

DOI:10.19479/j.2095-719x.2403198

硅氧烷在环境介质中的分布研究进展

侯媛¹, 刘楠楠^{1,2}, 邱春生¹, 赵学胜¹

(1. 天津城建大学, 天津 300384; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 硅氧烷是一类人工合成的化合物, 具有高表面活性、耐高低温、抗辐射、耐腐蚀、电气绝缘以及生理惰性等特点。由于各种硅氧烷的大量生产和使用, 此类化合物会释放并进入多种环境介质乃至生物体中, 又因其难以被生物降解, 进入环境介质后会造成潜在的生态风险。目前, 已有大量文献报道了硅氧烷的来源及其在环境中的降解情况。基于此, 笔者概述了几种典型的硅氧烷的来源, 综述其在全球范围内多种环境介质中的分布水平以及环境行为, 为进一步评估硅氧烷的环境风险和健康风险提供参考。

关键词: 硅氧烷; 环境介质; 环境分布; 环境行为

中图分类号: X502 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-719X(2024)03-0198-08

Research Progress on the Distribution of Siloxanes in Environmental Media

HOU Yuan¹, LIU Nannan^{1,2}, QIU Chunsheng¹, ZHAO Xuesheng¹

(1. Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Siloxane is a synthetic compound with many excellent properties such as high surface activity, high and low temperature resistance, radiation resistance, corrosion resistance, electrical insulation and physiological inertia. Due to the mass production and use of various siloxanes, such compounds are released into a variety of environmental media and even organisms. Because it is difficult to be biodegraded, it can persist after entering into the environmental medium, thus causing potential ecological risks. At present, the environmental sources of siloxane release and its degradation in the environment have been reported in many literatures. Based on this, this paper summarizes the sources of several typical siloxanes, reviews their distribution levels and environmental behaviors in various environmental media worldwide, and also provides a reference for further assessing the environmental and health risks of siloxanes.

Key words: siloxanes; environmental media; environmental distribution; environmental behaviors

1 硅氧烷的物理化学性质

硅氧烷是目前有机硅中产量最多, 应用领域最广, 研究最为广泛的一类化合物, 约占有机硅材料总使用量的 90% 以上。该类物质以硅氧键 (—Si—O—Si—) 为骨架, 侧链由烷基、羟基和苯基等组成^[1]。此类化合物结构独特, 其 Si—O 键能大于一般有机物中的 C—O 和 C—C , 分子间作用力小, 并且侧链具有高表面活性, 兼具有机与无机材料的性能。这种结构赋予聚硅氧烷诸多优良特性, 如耐腐蚀, 耐高低温, 电气绝缘, 耐辐射以及生理惰性等, 因而被大量添加于各种产品中, 如洗发水、化妆品等个人护理品及涂料、高级

润滑油、防水剂、硅树脂聚合物、食品添加剂等多种工业助剂和工业产品中^[2-6]。通常, 聚硅氧烷是以甲基硅氧烷、苯甲基硅氧烷、氟硅氧烷等为重要单体合成, 在生产和使用含有聚硅氧烷的产品过程中, 以上多种单体会不可避免地进入到各种环境介质中^[2-8]。

目前研究较多的聚硅氧烷单体主要包括甲基硅氧烷、苯甲基硅氧烷及卤代硅氧烷等。其中甲基硅氧烷是指支链由 Si 原子上连接的一 CH_3 构成的一类硅酮类化合物。依据主链构型可以将甲基硅氧烷分为环形 (D_n , n 为 Si 原子数) 和线形 (L_n , n 为 Si 原子数) 两大类^[3-4] (如表 1 所示)。苯甲基硅氧烷是指支链上一半的甲基被苯基取代的一类硅氧烷, 根据其结构类型分为顺式和反式异构体^[9]。另外, 硅氧烷上的甲基还可以被

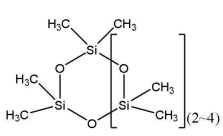
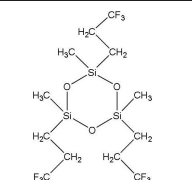
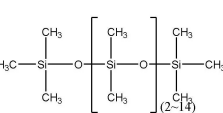
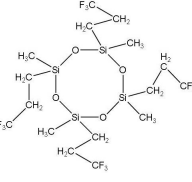
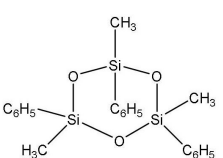
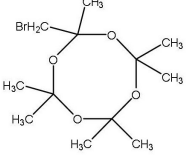
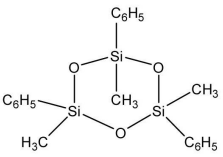
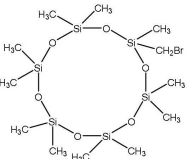
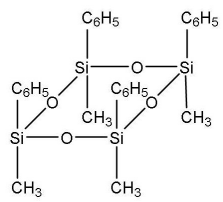
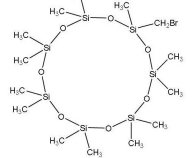
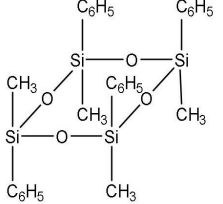
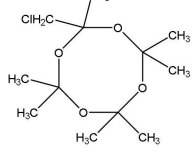
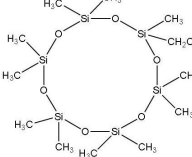
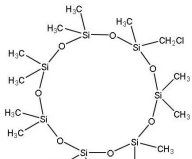
收稿日期: 2022-11-30; 修订日期: 2023-03-27

