

张会敏, 龙明华, 乔双雨, 等. 瓜类蔬菜体内多环芳烃的分布特征及健康风险评估[J]. 华南农业大学学报, 2019, 40(2): 83-93.
ZHANG Huimin, LONG Minghua, QIAO Shuangyu, et al. Distribution characteristics and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in cucurbitaceae vegetables[J]. Journal of South China Agricultural University, 2019, 40(2): 83-93.

瓜类蔬菜体内多环芳烃的分布特征及健康风险评估

张会敏¹, 龙明华¹, 乔双雨¹, 赵体跃¹, 龙彪¹, 梁勇生^{1,2}
(1 广西大学农学院, 广西南宁 530004; 2 南宁市农业科学研究所, 广西南宁 530021)

摘要:【目的】探讨多环芳烃 (PAHs) 在瓜类蔬菜体内的分布特征和积累规律, 并对南宁市不同年龄不同性别人群摄食每种瓜类蔬菜果实的健康风险进行评估。【方法】采集黄瓜 *Cucumis sativus*、苦瓜 *Momordica charantia*、丝瓜 *Luffa cylindrical* 和节瓜 *Benincasa hispida* var. chieh-qu 根系各 30 株和果实各 20 个, 并分别称取茎 1 kg、叶片 1 kg 和叶柄 1 kg, 用超声波提取、固相萃取对蔬菜进行前处理, 用高效液相色谱法检测各部位中 16 种 PAHs 含量。【结果】16 种 PAHs 在 4 种瓜类蔬菜中均有检出, PAHs 的总质量分数为 88.44~1 229.85 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中各环数 PAHs 含量顺序为 5 环>6 环>2 环>4 环>3 环。南宁市不同人群食用瓜类果实引起的致癌风险值在 $1.48\times10^{-6}\sim7.84\times10^{-5}$ 范围内, 仅摄入可食用部分引起的致癌风险值在 $2.23\times10^{-7}\sim3.35\times10^{-6}$ 范围内。【结论】比较同种瓜类不同部位, 4 种瓜皆是叶片 PAHs 含量最高, 黄瓜果瓢含量最低, 苦瓜和丝瓜果肉含量最低, 节瓜叶柄含量最低; 比较 4 种瓜类叶片, 节瓜叶片 PAHs 含量最高, 苦瓜叶片含量最低。在目前蔬菜消费量下, 南宁市民摄食瓜类蔬菜果实存在潜在致癌风险。

关键词: 瓜类蔬菜; 多环芳烃; 分布特征; 风险评估; 高效液相色谱法
中图分类号: S642 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-411X(2019)02-0083-11

Distribution characteristics and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in cucurbitaceae vegetables

ZHANG Huimin¹, LONG Minghua¹, QIAO Shuangyu¹, ZHAO Tiye¹, LONG Biao¹, LIANG Yongsheng^{1,2}
(1 Agricultural College, Guangxi University, Nanning 530004, China;
2 Nanning Institute of Agricultural Sciences, Nanning, 530021, China)

Abstract: 【Objective】To explore the distribution characteristics and accumulation rules of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in cucurbitaceae vegetables, and evaluate the health risks of each cucurbitaceae vegetable to people in different age groups and genders in Nanning. 【Method】The samples of *Cucumis sativus*, *Momordica charantia*, *Luffa cylindrical* and *Benincasa hispida* var. chieh-qu were collected. For each type of vegetable, we collected roots of 30 plants, 1 kg stems, 1 kg leaves, 1 kg petioles and 20 fruits. The vegetables were pretreated by ultrasonic extraction and solid phase extraction. The contents of 16 different PAHs in different parts of vegetables were detected by high performance liquid chromatography (HPLC). 【Result】Sixteen types of PAHs were all detected in four kinds of cucurbitaceae vegetables, the contents of total PAHs ranged from 88.44 to 1 229.85 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. The order of detected PAHs amounts in cucurbitaceae

收稿日期:2018-06-30 网络首发时间:2019-01-30 09:10:00
网络首发地址:<http://kns.cnki.net/kcms/detail/44.1110.s.20190129.1006.012.html>
作者简介:张会敏(1994—),女,硕士研究生,E-mail: 936208326@qq.com; 通信作者: 龙明华(1961—),男,教授,博士,E-mail: longmhua@163.com
基金项目:国家自然科学基金(31360479);广西自然科学基金(2014GXNSFAA118100);国家现代农业产业技术体系广西瓜果蔬菜创新团队建设项目(nycytxgxcxt-d-10-03)

vegetables was 5-ring PAHs > 6-ring PAHs > 2-ring PAHs > 4-ring PAHs > 3-ring PAHs. The cancer risk levels of diverse population groups in Nanning by ingesting fruit from cucurbitaceae vegetables were in the range of 1.48×10^{-6} and 7.87×10^{-5} . The cancer risk levels caused by ingesting only edible portions were in the range of 2.23×10^{-7} and 3.35×10^{-6} . 【Conclusion】 Comparing different organs of the same cucurbitaceae vegetables, leaves had the highest PAH contents for all four vegetables, *C. sativus* pulp had the lowest PAHs content, *M. charantia* and *L. cylindrical* flesh had the lowest PAHs contents, *B. hispida* var. chieh-qua petious had the lowest PAHs content. Comparing leaves of different cucurbitaceae vegetables, PAHs content was the highest in *B. hispida* var. chieh-qua while the lowest in *M. charantia*. Under the current consumption amount of vegetables, potential carcinogenic risks exist for Nanning residents by ingesting fruits of cucurbitaceae vegetables.

Key words: cucurbitaceae vegetable; PAHs; distribution characteristic; risk assessment; HPLC

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 作为典型持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs), 主要是含有碳和氢的有机物质不完全燃烧或热解而形成的^[1], 环境中 PAHs 有天然源和人为源 2 种, 而人为源是主要的污染源^[2]。PAHs 是一类沸点高, 蒸汽压低, 疏水性强, 辛醇-水分配系数高的惰性物质^[3], 具有强烈的致突变、致癌及致畸作用^[4]。美国环保局已经把萘 (Nap)、苊烯 (Acy)、苊 (Ace)、芴 (Flu)、菲 (Phe)、蒽 (Ant)、荧蒽 (Fla)、芘 (Pyr)、苯并[a]蒽 (BaA)、屈 (Chr)、苯并[b]荧蒽 (BbF)、苯并[k]荧蒽 (BkF)、苯并[a]芘 (BaP)、二苯并[a, h]蒽 (DBA)、苯并[g, h, i]芘 (BPE) 和茚并[1, 2, 3-c, d]芘 (IPY) 16 种 PAHs 列为优先控制的污染物^[5]。植物吸收 PAHs 的途径主要有叶片从大气中吸收、根系从土壤中吸收和生物合成^[6], 但大多数的研究表明植物吸收的主要途径是叶片从大气中吸收, 其他 2 种作用可被忽视^[7]。对于挥发到空气中的有机污染物, 除了以气态形式经叶片气孔被吸收外, 附着在大气颗粒物上的有机污染物也可以通过干湿沉降落在植物叶片表面, 再通过扩散作用进入叶片内部。瓜类蔬菜在全国范围内栽培广泛, 深受人们的喜爱, 黄瓜、苦瓜、节瓜、丝瓜除了具有很高的营养价值之外, 更有医疗保健作用。而环境中的 PAHs 可以在蔬菜体内迁移、代谢、累积, 从而影响蔬菜的正常生长, 且可在食物链中被逐级放大, 影响人类健康^[8]。

本试验对不同种类瓜类蔬菜、同种瓜类不同部位中美国环境保护局 (U.S.Environmental Protection Agency, EPA) 规定的 16 种优先控制的多环芳烃进行了检测, 探讨多环芳烃在瓜类蔬菜体内的分布特征和积累规律, 并对南宁市不同年龄不同性别人群摄食每种瓜类蔬菜果实引起的健康风险进

