

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241101002

引用格式: 万莉, 龙超, 向琴, 等. 4种药食两用物质多环芳烃污染状况及膳食摄入健康风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(9): 151-158.

WAN L, LONG C, XIANG Q, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination and health risk assessment of dietary intake of 4 kinds of medicinal and edible substances [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(9): 151-158. (in Chinese with English abstract).

4种药食两用物质多环芳烃污染状况及膳食摄入健康风险评估

万莉, 龙超, 向琴, 郭娅, 牟腊梅, 程燕*

(三峡库区道地药材开发利用重庆市重点实验室, 重庆市食品药品检验检测研究院一分院, 重庆 404000)

摘要: **目的** 调查分析重庆地区木香、陈皮、黄精、太白贝母4种药食两用物质中多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs)的污染状况, 评估人群摄入这4种物质的PAHs残留暴露风险。**方法** 采集重庆市10个区县木香、陈皮、黄精、太白贝母共160份样品, 采用气相色谱-质谱法测定16种PAHs残留量, 依据欧盟委员会规定的“含有植物药及其制剂的食品补充剂”以及“干药草”中的苯并[a]芘和PAH4(苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[a]芘之和)最大残留限量评价PAHs超标状况, 分析4种药食两用物质中PAHs的污染特征, 采用异构体比值法对污染来源进行分析, 并以美国环保局(US Environmental Protection Agency, USEPA)推荐的终身致癌风险(increased lifetime cancer risk, ILCR)为度量指标, 进行健康风险评估。**结果** 木香、陈皮、黄精、太白贝母中PAHs均有检出, 强致癌组分苯并[a]芘检出率为24%, 超标率为1.25%, PAH4超标率为1.9%, 陈皮中苯并[a]芘检出率高达83%, PAH4最高含量为151.66 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 是最高限量值的3倍以上。4种物质中PAHs均以2~3环轻质PAHs为主, 服用4种物质对不同人群引起的致癌风险ILCR值分别为 1.46×10^{-7} ~ 7.26×10^{-7} 、 1.21×10^{-6} ~ 6.04×10^{-6} 、 1.89×10^{-7} ~ 9.38×10^{-7} 、 6.96×10^{-8} ~ 3.46×10^{-7} 。**结论** 4种药食两用物质均受到不同程度的PAHs污染, 污染源主要为生物质或煤炭燃烧; 木香、黄精、太白贝母经口服摄入的健康风险较低, 在可接受范围内, 经陈皮摄入的PAHs则存在潜在健康风险, 应给予关注。

关键词: 药食两用物质; 多环芳烃; 污染状况; 风险评估

Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination and health risk assessment of dietary intake of 4 kinds of medicinal and edible substances

WAN Li, LONG Chao, XIANG Qin, GUO Ya, MU La-Mei, CHENG Yan*

(Chongqing Key Laboratory of Development and Utilization of Genuine Medicinal Materials in Three Gorges Reservoir Area, Chongqing Institute for Food and Drug Control, Chongqing 404000, China)

收稿日期: 2024-11-01

基金项目: 重庆市三峡库区道地药材开发利用重点实验室项目(Sys20210029)

第一作者: 万莉(1972—), 女, 主任药师, 主要研究方向为药品食品检验与质量控制。E-mail: 2369704088@qq.com

*通信作者: 程燕(1988—), 女, 工程师, 主要研究方向为药品食品检验与质量控制。E-mail: 358281843@qq.com

ABSTRACT: Objective To investigate and analyze the contamination of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) in 4 kinds of medicinal and edible substances, *Aucklandiae radix*, *Citrus reticulatae pericarpium*, *Polygonati rhizoma*, *Fritillaria cirrhose bulbus* in Chongqing, and assess human exposure risk from PAHs residues through ingestion of 4 kinds of substances. **Methods** A total of 160 samples were collected from 10 districts/counties in Chongqing. The residues of 16 kinds of PAHs were determined using gas chromatography-mass spectrometry. The contamination levels were evaluated based on the maximum residue limits of benzo[a]pyrene and PAH4 (sum of benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, and benzo[a]pyrene) set by the European Commission for “food supplements containing botanicals and their preparations” and “dried herbs”. The pollution characteristics of PAHs in the 4 kinds of substances were analyzed, and the sources were identified using isomer ratio analysis. Health risk assessment was conducted using the increased lifetime cancer risk (ILCR) model recommended by the US Environmental Protection Agency (USEPA). **Results** PAHs were detected in all *Aucklandiae radix*, *Citrus reticulatae pericarpium*, *Polygonati rhizoma*, *Fritillaria cirrhose bulbus*. The detection rate of the highly carcinogenic benzo[a]pyrene was 24%, with an exceedance rate of 1.25%, while the exceedance rate for PAH4 was 1.9%. *Citrus reticulata peel* exhibited the highest benzo[a]pyrene detection rate (83%), and its maximum PAH4 content reached 151.66 $\mu\text{g}/\text{kg}$, exceeding the MRL by more than threefold. PAHs in all 4 kinds of substances were predominantly low-molecular-weight 2–3 ring compounds. The ILCR values of cancer risk caused by taking 4 kinds of substances in different populations were 1.46×10^{-7} – 7.26×10^{-7} , 1.21×10^{-6} – 6.04×10^{-6} , 1.89×10^{-7} – 9.38×10^{-7} , 6.96×10^{-8} – 3.46×10^{-7} , respectively. **Conclusion** The 4 kinds of dual-purpose substances are contaminated with PAHs at varying levels, primarily due to biomass or coal combustion. The health risks from oral intake of *Aucklandiae radix*, *Polygonati rhizoma*, *Fritillaria cirrhose bulbu* are low and within acceptable limits. However, *Citrus reticulatae pericarpium* poses a potential health risk due to PAHs exposure, warranting further attention.

