

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021020401

刘艺, 徐亮, 胡琼璞, 等. 沱江流域沉积物中合成麝香的分布特征及其潜在生态风险评估[J]. 环境化学, 2022, 41(6): 1967-1975.

LIU Yi, XU Liang, HU Qiongpu, et al. Occurrence and distribution of synthetic musks in sediments from Tuojiang and their potential ecological risk[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (6): 1967-1975.

## 沱江流域沉积物中合成麝香的分布特征及其 潜在生态风险评估\*

刘艺<sup>1,2,3</sup> 徐亮<sup>4</sup> 胡琼璞<sup>5</sup> 曾祥英<sup>1,2\*\*</sup> 冉勇<sup>1,2</sup> 杨余<sup>1,2</sup> 于志强<sup>1,2</sup>

(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. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广州, 510640; 3. 中国科学院大学, 北京, 100049; 4. 江西省生态环境科学研究与规划院, 南昌, 330039; 5. 杭州谱育科技发展有限公司, 杭州, 311305)

**摘要** 沱江是四川省内重要水系, 也是长江上游重要支流. 沱江既是流域内纳污河流, 也是工农业生产用水和居民饮用水水源. 本文在沱江流域采集表层沉积物样品 46 个, 研究了 9 种合成麝香的污染水平和分布特征. 在所有沉积物中均检出佳乐麝香 (HHCB) 和吐纳麝香 (AHTN), 浓度范围分别为 0.736—25.0 ng·g<sup>-1</sup> (中值为 3.68 ng·g<sup>-1</sup>) 和 0.320—24.4 ng·g<sup>-1</sup> (中值为 1.55 ng·g<sup>-1</sup>), 研究结果揭示出生活污水排放对沱江沉积物的影响. Pearson 相关性分析表明 HHCB 与 AHTN 有显著正相关 ( $r=0.894$ ,  $P<0.01$ ), 说明它们具有相似来源和环境地球化学行为. 沉积物中 AHTN 和 HHCB 实测浓度远低于各化合物对应的预测无效应浓度, 风险熵值远小于 1, 表明其生态风险有限.

**关键词** 沱江流域, 沉积物, 合成麝香, 生态风险.

## Occurrence and distribution of synthetic musks in sediments from Tuojiang and their potential ecological risk

LIU Yi<sup>1,2,3</sup> XU Liang<sup>4</sup> HU Qiongpu<sup>5</sup> ZENG Xiangying<sup>1,2\*\*</sup> RAN Yong<sup>1,2</sup>  
YANG Yu<sup>1,2</sup> YU Zhiqiang<sup>1,2</sup>

(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. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou, 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 4. Jiangxi Academy of Eco-environmental Sciences and Planning, Nanchang, 330039, China; 5. Hangzhou PuYu Technology Development Co., Ltd, Hangzhou, 311305, China)

**Abstract** Tuojiang, one of the important tributaries of Yangtze River, drains across Sichuan Province receiving a large amount of wastewater, and acts as important source water for drinking water as well as industrial and agriculture production. In the present study, 46 surface sediment samples were collected, then the concentrations and spatial distributions of 9 synthetic musks were investigated. The results indicated that HHCB and AHTN were found as main components in all

2021年2月4日收稿(Received: February 4, 2021).

\* 中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDJ-SSW-DQC018-02), 广东省“珠江人才”计划本土创新科研团队(2017BT01Z134)和广东省省级科技计划项目(2020B1212060053)资助.

**Supported by** Key Research Program of Frontier Sciences of the Chinese Academy of Sciences (CAS) (QYZDJ-SSW-DQC018-02), Local Innovative and Research Teams Project of Guangdong Pearl River Talents Program (2017BT01Z134) and Guangdong Foundation for Program of Science and Technology Research (2020B1212060053).

\* \* 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 020-85292033, E-mail: zengxy@gig.ac.cn

samples, with concentrations in the range of 0.736—25.0 ng·g<sup>-1</sup> (median value of 3.68 ng·g<sup>-1</sup>) and 0.320—24.4 ng·g<sup>-1</sup> (median value of 1.55 ng·g<sup>-1</sup>), respectively. The Pearson correlation analysis showed that there was a significant positive correlation between HHCB and AHTN ( $r = 0.894$ ,  $P < 0.01$ ), indicating their similar emission sources and environmental geochemical behavior. The calculated RQs values, based on the measured concentrations of AHTN and HHCB, were far lower than 1, and suggested their limited ecological risk to aquatic organisms in the Tuojiang.

**Keywords** Tuojiang, sediments, synthetic musk, ecological risk.

合成麝香(synthetic musks, SMs)作为天然麝香的廉价替代品被应用于众多日化产品中,如香水与化妆品、洗漱用品、家用清洁剂和空气清新剂等<sup>[1]</sup>。其中,硝基麝香是早期使用的合成麝香,但因其显著的毒性效应而被逐渐限用/禁用<sup>[1]</sup>,目前仅在一些低端日化产品中添加使用二甲苯麝香(1-*tert*-butyl-3, 5-dimethyl-2, 4, 6-trinitrobenzene, MX)和酮麝香(4-*tert*-butyl-2, 6-dimethyl-3, 5-dinitroacetophenone, MK)<sup>[2]</sup>。多环麝香逐步替代硝基麝香成为目前香精香料市场中重要的香味物质,其中佳乐麝香(1, 3, 4, 6, 7, 8-hexahydro-4, 6, 6, 7, 8, 8-hexamethylcyclopenta-(g)2-benzopyrane, HHCB)和吐纳麝香(7-acetyl-1, 1, 3, 4, 4, 6-hexamethyltetraline, AHTN)是其中两种最为常用的多环麝香。据统计,上述4种化合物占据了全球合成麝香总生产量95%以上<sup>[3]</sup>。毒理研究显示,HHCB和AHTN具有不同的毒性效应,如内分泌干扰活性、遗传毒性、氧化损伤等,被认为是“披着羊皮的狼”<sup>[3-4]</sup>。一般而言,合成麝香主要经由下水道或者城市污水处理系统直接/间接进入自然水体<sup>[5-6]</sup>,通过饮水直接或以食物链传递方式间接进入人体<sup>[7]</sup>,对人体健康造成潜在影响。合成麝香并非持久性化合物,但由于持续排放进入环境而显现出“伪持久性”,同时具有各种潜在的毒性和生物蓄积性<sup>[2-4,7]</sup>。合成麝香被认定为“新污染物”吸引了众多研究人员和公众的关注。针对不同环境介质开展了大量研究<sup>[8-11]</sup>,发现合成麝香在不同环境介质中广泛分布,是地表河流和湖泊中的高频检出污染物,其污染已经扩散至偏远的海域和极地地区。Li等<sup>[11]</sup>详细评述了水体环境中合成麝香分布、来源和毒性。

