

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019091501

胡琼璞, 徐亮, 刘艺, 等. 广州市不同微环境室内灰尘中合成麝香分布及健康风险初步评价[J]. 环境化学, 2020, 39(12): 3299-3305.
HU Qiongpu, XU Liang, LIU Yi, et al. Occurrence and distribution of synthetic musks in indoor dust in Guangzhou and their potential human health risk[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(12): 3299-3305.

广州市不同微环境室内灰尘中合成麝香分布及健康风险初步评价*

胡琼璞^{1,2} 徐亮³ 刘艺^{1,2} 曾祥英^{1**} 于志强¹

(1. 有机地球化学国家重点实验室, 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640;
2. 中国科学院大学, 北京, 100049; 3. 广东省环境科学研究院, 广州, 510045)

摘要 本文采集了广州市不同微环境(居民家庭、办公室、化学前处理实验室和仪器房)室内灰尘45个,并研究了灰尘中9种合成麝香(synthetic musks, SMs)的含量与分布.灰尘中合成麝香总浓度(Σ SMs)范围为17.6—1153 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,在国内外处于较低水平,主要化合物为佳乐麝香(HHCB)、吐纳麝香(AHTN)和酮麝香(MK).相关性分析结果显示,HHCB、AHTN和MK可能有相近的来源和相似的环境行为.不同微环境中的SMs存在显著差异($P < 0.05$),家庭灰尘中 Σ SMs(49.6—1153 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)含量要显著高于其他3种微环境.健康风险评估结果表明仅灰尘摄入这一暴露途径,SMs对成人和幼童所致健康风险有限.

关键词 合成麝香, 室内灰尘, 广州市, 健康风险评价.

Occurrence and distribution of synthetic musks in indoor dust in Guangzhou and their potential human health risk

HU Qiongpu^{1,2} XU Liang³ LIU Yi^{1,2} ZENG Xiangying^{1**} YU Zhiqiang¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Key Laboratory of Environment and Resources, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 3. Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou, 510045, China)

Abstract: From different micro-environments (including residential rooms, offices, chemical laboratories and instrumental rooms) in Guangzhou City, 45 indoor dust samples were collected and analyzed for the occurrence and distribution of 9 synthetic musks, then human health risk via indoor dust ingestion was assessed based on the measured concentrations. Total concentration of 9 synthetic musks (Σ SMs) varied from 17.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ to 1153 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, being at low level worldwide. The 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-(g)2-benzopyrane was the dominant compound, followed by 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetraline and 4-tert-Butyl-2,6-dimethyl-3,5-dinitroacetophenone. Pearson correlation coefficients indicated their similar sources and environmental behavior. The concentrations of SMs in household indoor dust were significantly higher than those in other micro-environments ($P < 0.05$). The Hazardous Index values of individual

2019年9月15日收稿(Received: September 15, 2019).

* 中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDJ-SSW-DQC018-02)和国家重点研发计划(2017YFC0212003)资助.

Supported by Key Research Program of Frontier Sciences of the Chinese Academy of Sciences (CAS) (QYZDJ-SSW-DQC018-02) and National Key R&D Program of China (2017YFC0212003).

* 通讯联系人, Tel: 020-85292033, E-mail: zengxy@gig.ac.cn

Corresponding author, Tel: 020-85292033, E-mail: zengxy@gig.ac.cn

synthetic musk were far lower than 1, suggesting limited human health risk via dust ingestion.

Keywords: synthetic musks, indoor dust, Guangzhou city, human health risk.

合成麝香(synthetic musks, SMs)是一类人工合成有机化合物, 气味芬芳, 用以替代资源日益枯竭的天然麝香, 广泛添加在各种日化产品和个人护理用品中. 其中, 硝基麝香(nitromusks)因其成本低廉主要用于部分低端产品中, 而多环麝香(polycyclic musks)在高端化妆品中拥有更多的市场份额. 然而, 大量的毒理研究显示^[1], 合成麝香尤其是硝基麝香具有各种急慢性毒性, 如光敏性、致畸性、致癌性、内分泌干扰活性等, 已经被认定为新兴污染物(emerging pollutants). 这些原本用于提升居民生活品质的香味物质, 却严重影响人体健康, 成为“披着羊皮的狼”^[2-3]. 目前全球香精香料行业已经限制甚至禁止在化妆品中添加使用硝基麝香, 但因其低廉的成本, 在部分低端日化产品中仍有添加使用. 由此, 多环麝香成为主要的合成麝香^[4].