KEY WORDS: medicinal and edible substances; polycyclic aromatic hydrocarbon; pollution status; risk assessment

0 引言

药食两用食品是指以药食两用的药材为原料制成的具有食养、保健等功能的食品^[1],近年来随着人民健康意识不断增强,药食两用食品的食用逐年递增,其生产过程中原料的质量安全成为需要重点关注的问题,药食两用物质原料在生长过程中,也会引入外源性污染物,如农药残留、真菌毒素、重金属、多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs)等,其中 PAHs 作为外源性污染物之一^[2],在环境中广泛存在,是目前已知最大的致癌物质类别^[3]。1976 年美国环境保护署(US Environmental Protection Agency, USEPA)确定了萘(naphthalene, naph)、蒽(acenaphthylene, acy)、芘(acenaphthene, ace)、芴(flourene, flu)、菲(phenanthrene, phe)、蒽(anthracene, ant)、荧蒽(fluoranthene, flt)、芘(pyrene, pyr)、苯并[a]蒽(benz[a]anthracene, baa)、蒽(chrysene, chry)、苯并[b]荧蒽(benzo[b]fluoranthene, bbf)、苯并[k]荧蒽(benzo[k]fluoranthene, bkf)、苯并[a]芘(benzo[a]pyrene, bap)、茚并[1,2,3-c,d]芘(indeno[1,2,3-cd]pyrene, indp)、二苯并[a,h]蒽(dibenz[a,h]anthracene, dbaha)和苯并[g,h,i]芘(benzo[g,h,i]perylene, bghip) 16 种 PAHs 为需要优先控制的污染物^[4-5],有研究表明药材在其生长过程中可能吸收或吸附污染空气、水或土壤中的 PAHs,并且在其体内不断富集,然后通过食物链进入人体,从而对人体健康产生危

害^[6]。目前国家卫健委公布的既是食品又是药品的药材名单共有 110 种,可用于保健食品的药材有 114 种,陈皮、黄精、木香、川贝母均为具有很高利用价值的药食两用物质^[7-8],其中陈皮、黄精收录于药食两用目录中,木香、川贝母可用作保健食品原料。我国在“健康中国”2030 纲要^[9-10]中提出鼓励研发中医药功能类食品等药食两用产品,在此战略背景下,药食两用类产品成为未来研发利用的大趋势。重庆地区陈皮、黄精、木香、太白贝母这 4 种药食两用物质种植范围广,产量较高,因此,本研究以重庆地区上述 4 种食药两用物质为研究对象,通过查阅文献^[11-14]比对多种 PAHs 测定方法,优选气相色谱-质谱法(gas chromatograph-mass spectrometry, GC-MS)对前述 16 种 PAHs 进行测定,分析其污染情况,采用 USEPA 推荐的终身致癌风险(increased lifetime cancer risk, ILCR)模型进行健康风险评估,为药食两用食品的可持续开发和利用提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品采集

在 2022—2023 年,按照随机采样原则,在重庆市奉节、万州、开州、城口、巫溪、巫山、云阳、合川、石柱、垫江共 10 个区县的 46 个种植基地、6 家初加工企业及 10

家生产企业进行样品采集,基地采集的鲜样自行加工,洗净、烘干,黄精和沉香切段或者片,初加工企业及生产企业采集的样品均为已加工后的产品,每份样品约500g,最终采集陈皮样品41份,黄精样品36份,木香样品43份、太白贝母样品40份,4种样品共160份。

1.1.2 仪器与试剂

TSQ-9000-trace1300 气相-质谱联用仪(美国赛默飞世尔科技公司); Sartorius-CP224S(精度 0.1 mg)、Sartorius-ME215S(精度 0.01 mg)电子天平[赛多利斯(上海)贸易有限公司]; SF-TGL-20DR 型离心机(上海菲恰尔公司); Turbovaplv 型氮吹仪(瑞典 Biotage 公司); 16种 PAHs 混标(批号为 G0063561,质量浓度为 2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,北京曼哈格生物科技有限公司); 5种氘代 PAHs 内标混标(批号为 2101908,质量浓度为 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、PAHs 分子印迹柱(200 mg, 6 mL)(上海安普科技有限公司); DB-1701MS 色谱柱(30 $\text{m} \times 0.32 \text{ mm}$, 0.25 μm)(美国安捷伦公司)。

正己烷、二氯甲烷、丙酮[色谱纯,默克化工技术(上海)有限公司];水为自制纯化水。

1.2 方法

1.2.1 标准品溶液及内标溶液的制备

16种 PAHs 混合标准贮备溶液:取16种 PAHs 混合标准溶液适量,用丙酮稀释成质量浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准贮备液。