沱江起源于四川西北九顶山南麓,流至金堂县后与青白江、湔江及石亭江合流成为沱江干流。沱江干流流经德阳、成都、简阳、资阳、内江、自贡,经泸州汇入长江<sup>[12]</sup>,是长江上游的重要支流。沱江流域是四川省人口密集区域,沿线城市工农业发达,沉积物中氮<sup>[13]</sup>、磷<sup>[14]</sup>污染严重,已经成为上覆水层氮磷污染的重要来源,部分水体水质已经低于劣V类<sup>[15]</sup>。上游河段工矿企业较为集中,重金属染污显著<sup>[16]</sup>。沱江水系同时又是沿线城市工农业用水以及居民饮用水水源,水质安全对于沿岸居民生产生活至关重要。但是,过去关于沱江水体的研究较少,且多集中于常规水质监测,甚少关于有机污染物的报道<sup>[12,17]</sup>。居民日常生活对沱江水体水质是否有影响,影响如何,目前尚少见公开报道。

本研究拟以合成麝香作为目标污染物,研究合成麝香在沱江沉积物的污染水平、分布特征;以HHCB和AHTN作为生活污水排放的标志物,初步评估生活污水排放对沱江流域水体的影响;进而初步评估沉积物中合成麝香分布对生态系统的潜在影响。研究结果可望为沱江流域水质安全和风险管控提供基础数据。

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 研究区域和样品采集

2016年10月,用不锈钢抓斗在沱江流域共采集了46个表层沉积物样品(0—5 cm),采样区域涵盖沱江上游支流绵远河段( $n=2$ )、沱江干流金堂段( $n=4$ )、简阳段( $n=5$ )、资阳段( $n=7$ )、内江段( $n=14$ )和富顺段( $n=7$ )以及流经自贡市区的沱江支流釜溪河( $n=7$ )。样品采集后装在铝箔袋中,然后用聚乙烯袋密封,并在-20°C下保存。采样点如图1所示。

