

分子印迹固相萃取-同位素内标-GC-MS/MS 法测定种子果实类中药材中 18 种多环芳烃残留量及其初步风险评估

刘丽娜, 左甜甜, 管珂*, 金红宇*, 马双成(中国食品药品检定研究院, 北京 102629)

摘要:目的 建立了分子印迹固相萃取-同位素内标-气相色谱质谱联用(GC-MS/MS)法测定种子果实类中药材中 18 种多环芳烃的残留量的方法,并对其进行初步风险评估,为评价种子果实类中药材安全性提供有效分析手段。方法 采用氘代多环芳烃同位素内标,样品以正己烷提取,经分子印迹固相萃取小柱净化后,采用 GC-MS/MS 法测定,色谱柱为 DM-17ms (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm),程序升温,以多反应离子监测模式进行检测。采用毒性当量因子法对种子果实类中药材中多环芳烃进行初步风险评估。结果 18 种多环芳烃在 2 ~ 50 ng · mL⁻¹ 内线性关系良好;在 2 ~ 50 μg · kg⁻¹ 内的平均回收率为 77.25% ~ 112.32%,相对标准偏差(RSD)为 2.74% ~ 15.89% (n=3);方法定量限为 0.2 ~ 1 μg · kg⁻¹。根据风险评估结果,部分品种 ILCR 值介于 10⁻⁴ 与 10⁻⁶ 之间。结论 本方法操作简便、专属性强、灵敏度高,可满足种子果实类中药材中 18 种多环芳烃残留的定量检测工作。部分种子果实类中药多环芳烃残留量可能存在潜在致癌风险,需要引起注意。

关键词:多环芳烃;种子果实类中药;同位素内标;气相色谱质谱联用法;分子印迹固相萃取;风险评估

doi:10.11669/cpj.2024.08.005 中图分类号:R917 文献标志码:A 文章编号:1001-2494(2024)08-0694-09

Determination and Preliminary Risk Assessment of 18 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seed-Fruit Herbs by Molecular Imprinting Solid Phase Extraction Combined with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LIU Lina, ZUO Tiantian, ZAN Ke*, JIN Hongyu*, MA Shuangcheng (National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 102629, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To research and evaluate risk of 18 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seed-fruit herbs based on a SPE-isotope dilution GC-MS/MS method for the determination of the residues. **METHODS** Using isotope as internal standard, the sample was extracted by n-hexane and purified by molecular imprinting solid phase extraction. GC-MS/MS method was used for the assay. The chromatographic column was DB-17ms (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm) with temperature programming and MRM detection. The preliminary risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seeds and fruits of traditional Chinese medicine (TCM) was carried out by using toxicity equivalent factor method. **RESULTS** The calibration curves for the 18 kinds of typical PAHs were linear in the range of 2 ~ 50 ng · mL⁻¹. The average recovery rate was in the range of 77.25% ~ 112.32%, with RSD 2.74% ~ 15.89% (n=3). The LOQs were 0.2 ~ 1 μg · kg⁻¹. According to the risk assessment results, some varieties may have potential cancer risk. **CONCLUSION** This method is specific, sensitive, and can be used for residue detection of 18 typical kinds of PAHs in seed-fruit herbs. The residual amount of PAHs in some seeds and fruits of traditional Chinese medicine may have a potential cancer risk, which need attention.

KEY WORDS: polycyclic aromatic hydrocarbon; seed-fruit herb; isotope internal standard; GC-MS/MS; molecular imprinting solid phase extraction; risk assessment

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类含有 2 个或 2 个以上苯环的化合物,许多 PAHs 被认为是基因毒性致癌物,有致畸和致突变作用^[1],而且由于其物理化学性质稳定,在自然环境中难以降解,是自然环境中持久性有机污染物的主要代表,受到国际上科学界的广泛关注。

迄今为止已发现有 200 多种 PAHs,国际癌症研究中心 (IARC) 在二十世纪七十年代列出了 94 种具有致癌作用的化合物,这里面有 15 种是多环芳烃。多环芳烃能以气态或者颗粒态存在于大气、水、植物、土壤中。大气中 PAHs 以气、固两种形式存在,其中相对分子质量小的 PAHs 主要以气态形式存

基金项目:中国食品药品检定研究院关键技术研究基金项目资助 (GTTS-2022-7-2)

作者简介:刘丽娜,女,副研究员 研究方向:中药、天然药质量控制及有害残留物分析 * 通讯作者:管珂,男,副研究员 研究方向:中药、天然药质量控制及内源性有害物质研究 Tel:(010)53852092;金红宇,男,主任药师 研究方向:中药、天然药质量控制及有害残留物分析 Tel:(010)53852076

在,例如:芴、荧蒹、菲、芘等,大相对分子质量 PAHs 则绝大部分以颗粒态形式存在,例如:苯并芘、晕苯等。地表水体中的 PAHs 主要来源于大气沉降、地表径流、土壤淋溶、工业排放和城市废水排放等,已知地表水体中的多环芳烃有 20 余种,它们通过吸附在悬浮性固体上、溶解于水和呈乳化状态这 3 种方式存在于水体中^[2]。PAHs 对土壤的污染也极其严重,它们最初的形态大多数为气态,部分冷却后形成颗粒物或吸附在颗粒物上,随着颗粒物的飘动发散在环境各处,通过沉降和降水冲洗作用而污染土壤,植物在生长过程中会从中吸收、转移并富集 PAHs,植物腐烂后,PAHs 又回到土壤中。由于多环芳烃具有脂溶性特征,可以通过大气沉降作用经过地表植物的叶片吸收进入植物体内,或者可以通过农业生产中污水灌溉等方式进入土壤中由植物吸收,从而在植物体内迁移、代谢和积累,进而通过食物链进入人体,威胁人类的健康^[3]。

