温水浴锅中保持 24 h。迁移结束后，取浸提液各 1 mL，放入 P&T 自动进样装置的样品托盘中，进行 P&T-GC/MS-SIM 分析。未暴露于奶嘴样品的 3 种模拟液分别作为溶剂空白，按同样方法进行 P&T-GC/MS-SIM 分析。

表 1 9 种挥发性硅氧烷标准品的相关信息
Tab.1 Information related to 9 standard VMSs

硅氧烷	CAS 号	分子式	相对分子质量	保留时间/min	质荷比	
					定量离子	定性离子
L2	107-46-0	C ₆ H ₁₈ OSi ₂	162.38	2.09	147	148, 149, 131
D3	541-05-9	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222.46	3.81	207	208, 96, 209
L3	107-51-7	C ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₃	236.53	5.11	221	73, 222, 103
D4	556-67-2	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	296.62	7.93	281	282, 283, 207
L4	141-62-8	C ₁₀ H ₃₀ O ₃ Si ₄	310.69	9.98	207	73, 295, 208
D5	541-02-6	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370.77	12.39	355	167, 73, 356
L5	141-63-9	C ₁₂ H ₃₆ O ₄ Si ₅	384.39	13.30	281	147, 369, 73
M4Q	3555-47-3	C ₁₂ H ₃₆ O ₄ Si ₅	384.84	14.94	73	147, 281, 369
D6	540-97-6	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	444.92	17.10	73	429, 341, 430

2 结果与分析

2.1 吹扫捕集参数的优化

以一本底干净、峰形良好的某品牌奶嘴作为研究对象，考察 4 种吹扫捕集参数，包括吹扫温度（40, 50, 60, 70, 80 ℃）、吹扫时间（7, 9, 11, 13, 15 min）、脱附（解吸）温度（160, 170, 180, 190, 200 ℃）和脱附时间（0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 min）对该样品中 9 种 VMS 总峰面积的大小及相对偏差（*n*=6）的影响。优化结果见图 1。

该研究中，P&T 利用氮气将液相中的挥发性组分吹扫出来并带到捕集阱进行捕集。由于液相顶部挥发性组分分压趋于 0，因此延长吹扫时间有利于更多挥发性组分的逸出，但吹扫时间过长，挥发性组分易发生穿透现象。吹扫时间优化的结果显示，7~9 min 内 9 种 VMS 总峰面积随着吹扫时间的延长而增大，9 min 后总峰面积逐渐减小，且在 9 min 时相对标准偏差（RSD）最小（8.7%），重现性相对来说最好。由此，该研究中选择 9 min 作为吹扫时间。温度条件优化中，温度对 VMS 的总峰面积影响不大，VMS 总峰面积在 50 ℃时最高，精密度也较好（RSD=8.0%），

从 50 ℃到 60 ℃，随着温度升高，峰面积逐渐减小，60 ℃到 80 ℃期间无明显变化，因此文中选择 50 ℃为吹扫温度。解吸温度优化中，随着解吸温度的升高，各峰面积均有下降，因此选择解吸温度为 160 ℃（该捕集阱的最大使用温度为 200 ℃）。解吸时间越短越好，可以避免因多余水分进入色谱柱而导致色谱柱的损伤，并能得到对称的色谱峰。脱附时间的优化结果表明，0.5~1.5 min 内，各峰面积缓慢上升，1.5 min 后随着解吸时间的延长，各峰面积下降，说明解吸时间为 1.5 min 时，目标组分已解吸较完全，由此选择解吸时间为 1.5 min。

综上所述，文中最终确定 P&T 的吹扫温度为 50 ℃，吹扫时间为 9 min，解吸温度为 160 ℃，解吸时间为 1.5 min。

2.2 迁移实验条件的选择

欧盟要求，应基于食品接触材料的实际使用条件来确定迁移试验中食品模拟物的选择，迁移试验的温度和时间应在可预见的最严厉的接触条件下进行。与成人饮食不同，婴幼儿饮食较为单一，且多为流食，如水、果汁、奶制品等。考虑到婴幼儿饮食的特殊性及奶嘴的实际使用情景，选择的食品模拟物包括蒸馏