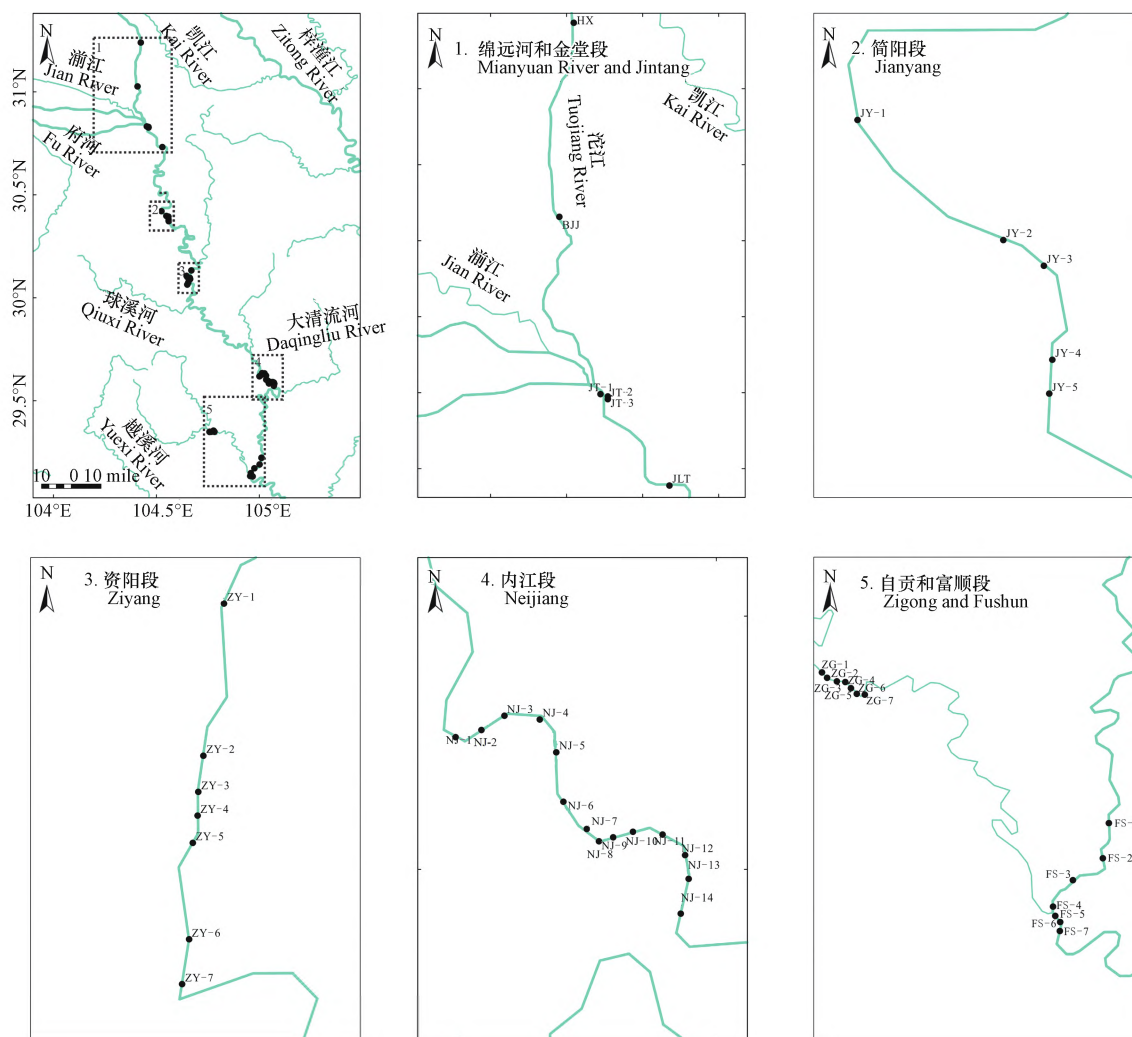


图 1 沱江流域采样点示意图

Fig.1 Illustration of sampling locations in Tuojiang

## 1.2 试剂与标准品

本研究目标化合物包括 6 种多环麝香和 3 种硝基麝香. 多环麝香包括 HHCb(纯度 75%, 下同)、AHTN(98%)、萨利麝香(4-acetyl-1, 1-dimethyl-6-*tert*-butylindan, ADBI, 98%)、开许梅龙(1, 2, 3, 5, 6, 7-hexahydro-1, 1, 2, 3, 3-pentamethyl-4H-inden-4-one, DPMI, 90%)、特拉斯(5-acetyl-1, 1, 2, 6-tetramethyl-3-isopropylindan, ATII, 90%)和粉檀麝香(6-acetyl-1, 1, 2, 3, 3, 5-hexamethylindan, AHMI, 94.5%); 硝基麝香包括 MK(98.27%)、MX(98%)和葵子麝香(2, 6-dinitro-3-methoxy-4-*tert*-butyltoluene, MA, 99%). 所有标准品均购于 LGC Promochem GmbH (Mercatorstrasse, Wesel, Germany) 公司. 内标六甲基苯(hexamethylbenzene, HMB, 99.5%)购于德国 Ehrenstofer-Schäfer Bgm-Schlosser 实验室.

无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  购自广州化学试剂厂, 用前  $450^\circ\text{C}$  下灼烧 4 h 并于干燥器中保存. 硅胶(70—230 目)和氧化铝(100—200 目)均购自 Merck Co. (Darmstadt, Germany) 公司, 分别在  $120^\circ\text{C}$  和  $180^\circ\text{C}$  条件下活化 12 h, 加入 3% 蒸馏水去活化, 平衡 12 h 加入正己烷保存备用. 实验所用丙酮、正己烷、二氯甲烷购于 Merck Co. (Darmstadt, Germany) 公司, 均为色谱纯.

## 1.3 目标化合物提取、净化与定性定量分析

目标化合物提取与分离净化采用课题组前期建立的方法<sup>[18]</sup>. 沉积物样品经冷冻干燥研磨过 60 目筛, 棕色玻璃瓶低温保存. 准确称取 10 g 样品用干净滤纸包好, 二氯甲烷抽提 72 h, 底瓶中加入活化铜片脱硫. 抽提液经全自动氮吹仪浓缩至 1 mL 并置换溶剂为正己烷. 所得提取液经硅胶/氧化铝柱分离净化, 收集合成麝香组分, 在柔和氮气下浓缩至 0.2 mL, 加入六甲基苯, 待上机分析. 同时, 采用 Vario EL III Elementar 元素分析仪测定沉积物 TOC.

目标化合物定性定量分析采用岛津 2010GC-MS, 色谱柱为 DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm, Thermo Scientific). EI 源, 离子源温度 250℃, 进样口和接口温度分别为 280℃ 和 290℃. 不分流模式, 进样量 1 μL. 载气氦气流速 1 mL·min<sup>-1</sup>. 定量分析采用选择离子扫描(SIM)方式, 升温程序为 60℃ 保留 3 min, 以 10℃·min<sup>-1</sup> 升至 160℃, 再以 2℃·min<sup>-1</sup> 升至 200℃, 继续以 5℃·min<sup>-1</sup> 升至 295℃ 并保留 15 min.

实验过程采取严格的质量保证和质量控制措施. 由于香味物质是普通洗手液中重要添加剂, 在本研究过程中严禁使用含香型洗手液, 且实验人员严禁使用护肤品并全程佩戴丁腈手套. 所有玻璃器材经重铬酸钾洗液洗涤后, 依次用自来水和去离子水冲洗, 烘干后于马弗炉内 450℃ 灼烧 4 h. 镊子、剪刀等试验器材经二氯甲烷和甲醇超声清洗后方可使用. 在每批实验过程中设置方法空白( $n=3$ )、空白加标( $n=3$ )、基质加标( $n=3$ )以及随机挑选的重复样( $n=4$ ). 空白加标中, 目标化合物的回收率范围为(86.5%±5.67%)—(120%±2.76%). 基质加标中, 目标化合物回收率为(84.9%±3.1%)—(101%±5.22%). 配制浓度水平接近空白值的标准品, 连续进样 7 针, 以 3 倍标准偏差计算仪器检测限(LOD)为 0.985—2.49 pg; 以 2 倍 LOD 计算 10 g 沉积物的方法检测限为 1.97—49.8 pg g<sup>-1</sup>.

