

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017082106

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.

FENG Di, ZHANG Xirong, QI Donglei. Human exposure pathways of methylsiloxanes: A review of recent studies[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(5): 1022-1036.

甲基硅氧烷对人体暴露途径的研究进展*

封 棣** 张喜荣 戚冬雷

(北京工商大学食品学院, 北京市食品添加剂工程技术研究中心, 食品质量与安全北京实验室, 北京, 100048)

摘 要 由于有机硅产品的大量生产和使用,使得其中的甲基硅氧烷,都已在大气、水体、土壤及淤泥、沼气、生物体等环境样本、个人护理产品、食品、硅橡胶制品、以及人体样本中被广泛检出并引起关注.尤其以最常见的、具有环境持久性、生物富集性、易挥发性和生殖毒性的挥发性甲基硅氧烷(VMS),以及高聚合度的聚二甲基硅氧烷(PDMS)为典型.本文概述了VMS和PDMS的定义、用途、毒性及法规标准,重点综述了近些年甲基硅氧烷在大气、个人护理产品、食品及经口接触的硅胶制品、医疗假体中的污染水平及其相应的对人体的呼吸暴露、皮肤接触暴露、经口暴露及体内植入暴露的研究进展.现有研究表明,甲基硅氧烷的最高暴露量从高到低依次是:医疗假体中其对人体组织的暴露、个人护理产品中其对人体皮肤的接触暴露(但皮肤渗透性低)、大气中其对人体呼吸暴露、以及食品及经口接触硅胶制品中其对人体经口暴露.此外,甲基硅氧烷的污染监控、多途径暴露的评估和健康风险评价还需要更深入地研究.

关键词 甲基硅氧烷, 挥发性甲基硅氧烷, 聚二甲基硅氧烷, 污染, 暴露.

Human exposure pathways of methylsiloxanes: A review of recent studies

FENG Di** ZHANG Xirong QI Donglei

(School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing Engineering and Technology Research Center of Food Additives, Beijing Laboratory for Food Quality and Safety, Beijing, 100048, China)

Abstract: Due to the mass production and use of organic silicone, methylsiloxanes pollution has attracted increasing attention. Methylsiloxanes have been widely detected in air, water, soil, silt, biogas, organism and other environmental samples, as well as in personal care products (PCPs), food, silicone rubber products and human tissue samples. Volatile methylsiloxanes (VMS) and polydimethylsiloxane (PDMS) are typical methylsiloxanes pollutants. The former is the most common pollutant with environmental persistence, bioaccumulation, volatility and reproductive toxicity; and the latter is with high degree of polymerization. The definitions, uses, toxicity and regulatory standards of VMS and PDMS were summarized in this paper. The paper focused on the pollution levels of methylsiloxanes in air, PCPs, food, oral contact silicone products and medical prostheses. The corresponding exposure pathways to the human body and skin, as well as oral exposure and *in vivo* implantation exposure were also reviewed. The existing studies have shown that, the order of the highest methylsiloxanes exposure level for different pathways from high to low is: human tissue exposure via medical prostheses, skin contact exposure via PCPs (with low skin permeability), respiratory exposure in air, and oral exposure via food/oral contact silicone products. In addition,

2017年8月21日收稿(Received: August 21, 2017).

* 国家自然科学基金(31301465)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (31301465).

** 通讯联系人, Tel: 010-68985378, E-mail: fengdi0618@126.com

Corresponding author, Tel: 010-68985378, E-mail: fengdi0618@126.com

the environmental contamination of methylsiloxanes, multi-pathway exposure assessment and health risk assessment also require further in-depth study.

Keywords: methylsiloxanes, VMS, PDMS, pollution, exposure.

有机硅化合物主要是指以含聚硅氧烷为主链的低聚或高聚物.从产品形态分类,可以分为硅油、硅橡胶、硅树脂和硅烷偶联剂,被广泛应用于机械、电子电力、建筑、纺织染整、纸制品、医药、食品及个人护理产品等众多工业生产领域.而甲基硅氧烷是这些有机硅产品的主要原料或中间体.中国是甲基硅氧烷最主要的生产和使用国之一,其甲基硅氧烷年产量约为 90 万吨^[1].

由于甲基硅氧烷的广泛应用、被检出及其毒性,使得近些年甲基硅氧烷的暴露成为多个领域尤其是环境领域中的研究热点.甲基硅氧烷在大气^[2-5]、水体^[6-10]、土壤及淤泥^[10-12]、沼气^[13-14]、生物^[15-17]等环境样品、个人护理产品(personal care products,PCPs)^[18-21]、硅橡胶制品^[22-25]以及人体样本^[26-30]中的污染及暴露已有大量的文献报道,从对这些文献的整理及总结可以得知,甲基硅氧烷对人体的暴露途径主要包括大气中甲基硅氧烷对人体的呼吸暴露,PCPs 中甲基硅氧烷的皮肤接触暴露、食品及食品接触硅胶制品中甲基硅氧烷对人体的经口摄入暴露,以及一些特殊的医用假体中甲基硅氧烷对人体的体内植入暴露.

本文对最常见的甲基硅氧烷,主要是挥发性甲基硅氧烷和高聚合度的聚二甲基硅氧烷的定义、用途及毒性进行了简要介绍,并重点对近年来甲基硅氧烷在大气、个人护理产品、食品及食品接触硅胶制品、医疗植入假体中的污染及对人体的暴露的研究进展进行了综述.

1 甲基硅氧烷

1.1 甲基硅氧烷的定义与结构

硅氧烷是一类含有“ $[R_2-Si-O]$ ”为主链结构的有机化合物,当硅原子上的 R 基全部被甲基取代,即为甲基硅氧烷.依据主链结构可将甲基硅氧烷分为线型甲基硅氧烷(linear methylsiloxane, LMS)和环型甲基硅氧烷(cyclic methylsiloxane, CMS)两大类,通常分别用 L_n 和 D_n 表示(n 为硅原子数),其结构通式见图 1^[31-32];甲基硅氧烷中的 Si—O 键除具有共价键性质外,还有一半的离子键性质,因而其键能大于一般有机化合物中的 C—C 键能和 C—O 键能,因而具有耐高温、高氧化、臭氧、紫外辐射与生理惰性等特点;甲基侧链中的 C—H 无极性,使得硅原子外围有很强的疏水性质,且因分子间作用力小,从而具有表面活性剂的作用;又 Si—O—Si 的键角较大,键长较长,使得硅氧烷链即使在较大温度范围内也可以多方向自由旋转^[33].

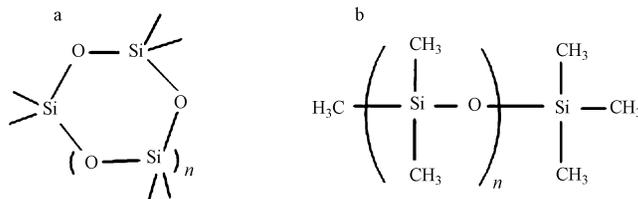


图 1 甲基硅氧烷的结构通式

a: 环型甲基硅氧烷,通常 $n \geq 1$, b: 线型甲基硅氧烷,通常 $n \geq 2$

Fig.1 General structural formula of methylsiloxanes

a: The cyclic siloxanes, generally $n \geq 1$, b: The linear siloxanes, generally $n \geq 2$

文献已报导的 LMS 有 L2—L16, CMS 有 D3—D25.目前研究最广的是低聚合度、低分子量的挥发性甲基硅氧烷(volatile methylsiloxane, VMS,通常分子质量小于 600^[34]),常见的 VMS 有 L2—L5 以及 D3—D6.聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)(线型)是最重要的有机聚硅氧烷,是有机硅产品的主要原料,也在环境和 PCPs 中被广泛检出,此外硅胶制品中检出了大量的高聚合度的环型 PDMS (D7-D22)单体.

