

张艳,张婷婷,郭昌胜,等.北京市城市河流中精神活性物质的污染水平及环境风险[J].环境科学研究,2016,29(6):845-853.

ZHANG Yan,ZHANG Tingting,GUO Changsheng et al. Pollution status and environmental risks of illicit drugs in the urban rivers of Beijing[J]. Research of Environmental Sciences, 2016, 29(6): 845-853.

## 北京市城市河流中精神活性物质的污染水平及环境风险

张艳<sup>1</sup>,张婷婷<sup>2</sup>,郭昌胜<sup>1</sup>,花镇东<sup>2\*</sup>,张远<sup>1</sup>,徐建<sup>1\*</sup>

1. 中国环境科学研究院,环境基准与风险评估国家重点实验室,北京 100012

2. 公安部禁毒情报技术中心,北京 100193

**摘要:**为评价北京市城市河流地表水体中 5 种精神活性物质(METH(甲基苯丙胺)、AMP(苯丙胺)、KET(氯胺酮)、EPH(麻黄碱)和 HA(羟亚胺))的环境风险,通过对固相萃取柱(Oasis HLB、Oasis MCX、Oasis WAX 和 Oasis PRiME HLB)类型、水样酸化、洗脱剂类型及体积等条件的确定,建立了同时测定水环境中精神活性物质的固相萃取-液相色谱-质谱(SPE-LC-MS/MS)联用方法,并对北京市城市河流地表水体中 5 种精神活性物质的质量浓度水平进行了调查,采用 RQ(风险熵)法进行了风险评价.结果表明,在水样未酸化条件下,Oasis MCX 柱对精神活性物质的回收率最高,使用含 5%(V/V)氨水的甲醇作为洗脱液,5 种精神活性物质的回收率可以达到 81.8%~91.1%.地表水水体基质加标结果表明,5 种精神活性物质的加标回收率均大于 75.5%,相对标准偏差均小于 10.0%.方法检出限为 0.30~0.80 ng/L,定量限为 1.00~2.68 ng/L.北京市 7 条城市河流中 5 种精神活性物质的质量浓度在 1.00~99.51 ng/L 之间. EPH 在所有采样点均被检出且质量浓度较高, $\rho$ (EPH)平均值为 22.79 ng/L; $\rho$ (AMP)相对较低,在 1.54~11.23 ng/L 之间,但 AMP 检出率为 97.06%; $\rho$ (METH)较高,平均值为 14.63 ng/L,最高值(99.51 ng/L)出现在坝河.研究显示,北京市地表水中 5 种精神活性物质的 RQ 均小于 0.1,表明其可能的环境风险较低,但由于精神活性物质本身具有生物活性,它们对城市河流水生生态系统产生的潜在危害不容忽视.

**关键词:**城市河流;精神活性物质;分析检测;环境风险;北京

中图分类号: X820

文章编号: 1001-6929(2016)06-0845-09

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2016.06.08

## Pollution Status and Environmental Risks of Illicit Drugs in the Urban Rivers of Beijing

ZHANG Yan<sup>1</sup>,ZHANG Tingting<sup>2</sup>,GUO Changsheng<sup>1</sup>,HUA Zhendong<sup>2\*</sup>,ZHANG Yuan<sup>1</sup>,XU Jian<sup>1\*</sup>

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

2. National Narcotics Laboratory, Drug Intelligence and Forensic Center of the Ministry of Public Security P. R. C., Beijing 100193, China

**Abstract:** In this study, an analytical method was developed for simultaneous determination of five illicit drugs, i. e. amphetamine (AMP), methamphetamine (METH), ketamine (KET), ephedrine (EPH) and hydroxylamine (HA) in water samples. The water was extracted by solid-phase extraction (SPE), and the extracts were analyzed by liquid chromatography with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The method was evaluated by testing the following variables: different types of extraction cartridges (Oasis HLB, Oasis MCX, Oasis Wax and Oasis PRiME HLB), extraction solvents, solvent volumes, solvent pH values and different water matrices. The highest recoveries (81.8%~91.1%), as well as the simplest protocol, were obtained for Oasis MCX cartridges (60 mg, 3 mL) using 4 mL of 5% ammonia solution in methane at about pH 7 as the eluting solution. The recoveries of the five illicit drugs in surface water were more