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 沱江流域合成麝香含量水平与组成特征

研究区域沉积物样品中均未检出 3 种硝基麝香(MX、MK 和 MA)以及 3 种多环麝香(AHMI、ATHI 和 DPMI), 部分样品中检出痕量 ADBI(<LOD). 所有样品中检出 HHCB(范围为 0.736—25.0 ng·g<sup>-1</sup>, 中值为 3.68 ng·g<sup>-1</sup>)和 AHTN(范围为 0.320—24.4 ng·g<sup>-1</sup>, 中值为 1.55 ng·g<sup>-1</sup>). 总体来说, 沉积物样品中 SMs 总浓度范围为 1.05—49.4 ng·g<sup>-1</sup>(中值为 5.48 ng·g<sup>-1</sup>). 其中, 最高值点位于富顺县城 FS-4(∑SMs 49.4 ng·g<sup>-1</sup>), 其次为资阳段 ZY-2(∑SMs 31.3 ng·g<sup>-1</sup>).

表 1 简要列出了沱江流域各河段 HHCB 和 AHTN 的浓度范围. 从表 1 可以看出, 不同河段 SMs 含量水平有较明显差异, 从上游至下游总体呈现逐渐升高的趋势. 其中, 上游人口较稀少的绵远河段(∑SMs 1.05—15.0 ng·g<sup>-1</sup>)、金堂段(∑SMs 2.98—7.36 ng·g<sup>-1</sup>)和简阳段(∑SMs 1.85—17.5 ng·g<sup>-1</sup>)合成麝香含量水平相对较低. 在资阳段, 沉积物中 SMs 含量水平有一定程度升高(∑SMs 2.97—31.3 ng·g<sup>-1</sup>). 在内江市辖区沱江穿城而过, 沉积物中 SMs 含量范围为 2.12—21.5 ng·g<sup>-1</sup>; 流经富顺县城, 沱江接纳城区污水排放后, ∑SMs 明显增加为 1.76—49.4 ng·g<sup>-1</sup>, 其平均浓度约为金堂段 2.5 倍. 釜溪河流经自贡市区, 沉积物中 SMs 含量范围为 3.51—12.8 ng·g<sup>-1</sup>, 中值为 7.67 ng·g<sup>-1</sup>, 低于污染最严重的富顺段和资阳段. 从表 1 还可以看出, 研究区域各个河段中低值采样点 SMs 含量多为 1—3 ng·g<sup>-1</sup> 水平, 各城市河段均有高值点分布, 揭示出各城市河段有 SMs 输入点源<sup>[1,5,19]</sup>.

表 2 列出了近几年国内外关于沉积物中 SMs 的部分研究结果. 从表 2 可以看出, 本研究中 SMs 化合物组成特征与国内外一致, 主要污染物是 HHCB 和 AHTN. 这是因为这两种化合物是目前香精香料行业中最重要两种香味物质, 占据了市场超过九成的份额<sup>[3]</sup>, 导致了它们在环境中的高频检出和高浓度水平分布. 由于硝基麝香被逐渐取代, 环境介质中硝基麝香的检出频率和浓度水平均有较为显著的降低. 从浓度水平看, 本研究中 HHCB 和 AHTN 浓度高于太湖入湖口<sup>[18]</sup>和黄河三角洲<sup>[20]</sup>, 与松花江<sup>[21]</sup>含量范围大致相当. 随着城市化和工业化进程, 城市人口密集, 随之而来的大量生活污水排放, 导致了城市河流及其周边水域水体中与居民日常生活相关的污染显著加剧. 例如, 黄浦江<sup>[22]</sup>及其支流沉积物中 ∑SMs(0.0804—63.3 ng·g<sup>-1</sup>)、合肥市附近巢湖<sup>[23]</sup>及其支流 ∑SMs(2.34—104 ng·g<sup>-1</sup>)污染程度均高于本研究. 珠江三角洲区域经济发达人口稠密, 并分布有我国著名的日化产品生产厂家<sup>[24]</sup>, 在工业废水和生活污水双重影响下, 即便是受到严格保护的珠三角水源地, 其沉积物中 ∑SMs(6.62—1018 ng·g<sup>-1</sup>)含量远高于本研究<sup>[19]</sup>. 位于中国北部的浑河, 其上游河段主要为农田林地, 少有居民生活影响, 沉积物中 SMs(0.239—8.21 ng·g<sup>-1</sup>)与沱江沉积物大致相当; 但是当浑河流经沈阳市接纳了工业废水和居民生活污水排放后, 沉积物中 ∑SMs(12.1—458 ng·g<sup>-1</sup>)显著升高<sup>[25]</sup>. 类似的, 北京人口稠密, 研究人员在流经北京北部的北运河及其支流中<sup>[26]</sup>检出高含量的 HHCB(4.1—818 ng·g<sup>-1</sup>)和 AHTN(1.21—731 ng·g<sup>-1</sup>), 认为居民生活污水排放是水体中 SMs 的重要来源. 与国外较少受到人类活动影响的区域相比, 本研究沉积物中 SMs 浓度水平与新西兰<sup>[27]</sup>、突尼斯比塞大泻湖<sup>[28]</sup>和西班牙河流<sup>[29]</sup>沉积物大致相当.

