

食品接触橡胶材料中化学物质及迁移研究进展

杨慧敏, 封棣, 栗真真, 王凤寰

(北京工商大学, 北京 100048)

摘要: **目的** 综述食品接触橡胶材料中的一些化学物质及其迁移的研究现状,为相关研究提供参考。**方法** 查阅并总结近些年来国内外食品接触橡胶材料的相关文献及已发布的相关卫生标准。**结果** 橡胶在食品工业中应用广泛,由于橡胶材料复杂的配方成分及加工过程,使其在与食品接触的过程中会有一些潜在的化学物质迁移到食品中,从而对消费者健康带来危害。**结论** 作为食品安全的重要组成部分,食品接触橡胶材料的安全问题不容忽视,其中的高关注度化学物质的检测标准和非目标化合物向食品中迁移的问题是今后研究的重点。

关键词: 食品安全; 食品接触橡胶材料; 化学物质; 迁移

中图分类号: TB487; TS207 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2015)01-0012-07

Research Progress on Chemical Substances of Food Contact Rubber Materials and Their Migration

YANG Hui-min, FENG Di, LI Zhen-zhen, WANG Feng-huan

(Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

ABSTRACT: To review the research status of some chemical substances in food contact rubber materials and their migration, in order to provide reference for further research. The literatures on the food contact rubber materials and the related health standards in China and other countries in the recent years were summarized. Rubber is widely used in the food industry. Due to the complicated ingredients and manufacturing process of rubber products, the potential chemical migrants are possible to contaminate food, which is harmful to the health of the consumers. As an important part of food safety, enough attention should be paid to the safety problem of the food contact rubber materials. The future research direction should be focused on the detection standards for chemical substances of very high concern and the migration of the non-target chemical substances from food contact rubber materials to food.

KEY WORDS: food safety; food contact rubber material; chemical substances; migration

食品安全是一个系统性工程,包括从食品原料到消费的各个环节,而食品接触材料的安全性是其中的重要环节。食品接触材料指正常使用中会接触到食品的材料和制品,包括塑料、纸和纸板、金属、玻璃、陶瓷和橡胶等,其中,橡胶包括天然橡胶和合成橡胶。天然橡胶是以顺式-1,4聚异戊二烯为基本结构的高分子化合物,合成橡胶有丁苯橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶、异戊橡胶、丁腈橡胶和硅橡胶等。

在现代科学技术的有力推动下,食品接触橡胶材料作为一类重要的化工材料,因其密度小、绝缘性好、对流体渗透性低、耐酸碱腐蚀以及独一无二的高弹性能,广泛用于食品工业中,如食品运输中的传送带、橡胶护板;管子连接的密封圈、垫圈;食品处理时用的手套;食品包装领域包装肉和家禽的网袋以及婴儿用品如奶嘴、牙胶和碗勺等。由于受橡胶材料内在特性和生产工艺等因素的影响,如内部结构的轻度交联、大

收稿日期: 2014-07-14

基金项目: 国家自然科学基金(31301465); 北京市优秀人才培养资助项目(2012D005003000001); 科研基地建设—科技创新平台—国家自然科学基金配套(市级)(19005418040)

作者简介: 杨慧敏(1990—),女,河南周口人,北京工商大学硕士生,主攻食品化学污染物与安全评价。

通讯作者: 封棣(1980—),女,河北保定人,博士,北京工商大学副教授,主要研究方向为食品化学污染物与安全评价。

量加工助剂的使用以及橡胶硫化过程中发生的化学反应等,一些有毒有害的超标低分子量单体物质、添加剂、反应产物和降解产物可能从橡胶材料中迁移到食品中,以危害消费者健康。

关于食品接触橡胶材料的迁移问题,一些国家的法律文件分别列出了迁移试验要求、总迁移限量以及对于特定化学物质的迁移限量。总迁移试验的目的是确定一种橡胶是否适用于某一特定的食品接触条件,特定迁移试验用于具有毒理学关注的特定化学物质。目前,相比较其他食品接触材料^[1-3]如塑料、纸和纸板来说,食品接触橡胶材料中的迁移物研究尚不全面,国内在此方面的研究尚处于起步阶段,相关文献鲜有报道,很多法律法规还不健全。在此,对国内外食品接触橡胶材料中化学物质迁移的研究现状及已发布的相关卫生标准进行阐述,以维护食品安全并为食品接触橡胶材料的后续研究提供参考。

迁移指食品接触材料中的残留物或用以改善包装材料加工性能的添加剂,从包装材料向与食品接触的内表面扩散,从而被溶剂化或溶解^[4]。食品接触材料化学迁移测试有2种不同的方法:一是特定迁移测试,即基于对食品接触材料组分的了解,对迁移物进行有目标的分析;二是非有意添加物的测试,包含所有可能迁移进入食品中的化学物质^[5]。对比2种测试,目前研究文献报道较多和相关法规较完善的是前者。