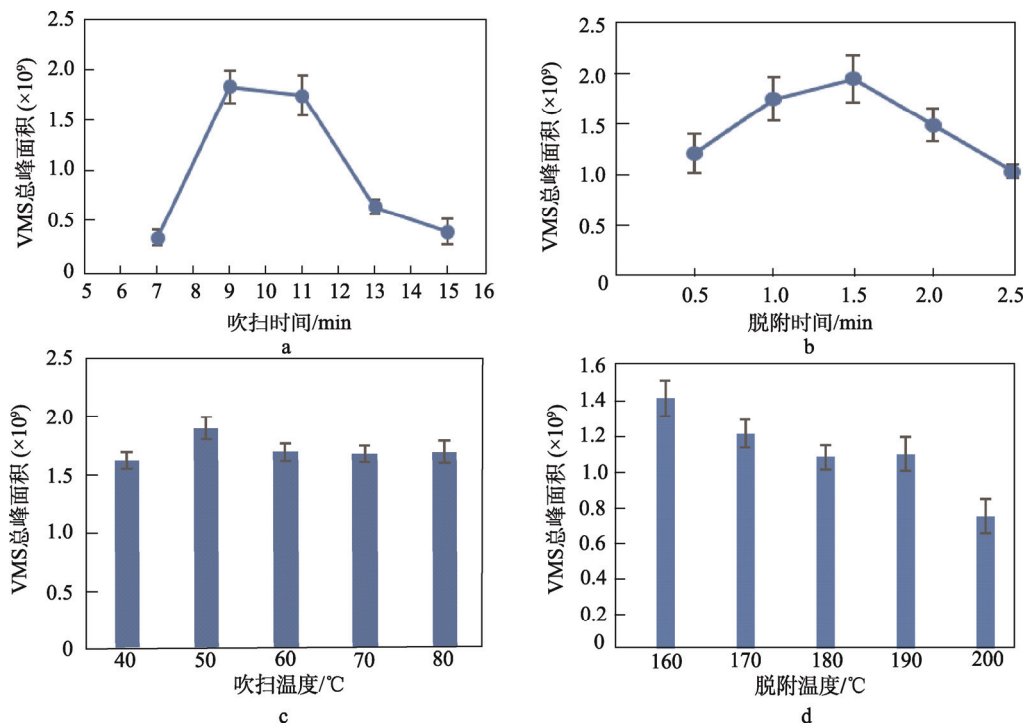


图1 吹扫时间、吹扫温度、脱附时间和脱附温度对 VMS 总峰面积的影响

Fig.1 The influence of purge time, purge temperature, desorb time and desorb temperature on the total peak area of VMSs

水（模拟饮用水）、体积分数为 3%的乙酸（模拟果汁/泥等）、体积分数为 50%的乙醇（模拟奶制品，如配方奶粉、母乳、牛奶等）。因婴幼儿不会被喂食油性、酒精类及干性食品，所以文中不考虑奶嘴中 VMS 在橄榄油、高浓度乙醇及 Tenax 等食品模拟物中的模拟迁移实验。考虑到婴幼儿体质的特殊性，该研究中的模拟迁移条件依据 EN12868 方法（儿童使用及护理产品——橡胶奶嘴及安抚奶嘴中亚硝胺及亚硝基化合物释放的检测方法）的模拟迁移试验条件^[26]，即模拟液在 40℃下浸泡 24 h。

2.3 方法学评价

研究 9 种 VMSs 直接进样 GC-MS 检测的线性范

围和定量限，通过连续 3 d 重复 6 次测定峰面积的相对标准偏差来表示仪器的稳定性（日间精密度）。结果表明，各物质在相应范围内（7.35~2120 ng/mL），线性相关系数均在 0.9996 以上，信噪比为 10 时定量限（LOQ）为 0.64~4.94 ng/mL，日间精密度的 2.37%~5.76%，完全满足检测需要。

测定蒸馏水中 9 种 VMSs 的 P&T-GC/MS-SIM 方法的线性回归方程及线性范围、定量限及日间精密度。选择本底较干净的奶嘴样品进行 3 个水平（每个水平平行试验 3 次）的样品加标回收实验，通过计算平均回收率及相对标准偏差来考察方法的准确度及稳定性。P&T-GC/MS 的方法评价结果见表 2，可以看出，