表 1 沱江流域沉积物合成麝香含量及分布

Table 1 Concentrations and distribution of synthetic musks in sediment from Tuojiang

采样地 Location	数量 <i>n</i>		合成麝香(SMs)/(ng·g <sup>-1</sup> )		
			HHCB	AHTN	∑SMs
绵远河段 Mianyuan	2	中值	5.83	2.20	8.04
		范围	0.736—10.9	0.320—4.09	1.05—15.0
金堂段 Jintang	4	中值	2.24	1.59	3.81
		范围	1.16—5.89	0.876—2.37	2.98—7.36
简阳段 Jianyang	5	中值	3.16	1.05	4.21
		范围	1.42—13.6	0.427—3.91	1.85—17.5
资阳段 Ziyang	7	中值	5.33	1.45	6.78
		范围	2.18—17.9	0.743—13.4	2.97—31.3
内江段 Neijiang	14	中值	4.24	1.53	5.48
		范围	1.44—11.8	0.681—9.66	2.12—21.5
富顺段 Fushun	7	中值	3.48	1.69	4.74
		范围	1.23—25.0	0.524—24.4	1.76—49.4
自贡段 Zigong	7	中值	5.36	2.31	7.67
		范围	2.22—6.75	1.28—6.09	3.51—12.8

调查显示,超过 80% 的个人护理品中都添加了至少一种以上合成麝香,以 HHCB 为主,其份额约占合成麝香总量的 50% 以上<sup>[30]</sup>。不同国家地区不同的添加使用习惯,决定了不同国家地区环境介质中 HHCB/AHTN 比值差异显著,研究人员常用该比值指示特定区域中合成麝香的使用模式<sup>[19-20,25-26]</sup>。HHCB 和 AHTN 结构不同理化性质有差异,因此在进入环境之后,二者经历的环境地球化学过程也有所差异。HHCB 和 AHTN 的  $\lg K_{ow}$  分别为 5.7 和 5.9<sup>[19]</sup>,与 HHCB 相比 AHTN 更易分配在水体颗粒物和沉积物中<sup>[25-26]</sup>。此外,HHCB 较 AHTN 更容易发生微生物降解<sup>[25]</sup>,因此在河流传输过程中水相以及沉积物中 HHCB/AHTN 比值会逐渐变化<sup>[19-20,26]</sup>。本研究中 HHCB/AHTN 的范围在 0.49—4.01(中值为 0.72),与我国其他流域如海河(0.6—3.60)<sup>[31]</sup>、珠江三角洲诸河(0.72—4.32)<sup>[32]</sup>和北运河及其支流(0.57—6.68)<sup>[26]</sup>相当。珠三角水源地受到严格管理和保护,远离生活污水的直接/间接排放影响,沉积物中 HHCB/AHTN 比值显著偏小(0.02—1.25)<sup>[19]</sup>。

对 46 个沉积物样品中 HHCB 与 AHTN 进行了 Pearson 相关性分析,结果表明二者存在显著相关性( $r=0.894, P<0.01$ ),表明 HHCB 与 AHTN 可能具有相同的来源和相似的地球化学过程<sup>[19]</sup>。本研究中沉积物中 TOC 为 0.130%—1.54%,Kolmogorov-Smirnov(K-S)检验分析结果显示,HHCB 和 AHTN 与 TOC 之间相关性不显著( $P>0.05$ ),这与已有文献报到结果不一致,例如,研究人员发现黄浦江<sup>[22]</sup>和海河<sup>[31]</sup>沉积物中合成麝香分布与 TOC 呈现显著正相关关系。

根据结果推测,在沱江流域各河段点源输入的合成麝香尚未在水相-沉积物达到分配平衡。周浩等发现同一研究区域沉积物中有机氯农药与 TOC 呈现显著正相关关系<sup>[33]</sup>,与本文中合成麝香研究结果不同。这可能是由于沱江流域农业发达,农业面源污染较为显著<sup>[13]</sup>,有机氯农药在水-沉积物间分配主要受控于 TOC。而合成麝香与居民日常生活有关,随生活污水输入沱江,呈现显著的点源输入特征,故 TOC 的影响相对较小。

表 2 国内外河流沉积物样品中合成麝香含量与分布 (ng·g<sup>-1</sup>)  
 Table 2 Concentrations and distribution of synthetic musks in river sediment worldwide (ng·g<sup>-1</sup>)

	数量 n	数量										参考文献 references
		DPMI	ADBI	AHMI	MA	ATII	HHCb	MX	AHTN	MK		
太湖入湖口 river mouths of Taihu Lake	7	ND	<LOD	<LOD	ND	ND	0.0792—1.17	ND	0.123—1.29	ND	[18]	
黄浦江 Huangpu River	74	—	—	—	—	—	ND—61.7	ND—7.48	ND—2.78	ND—23.4	[22]	
松花江 Songhua River	9	—	0—2.77	0—2.92	—	—	0—17.46	ND	0—5.73	0—3.26	[21]	
浑河 Hun River	40	—	ND—0.643	ND—LOD	—	—	0.117—245	—	0.098—213	—	[25]	
北运河 North Canal River	42	—	—	—	—	—	4.1—818	—	1.21—731	—	[26]	
巢湖及其支流 Chaohu	60	<1.27—13.9	<1.36	<0.96	—	—	<1.66—65.8	—	1.27—56.4	<0.94—7.88	[23]	
珠江水源地 source water in the Pearl Delta	15	ND	ND—6.41	ND—1.34	ND—23.1	ND	LOD—547	LOD—1.01	4.31—439	LOD—0.808	[19]	
黄河三角洲 Yellow River Delta Wetland	24	—	ND	ND	—	ND	1.42—8.60	LOD—ND	LOD—3.63	LOD—ND	[20]	
本研究 This research	46	ND	<LOD	ND	ND	ND	0.736—25.0	ND	0.320—24.4	ND		
新西兰 new Zealand	8	—	—	—	—	—	<0.001—0.018	—	—	—	[27]	
突尼斯 Bizerte Lagoon, Tunisia	13	—	<LOD	<LOD	—	<LOD	1.09—2.8	<LOD	0.30—1.7	<LOD	[28]	
西班牙 Spain	7	—	—	—	—	—	ND—7.22	—	ND—0.92	—	[29]	

## 2.2 沱江流域合成麝香空间分布特征与来源解析

图2示出了沉积物中SMs空间分布特征. 总体来看, 从上游至下游沉积物中合成麝香含量水平呈现轻微的逐渐上升趋势, 但各河段平均含量水平差异并不显著.