1 高关注度物质特定迁移测试

1.1 亚硝胺

亚硝胺是指具有亚硝基(-N=NO)的一类强致癌性有机化合物。橡胶材料中的亚硝胺是在橡胶硫化过程中,由具有仲胺基的硫化促进剂与环境中的氮氧化物反应生成^[6],已被认定为最主要的化学致癌物之一。

目前亚硝胺在许多日用橡胶制品如乳胶奶嘴、手套和气球中都已检出。由于亚硝胺的强致癌性和含有亚硝胺的橡胶制品所针对消费群体的特殊性,婴幼儿用橡胶制品中的亚硝胺一直是各国法规限量制定和研究热点。早在1993年欧盟委员会(93/11/EEC)^[7]就规定婴儿奶嘴及抚慰品中释放亚硝胺含量的限定标准为:总亚硝胺的含量 $\leq 10 \mu\text{g}/\text{kg}$,总亚硝基化合物的含量 $\leq 100 \mu\text{g}/\text{kg}$;2013年出台的BS EN 1400:2013^[8]新法规中有关亚硝胺和亚硝基化合物的限量标准同上。1999年,欧洲标准协会出台了婴儿橡胶奶嘴

及抚慰品中迁移出亚硝胺及亚硝基化合物的检测方法标准EN12868^[9],其中,模拟迁移条件为样品在40℃人工唾液中浸泡24h。德国联邦风险评估所BfR XXI、韩国KFDA《食品器具、容器和包装的规范标准》、法国《DGCCRF 2004-64号信息通报》中对奶嘴及抚慰品中亚硝胺及亚硝基化合物迁移的限量及检测方法均与欧盟标准相同。此外,法国还规定了除奶嘴之外的橡胶制品中亚硝胺及亚硝基化合物的迁移量分别为 $1 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 和 $10 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。GB/T 24153—2009^[10]给出了橡胶及弹性体材料中N-亚硝胺的检测方法,但并未提出限量要求。

与20世纪80年代相比,近年来国外对奶嘴中亚硝胺迁移的研究已逐渐减少,但我国自2009年才开始有相关文献报道,并且数量呈上升趋势。2001年,K. Bouma^[11]参照EN12868标准检测了荷兰市场上19个婴儿奶嘴和抚慰器样品中亚硝胺和亚硝基化合物的迁移量。在1个天然橡胶婴儿抚慰器中检测到亚硝基化合物的迁移量为0.23 mg/kg,超出欧盟标准。2010年,梁轩等^[12]利用EN12868及GC-MS/SIM方法对北京市场上婴儿奶嘴中的亚硝胺迁移进行了测定与暴露分析。分析结果表明,北京市场常见品牌奶嘴中N-亚硝基二丁胺(NDBA)为 $(16.02 \pm 10.55) \text{ng}/\text{g}$,N-亚硝基二苯胺(NDPbA)为 $(433.18 \pm 277.29) \text{ng}/\text{g}$,也超出欧盟标准。2011年,幸苑娜等^[13]利用EN12868标准、Sep-Pak AC2串联Sep-Pak Dry固相萃取小柱和气相色谱-正化学源质谱法测定橡胶奶嘴中7种N-亚硝胺及其前体物的迁移量,均未检出N-亚硝胺及其前体物。2012年,杨荣静等^[14]用固相萃取-气相色谱-质谱法检测了婴儿奶嘴中11种N-亚硝胺物质的迁移量,测试结果:N-亚硝基二乙胺(NDEA)和NDBA被检出,其中NDEA为0.357~0.962 mg/kg,NDBA为0.172~0.717 mg/kg,超出欧盟标准。2009年,王晖等^[15]研究了婴儿奶嘴提取液对大鼠肝原代细胞和HepG2细胞的毒性作用,研究结果表明婴儿奶嘴提取液能够降低肝原代细胞和HepG2细胞存活率,且对DNA具有损伤作用,可能是其中的亚硝胺所引起。

此外,在其他食品接触橡胶制品中也检出亚硝胺。2001年,K. Bouma^[16]研究了4个厂家的10种肉用橡胶网袋样品,发现网袋中亚硝胺含量达2 mg/kg,2种亚硝基物质二甲基胺和联芳胺含量为0.4 mg/kg。2009年,该课题组^[17]对中国市场上乳胶手套(包括食品加工用)中的亚硝胺迁移量进行了检测,并利用Ames试验、MN试验和细胞毒性试验对其毒性进行了