内标混合贮备溶液:取5种氘代 PAHs 混合内标溶液适量,用丙酮稀释成质量浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的贮备液。

标准系列溶液的制备:精密量取16种 PAHs 混合标准贮备溶液及内标贮备液适量,制成含16种 PAHs 质量浓度为 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、150.0、200.0 ng/mL ,内标质量浓度为 100.0 ng/mL 的标准系列溶液。

1.2.2 样品前处理

每个样品取 500 g,粉碎并过 2 号筛,混匀,称取 2 g,加入内标混合贮备溶液 0.1 mL,加入正己烷 8 mL,超声提取 20 min,8000 r/min 离心 5 min,取上清液备用,残渣加正己烷 8 mL 重复提取 1 次,合并上清液,30 $^{\circ}\text{C}$ 氮气吹至 5 mL,得提取液的浓缩液;PAHs 分子印迹柱依次用二氯甲烷 5 mL、正己烷 5 mL 活化,浓缩液过柱,抽干,用正己烷 6 mL 淋洗,10 mL 二氯甲烷洗脱,收集洗脱液,30 $^{\circ}\text{C}$ 氮气吹至近干,加入正己烷 1.00 mL 复溶,过 0.22 μm 滤膜,取滤液用于 GC-MS 分析。

1.2.3 样品测定

色谱及质谱分析条件如下:DB-1701MS 色谱柱(30 $\text{m} \times 0.32 \text{ mm}$, 0.25 μm);进样口温度 270 $^{\circ}\text{C}$;柱升温程序:箱 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,在以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 0 min,再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 280 $^{\circ}\text{C}$ 保持 0 min,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min;载气为 99.99% 高纯氮气,不分流

进样,进样量 1 μL ,流量 1 mL/min 。采用电子轰击(electron impact ion, EI)源,电子能量 70 eV;离子源温度 300 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度 300 $^{\circ}\text{C}$;溶剂延迟时间 3 min;选择离子监测(select ion monitoring, SIM)模式。

1.2.4 风险评估方法

(1) PAHs 毒性当量含量

PAHs 毒性当量评估是基于 bap 的致癌当量因子(toxic equivalency factors, TEF),将其设定为 1^[15],根据换算系数公式计算其他 PAHs 的毒性当量,即在进行致癌风险评估时,将 4 种物质中 PAHs 浓度转化成 bap 的毒性当量浓度。本研究采用 Nibet 和 LaGoy 推荐 TEFs 值^[16]计算 4 种物质中 PAHs 的毒性等效浓度(TEQ_{bap}),计算公式见式(1)。

$$\text{TEQ}_{\text{bap}} = C_i \times \text{TEF}_i \times 1000 \quad (1)$$

式中: TEQ_{bap} 为 PAHs 换算 bap 的毒性当量, ng/kg ; C_i 为物质中第 i 个 PAHs 的浓度, $\mu\text{g}/\text{kg}$; TEF_i 为第 i 个物质中 PAHs 所对应的 TEF 值; 1000 为单位换算因子。

(2) 致癌风险评估模型

本研究依据 USEPA 推荐的 ILCR 评价模型,评估 4 种物质中 PAHs 对人群的健康危害。ILCR 公式见式(2)。

$$\text{ILCR} = \text{TEQ}_{\text{bap}} \times \text{DR} \times \text{CSF} \times \text{EF} \times \text{CF} \times \text{ED} / (\text{BW} \times \text{AT}) \quad (2)$$

式中: TEQ_{bap} 采用每种组分的总体数据平均值, ng/kg ; DR 为日摄入量(dietary referenc),根据 2020 年版《中国药典》^[17],木香日用量取最大值 0.006 kg/d ,陈皮日用量取最大值 0.01 kg/d ,黄精日用量取最大值 0.015 kg/d ,太白贝母日用量取最大值 0.01 kg/d ; CSF 为 bap 的膳食致癌斜率因子(carcinogenic slope factor),取平均值 7.3 $\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ ^[18]; EF 为暴露频率,取 365 d, ED 为暴露年数(exposure duration),a(儿童 ED=7,青少年 ED=7,成年人 ED=43,老年人 ED=10)^[19]; BW 为人体的体重,儿童、青少年、成年、老年人分别为 24.1、51.1、63.1、55.6 kg ; AT 为平均寿命(average lifetime),取 25550 d^[20]; CF 为转化因子(transforming factor), $10^{-6} \text{ mg}/\text{ng}$ 。其中 BW 取值参考相关文献^[21]获得。

1.3 数据处理

采用 TraceFinder 工作站软件对数据进行采集、定性和定量分析。所有统计学数据均使用 Microsoft Office Excel 2021 软件计算和作图。

2 结果与分析

2.1 定性定量方法

将 16 种 PAHs 和 5 种氘代内标的混合标准溶液注入气相色谱-质谱仪中进行全扫描,通过比对美国国家标准技术研究所(National Institute of Standards and Technology, NIST)谱库,确定目标化合物保留时间和定性定量离子参数,采用内标法定量。具体参数见表 1。

表 1 16 种 PAHs 及相应同位素内标的定量定性离子
Table 1 Quantitative and qualitative ions of 16 kinds of PAHs and their corresponding isotopes

