

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018050901

董小锋, 楼迎华, 刘晓文, 等. 北戴河湿地沉积物中人工合成麝香分布特征与环境风险评估[J]. 环境化学, 2019, 38(3): 662-668.

DONG Xiaofeng, LOU Yinghua, LIU Xiaowen, et al. Distribution and environmental risk assessment of Synthetic musks in sediments from Beidai River wetland[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(3): 662-668.

## 北戴河湿地沉积物中人工合成麝香分布特征与 环境风险评估\*

董小锋<sup>1</sup> 楼迎华<sup>1</sup> 刘晓文<sup>1</sup> 郑明刚<sup>2</sup> 石磊<sup>1</sup> 张宇<sup>1</sup>  
王玲<sup>1\*\*</sup> 范士亮<sup>2</sup>

(1. 青岛大学环境科学与工程学院, 青岛, 266007; 2. 国家海洋局第一海洋研究所, 青岛, 266101)

**摘要** 本文采用索氏提取萃取土壤中人工合成麝香并结合气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)检测,对北戴河湿地23个表层沉积物中4种人工合成麝香(佳乐麝香(HHCB)、吐纳麝香(AHTN)、酮麝香(MK)、二甲苯麝香(MX))污染水平及分布特征进行了研究,并进行相关环境风险评价.在沉积物样品中检测出19.50—34.93 ng·g<sup>-1</sup>(平均含量:28.46 ng·g<sup>-1</sup>, dw)佳乐麝香(HHCB)以及16.37—29.29 ng·g<sup>-1</sup>(23.30 ng·g<sup>-1</sup>, dw)吐纳麝香(AHTN);只有5个样品检出酮麝香(MK),浓度范围从低于检测限(LOD)—37.89 ng·g<sup>-1</sup>;在所有样品中均未检测出二甲苯麝香(MX).结果显示,沉积物中人工合成麝香污染的主要成分为HHCB和AHTN,其含量占人工合成麝香总量50.65%—100.00%.对23个沉积物样品中的3种人工合成麝香进行Kolmogorov-Smirnov(K-S)检验,结果发现,HHCB与AHTN的含量存在显著的相关性(<0.01),说明该地区检出的HHCB与AHTN可能具有相似来源和归趋.北戴河湿地沉积物中AHTN和HHCB蓄积量估算为:510.270 g和623.274 g.环境风险评估显示,实际检出浓度低于沉积物中HHCB与AHTN的预测无效应浓度,理论上不具有急性风险.

**关键词** 人工合成麝香, 沉积物, 北戴河湿地, 环境风险

## Distribution and environmental risk assessment of Synthetic musks in sediments from Beidai River wetland

DONG Xiaofeng<sup>1</sup> LOU Yinghua<sup>1</sup> LIU Xiaowen<sup>1</sup> ZHENG Minggang<sup>2</sup> SHI Lei<sup>1</sup>  
ZHANG Yu<sup>1</sup> WANG Ling<sup>1\*\*</sup> FAN Shiliang<sup>2</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao, 266071, China;  
2. The First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao, 266101, China)

**Abstract:** Four synthetic musks (galaxolide, tonalide, musk xylene and musk ketone) in 23 surface sediments of Beidai River wetland were determined by Soxhlet extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis. Distribution and environmental risk assessment were conducted as well. The concentration of synthetic musks were in the range of 19.50—34.93 ng·g<sup>-1</sup> for galaxolide (average content: 28.46 ng·g<sup>-1</sup>, dw) and 16.37—29.29 ng·g<sup>-1</sup> for

2018年5月9日收稿(Received: May 9, 2018).

\* 国家重点研发项目(2017YFC1404504), 国家公共研究机构基础科学基金(2016Q07), 海洋公益项目(201505028)和国家自然科学基金(21307063)资助.

**Supported by** National Key R&D Program of China (2017YFC1404504), Basic Scientific Fund for National Public Research Institutes of China (2016Q07), the Marine Charity Project (201505028) and the National Natural Science Foundation of China (21307063).