收稿日期: 2016-03-03

修订日期: 2016-04-01

基金项目: 环境基准与风险评估国家重点实验室自由探索项目

作者简介: 张艳(1991-),女,山西晋城人, zhangyan@caes.126.com.

\* 责任作者: ①花镇东(1982-),男,江苏南通人,博士,主要从事毒品检验鉴定工作, zhdhupku@gmail.com; ②徐建(1978-),男,安徽来安人,研究员,博士,主要从事污染物环境化学及生态效应研究, xujian@caes.org.cn

than 75.5%, and the relative standard deviations (RSDs) were less than 10.0%. The limits of detection were between 0.30-0.80 ng/L, and the limits of quantification were between 1.00-2.68 ng/L. The method was successfully employed on surface water samples collected from urban rivers in Beijing, China, and resulted in the detection of all five drugs, with concentrations ranging from 1.00 to 99.51 ng/L. EPH (average value was 22.79

ng/L) was detected in all sampling sites and the concentrations were high. Although the concentrations of AMP were relatively low, it presented high frequencies (97.06%). The concentrations of METH were high, and reached up to 99.51 ng/L in Ba River. The established method is simple and robust, and capable of analysis of the emerging illicit drugs in the water environment. Risk assessment showed that the five illicit drugs are not likely to exert biological effects on aquatic ecosystems at current levels in the surface water of Beijing. However, the potential adverse effects of illicit drugs on the ecosystem functioning and human health should not be neglected.

**Keywords:** urban river; illicit drugs; analytical method; environmental risk; Beijing

环境中的新型污染物由于分布广泛且对生态环境具有潜在危害,在全球范围内受到广泛关注.精神活性物质(毒品)属于一类新型污染物,它们不仅严重影响人类健康、扰乱社会治安、制约经济发展,也因其具有较强的极性和生物活性、不易挥发及难以被生物降解等特点,进入环境后威胁着生态环境安全<sup>[1-3]</sup>.目前,全球毒品的制造、贩卖和滥用情况日趋严重,有170多个国家和地区存在毒品消费问题,全球吸毒人数已超过 $2 \times 10^8$ 人<sup>[4]</sup>.我国的情况也很严峻.截至2014年底,全国累计发现、登记吸毒人员 $295.5 \times 10^4$ 人,参照国际上通用的吸毒人员显性与隐性比例,实际吸毒人数超过 $1400 \times 10^4$ 人<sup>[5]</sup>.精神活性物质的生产和滥用导致大量毒品进入环境,然而,目前对于这类物质的环境浓度和行为还没有开展系统的研究.

水环境中精神活性物质的来源主要包括制毒工厂排放的废水、吸毒人员的排泄物以及在突击缉查时吸毒人员为毁灭证据经下水道冲走的一部分毒品.进入自然水环境中的精神活性物质对生态系统会产生一定的毒性.研究<sup>[6]</sup>发现,硫酸苯丙胺可对新鲜分离的虹鳟鱼(*Oncorhynchus mykiss*)的肝细胞及水蚤产生较高的毒性.可卡因可造成斑马鱼(*Danio rerio*)体内产生突变,影响其视网膜和大脑产生多巴胺信号,还会对软体动物斑马贻贝(*Dreissena polymorpha*)造成明显的原发性DNA损伤,具体表现为微核细胞的增加和细胞凋亡数量的显著上升<sup>[7-8]</sup>.吗啡能够对淡水贻贝(*Elliptio complanata*)的免疫系统产生影响,造成吞噬细胞数量减少、细胞酯酶活性下降、细胞粘附以及脂质过氧化<sup>[9]</sup>.为了研究在自然水环境中精神活性物质对水生态系统存在的不利影响,有必要研究它们在水环境中的浓度水平( $\rho$ )和环境风险.

