

硅橡胶模具中三种环硅氧烷迁移到蛋糕中的检测方法及安全评估

刘宜奇¹, 胡长鹰^{1*}, 商贵芹², 张泓³, 曾莹⁴, 朱蕾³, 钟怀宁⁴

1(暨南大学 食品科学与工程系, 广东 广州, 510632) 2(常州进出口工业及消费品安全检测中心, 江苏 常州, 213000)

3(国家食品安全风险评估中心, 北京, 100022) 4(广州海关技术中心, 国家食品接触材料检测重点实验室, 广东 广州, 510070)

摘 要 建立从硅橡胶焙烤模具迁移至蛋糕中的八甲基环四硅氧烷(dimethylcyclotetrasiloxane, D4)、十甲基环五硅氧烷(decamethylcyclopentasiloxane, D5)和十二甲基环六硅氧烷(dodecamethylcyclohexasiloxane, D6)的检测方法并评估其安全性。以乙腈为提取溶剂,在优化的超声时间 20 min 和重复提取 3 次下采用气相色谱质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)检测经硅橡胶模具烘焙的蛋糕中 D4~D6 的含量,并以毒理学关注阈值评估(threshold of toxicological concern, TTC)D4~D6 的安全性。结果表明,D4~D6 的线性范围是 0.12~3.00 $\mu\text{g/mL}$,相关系数 $R^2 > 0.996\ 9$,回收率为 86.10%~104.62%,相对偏差 RSD 为 3.16%~7.53% ($n=6$),检出限 $< 6.86\ \text{ng/mL}$,定量限 $< 23.20\ \text{ng/mL}$ 。硅橡胶模具焙烤的蛋糕中 D4~D6 的总含量为 8.56 mg/kg。D4~D6 均属于 Cramer III 类物质,D4~D6 总的估计每日摄入量(estimated daily intake, EDI)低于 TTC 阈值(90 $\mu\text{g/d}$)。该方法可简便检测蛋糕中 D4~D6 的含量,同时硅橡胶中 D4~D6 在加工过程中迁移到食品中的安全性不可忽视。

关键词 硅橡胶焙烤模具;气相质谱联用法;蛋糕;环硅氧烷;迁移;检测;安全评估

硅橡胶(silicon rubber)是由聚硅氧烷、白炭黑以及各种补强填料在加热和加压条件下硫化生成的有机硅弹性体,其主链是由硅原子和氧原子交替组成的($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$),侧链则是以 $\text{Si}-\text{C}$ 键连接的各种有机取代基,如甲基、乙基和苯基等,其相对分子质量较大(一般超过 1.5×10^5)^[1-2]。硅橡胶制品既具有无机高分子物的耐热性,又具有普通有机高分子的柔顺性,故广泛应用于食品接触材料,如高压锅密封圈、烤盘、蛋糕模具、蒸垫以及婴儿奶嘴等。硅橡胶焙烤模具具有各种各样的模型,如小动物模型、花型、心型、和字母型等,因价廉易得,被广泛用于家庭焙烤中使用,深受人们的喜爱。有研究^[3]通过吹扫捕集-气质联用法,发现 72 种食品接触硅橡胶焙烤制品中 D4~D6 的检出率均为 92%。硅橡胶焙烤模具在使用过程中经受着高温恶劣环境,长时间的使用会促进硅橡胶的热降解反应,而硅橡胶在热氧老化过程中会发生侧链甲基的氧化反应和主链的降解断裂反应,这进而生成小分子环硅氧烷,如 D4 和 D5 等^[4-7]。D4~

D6 等小分子环硅氧烷可能具有致癌性和生物富集毒性^[8-11]。环硅氧烷 D4~D6 具有亲脂性^[12-13],而焙烤蛋糕是高脂性食品,在加工过程中硅橡胶焙烤模具中的 D4~D6 可能迁移至食品中。