作者简介: 侯媛 (1998—), 女, 河南南阳人, 天津城建大学硕士生。

卤素部分或完全取代而衍生成卤代甲基硅氧烷,如氟硅氧烷、溴代硅氧烷等。氟硅氧烷是指在硅氧烷甲基上的氢被三氟丙基取代,其性质随着氟原子取代位置的差异而发生变化。其中,最常见的含氟有机硅产品是聚三氟丙基甲基硅氧烷(PMTFPS),它通常由三氟

丙基甲基环三硅氧烷(D3F)单体开环聚合得到,在此过程中也可以通过重排形成其他低分子量的氟甲基硅氧烷,如三氟丙基甲基环四硅氧烷(D4F)^[6]。溴代硅氧烷是甲基硅氧烷的甲基被溴元素取代后的一种溴化产物^[7],几种常见硅氧烷的结构如表1所示。

表1 常见硅氧烷单体分子结构

种类	物质分类	缩写	分子结构	种类	物质分类	缩写	分子结构
甲基硅氧烷	环形硅氧烷	D4-D6		氟基硅氧烷	三氟丙基甲基环三硅氧烷	D3F	
	线形硅氧烷	L4-L16			三氟丙基甲基环四硅氧烷	D4F	
苯甲基硅氧烷	顺式三苯基三甲基环三硅氧烷	cis-P3		溴代硅氧烷	一溴代甲基环四硅氧烷	D3D(CH ₂ Br)	
	反式三苯基三甲基环三硅氧烷	trans-P3			一溴代甲基环五硅氧烷	D4D(CH ₂ Br)	
	顺式四苯基四甲基环四硅氧烷	cis-P4			一溴代甲基环六硅氧烷	D5D(CH ₂ Br)	
	反式四苯基四甲基环四硅氧烷	trans-P4		氯代硅氧烷	一氯代甲基环四硅氧烷	D3D(CH ₂ Cl)	
					一氯代甲基环五硅氧烷	D4D(CH ₂ Cl)	
					一氯代甲基环六硅氧烷	D5D(CH ₂ Cl)	

据中国硅产业白皮书报道目前市场上应用较多的是甲基硅氧烷,2018年我国甲基硅氧烷的产量为130万t,约占全球总产量的62%。作为改性硅氧烷,苯基硅氧烷和三氟丙基硅氧烷具有更加优异的物化特性(如表2所示)。2013年全世界消耗的苯甲基硅氧烷约为31万t,占硅氧烷总消费量的15%,中国2016年苯甲基聚硅氧烷年消费量约为5.3万t。

2016年全球三氟丙基甲基硅氧烷的年产量约为4.3万t,与此同时,中国对三氟丙基甲基硅氧烷的年需求量为3000t。随着硅氧烷新品种的不断开发,在多种行业应用领域的不断拓宽,有机硅产品消费量的长期快速增长势必会导致大量硅氧烷随着生产和使用过程进入环境,形成持久存在并最终带来显著的环境负荷。

表2 常见硅氧烷的理化性质

种类	分子量/(g·mol ⁻¹)	沸点/℃	饱和蒸汽压 25℃/(mm·Hg)	水溶解度 25℃/(mg·L ⁻¹)	lgKOC
D4	297	175.7	0.99	5.6×10 ⁻²	4.22
D5	371	211.2	0.17	1.7×10 ⁻²	5.17
D6	445	245.1	0.03	5×10 ⁻³	6.1
L4	311	194	0.63	6.74×10 ⁻³	—
L5	385	284.4	0.005	3.09×10 ⁻⁴	—
P3	408	409.66	1.58×10 ⁻⁷	3×10 ⁻³	8.06
P4	544	505.79	4.54×10 ⁻¹¹	3.5×10 ⁻⁶	10.11
D3F	468	198	40.40	1.38×10 ⁻⁵	8.54
D4F	625	259.53	259.53	8.05×10 ⁻⁹	10.74
D3D(CH ₂ Br)	375	—	—	—	—
D4D(CH ₂ Br)	523	—	—	—	—
D5D(CH ₂ Br)	597	—	—	—	—
D3D(CH ₂ Cl)	—	—	—	—	5.47
D4D(CH ₂ Cl)	—	—	—	—	5.62
D5D(CH ₂ Cl)	—	—	—	—	6.49