\*\* 通讯联系人, 王玲, Tel: 18669888558, E-mail: qd\_wling@sohu.com

**Corresponding author,** Wang Ling, Tel: 18669888558, E-mail: qd\_wling@sohu.com

tonalide(average content:23.30 ng·g<sup>-1</sup>,dw).Musk ketone was detected only in 5 samples, with a concentration rang from below the detection limit (LOD) to 37.89 ng·g<sup>-1</sup>.Musk xylene was not detected in all samples(MX).The results showed that galaxolide and tonalide were the main musk contaminants in sediment, which accounted for 50.65%—100.00% of synthetic musk.Kolmogorov-Smirnov(K-S) inspection of 3 synthetic musks from 23 sediment samples were analyzed.It was found that the concentrations of HHCB and AHTN were statistically significant(<0.01), which indicated there were similar sources and fate between HHCB and AHTN.The estimation of AHTN and HHCB accumulations in the sediments of Beidaihe wetland were 510.270 g and 623.274 g, respectively.The environmental risk assessment showed that the actual detection concentration was lower than the predicted ineffective concentration of HHCB and AHTN in sediments, and there was no acute risk in theory.

**Keywords:** synthetic musks, sediments, Beidai River wetland, Environmental risk assessment.

人工合成麝香(synthetic musks)是一类具有典型麝香香味、优良定香性能、价格低廉人工合成香料,也是最近几年受到关注的新型环境污染物.目前国内市场上使用最广泛的是佳乐麝香(HHCB)和吐纳麝香(AHTN),被认为是 PPCPs 药物和个人护理用品中持久性有机污染物,在环境中较难降解,疏水亲脂,具有生物富集性<sup>[1]</sup>.由于日化用品的大量使用,人工合成麝香随着生活污水最终进入全球环境,对生态环境产生危害<sup>[2-3]</sup>.一方面,检测污水处理厂的污水与活性污泥中人工合成麝香的含量,可以了解当地人工合成麝香的生产量、使用模式以及污水处理效率.另外,污水处理厂出水携带未完全处理的人工麝香进入河流及近海海洋,受潮汐和水流等因素的影响,污染物最终在滨海河口湿地及潮间带沉降并被环境介质吸附.因此,河口湿地污染物的吸附容量估计与评价也成为近几年的环境热点<sup>[4-5]</sup>.在我国胶州湾湿地<sup>[6]</sup>、黄河三角洲湿地<sup>[6]</sup>、污水处理厂及天津海河均检出不同浓度的人工合成麝香<sup>[7]</sup>.

北戴河沿海地区曾拥有极其丰富的湿地资源,沿海滩涂及沼泽主要集中于新河入海口,属自然湿地类型.但随着人类开发活动影响区域的日益扩大,其中,草甸、沼泽等自然湿地多被开发为水浇地或稻田、养殖池塘等人工湿地;河流湿地因河堤等水利工程设施的修建,水体被约束,泛滥地逐渐消失.渤海19-3溢油事件以来,湿地植被及生态多样性受到严重影响.特别是新河入海口附近,湿地受损较为严重,覆被植物大面积的减少,造成污染物清除功能退化,严重影响了湿地作为生态系统重要调节功能的发挥.北戴河沿岸湿地是陆海物质交换、污染物接纳与自净的重要场所,其拥有十分巨大的吸附能力和保存容量,蓄积了大量的排入海洋的有机物污染物<sup>[8]</sup>.

本文以北戴河湿地新河入海口潮间带为研究区域,对滨海湿地沉积物样品中4种典型的人工合成麝香污染物(佳乐麝香、吐纳麝香、二甲苯麝香、酮麝香)进行了分析研究.掌握了人工合成麝香在北戴河湿地的污染水平、分布特征、环境风险,为进一步了解北戴河湿地有机物污染现状提供了基础资料,也为北戴河的环境污染治理提供了数据支持.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 仪器与试剂

7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司);N-Evap 氮吹仪(美国 Organomation 公司);RE-52 旋转蒸发仪(上海荣成有限公司);索式萃取装置(上海双捷实验设备有限公司);SCIENTZ-18N 普通型冷冻干燥仪(宁波新芝冻干设备股份有限公司);Milli-Q 超纯水器(美国 Millipore 公司);超声仪(上海沪粤明科学设备有限公司);YGC-8 数控固相萃取仪(郑州宝晶电子科技有限公司).