基于 PAHs 的遗传毒性和致突变性评估,美国环境保护署(The United States Environmental Protection Agency, USEPA)及国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)将其中 16 种列为优先控制污染物^[4]。《化学品注册、评估、许可和限制法规》(REACH)附件管控 PAHs 8 项(包括: Bap、Bep、BaA、CHR、BbFA、BjFA、BkFA、DBAhA),本研究将 16 种优先控制污染物与 REACH 附件管控 8 种多环芳烃结合,选择 18 种多环芳烃为检测指标。目前,已有一些研究关注到中药材中的多环芳烃残留问题^[5-6],但未根据中药不同部位的特点针对性地建立前处理方法,且未按中药的服用特点进行风险评估,本研究针对种子果实类中药建立提取净化方法,建立 18 种多环芳烃的气相色谱质谱联用(GC-MS/MS)检测方法,对种子果实类中药进行多环芳烃残留筛查,并对种子果实类中药的多环芳烃残留量进行初步风险评估,用以评价种子果实类中药材多环芳烃残留的安全性。

1 仪器与试剂

GCMS-TQ8030 型三重四级杆气质联用仪,配 AOC0-20i 自动进样器(日本岛津公司);AG135 型电子分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司);Z206A 型离心机(德国 Hermle 公司);Heid-vdantage ML 型旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司);KQ-300TDV 型超声提取仪(中国昆山市超声仪器有限公司)。

18 种多环芳烃对照溶液(PAH-mix25,批号:

20829AB,质量浓度 $2\ 000\ \text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$),内标物为 16 种氘代多环芳烃同位素对照溶液(PAH-MIX 9 deuterated,批号:21205CY,质量浓度 $100\ \text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$,德国 Dr. Ehrensorfer 公司);正己烷和二氯甲烷为农残级(美国 Fisher 公司);分子印迹固相萃取小柱(上海安谱科学仪器有限公司,500 mg,6 mL)。18 种多环芳烃信息见表 1(其中,除去 13、14 号峰则为美国环保署优先控制的 16 种多环芳烃)。药材(市售)。

2 方法与结果

2.1 色谱条件

色谱柱:毛细管色谱柱($0.25\ \text{mm} \times 30\ \text{m}$, $0.25\ \mu\text{m}$)DM-17ms;进样体积为 $1\ \mu\text{L}$,不分流进样;载气为高纯氦气,柱流速为 $1.5\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$;升温程序条件:起始温度 $80\ ^\circ\text{C}$,保持 $0.5\ \text{min}$,以 $25\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $130\ ^\circ\text{C}$,再以 $10\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $200\ ^\circ\text{C}$,保持 $2\ \text{min}$,再以 $20\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $260\ ^\circ\text{C}$,再以 $3\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $290\ ^\circ\text{C}$,保持 $8\ \text{min}$,再以 $20\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $320\ ^\circ\text{C}$,保持 $3\ \text{min}$ 。进样口温度为 $290\ ^\circ\text{C}$;接口温度为 $280\ ^\circ\text{C}$ 。

2.2 质谱条件

离子源:电子轰击(EI)源;电离能量 $70\ \text{eV}$;离子源温度为 $220\ ^\circ\text{C}$;进样量 $1\ \mu\text{L}$,高压进样,进样时间 $0.5\ \text{min}$,溶剂延迟 $4.0\ \text{min}$,多反应检测模式(MRM)。18 种多环芳烃及相应同位素内标物保留时间及定量、定性离子见表 2(18 种多环芳烃中 bep 及 bjf 没有同位素内标,bep 以 bap-d12 为同位素内标,bjf 以 bkf-d12 为同位素内标)。

2.3 溶液制备

2.3.1 同位素内标溶液 精密量取 16 种氘代多环芳烃同位素对照溶液 $1\ \text{mL}$,加环己烷稀释至 $20\ \text{mL}$,作为同位素内标储备溶液($5\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)。使用时吸取储备液 $200\ \mu\text{L}$,用乙腈稀释至 $200\ \text{mL}$,作为同位素内标溶液($5\ \text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

2.3.2 对照品溶液的制备 精密量取 18 种多环芳烃对照溶液 $1\ \text{mL}$ 置 $20\ \text{mL}$ 量瓶中,加同位素内标溶液稀释并定容至刻度,作为对照品储备溶液($2.5\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)。再将对照品储备溶液用同位素内标溶液($5\ \text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)逐级稀释成多环芳烃质量浓度分别为 2 、 5 、 10 、 20 、 50 、 $100\ \text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的系列混合对照溶液(同位素内标浓度均为 $5\ \text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

2.3.3 供试品溶液的制备 取药材细粉 $1\ \text{g}$,精密加同位素内标溶液($5\ \text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$) $1\ \text{mL}$,加正己烷 $30\ \text{mL}$,匀浆提取 $3\ \text{min}$,提取 2 次,合并提取液,减压

浓缩至 5 mL, 过 MIP-PAH 固相萃取小柱(用 5 mL 二氯甲烷活化固相萃取小柱, 重复 3 次后用 5 mL 正己烷平衡), 用 10 mL 正己烷淋洗后用 10 mL 二氯

甲烷分 2 次洗脱, 收集流出的二氯甲烷洗脱液, 收集洗脱液, 洗脱液用氮气吹干后用 1 mL 正己烷复溶, 进行 GC-MS/MS 分析。

表 1 18 种多环芳烃及其同位素内标的信息表

Tab. 1 The information for 18 PAHs and isotopes




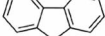

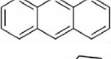
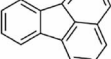
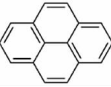
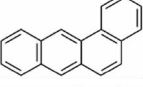
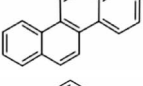
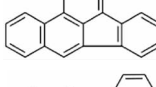
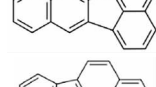
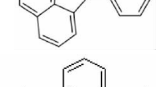
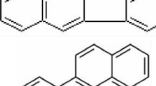
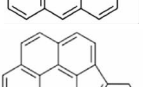
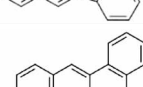