注:资料来源于文献[5]、[6]、[9]、[10]。

本文将综述硅氧烷在环境介质中的来源与分布,结合硅氧烷的物理化学性质,讨论硅氧烷在大气、灰尘、水体、土壤、污泥、底泥以及生物体中的浓度水平和环境行为。

2 硅氧烷的来源分布

硅氧烷主要源自日常生活过程中个人护理品、生活用品的消耗,以及工业产品的消耗和工业过程中的产物等。据 Horii 等人的报道,美国与日本市面上76种个人护理品(包括护发品、润肤露、化妆品、奶嘴、厨具与家用护理品等)中环形硅氧烷 D4-D7 的质量浓度范围为 846~9.38×10⁴ μg/g ww(wet weight,湿重),而线形硅氧烷 L4-L14 的最高总质量浓度可达 7.3×10⁴ μg/g ww^[2]。在中国,Xu 等在多种个人护理品(洗发水、润肤露、防晒霜等)中检测到的苯甲基硅氧烷 P3 和 P4 的质量浓度范围为 <LOD~54.2 μg/g ww^[5]。目前关于硅氧烷在工业用品中质量浓度水平也有相关报道,在中国建筑场地使用的涂料、油漆及车用涂剂等工业用品中,车用油漆及抛光剂样品中 D4-D6 的质量

浓度为 99~732 μg/g,L5-L16 的质量浓度范围为 124~3.29×10³ μg/g^[11]。环境介质中硅氧烷除了来自多种产品使用后的再释放,还可能来自于工业生产过程中的副产物。据报道,造纸厂漂白工艺中所消耗的氯气能与甲基硅氧烷发生反应生成氯代硅氧烷,在造纸废水中监测到的三种氯代硅氧烷如 D3D(CH₂Cl)、D4D(CH₂Cl)和 D5D(CH₂Cl)平均总质量浓度范围分别为 0.04~287 μg/L^[8]。在电子垃圾拆解过程中,小型电子元件热解产生的 Br 与甲基硅氧烷发生溴化反应生成溴代硅氧烷,在土壤中监测到的 D3D(CH₂Br)、D4D(CH₂Br)和 D5D(CH₂Br)平均总质量浓度范围为 12.5~348 ng/g^[7]。

由于硅氧烷水溶性较低、分子量较小、挥发性较强,因而更容易进入大气环境中^[12]。大约 90%的甲基硅氧烷通过挥发进入大气,剩余的 10%进入污水中^[13]。还有研究表明,进入污水中的甲基硅氧烷超过70%吸附于活性污泥中,并最终通过剩余污泥的焚烧、填埋以及施肥等过程重新释放进入环境,剩余小部分则可通过污水处理过程降解、挥发或随出水排入环境水体^[14-15]。

2.1 大气和灰尘中硅氧烷的来源及其质量浓度水平

硅氧烷会在日常生活和工业生产过程中伴随产品的消耗直接释放到大气中,同时沼气与垃圾填埋气等生物气也是大气环境中甲基硅氧烷的主要来源^[16-17]. 根据文献报道,进入环境中的甲基硅氧烷有超过90%的比例直接挥发进入大气中,之后一部分会吸附在灰尘中,并经干湿沉降等方式再次进入其他环境介质^[18].

在中国收集的100个家庭室内空气样品中检测到的甲基硅氧烷(D4-D7、L4-L14)总质量浓度范围为21.5~2.1×10⁴ ng/g,且其质量浓度水平与室内电器数目、吸烟者人数具有一定的正相关关系^[19]. 在中国南部区域中的室外大气样品检测到的D3和D4最高质量浓度分别为11.3和20.5 μg/m³,且垃圾填埋场、工业区和污水处理厂区域大气中以上两种甲基硅氧烷含量较高(0.7~20.5 μg/m³),郊区和森林公园大气中质量浓

度相对较低(<LOD~1.6 μg/m³)^[20]. 还有研究发现,理发店中室内灰尘中(D4-D6、L4-L16)的总平均质量浓度为4.3×10⁴ ng/g,比普通家庭室内灰尘中(D4-D6、L4-L16)的总平均质量浓度2.1×10³ ng/g大约高20倍^[21]. 德国研究者采集了某生活垃圾填埋场中的填埋气,其中环形甲基硅氧烷(D3-D5)和线形甲基硅氧烷(L2-L4)的质量浓度范围分别为310~5.03×10³ μg/m³和107~7.0×10⁴ μg/m³^[16]. 硅氧烷的持久性及挥发性使其具有远距离迁移能力,科研人员在北极大气中检测到的D3-D6质量浓度为0.6~17 ng/m³^[18]. 在浙江台州电子垃圾拆解回收车间的灰尘中检测到甲基硅氧烷的溴代产物D3D(CH₂Br)、D4D(CH₂Br)和D5D(CH₂Br),其质量浓度范围为<LOD~1.2 μg/g dw (dry weight,干重)^[7]. 室内室外不同区域的灰尘和大气中硅氧烷的质量浓度如表3所示.