标准品:佳乐麝香(HHCB)、吐纳麝香(AHTN)、二甲苯麝香(MX)、酮麝香(MK)、内标六氯苯-C13及茈菝-d10 均购自德国 Dr. Ehrenstrofer 公司;正己烷(德国 Merck 公司)、二氯甲烷(Fisher 公司);中性氧化铝(国药,分析纯,100-200 目)用正己烷:二氯甲烷 150 mL(1:1,体积比)萃取 24 h,溶剂彻底挥发后在 250 °C 活化 12 h;硅胶(德国 Merck 公司,100-200 目)在 180 °C 活化 12 h,置于干燥器中冷却 12 h,并

分别加入其重量 3% 的蒸馏水去活性,超声振荡 30 min,静置 12 h 后加入正己烷浸没其表面备用;无水硫酸钠(国药,分析纯),450 °C 灼烧 4 h,置于干燥器中备用;铜粉用 36%—38% 的浓盐酸活化 2 h,倒掉浓盐酸加入正己烷:二氯甲烷 70 mL(1:1,体积比),超声振荡 30 min,烘干备用;滤纸用正己烷:二氯甲烷 150 mL(1:1,体积比)萃取 24 h,烘干备用;重铬酸钾标准溶液( $K_2Cr_2O_7$ )为  $0.80 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;硫酸亚铁铵溶液 [ $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2\cdot 6H_2O$ ] 为  $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;重铬酸钾—硫酸溶液( $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ )为  $0.40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;邻菲罗啉指示剂;硫酸( $H_2SO_4$ , $\rho = 1.84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,分析纯);硫酸银( $Ag_2SO_4$ ,分析纯);二氧化硅( $SiO_2$ ,分析纯)。

## 1.2 样品采集与处理

研究区域位于河北省秦皇岛市北戴河湿地新河入海口潮间带,鸽子窝公园以北,滨海大道东侧,新河河口以南区域(N39°50'15",E119°30'53"),总面积约 7.3 公顷。采样时间为 2017 年 3 月 23 号。采样点区域以棋盘式布局划分,棋盘格按照潮水平行方向平分 4 份,潮水垂直方向平分 5 份,每份的节点处即为取样点。其中,1、2、3、4、5、6、13、17、22 号点位于湿地地表水处。7、8、10、11、12、14、15、16、19、20、21、23 号点位于湿地裸露地面处(见图 1)。采样深度为 20 cm,取样铲采集沉积物样品,采集到的沉积物样品立即用铝箔纸包裹避光保存,冷冻干燥 48 h 至重量没有变化为止。研磨(过 60 目筛)后冷冻(-20 °C)备用。

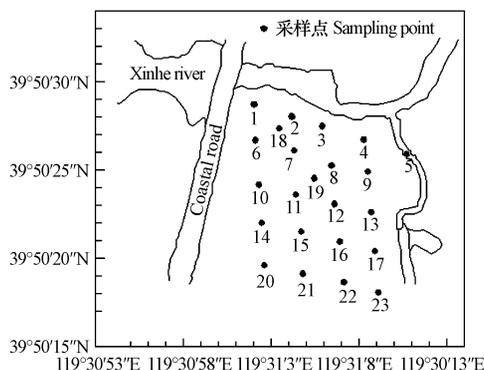


图 1 北戴河湿地采样点分布图

Fig.1 Map of sampling stations in Beidai River wetland

## 1.3 沉积物样品中人工合成麝香的前处理

样品前处理方法参考文献[10]。取 2.5 g 沉积物样品、15 g 无水硫酸钠与活化的铜粉(其作用脱硫)均匀混和,用萃取过的滤纸包好,加入 5  $\mu\text{L}$  苝-d10( $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ),用 150 mL 正己烷:二氯甲烷(1:1,体积比)萃取液索式提取 24 h,温度保持在 60 °C 左右。然后,将萃取液旋转蒸发至 1—2 mL,经硅胶-氧化铝复合层析柱(直径为 1 cm)净化。本实验采用湿法填柱,由下往上分别为 12 cm 硅胶,6 cm 中性氧化铝,1 cm 无水硫酸钠。浓缩的萃取液上样至层析柱后浸泡 5 min 以上,以确保样品与层析柱充分接触,然后进行洗脱。洗脱条件:5 mL 正己烷,20 mL 正己烷:二氯甲烷(2:1,体积比),30 mL 正己烷:二氯甲烷(1:2,体积比),30 mL 正己烷:二氯甲烷(1:3,体积比)。收集全部洗脱液,浓缩定容至 1.0 mL,然后加入 5  $\mu\text{L}$  六氯苯-C13( $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ),待测。