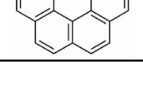
No.	Name	Structure	Formula	Mr	CAS	TEF
1	Naphthalene (Naph)		C ₁₀ H ₈	128.17	91-20-3	0.001
2	Acenaphthylene (Acy)		C ₁₂ H ₈	152.19	208-96-8	0.001
3	Acenaphthene (Ace)		C ₁₂ H ₁₀	154.21	83-32-9	0.001
4	Fluorene (Flu)		C ₁₃ H ₁₀	166.22	86-73-7	0.001
5	Phenanthrene (Phe)		C ₁₄ H ₁₀	178.23	85-01-8	0.001
6	Anthracene (Ant)		C ₁₄ H ₁₀	178.23	120-12-7	0.010
7	Fluoranthene (Flt)		C ₁₆ H ₁₀	202.25	206-44-0	0.001
8	Pyrene (Pry)		C ₁₆ H ₁₀	202.25	129-00-0	0.001
9	Benzo (a) anthracene (Baa)		C ₁₈ H ₁₂	228.29	56-55-3	0.100
10	Chrysene (Chry)		C ₁₈ H ₁₂	228.29	218-01-9	0.01
11	Benzo (b) fluoranthene (Bbf)		C ₂₂ H ₁₂	252.31	205-99-2	0.100
12	Benzo (k) fluoranthene (Bkf)		C ₂₂ H ₁₂	252.31	207-08-9	0.100
13	Benzo (j) fluoranthene (Bjf)		C ₂₂ H ₁₂	252.31	205-910-3	-
14	Benzo (e) pyrene (Bep)		C ₂₂ H ₁₂	252.31	205-99-2	-
15	Benzo (a) pyrene (Bap)		C ₂₀ H ₁₂	252.31	50-32-8	1.000
16	Indeno (1,2,3-cd) pyrene (Indp)		C ₂₂ H ₁₂	276.33	193-39-5	0.100
17	Dibenzo (a, h) anthracene (Dbaha)		C ₂₂ H ₁₄	278.35	200-181-8	1.000
18	Benzo (ghi) perylene (Bghip)		C ₂₂ H ₁₂	276.33	191-24-2	0.010

表 2 18 种多环芳烃及相应同位素内标物保留时间及定量、定性离子

Tab. 2 The retention time and the mass spectrum conditions for MS detection of 18 PAHs

Name	Retention time/min	Quantifier transition 1	Collision energy/eV	Ion pair 1 for qualitative analysis	Collision energy/eV	Ion pair 2 for qualitative analysis	Collision energy/eV
Naph	4.07	128.10 > 102.10	20	128.10 > 127.10	15	128.10 > 77.10	20
Naph-d8	4.04	136.10 > 108.10	25	136.10 > 134.10	20		
Acy	7.15	152.10 > 151.10	15	152.10 > 126.10	20	152.10 > 150.10	15
Acy-d8	7.11	160.10 > 158.10	15	160.10 > 132.10	30		
Ace	7.42	154.10 > 151.10	35	154.10 > 152.10	30	154.10 > 153.10	10
Ace-d10	7.34	164.20 > 162.20	10	164.20 > 160.20	30		
Flu	8.56	166.10 > 165.10	25	166.10 > 164.10	25		
Flu-d10	8.48	176.20 > 174.20	15	176.20 > 175.20	15		
Phe	10.93	178.10 > 176.10	30	178.10 > 152.10	25	178.10 > 177.10	25
Phe-d10	10.88	188.20 > 160.20	25	188.20 > 184.20	25	0.00 > 0.00	0
Ant	11.00	178.10 > 176.10	30	178.10 > 152.10	25	178.10 > 177.10	25
Ant-d10	10.96	188.20 > 160.20	25	188.20 > 184.20	25		
Flt-d10	13.00	212.20 > 208.20	30	212.20 > 210.20	25		
Pyr-d10	13.52	212.20 > 208.20	30	212.20 > 210.20	25		
Flt	13.04	202.10 > 200.10	30	202.10 > 201.40	15	202.10 > 152.10	30
Pyr	13.56	202.10 > 200.10	30	202.10 > 201.40	15	202.10 > 152.10	30
Baa	16.57	228.10 > 226.10	25	228.10 > 202.10	20	228.10 > 227.10	20
Chry	16.84	228.10 > 226.10	25	228.10 > 202.10	20	228.10 > 227.10	20
Baa-d12	16.49	240.20 > 236.20	30	240.20 > 212.20	20		
Chry-d12	16.74	240.20 > 236.20	30	240.20 > 212.20	20		
Bbf	20.90	252.10 > 250.10	35	252.10 > 224.10	50	252.10 > 251.10	15
Bkf	21.02	252.10 > 250.10	35	252.10 > 224.10	50	252.10 > 251.10	15
Bjf	21.14	252.10 > 250.10	35	252.10 > 224.10	50	252.10 > 251.10	15
Bbf-d12	20.78	264.20 > 260.20	30	264.20 > 232.20	50		
Bkf-d12	20.91	264.20 > 260.20	30	264.20 > 232.20	50		
Bep	22.57	252.10 > 250.10	35	252.10 > 224.10	50	252.10 > 251.10	15
Bap	22.83	252.10 > 250.10	35	252.10 > 224.10	50	252.10 > 251.10	15
Bap-d12	22.69	264.20 > 260.20	30	264.20 > 232.20	50		
Indp	29.49	276.10 > 274.10	30	276.10 > 275.10	40	276.10 > 276.10	20
Dbaha	29.60	278.10 > 276.10	30	278.10 > 277.10	25	278.10 > 278.10	20
Indp-d12	29.40	288.20 > 284.20	30	288.20 > 287.20	10		
Dbaha-d14	29.42	292.20 > 288.20	30	292.20 > 291.20	20		
Bghip	30.88	276.10 > 274.10	30	276.10 > 275.10	25		
Bghip-d12	30.75	288.20 > 284.20	30	288.20 > 286.20	30		

注:为了更好地对多环芳烃进行定性,所以部分化合物以两对定性离子定性。

Note: In order to better characterize PAHs, some compounds are characterized by two pairs of qualitative ions.

