

嬰兒奶嘴中矽氧烷之檢驗方法探討

張美華 丁悅 鄒嘉珊 曾素香 高雅敏 周秀冠 陳惠芳

食品藥物管理署研究檢驗組

摘 要

本研究以矽膠材質之嬰兒奶嘴為研究對象，探討檢測低分子量之直鏈矽氧烷及環狀矽氧烷之含量及其溶出情形之檢驗方法。奶嘴檢體經超低溫研磨機均質，取0.2 g以正己烷10 mL萃取；另以正庚烷進行溶出試驗，檢液均以氣相層析串聯質譜儀(GC/MS/MS)配合多重反應偵測(MRM)模式分析。檢驗方法之確效部分，於檢體中添加0.2、0.5及2.5 $\mu\text{g/g}$ 之直鏈矽氧烷及5、12.5 $\mu\text{g/g}$ 之環狀矽氧烷，5重複之平均回收率介於77-120%，變異係數皆小於9%。以建立之檢驗方法進行市售9件不同品牌矽膠奶嘴中矽氧烷之檢測，結果環狀矽氧烷含量範圍為1.8-53.1 $\mu\text{g/g}$ ，直鏈矽氧烷含量範圍為未檢出-0.56 $\mu\text{g/g}$ ；溶出試驗結果6件檢出直鏈矽氧烷，溶出範圍為0.017-0.098 $\mu\text{g/mL}$ ，9件檢體均溶出環狀矽氧烷，溶出範圍為0.028-1.325 $\mu\text{g/mL}$ ，本研究結果將提供行政管理單位參考。

關鍵詞：矽氧烷、矽膠奶嘴、氣相層析串聯質譜儀

前 言

矽氧烷(siloxanes)化合物具熱穩定性及物理化學惰性，常作為矽膠產品原料、食品器具材料、化粧品、塗料、醫療器材或食品添加物如消泡劑等，屬持久性污染物⁽¹⁾，主要化學結構單體為 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$ ，矽原子和氧原子依排列成直鏈或環狀結構，歸類為直鏈或環狀矽氧烷，依Si-O鏈的長度其分子量大小從幾百到數千。

環狀矽氧烷中八甲基環四矽氧烷(octamethylcyclotetrasiloxane, D4)、十甲基環五矽氧烷(decamethylcyclopentasiloxane, D5)及十二甲基環六矽氧烷(dodecamethylcyclohexasiloxane, D6)具潛在的雌激素干擾、致癌性、生物蓄積性及致死性的肝和肺損傷⁽²⁻⁶⁾；在高溫下進行溶出試驗，顯示矽氧烷會透過直接接觸轉移至食品中⁽⁷⁻⁹⁾，

溶出情形取決於與食品接觸表面積、接觸之時間、溫度及食品之脂肪含量。矽氧烷目前在國際間並未訂定限量標準，美國調查成年婦女每日暴露直鏈及環狀矽氧烷量為307 mg⁽¹⁰⁾。

因矽氧烷具潛在致癌性風險，有關矽氧烷分析研究見於廢水、土壤、空氣、矽膠食品器具、嬰兒奶嘴、器具溶出模擬液(liquid simulant)等，前處理方法如溶劑萃取、索氏萃取、加壓溶劑萃取(pressurized solvent extraction)⁽¹¹⁾、超音波輔助萃取(ultrasonic-assisted extraction)⁽¹²⁾、頂空固相微萃取(headspace-solid phase microextraction)⁽¹³⁾、超音波輔助分散液液微萃取(ultrasonic-assisted dispersive liquid-liquid microextraction)⁽¹⁴⁾等，分析方法有感應電漿耦合原子放射光譜法(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, ICP-AES)、高效液相層析串聯感應電漿耦合原子放射光譜法(HPLC/ICP-AES)

⁽¹⁵⁻¹⁷⁾，主要分析方法以氣相層析質譜法為主(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^(8-10,12,18)。由於矽氧烷具揮發性，環境中矽氧烷成分、分析人員使用之保養用品、氣相層析儀之矽膠墊片⁽¹⁰⁾、層析管柱之固定相(stationary phase) polysiloxane 因高溫、使用不當造成之流失⁽¹⁹⁻²⁰⁾，均會造成背景值干擾分析之正確性。

臺灣並未針對嬰兒矽膠奶嘴進行監測，本研究目的以低分子量之環狀矽氧烷 D4、D5、D6 及直鏈矽氧烷八甲基三矽氧烷(octamethyltrisiloxane, L3)、十甲基四矽氧烷(decamethyltetrasiloxane, L4)、十二甲基五矽氧烷(dodecamethylpentasiloxane, L5)為研究分析對象，建立奶嘴中矽氧烷含量及溶出情形之檢驗方法，並進行市售嬰兒奶嘴矽氧烷調查。