1.2 VMS 和 PDMS 的用途

VMS 具有化学惰性,水溶性低,具有较高商业价值的是环状挥发性硅氧烷(CVMS),包括 D3、D4 和 D5。其中 D3 和 D4 被作为单体用来合成线型聚硅氧烷,如 D4 产量的 80% 用作生产 PDMS 的中间体^[35],而 D5 由于可与大部分的醇和其它化妆品溶剂有很好的相溶性,且无味、无刺激性、具有良好的延展性和涂抹性,被广泛用作个人护理产品的基础油,并且替代了四氯乙烯作为环保干洗溶剂。此外,VMS 还是 PDMS 的降解产物,如 PDMS 高温(350—400 ℃)下,降解产物组成为 D3(44%)、D4(24%)、D5(9%)、D6(10%)以及高环体(13%)^[36]。

线型 PDMS 具有耐高低温、耐老化、憎水、低毒可与生物体有很好的相容性等特点^[32],因此成为多数有机硅产品的生产原料,在 PCPs 配料、食品添加剂(消泡剂与被膜剂)、医疗器材、硅胶制品、制药材料等中被广泛应用。目前环境中广泛检出的 L5—L16 的主要来源即是 PCPs 中添加的硅油。不同用途的线型 PDMS 具有不同的黏度,日常所用的线型 PDMS 黏度主要是 350—1000 cS^[37]。线型 PDMS 作为日用化妆品的原料,常用的黏度为 100 cS 和 350 cS。美国化妆品盥洗用品及香味用品协会规定,线型 PDMS 在化妆品中的含量≤15%。中国与欧盟对 PDMS 在化妆品中的使用限量未作任何规定。此外,线型 PDMS 还可作为食品添加剂应用于食品工业中,其所用线型 PDMS 黏度通常为 350—1050 cS。

1.3 VMS 和 PDMS 的毒性及限量要求

由于 VMS 的广泛应用,且具有高的挥发性和脂溶性、环境持久性和生物富集性,因而其安全性备受关注。近代毒理学研究表明,VMS 对哺乳动物的多种生理过程有直接或间接的毒性作用。其中研究较多的 CVMS(D3—D6),具有内分泌干扰作用^[38-39],对免疫系统^[40]、肝脏系统^[40-41]、呼吸系统及神经系统均有不利影响,甚至提高慢性中毒及增加致癌几率^[40,42]。研究人员认为 D5 在食物链中具有生物富集性和生物放大性^[43-44],其营养级放大因子(trophic magnification factor, TMF)大于 1。欧盟将 D4 定义为第 3 类对生殖有毒的物质,丹麦环保局将 D4 作为生育能力受损的首要的毒性成分。美国环保署(EPA)将 D4、D5 和 D6 定义为“高产量化学品”,并且将其列入斯德哥尔摩持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)公约审议清单^[45]。2009 年《加拿大政府公报》又先后将 10 个有机硅化合物列为“有生物积累性、对非人类生物有毒”的化学物质,其中包括 L3 和 L4^[5]。2016 年 3 月,欧盟社会经济分析委员会(SEAC)召开全体会议,做出了限制 D4 和 D5 投放的决定。欧盟与加拿大一致将 VMS 列为优先污染物,但目前尚无 VMS 在具体产品中的法规及限量要求。

任东升等对 PDMS(硅油)的安全性评估进行了综述^[37]。动物学研究未发现 PDMS 明显的亚慢性及慢性毒性、致癌性、遗传毒性及生殖发育毒性。现有研究结果认为 PDMS 基本不被人的皮肤与胃肠所吸收,它用于化妆品是安全的。根据《中国食品添加剂使用卫生标准》(GB2760—2014)^[46]规定,PDMS 可作为消泡剂、被膜剂等添加到植物油脂、果蔬、豆肉制品以及饮品中,最大允许使用量为 0.1—0.3 g·kg⁻¹: 发酵工艺及焦糖工艺为 0.1 g·kg⁻¹,啤酒、肉制品工艺为 0.2 g·kg⁻¹,豆制品工艺为 0.3 g·kg⁻¹。个别用途标准较高:经表面处理的鲜水果与蔬菜为 0.0009 g·kg⁻¹,果汁、浓缩果汁粉、饮料、速溶食品、果酱、调味品为 0.05 g·kg⁻¹。由于 PDMS 里一些低分子量硅氧烷会被肠胃少量吸收,且 PDMS 对眼部有刺激作用(由局部刺激眼睛导致,而并非吞服所致)^[37],在 2009 年第 69 届食品添加剂联合专家委员会(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)会议上,它的暂行每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)由 0—1.5 mg·kg⁻¹·d⁻¹降至 0—0.8 mg·kg⁻¹·d⁻¹^[47]。此外,杨尚源等^[48]对二甲基硅油的环境行为与生态效应的研究进展进行了综述,尽管大部分研究者的研究结果都表明 PDMS 对环境不存在显著的生态效应,但是欧洲化学品生态毒理学和毒理学中心(ECETOC)依然认定 PDMS 具有一定的环境持久性,且对环境存在一定的潜在威胁^[49]。

2 甲基硅氧烷对人体的暴露途径

近二十年来,甲基硅氧烷在大气^[2-5]、水体^[6-10]、土壤及底泥^[10-12]、沼气^[13-14]等环境样品、多种生物^[15-17]、PCPs^[18-21]、硅橡胶制品^[22-25]、人体样本^[26-30]中的暴露已被大量文献报道。其中,尽管水体(天然水体、污水处理厂进出水)中检出甲基硅氧烷,如 Sanchís 等^[12]报道了加泰罗尼亚地区的地表水中 ΣVMS(D3—D5, L3—L5)含量为 177.3—1531 ng·L⁻¹,污水处理厂进水口和出水口 ΣVMS 的含量分别

为:1.46—25.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.06—3.8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.Horii 等^[6]对日本东京海湾的地表水进行收集,采用 P&T 方法对地表水中的 7 种 VMS(D3—D6, L3—L5)的含量进行测定,研究表明,河水中 Σ VMS 的浓度范围: $<\text{MDL}$ (方法检出限)—1700 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$;污水处理厂出水口中 Σ VMS 的浓度范围为:99—2500 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,东京海湾流域被污染的主要原因是污水处理厂中 VMS 的直接排放.但尚未有有关生活用水或饮用水中甲基硅氧烷对人体暴露的文献报道,因而环境样品中与人体暴露相关的主要是大气中甲基硅氧烷.除了大气中甲基硅氧烷对人体的呼吸暴露之外,还有 PCPs 中甲基硅氧烷的皮肤接触暴露、食品及与口接触硅胶制品中甲基硅氧烷对人体的经口摄入暴露,以及一些特殊的医用假体中甲基硅氧烷对人体的体内植入暴露.

2.1 大气中甲基硅氧烷的污染及对人体的呼吸暴露

我国的研究人员周川琪等^[34]、张松林等^[50]已经对环型挥发性硅氧烷 CVMS(Cycle VMS)的环境分布及行为归趋等进行了详尽深入的阐述.下面主要对 2010—2017 年内甲基硅氧烷在大气中暴露的研究进展进行综述.

2.1.1 大气中甲基硅氧烷的污染

目前,各国研究人员重点关注的仍是 VMS(L3—L5, D3—D6),尤其是 CVMS,研究表明, CVMS 的浓度高于 LVMS(Line VMS).此外,值得关注的是,近年来,除了 VMS,高分子量的线型甲基硅氧烷(L4—L16),越来越多地在全球多种环境样品中被检出.通常大气中甲基硅氧烷的浓度:室内 $>$ 城区 $>$ 郊区,但也与工业化生产与人口密集度相关.如在人群活动范围少的地方,甲基硅氧烷的含量较少;室内空气以及工厂内,甲基硅氧烷的含量较多.甲基硅氧烷在大气环境与室内灰尘样品中的暴露如表 1 所示.

Gallego 等^[3]报道了西班牙加泰罗尼亚地区(10 个城市)内的大气中 VMS(L2—L3 和 D3—D6)的分布情况,结果表明, CVMS 的浓度比 LVMS 高 3 个数量级,并且发现人口密度与室外空气中 D5 和 D6 的含量有较好的相关性. Tran 等^[4]采集美国城市(Albany, New York)区域的 60 个室内空气样品,在所有的大气样品中均检出了 D3—D6,其中 D5 是含量最高的环型甲基硅氧烷物质, L7、L8 和 L9 是大气颗粒样品中含量较多的物质.即使在北极圈的大气中也检出了 D3—D6, D5 的最高浓度为 3.86 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[56]. Tran 等^[2]收集 12 个国家室内灰尘样品,并检测其 Σ VMS(D3—D7, L4—L14)的含量,结果表明,总的甲基硅氧烷浓度范围为 68.3—2970 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,室内总硅氧烷量比办公室以及实验室地区高,充分证明,个人护理产品及家居用品是室内硅氧烷的主要来源.

2.1.2 大气中甲基硅氧烷对人体的呼吸暴露

Tran 等^[2]对 12 个国家的室内灰尘中总的甲基硅氧烷(total siloxanes, TSi)进行暴露呼吸评估,结果表明,对于婴幼儿(1—6 岁)和成年人(≥ 19 岁)的暴露量分别为 0.27—11.9 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 、0.06—2.48 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$.婴幼儿是吸入暴露量最高人群,而且,随着年龄的增长,通过室内空气的吸食暴露量逐渐减少. Tran 等^[4]对美国纽约和奥尔巴尼室内空气进行的吸入暴露评估中,对婴儿(<1 岁)、儿童(1—3 岁)、小孩(3—11 岁)、青少年(11—18 岁)和成年人(>18 岁)进行分组,14 种甲基硅氧烷(D3—D7, L3—L11)的暴露总量(中位数)分别为 3.18、1.59、0.76、0.34、0.27 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. Xu 等^[60]对家居环境中的甲基硅氧烷进行吸入暴露分析(家居中 Σ CMS 的浓度取值为 5.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),得出甲基硅氧烷对婴幼儿的暴露量为 293.6—371.9 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$,并通过比较认为,吸入暴露比婴幼儿硅胶用品中甲基硅氧烷的入口暴露高出 1—2 个数量级.