行了评估, 旨在为定量评价瓜类蔬菜污染的生态风险、保障农产品安全质量及发展植物修复技术提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试供黄瓜 *Cucumis sativus* 桂青 1 号、苦瓜 *Momordica charantia* 碧绿大肉 2 号、节瓜 *Benincasa hispida* var. chieh-qua 桂优 10 号、丝瓜 *Luffa cylindrical* 桂冠 5 号, 种子均由广西农科院蔬菜研究所育成。4 种蔬菜种植于广西大学蔬菜基地。广西大学蔬菜基地位于南宁市郊秀厢村与秀灵村交界处, 属于南宁市的传统近郊蔬菜种植基地。因此可作为老菜区的代表, 种植的蔬菜样品具有代表性。

1.2 蔬菜样品采集与处理

2017 年 8 月 30 日浸种催芽, 3 d 之后播种至穴盘内育苗, 14 d 后移栽到大田进行露地栽培, 统一主蔓结瓜, 每株留 1~2 个果, 留果部位均为第 2 雌花节位处, 开花后 10~15 d 在植株上、中、下段均匀采集茎、叶片、叶柄, 果实以商品成熟为采集标准, 并采集完整根系, 每个样品设 3 个重复。采后立即带回实验室, 用蒸馏水将样品表面清洗干净, 把果实切分为果皮、果肉、果瓢 3 部分, 放置于干燥箱中, 105 ℃ 杀青 30 min, 55 ℃ 烘至干燥。测定其含水量, 用粉碎机打成粉末, 过 60 目样品筛后放入自封袋并于 4 ℃ 冰箱中避光保存备用。

1.3 蔬菜的前处理

称取 2 g 样品用超声波提取法以正己烷为提取剂^[9]重复提取 3 次, 用浓硫酸磺化法^[10]除去样品中叶绿素干扰, 取佛罗里硅土柱采用固相萃取法进行净化^[11]。

1.4 液相色谱分析检测条件和质量保证

利用高效液相色谱检测, 检测条件参照文献[12]。样品目标化合物的定性通过标准样品和化合物的色谱图对照进行, 用紫外线扫描找寻 16 种 PAHs 混合标准品峰与样品峰之间的联系, 再通过保留值定性分析法确定样品中 PAHs。用 6 个浓度的 PAHs 标准溶液绘制标准曲线, 并得出 16 种 PAHs 的线性方程, 每条校正曲线相关系数均大于 0.999, 检出限范围为 0.51~6.02 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 相对标准偏差为 0.05%~5.53%。通过空白加标和基质加标测定回收率为 61.74%~149.26%, 该检测方法精密度高、重现性好。

1.5 瓜类蔬菜中 PAHs 健康风险评估

1.5.1 毒性当量风险评价 由于 BaP 具有较强的致癌性, 被用作反映环境中 PAHs 致癌潜能的代表物质, 计算 16 种 PAHs 的毒性当量含量以进行毒性当量风险评价[13], BaP 毒性当量含量 (BaP_{eq}) 计算公式如下:

$$\text{BaP}_{\text{eq}} = C_i \times \text{TEF}_i, \tag{1}$$

式中, TEF_i 为 16 种 PAHs 单体 (Nap、Acy、Ace、Flu、Phe、Ant、Fla、Pyr、Ba A、Chr、BbF、BkF、BaP、DBA、BPE、IPY) 相对于 BaP 的毒性当量因子, 分别为 0.001、0.001、0.001、0.001、0.001、0.010、0.001、0.001、0.100、0.010、0.100、0.100、1.000、1.000、0.010、0.100[14]; C_i 为 16 种 PAHs 单体含量。

1.5.2 健康风险评估 根据国际通用的健康风险

居民人群阶段划分方法, 将南宁市居民分为儿童 (4~10 岁)、青少年 (11~17 岁)、成年人 (18~60 岁) 和老年人 (>60 岁) 4 个亚群, 按照性别分为男性和女性。对不同人群食用瓜类蔬菜中 PAHs 带来的致癌风险进行评估, 使用美国国家环境保护署推荐的终生致癌风险 (Probabilistic incremental lifetime cancer risk, ILCR) 作为评估参数, ILCR 公式为:

$$\text{ILCR} = \frac{\text{BaP}_{\text{eq}} \times \text{IR} \times \text{EF} \times \text{ED} \times \text{SF} \times \text{CF}}{\text{BW} \times \text{AT}}, \tag{2}$$

式中, IR 为蔬菜摄取量 (以鲜质量计), 男性儿童、男性青少年、男性成年人、男性老年人分别取 95、160、240、230 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$, 女性儿童、女性青少年、女性成年人、女性老年人分别取 90、140、220、200 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ [15]; 根据南宁市农业局资料显示, 南宁市蔬菜种植面积比例如下: 叶菜类 17%, 瓜类 13%, 茄果类 13%, 豆类 4%, 其他 53%[16], 瓜类种植种类包括黄瓜、苦瓜、节瓜、瓠瓜、丝瓜、冬瓜、南瓜 7 种。在此基础上对南宁市居民瓜类蔬菜消费结构进行调查, 黄瓜、苦瓜、节瓜、丝瓜分别占蔬菜膳食结构的 4.20%、2.30%、1.50%、1.00%, 根据该占比计算 4 种瓜的果实摄取量, 根据每种瓜果皮、果肉、果瓢的鲜质量比例, 计算每种瓜可食用部位的摄取量 (表 1), 苦瓜可食用部位取果皮和果肉, 节瓜为果肉, 丝瓜为果肉和果瓢, 黄瓜不同部位的摄取量如表 2 所示; EF 为暴露频率, 取 365 $\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$ [17-18]; ED 为暴露时间, 儿童 7 a, 青少年 7 a, 成年人 43 a, 老年人 10 a[17-18]; SF 为

表 1 不同人群对瓜类蔬菜的摄取量
Table 1 Ingestion amounts of cucurbitaceae vegetables for different groups of people $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$

蔬菜种类 Vegetable type	蔬菜部位 Vegebable part	儿童 Child		青少年 Adolescent		成年人 Adult		老年人 Senior	
		男性	女性	男性	女性	男性	女性	男性	女性
		Male	Female	Male	Female	Male	Female	Male	Female
苦瓜	果实 Fruit	2.19	2.07	3.68	3.22	5.52	5.06	5.29	4.60
Balsam pear	可食用部位 Edible portion	1.79	1.70	3.02	2.64	4.53	4.15	4.34	3.77
节瓜	果实 Fruit	1.43	1.35	2.40	2.10	3.60	3.30	3.45	3.00
Chieh qua	可食用部位 Edible portion	0.97	0.92	1.63	1.43	2.45	2.24	2.35	2.04
丝瓜	果实 Fruit	0.95	0.90	1.60	1.40	2.40	2.20	2.30	2.00
Luffa	可食用部位 Edible portion	0.74	1.25	1.25	1.79	1.87	1.72	1.79	1.56

表 2 不同人群对黄瓜的摄取量
Table 2 Ingestion amounts of Cucumis sativus for different groups of people $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$

黄瓜部位 Cucumber part	儿童 Child		青少年 Adolescent		成年人 Adult		老年人 Senior	
	男性 Male	女性 Female	男性 Male	女性 Female	男性 Male	女性 Female	男性 Male	女性 Female
果实 Fruit	3.99	3.78	6.72	5.88	10.08	9.24	9.66	8.40
果肉和果瓢 Flesh and pulp	3.47	3.29	5.12	2.64	8.77	8.04	8.44	7.31
果肉 Flesh	2.63	2.49	4.44	3.88	6.65	6.10	6.38	5.54

BaP 摄食暴露致癌斜率因子, 为 $7.30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[18]; CF 为转化因子, 其值为 $10^{-6}\text{ mg}\cdot\text{ng}^{-1}$ ^[15]; BW 为平均体质量, 男性儿童、男性青少年、男性成年人、男性老年人分别取 25.13、49.04、65.07、63.17 kg, 女性儿童、女性青少年、女性成年人、女性老年人分别取 23.96、46.26、55.58、54.27 kg^[19-20]; TW 为平均寿命, 取 25 500 d^[21]。