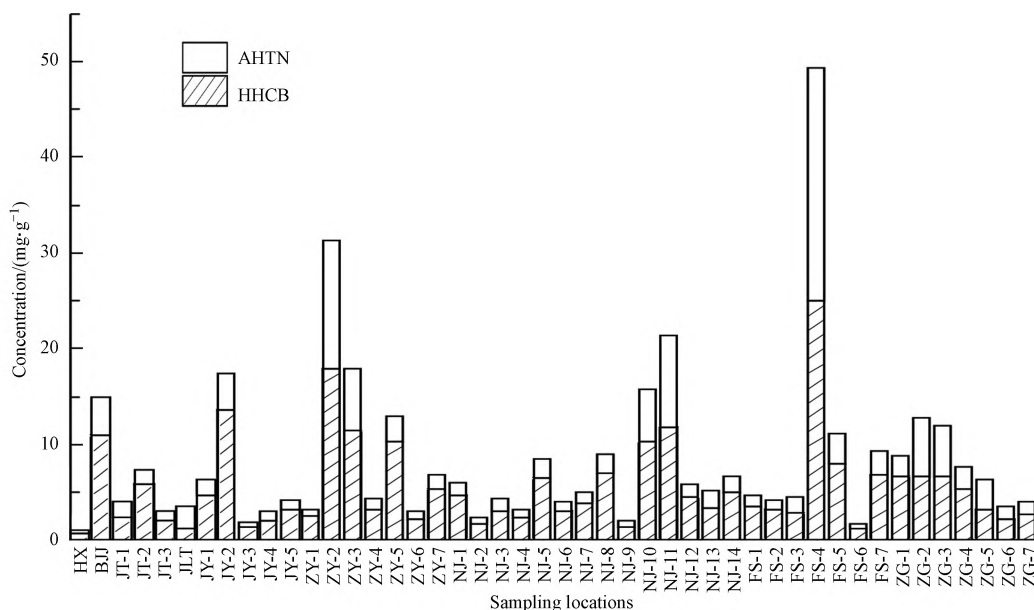


图2 沱江流域沉积物HHCB与AHTN含量与分布

Fig.2 Distribution of HHCB and AHTN in sediment from Tuojiang

从图2中还可以看出, 整个研究区域中SMs最高值为FS-4( $\sum$ SMs  $49.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 其中  $25.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  HHCB和  $24.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  AHTN), 该采样点位于富顺段, 临近县城某污水排放口, 而其上游(FS1—FS3)和下游(FS5—FS7)沉积物中SMs均低于该采样点. 此外, 各河段均有1—2个较为明显的高值点(如BJJ、JY-2、ZY-2和ZY-3、NJ-10和NJ-11), 其浓度水平较各自河段低值点高一个数量级(表1), 呈现出显著的点源输入特征. 例如, 采样点BJJ位于沱江上游绵远河段, 临近德阳市兴和镇附近, 沉积物中 $\sum$ SMs含量( $15.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )约10倍于其上游采样点HX( $\sum$ SMs  $1.05 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ). JY-2位于绛溪河入河口, 沉积物中SMs含量为  $17.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , ZY-2位于阳化河入河口, 沉积物中 $\sum$ SMs浓度为  $31.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 均高于其上下游采样点. 绛溪河是沱江重要支流, 流经简阳市区后汇入沱江; 阳化河为沱江另一支流, 流经资阳市区后汇入沱江. 推测, 绛溪河和阳化河流经市区时接纳了含有较高浓度水平合成麝香的废水. 采样点ZY-3临近资阳市某污水排放口, 沉积物中 $\sum$ SMs含量也较高( $25.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ). NJ-10位于内江市污水泵站( $15.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), NJ-11位于内江市某污水排放口( $21.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 沉积物中SMs含量水平也较同一河段其它采样点高.

釜溪河是沱江重要支流, 流经自贡市区, 沉积物(ZG1—ZG7)中 $\sum$ SMs为  $3.51\text{—}12.8 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 稍高于研究区域中大部分非点源输入的采样点. 自贡作为川南重要的工业城市, 工业污染较为显著, 釜溪河沉积物中PAHs含量水平显著高于沱江干流<sup>[17]</sup>.

沱江流域沉积物中SMs浓度较高的采样点主要分布于支流汇入口、污水排放口、污水泵站等点位, 这是沱江水体中SMs的重要来源. 合成麝香HHCB和AHTN作为生活污水特征污染物, 常被研究人员作为生活污水的分子标志物<sup>[19,25-26]</sup>, 指示生活污水对自然水体的影响. 本研究中多个采样点(BJJ、JY-2、ZY-2、ZY-3、NJ-10、NJ-11、FS-4等)沉积物中较高含量水平的合成麝香分布, 表明这些采样点附近有未经处理的生活污水直接排放, 或者通过污水厂排水间接排放进入沱江. 与居民日常生活相关的其他污染物会随之进入沱江水体, 其中难降解污染物可能累积于沉积物中, 对生态系统造成潜在威胁.