目前, 环境中合成麝香的分布与迁移转化以及毒理效应引发了环境领域研究人员广泛关注, 但大量的研究主要集中于合成麝香在水体环境中的分布赋存与迁移和转化, Li 等^[3]对此开展了较为详尽的评述. 截止目前, 室内环境尤其室内灰尘中合成麝香分布以及由此引发的潜在健康风险却并未引起应有的关注. 室内灰尘来源多样组成复杂, 包括微生物残体、建筑材料的剥落颗粒物以及从室外引入的气溶胶降尘/土壤颗粒等. 由于室内环境相对狭小封闭, 缺乏生物/非生物降解和其他耗散过程, 富集于灰尘上的有机污染物难以转化降解; 尤其是一些具有显著室内来源的污染物如溴代阻燃剂, 在室内环境中累积后其含量水平甚至于超过室外环境^[5]. 同时, 对于大多数居民而言, 室内活动时间远远超过室外, 因此室内环境污染对人体潜在健康影响更值得关注. 对于疏水性污染物而言, 灰尘摄入是一种重要的人体暴露途径, 尤其是幼儿, 通过手-口接触途径显著增加灰尘摄入. 目前, 关于室内灰尘中多溴联苯醚(PBDEs)^[5]、含磷阻燃剂^[6-7]、多环芳烃(PAHs)^[8]等研究较多, 但针对灰尘中合成麝香的分布和健康风险的研究还相对较少. 本研究拟在广州市不同室内微环境采集室内灰尘, 初步研究灰尘中合成麝香含量与分布现状, 并初步评估成人和儿童通过灰尘摄入导致的潜在健康风险.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集与实验材料

2015年5月至2017年7月, 采用 Verein Deutscher Ingenieure(VDI)标准室内灰尘采样方法^[6], 在广州市采集居民家庭($n=11$)、办公室($n=22$)、化学前处理实验室($n=3$)以及仪器房($n=9$)等不同微环境室内灰尘共计45个. 所采集灰尘样品用铝箔纸包裹后密封于PVC密封袋, 保存在 -20°C 冰箱中直至分析.

6种多环麝香标准品包括开许梅龙(6,7-dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H) indanone, DPMI, 纯度90%, 下同)、萨利麝香(4-acetyl-1,1-dimethyl-6-tert-butylindane, ADBI, 98%)、粉檀麝香(6-acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethyl-indane, AHMI, 94.5%)、特拉斯(5-acetyl-1,1,2,6-tetramethyl-3-isopropylidihydroindane, ATII, 90%)、佳乐麝香(1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopentane(g)2-benzopyrane, HHCB, 75%)和吐纳麝香(7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetraline, AHTN, 98%); 3种硝基麝香包括二甲苯麝香(1-tert-Butyl-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitrobenzene, MX, 98%)、酮麝香(4-tert-Butyl-2,6-dimethyl-3,5-dinitroacetophenone, MK, 98.27%)和葵子麝香(2,6-dinitro-3-methoxy-4-tert-butyltoluene, MA, 99%). 所有合成麝香标准品均购于德国 Promochem 公司. 内标六甲基苯(hexamethylbenzene, HMB, 99.5%)购于德国 Ehrenstofer-Schäfer Bgm-Schlosser 实验室. 实验所用丙酮、正己烷、二氯甲烷购于德国 Merck 公司, 乙酸乙酯购于德国 CNW 公司, 所有溶剂均为色谱纯.