1.6 数据处理方法

采用 Excel 2016 进行数据处理, 采用 SPSS19.0 软件对数据进行单因素方差分析, 采用 Duncan's 多重比较法进行差异显著性分析。

2 结果与分析

2.1 黄瓜各部位 PAHs 的含量

黄瓜不同部位中, 单体 PAHs 的质量分数为 $0.05\sim517.76\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中 Ace、Flu、Phe、Fla、Pyr、BkF、DBA、BPE 和 IPY 检出率达到 100%, 而

Ant 在黄瓜 7 个部位均未检出 (表 3)。2 环、3 环、4 环、5 环和 6 环 PAHs 含量分别为总含量的 30.13%、6.26%、7.70%、20.85% 和 35.05%, 6 环占比最大, 2、5 环次之, 4、3 环占比最小。比较 16 种 PAHs 在黄瓜不同部位的总含量, 得出分布规律为: 叶片>茎>果皮>根>叶柄>果肉>果瓢 (图 1)。

2.2 苦瓜各部位 PAHs 含量

苦瓜不同部位中, 单体 PAH 的质量分数为 $0.26\sim328.73\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中 Nap、Phe、Fla、DBA 和 BPE 检出率达到 100%, 而 Ant 在苦瓜 7 个部位均未检出 (表 4)。2 环、3 环、4 环、5 环和 6 环的 PAHs 含量分别为总含量的 28.40%、6.72%、15.23%、26.24% 和 23.41%, 2、5 环占比最大, 6、4 环次之, 3 环占比最小。比较 16 种 PAHs 在黄瓜不同部位的总含量, 得出分布规律为: 叶片>果瓢>根>茎>叶柄>果皮>果肉 (图 1)。

表 3 黄瓜各部位中多环芳烃含量¹⁾
Table 3 PAHs contents in various parts of *Cucumis sativus*

苯环数		w/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)						
Benzene rings	PAHs	根 Root	茎 Stem	叶 Leaf	叶柄 Petious	果皮 Peel	果肉 Flesh	果瓢 Pulp
2	Nap	42.61±2.02b	30.63±2.04c	128.74±4.68a	21.19±2.32d	18.14±10.47e	—	—
	Acy	39.13±0.38b	28.24±5.06c	109.42±11.01a	18.86±0.21d	17.83±1.01d	1.89±0.30e	—
	Ace	96.83b±7.23b	72.42±10.28c	218.33±27.48a	47.31±1.76d	40.54±3.15d	14.18±0.24e	12.07±1.76e
	Flu	32.23±13.48b	18.02±17.11c	63.65±1.05a	12.94±2.67c	10.56±0.94c	7.56±0.07c	12.30±0.50c
	合计 Total	210.80±24.08b	149.31±22.69bc	520.14±31.55a	100.30±4.07cd	87.07±5.10cd	23.64±3.01d	24.37±2.12d
3	Phe	20.26±1.56a	13.94±0.45b	13.32±1.77b	8.74±1.17c	7.55±1.86c	19.37±3.87	6.05±2.76
	Ant	—	—	—	—	—	—	—
	Fla	32.05±0.76a	23.08±0.98ab	43.39±8.58a	13.93±1.33b	8.66±7.51b	13.55±3.65b	8.01±1.70b
	合计 Total	52.31±2.15a	37.02±1.16b	56.71±10.36a	22.67±2.39cd	16.21±9.35d	32.92±7.51bc	14.06±4.39d
4	Pyr	47.36±4.66a	31.36±4.56ab	27.35±15.9ab	13.92±10.24b	3.60±1.67b	40.17±12.24a	27.56±11.89ab
	BaA	22.63±4.61ab	23.14±18.56a	12.55±23.8abc	3.54±6.13abc	—	6.34±3.07abc	2.88±3.65bc
	Chr	2.02±3.49b	—	8.79±1.50a	—	—	3.66±0.27ab	3.61±1.14ab
	合计 Total	72.01±5.41a	54.50±21.17ab	53.48±12.94ab	17.46±12.24cd	3.60±1.67d	50.17±14.84ab	34.05±14.11bc
5	BbF	8.07±0.19b	—	15.23±0.25a	4.77±2.09bc	1.51±2.02bc	3.80±0.02bc	2.90±0.14bc
	BkF	15.36±5.07b	21.32±10.38b	4.94±1.12b	23.96±17.56b	65.43±31.82a	7.17±2.35b	7.04±5.01b
	BaP	—	—	166.63±42.37a	—	—	—	0.05±0.04b
	DBA	182.67±8.12a	164.41±20.54a	17.90±7.06b	34.66±17.68b	22.84±9.08b	0.40±3.72b	1.13±9.27b
	合计 Total	206.10±24.19a	185.73±50.93a	204.70±35.59a	63.39±35.80b	89.78±22.67bc	11.37±2.49c	11.12±4.89c
6	BPE	24.77±5.16a	2.21±1.99b	4.53±7.84b	11.70±3.67b	10.94±11.92b	4.80±0.04b	3.39±0.17b
	IPY	17.15±1.80e	321.83±15.03b	231.52±29.20c	134.50±14.40d	517.76±71.25a	11.51±0.40e	1.45±1.09e
	合计 Total	41.92±6.81e	324.04±19.11b	236.04±33.37c	146.23±18.06d	528.69±83.16a	16.31±0.36e	4.84±1.12e

1) 同行数据后的不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$, Duncan's 法)
1) Different lowercase letters in the same row indicate significant difference($P<0.05$, Duncan's test)