安全性评估,结果表明乳胶手套中亚硝胺迁移量较高,部分手套具有较高的细胞毒性,且与亚硝胺的迁移量呈正相关性。

一般亚硝胺检测方法主要是气相色谱法-热能分析仪联用法(GC-TEA)和气相色谱-质谱联用法(GC-MS)。随着分析仪器及技术的不断发展,近年来研究人员还建立了新的更加高效、灵敏的检测方法,如2010年J.H.Sung^[18]将奶嘴置于人造唾液中模拟迁移后,用二氯甲烷液液萃取,HPLC-MS/MS检测亚硝胺,检出限为0.1~2 $\mu\text{g}/\text{kg}$;2011年,V.Ann^[19]用气相色谱-超声分子束电子电离-三重四级杆质谱检测14种亚硝胺,不同亚硝胺的仪器检出限在0.2~1 $\text{pg}/\mu\text{L}$ 。

1.2 胺类

一些胺类橡胶助剂及在橡胶制品生产过程中形成的胺类物质可能对人体产生危害。欧洲委员会在《关于预期接触食品的橡胶产品》ResAP(2004)4号决议和《食品接触用品中使用的硅酮化合物》ResAP(2004)5号决议中,芳香伯胺的迁移限量为0.02 mg/dm^2 。欧盟成员国德国、法国、意大利制定了相应的法规和标准。德国《BfR XXI》中对不同接触时间的橡胶制品(奶嘴类, $\geq 24\text{h}$ 、 $\leq 24\text{h}$ 、 $\leq 10\text{min}$)中的胺类物质作了详细的限量要求,其中芳香伯胺含量、芳香伯胺迁移量、N-烷基芳基仲胺含量、脂肪仲胺和环脂肪胺迁移量的限量要求分别为20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、1 mg/L 和5 mg/dm^2 。法国《DGCCRF 2004-64号信息通报》中对芳香胺迁移量的要求为1 mg/kg ,意大利法规中对芳香伯胺或仲胺迁移量的要求为0.1 mg/kg 或0.02 mg/dm^2 。

有关橡胶制品中胺类物质的研究较少,我国的相关研究尚属空白。2000年,G. Niessner^[20]用气相色谱法测定了婴儿橡胶奶嘴的人工唾液盐中二苯胺(DBA)迁移物,检测出其浓度范围在0.7~23 mg/L 之间,而可作为橡胶助剂的DBA已被列入卫生部《高毒物品目录》中。2005年,R.h.kruger^[21]研究了天然和合成橡胶中新型抗臭氧剂二苯胺,包括N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺(6PPD),此物质在德国法规中的迁移限量要求为 $\leq 0.3\text{mg}/\text{L}$ 。6PPD在橡胶硫化过程中会部分裂解,导致有毒初级芳香胺(PAA)的形成,比如苯胺和二级芳香胺(SAA)。

1.3 酚类

酚类化合物具有生物毒性,可损伤不同组织的DNA,且有雌激素效应。其中,壬基酚是一种内分泌

干扰物,性质稳定、不易降解。烷基酚为一种仿雌激素,也是已知的内分泌干扰素^[22]。目前,韩国KFDA《食品器具、容器和包装的规范标准》和日本《厚生省告示第370号》中对酚类迁移的法规限量要求均为 $\leq 5\mu\text{g}/\text{mL}$ 。2009年10月,德国环境组织要求对儿童用品禁止使用双酚A,尤其是橡胶奶嘴等与食品接触的产品^[23]。我国尚无相关法规及标准。

2003年,A. Ozaki^[24]对婴儿橡胶材料中的酚类物质,包括对叔丁基苯酚(PTBP)、对辛基酚(PTOP)、壬基酚(NP)和双酚A(BPA)进行了研究。在所测试的60个样品中,有3个样品检测到PTOP,范围为2.2~37 $\mu\text{g}/\text{g}$;有15个样品检测到NP,范围在2.6~513 $\mu\text{g}/\text{g}$ 之间;所有样品中均未检测到PTBP、BPA;所有婴儿橡胶用品中未检测到PTOP、NP。2011年,焦艳娜等^[25]用加速溶剂萃取-气相-串联质谱法对12种市场上常见的婴儿奶瓶中的双酚A进行检测,发现了1例含有双酚A的样品。2011年,李英等^[26]利用高效液相色谱法进行了食品接触橡胶材料,包括硅橡胶密封圈、硅橡胶油扫和丁苯橡胶瓶塞中苯酚的模拟迁移试验,所用模拟液分别为水、体积分数为3%乙醇及10%乙醇和异辛烷。结果表明,3种样品中丁苯橡胶瓶塞中苯酚的迁移量最高,而3种样品中的苯酚均在异辛烷中的迁移量最高,分别为0.005,0.005,0.04 mg/kg 。