1.2 样品前处理与定性定量分析

样品前处理采用课题组已经建立的方法^[9]. 这里简述如下: 所采集的灰尘样品, 经60目不锈钢筛筛除头发、石砾以及墙面剥离碎屑等杂物后, 混合均匀. 准确称取约200 mg 灰尘, 用二氯甲烷索氏抽提72 h. 提取液经旋转蒸发浓缩至1 mL左右, 置换溶剂为正己烷, 再浓缩至约1 mL. 浓缩液经硅胶/氧化铝(2:1)复合柱分离净化, 目标化合物所在组分经浓缩定容后再加入内标六甲基苯(HMB), 待仪器分析.

目标化合物定性定量分析通过岛津 2010 GC-MS 完成.色谱柱为 DB-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm, J & W Scientific Co. Ltd.).EI 源,离子源、进样口和接口温度分别为 220 °C、290 °C 和 300 °C,采用不分流模式进样,进样量 1 μL;载气氦气流速为 1 mL·min⁻¹.升温程序为:60 °C 保留 3 min,以 10 °C·min⁻¹升至 160 °C,再以 2 °C·min⁻¹升至 200 °C,接着以 5 °C·min⁻¹升至 295 °C,保留 15 min.通过比较样品和标准品的特征离子和保留时间,对目标化合物进行定性定量分析.

1.3 质量保证与质量控制

实验过程采取严格的质量保证和质量控制措施.实验期间实验室中严格禁止使用含香型洗手液,所有实验操作人员在实验全程中身着实验服且使用乳胶手套.所有玻璃器皿经碱液浸泡超声清洗 1 h,再依次用自来水和超纯水冲洗,烘干后在 450 °C 马弗炉中灼烧 4 h;使用前再连续用甲醇、丙酮和正己烷分别荡洗 3 次.同时,在每一批次样品分析中加入空白样品($n=8$,溶剂)、基质加标样品($n=4$,提取后的灰尘基质中加入 9 种目标化合物 200 ng)和随机选择的重复样($n=4$).

配制浓度接近空白的标准品,连续进样 7 次,根据标准偏差(SD)计算各化合物仪器检测限(LOQ)为 4.14—9.04 ng·mL⁻¹.在所有空白样品中检出了低于 LOQ 水平的 HHCB 和 AHTN,未检出其余目标化合物.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 不同微环境室内灰尘中 SMs 含量与分布

所有样品中均未检出两种硝基麝香(MX 和 MA)和两种多环麝香(ATII 和 DPMI),其余化合物均有不同程度检出.表 1 列出了不同微环境室内灰尘样品中检出的 SMs 含量范围和中值.从表 1 可以看出,两种多环麝香 HHCB(10.5—482 ng·g⁻¹,中值为 41.0 ng·g⁻¹)和 AHTN(5.58—409 ng·g⁻¹,中值为 20.1 ng·g⁻¹)在所有样品中检出;另外两种多环麝香 ADBI(ND—0.497 ng·g⁻¹,检出率为 6.67%)和 AHMI(ND—1.15 ng·g⁻¹,检出率为 4.44%)仅在极少量样品中低浓度水平检出.值得注意的是,80.2%样品中检出硝基麝香 MK(ND—262 ng·g⁻¹,中值为 9.76 ng·g⁻¹).总体来说,灰尘中 5 种合成麝香总浓度范围(Σ SMs)为 17.6—1153 ng·g⁻¹(中值为 68.6 ng·g⁻¹).基于检出频率和浓度中值判断,HHCB、AHTN 和 MK 为广州市室内灰尘中的主要化合物.

HHCB 和 AHTN 是目前香精香料行业中广泛使用的主要化合物,占据 95%以上市场份额^[3].早在 2007 年,国际经济合作与发展组织和美国环保署已将 HHCB 和 AHTN 列为高产量化学品^[10].这就决定了他们在环境介质中高检出频率和高含量水平分布.由于潜在毒性,从上世纪九十年代中期开始,欧美等国禁止在化妆品中添加使用硝基麝香,并逐步消减在日化产品中使用硝基麝香^[2],但在一些低端日化产品中仍有硝基麝香添加使用^[11,12].本研究中所采集的室内灰尘均为一周之内沉降于地表与家具表面的灰尘,灰尘中合成麝香的赋存主要代表着室内环境中合成麝香现阶段使用现状而非源于历史残留.因此,本研究中 MK 的高频检出,表明我国目前仍有添加使用硝基麝香^[11].