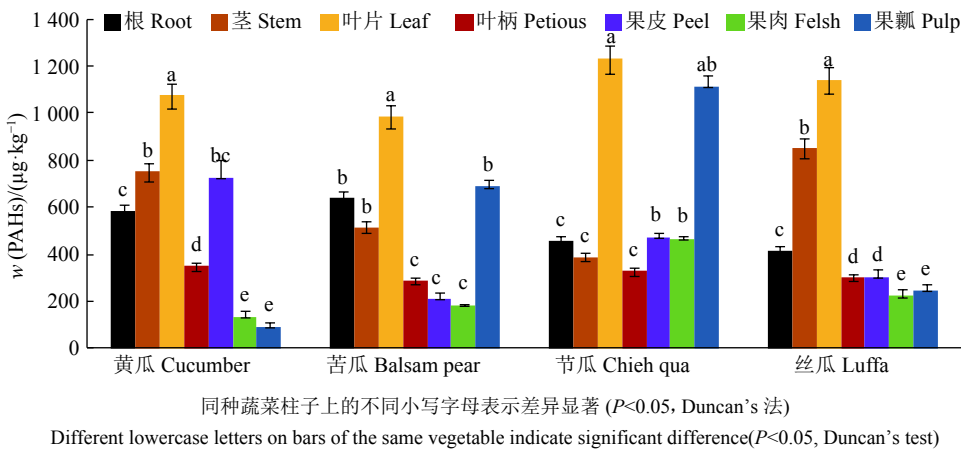


图 1 PAHs 在 4 种瓜类蔬菜 7 个部位的含量

Fig. 1 PAHs contents in seven parts of four cucurbitaceae vegetables

表 4 苦瓜各部位中多环芳烃含量¹⁾

Table 4 PAHs contents in various parts of *Momordica charantia*

苯环数		w/(μg·kg ⁻¹)						
Benzene rings	PAHs	根 Root	茎 Stem	叶 Leaf	叶柄 Petious	果皮 Peel	果肉 Flesh	果瓢 Pulp
2	Nap	65.90±1.01b	36.56±19.76cd	92.44±1.14a	31.01±0.81d	13.37±0.44e	13.57±0.20e	45.82±3.25c
	Acy	45.09±4.72b	54.59±2.44a	—	29.11±1.81c	11.16±0.70d	12.38±1.04d	—
	Ace	131.82±23.98a	79.58±5.23bc	—	44.58±5.28c	73.48±0.52b	68.61±1.02b	67.39±1.47bc
	Flu	22.27±19.43a	24.73±11.81a	—	13.81±1.56ab	11.01±2.19ab	19.61±4.52a	17.31±0.81ab
	合计 Total	2 645.08±10.80a	167.43±14.53b	92.44±1.14e	118.52±16.70cd	109.02±2.27de	114.17±3.41cd	130.52±5.03c
3	Phe	15.84±1.39a	16.50±0.85a	1.01±0.47e	7.58±0.74c	3.80±0.68d	4.46±0.12d	10.93±0.58b
	Ant	—	—	—	—	—	—	—
	Fla	26.22±23.13a	36.31±5.59a	15.82±0.47a	16.29±0.94a	21.19±23.77a	39.00±0.31a	20.90±0.24a
	合计 Total	42.06±24.53ab	52.81±14.53a	16.83±0.80b	23.87±16.69b	24.99±24.22b	43.46±0.19ab	31.83±0.81ab
	—	—	—	—	—	—	—	—
4	Pyr	16.43±4.87b	18.62±0.99b	—	12.90±2.18bc	5.98±0.56bc	12.87±0.52bc	23.19±0.88a
	BaA	14.84±9.67b	11.21±9.31b	—	7.25±7.55b	10.30±0.08b	0.96±1.34b	57.04±19.06a
	Chr	—	—	328.73±77.31a	—	1.64±0.08d	4.44±0.22c	8.29±7.20b
	合计 Total	31.27±9.31cd	29.82±5.64cd	328.73±77.31a	20.15±1.59d	17.92±25.75b	18.26±2.08d	88.51±27.11bc
	—	—	—	—	—	—	—	—
5	BbF	—	—	—	—	—	3.47±1.87a	—
	BkF	109.84±12.35a	80.34±7.58a	—	11.03±9.47b	2.86±0.01b	1.38±0.87b	—
	BaP	—	53.98±6.60a	—	—	—	—	—
	DBA	78.38±6.67cd	108.43±13.48c	227.15±37.24a	63.4±22.69d	0.26±8.75e	0.75±0.24e	180.23±21.23b
	合计 Total	188.22±11.47a	242.74±8.69a	227.15±37.24a	74.43±9.59b	3.12±0.01b	5.60±2.60b	180.23±21.23a
6	BPE	0.65±1.10c	21.15±12.03c	199.35±1.93b	3.17±5.49c	28.44±1.11c	0.59±0.47c	241.77±43.53a
	IPY	110.80±13.10a	—	123.32±42.53a	49.56±35.44b	27.96±2.34bc	2.43±1.46c	12.78±18.08bc
	合计 Total	111.46±13.78c	21.15±12.03d	322.67±43.86a	52.73±31.96d	56.35±2.66d	3.02±1.00d	254.55±40.48b
	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—

1) 同行数据后的不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$, Duncan's 法)

1) Different lowercase letters in the same row indicate significant difference ($P < 0.05$, Duncan's test)

2.3 节瓜各部位 PAHs 的含量

节瓜不同部位中, 单体 PAHs 的质量分数为 1.53~473.40 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中 Nap、Ace、Fla、Pyr、BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、DBA、IPY 检出率达到 100%, Acy 只在其中 3 个部位检出 (表 5)。2 环、3 环、

4 环、5 环和 6 环的 PAHs 含量分别为总含量的 15.60%、8.37%、10.97%、40.87% 和 24.20%, 5 环占比最大, 6、2 环次之, 4、3 环占比最小。比较 16 种 PAHs 在黄瓜不同部位的总含量, 得出分布规律为: 叶片>果瓢>果皮>果肉>根>茎>叶柄 (图 1)。

表 5 节瓜各部位中多环芳烃的含量¹⁾
Table 5 PAHs contents in various parts of *Benincasa hispida* var. chieh-qu

苯环数		w/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)						
Benzene PAHs		根	茎	叶	叶柄	果皮	果肉	果瓢
rings		Root	Stem	Leaf	Petious	Peel	Flesh	Pulp
2	Nap	11.22±9.71ab	9.55±9.28ab	15.65±4.38a	3.94±6.85b	7.71±2.57ab	3.91±1.57b	4.12±0.53b
	Acy	—	—	—	14.25±24.69a	—	8.07±13.97a	8.79±15.23a
	Ace	38.55±33.39bc	3.77±6.53c	64.87±4.43b	9.25±8.92c	10.90±15.59c	321.16±9.95a	44.40±23.00c
	Flu	—	16.66±15.38bc	38.39±8.69a	38.31±5.91ab	—	5.39±4.76c	19.06±25.19abc
	合计	49.77±43.11cd	29.99±15.49cd	118.91±15.77b	62.43±18.07c	18.62±13.11d	338.83±2.71a	76.37±34.81c
Total								
3	Phe	10.61±9.20bc	14.04±7.33bc	31.23±3.28a	8.44±7.31cd	19.11±4.98b	—	—
	Ant	22.52±3.90a	2.83±2.60a	3.13±5.42a	5.84±4.76a	8.15±7.26a	3.41±5.90a	—
	Fla	63.47±6.91a	30.56±15.68ab	34.07±2.87ab	24.02±14.81ab	30.87±5.89ab	48.29±4.54ab	12.33±0.30b
	合计	96.60±39.19a	47.43±6.54b	68.43±11.32ab	38.30±12.13bc	58.13±15.02b	51.69±7.22b	12.33±0.30c
Total								
4	Pyr	51.29±0.49ab	9.85±17.07b	65.20±35.60a	36.19±12.68ab	23.77±10.86b	7.63±1.50b	8.71±0.34b
	BaA	35.23±1.70a	31.26±0.82a	49.24±9.40ab	23.13±1.11ab	30.45±13.23a	3.22±0.47b	4.26±1.45b
	Chr	32.34±1.36a	14.72±7.90a	17.76±1.69ab	12.41±8.48ab	22.77±4.35a	3.61±0.07b	4.45±3.92b
	合计	118.86±0.31a	55.84±13.75b	132.19±46.19a	71.73±20.00b	77.99±16.87b	14.46±1.82c	17.42±3.49c
Total								
5	BbF	30.14±2.55c	27.65±10.83c	147.29±28.36b	37.84±1.79dc	43.28±11.92c	45.58±47.8c	931.05±36.01a
	BkF	28.84±0.05ab	18.72±4.84abc	38.98±7.80a	15.98±10.61abc	34.26±18.77ab	6.60±2.89c	12.58±8.34bc
	BaP	17.18±14.88a	12.35±8.18a	17.33±1.28a	7.37±12.76a	27.04±10.95a	7.13±4.27a	19.43±14.39a
	DBA	41.14±2.32c	40.61±9.81c	78.39±16.98b	18.50±4.09c	103.08±16.55a	15.75±40.67c	19.86±13.68c
	合计	117.29±14.76cd	99.35±7.10cd	281.98±39.32b	70.41±29.11cd	207.66±39.46c	60.75±34.09d	982.88±33.33a
Total								
6	BPE	15.30±1.08b	19.92±3.09b	154.93±40.35a	27.21±17.89b	30.90±14.67b	—	21.57±19.68b
	IPY	58.13±4.42c	135.63±34.15b	473.40±24.00a	58.36±24.38c	79.17±26.11c	1.53±0.46d	1.58±0.50d
	合计	73.43±5.49d	155.55±33.34b	628.32±18.61a	85.57±9.17cd	110.08±12.10c	1.53±0.46e	23.14±19.97e
Total								

1) 同行数据后的不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$, Duncan's 法)
1) Different lowercase letters in the same row indicate significant difference($P<0.05$, Duncan's test)

2.4 丝瓜各部位 PAHs 的含量

丝瓜不同部位中, 单体 PAHs 的质量分数为 0.77~330.01 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中 Acy 在 7 个部位均未检出, Ace 在叶片和果皮中未检出, 其他 14 种 PAHs 检出率均为 100%(表 6)。2 环、3 环、4 环、5 环和 6 环 PAHs 含量分别为总含量的 16.13%、13.34%、15.25%、28.51% 和 26.75%, 5、6 环占比最大, 2、4 环次之, 3 环占比最小。比较 16 种 PAHs 在