2.4 方法学考察

2.4.1 线性关系 将多环芳烃质量浓度分别为 2、5、10、20、50 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的系列混合标准溶液(内标物质量浓度均为 5 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)进样,测定。以 18 种多环芳烃及其对应同位素内标的浓度比值为横坐标 X ,以 18 种多环芳烃及其对应同位素内标的定量离子的峰面积为纵坐标 Y ,绘制标准工作曲线。18 种多环芳烃在一定的浓度范围内有较好的线性关系, r 均大于 0.999,见表 3。

2.4.2 精密度 分别精密吸取多环芳烃对照溶液(浓度为 5 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$),重复进样 6 次,计算峰面积平均值及相对标准偏差(RSD),RSD 均小于 10%,结果表明,精密度良好。

2.4.3 灵敏度 将对照品稀释至信噪比($S/N = 10$),

以该浓度按供试品溶液制备方法折算出待测物中的浓度,作为本方法定量限。结果表明,各成分定量限在 0.2 ~ 1 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,可满足分析方法要求。结果见表 3。

2.4.4 重复性 精密称取样品 1 g(木瓜),按供试品溶液制备方法分别平行制备 6 份,测定,计算,结果见表 4。结果表明,检测的 6 种多环芳烃 RSD 均小于 10%,可满足方法学要求。

2.4.5 回收率 称取木瓜(样品 2)1 g,加多环芳烃对照溶液 1 mL(浓度分别 2、5、50 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$),平行制备 3 份,加正己烷 30 mL,匀浆提取 3 min,提取 2 次,合并提取液,减压浓缩至 5 mL,过 MIP-PAH 固相萃取小柱(用 5 mL 二氯甲烷活化固相萃取小柱,

表3 18种多环芳烃的线性及范围、灵敏度及精密度

Tab.3 Regressive equations, correlation coefficients, linear ranges, precision and detection limits for 18 PAHs

Name	Standard curve	r	LOD/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	Precision, RSD/%
Naph	$Y = 0.977X + 0.757$	1.000	0.800	6.52
Acy	$Y = 0.182X + 0.051$	1.000	0.200	6.93
Ace	$Y = 2.881X + 0.927$	1.000	1.000	8.53
Flu	$Y = 1.484X + 0.990$	1.000	1.000	5.04
Phe	$Y = 1.782X + 1.372$	1.000	0.500	7.35
Ant	$Y = 2.061X + 0.331$	1.000	0.200	4.62
Flt	$Y = 3.236X + 1.024$	1.000	1.000	6.13
Pyr	$Y = 2.459X + 0.865$	1.000	1.000	3.51
Baa	$Y = 2.104X + 0.348$	1.000	1.000	3.90
Chry	$Y = 2.180X + 0.423$	1.000	1.000	2.86
Bbf	$Y = 2.028X + 0.433$	1.000	0.800	7.33
Bkf	$Y = 2.100X + 0.370$	1.000	0.800	6.94
Bjf	$Y = 2.197X + 0.430$	1.000	0.800	3.77
Bep	$Y = 2.891X + 0.847$	1.000	0.200	3.62
Bap	$Y = 1.854X + 0.295$	1.000	0.800	6.52
Indp	$Y = 2.688X - 0.244$	1.000	0.700	5.39
Dbaha	$Y = 1.332X + 0.367$	1.000	0.500	6.67
Bghip	$Y = 3.309X + 0.733$	1.000	0.300	5.83

表4 多环芳烃检测重复性结果

Tab.4 Repeatability results of PAHs

Name	1	2	3	4	5	6	Average	RSD/%
Naph	-	-	-	-	-	-	-	-
Ace	0.32	0.38	0.38	0.38	0.42	0.37	0.37	8.29
Flu	4.48	4.30	4.36	5.48	4.49	4.53	4.61	9.52
Phe	23.60	23.19	20.30	21.23	23.25	22.15	22.29	5.86
Ant	4.03	4.02	3.43	4.13	4.21	3.84	3.94	7.05
Flt	5.04	4.80	4.37	4.89	5.05	4.65	4.80	5.43
Pyr	3.35	3.69	3.48	3.52	3.16	3.04	3.37	7.18
Baa	-	-	-	-	-	-	-	-
Chry	-	-	-	-	-	-	-	-
Bbf	-	-	-	-	-	-	-	-
Bkf	-	-	-	-	-	-	-	-
Bjf	-	-	-	-	-	-	-	-
Bep	-	-	-	-	-	-	-	-
Bap	-	-	-	-	-	-	-	-
Indp	-	-	-	-	-	-	-	-
Dbaha	-	-	-	-	-	-	-	-
Bghip	-	-	-	-	-	-	-	-

注: - - 未检出。

Note: - - not detected.

重复3次后用5 mL正己烷平衡),用10 mL正己烷淋洗后用10 mL二氯甲烷分2次洗脱,收集流出的二氯甲烷洗脱液,洗脱液用氮气吹干后用1 mL正己烷复溶,进行GC-MS/MS分析,见表5。

3 样品测定结果

本研究合计测定了15个品种42批次的种子果实类中药材样品,测定结果显示种子果实类中药中存在18种多环芳烃残留量,PAHs的含量汇总和检

出率见表6。

从汇总结果看,PAH单体浓度范围为未检出(no detected, ND)-2 492 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中,苯并(j)荧蒽的检出量最大,18种PAHs之和的质量浓度范围为117.5~11 553.0 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,轻质多环芳烃的质量浓度范围为50~5 061 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,重质多环芳烃的质量浓度范围为ND~4 333 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。从污染多环芳烃的环数来说,多环芳烃污染是以2、3和4环的轻质PAHs为主,平均占18种PAHs之和的77%,

表5 18种多环芳烃的三水平回收率. $n=3$

Tab.5 Average recoveries and RSDs of polycyclic aromatic hydrocarbons. $n=3$

No.	Name	$2 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		$5 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		$50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	
		Recovery /%	RSD /%	Recovery /%	RSD /%	Recovery /%	RSD /%
1	Naph	89.78	11.22	85.44	4.77	117.67	5.51
2	Acy	85.24	2.74	99.64	8.10	102.36	12.08
3	Ace	109.14	3.27	102.23	6.58	93.75	4.79
4	Flu	84.42	10.44	107.03	4.90	100.77	5.25
5	Phe	77.25	13.04	83.07	10.33	89.80	1.79
6	Ant	99.92	3.50	93.88	13.57	90.35	3.85
7	Flt	87.17	15.48	86.34	11.56	96.34	2.02
8	Pyr	107.08	15.89	104.84	3.99	95.56	0.53
9	Baa	110.43	4.40	96.03	8.47	97.51	5.45
10	Chry	82.27	4.93	91.59	4.85	99.08	3.95
11	Bbf	111.55	5.04	112.32	4.05	89.65	6.99
12	Bkf	89.61	12.04	94.39	8.62	110.96	3.82
13	Bjf	80.84	9.14	96.46	3.75	109.52	4.23
14	Bep	95.29	5.70	100.45	12.52	98.03	9.34
15	Bap	93.87	5.10	102.47	7.24	101.31	7.72
16	Indp	82.07	8.81	92.35	9.54	104.62	6.10
17	Dbaha	87.98	5.15	87.64	12.71	97.91	8.40
18	Bghip	102.03	5.78	106.53	7.16	99.14	5.04