材料及方法

一、檢體來源

本研究之嬰兒奶嘴係103年10月購自台北地區藥局，依產地別為臺灣5件、日本2件、以色列及德國各1件，共計9件，其中1件材質為矽橡膠外，其餘8件均為矽膠材質。

二、化學藥品

(一)對照標準品

八甲基三矽氧烷(octamethyltrisiloxane, L3)、十甲基四矽氧烷(decamethyltetrasiloxane, L4)、十二甲基五矽氧烷(dodecamethylpentasiloxane, L5)、八甲基環四矽氧烷(octamethylcyclotetrasiloxane, D4)、十甲基環五矽氧烷(decamethylcyclopentasiloxane, D5)、十二甲基環六矽氧烷(dodecamethylcyclohexasiloxane, D6)、四(三甲基矽氧基)矽烷(tetrakis(trimethylsilyloxy) silane, I.S.)購自美國Sigma-Aldrich公司(Saint Louis, MO, USA)，其分子式、分子量及化學結構如表一。

(二)溶劑與藥品

乙酸乙酯、正己烷及正庚烷採用液相層析級，購自德國Merck公司(Darmstadt, Germany)；95%乙醇購自景明化工公司(台北，台灣)。

三、儀器設備

(一)氣相層析串聯質譜儀(Varian 450-GC, Varian 320-MS, Agilent Technologies Inc., USA)

(二)離心機(Allegra 25R centrifuge, Beckman Coulter Inc., USA)

(三)超音波震盪器(Delta DC300H, 原拓科技公司，台灣)

(四)旋渦混合器(Vortex Genie-2, Scientific Industries Inc., USA)

(五)超低溫研磨機(6870 Freezer/Mill®, SPEX® Sample Prep Inc., USA)

四、標準溶液之配製

(一)矽氧烷混合標準原液之配製

取L3、L4、L5、D4、D5及D6對照用標準品各約20 mg，精確稱定，分別置於10 mL容量瓶中，以正己烷溶解並定容，作為標準原液，置於-18℃。取標準原液各0.05 mL於10 mL容量瓶中，混合後，以正己烷定容，作為10 µg/mL矽氧烷混合標準原液，貯存於-18℃。

(二)內部標準溶液之配製

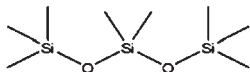
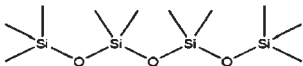
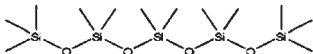
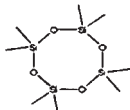
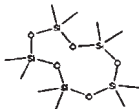
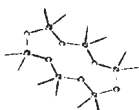
稱取四(三甲基矽氧基)矽烷(tetrakis(trimethylsilyloxy) silane, TMS)內部標準品約20 mg，精確稱定，置於10 mL容量瓶中，以正己烷溶解並定容，作為內部標準品原液，置於-18℃。取適量內部標準品原液以正己烷稀釋至100 µg/mL，供作內部標準溶液，簡稱TMS溶液。

五、檢液之調製

(一)材質試驗

1.環狀矽氧烷

表一、矽氧烷類之分子式、分子量及結構式

No.	英文品名	中文品名	簡稱	分子式	分子量	化學結構式
1	Octamethyl trisiloxane	八甲基三矽氧烷	L3	$C_8H_{24}O_2Si_3$	236	
2	Decamethyl tetrasiloxane	十甲基四矽氧烷	L4	$C_{10}H_{30}O_3Si_4$	310	
3	Dodecamethylpentasiloxane	十二甲基五矽氧烷	L5	$C_{12}H_{36}O_4Si_5$	384	
4	Octamethylcyclotetrasiloxane	八甲基環四矽氧烷	D4	$C_8H_{24}O_4Si_4$	296	
5	Decamethylcyclopentasiloxane	十甲基環五矽氧烷	D5	$C_{10}H_{30}O_5Si_5$	370	
6	Dodecamethylcyclohexasiloxane	十二甲基環六矽氧烷	D6	$C_{12}H_{36}O_6Si_6$	444	
7	Tetrakis(trimethylsilyloxy)silane	四(三甲基矽氧基)矽烷	TMS	$C_{12}H_{36}O_4Si_5$	385	

將檢體剪裁成5 mm以下之小塊，放入微型研磨罐中，以超低溫研磨機破碎至直徑約2 mm以下，取研磨後奶嘴檢體約0.2 g，精確稱定，置於50 mL離心管中，加入100 µg/mL TMS溶液50 µL，加入正己烷10 mL，於1000 rpm高速振盪10分鐘，取上清液供作環狀矽氧烷檢液，以GC/MS/MS分析。

2. 直鏈矽氧烷

取研磨後奶嘴檢體約0.2 g，精確稱定，置於50 mL離心管中，加入100 µg/mL之TMS溶液10 µL，加入正己烷10 mL，於1000 rpm高速振盪10分鐘，取上清液取5 mL以氮氣吹至1 mL，供作直鏈矽氧

烷檢液，以GC/MS/MS分析。

(二) 正庚烷(25°C，60分鐘)溶出試驗

取奶嘴檢體約0.25 g，精確稱定，置於50 mL離心管中，加入正庚烷5 mL，60分鐘後，將奶嘴檢體取出，取溶出液供作檢液。

六、定量曲線之製作

(一) 標準曲線

分別取10 µg/mL矽氧烷混合標準原液10、20、50、100、250及500 µL至10 mL容量瓶，皆加入100 µg/mL TMS溶液50 µL，再以正己烷定容，混合均勻，使濃度為0.01、0.02、0.05、0.1、0.25及0.5 µg/mL