在一些特定的工厂环境中,甲基硅氧烷在大气及人体样本中被检出,并且甲基硅氧烷在人体样本中的浓度与其在大气中的浓度有相关性. Xu 等^[30]报道了中国地区中 3 个工厂(建筑工厂、汽车工厂、纺织工厂)和正常环境中,甲基硅氧烷(D4—D6 和 L5—L16)在人体血浆中的富集情况,结果表明,工厂中工人血浆中 D4—D6 及 L5—L16 的含量范围为 1.00—252 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$,其硅氧烷总含量是当地居民的 2—5 倍,且 LMS 更易于在脂肪丰富的地方囤积. Xu 等还证实人体血浆的甲基硅氧烷的浓度和每日人体暴露量有很好的相关性($R^2 \geq 0.9$),但是与暴露时间基本无关,这与常规的有机污染物随着时间积累而暴露量逐渐增加不同^[61].由于甲基硅氧烷水溶性和血液/空气分配系数低,脂溶性好等特点,很可能使这种物质进入人体后在短时间内便可以达到平衡状态.有研究学者已经证实 D4、D5 在进入人体后,大约有 10%左右的剂量进入体内循环^[61-64],又因甲基硅氧烷有高的 $\lg K_{ow}$ 值,其极易从血浆中转移至人体组织.

表 1 甲基硅氧烷在大气环境 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 与室内灰尘 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 样品中的浓度
Table 1 Concentrations of methylsiloxanes in air ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and indoor dust ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) samples

采样条件 Sampling Location	年份 Time	样品类型 Type	CMS																参考文献 References				
			Cycle methylsiloxanes																				
			D3	D4	D5	D6	D7	D12	D13	D14	D15	D16	D17	D18	D19	D20	D21						
瑞典	2011	城区空气	0.4–2.4	1.8–8.0	5.6–28	0.5–2.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[51]
瑞士	2011	城区空气	—	<14– <106	99–650	10–79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[52]
芝加哥	2011	室内/外空气	—	5.1–500	10– 1.1×10 ³	nd–50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[53]
意大利	2011	室内空气	nd– 3.5×10 ⁵	nd– 7.3×10 ⁴	nd– 7.3×10 ⁵	nd– 1.8×10 ⁵	nd– 1.3×10 ⁴	nd– 5.4×10 ³	nd– 8.5×10 ³	nd– 9.8×10 ³	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[54]
英国	2011	室内空气	1.3– 3.5×10 ⁵	2.3×10 ³ – 2.7×10 ⁵	2.4×10 ³ – 4.4×10 ⁵	40– 7.9×10 ⁴	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[54]
西班牙	2011	室内/外空气	2–544	67– 3.2×10 ³	357– 3.0×10 ⁵	41– 8.9×10 ⁴	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[55]
北极圈	2011	夏/冬季空气	nd–3.0	nd–2.1	0.2–3.9	0.1–0.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[56]
加拿大	2010–2011	郊区空气	0.5–4.7	2.8–77	15–247	1.9–22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[57]
加拿大	2012	郊区空气	—	4.7–91	22–355	1.6–17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[58]
中国	2012	工厂灰尘	—	50– 1.4×10 ⁶	700– 4.4×10 ⁶	80– 2.4×10 ⁶	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[30]
12个国家*	2010–2014	室内灰尘	nd–145	nd– 1.3×10 ³	nd– 2.4×10 ⁴	nd– 3.4×10 ³	nd–108	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[2]
美国	2014	室内空气	3.5–69	3.6–722	13– 3.7×10 ³	4.1–885	nd–157	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[4]
加泰罗尼亚	2013–2015	城区空气	39– 1.4×10 ³	9.0–676	58– 1.5×10 ⁴	16–449	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[3]
越南	2016–2017	室内空气	nd–44	nd–662	nd–675	nd–579	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[59]

注: 12个国家*: 希腊、科威特、韩国、日本、美国、中国、罗马尼亚、哥伦比亚、越南、沙特阿拉伯、印度、巴基斯坦; “nd”: 未检测到该物质; “—”: 未对该物质进行测定。

Notes: The twelve countries*: Greece, Kuwait, South Korea, Japan, the USA, China, Romania, Colombia, Vietnam, Saudi Arabia, India and Pakistan. “nd”: The substance was not detected; “—”: The compound was not analyzed.

此外,PM₁₀(particulate matters,可吸入颗粒物,通常是指粒径在 2.5 μm 至 10 μm 之间的颗粒物)可增加 LMS 的吸入量,如果在工作中戴上防尘口罩,可将 CMS 的吸入量减少 30%,LMS 减少 74%^[30].因此,为减少甲基硅氧烷的吸入,一般家居室内及工厂环境内要注意适时通风,在甲基硅氧烷高浓度的工厂中可以通过一些防护措施来减少工人对甲基硅氧烷的吸入,如佩戴防尘口罩,必要时,需配置过滤性口罩和护目镜^[30,61].

2.2 PCPs 中甲基硅氧烷的污染与皮肤接触暴露

由于甲基硅氧烷较低的表面张力、较高的稳定性以及良好的润滑性,已经被广泛应用于 PCPs 中,许多产品中会直接添加高浓度的 CMS(如 D5)以及二甲硅油(线型 PDMS),这些硅氧烷对人体的暴露途径主要为皮肤接触.

2.2.1 PCPs 中甲基硅氧烷的污染

甲基硅氧烷在 PCPs 中具有高检出率和高含量的特点,其中 CVMS 的浓度高于 LVMS,且高分子量的 LMS(也即 PDMS)被广泛检出.PCPs 根据其作用及停留时间长短可以分为涂抹式(化妆品、面霜、乳液等)和冲洗式(洗面乳、洗发水、沐浴液等).在日常使用过程中,与冲洗式的 PCPs 相比,涂抹式的 PCPs 每日使用且停留时间长,其中的甲基硅氧烷与人体皮肤接触会有更高的暴露机率,而研究结果表明,较冲洗式 PCPs(洗护产品、口腔护理产品和香皂等)而言,涂抹式 PCPs(护肤产品、彩妆、香水等)中的甲基硅氧烷含量更高,因而涂抹式 PCPs 中的甲基硅氧烷有更高的暴露量.甲基硅氧烷在 PCPs 中的浓度如表 2 所示.

Wang 等^[19]采集了加拿大 7 个省中的 252 个包括化妆品与个人护理产品在内的样本(香水、护发素、止汗剂、除臭剂、指甲油、洗面乳、儿童洗发膏、儿童润肤乳、儿童面霜、婴儿护臀膏等),D3、D4、D5 和 D6 的含量分别 0.8%、4.8%、14.3%、9.1%,D5 含量最高,其在止汗剂中高达 680 mg·g⁻¹ ww(wet weight,湿重),婴儿护臀膏中高达 150 mg·g⁻¹.Lu 等^[18]对中国上海地区中 158 个个人护理产品(牙膏、护发素、沐浴乳、香皂、爽肤水、指甲油等)中甲基硅氧烷(D4—D7 和 L4—L14)进行了分析,硅氧烷的检出率为 88%,总硅氧烷的最高含量出现在化妆品中,为 417 mg·g⁻¹,低分子量 LMS 在肥皂中含量最高(L4—L8:0.93—18.6 mg·g⁻¹),高分子量 LMS 在化妆品中含量最高(L9—L14:0.63—22.8 mg·g⁻¹).Capela 等^[21]对葡萄牙波尔图地区内的 126 种知名个人护理品牌产品(润肤霜、洗发露、除臭剂、香皂、须后水、牙膏等)进行分析,结果表明,VMS 的检出率为 96%,浓度为 0.003—1203 μg·g⁻¹,洗发露中含有高浓度的 CVMS,其中 D3 浓度高达 1203 μg·g⁻¹,且须后水中含有高浓度的 LMS,其中 L5 浓度最高至 7.85 μg·g⁻¹.Dudzina 等^[20]收集了欧洲市场中包括化妆品以及护理产品在内的 51 种产品,并将产品分为除臭剂、化妆品、头发护理和防晒 4 大类产品,测定其样品中 3 种 CVMS 的含量,结果表明,在 3 种 CVMS(D4、D5、D6)中 D5 含量最高.Montemayor 等^[66]采集止汗剂、皮肤护理产品、头发护理产品涂抹于受试者相应部位,然后收集止汗剂和皮肤护理产品接触部位的衣物及 3 种 PCPs 的清洗废液进行 D5 含量分析,结果表明,止汗剂与皮肤护理产品的部位衣物吸附量可忽略不计,其直接向大气中排放是 D5 的主要损失途径;头发护理产品在沐浴洗涤过程中,大约有 40%的 D5 被冲洗掉,还有一小部分的 D5 挥发至周围环境中.