Pearson 相关性分析结果表明,HHCB 和 AHTN($r=0.899$, $P<0.01$)高度正相关,而 MK 和 HHCB($r=0.660$, $P<0.01$)、MK 和 AHTN($r=0.563$, $P<0.01$)相关性相对较弱,表明室内灰尘中的 HHCB、AHTN 和 MK 可能具有相近的来源^[13]和相似的环境行为^[14].

从表 1 还可以看出,不同微环境灰尘中主要合成麝香组分一致,但含量水平差异显著.家庭室内灰尘中 Σ SMs 含量最高,为 49.6—1153 ng·g⁻¹(中值为 287 ng·g⁻¹);其余 3 种微环境合成麝香含量水平大致相当,办公室、化学前处理实验室以及仪器房灰尘中 Σ SMs 含量范围分别为 20.6—576 ng·g⁻¹(中值为 68.3 ng·g⁻¹),32.2—169 ng·g⁻¹(中值为 54.6 ng·g⁻¹)和 17.6—138 ng·g⁻¹(中值为 52.9 ng·g⁻¹).就单体化合物而言,家庭室内灰尘中 HHCB 含量($P<0.01$)、AHTN 含量($P<0.05$)以及 MK 含量($P<0.05$)均显著高于其余微环境中对应合成麝香单体含量水平.

多环麝香广泛应用于日化产品和个人护理用品,如香水、化妆品、空气清新剂、肥皂、洗发水、沐浴露、身体乳、除臭剂和卫生用品等产品中^[12,15].在居民日常洗涤、沐浴活动中,合成麝香主要随着生活污水进入污水处理系统^[16],同时也会释放扩散进入室内环境.此外,居民日常使用护理用品如护肤品和香

水后,合成麝香等香味物质也会逐渐挥发进入周边环境;而使用驱蚊产品、空气清新剂等产品时,这些香味物质则直接弥散于室内环境^[17],最终主要富集在室内灰尘中^[13-14]。

由于多种释放来源,家庭室内环境中合成麝香含量显著偏高.而人体皮肤、头发以及衣物上逐渐挥发释放是办公室、实验室和仪器房中合成麝香的主要来源.总体来说,办公室空间相对狭窄,人员较为密集;仪器房里空间大人员稀少,但为了保证仪器良好运行状态需保持室内稳定的温度和湿度,仪器房门窗常年处于关闭状态,室内环境中合成麝香很难迁移出室外;化学前处理实验室严格控制使用含香味的洗涤剂洗手液等,化学前处理实验室空间小,操作人员多,但良好的通风系统也能一定程度减轻室内环境中合成麝香含量水平^[7,13,18].因此办公室灰尘中合成麝香含量要稍高于仪器房和化学前处理实验室.

表 1 广州市不同微环境室内灰尘中 SMs 含量与分布($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 1 Concentrations and distribution of SMs in indoor dust from different micro-environments in Guangzhou ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)								
	<i>n</i>		ADBI	AHMI	HHCB	AHTN	MK	Σ SMs
居民家庭	11	范围 Range	ND—0.243	ND—1.15	31.4—482	10.5—409	7.53—262	49.6—1153
Residential rooms		中值 Median	ND	ND	163	80.9	33.8	287
		检出率 Detection ratio	9.09%	9.09%	100%	100%	100%	
办公室 Offices	22	范围 Range	ND—0.497	ND—0.494	13.3—340	5.58—109	ND—127	20.6—576
		中值 Median	ND	ND	28.0	19.8	8.43	68.3
		检出率 Detection ratio	4.54%	4.54%	100%	100%	81.8%	
仪器房	9	范围 Range	ND—0.0960	ND	10.5—95.9	7.11—20.1	ND—23.3	17.6—138
Instrumental rooms		中值 Median	ND	ND	36.0	12.2	7.71	52.9
		检出率 Detection ratio	11.1%	0%	100%	100%	77.8%	
化学前处理实验室	3	范围 Range	ND	ND	24.1—96.7	8.10—58.6	ND—13.6	32.2—169
Chemical laboratories		中值 Median	ND	ND	41.0	13.6	ND	54.6
		检出率 Detection ratio	0%	0%	100%	100%	33.3%	
合计 Total	45	范围 Range	ND—0.497	ND—1.15	10.5—482	5.58—409	ND—262	17.6—1153
		中值 Median	ND	ND	41.0	20.1	9.76	68.6
		检出率 Detection ratio	6.67%	4.44%	100%	100%	82.2%	