丝瓜不同部位的总含量, 得出分布规律为叶片>茎>根>果皮>叶柄>果瓢>果肉 (图 1)。

2.5 4 种瓜类蔬菜果实中 PAHs 的健康风险评估
黄瓜、苦瓜、节瓜和丝瓜果实中的 BaP_{eq} 分别为 86.61、34.24、294.14 和 67.00 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 可食用部位中的 BaP_{eq} 分别为 5.16、6.55、10.04 和 12.93 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 黄瓜果肉中的 BaP_{eq} 为 2.47 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。3 种瓜果实中 PAHs 终生致癌风险 (ILCR) 如表 7 所示, ILCR 小

表 6 丝瓜各部位中多环芳烃的含量¹⁾

Table 6 PAHs contents in various parts of *Luffa cylindrica*

苯环数 Benzene rings	PAHs	w/(μg·kg ⁻¹)						
		根 Root	茎 Stem	叶 Leaf	叶柄 Petious	果皮 Peel	果肉 Flesh	果瓢 Pulp
2	Nap	0.77±1.18b	14.40±14.60a	7.18±4.15ab	10.09±11.61ab	10.42±2.88ab	1.86±0.85ab	2.76±1.28ab
	Acy	—	—	—	—	—	—	—
	Ace	124.23±30.42b	172.12±64.00a	—	26.68±5.30c	—	29.56±12.17c	32.18±1.61c
	Flu	12.31±10.67b	40.01±0.10a	15.56±26.95b	6.72±5.82b	20.16±2.35ab	13.09±2.01b	20.61±0.69b
	合计 Total	137.31±35.01b	226.59±51.45a	22.01±31.53c	43.49±4.07c	30.58±2.70c	44.51±14.49c	53.56±1.85c
3	Phe	20.16±2.55d	23.92±2.60c	33.64±1.69a	15.13±1.13e	13.99±2.05e	35.58±1.78b	49.48±0.54a
	Ant	3.58±3.10b	3.89±3.40b	12.09±0.20a	3.44±3.24b	2.95±2.56b	3.05±0.45b	3.15±0.46b
	Fla	31.73±4.34c	30.46±4.20c	41.94±1.59b	18.97±1.78d	17.01±3.24d	36.12±2.31b	62.88±1.94a
	合计 Total	55.47±3.54d	58.28±5.84d	87.67±3.45b	37.54±5.10e	33.95±2.93e	74.75±0.060c	115.51±3.01a
4	Pyr	39.88±5.64b	40.37±1.40b	54.34±1.50a	35.11±7.40bcd	15.24±13.31de	23.10±9.49cd	24.05±6.6bc
	BaA	36.36±21.18bc	41.20±1.30bc	55.06±1.30a	30.64±10.92bcd	17.11±6.86de	20.43±5.22cde	6.50±0.54e
	Chr	14.97±4.27b	14.98±2.40b	23.06±0.58a	8.90±1.40b	13.89±9.36b	7.25±0.75b	6.87±0.11b
	合计 Total	91.21±16.83b	96.56±5.15b	132.47±3.26a	74.65±13.95c	46.25±16.35c	50.78±10.74c	57.06±7.11c
5	BbF	14.51±3.14b	15.80±2.50b	147.11±74.77a	10.27±1.49b	21.60±16.27b	6.02±0.80b	5.44±0.20b
	BkF	23.93±2.90bc	42.85±4.30bc	256.64±79.21a	23.92±9.97bc	79.24±3.39b	11.71±4.96c	12.06±18.51c
	BaP	12.43±1.07b	13.50±2.40b	23.16±1.94a	6.18±0.32c	5.44±4.75c	0.93±0.32d	0.84±0.14d
	DBA	17.33±7.21b	32.99±25.30b	134.52±83.90a	37.20±0.86b	30.66±13.15b	1.45±6.64b	1.92±2.38b
	合计 Total	68.20±2.68d	105.14±28.94bc	561.43±33.79a	77.57±9.60cd	136.94±13.02b	20.11±0.15e	20.26±0.78e
6	BPE	29.98±6.64b	33.22±12.30b	84.97±42.57a	19.03±5.19b	15.49±7.62b	9.28±2.03b	8.56±0.35b
	IPY	34.71±5.64c	330.01±42.60a	248.36±94.32b	48.70±27.62c	37.95±7.52c	21.61±3.35c	6.84±0.09c
	合计 Total	64.68±12.27b	363.24±35.02a	333.34±76.10a	67.73±12.85b	53.44±5.85b	30.89±5.03b	15.40±0.31b

1) 同行数据后的不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$, Duncan's 法)

1) Different lowercase letters in the same row indicate significant difference($P<0.05$, Duncan's test)

表 7 人群摄食瓜类果实产生的 PAHs 终生致癌风险

Table 7 Lifetime cancer risks from PAHs for people ingesting fruits of cucurbitacae vegetables

蔬菜种类 Vegetable type	儿童 Child		青少年 Adolescent		成年人 Adult		老年人 Senior	
	男性 Male	女性 Female	男性 Male	女性 Female	男性 Male	女性 Female	男性 Male	女性 Female
苦瓜 Balsam pear	2.18×10^{-6}	2.16×10^{-6}	1.88×10^{-6}	1.74×10^{-6}	1.31×10^{-5}	1.40×10^{-5}	2.99×10^{-6}	3.03×10^{-6}
节瓜 Chieh qua	1.22×10^{-5}	1.21×10^{-5}	1.05×10^{-5}	9.77×10^{-6}	7.31×10^{-5}	7.84×10^{-5}	1.67×10^{-5}	1.69×10^{-5}
丝瓜 Luffa	1.85×10^{-6}	1.84×10^{-6}	1.60×10^{-6}	1.48×10^{-6}	1.11×10^{-5}	1.19×10^{-5}	2.54×10^{-6}	2.58×10^{-6}

于 10^{-6} 被认为不存在致癌风险或其致癌风险可以忽略, ILCR 在 $10^{-6}\sim10^{-4}$ 之间则被认为存在低致癌风险或潜在致癌风险, ILCR 大于 10^{-4} 时具有较大的致癌风险^[22]。南宁市不同人群摄取苦瓜、节瓜、丝瓜果实均存在潜在致癌风险, 其中节瓜果实致癌风

险最高, 苦瓜次之, 丝瓜致癌风险最低。3 种瓜可食用部位中 PAHs 引起的 ILCR 如表 8 所示, 南宁市成年人摄食 3 种瓜类蔬菜的可食用部位仍存在潜在致癌风险, 南宁市儿童、青少年、老年人摄食 3 种瓜类蔬菜的可食用部位风险值在 10^{-7} 单位水平, 不

表 8 人群摄食瓜类可食用部位产生的 PAHs 终生致癌风险

蔬菜种类 Vegetable type	儿童 Child		青少年 Adolescent		成年人 Adult		老年人 Senior	
	男性 Male	女性 Female	男性 Male	女性 Female	男性 Male	女性 Female	男性 Male	女性 Female
苦瓜 Balsam pear	3.41×10^{-7}	3.40×10^{-7}	2.95×10^{-7}	2.73×10^{-7}	2.05×10^{-6}	2.20×10^{-6}	4.77×10^{-7}	4.75×10^{-7}
节瓜 Chieh qua	2.83×10^{-7}	2.81×10^{-7}	2.44×10^{-7}	2.27×10^{-7}	1.70×10^{-6}	1.82×10^{-6}	3.90×10^{-7}	3.94×10^{-7}
丝瓜 Luffa	1.78×10^{-7}	2.76×10^{-7}	2.41×10^{-7}	2.23×10^{-7}	1.67×10^{-6}	1.80×10^{-6}	3.67×10^{-7}	3.88×10^{-7}