精神活性物质经人体代谢和受纳水体的稀释作用后,在环境中的浓度(ng/L级)极低.目前,国内外对精神活性物质的监测多采用SPE(固相萃取)等主动采样方法.多种不同类型的固相萃取柱被应用于监测一种或一种以上的精神活性物质.van Nuijs等<sup>[10]</sup>发现,Oasis MCX固相萃取柱对废水中9种精神

活性物质均有良好的回收率,除了爱冈宁甲基酯(EME)的回收率仅为35%外,其余8种分析物的回收率均达61%以上.Oasis HLB固相萃取柱也被证实对14种精神活性物质及其代谢产物具有很好的萃取富集效果<sup>[11-12]</sup>.欧美等不少国家对水环境中精神活性物质的残留、环境行为和归宿展开了一定的研究<sup>[13-16]</sup>.我国在水环境中精神活性物质的研究方面还存在不足,目前仅有学者对部分污水处理厂的进、出水中精神活性物质开展了一些检测,发现污水处理厂的出水中含有一定量的精神活性物质残留,是地表水体中该类物质的来源之一<sup>[17-19]</sup>,而针对于河流地表水中的精神活性物质的检测鲜见相关报道.这些进入到地表水体中的化合物对于水环境的风险还不明确.

根据国务院新闻办公室发布的《2014年中国毒品形势报告》,METH(甲基苯丙胺)、AMP(苯丙胺)、KET(氯胺酮)在我国吸毒人员中使用的比例逐年增多;而EPH(麻黄碱)和HA(羟亚胺)分别为制造METH和KET的中间药品,因此该研究以METH、AMP、KET、EPH和HA为目标物质,在优化其前处理方法和LC-MS/MS(液相色谱-质谱)检测方法的基础上,系统调查了其在北京市7条城市河流中的污染水平,并利用风险熵值法评估了它们潜在的环境风险,以期为深入分析精神活性物质在城市水体中的来源、环境行为及最终归趋提供科学依据.

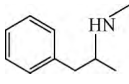
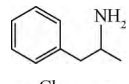
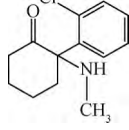
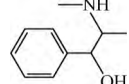
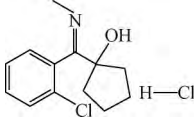
## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

METH、AMP、KET、EPH和HA均购于Cerilliant公司(Round Rock, TX, 美国),其结构及基本信息见表1. HA需要先用甲醇溶解,其余药品直接用Milli-Q水溶解稀释,制成 $\rho$ 为10 mg/L的贮备液,4℃下贮存备用.浓盐酸(分析纯)和氨水(25%~28%)购自国药集团化学试剂有限公司(北京).乙腈、丙酮和甲醇购自Fisher公司(Poole, 英国).Milli-Q水由Milli-Q系统(Millipore, MA, 美国)制备.固相萃取柱Oasis MCX(60 mg, 3 mL),Oasis HLB(200 mg, 6 mL),Oasis WAX(200 mg, 6 mL)和Oasis PRiME HLB

表 1 目标物质结构及基本理化性质

Table 1 Structure of target compound and some of their physicochemical properties

目标物质	结构	分子式	相对分子质量/ (g/mol)	pKa	log $K_{ow}$	CAS 号
METH		C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N	149.23	9.9	2.07	537-46-2
AMP		C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N	135.21	10.1	1.81	300-62-9
KET		C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> ClNO	237.72	7.5	2.18 <sup>a)</sup>	6740-88-1
EPH		C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO	165.24	10.3	0.68 <sup>a)</sup>	299-42-3
HA		C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> NO	274.19	NA	NA	90717-16-1

注: NA 为未查到. a) 来自 <http://www.chemspider.com/Default.aspx>.