组分名称	环数	定量离子	定性离子	定量内标物	线性方程
naph	2	128	127, 78	萘-D ₈	$Y=0.01324X-0.00444$
acy	3	152	151, 76	苊-D ₁₀	$Y=0.01886X-0.01366$
ace	3	154	152, 76	苊-D ₁₀	$Y=0.01283X-0.00548$
flu	3	166	164, 139	苊-D ₁₀	$Y=0.01369X-0.00036$
phe	3	178	152, 89	菲-D ₁₀	$Y=0.01382X-0.00547$
ant	3	178	152, 89	菲-D ₁₀	$Y=0.01189X-0.01441$
flt	4	202	200, 101	苯并[α]蒽-D ₁₂	$Y=0.02295X+0.01701$
pyr	4	202	200, 101	苯并[α]蒽-D ₁₂	$Y=0.02225X+0.02596$
baa	4	226	228, 114	苯并[α]蒽-D ₁₂	$Y=0.00402X-0.00114$
chry	4	228	226, 114	苯并[α]蒽-D ₁₂	$Y=0.01322X-0.00915$
bbf	5	252	250, 126	苝-D ₁₂	$Y=0.03657X-0.10230$
bkf	5	252	250, 126	苝-D ₁₂	$Y=0.01715X-0.10740$
bap	5	252	250, 126	苝-D ₁₂	$Y=0.01346X-0.00968$
dbaha	5	276	278, 139	苝-D ₁₂	$Y=0.00469X+0.01004$
indp	6	276	274, 138	苝-D ₁₂	$Y=0.01960X+0.00129$
bghip	6	276	274, 138	苝-D ₁₂	$Y=0.02524X+0.03879$
内标 1: 萘-D ₈	2	136	134, 108		
内标 2: 苊-D ₁₀	3	162	164		
内标 3: 菲-D ₁₀	3	188	184		
内标 4: 苯并[α]蒽-D ₁₂	4	240	228		
内标 5: 苝-D ₁₂	5	264	260		

2.2 质量控制

拟定的方法参照 GB/T 27417—2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》进行分析方法确认证, 16 种 PAHs 的线性范围为 2.0~200.0 ng/mL, 相关系数(r)均大于 0.996, 在加标质量浓度为 20~120 ng/mL 范围内, 回收率为 64.3%~120.0%, 定量限为 0.3~1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 可满足分析方法要求。

2.3 PAHs 残留的检出及超标情况

表 2 列出了 4 种药食两用物质中 16 种 PAHs 的含量范围、检测均值和检出率, 由表 2 可知 4 种物质中 PAHs 都有不同程度的检出, 木香、陈皮、黄精、太白贝母 PAHs 残留量范围分别在 74.46~1557.70、182.10~776.20、34.18~180.30、62.16~152.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值分别为 237.00、360.50、62.14、95.15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。木香和陈皮中含量最高的为 phe, 黄精和太白贝母中含量最高的为 naph, 黄精中未检出 baa、bap、dbaha、indp、bghip, 太白贝母中未检出 bkf、dbaha、indp、bghip。

目前国内现行标准中, GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中仅对谷物、肉、水产动物、乳、油脂类食品的 bap 做了限值规定, 现行药品标准中对

中药材的 PAHs 也暂无规定, 欧盟委员会于 2015 年规定“含有植物药及其制剂的食品补充剂”以及“干药草”中的 bap 和 PAH4 (baa、chry、bbf、bap 之和)最大残留限量分别为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[22], 以此作为判定依据, 木香、陈皮、黄精、太白贝母中强致癌组分 bap 检出率分别为 9%、83%、0、3%。其中陈皮苯 bap 检出率高达 83%, 木香、陈皮各有 1 批次 bap 超标。PAH4 均有不同程度检出, 木香 1 批次、陈皮 2 批次 PAH4 超标, 最高值为陈皮 151.66 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 是限值的 3 倍以上。

2.4 PAHs 污染状况和来源分析

4 种物质总体受污染程度陈皮>木香>太白贝母>黄精, 木香与陈皮 bap 和 PAH4 检出率高并有超标情况, 其残留情况值得关注。木香、陈皮、黄精、太白贝母中 16 种 PAHs 的环类分布见图 1。根据 PAHs 分子质量的高低及所含稠环数, 含有 4 个及 4 个以下的被称为轻质 PAHs, 含有 4 个以上的 PAHs 被称为重质 PAHs^[23]。由图 1 中可知, 4 种物质中的 PAHs 主要以 2~3 环轻质 PAHs 为主, 木香和陈皮中 3 环 PAHs 最高, 黄精中 2 环含量最高, 4 种物质含重质 PAHs (5~6 环)比例均较低, 该结果与文献[21]报道一致, 即药材中检出的 PAHs 以小分子轻质为主。