存在致癌风险。根据南宁市民日常食用黄瓜方式不同,对黄瓜不同食用部位 PAHs 引起的 ILCR 做了评估(表 9),南宁市不同人群摄食黄瓜果实均存在潜在致癌风险,去皮食用或者只摄食果肉,成年人仍存在潜在致癌风险,其他 3 类人群不存在风险。

在 4 种瓜类果实和可食用部位 2 种风险评估方式中,4 个年龄段的致癌风险都呈现出相同的规律:成年人>老年人>儿童>青少年,儿童和青少年人群中男性致癌风险大于女性,成年人和老年人中女性致癌风险大于男性。

表 9 人群摄食黄瓜产生的 PAHs 终生致癌风险

黄瓜部位 Cucumber part	儿童 Child		青少年 Adolescent		成年人 Adult		老年人 Senior	
	男性 Male	女性 Female	男性 Male	女性 Female	男性 Male	女性 Female	男性 Male	女性 Female
果实 Fruit	1.01×10^{-5}	9.99×10^{-6}	8.68×10^{-6}	8.05×10^{-6}	6.02×10^{-5}	6.47×10^{-5}	1.38×10^{-5}	1.40×10^{-5}
果肉和果瓢 Flesh and pulp	5.21×10^{-7}	5.18×10^{-7}	4.50×10^{-7}	4.18×10^{-7}	3.21×10^{-6}	3.35×10^{-6}	4.70×10^{-7}	4.75×10^{-7}
果肉 Flesh	2.83×10^{-7}	2.81×10^{-7}	2.44×10^{-7}	2.27×10^{-7}	1.70×10^{-6}	1.82×10^{-6}	3.90×10^{-7}	3.94×10^{-7}

3 讨论与结论

3.1 PAHs 在瓜类蔬菜体内的分布特征初探

秦宁等^[23]研究了 3 种挺水植物不同部位内的 16 种 PAHs 的总质量分数范围在 82.50~448.60 μg·kg⁻¹ 之间,程琪琪等^[24]检测到辣椒不同部位内 PAHs 的总质量分数范围为 57.20~1 078.80 μg·kg⁻¹,本研究中的 4 种瓜与辣椒同为果菜类,PAHs 总含量高于辣椒,因为瓜类蔬菜植株高度、叶片面积、果实纵径都大于辣椒,与环境中的 PAHs 接触表面较大。和挺水植物相比,瓜类蔬菜组织内 PAHs 总含量最大值达到其 2.50 倍,因二者生长环境不同,挺水植物从水中吸取营养物质,而 PAHs 大多为非极性化合物,在水中的溶解度很小,其在水体中浓度较土壤中低。PAHs 为疏水亲脂性,挺水植物本身含水量很高,相对不容易从外界吸收 PAHs,是其体内含量低于瓜类蔬菜的另一原因。

郭雪^[25]以莴苣、白菜、青菜和生菜为例探讨了蔬菜不同部位 PAHs 含量的差异,得到与本试验相同的结果,都是叶片中的 PAHs 含量最高,因为 PAHs 可以从空气中通过气态和颗粒态沉降到叶片的蜡质表皮或通过气孔进入植物体^[26],相对于植物生长的地面,植物叶含有丰富的有机物质且具有较大的表面积,是环境中 PAHs 的动态的接受槽,叶

片作为天然的过滤器,可从大气中吸附并且积累大量的 PAHs^[27]。

茎和叶柄的 PAHs 含量水平,在 4 种瓜中也呈现出了相同的规律(茎>叶柄),虽然茎和叶柄在植物体中都起输导和支持作用,但二者形态及结构特征存在差异,由于黄瓜、节瓜和丝瓜的茎具棱沟、披绒毛、粗壮,且茎具有由维管形成层形成的次生韧皮部和次生木质部,而叶柄粗糙、近无毛、细长,所以茎较叶柄更容易捕获大气中的 PAHs,有研究表明有机污染物被植物表皮吸收后可进入韧皮部而在植物中迁移^[28]。叶柄位于叶片基部与叶片紧密相连,节瓜 7 个部位中叶柄 PAHs 含量最低,黄瓜、苦瓜、丝瓜叶柄 PAHs 含量也较低,说明叶片中大量的 PAHs 没有直接传输到叶柄,或者 PAHs 通过叶柄又分配至植株的其他部位,叶柄本身不累积 PAHs。

关于果实中的 PAHs 含量水平,4 种瓜果皮含量都高于果肉。有研究表明^[29],胡萝卜皮和土豆皮对有机污染物的富集能力大大强于果肉,与本研究结果相同。Soceanu 等^[30]分析 PAHs 在香蕉中的积累特征,发现香蕉果皮 PAHs 含量是果肉的 8 倍,与本研究结果相同,主要原因是果皮直接暴露于自然环境中而果肉并未与大气直接接触。关于果瓢中的 PAHs 含量水平,目前鲜见学者研究,本试验研究对象均为商品成熟期的瓜类蔬菜果实。果瓢为果

实最里层包着种子的部分,脂肪是种子中一类主要的能量贮藏物质,与蛋白质和碳水化合物相比,脂肪更具有还原性,产能的潜力也更高,故种子中的脂肪含量较高^[31]。PAHs具亲脂性,焦杏春等^[32]的研究表明水稻地上部分各器官PAHs含量与脂肪含量之间具有显著正相关性,推测瓜类蔬菜果瓢内的PAHs含量与种子的形成及数量有直接关系。黄瓜较苦瓜、节瓜、丝瓜果瓢PAHs含量低很多,因为黄瓜为单性结实未经过受精过程,果瓢中几乎都是没有胚和胚乳的空壳种子,且从坐果到果瓢采集经历的时间较短。丝瓜果瓢中PAHs含量低于其他5个部位,因为丝瓜果瓢为其主要食用部位,丝瓜样品商品成熟期果瓢内几乎不含种子,所以丝瓜瓢中PAHs含量少。苦瓜和节瓜果瓢中PAHs含量达685.65和1 112.14 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,仅低于叶片中PAHs积累量,商品成熟的苦瓜瓢内种子个大、坚硬,节瓜(食老瓜)商品成熟的果瓢内种子数量多达500~800粒,且从坐果到果瓢采集经历的时间较长,所以苦瓜和节瓜种子内PAHs含量较高,推测还有可能是种子胚和胚乳对PAHs比较敏感导致生殖器官更容易富集PAHs。

3.2 PAHs在不同瓜类叶片中的累积特征

节瓜叶片中PAHs积累量最高,丝瓜、黄瓜次之,苦瓜最低。节瓜叶片肾状近圆形,长、宽均为15~30 cm;丝瓜叶片三角形或近圆形,长、宽均为10~20 cm;黄瓜叶片宽卵状心形,长、宽均为7~20 cm;苦瓜叶片轮廓卵状肾形或近圆形,长、宽均为4~12 cm。由此可得瓜类蔬菜叶片富集PAHs的能力与叶面积大小成正比,有研究表明影响叶片角质层吸收PAHs的主要因素是暴露于大气中的叶面积^[33],该结论与本试验结果相同。节瓜叶片表面有疏绒毛,背面有粗硬毛,叶脉密被毛,绒毛密度最大;丝瓜叶片背面和叶脉具短绒毛,绒毛密度次于节瓜;黄瓜叶片被少量糙硬毛,绒毛密度较小;苦瓜叶脉上被明显的微柔毛,其余毛较稀疏,绒毛密度最小。由此可知,瓜类蔬菜表面有绒毛覆盖的叶片增加了叶面与空气的接触面积,更能有效地捕捉和截留大气中的PAHs,与Howsam等^[34]研究榛子树时得到的结论相同。除此之外,杨博^[35]在研究城市典型植物叶片中PAHs分布特征时发现,叶蜡含量是控制叶蜡中PAHs含量高低的主要因素,气孔对同种植物叶肉组织中PAHs的吸收与迁移过程具有一定的影响。叶片吸收大气中的PAHs不仅受植物生理性状的影响,PAHs的理化性质(辛醇-水分配系数、辛醇-气分配系数、亨利系数等)和环境状况(温度、空气中