(TMS溶液濃度為500 ng/mL)，供作矽氧烷混合標準溶液。精確量取混和標準溶液各1 μ L，分別注入氣相層析串聯質譜儀中，依下列條件進行氣相層析串聯質譜分析，就各矽氧烷之波峰面積與TMS之波峰面積比，與對應之矽氧烷濃度，分別製作標準曲線。

(二)檢量線

取空白奶嘴檢體約0.2 g於離心管，分別加入10 μ g/mL矽氧烷混合標準原液2、4、10、20、50及100 μ L，皆加入100 μ g/mL TMS溶液10 mL，再加入正己烷使體積為10 mL，於1000 rpm高速振盪10分鐘，取上清液5 mL以氮氣吹至1 mL，製做濃度為0.01、0.02、0.05、0.1、0.25及0.5 μ g/mL (TMS溶液濃度為500 ng/mL)之檢量線，供作直鏈矽氧烷分析。

七、氣相層析串聯質譜儀分析條件

層析管柱：HP-5MS，內膜厚度0.25 mm，
內徑0.25 mm $\times$ 30 m

層析管溫度：初溫50°C，3 min；升溫速率10°C/min；中溫160°C；

升溫速率20°C/min；終溫280°C，5 min

移動相氣體及流速：氮氣，1.5 mL/min

注入器溫度：250°C

注入模式：不分流模式(splitless mode)

離子化模式：電子撞離(electron impact)，
70 eV

離子源溫度：280°C

注入量：1 μ L

偵測模式：多重反應偵測(multiple reaction monitoring, MRM)，偵測離子對及碰撞能量如表二

八、方法確效

(一)材質試驗之環狀矽氧烷檢驗

取經研磨後奶嘴檢體分別加入10 μ g/mL矽氧烷混合標準原液0.1及0.25 mL，使檢體中環狀矽氧烷添加量為5及12.5 μ g/g，依檢液調製流程進行5重複添加回收試驗，計算其平均回收率及變異係數，以評估方法之準確性及重複性。

(二)材質試驗之直鏈矽氧烷檢驗

取經研磨後奶嘴空白檢體分別加入1 μ g/mL矽氧烷混合標準原液0.04、0.1及0.5 mL，使檢體中直鏈矽氧烷添加量為0.2、0.5及2.5 μ g/g，依檢液調製流程進行5重複

表二、6種矽氧烷及內部標準品以GC/MS/MS分析之偵測離子對、進樣錐電壓、碰撞能量及滯留時間

No.	Compound	Ion pair		Collision energy (eV)	Retention time (min)
		Precursor ion (m/z)	>product ion (m/z)		
1	L3	221	> 73 ^a	17	5.23
		221	> 205	10	
2	L4	207	> 191 ^a	20	8.61
		207	> 119	35	
3	L5	281	> 249 ^a	25	11.35
		281	> 73	22	
4	D4	281	> 265 ^a	12	7.38
		281	> 249	17	
5	D5	355	> 267 ^a	14	9.99
		355	> 73	21	
6	D6	429	> 73 ^a	18	12.51
		429	> 341	10	
7	TMS (IS)	147	> 73	21	11.35

a. MRM transitions used for quantitation

添加回收試驗，計算其平均回收率及變異係數。

(三)溶出試驗正庚烷溶出

取矽膠奶嘴檢體0.25 g，加入10 µg/mL矽氧烷混合標準原液0.05及0.1 mL，使檢液中矽氧烷添加量為0.1及0.2 µg/mL，依檢液調製流程進行3重複添加回收試驗，計算其平均回收率及變異係數。

九、定量極限測定

(一)環狀矽氧烷材質試驗

以低濃度檢體(約偵測極限之1-5倍) 7重複之感應值，求其測試標準差之10倍濃度為定量極限。

(二)直鏈矽氧烷材質試驗

取奶嘴空白檢體，添加矽氧烷混合標準原液(約偵測極限之1-5倍)，進行7重複測試，求其測試標準差之10倍濃度為定量極限。

(三)溶出試驗

取PP材質塑膠吸管為空白檢體，添加矽氧烷標準品，依溶出試驗檢液調製方式，以其符合回收率及重複性之最低濃度為其定量極限。

結果與討論

一、儀器分析條件之探討

(一)分析方法的選擇

雖然矽氧烷分析方法以GC/MS為主，Sanchis等人2013年研究⁽²¹⁾係採GC/MS/MS方法，因其分析複雜基質的目標物時具有選擇性可降低雜訊而提昇檢驗方法靈敏度，故本研究選擇以GC/MS/MS作為分析方法。