1.4 橡胶助剂

橡胶助剂种类繁多,主要类别有增塑剂、填充剂、硫化剂、促进剂和抗降解剂等。这些助剂残留在橡胶制品的使用过程中对有迁移至食品中的潜在危害。欧洲委员会ResAP(2004)4和ResAP(2004)5号决议中对奶嘴中促进剂2-巯基苯并噻唑(MBT)、抗氧化剂246(BHT,2,6-二叔丁基对甲基酚)和抗氧化剂2246(4-甲基-6-叔丁基苯酚)明确规定了限量标准,分别为8 mg/kg 、30 $\mu\text{g}/100\text{mL}$ 或60 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、15 $\mu\text{g}/100\text{mL}$ 或30 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。德国《BfR XXI》对硫化剂二苯基二硫代氨基甲酸锌的迁移量要求为0.1 mg/kg 。意大利《D.M.21/03/73指令》也对二硫代氨基甲酸盐、秋兰姆、黄盐酸盐及MBT的迁移量做了明确的限量要求。此外,日本和韩国要求含氯橡胶制品中不得检出硫化促进剂2-巯基咪唑啉。

2-巯基苯并噻唑(MBT)是橡胶加工工业中广泛使用的硫化促进剂^[27]。2001年,K.Bouma^[11]在天然橡胶奶嘴中检测到2-巯基苯并噻唑,迁移水平为0.01 mg/kg ,低于欧盟限量标准8 mg/kg 。橡胶助剂中的磷酸苯酚

酯类化合物对人体健康存在一定危害。目前,应用于橡胶助剂中的磷酸苯酚酯包括:磷酸三甲苯酯(TCP)、磷酸甲苯二苯酯(CDP)和磷酸三-二甲苯酯(TXP)。2011年,芦春梅等^[28]用气相色谱-质谱法测定市场上随机购买的9种不同品牌和适合不同年龄段奶嘴中的磷酸苯酚酯,所抽检的样品均未检出以上3种磷酸苯酚酯。2010年,周相娟等^[29]随机抽查了市场上19件高压锅密封圈,共有10件高压锅密封圈明示为硅橡胶,但是红外分析谱图结果显示仅有3件样品材质是聚二甲基硅氧烷硅橡胶,有10件高压锅密封圈为氯丁二烯橡胶材质,这10件样品中邻苯类增塑剂的质量分数都比较高,平均为23.02%。

1.5 重金属

铅等重金属具有蓄积性,对全身各系统和器官均有毒性作用,对婴儿智力和身体发育的影响尤其严重,因此,许多国家对食品接触橡胶制品中的重金属做了限量要求及标准。欧洲委员会 ResAP(2004)4号和 ResAP(2004)5号决议中对锑、砷、钡、镉、铅、铬、汞和硒分别做了明确的限量要求,其中,要求铅的含量 ≤ 25 mg/kg。德国《BfR XXI》要求锌含量 $\leq 3.0\%$,铅含量 $\leq 0.003\%$;韩国和日本要求非奶嘴制品中铅、镉残留限量 ≤ 100 mg/kg,奶嘴中铅、镉残留限量 ≤ 10 mg/kg,此外,这2个国家还规定了锌和铅不同的迁移限量及标准;我国食品用橡胶材料卫生标准(GB/T 5009.60—2003)及橡胶奶嘴卫生标准(GB 4806.2—1994)均规定重金属(以Pb计)的迁移限量不超过1.0 mg/L,与韩国和日本的要求一致。

2011年,杨映华等^[30]建立了石墨炉原子吸收法测定橡胶奶嘴中的铅含量。结果表明,在选定的最佳仪器条件下检出限为0.18 μ g/L。此外,汞是一种广泛存在于自然界的人体非必需元素。各种形态的汞及其化合物都会对机体造成以神经毒性和肾脏毒性为主的多系统损害,其中,以金属汞和甲基汞对人体的危害最显著。2010年,潘心红等^[31]用智能化自动测汞仪测定了奶嘴中的汞含量,样品量在0.100~0.114 g范围内检测出的汞含量在3.35~5.33 μ g/kg之间。

1.6 硅氧烷

硅氧烷是基本化学结构中含有 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)-$ 的一类物质,在硅橡胶材料中很常见。现有的毒性研究认为,一些环型硅氧烷如D₄, D₅, D₆可能具有雌激素作用、致癌性和生物富集毒性。目前,对于硅氧烷的毒

理学评价研究不足,也未有相关法规限量及标准,还需进行深入研究。

2003年,荷兰研究人员通过对婴儿奶嘴的检测,在乙醇和丙酮提取物中发现了硅氧烷。2009年,R.Helling^[32]在硅胶烘焙模具中制作不同的食品,用核磁共振氢谱法分析硅胶模具中的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,远远超过欧洲理事会 APRes(2004)决议对硅橡胶中总迁移的限量60 mg/kg。2012年,J.W.Wong^[35]研究了硅胶材料(奶嘴和烤盘)中的硅氧烷向牛奶、婴儿用品、液态模拟物中的潜在迁移情况,迁移试验经过2 h,3种环硅氧烷D₄, D₅, D₆在95%乙醇中检测到;经过8 h,在50%乙醇中检测到,检测的最高含量分别为42,36和155 ng/mL。