## 1.4 沉积物样品中 TOC 的测定

实验采用高温外热重铬酸钾氧化-容量法对沉积物中 TOC 进行测定,参考文献[4]。本实验中沉积物样品均称取 0.300 g。由于硫酸亚铁铵标准溶液很容易被氧化,在使用前其准确浓度需要由重铬酸钾标准溶液滴定。另外,由于该湿地均有不同程度的盐碱化,氯化物可能会对实验结果的产生干扰,所以样品中均加入 0.1 g  $Ag_2SO_4$  消除氯化物的干扰。本实验中,平行样测定结果的精密度(% RSD)在 2.23%—4.62%之间,满足实验要求。每批样品分析时必须同时做 3 个空白,取 0.300 g 粉状二氧化硅代替土样,其他步骤与土壤测定相同,取测定结果平均值。

$$\text{TOC}(\%) = \frac{c \times (V_0 - V) \times 0.003 \times 1.10}{m} \times 100$$

式中 TOC 为土壤有机碳的质量分数(%) ;  $V_0$  为空白样品滴定所消耗硫酸亚铁标准溶液的体积(ml) ;  $V$  为样品滴定所消耗硫酸亚铁标准溶液的体积(ml) ;  $c$  为硫酸亚铁标准溶液的浓度( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ; 0.003 为 1/4 碳原子的毫摩尔质量( $\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}$ ) ; 1.10 为氧化校正系数 ;  $m$  为冻干燥土样质量(g) .

### 1.5 总量分析

沉积物中污染物单位深度的储存量(Inventory)是指单位面积上污染物富集的总质量,是评估某地区沉积物中有机污染含量的一个指标.沉积物是有机污染物进入、迁移和积累的重要介质,是环境中人工合成麝香的一个蓄积库.因此,通过估算沉积物中各种人工合成麝香化合物的蓄积量可以从宏观层面了解该区域的使用及污染情况,并对今后的人工合成麝香化合物生产及环境管理提供理论支持.

为了更好了解北戴河湿地新河入海口潮汐带人工合成麝香化合物污染储量情况,在本研究中我们通过上述公式对 HHCB、AHTN 储量进行估算,人工合成麝香化合物储量计算的公式为:

$$I = kC_i A d \rho$$

式中,表示单位转换系数  $k = 10^{-5}$  ;  $C_i$  表示污染物平均浓度,单位  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  ;  $A$  表示北戴河湿地采样区域总面积,单位  $\text{m}^2$  ;  $d$  表示采样点沉积物的深度,单位  $\text{cm}$  ;  $\rho$  表示干燥好的沉积物密度,单位  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  .

### 1.6 分析条件

参考已发表文献[9].19091S-433HP-5MS 毛细管色谱柱(30 m×250  $\mu\text{m}$ ×0.25  $\mu\text{m}$ ) ,载气为氦气(99%) ,进样口温度 250  $^{\circ}\text{C}$  ,不分流进样,进样量 1  $\mu\text{L}$  ,升温程序:初温 90  $^{\circ}\text{C}$  ,保持 2 min,10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至 170  $^{\circ}\text{C}$  ,1  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至 180  $^{\circ}\text{C}$  ,保持 2 min,30  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至 270  $^{\circ}\text{C}$  ,保持 5 min.采用 EI 离子源,离子源温度 230  $^{\circ}\text{C}$  ,四极杆温度 150  $^{\circ}\text{C}$  ,传输线温度 280  $^{\circ}\text{C}$  ,溶剂延迟 5 min,采用选择离子检测模式(SIM)进行定量定性分析.通过碎片信息、分子量对每个色谱图提取出各物质的特征离子以及出峰时间.检测离子( $m/z$ )见表 1.

表 1 人工合成麝香的定性离子、定量离子和保留时间

Table 1 Qualitative, quantitative fragment ions and retention time of SMs

化合物 Compounds	定性离子 Figurate ion( $m/z$ )	定量离子 Quantitative ion( $m/z$ )	保留时间 Retention time/min
HHCB	213, 258	213	18.499
AHTN	258, 187	201	18.775
MX	297, 207	282	18.582
MK	294, 191	238	18.623

### 1.7 质量控制与保证

为了减少在实验过程中带来的污染,要严格控制香皂、洗洁精、护手霜、香水、各种护肤品等的使用,并使用丁腈手套.实验前,用铬酸洗液浸泡所有的玻璃器皿,并高温烘烤 12 h.镊子、剪刀等使用前均用正己烷溶液浸泡冲洗.本实验以六氯苯-C13 为内标物定量人工合成麝香的含量.荧蒽-d10 为替代物标样,用以衡量样品分析的准确度.各个样品中人工合成麝香的含量经荧蒽-d10 的回收率校正.人工合成麝香化合物的加标回收率与荧蒽-d10 回收率分别为 92.1%—109%与 93.7%—107%.在最佳仪器条件下,对不同浓度梯度的混合标准品进行分析,各种人工合成麝香的工作曲线均有良好的线性关系,相关系数( $R^2$ )大于 0.99.在沉积物样品实验中,检出限(LOD)在 0.07—0.27  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  之间,定量限(LOQ)在 0.24—0.90  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  之间.各化合物的详细信息见表 2.