而5环和6环的重质PAHs所占比重较低。从检出率来看,萘、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽的检出率均超90%。检测的42批次种子果实类中药材样品中,二苯并(a,h)蒽和苯并(ghi)芘的检出率较低,均低于50%,典型致癌物质苯并(a)芘检出率达到65%。

各个种子果实类样品中18种多环芳烃的平均浓度见表7。本文对苯并(a)芘、PAH2、PAH4和PAH8作为中药材中PAHs污染及其健康影响的指示物进行统计,分别统计了它们的检出范围及检出率,检测分析结果见表6。苯并(a)芘、PAH2、PAH4和PAH8检出范围为ND-44 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, ND-300 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 0.3~615 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 0.4~1866 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均检出值分别为4.6、31.3、62.5、121.0 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

从具体品种看,炒山楂、栀子、乌梅炭三个品种的PAH4均值超过100 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,炒山楂、栀子、乌梅炭、山萸肉4个品种的苯并(a)芘均值超过5 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,玉竹、郁金两个品种的PAH2均值超过50 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,炒山楂、栀子、乌梅炭、陈皮4个品种的PAH8均值超过100 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,这些品种的PAHs的污染较为严重。本研究收集的样品涉及药材及相应饮片,麦芽和炒麦芽、山楂和炒山楂、乌梅和乌梅炭、炒白扁豆和白扁豆,从测定结果比对看,麦芽和炒麦芽、炒白扁豆和白扁豆多环芳烃的检测数值未见明显差异,而从山楂和炒山楂、乌梅和乌梅炭2种

表6 种子果实类中药多环芳烃污染情况汇总. $n=42$

Tab.6 Residues of PAHs found in root and rhizome herbs. $n=42$

Name	Content/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		Detection rate/%
	Range	$\bar{x} \pm s$	
Naph	14.7-906.8	247.8 \pm 176.1	100
Acy	0.0-21.0	3.3 \pm 5.4	54
Ace	0-6.5	1.3 \pm 1.8	57
Flu	0.0-164.8	21.5 \pm 27.1	97
Phe	12.2-1866.2	153.7 \pm 310.4	100
Ant	0.0-165.2	15.9 \pm 27.7	95
Flt	1.4-1778.6	114.4 \pm 305.5	100
Pyr	1.4-1635.1	101.6 \pm 276.6	100
Baa	0.0-250.5	23.8 \pm 50.8	92
Chry	0.0-256.4	26.7 \pm 56.8	70
Bbf	0.0-64.3	7.4 \pm 14.4	73
Bkf	0.0-1821.3	52.2 \pm 299.0	76
Bjf	0.0-2491.6	71.0 \pm 409.1	51
Bep	0.0-27.7	3.6 \pm 6.3	65
Bap	0.0-43.9	4.6 \pm 9.3	65
Indp	0.0-18.1	2.3 \pm 4.2	81
Dbaha	0.0-9.0	0.6 \pm 1.8	32
Bghip	0.0-34.9	3.4 \pm 7.5	46
Σ LPAHs	50.5-5061.1	709.9 \pm 972.3	100
Σ HPAHs	0.0-4333.0	145.0 \pm 710.0	92
Σ 2PAHs	0.0-300.3	31.3 \pm 65.9	76
Σ 4PAHs	0.3-615.1	62.5 \pm 130.7	100
Σ 8PAHs	0.4-1866.1	121.0 \pm 331.1	100
Σ 18PAHs	117.5-11553.0	1803.5 \pm 2615.2	100

注: Σ LPAHs表示轻质多环芳烃的总和; Σ HPAHs表示重质多环芳烃的总和; Σ 2PAHs指PAH2(苯并(a)芘、苯并(a)芘+蒽的总和); Σ 4PAHs指PAH4(苯并(a)芘+苯并(a)蒽+苯并(b)蒽+蒽的总和); Σ 8PAHs指PAH8(苯并(a)芘+苯并(a)蒽+苯并(b)蒽+芘+苯并(k)蒽+二苯并(a,h)蒽+苯并(g,h,i)芘+茚并[1,2,3-cd]芘的总和); Σ 18PAHs指PAH18。

Note: Σ LPAHs represents the sum of light polycyclic aromatic hydrocarbons; Σ HPAHs represents the sum of heavy polycyclic aromatic hydrocarbons; Σ 2PAHs refers to PAH2(the sum of benzo(a) pyrene, benzo(a) pyrene + benzo(a) pyrene); Σ 4PAHs refers to PAH4(the sum of benzo(a) pyrene + benzo(a) anthracene + benzo(b) anthracene); Σ 8PAHs refers to PAH8(the sum of benzo(a) pyrene + benzo(a) anthracene + benzo(b) fluoranthene + acenaphthene + benzo(k) fluoranthene + dibenzo(a,h) anthracene + benzo(g,h,i) pyrene + indeno[1,2,3-cd] pyrene); Σ 18PAHs refers to PAH18.

药对检测结果比较,则多环芳烃的量明显增加,说明炮制后多环芳烃有增加的趋势,可能和品种及炮制方法相关,值得进一步研究。

4 初步风险评估

4.1 毒性当量因子(TEF)估算

本研究选用毒性当量因子(toxic equivalency factor, TEF)法估算16种优控PAHs相对苯并(a)芘(BaP)的总毒性当量浓度。在所有多环芳烃中, BaP具有最高的致癌性,因此多环芳烃的致突变性

表7 种子果实类样品中18种多环芳烃的平均浓度. $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$

Tab.7 The average concentration of 18 PAHs in Root and rhizome herbs. $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$