表3 灰尘和大气中硅氧烷的质量浓度

室内/室外	区域	样品种类	D3	D4	D5	D6	Σ LMS	参考文献
室外	工业区	灰尘/(μg·g ⁻¹ dw)	1.90-9.30	6.40-20.5	—	—	—	[20]
		大气/(μg·m ⁻³)	—	2 700	—	34	76.6	[22]
	普通居民区	灰尘/(μg·g ⁻¹ dw)	0.73	0.22	0.22	0.02	—	[22]
		大气/(μg·m ⁻³)	1.36	0.68	1.94	0.07	0.35	[22]
室内	特殊场所	灰尘/(μg·g ⁻¹ dw)	—	3.67	8.63	1.85	7.02	[21]
		大气/(μg·m ⁻³)	—	0.06	14	0.2	0.08-6.77	[23]
	普通居民家庭	灰尘/(μg·g ⁻¹ dw)	—	0.05	0.07	0.04	—	[19]
		大气/(μg·m ⁻³)	—	0.5	56	28	14.3	[23]

有研究显示^[24-26],大气中甲基硅氧烷的消除主要通过·OH反应形成硅醇,因为其蒸气压低所以可以通过干、湿沉积去除. 总体而言,甲基硅氧烷与·OH的气相反应的速率常数随着Si—O链的增加而升高,在298 K时D3反应速率为0.52×10⁻¹²或1.84×10⁻¹²;D4为1.01×10⁻¹²,1.9×10⁻¹²或2.34×10⁻¹²;D5反应速率为1.55×10⁻¹²,2.6×10⁻¹²或2.46×10⁻¹²;D6反应速率为2.8×10⁻¹ cm³·mol⁻¹·s⁻¹. 如果全球平均值·OH浓度假设为7.7×10⁵ mol·cm⁻³^[26],甲基硅氧烷在298 K时的大气半衰期在D5约为7.3 d,D4约为5.4 d,D3约为2.5 d. 除了羟基化之外,甲基硅氧烷的另一种降解机制可能是气溶胶促进空气中cVMS的水解,特别是在低空气湿度下矿物气溶胶会快速吸附这些化合物^[27-29]. 此外,虽然全球Cl原子的平均浓度(620 mol·cm⁻³)比·OH低约四个数量级,但是Cl原子可以在全球范围内去除一定比例的甲基硅氧烷,特别是在城市地区,其原因可能是由于甲基硅氧烷与Cl原子的反应速率常数比羟基自由基快10倍^[24].

2.2 污水、地表水中硅氧烷的质量浓度水平及环境行为

Bletsou等报道了希腊污水处理厂中污水处理系统中的甲基硅氧烷迁移行为,其中大约70%被吸附到污泥中,29%随着污水厂出水排放,还有一小部分硅氧烷通过挥发、降解及污水处理过程中的生物转化等过程消除^[15].

水体中硅氧烷主要来源于市政污水排放、工业废水以及垃圾渗滤等^[30-35]. 在哈尔滨某污水处理厂进水中检测到环形硅氧烷(D3-D6、L5-L14)的质量浓度分别为36.5~1.51×10³ ng/L和7.1~235 ng/L^[36]. 加拿大11个污水处理厂进水中D4、D5和D6的平均质量浓度范围分别为0.3~6.7 μg/L、7.8~135 μg/L和1.5~27 μg/L,出水中的质量浓度范围分别为<0.009~0.045 μg/L、<0.027~1.56 μg/L和<0.022~0.093 μg/L^[37]. 北欧地区工业废水中D4、D5和D6的最高质量浓度分别为3.7、26、3.8 μg/L,而其在天然水体(海水、河水)中的含量均低于检出限^[38]. 在中国某城市垃圾填埋场的渗滤

液样品中检测到 D4、D5 和 D6 质量浓度分别为 0.338~7.18 μg/L、4.23~30.5 μg/L 和 1.00~14.7 μg/L, 苯基硅氧烷 P3 异构体总平均质量浓度(540 ng/L)大于 P4 (481 ng/L)^[35,39]. Hong 等在大连周边海水中检测到的线形甲基硅氧烷(L8-L12)质量浓度范围为 0.7±0.15 ng/L~1.2±0.9 ng/L(见表 3)^[40]. 在造纸厂废水中氯代硅氧烷 D3D(CH₂Cl)、D4D(CH₂Cl)和 D5D(CH₂Cl)质量浓度范围为 0.1~8.7 μg/L^[8]. 在某氟硅氧烷工厂附近淡水水体中 D3F 和 D4F 的质量浓度范围分别为

2.1~290 ng/L 和 7.3~166 ng/L^[6]. 不同类型的水体中硅氧烷的质量浓度如表 4 所示.