2.2.2 PCPs 中甲基硅氧烷的皮肤接触暴露

尽管 CVMS 有较高的检出和污染水平,但研究表明,D4 和 D5 的皮肤渗透性较低,此外,有关 LMS 的经皮实验研究尚缺乏.Reddy 等^[67]向受试者的腋下区域喷拭含有高浓度的 D4、D5 止汗剂,生理药物动力学(physiologically-based pharmacokinetic, PBPK)模型结果显示,男性和女性对 D4 的皮肤吸入量分别为 0.12%和 0.30%;D5 均为 0.05%.Jovanovic^[68]做了人体和大鼠的¹⁴C-D4 和¹⁴C-D5 经皮吸收,人体在使用止汗剂 24 h 后,约 90%的 D4 和 D5 蒸发掉,只有少量的 D4 和 D5(0.5%,0.04%)被皮肤吸收,而大鼠在经过 24 h 的皮肤暴露之后,有<1.0%的 D4 和 0.2%的 D5 被皮肤吸收,其中 60%的 D4 和 30%的 D5 到达体液内部.而且,随着时间的推移,皮肤的吸入量逐渐减少且 D4、D5 会扩散回皮肤表面,继而蒸发出体外.Zareba 等^[69]利用人体皮肤移植的无毛鼠,在半闭塞作用下 D4 的吸收平均量为 1.09%.之所以 D4 和 D5 有低的皮肤渗透性,是因为 D4 和 D5 有很高的挥发性(涂抹后直接从皮肤表面挥发,或者被吸收之后扩散回皮肤表面继而蒸发).然而,对不同基质的护理产品也有不同的研究结果.如 Wang^[19]在初步的测试实验中发现,在皮肤表面空气流速为 0.4 m·s⁻¹条件下,皮肤暴露在含有 50% D5 的液体乳胶式止汗剂,6 h 后 D5 的残留量为 60%,因而认为,D5 易挥发性并不是导致 D5 低的吸收速率主要因素.

表 2 甲基硅氧烷在 PCPs 中的浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Table 2 Concentrations of methylsiloxanes in PCPs ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

采样条件 Sampling		CMS(Cycle methylsiloxanes)										LMS(Line methylsiloxanes)				参考文献 References
采样地区 Location	采样时间 Time	D3	D4	D5	D6	D7	L2	L3	L4	L5	L4—L14					
口腔护理产品(oral care products)																
中国	2009	—	—	—	—	<0.01—0.2	—	—	—	—	< LOQ—0.4				[18]	
欧洲	2011	—	<0.7	<0.7	<0.7	—	—	—	—	—	—				[20]	
葡萄牙	2014	nd—0.6	0.01—0.3	nd—0.3	nd—0.3	—	nd—<LOQ	nd	nd	nd	—				[21]	
头发护理产品(hair care products)																
日本	2006	—	<0.4—82	<0.4— 2.6×10^4	<0.3—162	<0.4—47	—	—	—	—	<0.06—6.3				[65]	
加拿大	2007—2008	—	10—70	20— 1.7×10^3	10	—	—	—	—	—	—				[19]	
中国	2009	—	<0.02—73	<0.01— 1.1×10^3	<0.02—66	<0.01—47	—	—	—	—	< LOQ—328				[18]	
欧洲	2011	—	<0.7—110	13— 1.0×10^5	20— 6.3×10^4	—	—	—	—	—	—				[20]	
葡萄牙	2014	nd— 1.3×10^3	0.6—267	1.0—49	0.7—62	—	nd—0.8	nd—0.4	nd—1.3	nd—1.3	—				[21]	
洗护用品(washing products)																
中国	2009	—	<0.02—0.5	<0.01—3.0	<0.02—1.5	<0.01—0.06	—	—	—	—	< LOQ—12				[18]	
日本	2006	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.06—7.6				[65]	
葡萄牙	2014	nd—310	nd—93	nd—210	nd—100	—	nd—0.2	nd—0.8	nd—1.2	nd—7.9	—				[21]	
护肤产品(skin care products)																
日本	2006	—	<0.4—66	<0.4— 4.7×10^4	<0.3— 6.5×10^3	<0.4—70	—	—	—	—	0.06— 7.3×10^4				[65]	
加拿大	2007—2008	—	180— 3×10^3	20— 6.8×10^5	90— 1.2×10^3	—	—	—	—	—	—				[19]	
中国	2009	—	<0.02—24	<0.01—344	<0.02—154	<0.01—34	—	—	—	—	< LOQ— 1.6×10^4				[18]	
欧洲	2011	—	<0.7— 1.9×10^3	<0.7— 2.9×10^5	<0.7— 7.1×10^4	—	—	—	—	—	—				[20]	
葡萄牙	2014	nd—30	nd—105	nd—754	nd—594	—	nd—0.2	nd—0.04	nd—0.2	nd—1.1	—				[21]	

续表2

采样条件 Sampling		CMS(Cycle methylsiloxanes)							LMS(Linear methylsiloxanes)							参考文献 References
采样地区 Location	采样时间 Time	D3	D4	D5	D6	D7	L2	L3	L4	L5	L4—L14					
彩妆产品(make-up products)																
日本	2006	—	<0.4—272	1.3— 8.2×10 ⁴	0.3— 4.3×10 ⁴	<0.4—298	—	—	—	—	<0.06— 2.3×10 ³			[65]		
加拿大	2007—2008	—	90— 1.1×10 ⁴	570— 3.5×10 ³	50—6.3	—	—	—	—	—	—			[19]		
中国	2009	—	<0.02—32	<0.01—65	<0.02—367	<0.01—79	—	—	—	—	< LOQ— 5.3×10 ⁴			[18]		
欧洲	2011	—	<0.7—190	2.1×10 ⁴ — 2.1×10 ⁵	2.4×10 ⁴ — 1.5×10 ⁵	—	—	—	—	—	—			[20]		
婴幼儿护理产品(baby care products)																
加拿大	2007—2008	450	100—520	130— 1.5×10 ⁵	80— 1.0×10 ⁵	—	—	—	—	—	—			[19]		
欧洲	2011	—	<0.7—15	<2.3×10 ³ — 2.8×10 ⁴	<LOQ— 2.9×10 ³	—	—	—	—	—	—			[20]		
葡萄牙	2014	nd—44	nd—20	nd—7.8	nd—11	—	nd—0.18	nd—0.4	nd—0.2	nd—0.9	—			[21]		
香水(perfume)																
加拿大	2007—2008	120	1.1×10 ³	5.1	1.2×10 ⁴	—	—	—	—	—	—			[19]		
肥皂(soap)																
中国	2009	—	<0.02—5.9	<0.01—232	<0.02—253	<0.01—4.4	—	—	—	—	3.0—2.4×10 ³			[18]		
葡萄牙	2014	nd—22	nd—2.4	nd—9.2	nd—11	—	nd—<LOQ	nd	nd	nd—0.1	—			[21]		

注:“nd”; 没有检测到该物质;“—”; 未对该物质进行分析;“LOQ”; 定量限。

Notes: “nd”; The compound was not detected; “—”; The compound was not analyzed; “LOQ”; Limit of quantification.

Lu 等^[18]对 8 种个人护理产品中 Σ MS (D4—D7, L4—L14) 进行皮肤暴露评估, 结果表明, 皮肤暴露量 Σ MS 在洗发露、护发素、沐浴乳、洗面奶、香皂、润肤乳、面霜及粉底液中分别为: 500、754、0.30、2.08、573、206、400、1250 $\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$, 由此得出, 中国女性的皮肤暴露量为 $4.51\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$, 其中占比例最高的为粉底液. Wang 等^[19]对含高浓度 VMS 润肤乳和止汗剂进行了 D4 和 D5 皮肤暴露评估, 发现, 润肤乳中 D4 和 D5 的暴露量分别为 $95\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $306\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$, 止汗剂分别为 $2.6\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $594\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$.

Dudzina 等^[20]对 PCPs 中 D4 和 D5 的皮肤暴露量分别为 $10.8\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $1224\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$. 经皮吸收速率随着环型硅氧烷分子量和亲脂性的增加而降低. 尽管甲基硅氧烷的经皮吸收速率 (permeability coefficients, K_p) 低, 但是由于这类化合物因较大的辛醇-水分配系数 (octanol-water partition coefficient, K_{ow}) 而使得其具有高的亲脂性. 在连续不断的 PCPs 的涂抹下, 高脂肪含量的皮肤可能会成为亲脂化合物 (硅氧烷) 的储存库, 但是硅氧烷从皮肤释放至更为亲水性的血液中可能需要很长一段时间. 为了研究 PCPs 中的甲基硅氧烷与人体皮肤直接接触后的影响, Hanssen 等^[26]检测了孕妇和绝经妇女的血浆中的 CVMS, 其中 D4 的最高浓度为 $12.7\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 他们认为检测对象血浆中 D4 的浓度与总的身体乳的使用量没有显著相关性. 但目前关于涂抹式 PCPs 中甲基硅氧烷在人体生物样本内的暴露水平和健康风险评估的研究报道较少, 还需要深入研究. 除了对人体的暴露之外, PCPs 中甲基硅氧烷是环境中甲基硅氧烷的重要来源. 由于其具有高挥发性, 疏水疏油, 部分在水中水解, 促进了乳化, 大部分挥发到大气中, 剩余的进入生活废水, 从而排放到污水处理厂中.