目前,FENG 等^[14]建立了吹扫捕集-气质联用法、固相微萃取-气质联用法和溶剂提取-气质联用法 3 种方法对硅橡胶制品中 D4~D6 含量的测定。ZHANG 等^[15]发现硅橡胶烤盘模具在 40 $^{\circ}\text{C}$ 牛奶中浸泡 6 h,D4~D6 基本不发生迁移,而在 40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下浸泡在 50% 乙醇 72 h 和 95% 乙醇 2 h 后 D4~D6 有检出,D4~D6 的最大迁出量分别为 42、36 和 155 ng/mL ,该迁移量少可能由于硅橡胶模具中 D4~D6 的初始含量较少所致。而关于食品接触材料硅橡胶中环硅氧烷向食品模拟物的迁移,《T/GDAQI 003—2018 食品接触用硅橡胶中挥发性甲基环硅氧烷迁移量的测定》^[16]规定,D4~D6 每种环硅氧烷的迁移量的定量限为 0.2 mg/kg,但对于硅橡胶焙烤模具中环硅氧烷在真实高温加工下迁移到食品中的检测方法尚未建立。因此,建立对硅橡胶模具烘焙后蛋糕中 D4~D6 含量的简便检测方法以及对蛋糕中 D4~D6 的迁移量进行阈值评估(TTC)法安全评估具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 样品与试剂

第一作者:硕士研究生(胡长鹰教授为通讯作者,E-mail:hucy0000@sina.com)。

基金项目:国家重点研发计划(2018YFC1603205/2018YFC1603200);2018 年度食品安全国家标准立项计划(spaq-2018-031);国家自然科学基金(31571762)

收稿日期:2019-05-05,改回日期:2019-06-04

硅橡胶焙烤模具(长 28.00 cm,宽 24.00 cm,高 3.50 cm)为某品牌焙烤模具产品,购买于淘宝;鸡蛋、小麦粉、玉米油、食盐和泡打粉,购买于本地超市;八甲基环四硅氧烷($GC \geq 98.0\%$)、十甲基环五硅氧烷($GC \geq 99.0\%$),上海阿拉丁有限公司;十二甲基环六硅氧烷(纯度 $\geq 97\%$),上海源叶生物科技有限公司;乙腈(色谱纯),美国 Fisher 公司;无水硫酸钠(AR),广州化学试剂厂;高纯氦气(纯度 $\geq 99.999\%$),空气化工气体(东莞)有限公司。

1.2 仪器

7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司;EL104 电子分析天平(0~120 g,精度 0.000 1 g),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;YP10KN 电子天平(1~10 000 g,精度 1 g),上海精密科学仪器有限公司;KB3 漩涡仪,海门市其林贝尔仪器制造有限公司;SK250LH 超声波清洗器,上海导超声仪器有限公司;VH-24 远红外线食品烘箱,太原创旭食品机械设备有限公司;CX-6627 打蛋器,广东志高空调有限公司;料理机,九阳股份有限公司;尼龙滤膜(孔径 0.22 μm),天津津腾实验设备有限公司;移液器(20~200 μL ,100~1 000 μL ,5 mL),德国 Brand Transferpette 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 制作蛋糕

将 200 g 鸡蛋和 200 g 玉米油搅拌混匀后,加入 200 g 白砂糖和 4.000 0 g 食盐快速搅拌均匀,形成匀浆;将 200 g 小麦粉与 2.400 0 g 泡打粉混合,分 3 次筛入上述匀浆中,每次筛入后都要充分搅拌。将混匀的蛋糕糊分别快速注入硅橡胶模具和铝合金焙烤模具中,模具中不能抹油^[17]。注模后要在操作台上轻轻拍打模具,使混入的大气泡振出^[18],用牙签把气泡戳破。调整烤箱的温度至上火温度为 180 $^{\circ}\text{C}$,下火温度为 175 $^{\circ}\text{C}$,开启烤箱恒温一段时间后,焙烤蛋糕 30 min,蛋糕表面形成淡淡的焦黄色。以铝合金焙烤模具作为焙烤对照,硅橡胶模具作为试验组,均焙烤 3 份。

用刀具将离蛋糕边缘 1.00 cm 宽的部分切下来作为边缘的蛋糕;把蛋糕中间位置的底部高 1.00 cm 的蛋糕切取下来作为底部的蛋糕;取蛋糕中间长 24.00 cm、宽 1.00 cm 位置作为整体的蛋糕,分别使用料理机快速粉碎,存放离心管中,拧紧盖子,待用。

