

· 专论与综述 ·

## 环境中合成麝香污染物的研究进展

曾祥英<sup>1</sup>, 陈多宏<sup>1,2</sup>, 桂红艳<sup>1,2</sup>, 盛国英<sup>1,3</sup>, 傅家谟<sup>1,3</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, 广东 广州 510640 2 中国科学院研究生院, 北京 100083 3 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200072)

**摘要:** 介绍了合成麝香的分类与生物毒性, 综述了环境中合成麝香的分离富集技术及定性与定量分析方法。指出合成麝香化合物具有较强的生物富集能力和一定的毒副作用, 我国应对环境中合成麝香的污染状况开展监测和风险评价。

**关键词:** 合成麝香; 硝基麝香; 多环麝香; 提取; 分析; 环境污染

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 1006-2009(2006)03-0007-04

### Advance in Study on Synthetic Musk in Environment

ZENG Xiang-ying<sup>1</sup>, CHEN Duo-hong<sup>1,2</sup>, GUI Hong-yan<sup>1,2</sup>, SHENG Guo-ying<sup>1,3</sup>, FU Jia-mo<sup>1,3</sup>

(1 The State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Key Laboratory of Environment and Resources, Guangzhou Institute for Geochemistry of Chinese Science Academy, Guangzhou, Guangdong 510640 China; 2 The Graduate School of Chinese Sciences Academy, Beijing 100083 China; 3 School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072 China)

**Abstract** Synthetic musk is a new kind of contaminants detected in environment. A review was given in this paper concerning its toxicity to animals and human beings, and the analysis methods for extraction, determination and quantification of synthetic musk in environment were presented.

**Key words** Synthetic musk; Nitro musk; Polycyclic musk; Quantification; Determination; Environmental pollution

合成麝香化合物极性较小, 有较强的亲脂憎水性, 在环境中难降解, 易生物富集, 作为天然麝香的廉价替代物, 广泛应用于化妆品、洗涤用品、香水、护肤品等产品中。根据其化学结构, 大致可分为硝基麝香、多环麝香和大环麝香三大类。硝基麝香是一系列高度烷基取代的硝基苯类化合物, 主要有二甲苯麝香、酮麝香、西藏麝香、葵子麝香、伞花麝香等; 多环麝香是一系列高度烷基取代的萘满、茛满和异色满类衍生物, 主要有开许梅龙、萨利麝香、粉檀麝香、特拉斯、佳乐麝香、吐纳麝香等; 大环麝香是一类不含硝基的环状大分子化合物, 在香精香料行业只占少量份额。

据统计, 1987年全世界合成麝香的总产量为 7 000 t; 其中多环麝香占 61%, 硝基麝香占 35%, 其余为大环麝香; 到 1996年, 硝基麝香只占 12%

左右, 多环麝香上升到 70%<sup>[1]</sup>。这些化合物使用后通过各种渠道进入环境中。1981年第一次在日本水域及水体鱼类中检测出二甲苯麝香和酮麝香<sup>[2]</sup>, 1994年首次在环境中检测出多环麝香<sup>[3]</sup>。在接下来的十几年中, 研究人员逐渐在表层水, 水体颗粒物, 沉积物<sup>[3-10]</sup>, 污水处理厂源水、出水和污泥<sup>[8-17]</sup>, 大气<sup>[18]</sup>及鱼、虾、贝类等生物体内<sup>[4, 19-21]</sup>检测出合成麝香。德国有报道在饮用水中检测出佳乐麝香和吐纳麝香<sup>[22]</sup>, 研究人员在人体脂肪组织、血液和母乳<sup>[23-27]</sup>中也检测出合成麝香化合物。中国是世界上合成麝香生产和出口大

收稿日期: 2005-09-30 修订日期: 2006-03-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40590392)

作者简介: 曾祥英(1968—), 女, 四川自贡人, 博士, 研究方向为环境中有机污染研究与防治。

国之一,但合成麝香在环境中的污染状况尚未引起人们的关注<sup>[28]</sup>。因此,对环境中合成麝香的污染状况开展监测和风险评估十分必要。

## 1 合成麝香的生物毒性

最早取代天然麝香而被广泛应用的硝基麝香具有较强的生物富集作用,易渗入人体细胞<sup>[4,29]</sup>。麝香光敏性和神经毒性及二甲苯麝香致癌性的发现,使硝基麝香的使用量逐年减少<sup>[1,30]</sup>。1993年,German Cosmetic Toiletry, Perfumery and Detergent Association (KW)就二甲苯麝香的生物富集作用和致癌性公开讨论后,建议在化妆品、洗涤剂和其他日化产品中不再使用该化合物;1995年,麝香由于具有强光敏性而遭欧盟全面禁用;从1998年起,伞花麝香和西藏麝香也被禁止在化妆品中使用。从20世纪80年代开始,硝基麝香的使用量以每年约3%的速度递减,逐渐被多环麝香取代,现在仍少量使用的是二甲苯麝香和酮麝香<sup>[1]</sup>。