表 2 样品检测结果
Table 2 Results of sample determination

组分名称	环数	木香(n=43)			陈皮(n=41)			黄精(n=36)			太白贝母(n=40)		
		含量范围 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	均值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出率 /%	含量范围 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	均值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出率 /%	含量范围 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	均值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出率 /%	含量范围 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	均值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出率 /%
naph	2	20.03~136.47	60.68	100	34.40~103.74	68.65	100	10.70~60.75	28.36	100	19.18~86.73	43.51	100
acy	3	3.10~166.64	14.48	100	nd~183.45	31.45	95	nd~2.82	0.66	33	nd~7.49	1.62	43
ace	3	nd~8.67	0.70	16	nd~19.01	5.14	24	nd~3.41	0.20	6	nd~3.35	0.28	10
flu	3	3.06~80.52	11.87	100	11.19~399.75	72.67	100	nd~9.14	3.07	58	nd~49.58	14.31	90
phe	3	17.28~738.08	83.71	100	55.47~205.95	104.87	100	5.80~32.65	16.42	100	9.91~40.64	25.47	100
ant	3	5.36~140.18	22.12	100	3.24~34.69	15.68	100	nd~3.76	1.24	53	nd~4.33	2.86	95
flt	4	nd~297.06	19.49	84	2.87~48.43	11.67	100	nd~2.79	0.76	92	nd~4.39	1.64	95
pyr	4	nd~208.2	13.87	70	2.18~55.72	12.48	100	nd~2.39	0.91	53	nd~2.34	0.97	70
baa	4	nd~17.82	4.52	70	nd~69.31	5.72	39	nd	0	0	nd~1.08	0.05	5
chry	4	nd~26.46	2.33	30	nd~84.23	10.50	95	nd~1.88	0.36	25	nd~5.28	1.18	60
bbf	5	nd~10.66	0.81	16	nd~22.88	9.89	98	4.18~10.92	6.06	100	nd~4.35	3.24	95
bkf	5	nd~14.73	1.34	21	nd~45.32	6.02	22	nd~5.02	2.08	72	nd	0	0
bap	5	nd~13.58	0.52	9	nd~10.38	5.34	83	nd	0	0	nd~1.16	0.03	3
dbaha	5	nd	0	0	nd~1.86	0.08	5	nd	0	0	nd	0	0
indp	6	nd~13.01	0.33	2.3	nd~2.25	0.10	5	nd	0	0	nd	0	0
bghip	6	nd~7.82	0.33	4.7	nd~3.75	0.20	10	nd	0	0	nd	0	0
ΣPAHs_4		nd~68.52	8.18		3.42~151.66	31.46		4.18~11.75	6.42		1.00~10.84	4.50	
ΣPAHs_{16}		74.46~1557.70	237.00		182.10~776.20	360.50		34.18~180.30	60.14		62.16~152.14	95.15	

注: nd 表示未检出; ΣPAHs_4 为 baa、chry、bbf、bap 4 种 PAHs 之和; $\Sigma 16\text{PAHs}$ 为 16 种 PAHs 的总和。

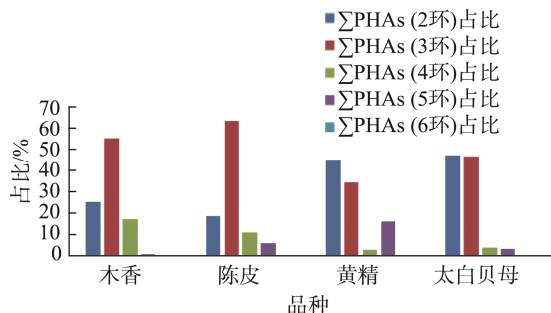


图 1 4 种物质中 16 种 PAHs 环类分布情况
Fig.1 Distribution of 16 kinds of PAHs rings in 4 kinds of substances

PAHs 的自然来源有灌木丛燃烧、火山爆发等, 形成了 PAHs 在环境中的本底值, 人为来源主要包括原油污染、石油燃料、生物质的不完全燃烧等, 是环境中 PAHs 的主要来源^[24]。本研究采用异构体比值方法推断 PAHs 的可能来源, 常用的异构体比值主要有 ant/(ant+phe)、flt/(flt+pyr)、baa/(baa+chr)和 icdp/(bghip+icdp), PAHs 异构体比值判断标准来源于文献[25-26], 详见表 3。因本研究中 4 种物质仅个别检出 6 环 PAHs, 故不考虑 icdp/(bghip+icdp), 选择了

ant/(ant+phe)、flt/(flt+pyr)、baa/(baa+chr) 3 种比值相结合的方法来推断 PAHs 来源。4 种物质的 ant/(ant+phe)分别为 0.32~1.00(木香)、0.37~0.85(陈皮)、0.57~0.91(黄精)、0.51~0.87(太白贝母), flt/(flt+pyr)分别为 0.26~1.00(木香)、0.22~0.57(陈皮)、0.20~1.00(黄精)、0.39~1.00(太白贝母), baa/(baa+chr)分别为 0.34~1.00(木香)、0.22~1.00(陈皮)、0.14~0.53(太白贝母)。

由表 3 可知, 4 种物质 PAHs 污染来源主要为生物质或煤燃烧, 小部分来源于汽油燃烧, 个别样品可能存在原油污染。推测原因其一与 4 种物质的种植环境相关, 多种植于高山区、远郊区和农业用地, 工业活动和汽车较少, 汽油燃烧和原油引起的污染较少; 其二与居民生活习惯相关, 高海拔地区气候相对较冷, 居民冬季用木材或者煤炭取暖、做饭较多, 生物质或煤燃烧造成其污染的主要来源。闫亮等^[27]采用异构体比值法分析三峡库区土壤中 PAHs 的主要来源为化石燃料、生物质的不完全燃烧, 这一结论与本研究结果相似。