注:ND,未检出.ND,not detected.

表 2 列出了近几年国内外文献报道的室内家庭灰尘中 SMs 的含量水平.从表 2 可以看出,在各个国家地区,灰尘中主要污染物均为 HHCB 和 AHTN,这和它们的使用模式有关^[3].本研究中 HHCB 含量水平明显低于欧美等国^[10,19-22],与国内普通居民室内灰尘含量大致相当^[13,18];就 AHTN 而言,本研究中 AHTN 含量与国内普通居民室内灰尘以及日本灰尘 AHTN 大致相当^[13-14],显著低于欧美等国^[10,19-22].而室内灰尘中 MK 含量水平低于德国和西班牙^[21-23],与日本和加拿大相当^[10,14].这可能与不同国家合成麝香添加使用模式不同有关,也与不同国家居民使用个人用品习惯不同有关^[10,13].

2.2 健康风险评估

灰尘摄入是多种亲脂疏水性污染物的重要暴露途径^[14].本研究借鉴美国 EPA 风险评估模型,利用以下公式对广州市居民摄入室内灰尘的 SMs 暴露风险进行了初步评估^[24]:

$$\text{EDI} = \frac{C_i \times R \times I}{\text{BW}} \quad (1)$$

其中,EDI 是日摄入量,单位为 $\text{ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$; C_i 是灰尘样品中合成麝香实测含量,单位为 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; R 是灰尘日摄入量,单位为 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$;成人和幼儿平均水平灰尘摄入量分别为 $20 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $50 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$,高水平摄入量则分别为 $50 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $200 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$. I 是灰尘中 SMs 摄入量,取值 100%.BW 为体重,单位为 kg,成人平均体重取 63 kg,幼儿平均体重取 13.8 kg^[25].

在此基础上,本研究基于 EDI 值计算危险指数值 HI,即合成麝香日摄入量与相应参考剂量之比,用于评估健康风险:

表 2 国内外室内家庭灰尘中合成麝香的含量与分布 ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)
 Table 2 Concentrations and distribution of synthetic musks in residential indoor dust worldwide ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

<i>n</i>	ATII	ADBI	AHMI	HHCB	AHTN	MX	MA	MK	Ref.
7	范围 Range			296—4180	127—1170				[20]
	中值 Median			947	321				
30	范围 Range			ND—4900	ND—3000				[19]
	中值 Median			980	410				
35	范围 Range	ND—530		ND—77000	340—94000	ND—1400	ND—140	ND—3800	[21]
	中值 Median	ND		590	690	260	ND	450	
30	范围 Range	ND	ND	ND—11400	ND—3100			ND—47000	[22]
	中值 Median	ND	ND	700	900			300	
49	范围 Range	ND—182	ND—142	39—9000	208—1990	17—492	ND	ND—572	[10]
	中值 Median	ND	ND	676	552	45	ND	49	
8	范围 Range					ND—691.6		14.36—2303	[23]
	中值 Median					123.5		88	
10	范围 Range			84—1600	ND—220	ND		ND—390	[14]
	中值 Median			340	79	ND		93	
56	范围 Range			1.87—577	0.78—114	ND—55.5		ND—203	[13]
	中值 Median			37.9	17.2	11.8		13.7	
36	范围 Range	ND—29.6	ND—15.1	14.5—3940	52.9—10100	ND—677		ND—546	[18]
	中值 Median	ND	ND	192	384	6.48		84.2	
11	范围 Range	ND	ND—0.243	31.4—482	10.5—409	ND	ND	7.53—262	本研究
	中值 Median	ND	ND	163	80.9	ND	ND	33.8	