一直以来,对多环麝香毒副作用的研究较少。为数不多的研究表明,较大剂量的佳乐麝香和萨利麝香能引起小鼠肝细胞增重,粉檀麝香表现出一定的红细胞毒性,佳乐麝香有一定的皮肤刺激作用<sup>[24,31,32]</sup>;佳乐麝香、吐纳麝香和萨利麝香能明显抑制水生生物幼虫的生长发育<sup>[33]</sup>;吐纳麝香能引起实验小鼠急性肝损伤<sup>[34]</sup>;佳乐麝香和吐纳麝香能促进人体胚肾细胞(HEK293)繁殖,吐纳麝香还能显著促进人体胸腺癌细胞MCF-7繁殖,表现出一定的雌激素活性<sup>[35,36]</sup>。

最新研究表明,存在于海底的贝类 *Mytilus Californianus* 鳃中的硝基麝香和多环麝香会抑制多种药物外流载体对复合型异型生物质抗性(multienobiotic resistance, MXR)的活性,其直接后果是原来被生物机体外运的异型生物质易于进入机体细胞中<sup>[37]</sup>。该项研究警示人们注意合成麝香对人体健康的影响。

## 2 合成麝香的提取与纯化

### 2.1 水相中的合成麝香

使用后的合成麝香首先进入生活污水中。在污水处理过程中,大部分合成麝香富集在污泥上,部分残留在水相,并通过污水处理厂的排放水进入环境水域。因此,污水处理厂的源水、初沉出水和最后的排放水及河流的表层水中都含有一定量的

合成麝香。由于合成麝香亲脂性较强,在水中溶解度小,因而要分析水体中的目标化合物,首先需进行富集和分离。以前常采用液-液萃取法<sup>[5,7,11,16,17]</sup>,所需样品量大,耗费溶剂量也大,易造成二次污染,处理中需大量的人力和物力。现在许多研究人员利用固相萃取技术<sup>[10,12]</sup>,所需样品量少,耗费溶剂少,操作简便,回收率高,能有效富集分离目标化合物,一般不需进一步柱色谱分离。由于污水样品成分复杂,干扰杂质多,进一步硅胶柱色谱分离可以减少干扰,提高分析准确度和灵敏度。利用固相微萃取技术(SPME)检测水体中的合成麝香更加方便,所需样品量少,可直接进样分析<sup>[6,9,15,16]</sup>。采用快速溶剂提取(SDE)方法,用水蒸气蒸馏/环己烷提取<sup>[3]</sup>水样及液态污泥中的合成麝香更加简便,能直接浓缩和纯化液体样品中挥发性芳香化合物,不需要另外的色谱纯化过程。Verbruggen等<sup>[8]</sup>建立了一种根据化合物的憎水性,利用仿生学原理选择性富集目标化合物的方法,并对一些污水处理厂的出水和表层水进行了分析。

### 2.2 污泥、颗粒物和沉积物样品中的合成麝香

一般分析浓缩污泥、消化污泥和沉积物样品中合成麝香的常规方法是干燥后用有机溶剂索氏抽提,提取液经硅胶柱或硅胶/氧化铝复合柱纯化后再经凝胶色谱(GPC)分离纯化,处理过程比较繁琐。有研究者利用了一些比较先进的提取分离技术,如SDE技术<sup>[17]</sup>;将沉积物和颗粒物高速分散在有机溶剂中,收集有机相后分析<sup>[5]</sup>;将沉积物溶解于蒸馏水,再通过SDE技术用水蒸气蒸馏/溶剂提取分离富集目标化合物<sup>[3]</sup>。

液态污泥含水量高,可采用与水样相似的方法分析,如固相微萃取和液-液萃取<sup>[15]</sup>。利用正己烷液-液萃取,倾出有机相浓缩后分析的方法快速省时,但由于样品未经纯化,有机相中成分复杂,干扰杂质多,对目标化合物的定性定量会产生一定影响,对色谱柱和仪器也有较大损害。若将萃取液进一步GPC纯化,则将大大减少杂质干扰<sup>[14]</sup>。