Xu 等^[43]在污水处理厂的二级处理过程中发现, cVMS 的去除率为 59.3%~92.7%. 去除的 cVMS 中,有 8.3%~53.0%被活性污泥吸附,而 44.4%~84.3%在厌氧单元中挥发和降解. 模拟实验表明, D3 和 D6 主要在厌氧池中通过挥发作用去除,而 D4 和 D5 去除时挥发和降解都发挥了作用. 微生物催化的厌氧水解可能是 D4 和 D5 降解的重要途径.

表 4 污水、地表水中硅氧烷的质量浓度

种类	来源	D4/(ng·L ⁻¹)	D5/(ng·L ⁻¹)	D6/(ng·L ⁻¹)	ΣLMS(L5-L14)/(ng·L ⁻¹)	参考文献
市政污水	污水处理厂进水 A	36.5~1.51×10 ³	36.5~1.51×10 ³	36.5~1.51×10 ³	7.1~235	[36]
	污水处理厂进水 B	0.14	2.2	0.93	20.3	[15]
工业废水	造纸厂废水	2.28	8.55	5.91	—	[8]
	胜利油田废水	2.34	1.76	0.65	—	[5]
	大庆油田废水	0.042	0.17	0.41	—	[6]
	垃圾渗滤液	0.007	0.013	0.017	—	[35]
地表水	海水	6.93±9.48	12.2±10.3	16.5±13.9	0.8~2.1	[40]
	洞庭湖	6.07	16.4	14.2	—	[41]
	滇池	0.05	0.05	0.05	—	[42]

2.3 污泥、底泥和土壤中硅氧烷的质量浓度水平及环境行为

因硅氧烷具有很强的亲脂性,在水环境中存在的硅氧烷,可以通过吸附等行为迁移至污泥或底泥中;土壤中的硅氧烷主要来自于大气干湿沉降、工业废气排放,垃圾填埋,污泥施肥等^[44-46]. 在中国 42 个污水处理厂的污泥中 ΣD4-D6 的平均质量浓度为 1.98 μg/g dw, ΣL3-L16 的平均质量浓度为 0.937 μg/g dw^[47]. 中国东北地区松花江底泥样品中 D4-D7 和 L4-L16 质量浓度范围分别为 7.9~2.04 × 10³ 和 1.1~79.9 ng/g^[48]. Zhi 等在中国威海某氟硅氧烷生产工厂周边河水的底泥中检测到 D3F 和 D4F 的质量浓度范围分别为 11.8~5.48 × 10³ 和 14.9~6.25 × 10³ ng/g dw^[6]. 在西班牙采集的农业土壤中检测到 D5 和 D6 的质量浓度范围为 9.2~56.9 ng/g dw 和 5.8~27.1 ng/g dw,工业土壤中质量浓度范围为 22.2~184 ng/g dw 和 20.4~483 ng/g dw, L5-L14 的总质量浓度范围为 191~292 ng/g dw^[49]. 在胜利油田周边土壤中 D4-D6 的平均质量浓度为 43.4~125 ng/g dw, 比对照居民区的土壤样品中 D4-D6 的平均质量浓度(3.0~17.8 ng/g dw)高 3~42 倍^[44]. 中国某电子垃圾拆解地土壤样品中 D4、D5 和 D6 的平均质量浓度分别为 29.4, 147, 145 ng/g dw. 同时在该电子垃圾热回收区的土壤中也检测到D4-D6的单溴化产物: D3D(CH₂Br)、D4D(CH₂Br)和D5D(CH₂Br),其平均质量

浓度分别为 0.35, 3.9, 12.5 ng/g dw^[7]. 从中国某城市采集的污泥改良土壤中检测出苯甲基硅氧烷异构体 P3 和 P4(<LOD~255 ng/g dw), 推测因个人护理品中含有的苯基硅氧烷随水进入处理系统,进而被污泥吸附所致^[5]. 在胜利油田油废水处理站周边的土壤中检测到氯代甲基硅氧烷的质量浓度范围为 <LOD~586 ng/g dw^[29]. 工业区和生活区污泥底泥和土壤中硅氧烷的质量浓度如表 5 所示.

有研究发现硅氧烷可能会在土壤中降解和转化,因为对德国一个施用剩余污泥的地点的土壤进行的长期监测表明,甲基硅氧烷不会在土壤中积累^[50]. Lehmann 等^[45]调查了不同性质土壤中挥发性甲基硅氧烷的降解情况,发现半衰期为 4~28 d. 硅氧烷在土壤中的降解有多个步骤:硅氧烷首先进行开环水解,形成硅烷醇类低聚物,进一步水解后得到二甲基硅氧烷二醇(DMSD). 硅氧烷分子量越大,降解率越低. cVMS 在土壤中降解的最终产物 DMSD 挥发到大气中后,可以直接生物降解或光降解,直到 DMSD 最终降解成SiO₂、CO₂ 和 H₂O.

