

# 食品接触材料检测：食品接触材料亚硝胺受关注度上升？

产品名称	食品接触材料检测：食品接触材料亚硝胺受关注度上升？
公司名称	广东杰信检验认证有限公司
价格	.00/件
规格参数	
公司地址	广州市天河区中山大道建工路19号2楼
联系电话	13760668881 13760668881

## 产品详情

来源 | 国家食品接触材料检测重点实验室（广东）

撰文 | 吴泽春、陈湘颖

责编 | 李丹

编辑 | 邓健

1. 导读
2. 什么是亚硝胺
3. 食品接触材料中的亚硝胺来源
4. 亚硝胺的毒性
5. 各主要国家和地区的相关法规
6. 亚硝胺的监管动态
7. 亚硝胺的检测技术
8. 建议

\* 本文约3000字，预计阅读时间8分钟。

## 导读

2019年10月，广州市市场监督管理局公布2019年广州市奶瓶奶嘴产品质量监督抽查结果，检测项目涵盖亚硝胺及亚硝胺可生成物。

2019年12月，上海市市场监督管理局公布2019年上海市奶嘴产品监督抽查结果，检测项目涵盖亚硝胺及亚硝胺可生成物。

2020年2月，香港消费者委员会对20款婴儿牙胶进行测试，有2款检出亚硝胺及/或可亚硝化物质，其中1个样本检出的可亚硝化物质总迁移量为0.94mg/kg，超出欧洲标准所建议的最高限量8倍。

为什么监管部门和消费者需要关注食品接触材料中的亚硝胺类物质？

本文将介绍其来源、危害性、法规要求及相关测试技术，并给出关于降低产品中亚硝胺及亚硝胺可生成物残留水平的建议。

什么是亚硝胺？

N-亚硝胺（Nitrosamine）是指亚硝基（-NO）中的氮原子与氨基（-NR<sub>2</sub>）中的氮原子直接相连的一类有机化合物，其分子结构中含有-N-N=O特征官能团，一般结构式为：

分子中氨基N原子上连接的R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>可以是不同碳链长度的烷基，因此亚硝胺类化合物种类繁多。在目前已知的三百多种亚硝胺类化合物中，80%以上都具有高毒性和强致癌性，但其毒性会随着烷基链中碳原子数的增加而逐渐降低。

人们在日常生活中所可能接触到的亚硝胺类化合物多来源于腌制和熏腊类食品，通常由食品中的亚硝酸盐和仲胺类物质在酸性环境下反应生成，化学方程式为：

食品接触材料中的亚硝胺来源

自上世纪80年代，人们在日用橡胶制品中检出亚硝胺类化合物以来，橡胶(含硅橡胶类)食品接触材料中亚硝胺的安全风险开始引起人们关注。

在食品接触材料中，橡胶和硅橡胶主要用于生产奶嘴、密封圈、传送带等。研究表明其中的亚硝胺是一类典型的非有意添加物，主要来源于橡胶的硫化过程：

为提高橡胶的弹性和耐用性，需要在橡胶中添加硫化剂并在较高温度下进行硫化；

而为了降低硫化温度并加快硫化过程，还需用到一些硫化促进剂，如N,N-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺(DIBS)、二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)、二硫代二吗啉(DTDM)等，这些硫化促进剂多含有仲胺结构，在硫化过程中容易分解出仲胺，并与空气中的氮氧化物或橡胶补强填充剂(如炭黑)中所吸附的氮氧化物相结合，生成亚硝胺：

橡胶硫化过程中产生的亚硝胺多以硫化烟气的形式排出，但也会有少量的亚硝胺残留在橡胶制品中，在贮存和使用过程中缓慢释放；

同时也还可能因为存在一些残留的、未反应完全的仲胺类硫化促进剂，特定的使用环境下因发生化学反应而释放出亚硝胺来，如残留仲胺与含有亚硝酸盐的唾液接触时，就可能会生成亚硝胺。

由于橡胶材质的特性，一旦残留了亚硝胺就很难通过洗涤而完全去除，有研究表明，即使将奶嘴煮沸10 min后仍能检测出亚硝胺。

## 亚硝胺的毒性

大量研究表明，多种亚硝胺都具有相当高的毒性，甚至致癌性，是公认的三大致癌物之一（另外两种分别为黄曲霉素、苯并[a]芘）。下表为食品接触材料中需要重点关注的14种亚硝胺类物质，其中2种被世界卫生组织下属的国际癌症研究所（IARC）列入Group 2A级（对动物确定为致癌物，对人类为可疑致癌物）、6种被列入Group 2B级（对人和动物均为可疑致癌物）。