1.3.2 气质联用色谱条件

GC-MS 条件:HP-5MS 色谱柱(30 m \times 250 μm \times 0.25 μm ,美国 Agilent 公司);载气为高纯 He,纯度 \geq

99.999%;载气流速为 1 mL/min,进样口温度为 230 $^{\circ}\text{C}$;分流比(2:1);升温程序为 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$,再以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 315 $^{\circ}\text{C}$ 保持 4 min。离子源为电子轰击(EI);电子能量为 70 eV;四极杆温度为 150 $^{\circ}\text{C}$;离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度为 230 $^{\circ}\text{C}$;采用离子检测(SIM)模式,其中 D4 的 m/z 为 281.00,282.00,133.00;D5 的 m/z 为 355.0,267.00,73.00;D6 的 m/z 为 341.00,429.00,325.00,73.00;溶剂延迟 4.5 min。

1.3.3 样品前处理

焙烤蛋糕属于高脂类食品,在预试验中发现正己烷对 D4~D6 的提取能力比乙腈好,但油脂能溶于正己烷,故若使用正己烷提取蛋糕中的 D4~D6,蛋糕中大部分的油脂也会被提取出来,高含油量的正己烷不适宜直接使用 GC-MS 检测,因为这会污染仪器,滞留在衬管中的油脂也会对下次进样的 D4~D6 有一定的吸附作用,进而降低仪器的准确度。由于乙腈与油脂不相溶,且乙腈对蛋糕的 D4~D6 也具有较好的提取能力,可通过优化提取条件,尽可能地将蛋糕的 D4~D6 提取出来。

超声时间的优化:取 2.000 0 g 蛋糕于试管底部,加入 1.000 0 g 无水硫酸钠和 4 mL 乙腈,涡旋混匀 30 s 后,分别在(16 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 下超声 10、20、30、40、50 和 60 min,再涡旋 1 min,将提取液定容至 10 mL,过 0.22 μm 有机滤膜后,待上 GC-MS。

提取次数的优化:在以上优化的超声时间下,分别重复提取 1、2、3 和 4 次,将提取液定容至 10 mL,过 0.22 μm 有机滤膜后,待上 GC-MS。

1.3.4 标准曲线及检出限

准确称取一定质量的 D4~D6 标准品,用乙腈配制和稀释成 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液,保藏于 4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中。经过稀释后,配置成 120、300、600、1 200 和 3 000 ng/mL 的标准溶液。

1.3.5 回收率及精确度

取 D4~D6 阴性蛋糕样品 2.000 0 g,分别加入 200、600 和 2 000 ng/mL 3 个不同浓度的 D4~D6 标准溶液,以优化的条件进行前处理,平行测定 6 次,计算其回收率和精密性。

1.3.6 不同位置的蛋糕中 D4~D6 的含量

对不同位置的蛋糕按照以上优化后的方法进行检测,平行 3 次。

1.3.7 D4~D6 含量的计算

$$X = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times 1\,000} \quad (1)$$

式中: X 为样品中 D4 ~ D6 的含量, mg/kg; C 为标准曲线定量的样品 D4 ~ D6 质量浓度, ng/mL; C_0 为空白 D4 ~ D6 质量浓度, ng/mL; V 为定容体积, mL; m 为样品质量, g; 1 000 为单位换算倍数。

1.3.8 D4 ~ D6 的结构分类

利用欧洲化学品局建立的 Toxtree 软件对化学物进行 Cramer 结构分类。

1.3.9 EDI 的计算

针对无暴露量数据或新发现的物质,需对其暴露量进行估算,才能进一步的与法规的 TTC 阈值进行比较,从而进行安全评估^[19-21]。EDI 的计算如式(2):

$$EDI = Q \times 0.007\,4\text{ kg} \times CF \times 1\,000 \quad (2)$$

式中: EDI 为 D4 ~ D6 估算的每日膳食摄入量, $\mu\text{g}/\text{d}$; Q 为 D4 ~ D6 的迁移量, mg/kg; 0.007 4 kg 为 2010 年 ~ 2012 年中国城乡居民的每人每日平均的糕点膳食量^[22], 假设中国城乡居民膳食的糕点均由硅橡胶模具烘培; CF 为校正因子; 1 000 为单位换算倍数。