注:ND,未检出;ND, not detected.

$$HI = \frac{EDI}{Rfd} \quad (2)$$

式中, HHCB、AHTN 和 MK 的 NOAEL 值分别选择为 $150 \text{ mg} \cdot (\text{kg bw} \cdot \text{d})^{-1}$ 、 $5 \text{ mg} \cdot (\text{kg bw} \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $2.5 \text{ mg} \cdot (\text{kg bw} \cdot \text{d})^{-1}$ ^[26-28], 不确定因子选用 100^[29].

表 3 中列出了在不同灰尘摄入水平下合成麝香对成人和幼童造成的危险指数值. 在普通灰尘摄入水平下, 成人摄入 HHCB 和 AHTN 风险分别为 2.23×10^{-9} — 1.02×10^{-7} 和 3.55×10^{-8} — 2.59×10^{-6} ; 幼童在地面攀爬玩耍以及频繁的手口接触行为会增大灰尘的摄入量^[30], 风险也相对更高 (HHCB: 2.54×10^{-8} — 1.17×10^{-6} ; AHTN: 4.05×10^{-7} — 2.96×10^{-5}). 即使在高灰尘摄入水平时 (成人 $50 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$, 幼童 $200 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$), 成人和幼童的危险指数均远小于 1, 表明仅灰尘摄入这一暴露途径, 合成麝香对成人和幼童造成的健康风险有限. 由于其较低的 NOAEL 值, 居民摄入 MK 的健康风险较 HHCB 高.

灰尘中富集了大量其他化合物, 如 PBDEs^[5]、含磷阻燃剂^[6-7]、PAHs^[8]、有机氯农药^[31]等, 人体通过灰尘同时摄入多种化合物共同作用造成的健康风险不可忽视. 此外, 皮肤接触^[32]和呼吸吸入^[33]也是灰尘中有机物的重要暴露途径, 多种途径共同暴露造成的健康风险也值得注意.

表 3 室内灰尘中 SMs 暴露的危险指数值

Table 3 Hazard index values by estimated daily human exposure to synthetic musk reference doses

		平均灰尘摄入水平 (HI based on average exposure)			高灰尘摄入水平 (HI based on high exposure)		
		HHCB	AHTN	MK	HHCB	AHTN	MK
		成人 Adults	中值 Median	8.67×10^{-9}	1.24×10^{-7}	1.24×10^{-7}	2.17×10^{-8}
	最小值 Minimum	2.23×10^{-9}	3.55×10^{-8}	0	5.57×10^{-9}	8.86×10^{-8}	0
	最大值 Maximum	1.02×10^{-7}	2.59×10^{-6}	3.33×10^{-6}	2.55×10^{-7}	6.48×10^{-6}	8.31×10^{-6}
幼儿 Toddlers	中值 Median	9.89×10^{-8}	1.45×10^{-6}	1.41×10^{-6}	3.96×10^{-7}	5.82×10^{-6}	5.66×10^{-6}
	最小值 Minimum	2.54×10^{-8}	4.05×10^{-7}	0	1.02×10^{-7}	1.62×10^{-6}	0
	最大值 Maximum	1.17×10^{-6}	2.96×10^{-5}	3.80×10^{-5}	4.66×10^{-6}	1.18×10^{-4}	1.52×10^{-4}

3 结论 (Conclusion)