2 非目标物迁移

从橡胶材料发生的化学迁移,可以知道制造橡胶材料的物质,因为它们通常以单体、添加剂、溶剂等出现在组成成分列表中。除此之外,详细的组分信息非常少。橡胶材料中可能含有许多不可预料的物质,未出现在允许使用成分列表中。它们可能是原料中的杂质,或生产过程中产生的中间产物。这些未列入允许使用列表的物质正引起新的关注,在今后的研究中可能出现:由于无毒性而允许使用;由于具有毒性而经过毒理学评价后给出限量要求;由于具有毒性而经过毒理学评价后禁止检出。另外,由于缺乏对食品接触橡胶材料中向食品迁移的全部物质分析的法规要求,针对这方面的研究报道较少。

2001年,C.Wakui^[34]对手套中的非目标物进行了定性研究。使用正庚烷和正己烷溶剂提取一次性天然和丁腈橡胶手套,用GC-MS定性各种促进剂和增塑剂类化合物,提取出的化合物大多数不能鉴定,在商业化谱库中未发现与它们匹配的结构。2002年,M.Mutsuga^[35]进一步研究丁腈橡胶手套中的非目标物,通过硅胶色谱分离正己烷手套提取液,采用NMR和高分辨质谱定性出了普遍存在于丁腈手套中的化合物如邻苯二甲酸酯类、巯基苯并噻唑等。荷兰在2003年对肉用网袋中的非目标物进行迁移研究时,除了检测到亚硝胺和亚硝基化合物,还检测到了烷烃、烯烃、酸、抗氧化剂、增塑剂和固醇类物质,其中一些物质在荷兰未批准用于食品接触材料中。目前,新的分析方法如商业化的二维GC-MS仪器可提供更强的分析能

力,不但降低了检出限,而且增加了卷积软件功能,使得检测并定性更多的非目标迁移物成为可能^[36]。

A. Feigenbaum 和 K. Grob 等^[37,38]提出了分析未列入允许使用列表物质的一些方案。这些方案结合一些常见分析技术如用气相色谱法分析挥发性、半挥发性成分,用原子吸收光谱电感耦合等离子体光谱法分析元素,用液相色谱法分析难挥发性成分等,可对大范围的不同成分进行分析。近些年来,国内外对食品接触橡胶材料中非目标物的迁移研究较少,尚缺乏系统性,相关研究还需要开展深入而系统的工作。

3 结语

为了确保食品包装安全,世界各国政府和研究人员都在进行着不懈的努力,从新型环保材料的开发、迁移量的控制和安全法规的制定等各个环节来最大程度地确保消费者的安全。目前,国际上已发布的众多食品接触橡胶制品中的特定化学物质及迁移的限量和标准,其检测物质种类、检测方法及限量要求均有差异,缺乏统一性。与国外相比,我国对食品接触材料的研究起步较晚,尤其是橡胶制品,相关法规标准的制定及科学研究严重不足,且在广度和深度上与发达国家存在着较大的差距,这不仅影响到我国橡胶产品的出口,阻碍了相关产业发展,也不能满足日益增长的对百姓食用安全保障的需求。因此,我国相关的政府机构亟需完善相关法规,制定多类化学物质及其迁移的检测标准及限量要求。由此,应加大对市场上主要类型的食品接触橡胶制品中潜在迁移的化学物质种类和残留量进行研究,为国家确定相关标准提供可靠依据。

食品接触橡胶材料中非目标物迁移将是今后的热门研究方向。现代仪器及分析技术的不断进步,如 GC × GC-TOF-MS, LC-MS × MS 等仪器的商品化,为研究学者建立更高效、灵敏的检测方法提供了可能。

参考文献:

- [1] 肖乃玉,陆杏春,郭清兵,等. 塑料食品包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移研究进展[J]. 包装工程, 2010, 31(11): 123—127.
XIAO Nai-yu, LU Xing-chun, GUO Qing-bing, et al. Research Progress of Phthalic Acid Esters Migration in Plastic Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(11): 123—127.
- [2] 李璐,芦春梅,胡婷婷,等. 食品塑料包装中双酚 A 迁移规律研究[J]. 中国公共卫生, 2014, 30(2): 246—247.
LI Lu, LU Chun-mei, HU Ting-ting, et al. Bisphenol A in Food Plastic Packaging Migration Regularity Study[J]. Public Health of China, 2014, 30(2): 246—247.
- [3] 黄崇杏,王志伟,王双飞. 纸质食品包装材料中的残留污染物[J]. 包装工程, 2007, 28(7): 12—15.
HUANG Chong-xing, WANG Zhi-wei, WANG Shuang-fei. Residual Contaminants in Paper Food Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(7): 12—15.
- [4] 王志伟,黄秀玲,胡长鹰. 多类型食品包装材料的迁移研究[J]. 包装工程, 2008, 29(10): 1—7.
WANG Zhi-wei, HUANG Xiu-ling, HU Chang-ying. The Migration Study of Kinds of Food Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(10): 1—7.
- [5] 宋欢,林勤保. 食品接触材料及其化学迁移[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2011.
SONG Huan, LIN Qin-bao. Food Contact Materials and the Migration[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2011.
- [6] 章若红,徐德佳,江艳,等. 与食品接触橡胶制品中 N-亚硝胺的来源、危害及控制[J]. 世界橡胶工业, 2011, 38(4): 33—36.
ZHANG Ruo-hong, XU De-jia, JIANG Yan, et al. The Source, Harm and Control of N-nitrosamines in Food Contact Rubber Products[J]. World Rubber Industry, 2011, 38(4): 33—36.
- [7] Commission Directive 93/11/EEC, The Release of N-nitrosamines and N-nitrosatable Substances from Elastomer or Rubber Teats and Soothers[S].
- [8] BS EN 1400: 2013, Child Use and Care Articles—Soothers for Babies and Young Children—Safety Requirements and Test Methods[S].
- [9] BS 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].
- [10] GB/T 24153—2009, 橡胶及弹性体材料 N-亚硝胺的测定[S].
GB/T 24153—2009, Rubber and Elastomer Materials—Determination of N-nitrosamines[S].
- [11] BOUMA K, NABY F M, SCHOTHORSTZ R C. Migration of N-nitrosamines, N-nitrosatable Substances and 2-mercaptobenzthiazol from Baby Bottle Teats and Soothers: A Dutch Retail Survey[J]. Food Additives and Contaminants, 2003, 20(9): 853—858.
- [12] 梁轩,王晖,鲜启明,等. 奶嘴中 N-亚硝胺析出物的含量测定与暴露研究[J]. 中国全科医学, 2010, 13(4A): 1070—1072.
LIANG Xuan, WANG Hui, XIAN Qi-ming, et al. The Deter-