## 2.3 生态风险评估

通过熵值法初步估算了HHCB和AHTN的潜在生态风险. 通过污染物的实测值与预测无效应浓度(predicted no-effect concentration, PNEC)的比值计算河流沉积物中污染物的生态环境风险系数(RQs, Risk quotient), 并初步评估其潜在风险. 计算公式如下:

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC}$$

其中, MEC 表示沉积物中目标污染物实测含量, PNEC 为污染物预测无效应浓度. 根据 RQ 值的大小可以将生态风险分为 3 个等级, 其中当  $RQ < 0.1$  时为低风险, 当  $0.1 \leq RQ < 1$  时为中等风险, 当  $RQ > 1$  时为高风险<sup>[25]</sup>. 借鉴文献中相关报道数据<sup>[25]</sup>, 沉积物中 HHCb 与 AHTN 的 PNEC 分别为  $10.9 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  (干重, dw) 和  $8.42 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  (dw). 计算结果显示沱江沉积物样品中 HHCb 与 AHTN 的 RQ 值分别为  $6.75 \times 10^{-5}$ — $2.29 \times 10^{-3}$  和  $3.80 \times 10^{-5}$ — $2.89 \times 10^{-3}$ , 均远低于 0.1, 表明它们的潜在生态风险有限.

基于单一化合物的 RQ 值来评价目标污染物的生态风险具有较大的不确定性<sup>[29]</sup>, 这是由于在进行风险评估时只考虑了单一化合物的作用而忽略了目标污染物在环境中潜在降解转化产物, 也未考虑实际环境中多种化合物共存下的复合污染; 该指标也并未考虑到污染物在水生生物体内的蓄积和代谢以及在食物链中的生物富集和放大效应, 因此在一定程度上会低估水体生物面临的污染胁迫<sup>[33-34]</sup>. 其次, 随着 HHCb 与 AHTN 的使用和持续排放, 它们可能在沉积物中逐渐累积, 成为上覆水层污染的潜在释放来源, 考虑到沱江流域同时也是居民饮用水源, 水质安全关系到国计民生, 沱江水体污染管控亟需采取有效措施, 要从源头遏制污染释放.

### 3 结论(Conclusion)

本研究在沱江流域采集 46 个沉积物样品, 并研究了 9 种合成麝香含量与组成特征. 研究结果显示, 在研究区域所有沉积物样品中 HHCb 与 AHTN 为主要组分; 部分样品检出了痕量 ADBI, 未检出硝基麝香分布. 与国内外研究结果相比, 沱江流域沉积物中 HHCb 和 AHTN 整体污染程度较低. 从空间分布看, 污染物含量高的采样点主要分布在支流汇入、污水排放口、污水泵站等区域, 证实了生活污水直接/间接排放进入沱江. 基于实测浓度水平, 本研究采用熵值法初步估算了 HHCb 和 AHTN 的潜在生态风险, 研究结果显示, 两个化合物的 RQs 均远小于 1, 表明就单一化合物而言, 潜在生态风险有限. 沉积物中 HHCb 和 AHTN 广泛检出, 表明沱江水体已经受到生活污水排放影响. 有关管理部门应该采取严格管控措施, 从源头控制污染释放, 切实保障居民饮用水安全.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] HOMEM V, SILVA J A, RATOLA N, et al. Long lasting perfume: A review of synthetic musks in WWTPs [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 149: 168-192.
- [ 2 ] TUMOVÁ J, ŠAUER P, GOLOVKO O, et al. Effect of polycyclic musk compounds on aquatic organisms: A critical literature review supplemented by own data [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 651 (PTa2): 2235-2246.
- [ 3 ] EHIGUESE F O, ALAM M R, PINTADO-HERRERA M G, et al. Potential of environmental concentrations of the musks galaxolide and tonalide to induce oxidative stress and genotoxicity in the marine environment [J]. *Marine Environmental Research*, 2020, 160: 1-9.
- [ 4 ] PATEL S. Fragrance compounds: The wolves in sheep's clothings [J]. *Medical Hypotheses*, 2017, 102: 106-111.
- [ 5 ] 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.
- [ 6 ] TASSELLI S, GUZZELLA L. Polycyclic musk fragrances (PMFs) in wastewater and activated sludge: Analytical protocol and application to a real case study [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(25): 30977-30986.
- [ 7 ] MAIA M L, SOUSA S, Correia-Sa M L, et al. Organochlorine pesticides, brominated flame retardants, synthetic musks and polycyclic aromatic hydrocarbons in shrimps. An overview of occurrence and its implication on human exposure [J]. *Heliyon*, 2020, 6(9): 04870-04870.
- [ 8 ] AMINOT Y, MUNSCHY C, HÉAS-MOISAN K, et al. Levels and trends of synthetic musks in marine bivalves from French coastal areas [J]. *Chemosphere*, 2020, 268: 129312.
- [ 9 ] BALCI E, MESUT G, SAIT C, et al. 2020. Indoor air partitioning of Synthetic Musk Compounds: Gas, particulate matter, house dust, and window film, *Science of the Total Environment*, 729: 138798-10.
- [ 10 ] ZHOU H D, HUANG X, GAO M J, et al. Distribution and elimination of polycyclic musks in three sewage treatment plants of Beijing, China [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2009, 21(5): 561-567.
- [ 11 ] 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.
- [ 12 ] 张永丽, 梁大山, 郭洪光, 等. 岷江、沱江流域丰水期典型雌激素的分布特征研究 [J]. *中国农村水利水电*, 2016(7): 34-