2.3 甲基硅氧烷的经口摄入暴露

2.3.1 食品中甲基硅氧烷的污染和经口暴露

(1) VMS 在水产品中的污染和经口暴露

目前对食品中 VMS 的检出仅限于水产品中, 如鲑鱼、虹鳟鱼、鲈鱼、金枪鱼、蛤蜊、螺、蟹等. 其体内的 VMS 主要来源于水质及其食物中的 VMS 的迁移和富集. 甲基硅氧烷在水产品中的浓度见表 3.

由鲑鱼制作的罐头是瑞典的传统美食, 同时鲑鱼也是上世纪 70 和 80 年代瑞典海洋监测程序中用于进行 PCB 和 DDT 污染初步评估的物种^[71]. Kierkegaard 等^[71]收集了瑞典海域内的 12 个采样点的鲑鱼样品进行 D4、D5 和 D6 的分析, 结果发现, D4、D5 和 D6 在鲑鱼肉中的浓度分别为 10、200、40 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂重). Sanchís 等^[73]在西班牙市场上 40 种可食用海产鱼和淡水鱼中检出了 8 种 VMS (D3—D6 及 L3—L6), 其含量为 pg 和 ng 级别, 结果还表明, 水产养殖鱼中的硅氧烷含量要比野生鱼高, 且鱼肉的脂肪含量与其中甲基硅氧烷含量有显著的正相关性. McGoldrick 等^[72]收集了加拿大当地 16 个水体中虹鳟鱼和玻璃梭鲈鱼, 对样本中的 5 种甲基硅氧烷 (D3—D6 和 L5) 进行测定, 结果表明, CVMS 的含量和检出率均较高, 在总计 87 个样本中, 有 28% 的样本高于 D3 检出限 ($0.67\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$); D4、D5、D6 在样本中全部检出.

此外, Sanchís^[73]等假设鱼未被烹饪, 或是在烹调过程中甲基硅氧烷的损失量是可忽略的, 得出甲基硅氧烷的每日的 Σ VMS (D3—D6, L3—L4) 摄入量为 $40\text{—}110\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, 并且, 摄入 Σ VMS 的最高值出现在女性中; 还认为由于甲基硅氧烷易挥发, 日常甲基硅氧烷的食入量很可能会比上述计算量低 1 个数量级, 由于目前尚未有甲基硅氧烷的日常限量要求, 因而, 这类化合物的风险指数不能够被评测. 总之, 鱼肉中的甲基硅氧烷的食入不会造成急性危害, 但长期食入对人体的影响还需进一步研究.

(2) PDMS 在食品中的检出

PDMS 作为消泡剂和被膜剂等食品添加剂可被应用于食品工业. 2016 年我国颁布了 GB 5009.254—2016, 标准规定了动植物油脂中 PDMS 的测定方法^[74]. 乐粉鹏等^[75]在我国 7 种食品油脂 (大豆油, 花生油, 玉米油等) 中检出 PDMS 含量为 $< 0.05\text{—}8.53\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 汪雨等^[76]在 6 个品牌植物油中检出 PDMS 含量为 $6.04\text{—}19.75\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 吴惠勤等^[77]分析了不同品牌炸鸡翅及外观有明显光泽的水果, 结果发现炸鸡翅样品均含有 PDMS, 含量在 $23\text{—}42\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 部分水果表皮上的 PDMS 含量在 $38\text{—}47\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间. 高峰等^[78]对 12 种市售动物肌肉、裹粉、蔬菜、水果样品中的 PDMS 含量进行检测, 测定结果均小于国家限量标准, 符合卫生规范的要求. 但尚缺乏大批量食品样品中 PDMS 的暴露数据.

2.3.2 硅胶制品中甲基硅氧烷的污染及经口摄入暴露

硅胶被广泛用于生产食品及口部接触的儿童用具 (喂食及安抚奶嘴、牙胶、围嘴、儿童玩具等)、食品接触材料 (模具、厨具、餐具、垫片、密封圈、吸管、手套等). 封棣等^[22-24]对中国市售的 30 种婴儿喂食奶

嘴、72 种食品接触材料(模具、厨具、餐具等)以及 12 种热塑性弹性体制品(婴儿喂食勺和奶嘴)中的非目标潜在迁移物进行了定性和筛选分析,其中甲基硅氧烷检出率最高、含量最高,需要重点关注。Xu 等^[52]在中国市售的 4 大类 190 个儿童接触硅橡胶用具中检出甲基硅氧烷(D4—D6, L5—L16),检出率为 46%—89%,而总硅氧烷的暴露量分别为硬质玩具 $< LOQ - 0.005 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 安抚奶嘴 $0.084 - 22.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 牙胶 $0.020 - 20.6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 软质奶嘴 $0.005 - 2.81 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; 研究人员还根据年龄将婴幼儿分为 4 组进行暴露分析,分别为 3—6 个月、6—12 个月、12—24 个月和 24—36 个月,结果显示,安抚奶嘴的 ΣCMS 和 ΣLMS 经口暴露量分别为: $6.87 - 18.05 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $7.89 - 20.74 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 牙胶套和软质玩具的 ΣCMS 和 ΣLMS 经口暴露量分别为: $0.44 - 2.29 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $0.41 - 2.12 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。此外,通过甲基硅氧烷对儿童不同途径的暴露评估,认为与大气中甲基硅氧烷的吸入暴露相比,儿童接触硅橡胶用具的入口接触不是主要的暴露途径。

此外,由于涉及到食品安全问题,研究人员还进行了食品接触硅胶制品中的甲基硅氧烷在食品模拟物及真实食品中的迁移研究。Zhang 等^[25]测定了硅橡胶产品(奶嘴、模具)中低分子量硅氧烷(D4—D6 和 L3—L5)的含量以及迁移研究。结果发现,奶嘴中不含有 LMS,3 种 CVMS 的含量在 $0.5 - 269 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间;烘焙模具含有除 L3 之外的 5 种硅氧烷,其含量范围为 $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (L4)— $7030 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (D6)。由于硅氧烷含量较高,研究人员还进一步进行了食品及食品模拟液的迁移实验。以牛奶以及婴幼儿配方奶粉作为食品基质在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 6 h 条件下进行研究,未发现硅氧烷迁移至食品;50% 的乙醇和 90% 的乙醇分别用来模拟牛奶及油脂丰富的食物,结果表明,在 50% 的乙醇模拟液中,在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 24 h 情况下,仅有少量的 D4、D5、D6 被检出,当迁移至 72 h 时, D4、D5、D6 的浓度分别为 $42 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $16 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $24 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$;然而在 90% 的乙醇模拟液中,当迁移 2 h 时,就可以检测出 D5 和 D6。

麻景龙等^[79]利用 3 种食品模拟液(水、4%乙酸、正己烷)对硅橡胶蒸篋实际使用情况进行模拟迁移,结果表明,在 4 h 后,硅胶中分子量低的硅氧烷全部迁移至正己烷模拟液,水与 4%乙酸中则无有机小分子的检出。Meuwly 等^[80]对硅橡胶模具中甲基硅氧烷进行真实食品(如:披萨饼、高脂肪蛋糕)迁移,发现迁移出的硅氧烷有环型 PDMS(D6—D20)和线型 PDMS(L6—L16),由于分子量大于 1000 时不能够被肠道吸收^[81],以分子量 1000 为界限,各个样品迁移出的硅氧烷(分子量 ≤ 1000)含量为 19.8%—90.9%。烘焙模具在 $175 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 40 min 的条件下,迁移至 26.6% 的高脂肪蛋糕的硅氧烷含量是 $1.39 - 37.80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

上述研究结果说明,硅胶材料在水和酸性模拟液中的迁移较少,在油性环境会有更高的迁移风险和安全隐患。目前尚未有硅胶制品中甲基硅氧烷的迁移限量的要求,并且硅胶制品中甲基硅氧烷的经口暴露和风险评价还需进一步研究。

2.4 医疗假体中甲基硅氧烷对人体的体内植入暴露

早年人们认为硅氧烷具有生理惰性,安全可靠,可以植入人体作生物医用材料,且市场上有各种医用导管、胃液消泡剂、防粘连用硅油、人工晶状体、乳房假体、整容假体等有机硅制品供临床应用。但上世纪 90 年代初,美国曾发生过因植入有机硅材料制作的乳房假体导致众多妇女出现免疫力受影响的事件,这是首例有机硅产品可能影响人体健康的事件^[82]。早在 1997 年, Lykissa 等^[83]在硅胶乳房假体中检出了甲基硅氧烷,而后 Flassbeck 等^[27]研究发现甲基硅氧烷可以从假体进入人体组织和血液,且在植入硅胶乳房假体人员的肌肉、脂肪和乳房组织中检出 D4—D6,含量为 $10 - 1400 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,血浆中检出 D3、D4 含量为 $6 - 12 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $14 - 50 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$,血液中 D3、D4 的含量 $20 - 28 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $79 - 92 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$,而未植入组样本中未检测出 CVMS^[84]。