Name	Hordei Fructus Germinatus(<i>n</i> = 2)	Fried Hordei Fructus Germinatus	Crataegi Fructus	Fried Crataegi Fructus(<i>n</i> = 1)	Pericarpium Citri Reticulatae	Fructus Gardeniae	Fructus Chaenomelis	Fructus Corni	Chebulae Fructus
Naph	279.0 ± 71.1	336.21	309.6 ± 79.5	238.39	236.6 ± 91.2	301.4 ± 43.4	170.1 ± 67.8	573.2 ± 399.4	259.38
Acy	4.8 ± 5.7	2.10	4.2 ± 1.0	15.18	1.6 ± 0.2	16.7 ± 4.5	5.2 ± 5.7	-	-
Ace	2.4 ± 2.4	-	2.8 ± 1.8	2.39	0.7 ± 0.5	3.4 ± 2.7	2.1 ± 1.9	-	1.50
Flu	20.8 ± 6.4	20.40	26.0 ± 2.5	43.97	4.6 ± 3.1	38.2 ± 4.8	8.5 ± 4.5	10.2 ± 3.1	22.83
Phe	61.3 ± 16.5	52.58	157.6 ± 62.7	675.32	57.4 ± 15.7	158.2 ± 19.9	45.0 ± 7.2	138.6 ± 45.8	187.36
Ant	1.4 ± 2.6	6.20	31.3 ± 20.5	165.19	7.4 ± 3.1	26.0 ± 9.9	4.6 ± 1.1	25.9 ± 1.5	-
Flt	4.9 ± 1.9	6.62	121.3 ± 73.9	1 778.57	44.9 ± 12.8	209.1 ± 124.3	7.4 ± 1.6	104.6 ± 51.2	20.57
Pyr	2.2 ± 1.1	4.14	94.3 ± 59.1	1 635.14	40.2 ± 9.4	205.7 ± 132.8	5.5 ± 1.2	92.6 ± 51.0	21.69
Baa	1.0 ± 0.8	-	11.8 ± 2.7	250.51	11.7 ± 1.3	61.5 ± 45.0	3.9 ± 2.5	23.9 ± 11.1	-
Chry	-	-	19.2 ± 2.8	256.41	15.3 ± 0.2	64.1 ± 42.3	-	30.8 ± 13.3	-
Bbf	-	0.31	3.0 ± 0.5	64.29	5.3 ± 3.1	19.0 ± 15.0	0.6 ± 1.0	8.6 ± 3.9	1.78
Bkf	-	-	-	30.37	608.4 ± 1 050.4	9.8 ± 8.5	-	3.3 ± 2.2	-
Bjf	-	-	0.1 ± 0.9	33.96	832.5 ± 1 436.8	10.8 ± 9.4	0.1 ± 0.2	4.7 ± 3.2	0.18
Bep	-	-	0.9 ± 0.3	25.67	3.9 ± 0.9	5.4 ± 7.5	-	5.5 ± 2.2	1.06
Bap	-	-	0.5 ± 0.2	43.89	3.7 ± 0.3	10.9 ± 9.5	0.1 ± 0.1	6.0 ± 3.4	-
Indp	-	0.21	0.3 ± 0.3	17.96	2.0 ± 0.2	3.9 ± 3.3	0.1 ± 0.3	2.6 ± 0.7	0.58
Dbaha	-	-	-	6.65	-	0.9 ± 1.3	-	0.4 ± 0.4	-
Bghip	-	-	-	34.94	4.1 ± 0.9	7.5 ± 6.7	-	4.1 ± 2.7	-
ΣLPAHs	377.9 ± 90.9	428.25	778.0 ± 302.0	5061.05	420.4 ± 106.5	1 084.2 ± 380.3	252.3 ± 80.9	999.8 ± 380.0	513.33
ΣHPAHs	-	0.52	4.8 ± 1.0	257.73	1 459.9 ± 2 488.2	66.0 ± 56.4	1.0 ± 1.6	35.3 ± 18.2	3.59
Σ2PAHs	-	-	19.8 ± 2.6	300.29	19.0 ± 0.4	75.0 ± 51.8	0.1 ± 0.1	36.8 ± 16.6	0.00
Σ4PAHs	1.0 ± 0.8	0.31	34.6 ± 5.4	615.09	36.0 ± 4.2	155.4 ± 111.4	4.5 ± 3.4	69.3 ± 31.5	1.78
Σ8PAHs	3.4 ± 3.3	0.52	18.4 ± 1.5	450.99	635.8 ± 1 052.3	116.5 ± 85.7	6.8 ± 5.2	48.9 ± 24.0	3.85
Σ18PAHs	377.9 ± 90.9	428.77	782.8 ± 301.2	5318.79	1 880.3 ± 2 570.9	1 503.3 ± 436.1	253.2 ± 81.4	1 035.1 ± 379.0	516.92