## 各主要国家和地区的相关法规

大部分国家和地区除了对亚硝胺类化合物本身进行管控外，还对亚硝胺可生成物（亦称作可亚硝化物质、亚硝基物质）有限量要求。这是因为橡胶和硅橡胶中残留的一些亚硝胺前体物质(仲胺类硫化促进剂等)，被人体摄入后，在唾液或胃液的偏酸性环境下，可能会与食物中的亚硝酸盐反应而转化为亚硝胺。

## 亚硝胺的监管动态

近期国内外对奶嘴、牙胶等婴幼儿橡胶制品中亚硝胺的抽查/通报结果，见下表：

## 亚硝胺的检测技术

目前国内外关于亚硝胺的检测方法主要有气相色谱质谱联用（GC-MS）、气相色谱热能分析联用（GC-TEA）、液相色谱串联质谱（LC-MS/MS）等。

## 建议

根据亚硝胺及亚硝胺可生成物的来源分析，建议行业可从以下方面降低橡胶和硅橡胶制品中亚硝胺及亚硝胺可生成物残留量：

采用不产生亚硝胺的硫化促进剂替代产生亚硝胺的硫化促进剂，如二硫化四苄基秋兰姆(TBzTD)和三亚乙基四胺二硫化秋兰姆(TATD)等，虽然其结构与TMTD类似，但由于其分子量更大，熔点高，挥发性很低，在硫化过程中不易分解，因此基本上不产生亚硝胺。

减少橡胶中碳黑的用量，或用白色填充剂取代碳黑填充剂，因为碳黑易吸附大气中的氮氧化物，与仲胺反应生成亚硝胺。

优化硫化工艺条件，如严格控制硫化促进剂的添加量、适当提高硫化温度、加强生产车间的通风换气等，都可以降低橡胶制品中亚硝胺的残留量

添加亚硝胺抑制剂，如适当添加碱土金属氧化物、氢氧化物、单宁、二氨基二异氰酸酯等，这些物质有助于减少硫化过程中的亚硝胺产生量。

采用非胺类硫化促进剂，或含伯胺结构的硫化促进剂，代替含仲胺结构的硫化促进剂，如采用非胺类的过氧化物硫化剂、含伯胺结构的N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)等。

## 参考文献

1. 玛丽珍，张建斌，孟培培，食品中亚硝胺类化合物的危害及控制研究进展
2. 封棣，乳胶制品中亚硝胺的分析及安全性评价
3. 李澜，亚硝胺类化合物致癌机理的理论研究
4. 玛丽珍，南庆贤，方长法，N-亚硝胺类化合物与食品安全性
5. 章若红，徐德佳，江燕，费国平，邵玉婉，与食品接触橡胶制品中N-亚硝胺的来源、危害及控制

6. 李淑娟，范山鹰，橡胶制品中N-亚硝胺研究综述
7. Resolution ResAP(2004)4 on rubber products intended to come into contact with foodstuffs
8. COMMISSION DIRECTIVE 93/11/EEC of 15 March 1993 concerning the release of the N-nitrosamines and N-nitrosatable substances from elastomer or rubber teats and soothers
9. BfR Recommendation XXI. Commodities based on Natural and Synthetic Rubber
10. Bedarfsgegenstndeverordnung
11. ASTM F1313-90(2011) Standard Specification for Volatile N-Nitrosamine Levels in Rubber Nipples on Pacifiers
12. CPG Sec 500.450 Volatile N-Nitrosamines in Rubber Baby Bottle Nipples
13. Pacifiers Regulations SOR/2016-184
14. Infant Feeding Bottle Nipples Regulations SOR/2016-180
15. Standards and Specifications for Utensils, Containers and Packages
16. GB 4806.2-2015 食品安全国家标准 奶嘴
17. GB 28482-2012 婴幼儿安抚奶嘴安全要求
18. EN 12868:2017 Child use and care articles. Method for determining the release of N-nitrosamines and N-nitrosatable substances from elastomer or rubber teats and soothers
19. EN 71 – 12:2016 Safety of toys — N-Nitrosamines and N-Nitrosatable Substances
20. Karen A. Barnes,2011, Chemical Migration and Food Contact Materials
21. 袁正才. 为降低亚硝胺生成而采用的替代促进剂—TBzTD和CBBS

本文部分图片来源于网络。

我们总部实验室FCM实验室能做相关的测试。有食品接触材料检测需求，请与我们联系。

邹工