此外, Lugowski 等^[28]分别收集植入了硅胶假体和对照组女性的血液、母乳、尿液和乳房组织,采用石墨炉原子吸收方法对样品中 Si 含量进行分析测定。结果表明,实验组女性血液 Si 含量是对照组女性血液的 1.6 倍;尿液中 Si 含量在两组中无明显差异,约为 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;实验组和对照组的母乳中 Si 含量分别为: $17 - 135 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10 - 171 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;在植入硅胶假体的女性乳房组织中, Si 含量高达 $212048 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[28]。Beretta 等^[85]对医疗硅胶假体的提取溶剂进行分析,结果在提取物中发现 D5—D26,且它们的保留时间差 $\Delta\text{RT} = 2 \text{ min}$;除此外,在 $\text{RT} = 54.5 \text{ min}$ 处,有胆固醇物质的检出,且不同的乳房假体位置,胆固醇的峰值强度是不同的,由此说明,植入人体的硅胶可以吸收周围的脂溶性化合物^[85]。因此,较其它几种暴露途径来说,医疗假体中甲基硅氧烷对人体局部组织的高浓度暴露对人们健康风险影响最大。

表 3 甲基硅氧烷在水产品中的浓度 (ng·g⁻¹)
Table 3 Concentrations of methylsiloxanes in aquatic products (ng·g⁻¹)

采样地区 Sampling	采样时间 Time	样品类型 Type	CVMS										LVMS				浓度 Concentration	参考文献 References											
			D3	D4	D5	D6	D7	L3	L4	L5	L6	...	L9	L10	L11														
波罗的海	2007—2008	鲱鱼	—	<0.6— <1.0×10 ³	15— <1.1×10 ³	<0.3— <405	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[70]	
瑞典湖泊	2007—2008	北极蛙	—	<0.1—20	0.7—1.6	0.7—6.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[71]	
加拿大 16 个水体	2009—2010	淡水鱼 ¹	—	37—53	30—48	17—25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[72]	
挪威米约萨湖	2010	野生鱼 ²	—	<0.6—4.5	6.4—230	<0.5—7.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[43]	
美国人工养殖场	2011	虹鳟鱼	—	0.3—8.1	0.6—4.5	0.2—2.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[16]	
中国大连海湾	2013	海鱼 ³	—	<0.6—38	<3.9—111	<3.4—71	<2.0—13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[44]
中国大连海湾	2013	无脊椎动物 ⁴	—	<0.6—17	<3.9—26	<3.4—42	<2.0—10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[44]
中国大连海湾	2013	海白菜	—	<0.6—10	<3.9—11	<3.4—37	<2.0—6.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[44]
西班牙	2016	水产养殖鱼 ⁵	<LOD—2.4	53— 1.0×10 ⁴	65—3.6	<LOD— 3.9×10 ³	—	9.4— 2.1×10 ³	<LOD—106	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	[73]							
西班牙	2016	野生鱼 ⁶	<LOD—47	<LOD—587	<LOD—178	<LOD—16	—	<LOD— 27.3	<LOD—43	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	[73]							

注:淡水鱼¹:虹鳟鱼、玻璃梭鲈;野生鱼²:褐鳕、香鱼、白鲑鱼;海鱼³:鳊鱼、鲱鱼、鲑鱼、六线鱼、鲑鱼;无脊椎动物⁴:四角蛤蜊、菲律宾蛤、蚌、香螺、藤壶、沙蚕、水、产养殖鱼⁵:虹鳟鱼、鲑鱼、鳕鱼、乌蛤、非律宾蛤;野生鱼⁶:金枪鱼、虹鳟鱼及当地野种鱼种(欧白鱼、加州鲈鱼)。

LOD: 检出限; “—”: 未对该物质进行分析。

Notes: The freshwater fish¹: Lake Trout (*Salvelinus namaycush*); Walleye (*Sander vitreus*); The wild fish²: Trout, Smelt, Vendace; The sea fish³: Pacific Herring; Mackerel; Greenling; Sea catfish; The invertebrate⁴: maetra quadrangularis; short-necked clam; Mussel; Arthritic Neptune (*Neptunea cumingi*); Mud crab; Clamworm; The aquaculture fish⁵: Oncorhynchus mykiss; Salmo salar; Pangasius hypophthalmus; Cerastoderma edule; Ruditapes decussatus; The wild fish⁶: Thunnus albacaras, Oncorhynchus mykiss and local wild fish (Alburnus alburnus, Micropterus salmoides) “LOD”: Limit of detection; “—”: The substance was not analyzed.

3 结论与展望

有机硅产品在日化产品、硅胶制品、食品、医药、材料等多领域的大量生产及使用,使得其中的甲基硅氧烷,尤其 VMS(L2—L5 和 D3—D6)和高聚合度 PDMS(L6—L16 和 D7—D22)已在环境样品、PCPs、食品及硅胶制品中被广泛检出.日常生活中,除了大气中 VMS 和高分子量的线型 PDMS 对人体的呼吸暴露之外,还有其它多种暴露途径,如 PCPs 中高浓度的 VMS 和高分子量的线型甲基硅氧烷对人体的皮肤接触暴露、食品(水产品中 VMS、植物油及果蔬中的线型 PDMS)及经口接触硅胶制品中的 VMS 和高分子量线型和环型 PDMS 对人体的经口暴露、以及医疗假体中的 VMS 和高分子环型 PDMS 对人体的体内植入暴露.

现有研究表明,如果只考虑甲基硅氧烷的最高暴露量,其从高到低的顺序依次是:医疗假体对人体组织的暴露、个人护理产品对人体的皮肤接触暴露(但皮肤渗透性低)、大气对人体的呼吸暴露、以及食品及经口接触硅胶制品对人体的经口暴露.此外,从暴露群体来讲,由于女性对 PCPs 及医疗假体的使用量高于男性,因此甲基硅氧烷对女性的暴露可能高于男性.而 PCPs 中添加的高浓度甲基硅氧烷也是环境样品中甲基硅氧烷的主要来源.

目前,对甲基硅氧烷的毒性认识尚缺乏人群流行病学证据.对一般人群来说,有关甲基硅氧烷的暴露评估尤其是对涂抹式 PCPs 对人体的皮肤接触暴露、食品及饮用水体中甲基硅氧烷对人体的经口暴露、以及硅胶制品中其对人体的经口及植入暴露研究还较少;大气、水和食品、护理品等相关人体暴露参数的研究还需深入,尤其是饮用水中甲基硅氧烷的暴露研究尚鲜见报道;此外,未来对该类物质暴露和不良结果的关联是亟需解决的问题;甲基硅氧烷的污染监控、多途径暴露的评估和健康风险评价还需要更深入地研究,尤其是对特殊群体如儿童、假体植入患者在使用有机硅产品时对甲基硅氧烷的暴露和风险评价.

参考文献(References)

- [1] 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.
- [2] TRAN T M, ABUALNAJA K O, ASIMAKOPOULOS A G, et al. A survey of cyclic and linear siloxanes in indoor dust and their implications for human exposures in twelve countries [J]. *Environment International*, 2015, 78:39-44.
- [3] GALLEGO E, PERALES J F, ROCA F J, et al. Volatile methyl siloxanes (VMS) concentrations in outdoor air of several Catalan urban areas [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 155:108-118.
- [4] TRAN T M, KANNAN K. Occurrence of cyclic and linear siloxanes in indoor air from Albany, New York, USA, and its implications for inhalation exposure [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 511:138-144.
- [5] 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,中国科学院生态环境研究中心,2013
XU L. Occurrence and human exposure of methyl siloxanes in typical areas of China [M]. Beijing, Beijing, Research center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, 2013(in Chinese).
- [6] HORII Y, MINOMO K, OHTSUKA N, et al. Distribution characteristics of volatile methylsiloxanes in Tokyo Bay watershed in Japan: Analysis of surface waters by purge and trap method [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 586:56-65.
- [7] KNOERR S M, DURHAM J A, MCNETT D A. Development of collection, storage and analysis procedures for the quantification of cyclic volatile methylsiloxanes in wastewater treatment plant effluent and influent [J]. *Chemosphere*, 2017, 182:114-121.
- [8] BRUEMMER J, FALCON R, GREENWOOD R, et al. Measurement of cyclic volatile methylsiloxanes in the aquatic environment using low-density polyethylene passive sampling devices using an in-field calibration study-Challenges and guidance [J]. *Chemosphere*, 2015, 122: 38-44.
- [9] WANG D G, ALAEE M, STEER H, et al. Determination of cyclic volatile methylsiloxanes in water, sediment, soil, biota, and biosolid using large-volume injection-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(5): 741-748.
- [10] 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.
- [11] 何旭丹,徐琳,张春晖,等.台州电子垃圾拆解地土壤中甲基硅氧烷的污染特征[J]. *环境化学*,2016,35(11):2287-2294.
HE X D, XU L, ZHANG C H, et al. Pollution characteristics of methyl siloxanes in soil from an electronic waste(e-waste) dismantling area in Taizhou, China [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(11): 2287-2294(in Chinese).
- [12] SANCHÍS J, MARTÍNEZ E, GINEBRED A, et al. Occurrence of linear and cyclic volatile methylsiloxanes in wastewater, surface water and sediments from Catalonia [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 443 (3):530-538.