CF 是指与特定包装材料相接触的食品占食品总摄入量的百分数, 由于目前仅有部分接触材料的 CF 值, 基于安全评估, 对于其他暂无该值的包装材料, 取 CF 的值为 1, 故本文 CF 值取 1。

1.3.10 结果判断

当化学物的暴露水平低于 TTC 阈值时, 不需要引起健康关注; 反之, 则需要对该化学物进行进一步毒理学评价或个案评估^[19]。

2 结果与分析

2.1 超声时间的优化

由图 1 可见, 在超声时间为 0 ~ 20 min 时, 乙腈对蛋糕中的 D4 ~ D6 的提取能力是逐渐增大, 但在超声时间为 20 ~ 60 min 时, 乙腈对蛋糕中的 D4 ~ D6

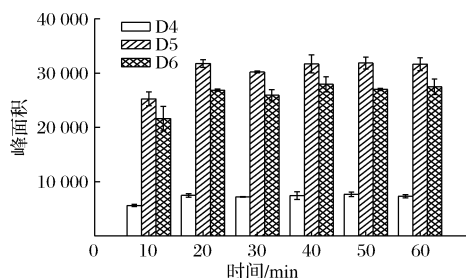


图 1 超声时间对蛋糕中 D4 ~ D6 提取能力的影响

Fig. 1 Influence of ultrasonic time on extraction of D4-D6 from cake

的提取能力达到最大, 基本饱和, 故选择超声时间 20 min 为最优提取时间。

2.2 提取次数的优化

由图 2 可知, 随着重复提取次数的增加, 乙腈对蛋糕中的 D4 ~ D6 的提取效果会增强, 但在第 3 次和第 4 次提取时, 乙腈对 D4 ~ D6 的提取效果基本不变, 这满足一般提取规律。本文选择重复超声提取 3 次为最优提取次数。

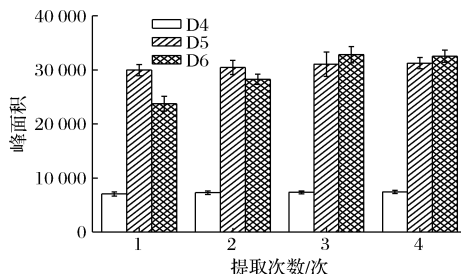


图 2 超声提取次数对蛋糕中 D4 ~ D6 提取效果的影响

Fig. 2 Influence of ultrasonic extraction times on extraction of D4-D6 from cake

2.3 方法验证

D4 ~ D6 在 0.12 ~ 3.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 线性良好, 回归方程分别为: $Y = 26.663X - 722.55$, $Y = 26.663X - 722.55$ 和 $Y = 26.663X - 722.55$, 相关系数 $R^2 \geq 0.996\,9$, 扣除空白背景后, 其检出限 (信噪比为 3) 分别为 3.10、3.29 和 6.96 ng/mL, 定量限 (信噪比为 10) 分别为 10.33、10.97 和 23.20 ng/mL。

在加标回收试验中, D4 ~ D6 的回收率为 86.10% ~ 104.62%, 相对标准偏差 (RSD) 为 3.16% ~ 7.53%, 这表明该方法对硅橡胶中 D4 ~ D6 的定量具有较好的可信度。

2.4 蛋糕中 D4 ~ D6 的含量

经检测, 发现铝合金模具烘培的蛋糕中未检出 D4 ~ D6, 而由硅橡胶模具烘培的蛋糕检出 D4 ~ D6, 这说明了蛋糕中 D4 ~ D6 来自硅橡胶模具, 这可能由于 D4 ~ D6 具有亲脂性, 在高温条件下硅橡胶中 D4 ~ D6 容易迁移至蛋糕中。由表 1 看出, 底部的蛋糕中 D4 ~ D6 的含量分别为 2.04、7.32 和 6.20 mg/kg, 而边缘的蛋糕中 D4 ~ D6 含量分别为 0.67、3.23 和 3.62 mg/kg。可见, 边缘的蛋糕与硅橡胶模具的接触面积 (侧面和底面) 比底部的蛋糕的接触面积大, 但其 D4 ~ D6 的含量却低于底部的蛋糕, 其含量分别是底部的蛋糕的 0.33、0.44 和 0.58 倍。这可能是由于蛋糕在烘培过程中会膨胀, 内部形成大小不一的气孔, 对迁移出来的 D4 ~ D6 具有一定的滞留作用, 进而在蛋糕底部积累较多的