2.4 生物体内硅氧烷的来源及其质量浓度水平

近年来在生物体(特别是水生生物)中也检测到了硅氧烷的存在(见表 6). 由于其亲脂性较强,环境介质中的硅氧烷易通过食物链蓄积进入生物体的器官及组织中. Kierkegaard 等报道了英国亨伯河口采集的

表 5 污泥、底泥和土壤中硅氧烷的质量浓度

区域	来源	D4	D5	D6	Σ LMS(L5-L14)	参考文献
工业区	造纸污水厂污泥/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw)	2.05	9.23	11.0	—	[8]
	胜利油田污水厂污泥/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw)	8.38	78.6	132	—	[29]
	大庆油田污水厂污泥/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw)	0.02	0.05	0.09	—	[6]
	胜利油田土壤/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw)	43.4	39.3	125	—	[29]
	电子垃圾拆解地土壤/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw)	29.4	147	145	—	[7]
生活区	污水处理厂污泥/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw)	0.11	15.1	5.03	14	[15]
	普通区域土壤/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw)	—	9.2	5.8	292	[49]
	松花江底泥/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw)	$7.9\sim 2.04\times 10^3$	$7.9\sim 2.04\times 10^3$	$7.9\sim 2.04\times 10^3$	79.9	[48]

表 6 生物体中硅氧烷的质量浓度

种类	D4	D5	D6	Σ LMS(L5-L14)	参考文献
沙蚕/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ww)	20	672	27	—	[51]
比目鱼/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ww)	10.4	299	4.7	—	[51]
鲱鱼/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ lw)	10	200	40	—	[52]
灰海豹/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ lw)	—	9~24	4.4~9.5	—	[52]
人体血液/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	88.7~215	88.7~215	88.7~215	5.6~451	[7]

沙蚕体内 D4、D5 和 D6 的质量浓度分别为 20, 762, 27 ng/g ww, 比目鱼中 D4、D5 和 D6 的质量浓度分别为 10.4, 299, 4.7 ng/g ww^[51]。波罗的海海域鲱鱼体内检出的 D4、D5 和 D6 含量分别为 10, 200, 40 ng/g lw (脂重, lipid weight), 而灰海豹体内只检出 D5 和 D6, 其质量浓度范围分别为 9~24 ng/g lw 和 4.4~9.5 ng/g lw^[52]。在中国某硅氧烷工厂工人血液中 D4、D5 和 D6 的平均质量浓度为 88.7~215 ng/g, L3-L16 (L4 未检出) 的平均总质量浓度为 5.6~451 ng/g, 比对照区普通居民血液中的质量浓度高 3~19 倍^[53]。据文献报道, 人体血浆中 D4 和 D5 主要通过肝脏氧化代谢和呼气来消除^[54-56]。在植入硅胶乳房妇女的血液中, 检出了 D4-D6 的质量浓度为 $10\sim 1.40\times 10^3$ ng/g, 甚至可能在不同的器官组织中积累^[57]。据统计, 女性对 D4 吸收量比 D5 高 6.0 倍, 男性对 D4 吸收量比 D5 高 2.4 倍^[53]。

3 结 语

本文重点介绍了硅氧烷类化合物在各种环境介质中的分布水平、环境行为以及生物积累行为。对甲基硅氧烷的降解行为虽然有一定的研究, 但对氯代硅氧烷、溴代硅氧烷、苯甲基硅氧烷和三氟丙基硅氧烷等改性硅氧烷环境行为的相关研究仍不完善, 需要更加关注其环境迁移转化、生物积累方面, 应对其降解产物和降解机制有更全面的了解, 能够更系统地评估其环境效应和健康风险。

参考文献:

- [1] 卜新平. 国内外有机硅行业市场现状与发展趋势[J]. 化学工业, 2008(6): 39-46.
- [2] HORII Y, KANNAN K. Survey of organosilicone compounds, including cyclic and linear siloxanes, in personal-care and household products [J]. Archives of Environmental Contamination & Toxicology, 2008, 55(4): 701-710.
- [3] ZHANG C. Removal of cyclic and linear siloxanes in effluents from a cosmetic wastewater treatment plant by electrochemical oxidation [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11(8): 6914-6921.
- [4] EDUOK U, FAYE O, SZPUNAR J. Recent developments and applications of protective silicone coatings: a review of PDMS functional materials [J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 111: 124-163.
- [5] XU L, XU S, ZHANG Q, et al. Sources and fate of cyclic phenylmethylsiloxanes in one municipal wastewater treatment plant and biosolids-amended soil [J]. Environmental Science and Technology, 2018, 52(17): 9835-9844.
- [6] ZHI L, XU L, QU Y, et al. Identification and elimination of fluorinated methylsiloxanes in environmental matrices near a manufacturing plant in eastern China [J]. Environmental Science and Technology, 2018, 52(21): 12235-12243.
- [7] XU L, HUANG Z, ZHANG Q, et al. Methylsiloxanes and their brominated products in one e-waste recycling area in China: emission, environmental distribution, and elimination [J]. Environmental Science and Technology, 2020, 54(7): 4267-4274.
- [8] XU L, HE X, ZHI L, et al. Chlorinated methylsiloxanes generated in the papermaking process and their fate in wastewater