表 2 P&T-GC-MS 在蒸馏水中 9 种 VMSs 的方法学评价指标
Tab.2 Methodological evaluation indicators of 9 VMSs in distilled water detected by P&T-GC-MS

VMSs	线性范围/ (ng·mL ⁻¹)	相关 系数 R^2	定量限 LOQ/(ng·mL ⁻¹)	日间精密度/%	添加量 (I / II / III) / ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	方法回收率/%	
						平均	RSD
L2	5.7~5700	0.9929	0.76	2.90	0.19/1.9/19	92.29	10.90
D3	8.1~8100	0.9932	1.95	2.78	0.27/2.7/27	93.43	11.25
L3	5.75~5750	0.9963	1.02	3.00	0.192/1.92/19.2	96.53	9.44
D4	7.5~7500	0.9989	0.84	2.86	0.25/2.5/25	91.05	8.29
L4	6.2~6200	0.9924	1.63	3.04	0.207/2.07/20.7	93.16	9.67
D5	7.25~7250	0.9968	1.08	6.31	0.242/2.42/24.2	97.48	11.56
L5	6.4~6400	0.9918	0.87	3.30	0.213/2.13/21.3	95.20	7.58
M4Q	5.9~5900	0.9946	1.56	3.14	0.197/1.97/19.7	96.23	8.98
D6	6.35~6350	0.9964	0.88	3.22	0.212/2.12/21.2	95.49	10.36

注：I / II / III 为加标回收率中 3 个水平的添加量（ $\mu\text{g/g}$ ）

P&T-GC-MS 法对于检测水中 9 种 VMSs 的灵敏度及稳定性都良好, 定量限为 0.76~1.95 ng/mL, 日间精密密度为 2.68%~6.31%; 回归方程的线性相关系数均大于 0.99。该方法对样品中 9 种 VMSs 的方法回收率良好, 均满足对蒸馏水中 9 种 VMSs 的定量分析要求。由于 L2 的挥发性过强, 且样品本身含有的 D3, D5 和 D6 本底较高, 导致 L2, D3, D5, D6 的 RSD 较其他的 VMSs 大 (RSD>10%)。此外, 由于模拟液乙酸 (3%) 和乙醇 (50%) 也是以水为基质, 且方法学评价均满足定量要求 (加标回收率为 80.1%~97.5%, RSD 为 4.68%~11.56%), 所以该方法同样适用于 VMSs 在这 2 种模拟液中的迁移实验。对于 VMSs 在水性基质模拟液 (水、乙酸 (3%)、乙醇 (50%)) 中的迁移研究, 文中研究使用 P&T 自动进样装置, 待测物经捕集阱解析后, 由载气直接将其带入 GC 的进样口, 进行 GC-MS 分析, 该进样方式既克服了 GC 无法直接进水样的缺点, 又大大提高了灵敏度和实验效率^[24]。

2.4 样品中 9 种 VMSs 的模拟迁移结果及分析

选择的 3 种奶嘴品牌均为国产知名品牌, 品牌 1 在乙醇 (50%) 中的迁移结果色谱见图 2。3 个品牌奶嘴中的 9 种 VMSs 在 3 种食品模拟液中的迁移实验 (40 ℃ 迁移 24 h) 结果见表 3。

由表 3 可以看出, 3 个品牌的奶嘴在 3 种模拟液中检出量最小的是 M4Q, 全部检测出了 L2, L3, 以及 3 种环形硅氧烷 D4, D5, D6, 检出浓度为 0.02~9.68 μg/mL。这可能是因为 VMSs 相对分子质量较小, 挥发性强, 且在样品中含量较高, 因此易于迁移。在 3 种模拟液中, 9 种 VMSs 在水中的总迁移量最小, 但最高也达到了 0.86 μg/mL; 在乙酸 (3%) 中为 1.09~1.75 μg/mL; 在乙醇 (50%) 中 VMSs 总迁移量最高, 分别达到 2.62, 11.58, 2.89 μg/mL。课题组前期利用 P&T-GC-MS 对婴幼儿橡胶奶嘴中挥发性潜在迁移物进行了高通量筛查, 其中甲基硅氧烷含量较高, 如 D4, D5 和 D6 的相对百分含量 (相对所有检