(200 mg, 6 mL) 均购自 Waters 公司 (Milford, MA, 美国). 玻璃纤维滤纸 (GF/C<sup>TM</sup> filters, 直径 47 mm, 孔径 1.2 μm) 购自 Whatman 公司 (Meitesei, 英国).

### 1.2 固相萃取条件优化

固相萃取柱的选择. Oasis MCX、Oasis HLB 和 Oasis WAX 固相萃取柱依次用 5 mL 甲醇和 5 mL Milli-Q 水活化, Oasis PRiME HLB 柱不需活化直接上样. 水样以 5 mL/min 流速通过固相萃取柱后, 继续真空抽提 1 h 以除去萃取柱中多余水分. 目标物质用适量有机溶剂洗脱, 收集洗脱液在 40 °C 水浴中氮气吹至近干, 甲醇定容至 1 mL, 过 0.22 μm 的针头式过滤器, 进 LC-MS/MS 分析.

条件优化. 样品溶液的 pH 会影响目标物质的化学形态、稳定性以及它与固相萃取填料之间的相互作用<sup>[20]</sup>. 用盐酸调节水样 pH 至 3, 研究水样酸化对萃取的影响. 根据文献<sup>[10-12, 21]</sup>, 研究 5 种常用的洗脱剂 (甲醇、含 5% 氨水的甲醇、乙腈、含 5% 氨水的乙腈、含 5% 氨水的丙酮) 和洗脱溶剂体积对萃取效果的影响, 优化水样前处理条件.

### 1.3 LC-MS/MS 测定条件

液相色谱分析柱为 WATERS ACQUITY UPLC BEH HILIC 色谱柱 (2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm) (Waters, Milford, MA, 美国). 流动相 A 为 10 mmol/L 的甲酸铵和 2% 甲酸的水溶液, 流动相 B 包含 90% 乙腈、10 mmol/L 甲酸铵、2% 甲酸和 10% 水. 梯度淋洗

程序: 0 ~ 0.10 min, 100% B; 0.11 ~ 4.90 min, 30% A; 4.91 ~ 6.00 min, 50% A; 6.01 ~ 9.00 min, 100% B. 流速为 0.4 mL/min. 柱温为 30 °C, 进样量为 1 μL.

质谱分析采用 Triple Quad 6500 三重四极杆质谱分析仪 (AB SCIEX, USA), 在多反应监控 (MRM) 模式下对目标物质进行定量分析. 电离源采用电喷雾正离子模式 (ESI+), 毛细管电压为 5.5 kV, 离子源温度为 550 °C, 碰撞气 9 Psi, 气帘气 35 Psi. 详细质谱参数见表 2.

表 2 目标物质的特征选择离子及质谱条件

Table 2 Analyte ions for LC-MS/MS monitoring, and conditions of collision voltage and declustering potential

目标物质	母离子 (m/z)	子离子 1 (m/z, 定量)	碰撞电压 1/V	子离子 2 (m/z, 定性)	碰撞电压 2/V	去簇电压/V
METH	150.1	119.1	16.0	91.0	26.0	30.0
AMP	136.1	91.0	23.0	119.1	13.0	30.0
KET	238.2	125.1	40.0	207.1	20.0	30.0
EPH	166.0	148.1	17.0	133.2	28.0	30.0
HA	238.0	163.1	32.0	125.1	45.0	30.0

### 1.4 样品采集

2015 年 9 月, 在北京市主城区北运河水系的 7 条河流采集水样, 采样点位置如图 1 所示. 这 7 条河流流域内人口占全市总人口的 70% 以上, GDP 占全市的 80% 以上, 是北京市人口最集中、产业最密集、城市化水平最高的流域<sup>[22]</sup>. 采集的 34 个地表水样