- treatment processes[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 50(23): 12732–12741.
- [9] ANDERSEN M E, SARANGAPANI R, REITZ R H, et al. Physiological modeling reveals novel pharmacokinetic behavior for inhaled octamethylcyclotetrasiloxane in rats[J]. *Toxicological Sciences*, 2001, 60(2): 214–231.
- [10] ARNOLD M, KAJOLINNA T. Development of on-line measurement techniques for siloxanes and other trace compounds in biogas[J]. *Waste Management*, 2010, 30(6): 1011–1017.
- [11] XU L, SHI Y, LIU N, et al. Methyl siloxanes in environmental matrices and human plasma/fat from both general industries and residential areas in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 505: 454–463.
- [12] NAVEA J G, XU S, STANIER C O, et al. Heterogeneous uptake of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and decamethylcyclopentasiloxane (D5) onto mineral dust aerosol under variable RH conditions[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(26): 4060–4069.
- [13] ALLEN R, KOCHS P, CHANDRA G. *Handbook of environmental chemistry*[M]. New York: Springer-Verlag, 1997.
- [14] HORII Y, REINER J L, LOGANATHAN B G, et al. Occurrence and fate of polycyclic musks in wastewater treatment plants in Kentucky and Georgia, USA[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(11): 2011–2020.
- [15] BLETSOU A A, ASIMAKOPOULOS A G, STASINAKIS A S, et al. Mass loading and fate of linear and cyclic siloxanes in a wastewater treatment plant in Greece[J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(4): 1824–1832.
- [16] SCHWEIGKOFER M, NIESSNER R. Determination of siloxanes and voc in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis[J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33(20): 3680–3085.
- [17] KROGSETH I S, KIERKEGAARD A, MCLACHLAN M S, et al. Occurrence and seasonality of cyclic volatile methyl siloxanes in arctic air[J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(1): 502–509.
- [18] 兰永超, 李娇敏, 钱程, 等. 污水处理厂进出水中环状挥发性甲基硅氧烷(cVMS)浓度季节性变化[J]. *环境化学*, 2019, 38(5): 1171–1179.
- [19] LU Y, YUAN T, YUN S H, et al. Occurrence of cyclic and linear siloxanes in indoor dust from China, and implications for human exposures [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(16): 6081–6087.
- [20] WANG X M, LEE S C, SHENG G Y, et al. Cyclic organosilicon compounds in ambient air in Guangzhou, Macau and Nanhai, Pearl River Delta[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(11): 1447–1454.
- [21] 刘楠楠. 合成麝香和甲基硅氧烷在典型区域的环境行为及生物暴露研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.
- [22] HORII Y, OHTSUKA N, MINOMO K, et al. Distribution characteristics of methylsiloxanes in atmospheric environment of Saitama, Japan: diurnal and seasonal variations and emission source apportionment[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 1–13.
- [23] YUCUIS R A, STANIER C O, HORNBuckle K C. Cyclic siloxanes in air, including identification of high levels in Chicago and distinct diurnal variation [J]. *Chemosphere*, 2013, 92(8): 905–910.
- [24] ATKINSON R. Kinetics of the gas-phase reactions of a series of organosilicon compounds with hydroxyl and nitrate (NO₃) radicals and ozone at 297 ± 2 K[J]. *Environmental Science and Technology*, 1991, 25(5): 863–866.
- [25] FU Z, XIE H B, ELM J, et al. Formation of low-volatile products and unexpected high formaldehyde yield from the atmospheric oxidation of methylsiloxanes[J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 54(12): 7136–7145.
- [26] XIAO R, ZAMMIT I, WEI Z, et al. Kinetics and mechanism of the oxidation of cyclic methylsiloxanes by hydroxyl radical in the gas phase: an experimental and theoretical study[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(22): 13322–13330.
- [27] KIM J, XU S. Sorption and desorption kinetics and isotherms of volatile methylsiloxanes with atmospheric aerosols[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 555–563.
- [28] NAVEA J G, XU S, STANIER C O, et al. Effect of ozone and relative humidity on the heterogeneous uptake of octamethylcyclotetrasiloxane and decamethylcyclopentasiloxane on model mineral dust aerosol components[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(25): 7030–7038.
- [29] XU L, XU S, ZHANG Q, et al. Chlorinated-methylsiloxanes in Shengli oilfield: their generation in oil-production wastewater treatment plant and presence in the surrounding soils[J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53(7): 3558–3567.
- [30] SURITA S C, TANSEL B. Emergence and fate of cyclic volatile polydimethylsiloxanes (D4, D5) in municipal waste streams: release mechanisms, partitioning and persistence in air, water, soil and sediments[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468/469: 46–52.
- [31] EGMOND R V, SPARHAM C, HASTIE C, et al. Monitoring and modelling of siloxanes in a sewage treatment plant in the UK[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(5): 757–765.
- [32] 徐琳. 典型区域甲基硅氧烷的环境行为及人群暴露研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2013.
- [33] BENSKIN J P, LI B, IKONOMOU M G, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in landfill leachate: patterns, time trends, and sources[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46: 11532–11540.
- [34] TSARPALI V, KAMILARI M, DAILIANIS S. Seasonal altera-