- [13] HEPBURN C A, VALE P, BROWN A S, et al. Development of on-line FTIR spectroscopy for siloxane detection in biogas to enhance carbon contactor management [J]. *Talanta*, 2015, 141:128-136.
- [14] RAICH-MONTIU J, RIBAS-FONT C, DE A N, et al. Analytical methodology for sampling and analysing eight siloxanes and trimethylsilanol in biogas from different wastewater treatment plants in Europe [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 812:83-91.
- [15] WARNER N A, EVENSET A, CHRISTENSEN G, et al. Volatile siloxanes in the European arctic: Assessment of sources and spatial distribution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(19): 7705-7710.
- [16] MCGOLDRICK D J, DURHAM J, LEKNES H, et al. Assessing inter-laboratory comparability and limits of determination for the analysis of cyclic volatile methyl siloxanes in whole Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. *Chemosphere*, 2011, 85(8): 1241-1247.
- [17] WANG D G, DE SOLLA S R, LEBEUF M, et al. Determination of linear and cyclic volatile methylsiloxanes in blood of turtles, cormorants, and seals from Canada [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 574:1254-1260.
- [18] LU Y, YUAN T, WANG W, et al. Concentrations and assessment of exposure to siloxanes and synthetic musks in personal care products from China [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3522-3528.
- [19] 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.
- [20] DUDZINA T, VON GOETZ N, BOGDAL C, et al. Concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes in European cosmetics and personal care products; Prerequisite for human and environmental exposure assessment [J]. *Environment International*, 2014, 62:86-94.
- [21] CAPELA D, ALVES A, HOMEM V, et al. From the shop to the drain-Volatile methylsiloxanes in cosmetics and personal care products [J]. *Environment International*, 2016, 92-93:50-62.
- [22] 封棣, 戚冬雷, 殷宇婷, 等. 12种婴幼儿食品接触热塑性弹性体制品中潜在迁移物的分析[J]. *食品科学*, 2017, 38(8): 225-230.
FENG D, QI D L, YIN Y T, et al. Analysis of potential migrants in twelve infant food contact thermoplastic elastomer products [J]. *Food Science*, 2017, 38(8): 225-230 (in Chinese).
- [23] FENG D, YANG H, QI D, et al. Extraction, confirmation, and screening of non-target compounds in silicone rubber teats by purge-and-trap and SPME combined with GC-MS [J]. *Polymer Testing*, 2016, 56:91-98.
- [24] 封棣, 杨慧敏, 栗真真, 等. 吹扫捕集-气质联用法对婴幼儿橡胶奶嘴中挥发性潜在迁移物的高通量筛查[J]. *中国食品学报*, 2015, (4): 164-174.
FENG D, YANG H M, LI Z Z, et al. Research on volatile non-target substances in food contact silicone rubber bakewares by purge & trap and chromatography-mass [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2015, (4): 164-174 (in Chinese).
- [25] 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.
- [26] HANSEN L, WARNER N A, BRAATHEN T, et al. Plasma concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes (cVMS) in pregnant and postmenopausal Norwegian women and self-reported use of personal care products (PCPs) [J]. *Environment International*, 2013, 51: 82-87.
- [27] FLASSBECK D, PFLEIDERER B, KLEMENS P, et al. Determination of siloxanes, silicon, and platinum in tissues of women with silicone gel-filled implants [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 375(5): 356-362.
- [28] LUGOWSKI S J, SMITH D C, BONEK H, et al. Analysis of silicon in human tissues with special reference to silicone breast implants [J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2000, 14(1): 31-42.
- [29] FROMME H, CEQUIER E, KIMC J T, et al. Persistent and emerging pollutants in the blood of German adults: Occurrence of dechloranes, polychlorinated naphthalenes, and siloxanes [J]. *Environment International*, 2015, 85:292-298.
- [30] XU L, SHI Y L, 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.
- [31] HAMELINK J L, *The Handbook of Environmental Chemistry* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1992.
- [32] HOBSON J F, ATKINSON R, CARTER W. Organosilicon materials // Chandra G (Ed.). *The Handbook of Environmental Chemistry* [M]. New York: Springer-Verlag, 1997: 137-179.
- [33] 朱晓敏, 章基凯. 有机硅材料基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
ZHU X M, ZHANG J K. *The fundamentals of organosilicon material* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013 (in Chinese).
- [34] 周川琪, 袁涛. 挥发性甲基硅氧烷的环境分布与行为归趋研究进展 [J]. *环境化学*, 2014, 33(3): 386-396.
ZHOU C Q, YUAN T. The environmental occurrences and behaviors of volatile methylsiloxanes: A review [J]. *Environmental Chemistry* 2014, 33(3): 386-396 (in Chinese).
- [35] European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals. Joint Assessment of Commodity Chemicals. Linear polydimethylsiloxanes (CAS No. 63148-62-9) [R]. JACC Report No. 26. 09/1994, 1994.
- [36] CAMINO A G, LOMAKIN S M, LAGEARD M. Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms [J]. *Polymer*, 2002, 43(7): 2011-2015.
- [37] 任东升, 周志俊. 聚二甲基硅氧烷应用及安全性评估概况 [J]. *中国食品卫生杂志*, 2011, 23(2): 181-185.
REN D S, ZHOU Z J. An overview on the application and safety assessment of polydimethylsiloxane [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2011, 23(2): 181-185 (in Chinese).
- [38] HE B, RHODES B, MILLER M, et al. Octamethylcyclotetrasiloxane exhibits estrogenic activity in mice via ER α [J]. *Toxicology*