品分布在沙河(S1、S2)、温榆河(W3~W10)、清河(Q11~Q18)、北小河(BX19~BX21)、坝河(B22~B26)、通惠河(T27~T33)和小中河(X34)。每个采样点取水样1 L,置于提前用甲醇和Milli-Q水洗净并烘干的棕色玻璃瓶中,冷藏运回实验室后4℃保存。全部样品在48 h内处理完毕。

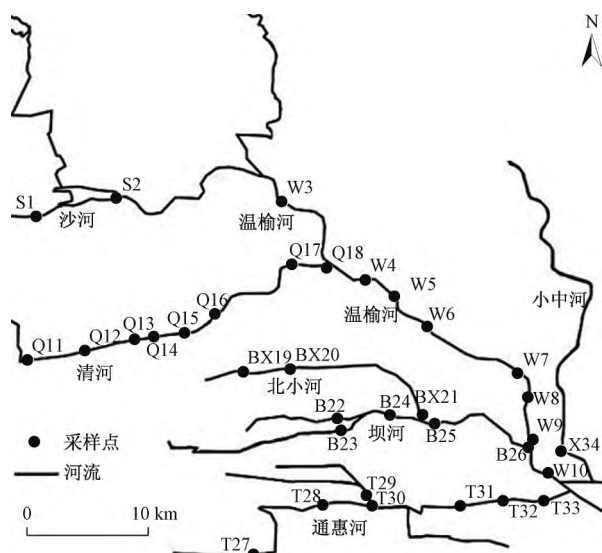


图1 北京市城市河流采样点分布

Fig. 1 Location of the sampling sites in urban rivers in Beijing

## 2 结果与讨论

### 2.1 固相萃取柱的选择

4种固相萃取柱对目标物质的回收率见表3。由

表3可见,PRiME HLB柱对5种目标物质的回收率较低,在酸化或未酸化条件下,回收率在12.37%~65.49%之间,表明PRiME HLB柱不适合对精神活性物质进行富集。中性条件下,WAX柱对5种精神活性物质的富集效果高于Oasis HLB柱和Oasis PRiME HLB柱,但低于MCX柱。在酸性条件下,除了HA回收率在21.37%~42.21%以外,其余4种目标物质均未检出。这与WAX柱填料性质有关,WAX柱材料是混合型弱阴离子交换反相吸附剂,对强酸性化合物具有较高的选择性和灵敏度。

目前的文献报道对精神活性物质的富集主要使用HLB和MCX柱。Vazquez-Roig等<sup>[11]</sup>研究了7种SPE萃取柱在不同pH、进样量、填料层厚度条件下对精神活性物质的回收率发现,HLB柱使用6 mL甲醇洗脱,目标物质的回收率在33%~108%之间。Gheorghe等<sup>[12]</sup>研究得出,HLB柱对可卡因及其中间药物的回收率最高,约在70%~100%之间。Baker等<sup>[23]</sup>发现,水样酸化后,MCX柱对目标物质的回收率最高,使用3 mL 7% NH<sub>4</sub>OH/甲醇作为洗脱液,大部分精神活性物质的回收率可以达到60%以上。HLB柱的吸附剂由亲脂性的二乙烯苯和亲水性的N-乙烯基吡咯烷酮两种单体聚合而成,对极性和非极性化合物都有稳定的回收率和重现性。MCX柱内含混合型阳离子交换反相吸附剂,可克服传统硅胶基质混合型固相萃取吸附剂的局限性,并提供了双重保留模式(离子交换和