污染浓度等)也是其影响因素。

3.3 瓜类蔬菜中PAHs的组成结构分析

4种瓜类蔬菜中5、6环的PAHs含量较高,2环次之,4、3环含量较低,李艳等^[36]研究发现冬小麦和夏玉米籽粒中高环PAHs含量占总量比例最大,与本试验结果相同。Tao等^[37]研究表明,2~4环的PAHs在蔬菜体内含量高,而5、6环在蔬菜体内含量低。郜红建等^[38]研究PAHs在胡萝卜、菠菜和茄子体内的富集量时发现,3环的PAHs分别占PAHs富集总量的65.90%、66.20%和64.50%;4环分别占PAHs富集总量的27.60%、28.20%和28.30%;5、6环富集量之和仅占PAHs富集总量的6.50%、5.60%和7.20%,与本试验结果存在差异。通常2~4环PAHs分子量小且容易挥发,在环境中的主要存在方式为气相,而5、6环的PAHs大都以颗粒态存在。瓜类叶片表面粗糙且密披绒毛,茎、叶柄表面也被绒毛覆盖,所以较其他蔬菜更能黏着大气中颗粒状态的PAHs,Howsam等^[34]曾提出表面密被绒毛的植物叶片中PAHs浓度,特别是高环PAHs的浓度比表面光滑的植物叶片高,且有毛的叶片,不管处于林冠的任何位置,其高环PAHs含量均高于无毛的叶片。又因为试验材料种植在广西大学蔬菜基地,南宁高温高湿多雨水的自然环境条件,更容易使吸附在大气颗粒物上的高环PAHs发生干湿沉降,低环PAHs借助空气中粉尘等媒介附着在植物表面,南宁天气原因也使空气中粉尘较少,从而低环PAHs缺少传播媒介,所以瓜类蔬菜能吸收较多的5、6环PAHs。Urbat等^[39]曾指出,有相当一部分的颗粒相PAHs可以直接嵌入植物叶片蜡质层中,瓜类蔬菜叶片蜡质含量较高,节瓜和丝瓜果实表皮也被蜡质覆盖,这也可能是瓜类植株体内更容易积累高环PAHs的原因。程琪琪等^[24]研究辣椒不同部位PAHs得到,3环PAHs含量从根部到果实呈增加趋势,5、6环PAHs的含量从根部到果实呈降低趋势。本研究各环PAHs在瓜类蔬菜7个部位之间的分布情况并未发现递增或递减规律。单体蒽在黄瓜、苦瓜各部位均未检出,解莹然等^[40]分析了9种常绿树种叶片中的PAHs积累特征,沙地柏叶片中蒽和荧蒽也未检测出,Gunther等^[41]检测到美国加尼弗利亚州高速公路边橘树皮中蒽的质量分数高达 $2.5\times10^4\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,推测是因为瓜类蔬菜植株体内的某种物质与蒽存在拮抗作用使其无法被吸收,也可能是蒽被吸入细胞又在一些酶的作用下获得亲水性官能团进而发生更复杂的代谢,最后转移至细胞的非活性部位很难被检测出来。萘烯在丝瓜7个部位均未检出,龙明华等^[42]研究南宁市

菜地土壤中 PAHs 时分析了广西大学实验基地菜地土壤中的 PAHs 污染特征, 16 种单体 PAHs 中萆烯含量最高, 达 $572.06\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 可能是因为萆烯亨利系数 ($11.55\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) 和辛醇-水分配系数 (3.60) 较高, 导致其更趋向于分配到土壤中, 而不易从植物根外部转移到根内部或木质部^[43], 所以未在丝瓜中检出。

3.4 4 种瓜类蔬菜果实中 PAHs 的健康风险评估

上海市儿童、未成年人、成年人和老年人由于摄食含 PAHs 的食物引起的致癌风险均值分别为 7.20×10^{-6} 、 6.13×10^{-5} 、 4.44×10^{-5} 和 1.19×10^{-5} ^[44], 与本研究不同人群摄食瓜类果实引起的风险值相近。青岛成年男性和女性摄食土豆带来的致癌风险最高, 摄食菠菜、生菜、番茄带来的致癌风险超过了 10^{-6} , 食用黄瓜、白菜、卷心菜、茼蒿、油菜、大葱均不存在风险^[45], 与本研究成年男性、女性食用黄瓜可引起潜在致癌风险的结果存在差异。对南京^[46]、临汾^[47]、徐州^[48]市售蔬菜的研究也发现, 不同年龄的人群在目前蔬菜摄食量下均存在潜在的致癌风险或不存在风险, 与本研究结果相同。苦瓜可食用部位 PAHs 含量低于节瓜可食用部位 PAHs 含量, 但致癌风险值大于节瓜, 因为苦瓜果皮、果肉累积的 PAHs 中高环 PAHs 占比大, 5、6 环 PAHs 相对于 BaP 的毒性当量因子很大, 导致苦瓜可食用部位中 PAHs 毒性当量含量较高, 进而更容易引起致癌风险。4 种瓜中丝瓜的致癌风险值最小, 因为丝瓜中 PAHs 含量最低且人均摄入量最少。儿童、青少年、老年人摄食 4 种瓜果实均存在潜在致癌风险, 仅摄入可食用部分则都不存在致癌风险, 所以黄瓜、丝瓜、节瓜削皮后, 苦瓜、节瓜取瓢后再食用是科学的食用方法, 更加安全健康, 黄瓜果皮虽可食用但果皮中 PAHs 含量较高, 建议削皮后食用。成年男性、女性仅摄入 4 种瓜可食用部分仍然存在潜在致癌风险, 因为其摄入量且暴露时间长达其他人群的 4~6 倍, 由于烹饪需要, 有时只取黄瓜果肉为食材, 且黄瓜为大宗蔬菜, 所以对南宁市不同人群食用黄瓜果肉中的 PAHs 做了致癌风险评估, 成年男性、女性只食用黄瓜果肉也存在致癌风险, 摄食瓜类蔬菜给成年人带来的致癌风险不容忽视。儿童风险值大于青少年, 这可能是由于儿童对致癌性物质相对敏感。儿童和青少年人群中男性致癌风险大于女性, 成年人和老年人中女性致癌风险大于男性, 这主要是由男女之间体质量的差异所造成。

3.5 结论

1) PAHs 在同种瓜类蔬菜不同部位的含量规律为: 黄瓜, 叶片>茎>果皮>根>叶柄>果肉>果瓢;

苦瓜, 叶片>果瓢>根>茎>叶柄>果皮>果肉; 节瓜, 叶片>果瓢>果皮>果肉>根>茎>叶柄; 丝瓜, 叶片>茎>根>果皮>叶柄>果瓢>果肉。

2) PAHs 在不同瓜类蔬菜叶片中的累积特征: 节瓜叶片积累量最高, 丝瓜、黄瓜次之, 苦瓜叶片积累量最低。

3) 瓜类蔬菜中 PAHs 的组成结构, 2、3、4、5、6 环 PAHs 在 4 种瓜类蔬菜不同组织的含量分别为总含量的 22.25%、8.61%、12.14%、29.74%、27.26%, 其中 5、6 环 PAHs 含量较高, 2 环次之, 4、3 环含量较低。

4) 南宁市不同人群食用瓜类果实引起的健康风险值在 1.48×10^{-6} ~ 7.87×10^{-5} 范围内, 仅摄入可食用部分引起的健康风险值在 2.23×10^{-7} ~ 2.60×10^{-6} 范围内, 在目前蔬菜消费量下存在潜在致癌风险或不存在致癌风险。按年龄分, 摄食每种瓜类蔬菜的致癌风险都呈现出如下的规律: 成年人>老年人>儿童>青少年; 按性别分, 儿童和青少年人群中男性致癌风险大于女性, 成年人和老年人中女性致癌风险大于男性。

参考文献:

[1] 李新荣, 赵同科, 于艳新, 等. 北京地区人群对多环芳烃的暴露及健康风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(8): 1758-1765.

[2] 赵文昌, 程金平. 环境中多环芳烃 (PAHs) 的来源与监测分析方法[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(3): 105-108.