(二)氣相層析質譜條件之探討

1. 儀器背景值探討

以GC/MS/MS分析確實有環狀矽氧烷D4、D5、D6背景值干擾情形，參考文獻以Merlin Microseal Septum取代一般

矽橡膠墊片⁽²²⁾，因其獨特的彈性閥設計具有較高的承壓和耐磨損能力可解決來自注入口墊片汙染，同時採用低矽氧烷滲出之HP-5毛細管管柱，但D4、D5及D6背景值約在標準曲線最低點濃度處(約10 ng/mL)，偶而背景值會顯著偏高。進一步探討樣品瓶分別以鋁箔紙覆蓋及其原廠配置PTFE/silicone墊片瓶蓋影響，樣品瓶若以內襯PTFE/silicone墊片為瓶蓋，D4、D5及D6背景值約5.2-12.1 ng/mL，以鋁箔取代後D4、D5及D6均為未檢出，後續上機分析樣品均以鋁箔取代原廠瓶蓋。

2. 氣相層析儀及質譜儀最適參數

首先建立氣相層析儀及質譜儀最適參數，6種矽氧烷及內部標準品TMS以GC/MS/MS分析之偵測離子對、進樣錐電壓、碰撞能量如表二，其多重反應偵測(multiple reaction monitoring, MRM)圖譜如圖一，品項間完全分離，分析時間於15分鐘內完成。

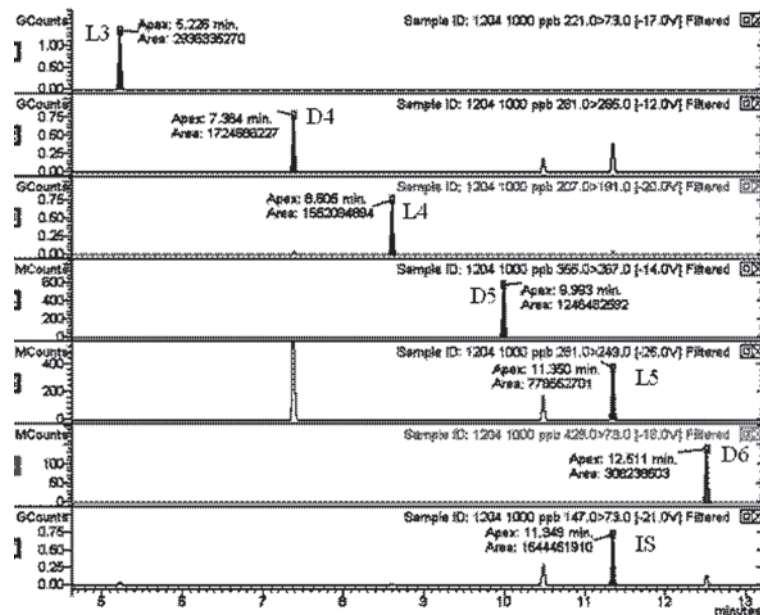
二、前處理之探討

(一)材質試驗

1. 萃取條件

因本研究以TMS為內標，奶嘴檢體中直鏈矽氧烷與環狀矽氧烷含量存在高低之差異性，前處理稀釋倍數不同故無法同時分析此二類物質，將分開探討其前處理情形。雖然矽氧烷萃取方式於文獻中有多種選擇，因本實驗室具超低溫粉碎機，已將檢體粒徑粉碎至2 mm以下，故檢體前處理將採用適當之萃取溶劑輔以有效振盪萃取方式。

文獻中使用之萃取溶劑如正己烷/乙酸乙酯(1:1, v/v)溶液或正己烷^(10,11,21)等，因Sánchez-Brunete等人⁽¹²⁾研究結果顯示以乙酸乙酯作流程空白會有微量的D4 (11-16 ng/mL)及D5 (25-31 ng/mL)，正己烷則無矽氧烷污染情形，本研究分析結果



圖一、矽氧烷6品項1 mg/mL之MRM圖譜

亦顯示正己烷溶劑確實沒有L3、L4、L5、D4、D5、D6之殘留，故進一步再以正己烷進行萃取次數及效率之測試。以正己烷10 mL萃取奶嘴中矽氧烷，進行重複萃取測試，發現第一次萃取結果，D4、D5、D6均已達90%以上之效果，故後續本研究的材質試驗溶劑萃取次數採一次即可。

2. 基質效應之評估

於檢體中添加混合矽氧烷標準品及TMS內標後，進行方法確效探討，結果環狀矽氧烷以標準曲線TMS內標校正，回收率良好；直鏈矽氧烷化合物則內標TMS無法校正回收率，推測係基質效應影響。圖二顯示檢量線斜率與標準曲線斜率之差/標準曲線斜率結果，L3為-22.8%、L4為-13.7%、L5為-30.3%，均有基質抑制情形，後續直鏈矽氧烷將以檢量線內標校正法進行定量。

(二)溶出試驗

本研究探討奶嘴以正庚烷溶媒溶出後之矽氧烷分析，參考公告檢驗方法「食品器

具、容器、包裝檢驗方法－哺乳器具橡膠類之檢驗」中溶出試驗條件，每g檢體以溶媒20 mL進行溶出，正庚烷溶出液可直接以GC/MS/MS分析，但因TMS內標於不同檢體中之反應不穩定，無法有效校正檢液濃度，故採外部標準法進行定量(無TMS校正)。