表3 不同萃取柱对目标物质的回收率

Table 3 Recoveries of illicit drugs using different cartridges

%

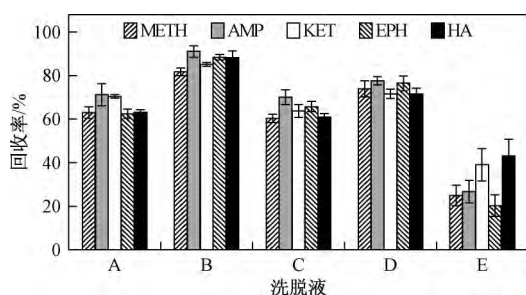
pH	萃取方法	目标物质				
		METH	AMP	KET	EPH	HA
7	HLB <sup>a</sup>	46.05 ± 5.31	33.55 ± 2.17	75.62 ± 6.38	53.81 ± 4.49	74.59 ± 6.60
	HLB <sup>b</sup>	17.48 ± 6.75	32.63 ± 2.49	53.10 ± 12.58	36.48 ± 7.43	nd
	MCX <sup>a</sup>	nd	nd	86.30 ± 6.77	nd	119.08 ± 12.88
	MCX <sup>b</sup>	81.80 ± 1.80	91.12 ± 2.64	85.17 ± 0.91	88.47 ± 1.28	88.23 ± 3.16
	PRiME HLB <sup>a</sup>	42.05 ± 4.58	32.94 ± 2.76	36.44 ± 5.95	36.13 ± 9.22	35.27 ± 6.27
	PRiME HLB <sup>b</sup>	49.53 ± 1.76	37.88 ± 4.65	27.04 ± 2.81	45.15 ± 5.04	26.52 ± 3.02
	WAX <sup>a</sup>	84.37 ± 2.57	44.74 ± 4.20	83.29 ± 4.80	66.13 ± 3.18	83.33 ± 5.34
	WAX <sup>b</sup>	76.93 ± 2.04	51.74 ± 2.69	76.85 ± 1.63	58.84 ± 6.41	nd
3	HLB <sup>a</sup>	87.81 ± 4.95	50.33 ± 2.90	77.80 ± 2.12	28.60 ± 1.86	75.97 ± 1.95
	HLB <sup>b</sup>	76.71 ± 3.84	56.34 ± 13.14	75.00 ± 4.42	36.00 ± 14.26	nd
	MCX <sup>a</sup>	nd	nd	15.08 ± 1.00	nd	11.00 ± 1.06
	MCX <sup>b</sup>	81.49 ± 3.12	90.81 ± 5.16	86.79 ± 1.03	88.35 ± 2.41	85.76 ± 1.92
	PRiME HLB <sup>a</sup>	18.27 ± 1.45	12.37 ± 0.22	64.73 ± 4.31	nd	65.49 ± 2.39
	PRiME HLB <sup>b</sup>	21.22 ± 2.43	13.73 ± 3.15	61.26 ± 3.30	nd	54.16 ± 5.43
	WAX <sup>a</sup>	nd	nd	nd	nd	21.37 ± 17.75
	WAX <sup>b</sup>	nd	nd	nd	nd	42.21 ± 14.97

注: a 为采用8 mL 甲醇洗脱; b 为采用8 mL 含5%氨水的甲醇洗脱。nd 为未检出。

反相) 而且保留作用发生在一种洁净、稳定、高表面积、在 pH 为 1~14 范围内稳定的有机共聚物上。该研究发现,对于 HLB 柱,用甲醇洗脱目标物质的回收率明显高于含 5% 氨水的甲醇;酸性条件下, METH、KET 和 HA 的回收率均大于 75%, AMP 的回收率大于 50%, 这与 van Nuijs 等<sup>[10]</sup>的研究结果相吻合,但 EPH 的回收率 (< 36%) 较低。在中性条件下尽管 HLB 柱对 EPH 的回收率 (53.81%) 有较大的提高,但是 METH 和 AMP 的回收率 (< 50%) 有所降低。而 MCX 柱使用含 5% 氨水的甲醇洗脱的效果明显较好,从表 3 可以发现,5 种目标物质的回收率均达到 80% 以上。另外,MCX 柱对 5 种目标物质的回收率在中性和酸性条件下几乎没有差别,这说明 MCX 柱在较宽的 pH 范围内具有很好的实用性,水样是否酸化对目标物质的回收率影响不大。该研究选取 MCX 柱在不酸化水样的条件下进行样品检测。