D4 ~ D6,而边缘的蛋糕在烘培过程中直接承受的温度比蛋糕底部的温度高,这会加速边缘的蛋糕中油脂的挥发和抑制边缘的蛋糕的膨胀,进而降低了蛋糕对D4 ~ D6 的吸附能力,同时高温也会促进 D4 ~ D6 的挥发,从而降低了边缘的蛋糕中 D4 ~ D6 含量。低分子质量环硅氧烷具有挥发性,高温下会促进 D4 ~ D6 的挥发,其中 D4 的沸点最低为 175 ℃ 与焙烤温度相近,所以在烘培过程中边缘的蛋糕中的 D4 更容易逃逸,D5 次之。整体的蛋糕中 D4 ~ D6 的含量分别为 1.16、4.10 和 3.30 mg/kg,此含量低于底部的蛋糕,高于边缘的蛋糕,符合一般规律。由硅橡胶模具焙烤的蛋糕中 D4 ~ D6 的总含量为 8.56 mg/kg。相关研究^[22]也表明,使用硅橡胶烘烤面包过程中,环硅氧烷会迁移到面包中。由此可测,在食品加工过程中,烤

盘类硅橡胶中 D4 ~ D6 会向食品中发生迁移,这可能对人体健康存在一定的健康风险,不可忽视。

表 1 不同位置的蛋糕中 D4 ~ D6 的含量

Table 1 The contents of D4-D6 in cakes at different locations

位置	D4/ (mg · kg ⁻¹)	D5/ (mg · kg ⁻¹)	D6/ (mg · kg ⁻¹)	D4 ~ D6/ (mg · kg ⁻¹)
边缘	0.67	3.23	3.62	7.52
底部	2.04	7.32	6.20	15.56
整体	1.16	4.10	3.30	8.56

2.5 D4 ~ D6 的 TTC 安全评估

由表 2 可知,经 TTC 法判断 D4 ~ D6 均为 Cramer Ⅲ类结构。由 MUNRO^[23-24]建立的阈值作为 TTC 阈值标准,故 D4 ~ D6 的阈值为 90 μg/d,见表 3。

表 2 D4 ~ D6 的 TTC 安全评估

Table 2 The TTC security evaluation of D4-D6

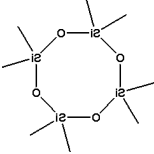
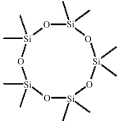
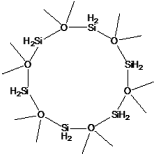
组分	英文名	化学式	分子质量	沸点	CAS 号	结构式	TTC 法分类
八甲基环四硅氧烷	dimethylcyclotetrasiloxane	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	296.62	175 ℃	556-67-2		Cramer Ⅲ
十甲基环五硅氧烷	decamethylcyclopentasiloxane	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370.77	210 ℃	541-02-6		Cramer Ⅲ
十二甲基环六硅氧烷	dodecamethylhexacyclosiloxane	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	444.92	245 ℃	540-97-6		Cramer Ⅲ

表 3 不同分类化合物的 TTC 阈值

Table 3 The TTC thresholds of different compounds

TTC 的类型	TTC 值/ (μg · d ⁻¹)	TTC 值/ [μg · kg ⁻¹ (b. w.)] *
Cramer Ⅲ	90	1.5
Cramer Ⅱ	540	9.0
Cramer Ⅰ	1 800	30

注: * 表示 TTC 阈值设定以 60 kg 体重进行计算的。b. w. 表示体重。

以由硅橡胶焙烤模具烘焙的蛋糕中 D4 ~ D6 的总迁移量来计算 EDI 值,可得边缘蛋糕中 D4 ~ D6 的总 EDI 值、底部蛋糕中 D4 ~ D6 的总 EDI 值和整体蛋糕中 D4 ~ D6 的总 EDI 值分别为 55.65、115.14 和 63.34 μg/d。该结果与 TTC 阈值作比较,发现边缘