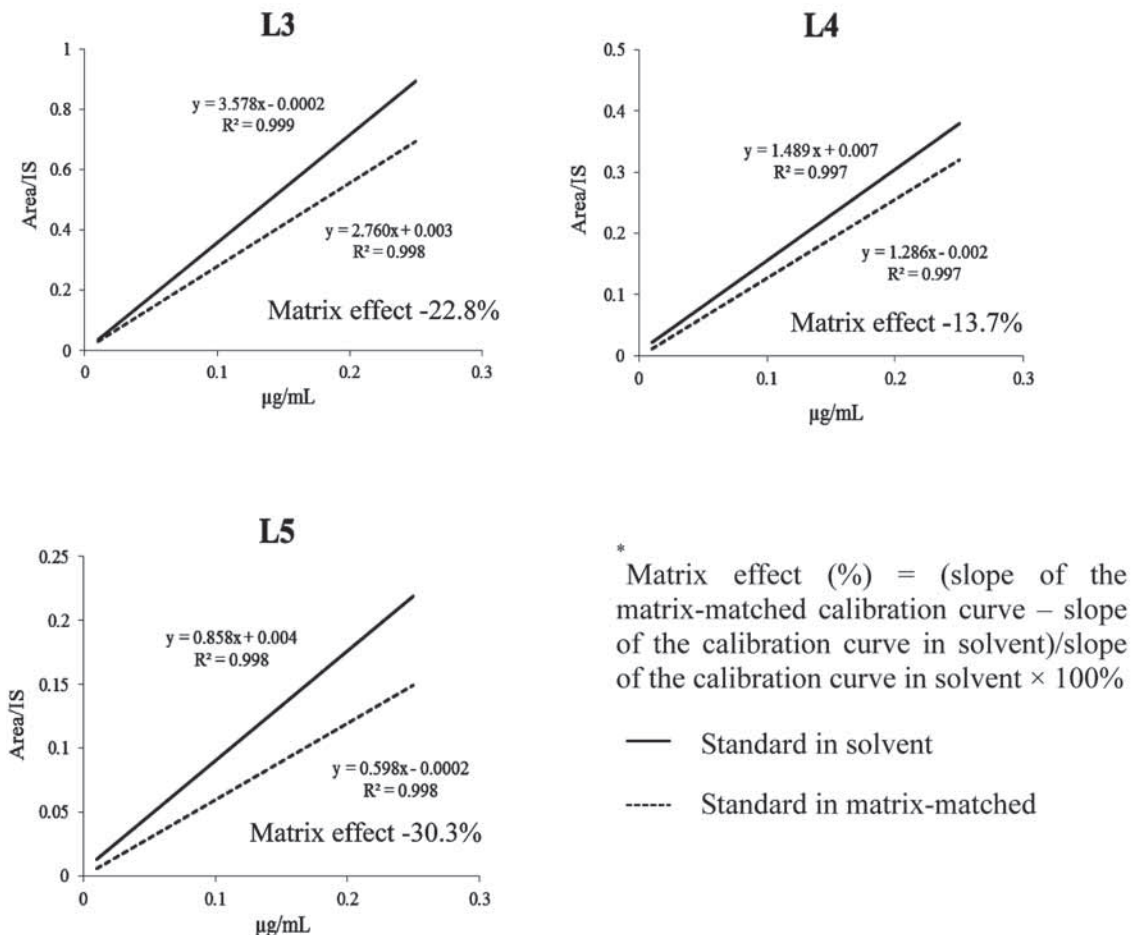
三、方法確效

(一)標準曲線

圖三為6種矽氧烷標準品以TMS為內標之標準曲線圖，於0.01-0.5 $\mu\text{g/mL}$ 範圍線性良好，線性相關係數均大於0.999。

(二)材質試驗

於檢體中添加0.2、0.5及2.5 $\mu\text{g/g}$ 之直鏈矽氧烷，5重複之平均回收率介於77-111%，變異係數皆小於9% (表三)；於檢體中添加5、12.5 $\mu\text{g/g}$ 之環狀矽氧烷，5重複之回收率介於93-120%，變異係數介於2.3-3.2% (表四)，均符合食品化學檢驗方法之確效規範。取直鏈矽氧烷空白檢體，於檢體中添加0.2 $\mu\text{g/g}$ 之L3、L4及L5，以檢測