2.5 健康风险评估

根据 1.2.4 项下公式计算, 4 种物质 PAHs 基于 bap 的毒性当量见表 4。

表 3 4 种物质中 PAHs 污染来源分析
Table 3 Source analysis of PAHs in 4 kinds of substances

异构体	判定标准	样品比值计算结果分布(批次)			
		木香	陈皮	黄精	太白贝母
ant/(ant+phe)	>0.1, 燃烧来源	43	41	36	40
	≤0.1, 原油污染	0	0	0	0
flt/(flt+pyr)	≤0.4, 原油污染	2	2	8	1
	0.4~0.5, 汽油燃烧	7	14	2	2
	>0.5, 生物质或煤燃烧	33	9	22	37
baa/(baa+chry)	≤0.2, 原油污染	0	0	-	1
	0.2~0.35, 石油燃烧	1	6	-	0
	>0.35, 生物质或煤燃烧	42	3	-	1
来源分析		主要来源于生物质燃烧, 少部分来源于汽油燃烧	主要来源于汽油、生物质燃烧	主要来源于生物质燃烧, 少部分来源于原油污染	主要来源于生物质燃烧, 个别来源于汽油燃烧和石油源污染

注: -为未有相关数据。

表 4 4 种物质中 PAHs 基于 bap 的毒性当量
Table 4 Toxic equivalent of bap-based PAHs in 4 kinds of substances

PAHs	TEF	木香		陈皮		黄精		太白贝母	
		平均含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	TEQ _{bap} /(ng/kg)	平均含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	TEQ _{bap} /(ng/kg)	平均含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	TEQ _{bap} /(ng/kg)	平均含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	TEQ _{bap} /(ng/kg)
naph	0.001	60.68	60.68	68.65	68.65	28.36	28.36	43.51	43.51
acy	0.001	14.48	14.48	31.45	31.45	0.66	0.66	1.62	1.62
ace	0.001	0.70	0.70	5.14	5.14	0.20	0.20	0.28	0.28
flu	0.001	11.87	11.87	72.67	72.67	3.07	3.07	14.31	14.31
phe	0.001	83.71	83.71	104.87	104.87	16.42	16.42	25.47	25.47
ant	0.01	22.12	221.20	15.68	156.80	1.24	12.40	2.86	28.6
flt	0.001	19.49	19.49	11.67	11.67	0.76	0.76	1.64	1.64
pyr	0.001	13.87	13.87	12.48	12.48	0.91	0.91	0.97	0.97
baa	0.1	4.52	452.00	5.72	572.00	0	0	0.05	5.00
chry	0.01	2.33	23.30	10.50	105.00	0.36	3.60	1.18	11.80
bbf	0.1	0.81	81.00	9.89	989.00	6.06	606.00	3.24	324.00
bkf	0.1	1.34	134.00	6.02	602.00	2.08	208.00	0	0
bap	1	0.52	520.00	5.34	5340.00	0	0	0.03	30.00
dbaha	5	0	0	0.08	400.00	0	0	0	0
indp	0.1	0.33	33	0.10	10	0	0	0	0
bghip	0.1	0.33	33	0.20	20	0	0	0	0
$\Sigma_{\text{PAHs}16}$			1702.30		8501.70		880.40		487.20

从毒性水平上看, 木香、陈皮中 bap 的毒性水平最高, 黄精和太白贝母中 bkf 毒性水平最高, 尤其陈皮中 bap 贡献的 TEQ_{bap} 高达 5340, 毒性当量占其总量的 63%, 且陈皮中 bap 检出率高达 83%, 需重点关注。木香、陈皮、黄精、太白贝母 PAH4 贡献的毒性当量分别占其总量的 63%、82%、69%、76%。依据 USEPA 对 ILCR 的潜在致癌风险

区间评估 4 种物质中 PAHs 对人群的健康危害, ILCR 低于 10^{-6} 被认为没有风险或其风险可以忽略, 不需采取进一步措施; ILCR 在 10^{-6} ~ 10^{-4} 之间则被认为存在潜在的致癌风险, 风险水平高于日常风险; ILCR 大于 10^{-4} 时, 具有不可接受的致癌风险, 必须要采取相应的措施^[28-29]。根据 1.2.4 项下公式计算出 4 种物质的 ILCR 值见表 5, 通过前

述方法评估,可知木香、黄精、太白贝母不同年龄组 ILCR 均低于 10^{-6} , 致癌风险可以忽略; 陈皮 ILCR 在 10^{-6} ~ 10^{-4} 之间, 存在潜在的致癌风险, 需引起关注。

表5 4种物质 PAHs 污染的 ILCR
Table 5 ILCR contaminated by PAHs in 4 kinds of substances

年龄段	木香	陈皮	黄精	太白贝母
儿童	3.09×10^{-7}	2.58×10^{-6}	4.00×10^{-7}	1.48×10^{-7}
青少年	1.46×10^{-7}	1.21×10^{-6}	1.89×10^{-7}	6.96×10^{-8}
成年人	7.26×10^{-7}	6.04×10^{-6}	9.38×10^{-7}	3.46×10^{-7}
老年人	1.92×10^{-7}	1.59×10^{-6}	2.48×10^{-7}	9.14×10^{-8}