表 2 人工合成麝香在标准品中的检出限、定量限与线性范围

Table 2 LOD, LOQ and linear range of SMs

化合物 Compounds	LOD/( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	LOQ/( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	线性范围 Linearity range/( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )
HHCB	0.10	0.33	0.33—100
AHTN	0.18	0.60	0.60—100
MX	0.27	0.90	0.90—100
MK	0.07	0.24	0.24—100

## 1.8 数据分析

本实验用 SPSS Statistics 24 和 Origin 8 软件进行数据处理和分析.对样品中人工合成麝香的含量及 TOC 进行 Kolmogorov-Smirnov (K-S) 检验,并利用 Pearson 相关系数对数据之间进行显著性分析.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 北戴河湿地人工合成麝香的污染水平

研究区北戴河新河入海口湿地面积是 73000 m<sup>2</sup>,采样深度为 20 cm,干燥沉积物样品的平均密度为 1.5 g·cm<sup>-3</sup>.将测得的 AHTN 和 HHCB 平均浓度代入公式,计算得到 AHTN 和 HHCB 蓄积量分别为 510.270 g 和 623.274 g.

对北戴河湿地采集的 23 个沉积物样品进行分析检测(图 2),在所有的样品中均检出了 HHCB 与 AHTN,只有一部分样品检出了 MK(检出率:26.1%),MX 未检出.其含量分别为:19.50—34.93 ng·g<sup>-1</sup>(平均含量:28.46 ng·g<sup>-1</sup>,下同),16.37—29.29 ng·g<sup>-1</sup>(23.30 ng·g<sup>-1</sup>),ND—37.89 ng·g<sup>-1</sup>.HHCB 与 AHTN 为主要检出物,在沉积物样品中,其含量占人工合成麝香总 50.65%—100.00%.研究表明,在临近海边的采样点处 HHCB 与 AHTN 的总含量低于周边的其它采样点,如采样点 4、9、13、17、23.14 号采样点多环麝香(PCMs)总含量最高,达到 64.16 μg·g<sup>-1</sup>.而 4 号采样点的 HHCB 与 AHTN 总含量最低,为 38.17 μg·g<sup>-1</sup>,相对于 14 号点的总含量减少了大约 2 倍.从整体上来说,该地区 HHCB 与 AHTN 的含量沿着陆地到海边的方向是逐渐降低的.5 号采样点 HHCB 与 AHTN 的含量呈现出上升的趋势,这可能是人工合成麝香随着水流的波动在此处发生富集现象.但是,17 号采样点 MK 的含量最高,关于 MK 在该地区的传输途径还需要进一步研究.

对 23 个沉积物样品中的 3 种人工合成麝香进行了 Kolmogorov-Smirnov (K-S) 检验,结果发现,HHCB 与 AHTN 的含量存在显著的相关性(<0.01),说明该地区检出的 HHCB 与 AHTN 可能具有相同的来源和相似的环境归趋.MK 与其它人工合成麝香不存在显著相关性,推测可能是当地麝香使用模式的不同造成该地区 MK、HHCB 与 AHTN 的差异,或者该地区检出的 MK、HHCB 与 AHTN 在环境中具有不同的降解途径或降解速率.据报道,MK 在水中的光化学降解速率远大于 HHCB 与 AHTN(用光处理 1h,MK 的含量可以减少为原来的百分之一,而 HHCB 与 AHTN 的光解半衰期分别为 135 h 和 4 h)<sup>[10]</sup>.MK 与其他麝香的差异有待于进一步的研究.

AHTN/HHCB 的浓度比值是反应人工合成麝香使用模式和生活污染源影响程度的污染指数.HHCB 与 AHTN 由于降解与蒸发产生的差异,从而使得 AHTN/HHCB 的浓度比更能反应出当地麝香使用模式.研究表明,该比值为 0.55—0.96(平均值:0.83),比值小于 1.这说明 AHTN 的生产量或使用量低于 HHCB,也有可能是在湿地生态系统中 AHTN 比 HHCB 更容易降解.另外,各个采样点的 AHTN/HHCB 比值不存在显著的相关性(>0.05).这说明 HHCB 与 AHTN 在同环境介质中的传输途径或降解速率可能存在差异<sup>[11]</sup>.