圖二、材質試驗直鏈矽氧烷基質效應探討

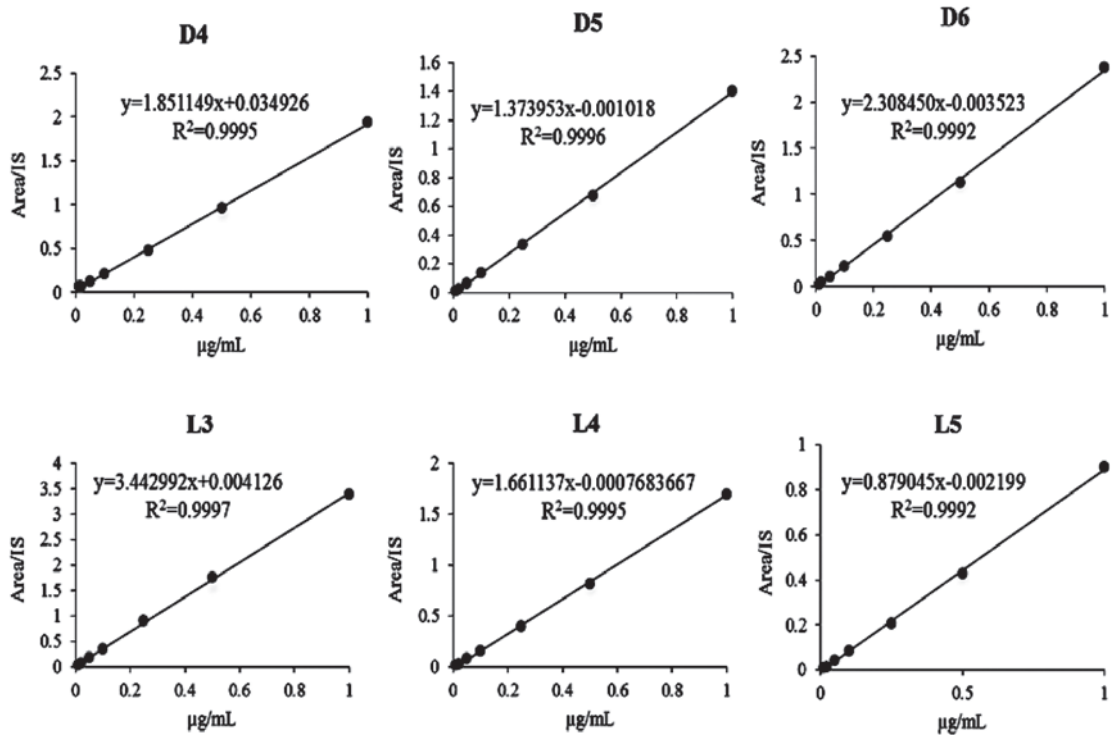
表三、直鏈矽氧烷材質試驗之添加回收試驗結果

Compound	Spiked level (µg/g)					
	0.2		0.5		2.5	
	Recovery ^a (%)	CV (%)	Recovery ^a (%)	CV (%)	Recovery ^a (%)	CV (%)
L3	110	7.0	86	4.0	111	7.1
L4	105	4.6	83	8.6	108	6.5
L5	99	8.7	77	5.1	104	7.0

a. n=5

方法進行7重複測試，以其標準差之10倍濃度為直鏈矽氧烷的定量極限；由於無環狀矽氧烷空白檢體，因此以低濃度檢體（約偵測極限之1-5倍濃度）7重複測試，標

準差之10倍濃度再乘以稀釋倍數為環狀矽氧烷的定量極限；評估結果L3、L4及L5之定量極限均為0.2 µg/g；D4定量極限為4 µg/g；D5及D6定量極限則均為1 µg/g。



圖三、矽氧烷(L3, L4, L5, D4, D5, D6)之標準曲線

表四、環狀矽氧烷材質試驗之添加回收試驗結果

Compound	Spiked level (µg/g)			
	5		12.5	
	Recovery ^a (%)	CV (%)	Recovery ^a (%)	CV (%)
D4	105	2.8	93	2.8
D5	104	2.6	101	2.3
D6	120	2.9	119	3.2

a. n=5

表五、正庚烷溶出試驗之添加回收試驗結果

Compound	Spiked level (µg/mL)			
	0.1		0.2	
	Recovery ^a (%)	CV (%)	Recovery ^a (%)	CV (%)
D4	87	2.0	111	2.8
D5	108	5.7	112	1.8
D6	90	8.2	120	2.2
L3	82	4.2	114	2.6
L4	89	8.5	109	1.2
L5	102	6.1	107	1.2

a. n=3

(三)溶出試驗

正庚烷溶出液直接上機，並以正庚烷之標準曲線定量，添加0.1及0.2 µg/mL矽氧烷標準品之3重複回收率介於82-120%，變異係數介於1.2-8.5%(表五)，符合食品化學檢驗方法之確效規範。由於奶嘴檢體無法找到環狀矽氧烷之空白檢體，本研究決定以PP材質塑膠吸管作為空白檢體，於檢體中添加矽氧烷標準品，依溶出試驗檢液

調製方式，以其符合回收率及重複性之最低濃度為其定量極限，評估結果，正庚烷溶出試驗之定量極限均為0.015 µg/mL。

四、市售奶嘴調查結果

以建立之檢驗方法檢驗市售9件不同品牌

矽膠奶嘴中矽氧烷的含量及溶出量，如表六所示，材質試驗檢驗結果D4含量範圍為5.2-21.0 $\mu\text{g/g}$ ，D5為2.7-31.8 $\mu\text{g/g}$ ，D6為1.8-53.1 $\mu\text{g/g}$ ，L3均為未檢出，L4檢出2件，檢出量0.38-

0.53 $\mu\text{g/g}$ ，L5檢出2件，檢出量0.3-0.56 $\mu\text{g/g}$ ，其中6品項總檢出量最高的檢體為No. 9，次之為No. 6。溶出試驗結果部分，正庚烷溶出液6件檢出直鏈矽氧烷L5，溶出範圍為0.017-0.098