- mination and Exposed Research of N-nitrosamines Precipitate in Pacifier[J]. Chinese General Practice, 2010, 13(4A): 1070—1072.
- [13] 幸苑娜,倪宏刚,王欣,等.气相色谱-正化学源质谱法测定橡胶中N-亚硝胺及其前体物的迁移量[J].分析化学研究报告,2011,39(7):1065—1070.
XING Yuan-na, NI Hong-gang, WANG Xin, et al. The Determination of N-nitrosamines and Its Precursor Migration Quantity in Rubber by Way of GC-PCI/MS[J]. Analytical Chemistry Research, 2011, 39(7): 1065—1070.
- [14] 杨荣静,戴雪伟,卫碧文,等.固相萃取-气相色谱-质谱联用法检测婴儿奶嘴中11种N-亚硝胺物质的迁移量[J].环境化学,2012,31(8):1283—1286.
YANG Rong-jing, DAI Xue-wei, WEI Bi-wen, et al. Migration Detection of 11 Kinds of N-nitrosamines by SPE-GC-MS[J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(8): 1283—1286.
- [15] 王晖,张杰,鲜启明,等.婴儿奶嘴提取液对大鼠肝原代细胞和HepG₂细胞的毒性作用[J].生态毒理学报,2009,4(5):693—699.
WANG Hui, ZHANG Jie, XIAN Qi-ming, et al. The Pacifier Extract Toxic Effect on Rat Liver Primary Cell and HepG₂ Cell[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2009, 4(5): 693—699.
- [16] BOUMA K, SCHOTHORSTZ R. Identification of Extractable Substances from Rubber Nettings Used to Package Meat Products[J]. Food Additives and Contaminants, 2003, 20(3): 300—307.
- [17] FENG Di, WANG Hui-ping, CHENG Xue-lian, et al. Detection and Toxicity Assessment of Nitrosamines Migration from Latex Gloves in the Chinese Market[J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2009, 212: 533—540.
- [18] SUNG J H, KWAK I S, PARK S K, et al. LC-MS/MS Determination of N-nitrosamines Released from Rubber or Elastomer Teats and Soothers[J]. Food Additives and Contaminants, 2010, 27(10): 1745—1754.
- [19] ANNA V, RIMMA S, OVADIA L, et al. Determination of N-nitrosamines by Supersonic Molecular Beam MS Equipped with Triple Quadrupole Analyzer[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 685: 162—169.
- [20] NIESSNER G, KLAMPFL C W. Direct Comparison of Solid-phase Extraction and Solid-phase Microextraction for the Gas Chromatographic Determination of Dibenzylamine in Artificial Saliva Leachates from Baby Bottle Teats[J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 414: 133—140.
- [21] KRUGER R H, BOISSIE' RE C, KLEIN-HARTWIG K, et al. New Phenylenediamine Antiozonants for Commodities Based on Natural and Synthetic Rubber[J]. Food Additives and Contaminants, 2005, 22(10): 968—974.
- [22] 吕晓华,古燕,宋艳.壬基酚对红鲫、草鱼和鲢鱼的毒性及组织蓄积研究[J].卫生研究,2012,41(5):785—789.
LYU Xiao-hua, GU Yan, SONG Yan. Study of Toxicity and Tissue Accumulation about Nonylphenol in Red Crucian Carp, Grass Carp and Chub[J]. Journal of Health Research, 2012, 41(5): 785—789.
- [23] 吴晓红.食品接触材料安全监管与高关注有害物质检测技术[M].杭州:浙江大学出版社,2012.
WU Xiao-hong. Safety Supervision and Detection Technology about High Attention and Harmful Substance in Food Contact Materials[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2012.
- [24] OZAKI A, BABA T. Alkylphenol and Bisphenol A Levels in Rubber Products[J]. Food Additives and Contaminants, 2003, 20(1): 92—98.
- [25] 焦艳娜,丁利,李晖,等.加速溶剂萃取-GC-MS/MS法测定食品接触材料中双酚A、双酚F及其衍生物的残留量[J].包装工程,2011,32(15):53—57.
JIAO Yan-na, DING Li, LI Hui, et al. The Determination of Residues of Bisphenol A, Bisphenol F and Derivatives in Food Contact Materials by Way of ASE-GC-MS/MS[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(15): 53—57.
- [26] 李英,孙小颖,吴景武,等.高效液相色谱法测定食品接触材料中苯酚和4-叔丁基苯酚迁移量[J].分析实验室,2011,30(9):120—123.
LI Ying, SUN Xiao-ying, WU Jing-wu, et al. The Determination of Phenol and Tert-butylphenol Migration Amount in Food Contact Materials by Way of HPLC[J]. Analytical Laboratory, 2011, 30(9): 120—123.
- [27] 陈江,陈春光.橡胶硫化促进剂2-巯基苯并噻唑的合成进展[J].精细石油化工进展,2011,12(12):43—46.
CHEN Jiang, CHEN Chun-guang. Synthesis Progress of Rubber Vulcanization Accelerator 2-mercaptobenzothiazole[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2011, 12(12): 43—46.
- [28] 芦春梅,韩大川,卢利军,等.气相色谱-质谱法测定奶嘴中磷酸苯酚酯[J].理化检验-化学分册,2011,47(10):1165—1167.
LU Chun-mei, HAN Da-chuan, LU Li-jun, et al. The Determination of Phosphate in the Nipple by Means of GC-MS[J]. Physical Testing and Chemical Analysis-Part B, 2011, 47(10): 1165—1167.
- [29] 周相娟,赵玉琪,李伟,等.关于高压锅密封圈等食品接触材料材质及加工助剂检测情况的调查[J].食品科技,2010,35(2):255—258.
ZHOU Xiang-juan, ZHAO Yu-qi, LI Wei, et al. The Investigation about Detected Condition of the Pressure Cooker Sealing Ring and Processing Aid[J]. Journal of Food Science