### 2.3 空气样品中的合成麝香

大气气相和颗粒相中的目标化合物分别采用不同的方法采集。通常用玻璃纤维滤膜采集大气颗粒样品,用PUF采集气相样品,通过索氏抽提,再经硅胶柱分离纯化,分离富集目标化合物<sup>[18]</sup>。

### 2.4 生物样品中的合成麝香

由于生物样品含有较多的脂类化合物,提取方

法与非生物样品有明显区别。可利用环己烷/乙酸乙酯提取生物样品<sup>[3, 26]</sup>、人体脂肪组织<sup>[24]</sup>中的目标化合物, 提取液浓缩后经 GPC (Bio Beads S-X3) 纯化、硅胶柱色谱分离, 收集目标组分定性定量分析; 或用水/丙酮/石油醚溶剂系统提取目标化合物, 再经 GPC 和硅胶柱色谱分离富集目标化合物<sup>[4, 25]</sup>; 或通过 SDE 技术提取鱼类样品中目标化合物, 再经氧化铝柱去除脂类化合物等干扰杂质<sup>[19]</sup>。血液样品中的硝基麝香可直接利用正己烷液-液萃取, 高速离心后收集有机相, 经硅胶柱色谱分离、纯化目标化合物<sup>[23, 27]</sup>。利用甲醇/乙酸乙酯/石油醚系统能有效提取母乳中的目标化合物, 由于母乳富含脂肪, 提取液需经 GPC 去除大分子干扰物, 再经 NP-HPLC 分离和鉴定<sup>[26]</sup>。也可以将母乳样品冷冻干燥, 用有机溶剂索氏抽提, 经硅胶/氧化铝混合柱分离富集目标化合物<sup>[25]</sup>。

### 3 合成麝香的定性定量分析

硝基麝香分子结构中含有硝基, 可通过 GC-ECD、GC-AED、GC-NPD、GC-MS 等检测, GC-NCI-MS 检测硝基苯类化合物相当灵敏<sup>[4, 23]</sup>。

多环麝香分子结构中没有 N、P 等原子, 一般通过 GC-MS 检测, 常用 EI 源, 一般采用低分辨的质谱检测, 也可采用 GC-HRMS<sup>[17]</sup> 或 HRGC-MS<sup>[9]</sup> 定性定量分析。通常采用全扫描模式或单离子扫描检测模式, 有研究发现单离子扫描检测模式灵敏度更高<sup>[9, 10, 13, 16, 17, 26]</sup>。采用上述方法, 需要通过与标准物质在相同色谱条件下的保留时间与质谱结构图比较, 以对目标化合物定性。如果采用 HRGC-ion-trap-MSMS<sup>[14, 16, 24]</sup> 技术, 则不需要标准物质, 可直接对目标化合物定性定量分析。Kallenbom 等<sup>[18]</sup> 采用 GC-NCI-MS 法和 GC-EI-MS 法分析多环麝香, 发现 GC-EI-MS 灵敏度高, 检测限低, 干扰小。此外, NP-HPLC<sup>[7]</sup> 和 LC-MS<sup>[38]</sup> 也能快速准确地检测样品中的合成麝香。

### 4 结语

合成麝香化合物广泛分布于各个领域, 具有较强的生物富集能力和一定的毒副作用, 其在环境中的分布、迁移转化及对环境生态和人类健康潜在的危险引起了环境工作者的关注。荷兰 RIFM 就合成麝香在污水处理中的生物转化和去除, 多环麝香对水生生物早期发育的影响、风险评价及代谢产物

4-氨基-二甲苯麝香对环境的影响等展开了广泛的研究; 德国等国家也开展了相关的研究项目, 对环境、食品中合成麝香的污染状况进行监测和风险评价。我国也应重视和开展环境中合成麝香污染状况的监测和风险评价。