### 2.2 北戴河湿地人工合成麝香与 TOC 的相关性分析

对于评估沉积物中疏水性有机污染物的生态风险,TOC 也是一项重要的指标.本研究中,北戴河湿地沉积物中 TOC 为 0.015%—0.031%(平均值:0.026%,见表 3).对该地区沉积物样品中人工合成麝香与 TOC 进行 Kolmogorov-Smirnov (K-S) 检验.该地区人工合成麝香(HHCB、AHTN)与 TOC 之间不存在显著的相关性(>0.05).可能因为该地区的 SMs 污染物主要来自于周边村庄的生活垃圾、生活废水,与人类活动紧密相关.受该区域沉积物中 TOC 的影响较小.

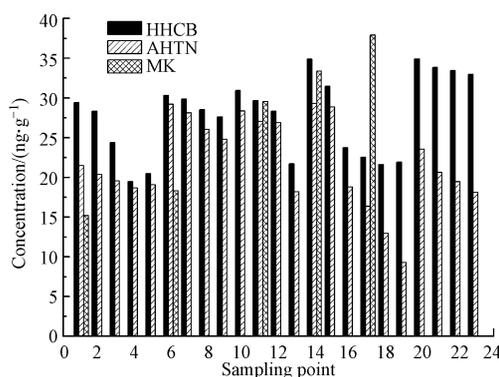


图 2 沉积物样品中人工合成麝香在各采样点的分布

Fig.2 Distribution of SMs in the sediments from various sampling sites

表 3 TOC 在沉积物样品中的含量(%)

Table 3 The concentrations of TOC in sediment samples (%)

采样点 Sampling point	TOC	采样点 Sampling point	TOC	采样点 Sampling point	TOC
1	0.030	9	0.030	17	0.031
2	0.015	10	0.030	18	0.030
3	0.029	11	0.030	19	0.027
4	0.030	12	0.020	20	0.026
5	0.019	13	0.031	21	0.021
6	0.019	14	0.031	22	0.027
7	0.029	15	0.025	23	0.030
8	0.029	16	0.016		

### 2.3 与其它地区污染水平比较

从国内外现有研究结果来看(见图 3 与图 4),对不同湿地沉积物中 AHTN 与 HHCB 的含量进行分组<sup>[12-17,6]</sup>.AHTN 的浓度范围可分为 A 组( $<10.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}, \text{dw}$ )、B 组( $10.0\text{--}50.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}, \text{dw}$ )与 C 组( $>50.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}, \text{dw}$ ),HHCB 的浓度范围可分为 A 组( $<20.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}, \text{dw}$ )、B 组( $20.0\text{--}100.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}, \text{dw}$ )与 C 组( $>100.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}, \text{dw}$ ).比较结果如图所示.北戴河湿地沉积物中 HHCB 的浓度为  $19.50\text{--}34.93 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  以及 AHTN 的浓度为  $16.37\text{--}29.29 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ .在 B 组的含量范围中,该采样区域 AHTN 与 HHCB 的浓度相对较高.

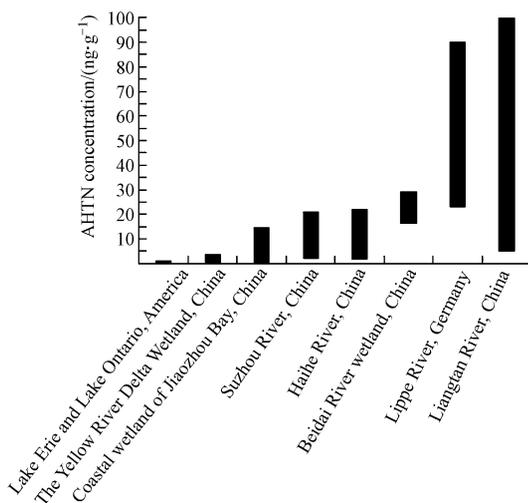


图 3 世界各地沉积物中 AHTN 浓度的比较

Fig.3 Comparison of total AHTN concentrations in the sediments in various regions of the world