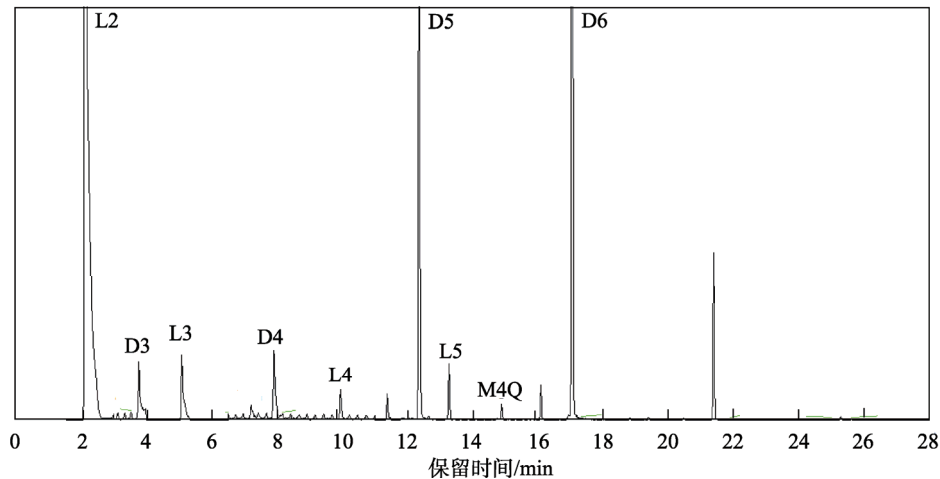


图 2 品牌 1 奶嘴中 9 种 VMSs 在乙醇 (50%) 模拟液中迁移的色谱
Fig.2 Chromatogram of 9 VMSs migrated in the ethanol simulated solution (50%) from brand 1 teat

表 3 3 个品牌的硅胶奶嘴中 9 种 VMSs 在 3 种模拟液中的迁移量
Tab.3 Migration of 9 VMSs in 3 kinds of simulated solution from 3 brands of silicone teats

样品	模拟液	VMSs									总量
		L2	D3	L3	D4	L4	D5	L5	M4Q	D6	
1	水	0.26	0.14	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	—	0.19	0.86
	乙酸 (3%)	0.38	0.16	0.05	0.05	0.09	0.08	0.10	0.07	0.13	1.09
	乙醇 (50%)	1.55	0.29	0.08	0.06	0.08	0.08	0.10	0.06	0.33	2.62
2	水	0.25	0.19	0.05	0.06	0.08	0.07	—	—	0.16	0.84
	乙酸 (3%)	1.11	0.21	0.05	0.05	0.08	0.07	0.02	—	0.12	1.70
	乙醇 (50%)	1.26	0.28	0.08	0.05	0.06	0.14	0.02	—	9.68	11.58
3	水	0.17	—	0.03	0.04	—	0.06	0.06	0.06	0.15	0.57
	乙酸 (3%)	1.04	0.20	0.05	0.04	0.08	0.07	0.08	0.07	0.13	1.75
	乙醇 (50%)	1.95	0.31	0.08	0.05	0.06	0.07	0.06	0.06	0.25	2.89

注: “—” 表示低于检出限

出物质量)最高可达 23.38%, 35.56%和 32.16%, 预示着它们在食品模拟物中有较高的迁移风险^[3]。Zhang 等^[1]对硅胶模具中的 VMS 进行了乙醇(50%)的模拟迁移实验(40℃, 72 h), D4, D5 和 D6 被检出, 最高检出浓度为 42~155 ng/mL, 与文中研究结果相近。

迁移结果说明, 婴幼儿在用硅胶奶嘴或硅胶吸管喝水或喝果汁/泥时, 可能会有一定量的 VMSs 迁移至水及果汁中, 而对于喂食的奶制品, 如配方奶粉、母乳及牛奶等, VMSs 有更高的迁移风险。此外, VMSs 在乙醇(50%)中的迁移量最高, 说明食品接触橡胶制品中的硅氧烷类化合物更容易迁移到高脂类食品中, 这与麻景龙等的研究结果一致^[23]。