- and Technology, 2010, 35(2):255—258.
- [30] 杨映华, 李祖明, 华建坤, 等. 石墨炉原子吸收法测定橡胶奶嘴铅含量[J]. 广州化工, 2011, 39(7):111—112.
YANG Ying-hua, LI Zu-ming, HUA Jian-kun, et al. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Determine Lead Content in Rubber Nipple[J]. Journal of Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(7):111—112.
- [31] 潘心红, 谢进, 于桂兰. 智能化自动测汞仪直接测定奶嘴中汞的含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(3):679—680.
PAN Xin-hong, XIE Jin, YU Gui-lan. Intelligent Automatic Mercury Measurement Instrument Directly Measure Mercury Content in the Pacifier[J]. Chinese Journal of Health Inspection, 2010, 20(3):679—680.
- [32] HELLING R., KUTSCHBACH K, SIMAT T J. Migration Behaviour of Silicone Moulds in Contact with Different Foodstuffs [J]. Food Additives and Contaminants, 2009, 27(3):396—405.
- [33] WONG J W, BEGLEY T H. Determination of Siloxanes in Silicone Products and Potential Migration to Milk, Formula and Liquid Simulants[J]. Food Additives and Contaminants, 2012, 29(8):1311—1321.
- (上接第5页)
- Laboratory, 2009, 28(6):57—60.
- [27] 曾利, 范友华, 吴永辉, 等. 木材中五氯苯酚的定量测定[J]. 中南林业科技大学学报, 2010, 30(5):157—159.
ZENG Li, FAN You-hua, WU Yong-hui, et al. Quantitative Determination of Pentachlorophenol in Wood[J]. Journal of Central South University of Forestry and Technology, 2010, 30(5):157—159.
- [28] 黄崇杏, 王志伟, 王双飞. 纸质食品包装材料中的残留污染物[J]. 包装工程, 2007, 28(7):12—15.
HUANG Chong-xing, WANG Zhi-wei, WANG Shuang-fei, et al. Residual Contaminants in Paper Food Packaging Materials [J]. Packaging Engineering, 2007, 28(7):12—15.
- [29] ARVANITOYANNIS I S, BOSNEA L. Migration of Substances from Food Packaging Materials to Foods[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2004, 44(2):63—76.
- [30] BARLOW S M. Risk Assessment of Food-contact Materials: Past Experience and Future Challenges[J]. Food Additives and Contaminants, 2009, 26(12):1526—1533.
- [31] NASIR M A M, SALMIAH U, TUMIRAH K, et al. Determination of 2-thiocyanomethyl Thiobenzothiazole (TCMTB) in Treated Wood and Wood Preservative Using Ultraviolet - visible Spectrophotometer[J]. Wood Sci Technol, 2012, 46:1021—1031.
- [32] 毛树祿, 黄伙水, 赵黎华, 等. 高效液相色谱法测定木材产品中2-(硫氰基甲基硫代)-苯并噻唑含量[J]. 理化检验: 化学分册, 2013(11):1352—1354.
- [34] WAKUI C, MUTSUGA M. Migrants and Acrylonitrile from Disposable Gloves[J]. Journal of the Food Hygienics Society of Japan, 2001, 42:322—328.
- [35] MUTSUGA M, WAKUI C, KAWAMURA Y, et al. Isolation and Identification of Some Unknown Substances Indisposable Nitrile-butadiene Rubber Gloves Used for Food Handling[J]. Food Additives and Contaminants, 2002, 11(19):1097—1103.
- [36] FORREST M, HOLDING S, HOWELLS D. The Use of Two-dimensional GC-MS for the Identification and Quantification of Low Molecular Weight Compounds from High Performance Elastomers[J]. Polymer Testing, 2006(25):63—74.
- [37] FEIGENBAUM A. Safety and Quality of Food Contact Materials. Part 1: Evaluation of Analytical Strategies to Introduce Migration Testing into Good Manufacturing Practice[J]. Food Additives and Contaminants, 2002, 19(2):184—201.
- [38] GROB K. Comprehensive Analysis of Migrants from Food Packing Materials: a Challenge[J]. Food Additives and Contaminants, 2002, 19(Supp):185—191.
- MAO Shu-lu, HUANG Huo-shui, ZHAO Li-hua, et al. Determination of 2-(Thiocyanomethylthio) Benothiazole in Wood Products by HPLC[J]. PTCA (Part: Chemical Analysis), 2013(11):1352—1354.
- [33] 杨荣静, 卫碧文, 于文佳, 等. 液相色谱-串联质谱法检测玩具中的3种异噻唑啉酮类防腐剂[J]. 色谱, 2011, 29(6):513—516.
YANG Rong-jing, WEI Bi-wen, YU Wen-jia, et al. Determination of 3 Isothiazolinone Preservatives in Toys by LC-MS[J]. Chromatogram, 2011, 29(6):513—516.
- [34] 孙忠松, 杜恒清, 刘宝, 等. 气相色谱-离子阱质谱法分析纸质食品包装材料中的甲基异噻唑啉酮杀菌防腐剂[J]. 分析测试学报, 2012, 31(s1):67—70.
SUN Zhong-song, DU Heng-qing, LIU Bao, et al. Determination of Methyl Isothiazolinone in Food Packaging Materials by Gas Chromatography Ion Trap Mass Spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2012, 31(s1):67—70.
- [35] 彭万喜, 朱同林, 李凯夫, 等. 木材漂白的研究现状与趋势[J]. 世界林业研究, 2005, 18(1):43—48.
PENG Wan-xi, ZHU Tong-lin, LI Kai-fu, et al. The Current Situation and Trends of the Research on Wood Bleaching[J]. World Forestry Research, 2005, 18(1):43—48.
- [36] 孙芳利, 段新芳, 冯得君. 木材染色的研究概况及发展趋势[J]. 西北林学院学报, 2003, 18(3):96—98.
SUN Fang-li, DUAN Xin-fang, FENG De-jun. General Research and Tendency of Wood Dyeing[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2003, 18(3):96—98.