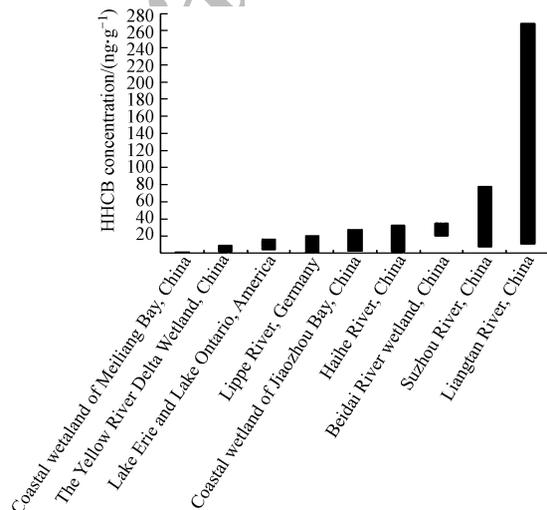


图 4 世界各地沉积物中 HHCB 浓度的比较

Fig.4 Comparison of total HHCB concentrations in the sediments in various regions of the world

由此可以看出,国外检测出的 SMs 污染物主要为 HHCB 与 AHTN,而 MK 与 MX 由于其潜在致癌性,于 20 世纪 80 年代起开始退出欧洲市场<sup>[18]</sup>,在国外大部分地区均未检出.我国于 2001 年开始限制使用 MK 与 MX,但在北戴河湿地的一部分样品中仍能检出较高含量的 MK,而其它地区的沉积物中虽能检出一定量的 MX 与 MK<sup>[17,19]</sup>,但含量或检出率大都低于 HHCB 与 AHTN,这说明 MK 在北戴河地区仍有一定的使用<sup>[20]</sup>.总之,不同地区不同程度的麝香污染水平与当地不同的麝香使用模式紧密相关.

### 2.4 环境风险评估

由于人工合成麝香在自然条件下不易降解,且该区域生态系统较为脆弱,所以当进入土壤环境的人工合成麝香数量和速度超过了土壤的容纳与自我净化能力时,会使土壤自身遭受污染,导致土壤生态系统平衡的破坏.根据人工合成麝香对水生生物的相关毒理学报道,在沉积物中 HHCB 与 AHTN 的预测无效应浓度(predicted no-effect concentration, PNEC)分别为  $8.4 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  (干重, dw)、 $5.2 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  (dw)<sup>[21]</sup>.北戴河湿地的 HHCB 与 AHTN 的浓度远小于该值,理论上不具有生态风险.但是人工合成麝香还可能通

过挥发、降水冲刷等作用进入地球化学循环而迁移至水体和大气,造成二次污染,从而对人类及整个生态系统造成潜在的危害.因此,应尽早建立起相应的控制、预警和消减技术,将人工合成麝香可能造成的环境危害降至最低.

### 3 结论 ( Conclusion )

对北戴河湿地采集的 23 个沉积物样品进行分析检测,HHCB 与 AHTN 为主要检出物,只有一部分样品检出了 MK ( 检出率: 26.1% ), MX 未检出.对 23 个沉积物样品中的 3 种人工合成麝香进行了 Kolmogorov-Smirnov ( K-S ) 检验,结果发现,HHCB 与 AHTN 的含量存在显著的相关性 ( $<0.01$ ),说明该地区检出的 HHCB 与 AHTN 可能具有相同的来源和相似的环境归趋.AHTN/HHCB 的浓度比小于 1.这说明 AHTN 的生产量或使用量低于 HHCB,也有可能在湿地生态系统中 AHTN 比 HHCB 更容易降解.对比世界不同地区湿地沉积物中 AHTN 与 HHCB 的范围.AHTN 的浓度范围在 B 组 ( $10.0\text{—}50.0\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1},\text{dw}$ ) 与 HHCB 的浓度范围可分为 B 组 ( $20.0\text{—}100.0\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1},\text{dw}$ ) 均相对较高.沉积物中 AHTN 和 HHCB 单位深度的储存量分别为  $510.270\text{ g}$  和  $623.274\text{ g}$ .北戴河湿地的 HHCB 与 AHTN 的浓度远小于沉积物中 HHCB 与 AHTN 的预测无效应浓度 ( PNEC ),理论上不具有生态风险.