本研究在广州市居民家庭、办公室、化学前处理实验室、仪器房 4 种不同微环境共采集 45 份室内灰尘样品. 在所有微环境室内灰尘样品中高频检出 HHCB、AHTN 和 MK, ΣSMs 含量范围为 17.6 — $1153 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 在国内外处于较低水平, 明显低于日本和法国、德国、加拿大等欧洲国家. 本研究中 HHCB、AHTN 和 MK 间均有较好的相关性 ($r=0.563$ — 0.899 , $P<0.01$), 表明 3 种合成麝香可能有相近的来源和相似的环境行为. 由于家庭环境中大量日化产品和护理用品使用, 家庭灰尘中的 HHCB、AHTN 和 MK 含量水平显著高于办公室、仪器房和化学前处理实验室灰尘中对应化合物含量水平. 基于灰尘中目标污染物监测水平, 初步估算了居民日摄入量和危险指数值, 研究结果表明仅灰尘摄入这一暴露途径, 合成麝香对成人和幼童造成的健康风险有限.

参考文献 (References)

- [1] TUMOVA J, SAUER P, GOLOVKO O, et al. Effect of polycyclic musk compounds on aquatic organisms: A critical literature review supplemented by own data[J]. Science of the Total Environment, 2019, 651: 2235-2246.
- [2] PATEL S. Fragrance compounds: The wolves in sheep's clothing[J]. Medical Hypotheses, 2017, 102: 106-111.
- [3] LI X X, CHU Z H, YANG J W, et al. Synthetic musks: A class of commercial fragrance additives in personal care products (PCPs) causing concern as emerging contaminants[M]. California: Elsevier Academic Press, 2018.
- [4] FAN M, LIU Z H, SCOT D, et al. Environmental risk assessment of polycyclic musks HHCB and AHTN in consumer product chemicals in China[J]. Science of the Total Environment, 2017, 599: 771-779.
- [5] YU Y X, PANG Y P, LI C, et al. Concentrations and seasonal variations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in in- and out-house dust and human daily intake via dust ingestion corrected with bioaccessibility of PBDEs [J]. Environment International, 2012, 42: 124-131.
- [6] ZENG X Y, WU Y, LIU Z Y, et al. Occurrence and distribution of organophosphate ester flame retardants in indoor dust and their potential