表六、市售嬰兒奶嘴中矽氧烷之含量及其溶出情形

No.	產地	材質標示	材質試驗 ($\mu\text{g/g}$)	溶出試驗 ^a ($\mu\text{g/mL}$)
1	台灣	食品級矽膠	D4: 13.3 D5: 5.1 D6: 1.8	D4: 0.170 D5: 0.174 D6: 0.128
2	以色列	矽膠	D4: 10.3 D5: 3.9 D6: 2.4	D4: 0.422 D5: 0.328 D6: 0.380 L5: 0.049
3	德國	矽膠	D4: 20.8 D5: 8.6 D6: 6.6 L4: 0.38 L5: 0.3	D4: 0.330 D5: 0.272 D6: 0.141
4	日本	矽橡膠	D4: 21.0 D5: 9.0 D6: 10.5 L4: 0.53 L5: 0.56	D4: 0.523 D5: 0.377 D6: 0.213 L4: 0.060 L5: 0.098
5	台灣	矽膠	D4: 13.5 D5: 4.7 D6: 13.0	D4: 0.617 D5: 0.484 D6: 1.275
6	台灣	高級矽膠	D4: 15.1 D5: 28.5 D6: 47.8	D4: 0.773 D5: 0.715 D6: 1.325 L5: 0.038
7	台灣	矽膠	D4: 16.5 D5: 11.0 D6: 10.5	D4: 0.350 D5: 0.793 D6: 1.137 L5: 0.038
8	英國	矽膠	D4: 5.2 D5: 2.7 D6: 4.2	D4: 0.028 D5: 0.2 D6: 0.6 L5: 0.017
9	台灣	日本食品級矽膠	D4: 18.8 D5: 31.8 D6: 53.1	D4: 0.13 D5: 0.804 D6: 1.094 L5: 0.022
範圍			D4: 5.2-21.0 D5: 2.7-31.8 D6: 1.8-53.1 L4: ND ^b -0.53 L5: ND ^b -0.56	D4: 0.028-0.773 D5: 0.174-0.804 D6: 0.128-1.325 L5: 0.017-0.098

a. 正庚烷(25°C，60分鐘)

b. ND: not detected

μg/mL；9件檢體均溶出環狀矽氧烷，D4含量範圍為0.028-0.773 μg/mL，D5為0.174-0.804 μg/mL，D6為0.128-1.325 μg/mL，其中4件檢體之D6溶出量為1 μg/mL以上。

結論與建議

本研究建立以氣相層析串聯質譜儀(GC/MS/MS)配合多重反應偵測(MRM)模式分析嬰兒矽膠奶嘴中矽氧烷化合物之分析方法。材質試驗部分，環狀矽氧烷化合物採標準曲線定量法(TMS內標校正)；直鏈矽氧烷化合物之濃度較低，萃取液需經濃縮5倍後，採檢量線定量(TMS內標校正)。溶出試驗部分，正庚烷溶出試驗因內標TMS於檢體中穩定性不佳，無法有效校正檢液濃度，故採外部標準法進行定量(無TMS校正)。

本研究建立之矽氧烷材質試驗及溶出試驗，其添加回收試驗之準確度及精密度均符合規範，以建立之檢驗方法檢驗市售9件不同品牌矽膠奶嘴中矽氧烷的含量，結果D4含量範圍為5.2-21.0 μg/g，D5為2.7-31.8 μg/g，D6為1.8-53.1 μg/g，L3均為未檢出，L4為未檢出-0.53 μg/g，L5為未檢出-0.56 μg/g；溶出試驗結果正庚烷溶出液6件檢出直鏈矽氧烷L5，溶出範圍為0.017-0.098 μg/mL，9件檢體均溶出環狀矽氧烷，D4溶出範圍為0.028-0.773 μg/mL，D5為0.174-0.804 μg/mL，D6為0.128-1.325 μg/mL，本研究結果將提供行政管理單位參考。