- 37,42.  
ZHANG Y L, LIANG D S, GUO H G, et al. Study on the distribution characteristics of typical estrogen in the Minjiang River and Tuojiang River Basin during the high water period [J]. *China Rural Water and Hydropower*, 2016(7): 34-37,42 (in Chinese).
- [13] 刘霞, 徐青, 史森森, 等. 沱江流域沉积物中氮赋存状态及其垂向分布特征 [J]. *岩矿测试*, 2018, 37(3): 320-326.  
LIU X, XU Q, SHI M S, et al. Nitrogen species and vertical distribution characteristics in the sediment of the Tuo river [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(3): 320-326 (in Chinese).
- [14] 杨耿, 秦延文, 马迎群, 等. 沱江流域磷石膏的磷形态组成及潜在释放特征 [J]. *环境工程技术学报*, 2018, 8(6): 610-616.  
YANG G, QIN Y W, MA Y Q, et al. Phosphorus forms and potential release characteristics of phosphogypsum in Tuojiang River basin [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2018, 8(6): 610-616 (in Chinese).
- [15] 杜明, 柳强, 罗彬, 等. 岷、沱江流域水环境质量现状评价及分析 [J]. *四川环境*, 2016, 35(5): 20-25.  
DU M, LIU Q, LUO B, et al. Evaluation and analysis of present water environment quality of Minjiang & Tuojiang river basins [J]. *Sichuan Environment*, 2016, 35(5): 20-25 (in Chinese).
- [16] 林清, 施泽明, 王新宇. 沱江流域上游水系沉积物重金属元素空间分布特征及环境质量评价 [J]. *四川环境*, 2016, 35(4): 29-35.  
LIN Q, SHI Z M, WANG X Y. Distribution characteristics and environmental evaluation of heavy metals in sediments of upstream of Tuojiang river basin [J]. *Sichuan Environment*, 2016, 35(4): 29-35 (in Chinese).
- [17] 周浩. 沱江流域沉积物中典型有机污染物的分布及其生态风险评估 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2020.  
ZHOU H. Distribution and ecological risk assessment of typical organic pollutants in sediments of the Tuojiang River, China [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [18] 曾祥英, 刘静, 何丽雄, 等. 太湖西部入湖口沉积物中有机物分布及其潜在指示意义 [J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(2): 465-472.  
ZENG X Y, LIU J, HE L X, et al. Occurrence of organic pollutants in sediments from several river mouths in western part of Taihu lake and their potential environmental significance [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(2): 465-472 (in Chinese).
- [19] ZENG X Y, XU L, LIU J, et al. Occurrence and distribution of organophosphorus flame retardants/plasticizers and synthetic musks in sediments from source water in the Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2018, 37(4): 975-982.
- [20] LOU Y H, WANG J, WANG L, et al. Determination of synthetic musks in sediments of Yellow River Delta wetland, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2016, 97(1): 78-83.
- [21] 卢玢宇. 松花江污染物合成麝香的时空分布特征及生物毒性研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.  
LU F Y. Study on the temporal and spatial distribution characteristics and biological toxicity of synthetic musk pollutants from the Songhua River [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016 (in Chinese).
- [22] WANG X T, HU B P, CHENG H X, et al. Spatial variations, source apportionment and potential ecological risks of polycyclic aromatic hydrocarbons and synthetic musks in river sediments in Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 108-117.
- [23] LYU Y, REN S, ZHONG F Y, et al. Synthetic musk fragrances in sediments from a subtropical river-lake system in Eastern China: Occurrences, profiles, and ecological risks [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(12): 14597-14606.
- [24] CHEN D H, ZENG X Y, SHENG Y Q, et al. The concentrations and distribution of polycyclic musks in a typical cosmetic plant. *Chemosphere*, 2007, 66: 252-258.
- [25] ZENG X Y, HU Q P, HE L X, et al. Occurrence, distribution and ecological risks of organophosphate esters and synthetic musks in sediments from the Hun River [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 160: 178-183.
- [26] ZHANG H D, BU Q W, WU D K, et al. Polycyclic musks in surface water and sediments from an urban catchment in the megacity Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 1-8.
- [27] BOEHLER S, STRECKER R, HEINRICH P, et al. Assessment of urban stream sediment pollutants entering estuaries using chemical analysis and multiple bioassays to characterise biological activities [J]. *The Science of the Total Environment*, 2017, 593/594: 498-507.
- [28] NECIBI M, LANCELEUR L, MZOUGHNI N, et al. Determination of synthetic musks in surface sediment from the Bizerte lagoon by QuEChERS extraction followed by GC-MS [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2016, 97(5): 659-669.
- [29] QUESADA-GARCÍA A, VALDEHITA A, OLMO I, et al. Detection of effects caused by very low levels of contaminants in riverine sediments through a combination of chemical analysis, *in vitro* bioassays, and farmed fish as sentinel [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2015, 68(4): 663-677.
- [30] LU Y, YUAN T, WANG W, KANNAN K. Concentrations and assessment of exposure to siloxanes and synthetic musks in personal care products from China [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3522-8.
- [31] HU Z, SHI Y, CAI Y. Concentrations, distribution, and bioaccumulation of synthetic musks in the Haihe River of China [J]. *Chemosphere*, 2011, 84(11): 1630-1635.
- [32] ZENG X Y, MAI B X, SHENG G Y, et al. Distribution of polycyclic musks in surface sediments from the Pearl River Delta and Macao Coastal Region, South China [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27(1): 18-23.
- [33] 周浩, 段丹丹, 黄友达, 等. 沱江沉积物中有机氯农药分布特征及其与藻类有机质的关系和生态风险评估 [J]. *环境科学学报*, 2020, 40(11): 4001-4009.  
ZHOU H, DUAN D D, HUANG Y D, et al. Distribution characteristics of organochlorine pesticides in sediments of the Tuojiang River and its relationship with algae-derived organic matter and ecological risk assessment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(11): 4001-4009 (in Chinese).
- [34] CHEN C H, ZHOU Q X, BAO Y Y, et al. Ecotoxicological effects of polycyclic musks and cadmium on seed germination and seedling growth of wheat (*Triticum aestivum*) [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2010, 22(12): 1966-1973.