#### 参考文献 ( References )

- [ 1 ] ARTOLA-GARICANO E, BORKENT I, DAMEN K, et al. Sorption kinetics and microbial biodegradation activity of hydrophobic chemicals in sewage sludge: Model and measurements based on free concentrations [ J ]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37 ( 1 ): 116-122.
- [ 2 ] CLARA M, GANS O, WINDHOFER G, et al. Occurrence of polycyclic musks in wastewater and receiving water bodies and fate during wastewater treatment [ J ]. *Chemosphere*, 2010, 82: 1116-1123.
- [ 3 ] 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: 2011-2020.
- [ 4 ] FROMME H, OTTO T, PILZ K. Polycyclic musk fragrances in different environmental compartments in Berlin ( Germany ) [ J ]. *Water Res*, 2001, 35 ( 1 ): 121-128.
- [ 5 ] SIMONICH S.L, FEDERLE T.W, ECKHOFF W.S, et al. Removal of fragrance materials during US and European wastewater treatment [ J ]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36 ( 13 ): 2839-2847.
- [ 6 ] 王杰.人工合成麝香在滨海湿地的含量及分布特征的研究 [ D ].青岛: 青岛大学, 2007.  
WANG J. Study on the content and distribution characteristics of synthetic musk in coastal wetlands [ D ]. Qingdao: Qingdao University, 2007 ( in Chinese ).
- [ 7 ] CLARA M, GANS O, WINDHOFER G, et al. Occurrence of polycyclic musks in wastewater and receiving water bodies and fate during wastewater treatment [ J ]. *Chemosphere*, 2010, 82: 1116-1123.
- [ 8 ] DALLA V M, JURADO E, DACHS J, et al. The maximum reservoir capacity of soils for persistent organic pollutants: Implications for global cycling [ J ]. *Environ Pollution*, 2005, 134 ( 1 ): 153-164.
- [ 9 ] JIANG S J, WANG L, ZHENG M G, et al. Determination and environmental risk assessment of synthetic musks in the water and sediments of the Jiaozhou Bay wetland, China [ J ]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25 ( 5 ): 4915-4923.
- [ 10 ] BUERGE I J, BUSER H R, MUELLER M D. Behavior of the polycyclic musks HHCB and AHTN in Lakes, two potential anthropogenic markers for domestic wastewater in surface waters [ J ]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37 ( 24 ): 5636-5644.
- [ 11 ] HU Z J, SHI Y L, CAI Y Q. Concentrations, distribution, and bioaccumulation of synthetic musks in the Haihe River of China [ J ]. *Chemosphere*, 2011, 84 ( 11 ): 1630-1635.
- [ 12 ] ZHANG X Y, YAO Y, ZENG X Y, et al. Synthetic musks in the aquatic environment and personal care products Shanghai, China [ J ]. *Chemosphere*, 2008, 72 ( 10 ): 1553-1558.
- [ 13 ] BESTER K. Polycyclic musks in the Ruhr catchment area—transport, discharges of waste water, and transformations of HHCB, AHTN and HHCB-lactone [ J ]. *J Environ Monit*, 2005, 7 ( 1 ): 43-51.
- [ 14 ] MA L, JING Y, ZHOU J, et al. Distribution of synthetic musk in surface water and sediments from Meiliang Bay, Taihu Lake [ J ]. *Environ Chem*, 2014, 33 ( 4 ): 630-635.
- [ 15 ] PECK A M, LINEBAUGH E K, HORNBUCKLE K C. Synthetic musk fragrances in Lake Erie and Lake Ontario sediment cores [ J ]. *Environ Sci Technol*, 2014, 40 ( 18 ): 5629-5635.
- [ 16 ] REINER J.L, KANNAN K. Polycyclic musks in water, sediment, and fishes from the upper Hudson River, New York, USA [ J ]. *Water Air Soil Pollut*, 2011, 214 ( 1-4 ): 335-342.
- [ 17 ] VILLA S, ASSI L, IPPOLITO A, et al. First evidences of the occurrence of polycyclic synthetic musk fragrances in surface water systems in Italy: Spatial and temporal trends in the Molgora River ( Lombardia Region, Northern Italy ) [ J ]. *Sci Total Environ*, 2012, 416: 137-141.
- [ 18 ] NAKATA H, SASAKI H, TAKEMURA A, et al. Bioaccumulation, temporal trend, and geographical distribution of synthetic musks in the marine environment [ J ]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41 ( 7 ): 2216-2222.
- [ 19 ] LEE I S, LEE S H, OH J E. Occurrence and fate of synthetic musk compounds in water environment [ J ]. *Water Res*, 2010, 44 ( 1 ): 214-222.
- [ 20 ] SANG W J, ZHANG Y L, ZHOU X F, et al. Occurrence and distribution of synthetic musks in surface sediments of Liangtan River, West China [ J ]. *Environ Eng Sci*, 2012, 29 ( 1 ): 19-25.
- [ 21 ] CARLSSON G, ORN S, ANDERSSON P L, et al. The impact of musk ketone on reproduction in zebra fish ( *Danio rerio* ) [ J ]. *Marine Environ Res*, 2000, 50: 237-241.