參考文獻

1. Meuwly, R., Brunner, K., Fragniere, C. and 2005. Heat stability and migration from silicone baking moulds. *Mitt Lebensm Hyg.* 96(5): 281-297.
2. Granchi, D., Cavedagna, D., Ciapetti, G. and *et al.* 1995. Silicone breast implants: the role of immune-system on capsular contracture formation. *J Biomed. Mater Res.* 29: 197-202.
3. Hayden, J. F. and Barlow, S. A. 1972. Structure-activity relationships of organosiloxanes and the female reproductive system. *Toxicol. Appl. Pharm.* 21: 68-79.
4. Lieberman, M. W., Lykissa, E. D., Barrios, R. and *et al.* 1999. Cyclosiloxanes produce fatal liver and lung damage in mice. *Environ Health Perspect.* 107: 161-165.
5. He, B., Rhodes-Brower, S., Miller, M. R. and *et al.* 2003. Octamethylcyclotetrasiloxane exhibits estrogenic activity in mice via ER alpha. *Toxicol. Appl. Pharm.* 192: 254-261.
6. Quinn, A. L., Regan, J. M., Tobin, J. M. and *et al.* 2007. In vitro and in vivo evaluation of the estrogenic, androgenic, and progestagenic potential of two cyclic siloxanes. *Toxicol. Sci.* 96: 145-153.
7. Meuwly, R., Sager, F., Brunner, K. and *et al.* 2007. Migration of siloxane oligomers in foodstuffs from silicone baking moulds. *Deutsche Lebensm-Rund.* 103(12): 561-568.
8. Helling, R., Mieth, A., Altmann, S. and *et al.* 2009. Determination of the overall migration from silicone baking moulds into simulants and food using 1H-NMR techniques. *Food Addit. Contam. A* 26: 395-407.
9. Helling, R., Kutschbach, K. and Simat, T. J. 2010. Migration behaviour of silicone moulds in contact with different foodstuffs. *Food Addit. Contam. A* 27: 396-405.
10. Horii, Y. and Kannan, K. 2008. Survey of organosilicone compounds, including cyclic and linear siloxanes, in personal care and household products. *Arch Environ Contam Toxicol.* 55: 701-710.
11. Zhang, K., Wong, J. W., Begley, T. H. and *et al.* 2012. Determination of siloxanes in silicone products and potential migration to milk, formula and liquid simulants. *Food Addit Contam A* 29: 1311-1321.
12. Sánchez-Brunete, C., Miguel, E., Albero, B.

- and *et al.* 2010. Determination of cyclic and linear siloxanes in soil samples by ultrasonic-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1217: 7024-7030.
13. Companioni-Damas, E. Y., Santos F. J. and Galceran, M. T. 2012. Analysis of linear and cyclic methylsiloxanes in water by headspace-solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*. 89: 63-69.
14. Cortada, C., dos Reis, L. C., Vidal, L. and *et al.* 2014. Determination of cyclic and linear siloxanes in wastewater samples by ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*. 120: 191-197.
15. Dorn, S. B. and Skelly Frame, E. M. 1994. Development of a high-performance liquid chromatographic-inductively coupled plasma method for speciation and quantification of silicones: from silanols to polysiloxanes. *Analyst* 119: 1687-1694.
16. Watanabe, N., Nakamura, T., Watanabe, E. and *et al.* 1984. Bioconcentration potential of polydimethylsiloxane (PDMS) fluids by fish. *Sci. Total Environ.* 38: 167-172.
17. Watanabe, N., Nagase, H. and Ose, Y. 1988. Distribution of silicones in water, sediment and fish in Japanese rivers. *Sci Total Environ.* 73: 1-9.
18. Kala, S. V., Lykissa, E. D. and Lebovitz, R. M. 1997. Detection and characterization of poly(dimethylsiloxane)s in biological tissues by GC/AED and GC/MS. *Anal Chem.* 69: 1267-1272.
19. de Zeeuw, J. 2005. How to minimize septum problems in GC. *Am Lab.* 37: 18-19.
20. Wang, Y. 2006. How pierced PTEE/silicone septa affect GC-MS experiments. *Am. Lab.* 38: 10-12.
21. Sanchís, J., Martínez, E., Ginebreda, A. and *et al.* 2013. Occurrence of linear and cyclic volatile methylsiloxanes in wastewater, surface water and sediments from Catalonia. *Sci Total Environ.* 443: 530-538.
22. Chainet, F., Courtiade, M., Lienemann, C. P. and *et al.* 2011. Silicon speciation by gas chromatography coupled to mass spectrometry in gasolines. *J Chromatogr A* 1218: 9269-9278.

Investigation and Establishment of the Test Method for Siloxanes in Silicone Nipples

MEI-HUA CHANG, YUEH TING, CHIA-SHAN TSOU, SU-HSIANG TSENG,
YA-MIN KAO, HSIU-KUAN CHOU AND HWEI-FANG CHENG

Division of Research and Analysis, TFDA

ABSTRACT

A method was developed to determine the content and migration of low-molecular-weight (LMW) siloxanes including linear and cyclic forms in baby silicone nipples. For content testing, each nipple samples was cut into small pieces, homogenized using cryogenic grinding with liquid nitrogen, and then the ground nipple powder (0.2 g) was extracted with 10 mL of *n*-hexane. For migration testing of content, each nipple samples was rinsed with *n*-heptane, and the solvent was collected as sample solution. LMW siloxane detection was done utilizing gas chromatograph/tandem mass spectrometer (GC/MS/MS) operated at multiple reaction monitoring (MRM) mode. Blank samples were fortified with different levels of siloxanes including 0.2, 0.5, 2.5, 5 and 12.5 µg/g for recovery studies. The recoveries of siloxanes were from 77 to 120% with coefficients of variation (CVs) less than 9% (n=5). The established methods were applied for survey of 9 different brands of commercially baby silicone nipples. The results showed the contents of cyclic and linear siloxanes were found to be from 1.8 to 53.1 µg/g and from not detected to 0.56 µg/g, respectively. In the migration test, 6 and 9 samples were detected of cyclic siloxanes from 0.017 to 0.098 µg/mL and linear siloxanes from 0.028 to 1.325 µg/mL, respectively. The reports of this studies will provide to authorities for references.

Key words: siloxane, silicon nipple, gas chromatograph/tandem mass spectrometer