Name	Fructus Momordicae	Semen Coicis	Fructus Mume (<i>n</i> = 2)	Fructus Mume Carbon(<i>n</i> = 1)	Mori Fructus	Fired Semen Lablab Album(<i>n</i> = 2)	Semen Lablab Album(<i>n</i> = 1)	Bran fried Fructus Aurantii Immaturus
Naph	218.6 ± 53.4	189.24	241.1 ± 67.2	192.21	319.9 ± 244.2	113.7 ± 45.4	158.05	41.4 ± 25.2
Acy	-	-	-	-	-	-	-	2.6 ± 1.3
Ace	-	4.30	-	-	-	-	-	2.3 ± 2.2
Flu	11.0 ± 1.0	27.07	34.6 ± 8.5	164.82	15.9 ± 15.5	10.5 ± 6.7	18.56	6.0 ± 1.0
Phe	29.6 ± 3.6	126.25	113.1 ± 22.3	1866.25	103.9 ± 77.9	89.3 ± 37.4	113.20	18.1 ± 3.3
Ant	5.1 ± 2.6	2.34	9.4 ± 4.1	3.89	8.6 ± 6.8	13.1 ± 12.9	11.67	7.0 ± 0.6
Flt	15.6 ± 1.5	7.49	16.1 ± 20.5	637.61	39.3 ± 31.9	23.7 ± 31.5	19.01	14.8 ± 1.0
Pyr	14.5 ± 3.0	5.78	29.3 ± 1.7	470.65	32.3 ± 25.0	20.5 ± 20.0	12.91	14.3 ± 2.0
Baa	6.7 ± 1.1	6.85	13.7 ± 1.3	178.13	18.0 ± 6.7	2.1 ± 0.6	3.55	4.3 ± 1.1
Chry	4.9 ± 4.3	-	16.9 ± 2.8	232.47	15.3 ± 11.2	-	2.66	3.5 ± 1.8
Bbf	-	-	2.8 ± 0.6	56.09	6.1 ± 5.2	-	-	5.3 ± 1.9
Bkf	-	-	-	25.08	2.5 ± 2.2	-	-	1.2 ± 2.1
Bjf	-	-	0.3 ± 0.5	34.96	2.4 ± 2.3	-	-	1.1 ± 1.9
Bep	1.2 ± 1.2	-	1.2 ± 0.5	27.71	4.2 ± 4.1	-	-	5.5 ± 1.7
Bap	1.1 ± 1.4	-	0.6 ± 0.8	33.33	4.0 ± 3.5	-	-	4.4 ± 1.7
Indp	0.7 ± 0.9	0.29	0.3 ± 0.4	18.12	2.0 ± 1.5	3.0 ± 4.2	0.11	1.9 ± 1.0
Dbaha	-	-	-	9.04	0.1 ± 0.2	-	-	1.3 ± 0.2
Bghip	0.1 ± 0.2	-	-	28.60	2.7 ± 2.6	-	-	1.7 ± 0.7
ΣLPAHs	306.0 ± 64.6	369.32	474.3 ± 17.6	3 746.02	547.2 ± 406.5	272.9 ± 141.1	339.60	113.9 ± 26.8
ΣHPAHs	2.9 ± 3.5	0.29	5.2 ± 0.6	232.93	24.1 ± 20.8	3.0 ± 4.2	0.11	22.3 ± 9.6
Σ2PAHs	6.0 ± 5.2	0.00	17.5 ± 2.0	265.80	19.3 ± 14.5	0.0 ± 0.0	2.66	7.8 ± 3.4
Σ4PAHs	12.7 ± 6.3	6.85	34.0 ± 3.8	500.02	37.4 ± 30.0	2.1 ± 0.6	6.21	17.3 ± 5.7
Σ8PAHs	8.4 ± 3.3	11.45	17.4 ± 0.7	348.39	29.4 ± 25.3	5.1 ± 4.8	3.66	22.2 ± 5.7
Σ18PAHs	308.9 ± 67.1	369.61	479.6 ± 16.9	3 978.95	571.2 ± 427.3	275.9 ± 145.4	339.71	136.2 ± 24.3

注:文中除标明的批次外,均为每品种3批次;- -未检出。

Note; except for the batches indicated in the text, there are 3 batches for each variety; - - not detected

以 BaP 当量 (BaP_{eq}) 表示。毒性当量因子法是由世界卫生组织 (WHO) 建立的,是一种基于剂量相加对多种物质暴露风险的综合评价方法,是将混合物中的每种成分与指示化合物的毒性相比来计算其当量。该方法以 BaP 为标准参照物,其毒性当量因子 (TEF) 值设定为 1,将其他 PAHs 与等量的 BaP 进行毒性大小比较,得出各个 PAHs 的 TEF 值。现在大多采用 Nisbet^[7] 提出的各个多环芳烃相对于 BaP 的 TEF 值,各个 PAHs 对 BaP 的 TEF 值见表 1。通过公式 1 计算 16 种优控 PAHs 相对苯并 (a) 芘 (BaP) 的毒性当量浓度 TEQ_{BaP}。

$$TEQ_{BaP} = \sum_{i=1}^n BaP_{eqi} = \sum_{i=1}^n BaP_{eqi} \rho_i \times TEF_i$$

公式(1)

式中: ρ_i 为第 i 个 PAHs 的质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$); TEQ_{BaP} 为相对 BaP 的总毒性当量浓度; TEF _{i} 为第 i 个 PAHs 对应的 TEF 值。

4.2 致癌风险评价

多环芳烃属于致癌物质,评估多环芳烃的增加终生癌症风险采用“个人因接触潜在致癌物(如多环芳烃)而终生罹患癌症的增加概率^[8]”的方法。增加终生致癌风险 (Incremental lifetime cancer risk, ILCR) 是指人暴露于某种可能致癌物时,可能增加的患癌风险。ILCR 是指个体在一生中因暴露于潜在致癌物而发生癌症的概率增量,可通过公式 2 进行估算。

$$ILCR = TEQ_{BaP} \times DR \times EF \times SF \times CF \times ED / (BW \times AT)$$

公式(2)

式中:ILCR 为 PAHs 在某剂量下可致人群终生

致癌风险; TEQ_{BaP} 为 PAHs 相对于 BaP 的等效致癌毒性 ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$),以公式 1 进行计算; DR 为中药材的摄入量 ($\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$),以 $20 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ 计; EF 为暴露频率,每年 $90 \text{ d}^{[9]}$; SF 为 BaP 的致癌风险系数经口暴露数值, $7.3 \text{ kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1[10]}$; ED 为暴露年数 (a); BW 为人体质量以 60 kg 计; AT 为人群的预期寿命 (a); CF 为转化因子 $10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。选用 USE-PA 推荐的参数值: ED 对于非致癌物取 $30a$,对于致癌物取 $70a$; AT 对非致癌物取 $30a (10\ 950 \text{ d})$,对于致癌物取 $70a (25\ 550 \text{ d})^{[11-13]}$ 。

依据 US EPA 对 ILCR 的潜在致癌风险区间,当 $ILCR \leq 10^{-6}$ 时表示不存在致癌风险或其致癌风险可以忽略,不需采取进一步的措施;当 $ILCR > 10^{-4}$ 时表示具有较大的致癌风险,已经超过可承受的癌症风险水平上限,风险是不可接受的,必须要采取相应的行动;当 ILCR 介于二者之间时,则表示存在低致癌风险或潜在致癌风险,但还未达到优先级风险水平^[11]。

4.3 结果分析

根据公式 1 计算得到不同种类种子果实类中药材中 16 种优控 PAHs 相对 BaP 的毒性当量浓度 TEQ_{BaP},再根据公式 2 计算得到种子果实类中药材 PAHs 污染的潜在致癌风险评价结果 (表 8)。从评估结果可以看出,麦芽、炒麦芽、山楂、木瓜、山萸肉、诃子、薏苡仁、乌梅、白扁豆、炒白扁豆、罗汉果的 ILCR 值小于 10^{-6} ,存在的风险较低,而炒山楂、陈皮、栀子、山萸肉、乌梅炭、桑葚、麸炒枳实的 ILCR 值介于 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ 之间,表明可能存在潜在致癌风险,需要我们的关注。