- Application Pharmacology, 2003, 192(3): 254-261.
- [39] QUINN A L, DALU A, MEEKER L S, et al. Effects of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) on the luteinizing hormone (LH) surge and levels of various reproductive hormones in female Sprague-Dawley rats [J]. *Reproductive Toxicology*, 2007, 23(4): 532-540.
- [40] BUMS-NAAS L A, MAST R W, KLYKKEN P C, et al. Toxicology and humoral immunity assessment of decamethylcyclopentasiloxane (D₅) following a 1-month whole body inhalation exposure in fischer 344 rats [J]. *Toxicological Sciences*, 1998, 43(1): 28-38.
- [41] MICHAEL W, LIEBERMAN E D, LYKISSA, R B, et al. Cyclosiloxanes produce fatal liver and lung damage in mice [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1999, 107(2): 161-165.
- [42] BURNS-NAAS L A, MAST R W, MEEKS R G, et al. Toxicology of decamethylcyclopentasiloxane (D₅) following a 3-month nose-only exposure in fischer 344 rats [J]. *Toxicological Sciences*, 1998, 43(2): 230-240.
- [43] BORGÅ K, FJELD E, KIERKEGAARD A, et al. Food web accumulation of cyclic siloxanes in Lake Mjøsa, Norway [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(11): 6347-6354.
- [44] JIA H, ZHANG Z, WANG C, et al. Trophic transfer of methyl siloxanes in the marine food web from coastal area of northern China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(5): 2833-2840.
- [45] NAIR B. Final report on the safety assessment of stearoxy dimethicone, dimethicone, methicone, amino bispropyl dimethicone, aminopropyl dimethicone, amodimethicone, amodimethicone hydroxystearate, behenoxy dimethicone, C24-28 alkyl methicone, C30-45 alkyl methicone, C30-45 alkyl dimethicone, cetearyl methicone, cetyl dimethicone, dimethoxysilyl ethylenediaminopropyl dimethicone, hexyl methicone, hydroxypropyldimethicone, stearamidopropyl dimethicone, stearyl dimethicone, stearyl methicone, and vinyl dimethicone [J]. *International Journal of Toxicology*, 2003, 22 Suppl 2: 11-35.
- [46] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准: GB2760—2014 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
The National Health And Family Planning Commission. National food safety standard for uses of food additives [S]. Beijing: Standards Press of China, 2015 (in Chinese).
- [47] CHOI C W, JEONG J Y, PARK H SU, et al. Evaluation of toxicological data on food additives and guideline for ADI establishment-polydimethylsiloxane as emulsifier [J]. *Journal of Food Hygiene and Safety* 2009, 24(4): 352-356.
- [48] 杨尚源, 李鑫, 杨佳. 二甲基硅油的环境行为与生态效应研究进展 [J]. *应用生态学报*, 2012, 23(8): 2319-2324.
YANG S Y, LI X, YANG J. Environmental behavior and ecological effect of polydimethylsiloxane: A review [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2012, 23(8): 2319-2324 (in Chinese).
- [49] No E J. Linear polydimethylsiloxanes (viscosity 10-10,000 centistokes) CAS No. 63148-62-9 [M]. European: European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, 1994.
- [50] 张松林, 吴丽华. 环甲基硅氧烷的环境分布、行为与效应研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(3): 72-85.
ZHANG S L, WU L H. The research progress of environmental distribution, behavior and effects of cyclic methylsiloxanes [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(3): 72-85 (in Chinese).
- [51] KIERKEGAARD A, MCLACHLAN M S. Determination of linear and cyclic volatile methylsiloxanes in air at a regional background site in Sweden [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 80(6): 322-329.
- [52] BUSER A M, KIERKEGAARD A, BOGDAL C, et al. Concentrations in ambient air and emissions of cyclic volatile methylsiloxanes in Zurich, Switzerland [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(13): 7045-7051.
- [53] 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.
- [54] PIERI F, KATSOYIANNIS A, MARTELLINI T, et al. Occurrence of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in indoor air samples (UK and Italy) and their isotopic characterization [J]. *Environment International*, 2013, 59(3): 363-371.
- [55] COMPANIONIDAMAS E Y, SANTOS F J, GALCERAN M T. Linear and cyclic methylsiloxanes in air by concurrent solvent recondensation-large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2014, 118: 245-252.
- [56] KROGSETH I S, KIERKEGAARD A, MCLACHLAN M S, et al. Occurrence and seasonality of cyclic volatile methyl siloxanes in arctic air [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(1): 502-509.
- [57] AHRENS L, HARNER T, SHOEIB M. Temporal variations of cyclic and linear volatile methylsiloxanes in the atmosphere using passive samplers and high-volume air samplers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(16): 9374-9381.
- [58] KROGSETH I S, ZHANG X, LEI Y D, et al. Calibration and application of a passive air sampler (XAD-PAS) for volatile methyl siloxanes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(9): 4463-4470.
- [59] TRAN T M, LE HT, V U NDET A L. Cyclic and linear siloxanes in indoor air from several northern cities in Vietnam: Levels, spatial distribution and human exposure [J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 1117-1124.
- [60] XU L, ZHI L, CAI Y. Methylsiloxanes in children silicone-containing products from China: Profiles, leaching, and children exposure [J]. *Environment International*, 2017, 101: 165-172.
- [61] XU L, SHI Y L, 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 & Technology*, 2012, 46: 11718-11726.
- [62] UTELL M J, GELEIN R, YU C P, et al. Quantitative exposure of humans to an octamethylcyclotetrasiloxane (D4) vapor [J]. *Toxicological Sciences*, 1998, 44: 206-213.
- [63] 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.
- [64] TOBIN J M, MCNETT D A, DURHAM J A, et al. Disposition of decamethylcyclotetrasiloxane in fischer 344 rats following single or repeated inhalation exposure to ^{14}C -Decamethylcyclotetrasiloxane (^{14}C -D5) [J]. *Inhalation Toxicology*, 2008, 20: 513-531.
- [65] HORII Y, KANNAN K. Survey of organosilicone compounds, including cyclic and linear siloxanes, in personal-care and household products [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, 55(4): 701-710.
- [66] MONTEMAYOR B P, PRICE B B, VAN EGMOND R A. Accounting for intended use application in characterizing the contributions of cyclopentasiloxane (D5) to aquatic loadings following personal care product use: Antiperspirants, skin care products and hair care products [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(5): 735-740.
- [67] REDDY M B, LOONEY R J, UTELL M J, et al. Modeling of human dermal absorption of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and decamethylcyclotetrasiloxane (D5) [J]. *Toxicological Sciences* 2007, 99(2): 422-431.
- [68] JOVANOVIĆ M L, MCMAHON J M, MCNETT D A, et al. *In vitro* and *in vivo* percutaneous absorption of ^{14}C -octamethylcyclotetrasiloxane (^{14}C -D4) and ^{14}C -decamethylcyclotetrasiloxane (^{14}C -D5) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 2008, 50: 239-248.
- [69] ZAREBA G, GELEIN R, MORROW P E, et al. Percutaneous absorption studies of octamethylcyclotetrasiloxane using the human skin/nude mouse model [J]. *Skin Pharmacology and Applied Skin Physiology*, 2002, 15: 184-194.
- [70] KIERKEGAARD A, BIGNERT A, MCLACHLAN M S. Cyclic volatile methylsiloxanes in fish from the Baltic Sea [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(5): 774-778.
- [71] KIERKEGAARD A, ADOLFSSON-ERICI M, MCLACHLAN M S. Determination of cyclic volatile methylsiloxanes in biota with a purge and trap method [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(22): 9573-9578.
- [72] MCGOLDRICK DJ, LETCHER RJ, BARRESI E, et al. Organophosphate flame retardants and organosiloxanes in predatory freshwater fish from locations across Canada [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 193(10): 254-261.
- [73] SANCHÍS J, LLORCA M, PICÓ Y, et al. Volatile dimethylsiloxanes in market seafood and freshwater fish from the Xúquer River, Spain [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 545-546: 236-243.
- [74] 国家卫生和计划生育委员会. 动植物油脂中聚二甲基硅氧烷的测定: GB5009.254—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
The National Health And Family Planning Commission. Determination of polydimethylsiloxanes in the vegetable oils and animal fats: GB5009.254—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016 (in Chinese).
- [75] 乐粉鹏, 辛明亮, 吴瑛, 等. ICP-OES 有机进样法测定食用油脂中聚二甲基硅氧烷的含量 [J]. *食品科技*, 2013, 11(38): 303-306.
YUE F P, XIN M L, WU Y, et al. Determination of content of polydimethylsiloxane in edible oils by organic direct injection ICP-OES [J]. *Food Science and Technology*, 2013, 11(38): 303-306 (in Chinese).
- [76] 汪雨, 祖文川, 李冰宁, 等. 氧化亚氮-乙炔火焰-连续光源原子吸收光谱法测定植物油中的聚二甲基硅氧烷 [J]. *食品科学*, 2015, 36(2): 198-200.
WANG Y, ZU W C, LI B N, et al. Determination of polydimethylsiloxane in vegetable oils using continuum source atomic absorption spectrometer with nitrous oxide-acetylene flame [J]. *Food Science*, 2015, 36(2): 198-200 (in Chinese).
- [77] 吴惠勤, 林晓珊, 朱志鑫, 等. 食品中聚二甲基硅氧烷检测方法研究 [J]. *分析测试学报*, 2010, 29(12): 1143-1146.
WU H Q, LIN X S, ZHU Z X, et al. Study on method for determination of polydimethylsiloxane in food [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2010, 29(12): 1143-1146 (in Chinese).
- [78] 高峰, 李小林, 冯骞, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定食品中聚二甲基硅氧烷的含量 [J]. *食品科学*, 2013, 34(8): 182-185.
GAO F, LI X L, FENG Q, et al. Determination of dimethylpolysiloxanes in foodstuffs by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Food Science*, 2013, 34(8): 182-185 (in Chinese).
- [79] 麻景龙, 陶强, 臧丹琦, 等. 气相色谱-质谱联用法研究硅橡胶中甲基环硅氧烷向食品模拟液的迁移 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(5): 2014-2019.
MA J L, TAO Q, ZE D Q, et al. Migration characteristics of dimethylcyclodioxane in silicone rubber into food simulants by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2016, 7(5): 2014-2019 (in Chinese).
- [80] MEUWLY R, SAGER F, BRUNNER K, et al. Migration of siloxane oligomers in foodstuffs from silicone baking moulds [J]. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 2007, 103(12): 561-568.
- [81] EFSA 2006: Food contact materials: Note for Guidance. European Food Safety Authority (2006) [EB/OL]. [2007-7-2]. http://ec.europa.eu/food/fs/sfp/food_contact/note_guidance_en.pdf.
- [82] SHONS A R, SCHUBERT W. Silicone breast implants and immune disease [J]. *Annals of Plastic Surgery*, 1992, 28(5): 491-499.
- [83] LYKISSA E D, KALA S V, HURLEY J B, et al. Release of low molecular weight silicones and platinum from silicone breast implants [J]. *Analytical Chemistry*, 1997, 69(23): 4912-4916.
- [84] 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.
- [85] BERETTA G, MALACCO M. Chemical and physicochemical properties of the high cohesive silicone gel from Poly Implant Prothèse (PIP) breast prostheses after explantation: A preliminary, comparative analytical investigation [J]. *Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis*, 2013, 78-79(5): 75-82.