[3] 宋冠群, 林金明. 环境样品中多环芳烃的前处理技术[J]. 环境科学学报, 2005, 25(10): 1287-1296.

[4] BUEHLER S, HITES R A. The Great Lakes' integrated atmospheric deposition network[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(17): 354A-359A.

[5] 秦宁, 何伟, 王雁, 等. 巢湖水体和水产品中多环芳烃的含量与健康风险[J]. 环境科学学报, 2013, 33(1): 230-239.

[6] GUILLEN M D, SOPELANA P, PARTEARROYO M A. Food as a source of polycyclic aromatic carcinogens[J]. Rev Environ Health, 1997, 12(3): 133-146.

[7] ZUO Q, LIN H, ZHANG X L, et al. A two-compartment exposure device for foliar uptake study[J]. Environ Pollut, 2006, 143(1): 126-128.

[8] LISA M, CAMICHAEL T, RUSSELL F, et al. Desorption and mineralization kinetics of phenanthrene and chrysene in contaminated Soils[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(1): 126-132.

[9] 刘永波, 薛瑞芳, 崔磊. 超声波提取-气相色谱-质谱联用法测定城市污水处理厂脱水污泥中 16 种多环芳烃[J]. 化学分析计量, 2015, 24(6): 77-80.

[10] 刘庆学, 王磊, 安彩秀, 等. 硫酸净化法测定土壤中的六六六、滴滴涕及多环芳烃[J]. 分析试验室, 2009, 28(S2): 116-121.

[11] 龙明华, 龙彪, 唐璇, 等. 南宁市不同区域五种蔬菜的多

环芳烃含量分析[J]. 北方园艺, 2018(5): 7-14.

[12] 龙彪. 南宁市菜地土壤及蔬菜中多环芳烃的含量及来源分析[D]. 南宁: 广西大学, 2017.

[13] NISBET I C, LAGOY P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. *Regul Toxicol Pharmacol*, 1992, 16(3): 290-300.

[14] MASCLET P, MOUVIER G, Nikolaou K. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Atmos Environ*, 1986, 20(3): 439-446.

[15] 翟凤英, 杨晓光. 中国居民营养与健康状况调查报告: 膳食与营养素摄入状况[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2006.

[16] 张玉坪. 广西南宁市蔬菜种子产业发展现状与对策研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014.

[17] 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]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2014, 104(2): 323-331.

[18] XIA Z, DUAN X, QIU W, et al. Health risk assessment on dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Taiyuan, China[J]. *Sci Total Environ*, 2010, 408(22): 5331-5337.

[19] BRUNE H, DEUTSCH-WENZEL R P, HABS M, et al. Investigation of the tumorigenic response to benzo(a)pyrene in aqueous caffeine solution applied orally to Sprague-Dawley rats[J]. *J Cancer Res Clin Oncol*, 1981, 102(2): 153-157.

[20] 杨晓光, 翟凤英, 朴建华, 等. 中国居民营养状况调查[J]. 中国预防医学杂志, 2010, 11(1): 5-7.

[21] 赵秀阁, 段小丽. 中国人群暴露参数手册(成人卷)概要[M]. 北京: 中国环境出版社, 2014.

[22] LIAO C M, CHANG K C. Probabilistic risk assessment for personal exposure to carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in Taiwanese temples[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(9): 1610-1619.

[23] 秦宁, 朱樱, 吴文婧, 等. 多环芳烃在小白洋淀挺水植物中的分布、组成及其影响因素[J]. 湖泊科学, 2010, 22(1): 49-56.

[24] 程琪琪, 葛蔚, 李敬锁, 等. 辣椒中多环芳烃的累积特征及健康风险评估[J]. 环境化学, 2018(2): 229-238.

[25] 郭雪. 上海市郊区土壤-蔬菜系统中多环芳烃污染效应研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2015.

[26] SINONICH S L, HITES R A. Organic pollutant accumulation in vegetation[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(12): 2905-2914.

[27] MOECKEL C, THOMAS G O, BARBER J L, et al. Uptake and storage of PCBs by plant cuticles[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(1): 100-105.

[28] WINGFORS H, LINDSTROM G, BAVEL B V, et al. Multivariate data evaluation of PCB and dioxin profiles in the general population in Sweden and Spain[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(9/10/11): 1083-1088.

[29] WILD S R, JONES K C. Polynuclear aromatic hydrocarbon uptake by carrots grown in sludge amended soil[J]. *J Environ Qual*, 1992, 21(2): 217-225.

[30] SOCEANU A, DOBRINAS S, POPESCU V. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Romanian body foods and fruits[J]. *Polycycl Aromat Comp*, 2016, 36(4): 364-375.

[31] 杨慧仙. 种子大小和海拔对青藏高原东北缘常见植物种子主要营养成分含量的影响[D]. 兰州: 兰州大学, 2016.

[32] 焦杏春, 介崇禹, 丁力军, 等. 多环芳烃在水稻植株中的分布[J]. *应用与环境生物学报*, 2005, 11(6): 657-659.

[33] TERZAGHI E, ZACCHELLO G, SCACCHI M, et al. Towards more ecologically realistic scenarios of plant uptake modelling for chemicals: PAHs in a small forest[J]. *Sci Total Environ*, 2015, 505: 329-337.

[34] HOWSAM M, JONES K C, INESON P. PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. I: Concentrations and profiles[J]. *Environ Pollut*, 2000, 108(3): 413-424.

[35] 杨博. 城市典型植物叶片中 PAHs 的时空分布特征及迁移转化机理[D]. 上海: 华东师范大学, 2017.

[36] 李艳, 顾华, 黄冠华, 等. 北京东南郊灌区多环芳烃污染风险与人体健康风险评估[J]. 农业机械学报, 2017, 48(9): 237-249.

[37] TAO S, CUI Y H, XU F L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin[J]. *Sci Total Environ*, 2004, 320(1): 11-24.

[38] 郇红建, 魏俊岭, 马静静, 等. 安徽省典型城市周边土壤-蔬菜中 PAHs 的污染特征[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(10): 1913-1919.

[39] URBAT M, LEHNDORFF E, SCHWARK L. Biomonitoring of air quality in the Cologne conurbation using pine needles as a passive sampler: Part I: Magnetic properties[J]. *Atmos Environ*, 2004, 38(23): 3781-3792.

[40] 解莹然, 张娟, 李乐, 等. 北京市常用常绿树种冬季叶片多环芳烃含量及其富集特征[J]. 北京林业大学学报, 2017, 39(10): 95-100.

[41] GUNTHER F A, BUZZETTI F, WESTLAKE W E. Residue behavior of polynuclear hydrocarbons on and in oranges[J]. *Residue Rev*, 1967, 17: 81-104.

[42] 龙明华, 龙彪, 梁勇生, 等. 南宁市蔬菜基地土壤多环芳烃含量及来源分析[J]. 中国蔬菜, 2017(3): 52-57.

[43] SCHROLL R, BIERLING B, CAO G, et al. Uptake pathways of organic chemicals from soil by agricultural plant[J]. *Chemosphere*, 1994, 28(2): 297-303.

[44] 董继元, 刘兴荣, 张本忠, 等. 上海市居民暴露于多环芳烃的健康风险评价[J]. 生态环境学报, 2015, 24(1): 126-132.

[45] 葛蔚, 程琪琪, 柴超, 等. 青岛市城郊蔬菜中多环芳烃污染特征和健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2017, 37(12): 4772-4778.

[46] 吴敏敏, 夏忠欢, 张倩倩, 等. 南京市蔬菜中多环芳烃污染特征及健康风险分析[J]. 地球与环境, 2017, 45(4): 447-454.

[47] 殷婧, 夏忠欢, 周彦池, 等. 临汾市售蔬菜中多环芳烃污染特征及致癌风险分析[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(3): 265-271.

[48] 王丽萍, 夏忠欢, 吴敏敏, 等. 徐州市售蔬菜中多环芳烃污染与健康危害[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(3): 526-534.