- health exposure risk[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2018, 37(2): 345-352.
- [7] ZHOU L, HILTSCHER M, PUETTMMANN W. Occurrence and human exposure assessment of organophosphate flame retardants in indoor dust from various microenvironments of the Rhine/Main region, Germany[J]. *Indoor Air*, 2017, 27(6): 1113-1127.
- [8] CAO Z G, WANG M M, CHEN Q Y, et al. Spatial, seasonal and particle size dependent variations of PAH contamination in indoor dust and the corresponding human health risk[J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 653: 423-430.
- [9] ZENG X Y, HU Q P, HE L X, et al. A simple analytical method for the simultaneous determination of multiple organic pollutants in sediment samples[J]. *MethodsX*, 2018, 5: 1089-1094.
- [10] KUBWABO C, FAN X H, RASMUSSEN P E, et al. Determination of synthetic musk compounds in indoor house dust by gas chromatography-ion trap mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 404(2): 467-477.
- [11] 周静, 张晓岚, 徐红斌. 同位素稀释-气相色谱-串联质谱法测定化妆品中 10 种合成麝香[J]. *质谱学报*, 2018, 39(4): 476-484.
ZHOU J, ZHANG X L, XU H B. Determination of 10 synthetic musks in cosmetic by isotope dilution-GC-MS/MS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2018, 39(4): 476-484.
- [12] ZHANG X L, YAO Y, ZENG X Y, et al. Synthetic musks in the aquatic environment and personal care products in Shanghai, China[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(10): 1553-1558.
- [13] LU Y, YUAN T, YUN S H, et al. Occurrence of synthetic musks in indoor dust from China and implications for human exposure[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, 60(1): 182-189.
- [14] NAKATA H, HINOSAKA M, YANAGIMOTO H. Macrocyclic-, polycyclic-, and nitro musks in cosmetics, household commodities and indoor dusts collected from Japan: Implications for their human exposure[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 111: 248-255.
- [15] REINER J L, KURUNTHACHALAM K. A survey of polycyclic musks in selected household commodities from the United States[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(6): 867-873.
- [16] ZENG X Y, SHENG G Y, GUI H Y, et al. Preliminary study on the occurrence and distribution of polycyclic musks in a wastewater treatment plant in Guangdong, China[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(8): 1305-1311.
- [17] 潘虹, 朱利利, 黄慧, 等. 气相色谱-质谱联用法测定驱蚊产品中 6 种合成麝香[J]. *农药*, 2019, 58(2): 109-111.
PAN H, ZHU L L, HUANG H, et al. Analysis of six synthetic musk in mosquito repellent products by GC-MS[J]. *Agrochemicals*, 2019, 58(2): 109-111 (in Chinese).
- [18] LIU N N, SHI Y L, XU L, et al. Occupational exposure to synthetic musks in barbershops, compared with the common exposure in the dormitories and households[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(9): 1804-1810.
- [19] BLANCHARD O, GLORENNEC P, MERCIER F, et al. Semivolatile organic compounds in indoor air and settled dust in 30 French dwellings[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(7): 3959-3969.
- [20] MERCIER F, GILLES E, SARAMITO G, et al. A multi-residue method for the simultaneous analysis in indoor dust of several classes of semi-volatile organic compounds by pressurized liquid extraction and gas chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1336: 101-111.
- [21] BUTTE W. *Synthetic Musks in House Dust* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2004.
- [22] FROMME H, LAHRZ T, PILOTY M, et al. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany)[J]. *Indoor Air*, 2010, 14(3): 188-195.
- [23] REGUEIRO J, LLOMPART M, GARCIA-JARES C, et al. Development of a high-throughput method for the determination of organochlorinated compounds, nitromusks and pyrethroid insecticides in indoor dust[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1174(1/2): 112-124.
- [24] VAN DEN EEDE N, DIRTU A C, NEELS H, et al. Analytical developments and preliminary assessment of human exposure to organophosphate flame retardants from indoor dust[J]. *Environment International*, 2011, 37(2): 454-461.
- [25] HE C T, ZHENG J, QIAO L, et al. Occurrence of organophosphorus flame retardants in indoor dust in multiple microenvironments of southern China and implications for human exposure[J]. *Chemosphere*, 2015, 133: 47-52.
- [26] ECHA (European Chemical Agency). European Union Risk Assessment Report: 1-(5, 6, 7, 8-TETRAHYDRO-3, 5, 5, 6, 8, 8-HEXAMETHYL-2-NAPHTHYL) ETHAN-1-ONE (AHTN) [R]. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2008.
- [27] ECHA (European Chemical Agency). European Union Risk Assessment Report: (1, 3, 4, 6, 7, 8-HEXAHYDRO-4, 6, 6, 7, 8, 8-HEXAMETHYLIN-DENO [5, 6-C]. PYRAN-HHCB) [R]. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2008.
- [28] ECHA (European Chemical Agency). European Union Risk Assessment Report: 4'-TERT-BUTYL-2', 6'-DIMETHYL-3', 5'-DINITROACETOPHENONE (MUSK KETONE) [R]. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2005.
- [29] TRABALÓN L, CANO-SANCHO G, POCURULL E, et al. Exposure of the population of Catalonia (Spain) to musk fragrances through seafood consumption risk assessment[J]. *Environmental Research*, 2015, 143: 116-122.
- [30] STAPLETON H M, KLOSTERHAUS S, EAGLE S, et al. Detection of organophosphate flame retardants in furniture foam and U.S. house dust[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(19): 7490-7495.
- [31] AUDY O, MELYMU L, VENIER M, et al. PCBs and organochlorine pesticides in indoor environments-A comparison of indoor contamination in Canada and Czech Republic[J]. *Chemosphere*, 2018, 206: 622-631.
- [32] ABDALLAH M A-E, PAWAR G, HARRAD S. Human dermal absorption of chlorinated organophosphate flame retardants: implications for human exposure[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2016, 291: 28-37.
- [33] SCHREDER E D, UDING N, LA GUARDIA M J. Inhalation a significant exposure route for chlorinated organophosphate flame retardants [J]. *Chemosphere*, 2016, 150: 499-504.