目前尚无硅胶奶嘴在真实食品中的迁移研究, 因此, 还需要进一步研究奶嘴中 VMS 在配方奶粉中的迁移情况。此外, 目前尚无硅氧烷在食品中的迁移限量或标准; 同为硅橡胶的食品接触制品(如碗、勺、铲、吸管、烘焙用具等)以及婴幼儿用品(如安抚奶嘴和牙胶)中的 VMSs 同样存在一定的迁移和食入风险。由此, 硅橡胶材质的食品接触制品及婴幼儿用品中 VMSs 的迁移应引起重视。

3 结语

建立了婴幼儿食品接触硅胶喂食奶嘴中 9 种 VMSs 单体在 3 种食品模拟液中迁移量的测定方法, 该方法灵敏度高、回收率高、选择性好, 能满足实际工作的要求。迁移实验结果表明, 9 种 VMSs 在 3 种食品模拟液中均被检出, VMSs 在这类食物中均有一定的迁移风险, 其中在含脂类食物中迁移风险最高, 应引起重视。文中研究为食品接触硅胶制品中 VMSs 的迁移及暴露评估等, 以及相关标准法规的建立提供了思路和科学依据。

参考文献:

- [1] ZHANG K, WONG J W, BEGLEY T H, et al. Determination of Siloxanes in Silicone Products and Potential Migration to Milk, Formula and Liquid Simulants[J]. *Food Additives and Contaminants Part A*, 2012, 29(8): 1311—1321.
- [2] 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): 165—174.
FENG Di, YANG Hui-min, LI Zhen-zhen, et al. High Throughput Screening of Volatile Potential Migrations in Infant Nipples by Purge & Trap and Gas Chromatography-mass[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2015, 15(4): 165—174.
- [3] FENG D, YANG H M, QI D L, 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]. *Polymer Testing*, 2016, 56: 91—98.
- [4] HONG W J, JIA H, LIU C, et al. Distribution, Source, Fate and Bioaccumulation of Methyl Siloxanes in Marine Environment[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 191: 175—181.
- [5] NAIR B. Final Report on the Safety Assessment of Stearoxymethicone, Dimethicone, Methicone, Amino Bispropyldimethicone, Aminopropyl Dimethicone, Amodimethicone, Amodimethiconehydroxystearate, Behenoxydimethicone, C24-28 Alkyl Methicone, C30-45 Alkyl Methicone, C30-45 Alkyl Dimethicone, Cetearylmethicone, Cetyldimethicone, Dimethoxysilylethylenediaminopropyldimethicone, Hexyl Methicone, Hydroxypropyldimethicone, Stearamidopropyldimethicone, Stearyldimethicone, Stearyl-methicone, and Vinyl-dimethicone[J]. *International Journal of Toxicology*, 2003, 22(S): 11—35.
- [6] HE B, RHODES B S, MILLER M R, et al. Octamethylcyclotetrasiloxane Exhibits Estrogenic Activity in Mice via ERalpha[J]. *Toxicology Application Pharmacology*, 2003, 192(3): 254—261.
- [7] LIEBERMAN M W, LYKISSA E D, BARRIOS R, et al. Cyclosiloxanes Produce Fatal Liver and Lung Damage in Mice[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1999, 107(2): 161—165.
- [8] MCKIM J M, KOLESAR G B, JEAN P A, et al. Repeated Inhalation Exposure to Octamethylcyclotetrasiloxane Produces Hepatomegaly, Transient Hepatic Hyperplasia, and Sustained Hypertrophy in Female Fischer 344 Rats in a Manner Similar to Phenobarbital[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2001, 172(2): 83—92.
- [9] MCKIM J M, WILGA P C, BRESLIN W J, et al. Potential Estrogenic and Antiestrogenic Activity of the Cyclic Siloxanes octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and the Linear Siloxanes hexamethyldisiloxane (HMDS) in Immature Rats Using the Uterotrophic Assay[J]. *Toxicological Science*, 2001, 63: 37—46.
- [10] MEEKS R G, STUMP D G, SIDDIQUI W H, et al. An Inhalation Reproductive Toxicity Study of Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in Female Rats Using Multiple and Single Day Exposure Regimens[J]. *Reproductive Toxicology*, 2007, 23(2): 192—201.
- [11] QUINN A L, DALU A, MEEKER L S, et al. Effects of Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) on the Luteinizing Hormone (LH) Surge and Levels of Various Reproductive Hormones in Female Sprague-dawley Rats[J]. *Reproductive Toxicology*, 2007, 23(4): 532—540.
- [12] QUINN A L, REGAN J M, TOBIN J M. *In Vitro* and *In Vivo* Evaluation of the Estrogenic, Androgenic, and Progestogenic Potential of Two Cyclic Siloxanes[J].