- tions of landfill leachate composition and toxic potency in semi-arid regions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 233/234: 163–171.
- [35] XU L, XU S, ZHI L, et al. Methylsiloxanes release from one landfill through yearly cycle and their removal mechanisms (especially hydroxylation) in leachates[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(21): 12337–12346.
- [36] LI B, LI W L, SUN S J, et al. The occurrence and fate of siloxanes in wastewater treatment plant in Harbin, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(13): 13200–13209.
- [37] WANG R, MOODY R P, KONIECKI D, et al. Low molecular weight cyclic volatile methylsiloxanes in cosmetic products sold in Canada: implication for dermal exposure[J]. *Environment International*, 2009, 35(6): 900–904.
- [38] KAJ L, SCHLABACH M, ANDERSSON J, et al. Siloxanes in the nordic environment[M]. Copenhagen: Nordic Council of Ministers, 2005: 93–96.
- [39] LIN XU, SHIHE XU. Cyclic phenylmethylsiloxane oligomers in municipal landfills and their elimination mechanisms in leachate treatment processes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2021, 55: 3756–3764.
- [40] HONG W, JIA H, LIU C. Distribution, source, fate and bioaccumulation of methyl siloxanes in marine environment [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 191: 175–181.
- [41] ZHANG Y, SHEN M, TIAN Y, et al. Cyclic volatile methylsiloxanes in sediment, soil, and surface water from Dongting Lake, China[J]. *Soils Sediment*, 2018, 18: 1–9.
- [42] GUO J, ZHOU Y, ZHANG, B, et al. Distribution and evaluation of the fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the largest lake of southwest China[J]. *Science of the Total Environment*. 2019, 657: 87–95.
- [43] XU L, SHI Y, CAI Y. Occurrence and fate of volatile siloxanes in a municipal wastewater treatment plant of Beijing, China[J]. *Water Research*, 2013, 47(2): 715–724.
- [44] SHI Y, XU S, XU L, et al. Distribution, elimination, and rearrangement of cyclic volatile methylsiloxanes in oil-contaminated soil of the Shengli oilfield, China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(19): 11527–11533.
- [45] LEHMANN R G, MILLER J R, XU S, et al. Degradation of silicone polymer at different soil moistures[J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(9): 1260–1264.
- [46] CARPENTER J C, CELLA J A, DORN S B. Study of the degradation of polydimethylsiloxanes on soil[J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29(4): 864–868.
- [47] LIU N N, SHI Y L, LI W H, et al. Concentrations and distribution of synthetic musks and siloxanes in sewage sludge of wastewater treatment plants in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 476: 65–72.
- [48] ZHANG Z, QI H, REN N, et al. Survey of cyclic and linear siloxanes in sediment from the Songhua River and in sewage sludge from wastewater treatment plants, Northeastern China [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, 60(2): 204–211.
- [49] SANCHEZ-BRUNETE C, MIGUEL E, ALBERO B, et al. Determination of cyclic and linear siloxanes in soil samples by ultrasonic-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(45): 7024–7030.
- [50] GRIESSBACH E F, LEHMANN R G. Degradation of polydimethylsiloxane fluids in the environment: a review[J]. *Chemosphere*, 1999, 38(6): 1461–1468.
- [51] KIERKEGAARD A, BIGNERT A, MCLACHLAN M S. Cyclic volatile methylsiloxanes in fish from the Baltic Sea[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(5): 774–778.
- [52] XU L, SHI Y, WANG T, et al. Methyl siloxanes in environmental matrices around a siloxane production facility, and their distribution and elimination in plasma of exposed population[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(21): 11718–11726.
- [53] REDDY M B, DOBREV I D, PLOTZKE K P, et al. Physiological modeling of the dermal absorption of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) [C]//*Toxicological Sciences*, Oxford: Oxford Univ Press, 2003: 379–380.
- [54] REDDY M B, DOBREV I D, MCNETT D A, et al. Inhalation dosimetry modeling with decamethylcyclopentasiloxane in rats and humans[J]. *Toxicological Sciences*, 2008, 105(2): 275–285.
- [55] ANDERSEN M E, SARANGAPANI R, REITZ R H, et al. Physiological modeling reveals novel pharmacokinetic behavior for inhaled octamethylcyclotetrasiloxane in rats[J]. *Toxicological Sciences*, 2001, 60(2): 214–231.
- [56] FLASSBECK D, PFLEIDERER B, GRÜMPING R, et al. Determination of low molecular weight silicones in plasma and blood of women after exposure to silicone breast implants by GC/MS [J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(3): 606–611.
- [57] 封 棣, 张喜荣, 戚冬雷. 甲基硅氧烷对人体暴露途径的研究进展[J]. *环境化学*, 2018, 37(5): 1022–1036.