3 讨论与结论

本研究以重庆市 10 个区县木香、陈皮、黄精、太白贝母共 160 份样品为研究样本, 分析了 4 种药食两用物质中 PAHs 含量组成, 结果显示 16 种 PAHs 组分均有不同程度检出, $\Sigma_{16\text{PAHs}}$ 范围在 34.18~1557.70 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 强致癌组分 bap 检出率为 24%, 超标率为 1.25%, PAH4 超标率为 1.9%, 与药材中 PAHs 总污染水平 21.11~2856.00 ng/g ^[30-31] 比较, 本研究样本 PAHs 含量处于偏低水平, 受到 PAHs 污染程度相对较轻, 但陈皮中 bap 与 PAH4 检出率及超标率相对较高, 污染情况值得进一步关注。4 种物质 PAHs 组分含量以 2~3 环为主, 通过异构体比值法分析, 污染主要来源于生物质或是煤炭燃烧。依据 USEPA 对 ILCR 的潜在致癌风险区间评估摄入 4 种物质 PAHs 对人群的健康危害, 木香、黄精、太白贝母人群经口服摄入的健康风险较低, 在可接受范围内, 经陈皮摄入的 PAHs 存在潜在健康风险, 应给予关注。

本研究为降低食药安全风险提供基础数据, 但风险评估具有一定的不确定性, 本研究关于木香、陈皮、黄精、太白贝母的风险评估参数主要源于相关文献报道, 日摄入量来源于 2020 版《中国药典》的最大服用剂量, 未进行膳食消费调查, 实际服用情况存在差异, 就暴露时间和暴露频率来说, 由于可供选取的参考文献较少, 并且暴露人群之间年龄、性别、生活环境、暴露方式等差异较大, 因此评估结果可能存在不确定性, 随着测量数据的不断积累, 将进一步完善风险评估模型, 使评估结果更可靠。

参考文献

[1] 刘超群, 任越, 张燕玲. 药食两用食品质量控制的研究现状及策略[J]. 中国中药杂志, 2022, 47(14): 3963-3967.
LIU CQ, REN Y, ZHANG YL. Research status and strategy of quality control of medicinal and edible food [J]. Chinese Journal of Traditional Chinese Medicine, 2022, 47(14): 3963-3967.
[2] TRIPATHY V, BASAK BB, VARGHESE TS, et al. Residues and contaminants in medicinal herbs-A review [J]. Phytochemistry Letters,

2015, 14: 67-78.
[3] PATEL AB, SHAIKH S, JAIN KR, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, toxicity, and remediation approaches [J]. Frontiers in Microbiology, 2020, 11: 562813.
[4] 朱姗姗, 王磊, 李利, 等. 肉制品中多环芳烃检测方法研究进展[J]. 食品工业科技, 2021, 42(8): 366-375.
ZHU SS, WANG L, LI L, et al. Research progress on detection methods of polycyclic aromatic hydrocarbons in meat products [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(8): 366-375.
[5] 鞠香, 陈克云, 李海霞, 等. 同位素稀释-气相色谱-串联质谱法同时测定肉制品中 16 种欧盟优控多环芳烃[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(23): 179-187.
JU X, CHEN KY, LI HX, et al. Simultaneous determination of 16 kinds of European priority polycyclic aromatic hydrocarbons in meat products by isotope dilution-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(23): 179-187.
[6] 任晓航, 杜锐, 张旭, 等. 中药外源性污染物检测技术的现代研究[J]. 中草药, 2019, 50(10): 2480-2490.
REN XH, DU R, ZHANG X, et al. Modern research on detection technology of exogenous pollutants in Chinese materia medica [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2019, 50(10): 2480-2490.
[7] 刘晓海, 茹月蓉, 张雪春, 等. 103 种药食两用植物化学成分分析及功能活性评价[J]. 中国食品学报, 2024, 24(8): 385-402.
LIU XH, RU YR, ZHANG XC, et al. Analysis of the chemical constituents and evaluation of the functional activities of 103 kinds of medicinal and edible plants [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2024, 24(8): 385-402.
[8] 唐雪阳, 谢果珍, 周融融, 等. 药食同源的发展与应用概况[J]. 中国现代中药, 2020, 22(9): 1428.
TANG XY, XIE GZ, ZHOU RR, et al. Development and application of "one root of medicine and food" [J]. Modern Chinese Medicine, 2020, 22(9): 1428.
[9] 郭新颖, 陈峰. 药食两用中药材中多环芳烃的污染溯源与风险评估[J]. 食品与药品, 2024, 26(1): 6-11.
GUO XY, CHEN F. Contamination source and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in chinese medicinal materials of the same origin as food and medicine[J]. Food and Drug, 2024, 26(1): 6-11.
[10] 高涛, 唐华丽, 孙桂菊, 等. 保健食品产业中存在的问题及对策分析[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(2): 311-321.
GAO T, TANG HL, SUN GJ, et al. Issue and countermeasure in health food industry [J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(2): 311-321.
[11] 王玉娇, 冯潇慧, 冯胜楠, 等. 液相色谱-串联质谱法定量检测油脂中 16 种多环芳烃[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(16): 20-30.
WANG YJ, FENG XH, FENG SN, et al. Quantitative determination of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons in fats and oils by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(16): 20-30.
[12] PATNANA DP, CHANDRA BP, CHAUDHARY P, et al. Optimized LC-MS/MS method for simultaneous determination of endocrine disruptors and PAHs bound to PM2.5: Sources and health risk in indo-gangetic plain [J]. Atmospheric Environment, 2022, 290: 119363.
[13] 白瑞. GC-MS 法测定多种食用油中的多环芳烃[J]. 食品工业, 2024,