- Toxicological Science, 2007, 96: 145—153.
- [13] LASSEN C, HANSEN C L, MIKKELSEN S H, et al. Siloxanes Consumption, Toxicity and Alternatives Environmental Project No.1031[R]. Copenhagen: Danish Environmental Protection Agency, 2005.
- [14] ROSENDAHL P, HIPPLER J, SCHMITZ O J, et al. Cyclic Volatile Methylsiloxanes in Human Blood as Markers for Ruptured Silicone Gel-Filled Breast Implants[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408(12): 3309—3317.
- [15] DUDZINA T, VON G N, BOGDAL C, et al. Concentrations of Cyclic Volatile Methylsiloxanes in European Cosmetics and Personal Care Products: Prerequisite for Human and Environmental Exposure Assessment[J]. Environment International, 2014, 62(4): 86—94.
- [16] XU L, ZHI L Q, CAI Y Q. Methylsiloxanes in Children Silicone-containing Products from China: Profiles, Leaching, and Children Exposure[J]. Environment International, 2017, 101: 165—172.
- [17] CAPELA D, ALVES A, HOMEM V, et al. From the Shop to the Drain-volatile Methylsiloxanes in Cosmetics and Personal Care Products[J]. Environment International, 2016, 92: 50—62.
- [18] Council of Europe. Resolution AP (2004) 5 on Silicones Used for Food Contact Applications. (Replacing Resolution AP (99) 3)[C]// The 907th Meeting of the Ministers' Deputies, Strasbourg, 2004.
- [19] LUND K H, PETERSEN J. Safety of Food Contact Silicone Rubber: Liberation of Volatile Compounds from Soothers and Teats[J]. European Food Research and Technology, 2002, 214(5): 429—434.
- [20] MEUWLY R, BRUNNER K, FRAGNIERE C, et al. Heat Stability and Migration from Silicone Baking Moulds[J]. Mitteilungen Aus Lebensmitteluntersuchung Und Hygiene, 2005, 96(5): 281—297.
- [21] HELLING R, KUTSCHBACH K, SIMAT T J. Migration Behaviour of Silicone Moulds in Contact with Different Foodstuffs[J]. Food Additives and Contaminants Part A, 2010, 27(3): 396—405.
- [22] HELLING R, SEIFRIED P, FRITZSCHE D, et al. Characterisation and Migration Properties of Silicone Materials During Typical Long-term Commercial and Household Use Applications: a Combined Case Study[J]. Food Additives and Contaminants Part A, 2012, 29(9): 1489—1500.
- [23] 麻景龙, 陶强, 吴丹琦, 等. 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[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(5): 2014—2019.
- MA Jing-long, TAO Qiang, TAI Dan-qi, et al. Migration Characteristics of Dimethylcydosiloxane in Silicone Rubber into Food Simulants by Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7(5): 2014—2019.
- [24] 赖莺, 林睿, 林伟靖, 等. 丙烯酸树脂食品接触材料中 16 种单体迁移量的测定及迁移风险考察[J]. 分析化学, 2015, 43(10): 1573—1579.
- LAI Ying, LIN Rui, LIN Wei-jing, et al. Investigation on Determination of 16 Monomers in Food Contact Materials Made of Acrylic Resin and Their Migration Risk[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(10): 1573—1579.
- [25] KIERKEGAARD A, ERICI M A, MCLACHLAN M S. Determination of Cyclic Volatile Methylsiloxanes in Biota with a Purge and Trap Method[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82: 9573—9578.
- [26] EN 12868: 1999, Child Use and Care Articles-Methods for Determining the Release of N-Nitrosamines and N-Nitrosatable Substances From elastomer or Rubber Teats and Soothers[S].