#### [参考文献]

- [1] SOMMER C. The role of musk and musk compounds in the fragrance industry[M] // RMKUS G. The handbook of environmental chemistry: Vol 3 Berlin Springer Berlin Heidelberg 2004 1-16
- [2] YAMAGISHI T, MIYAZAKI T, HORRIS et al. Identification of musk xylene and musk ketone in freshwater fish collected from the Tanai River, Tokyo[J]. Bull Environ Contam Toxicol 1981, 26: 656-662
- [3] FROMME H, OTTO T, PILZ K. Polycyclic musk fragrance in different environmental compartment in Berlin (Germany) [J]. Wat Res 2001, 35(1): 121-128
- [4] RMKUS G, WOLF M. Nitro musk fragrance in biota from freshwater and marine environment [J]. Chemosphere 1995, 30(4): 641-651
- [5] DSKOWITZKY L, SCHWARZBAUER J, LITTKER R. Distribution of polycyclic musks in water and particulate matter of the Lippe River (Germany) [J]. Org Geochem, 2002 33: 1747-1758
- [6] GARCIA-JARES C, LLOMPART M, POLO M, et al. Optimization of a solid-phase microextraction method for synthetic musk compounds in water [J]. J Chromatogr A, 2002 963: 277-285
- [7] BESTER K, HUHNERFUSS H, LANGE W, et al. Results of non target screening of lipophilic organic pollutants in the German Bight II: Polycyclic musks fragrance [J]. Wat Res 1998, 32(6): 1857-1863
- [8] VERBRUGGEN E, LOON W, TONKES M, et al. Biomimetic extraction as a tool to identify chemicals with high bioconcentration potential: An illustration by two fragrances in sewage treatment plant effluents and surface waters [J]. Environ Sci Technol 1999 33: 801-806
- [9] HEBERER T, GRAMER S, STAN H. Occurrence and distribution of organic contamination in the aquatic system in Berlin. Part 3: Determination of synthetic musks in Berlin surface water applying solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) [J]. Acta Hydrochim Hydrobiol 1999, 27: 150-156
- [10] PECK A, HORNBUCKLE K. Synthetic musk fragrances in lake Michigan [J]. Environ Sci Technol 2004 38(2): 367-372
- [11] RICKING M, SCHWARZBAUER J, HELLOU J et al. Polycyclic aromatic musk compounds in sewage treatment plant effluents of Canada and Sweden—first results [J]. Mar Pollut Bull 2003, 46: 410-417
- [12] OSEMWENGIE L, STENBERG S. On-site solid-phase extrac-