蛋糕中 D4 ~ D6 的总 EDI 值和整体蛋糕中 D4 ~ D6 的总 EDI 值 < TTC 阈值 90 μg/d,但底部蛋糕中 D4 ~ D6 的总 EDI 值大于 TTC 阈值,是 TTC 阈值的 1.28 倍。硅橡胶中环硅氧烷向食品中的迁移取决于温度、接触时间、食品中油脂的含量、硅橡胶中环硅氧烷的初始含量以及硅氧烷的分子质量^[15],因此为进一步保证食品的安全性,D4 ~ D6 的毒理学需进一步研究。

3 结论

本文通过用硅橡胶模具和铝合金模具烘培蛋糕;采用溶剂提取-气质联用法,以乙腈为提取溶剂在优化超声提取时间为 20 min 和提取次数 3 次下对蛋糕进

行前处理,建立对硅橡胶模具烘培的蛋糕中 D4 ~ D6 含量的简便快速检测方法。采用本文建立的方法检测的蛋糕中 D4 ~ D6 的含量,发现由铝合金模具焙烤的蛋糕中未检测出 D4 ~ D6,而由硅橡胶模具焙烤的蛋糕中 D4 ~ D6 含量分别为 1.16、4.10 和 3.30 mg/kg。TTC 法认为 D4 ~ D6 属于 Cramer III 类物质,蛋糕中 D4 ~ D6 的总 EDI 值低于 TTC 阈值。这表明该方法可有效简捷检测蛋糕中 D4 ~ D6 的含量,同时食品接触材料硅橡胶焙烤模具中 D4 ~ D6 在加工过程中迁移到食品中的安全性不可忽视,需进一步研究硅橡胶中 D4 ~ D6 迁移到蛋糕中各个位置的具体状况和焙烤用油量对硅橡胶中 D4 ~ D6 迁移的影响以及 D4 ~ D6 的相关毒理学。

参 考 文 献

- [1] FROMME H, WITTE M, FEMBACHER L, et al. Siloxane in baking moulds, emission to indoor air and migration to food during baking with an electric oven[J]. *Environment International*, 2019, 126: 145 – 152.
- [2] 贺炳慧, 陈宏愿, 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.
- [3] 栗真真, 张喜荣, 戚冬雷, 等. 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.
- [4] 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.
- [5] 王荣华, 李晖, 李倩倩, 等. 实验室烘箱加速老化下硅橡胶的存储寿命预测[J]. *合成材料老化与应用*, 2013, 42(1): 1 – 5.
- [6] BROOKE D N, CROOKES M J, GRAY D, et al. Environmental risk assessment report: Decamethylcyclopentasiloxane[J]. *Environment Agency of England and Wales, Bristol, UK*, 2009: 1 – 223.
- [7] 郭兵, 麻景龙, 宋晓云, 等. 食品接触用硅橡胶的寿命及环硅氧烷和蒸发残渣检测研究进展[J]. *有机硅材料*, 2016, 30(1): 75 – 81.
- [8] 侯锐, 黄越, 伍换, 等. 硅胶在食品接触材料的应用及安全风险分析[J]. *现代食品*, 2015 (23): 77 – 78.
- [9] SIDDIQUI W H, STUMP D G, PLOTZKE K P, et al. A two-generation reproductive toxicity study of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in rats exposed by whole-body vapor inhalation[J]. *Reproductive Toxicology*, 2007, 23(2): 202 – 215.
- [10] VELICOGNA J, RITCHIE E, PRINCZ J, et al. Ecotoxicity of siloxane D5 in soil[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(1): 77 – 83.
- [11] KIERKEGAARD A, VAN EGMOND R, MCLACHLAN M S. Cyclic volatile methylsiloxane bioaccumulation in flounder and ragworm in the Humber Estuary[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(14): 5936 – 5942.
- [12] GENTRY R, FRANZEN A, VAN LANDINGHAM C, et al. A global human health risk assessment for octamethylcyclotetrasiloxane (D4)[J]. *Toxicology Letters*, 2017, 279: 23 – 41.
- [13] DEKANT W, KLAUNIG J E. Toxicology of decamethylcyclopentasiloxane (D5)[J]. *Regulatory Toxicology & Pharmacology*, 2016, 74: S67-S76.
- [14] FENG D, ZHANG X, WANG W, et al. Development, validation and comparison of three detection methods for 9 volatile methylsiloxanes in food-contact silicone rubber products[J]. *Polymer Testing*, 2019, 73: 94 – 103.
- [15] 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 & Contaminants: Part A*, 2012, 29(8): 1311 – 1321.
- [16] T/GDAQI 003—2018 食品接触用硅橡胶中挥发性甲基环硅氧烷迁移量的测定[S]. 广州: 广东省质量检验协会, 2018.
- [17] 迟超, 吕长山, 徐双双, 等. 红树莓果酱注芯戚风蛋糕的配方及工艺研究[J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(2): 111 – 116.
- [18] 田洁, 介元芬, 汤高奇, 等. 紫薯戚风蛋糕制作的工艺优化[J]. *粮油加工(电子版)*, 2014 (6): 60 – 62.
- [19] 陈燕芬. PVC 密封圈中 ESBO 的迁移研究和 TTC 安全评估方法的初步建立[D]. 广州: 暨南大学, 2015.
- [20] KROES R, RENWICK A G, CHEESEMAN M, et al. Structure-based thresholds of toxicological concern (TTC): Guidance for application to substances present at low levels in the diet[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2004, 42(1): 65 – 83.
- [21] EFSA Scientific Committee. Scientific opinion on exploring options for providing advice about possible human health risks based on the concept of Threshold of Toxicological Concern (TTC)[J]. *EFSA Journal*, 2012, 10(7): 2750.
- [22] 赵丽云. 1992—2012 年中国城乡居民食物消费变化趋势[J]. *卫生研究*, 2016, 45(4): 522 – 526.
- [23] GROSS J H. Polydimethylsiloxane extraction from silicone rubber into baked goods detected by direct analysis in real-time mass spectrometry[J]. *European Journal of Mass Spectrometry*, 2015, 21(3): 313 – 319.