- 45(3): 276.
- BAI R. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in various edible oils by GC-MS method [J]. *The Food Industry*, 2024, 45(3): 276.
- [14] 李莎, 曾习文, 申睿, 等. QuEChERS-气相色谱—三重四极杆质谱法测定辣条中16种多环芳烃[J]. *食品与机械*, 2022, 38(7): 68–74.
- LI S, ZENG XW, SHEN R, *et al.* Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in spicy strips by QuEChERS-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(7): 68–74.
- [15] AIHARBI OML, BASHEER AA, KHATTAB RA, *et al.* Health and environmental effects of persistent organic pollutants [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 263: 442–453.
- [16] LAN CT, NISBET IT, LAGOY PK. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1992, 16: 290–300.
- [17] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 一部. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
- National Pharmacopoeia Commission. Chinese pharmacopoeia [M]. Part One. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020.
- [18] ZHAO Z, ZHANG L, CAI Y, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues in several tissues of edible fishes from the largest freshwater lake in China, Poyang Lake, and associated human health risk assessment [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 104(2): 323–331.
- [19] WAQAS M, KHAN S, CHAO C, *et al.* Quantification of PAHs and health risk via ingestion of vegetable in Khyber Pakhtunkhwa Province, Pakistan [J]. *The Science of the Total Environment*, 2014, 497: 448–458.
- [20] TARAFDAR A, CHAWADA S, SINHA A. Health risk assessment from polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) present in dietary components: A meta-analysis on a global scale [Z]. 2018.
- [21] 曹德艳, 赵思源, 秦佳琪, 等. 6种药食两用物质中多环芳烃污染水平及健康风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(12): 3899–3906.
- CAO DY, ZHAO SY, QING JQ, *et al.* Pollution level and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in 6 kinds of Chinese medicinal and edible materials [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(12): 3899–3906.
- [22] COMMISSION TE. Commission regulation (EU) 2015 /1933 of 27 October 2015 [Z]. 2015.
- [23] 肖静, 严志宏, 姚雪莲, 等. 多环芳烃污染在中药中的存在及分析方法研究进展[J]. *中成药*, 2023, 45(3): 874–880.
- XIAO J, YAN ZH, YAO XL, *et al.* The existence of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in traditional Chinese medicine and its analytical methods [J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2023, 45(3): 874–880.
- [24] 许乃霞, 陆皓茜, 刘腾飞, 等. 食品中多环芳烃的来源、污染状况与检测分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(2): 44–55.
- XU NX, LU HQ, LIU TF, *et al.* Sources, contamination status and detection analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in food [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(2): 44–55
- [25] 贺小敏, 李爱民, 吴昊, 等. 武汉市远城区农田土壤中多环芳烃的分布特征、来源和风险评价[J]. *环境化学*, 2015, 34(11): 2139–2141.
- HE XM, LI AIM, WU H, *et al.* Distribution, source and risk assessment of Polycyclic aromatic hydrocarbon in farmland soils in the far urban area of Wuhan, China [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(11): 2139–2141.
- [26] 刘丽娜, 左甜甜, 金红宇, 等. 根及根茎类物质中多环芳烃污染情况分析及其初步风险评估[J]. *中国现代中药*, 2023, 25(10): 2186–2194.
- LIU LN, ZUO TT, JIN HY, *et al.* Analysis and preliminary risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in root and rhizome chinese medicinal herbs [J]. *Modern Chinese Medicine*, 2023, 25(10): 2186–2194.
- [27] 闫亮, 邹芬芳, 刘琳, 等. 三峡库区消落带土壤中多环芳烃的污染特征、来源分析及生态风险[J]. *生态毒理学报*, 2023, 18(6): 237–244.
- YAN L, ZHOU FF, LIU L, *et al.* Pollution characteristics, source identification and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil of water-level fluctuation zone in the three gorges reservoir [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2023, 18(6): 237–244.
- [28] US EPA. Exposure factors handbook [M]. Washington DC: USEPA, 1997.
- [29] US EPA. National emissions inventory [M]. Washington DC: USEPA, 2003.
- [30] 崔宗岩, 葛娜, 曹彦忠, 等. 市售植物源中药材的多环芳烃污染现状与评价[J]. *环境化学*, 2014, 33(5): 844–849.
- CUI ZY, GE N, CAO YZ, *et al.* Investigation and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in Chinese herbal medicines [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(5): 844–849.
- [31] 阳文武, 郭娅, 朱泽兵, 等. 中药中多环芳烃残留量的检测及摄入危害的分析[J]. *华西药理学杂志*, 2023, 38(5): 564–568.
- YANG WW, GUO Y, ZHU ZB, *et al.* Determination and analysis of ingestion hazards of residues of polycyclic aromatic hydrocarbons in traditional Chinese medicine [J]. *West China Journal of Pharmaceutical sciences*, 2023, 38(5): 564–568.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)