表 8 中药材多环芳烃初步风险评估 ($\times 10^{-6}$)

Tab. 8 Preliminary risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in Chinese herbal medicines ($\times 10^{-6}$)

Type	Hordei Fructus Germinatus (n=2)	Fried Hordei Fructus Germinatus	Crataegi Fructus	Fried Crataegi Fructus (n=1)	Pericarpium Citri Reticulatae	Fructus Gardeniae	Fructus Chaenomelis	Fructus Corni	Chebulae Fructus
ILCR	0.29	0.28	0.98	28.74	20.13	6.86	0.25	3.54	0.22
Type	Fructus Momordicae	Semen Coicis	Fructus Mume (n=2)	Fructus Mume Carbon (n=1)	Mori Fructus	Fired Semen Lablab Album (n=2)	Semen Lablab Album (n=1)	Bran fried Fructus Aurantii Immaturus	
ILCR	0.33	0.89	22.83	2.15	0.50	0.54	2.14	0.65	

注:ILCR - 增加终生致癌风险。

Note:ILCR - Incremental lifetime cancer risk.

5 讨论

多环芳烃为脂溶性化合物,易溶于正己烷、丙酮、二氯甲烷等非极性或中等极性有机溶剂,因此提取溶剂常选择正己烷、丙酮或二氯甲烷等有机溶剂。本研究比较了乙腈和正己烷对 18 种 PAHs 的提取

效果,结果显示乙腈和正己烷均能将中药材中的多环芳烃提取出来,提取效率无明显差别。考虑到后续试验操作无需溶剂转换,本实验以正己烷为提取溶剂。

多环芳烃具有刚性平面结构和多个共轭双键,

且热稳定性强,所以在用质谱作为检测器时,能够得到大的分子离子峰和很少的碎片离子,因此有些多环芳烃只能找到一组监测离子。

多环芳烃常用的净化方法有中性氧化铝柱、HLB 小柱、分子印迹柱、凝胶色谱净化(GPC)、QuEChERS、C18 固相萃取等净化技术^[14-16],本文考察了几种净化方法对种子果实类样品的净化效果,考虑净化效果、实验成本等综合因素,我们选择分子印迹技术对种子果实类样品进行净化提取。

多环芳烃的风险评估方法有 MOE(暴露边界值)^[17]方法,HI(危害指数)法^[18]及 TEF(毒性当量因子)法^[5],其中 MOE 及 HI 法仅能对其中几种多环芳烃的风险进行评估,不能全面反应多种多环芳烃的风险,而 TEF 法综合考虑了各种多环芳烃的风险。

REFERENCES

- [1] SIMPSON C D, MOSI A A, CULLEN W R, *et al.* Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbor, Canada [J]. *Sci Total Environ*, 1996, 181(3): 265-278.
- [2] ZHAO W C, CHENG J P, XIE H Y, *et al.* Sources and monitoring methods of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the environment [J]. *Environ Sci Technol* (环境科学与技术), 2006, 29(3): 105-108.
- [3] JONES K C. Contaminant trends in soils and crops [J]. *Environ Pollut*, 1991, 69(4): 311-325.
- [4] YAN J, WANG L, FU P P, *et al.* Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list [J]. *Genet Toxicol Environ Mutagen*, 2004, 557(1): 99-108.
- [5] CUI Z Y, GE N, CAO Y Z, *et al.* Investigation and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in Chinese herbal medicines [J]. *Environ Chem* (环境化学), 2014, 33(5): 844-849.
- [6] CUI Z, GE N, ZHANG A, *et al.* Comprehensive determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Chinese herbal medicines by solid phase extraction and gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2015, 407(7): 1989-1997.
- [7] NISBET I C T, LAGOY P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regul Toxicol Pharmacol*, 1992, 16(3): 290-300.
- [8] US EPA. Risk assessment guidance for superfund. volume i human health evaluation manual (Part A) [EB/OL]. (1989-12) [2023-03-01]. https://www.epa.gov/laws-regulationshttps://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/rags_a.pdf.
- [9] WANG Y B N, LIU A D, LI J W, *et al.* The survey of traditional Chinese medicine consumption among adult residents in 11 provinces and cities [J]. *Chin Pharm Aff* (中国药事), 2017, 31(6): 666-672.
- [10] US EPA. integrated risk information system (IRIS): benzo[a]pyrene (BaP) CASRN 50-32-8 | DTXSID2020139 [EB/OL]. [2023-03-01]. https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemical-landing.cfm?substance_nmbr=136.
- [11] US EPA. Risk exposure factors handbook (2011 edition) [EB/OL]. [2023-03-01]. <https://www.epa.gov/expobox/exposure-factors-handbook-2011-edition>.
- [12] US EPA. EPA Guidelines exposure assessment [EB/OL]. [2023-03-01]. <https://www.epa.gov/risk/guidelines-exposure-assessment>.
- [13] JIN H Y, FAN K Q, XU W Y, *et al.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in traditional Chinese medicines by isotope dilution gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2015, 50(2): 115-119.
- [14] ZHU J, MA G J, ZHANG Y. Determination of PAHs in Lycium seed oil by QuEChERS/GC-MS/MS [J]. *China Oils Fats* (中国油脂), 2019, 340(6): 89-94.
- [15] ZHANG D D, LIU Y L, MA Y X, *et al.* Determination of EPA16 polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil samples by SPE purification-isotope dilution-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Cereal Oils* (粮食与油脂), 2016, 237(1): 53-59.
- [16] CHENG L, GAN Y, TANG X Q, *et al.* Pollution analysis and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in fried food [J]. *Chin J Health Lab Technol* (中国卫生检验杂志), 2021, 31(15): 1909-1913.
- [17] JU Y R, CHEN C F, WANG M H. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in seafood collected from coastal aquaculture ponds in Taiwan and human health risk assessment [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 421: 126708. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126708.
- [18] WEI G E, CHENG Q, CHAI C, *et al.* Characteristics of pollution and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables from Qingdao suburb [J]. *Acta Sci Circumst*, 2017, 37(12): 4772-4778.

(收稿日期:2023-03-03)