[24] MUNRO I C, FORD R A, KENNEPOHL E, et al. Correlation of structural class with no-observed-effect levels: A proposal for establishing a threshold of concern [J].

Food and Chemical Toxicology, 1996, 34 (9): 829 – 867.

Detection method and safety evaluation of three kinds of cyclosiloxanes in cake trans-migrated from silicone rubber mold

LIU Yiqi¹, HU Changying^{1*}, SHANG Guiqin², ZHANG Hong³,
ZENG Ying⁴, ZHU Lei³, ZHONG Huaining⁴

(1 Department of Food Science and Engineering, Jinan university, Guangzhou 510632, China)

(2 Changzhou Import and Export Industrial and Consumer Product Safety Testing Center, Changzhou 213000, China)

(3 National Food Safety risk Assessment Center, Beijing 100022, China)

(4 National Key Laboratory for Food Contact Materials Testing, Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510070, China)

ABSTRACT A determining method for octamethylcyclotetrasiloxane (D4), decamethylcyclopentasiloxane (D5) and dodecamethylcyclohexasiloxane (D6) in cake trans – migrated from silicone baking mold was established and their safety was evaluated. Under the ultrasonic time of 20 min and repeat extraction for 3 times with acetonitrile, the gas chromatography – mass spectrometry (GC – MS) was performed to detect the contents of D4 – D6 in cake baked by silicon rubber mold, and threshold of toxicological concern (TTC) was used to evaluate the safety of D4 – D6. The linear range of D4 – D6 was 0.12 – 3.00 $\mu\text{g/mL}$ with the correlation coefficients (R^2) greater than 0.996 9. The average recoveries of D4 – D6 were 86.10% – 104.62% and the relative standard deviation (RSD) were 3.16% – 7.53% ($n=6$). The detection limits were all less than 6.86 ng/mL and quantitative limits less than 23.20 ng/mL. In addition, the total contents of D4 – D6 in the cake baked by silicone rubber mold was 8.56 mg/kg. Total estimated daily intake (EDI) of D4 – D6, classified as Cramer III, was below the TTC threshold (90 $\mu\text{g/d}$). The method can simply detect the contents of D4 – D6 in cake, and the safety issue of D4 – D6 in the silicone rubber migrated into the food during processing cannot be ignored.

Key words silicone rubber baking mold; gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS); cake; cyclosiloxane; migration; detection; safety assessment