- tion and laboratory analysis of ultra-trace synthetic musks in municipal sewage effluent using gas chromatography-mass spectrometry in the full-scan mode [ J ]. *J Chromatogr A*, 2001, 932: 107- 118.
- [ 13 ] STEVENS J, NORTH COTT G, STEVEN G, et al PAHs, PCBs, PCNs, organochlorine pesticides, synthetic musks, and polychlorinated n-alkanes in U. K. sewage sludge: survey results and implication [ J ]. *Environ Sci Technol* 2003, 37: 462- 467.
- [ 14 ] HERREN D, BERSET J. Nitro musks, nitromusk amino metabolites and polycyclic musks in sewage sludges: Quantitative determination by HRGC-ion-trap-MS/MS and mass spectral characterization of the amino metabolites [ J ]. *Chemosphere* 2000, 40: 565- 574.
- [ 15 ] LLOMPART M, GARCIA-JARES C, SALGADO C, et al Determination of musk compounds in sewage treatment plant sludge samples by solid-phase microextract [ J ]. *J Chromatogr A*, 2003, 999: 185- 193.
- [ 16 ] ARTOLA-GARICANO E, BORKENT J, HERMENS J, et al Removal of two polycyclic musks in sewage treatment plants: Freely dissolved and total concentrations [ J ]. *Environ Sci Technol* 2003, 37: 3111- 3116.
- [ 17 ] SMONICH S, BEGLEY W, DEBAERE G, et al Trace analysis of fragrance materials in wastewater and treated wastewater [ J ]. *Environ Sci Technol* 2000, 34: 959- 965.
- [ 18 ] KALLENBORN R, GATERMANN R, PLANTING S, et al Gas chromatographic determination of synthetic musk compounds in Norwegian air samples [ J ]. *J Chromatogr A*, 1999, 846: 295- 306.
- [ 19 ] DRASCIR, MARCHIAFAVA C, FERRETTIE, et al Evaluation of musks contamination of fishes water fish in Italy by accelerated solvent extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection [ J ]. *J Chromatogr A*, 1998, 814: 187- 197.
- [ 20 ] GATERMANN R, HELLOU J, HÜHNERFUSS H, et al Polycyclic and nitro musks in the environment: A comparison between Canada and European aquatic biota [ J ]. *Chemosphere*, 1999, 38 ( 14 ): 3431- 3441.
- [ 21 ] OSEMWENGIE L, STEINBERG S. Closed-loop stripping analysis of synthetic musk compounds from fish tissues with measurement by gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring [ J ]. *J Chromatogr A*, 2003, 993: 1- 15.
- [ 22 ] ESCCHKE H. Synthetic musks in different water matrices [ M ] // RMKUS G G. The handbook of environmental chemistry. Vol 3. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2004: 17- 28.
- [ 23 ] ANGERER J, KÄFFERLEN H. Gas chromatographic method using electron-capture detection for the determination of musk xylene in human blood samples: Biological monitoring of the general population [ J ]. *J Chromatogr B*, 1997, 693: 71- 78.
- [ 24 ] MÜLLER S, SCHMID P, SCHLATTER C. Occurrence of nitro and non-nitro benzenoid musk compounds in human adipose tissue [ J ]. *Chemosphere*, 1996, 33 ( 1 ): 17- 28.
- [ 25 ] OTT M, FAILING K, LANG U, et al Contamination of human milk in Milledale, Essex, Germany— A cross-sectional study on the changing levels of chlorinated pesticides, PCB congeners and recent levels of nitro musks [ J ]. *Chemosphere*, 1999, 38 ( 1 ): 13- 32.
- [ 26 ] RMKUS G, WOLF M. Polycyclic musk fragrances in human adipose tissue and human milk [ J ]. *Chemosphere*, 1996, 33 ( 10 ): 2033- 2043.
- [ 27 ] KÄFFERLEN H U, ANGERER J. Trends in the musk xylene concentrations in plasma samples from the general population from 1992/1993 to 1998 and relevance of dermal uptake [ J ]. *Int Arch Occup Environ Health* 2001, 74: 470- 476.
- [ 28 ] ZENG X Y, SHENG G Y, XIONG Y, et al Determination of polycyclic musks in sewage sludge from Guangdong, China using GC-EI-MS [ J ]. *Chemosphere* 2005, 60: 817- 823.
- [ 29 ] HAWKINS D, ELSOM L, KRKPATRICK D, et al Dermal absorption and disposition of musk ambrette, musk ketone and musk xylene in human subjects [ J ]. *Toxicol Lett* 2002, 131: 147- 151.
- [ 30 ] SPENCER P, BISCHOFF-FENTON M, MORENO O, et al Neurotoxic properties of musk ambrette [ J ]. *Toxicol Appl Pharmacol* 1984, 75: 571- 575.
- [ 31 ] BRUNN H, BISCH M, MÜLLER J. Toxicology of synthetic musk compounds in man and animals [ M ] // RMKUS G G. The handbook of environmental chemistry. Vol 3. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2004: 259- 280.
- [ 32 ] CHRISTIAN M, PARKER R, HOBERMAN A, et al Developmental toxicity studies of four fragrances in rats [ J ]. *Toxicol Lett* 1999, 111: 169- 174.
- [ 33 ] APNIPES N, BREITHOLTZ M, WOLLENBERGER L, et al Effects of four synthetic musks on the life cycle of the harpacticoid copepod [ J ]. *Aqua Toxicol* 2003, 63: 103- 118.
- [ 34 ] STEINBERG P, FISCHER T, ARAND M, et al Acute hepatotoxicity of the polycyclic musk 7-acetyl-1, 1, 3, 4, 4, 6-hexamethyl-2, 3, 4-tetrahydronaphthalene ( AHTN ) [ J ]. *Toxicol Lett* 1999, 111: 151- 160.
- [ 35 ] SENEN W, LEMMEN J, PIETERS R, et al AHTN and HHCB show weak estrogenic—but no uterotrophic activity [ J ]. *Toxicol Lett* 1999, 111: 161- 168.
- [ 36 ] BIFSCH N, DUDAS C, KORNER W, et al Estrogenic activity of musk fragrances detected by the E-screen assay using human MCF-7 cells [ J ]. *Arch Environ Contam Toxicol* 2002, 43: 257- 264.
- [ 37 ] LUCKENBACH T, EPEL D. Nitromusk and polycyclic musk compounds as long-term inhibitors of cellular xenobiotic defense systems mediated by multidrug transporters [ J ]. *Environ Health Perspect* 2005, 113: 17- 24.
- [ 38 ] STANDLEY L, KAPLAN L, SMITH D. Molecular tracers of organic matter to surface water resources [ J ]. *Environ Sci Technol* 2000, 34: 3124- 3130.

本刊责任编辑 姚朝英