## 2.2 洗脱液的种类和体积

洗脱液是影响回收率的关键因素之一。甲醇、含 5% 氨水的甲醇、乙腈、含 5% 氨水的乙腈和含 5% 氨水的丙酮对吸附在 MCX 柱上的精神活性物质的洗脱能力如图 2 所示。由图 2 可见,除含 5% 氨水的丙酮 (回收率 < 50%) 以外,混合了氨水的洗脱液的回收率明显高于未混合氨水的溶剂。含 5% 氨水的甲醇对所有目标物质的洗脱效果最好,回收率均大于 80%。含 5% 氨水的乙腈的回收率在 70% 以上。由表 1 可见,几种目标物质的 pKa 都大于 7,属于碱性物质。对于阳离子(碱性)化合物,提高洗脱溶液 pH 可以中和分析物的电荷,提高回收率,因此该研究选取含 5% 氨水的甲醇作为洗脱液对目标物质进行洗脱。



洗脱液: A—8 mL 甲醇; B—8 mL 含 5% 氨水的甲醇;  
C—8 mL 乙腈; D—8 mL 含 5% 氨水的乙腈;  
E—8 mL 含 5% 氨水的丙酮。

图 2 不同洗脱液对自来水中精神活性物质的回收率

Fig. 2 Recoveries of illicit drugs in tap water using different eluents

足够的洗脱液体积可以保证目标物质从固相萃取柱完全洗脱,然而过量的溶剂会增加试验的成本并可能造成污染。由图 3 可见,洗脱液体积在 2~6 mL 范围内回收率没有显著变化。但是从试验数据可以得出 4 mL 的回收率略高于 2 mL,而当溶剂体积增至 6 mL 后,回收率基本保持不变。为减少有机溶剂用量并保证目标物质的完全洗脱,选择洗脱剂的体积为 4 mL。

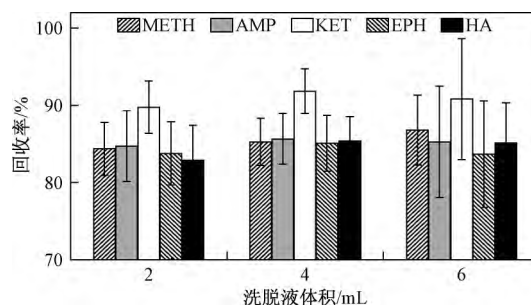
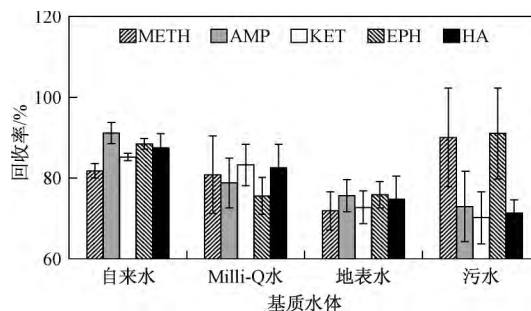


图 3 不同体积洗脱液对精神活性物质的回收率

Fig. 3 Effect of elution volume on the recoveries of illicit drugs

## 2.3 环境基质效应

为评估 MCX 柱在不同水环境中的适用性,精神活性物质在自来水、Milli-Q 水、地表水和污水等不同基质中的加标回收率如图 4 所示,其中加标浓度(以  $\rho$  计)为 20  $\mu\text{g/L}$ ,设 5 组平行试验。由图 4 可见,以自来水为基质时的加标回收率较高,在 81.80%~91.12% 范围内,相对标准偏差为 0.91%~3.51%,方法重现性好。以 Milli-Q 水为基质时的加标回收率 (75.61%~83.26%) 与自来水相比稍低,这可能与 Milli-Q 水中离子强度过低有关。离子强度的增加能够改变 Nernst 扩散层的物理性能,减少样品溶液中目标分析物的溶解度,从而促进固体吸附剂吸附目标



注: 加标浓度为 20  $\mu\text{g/L}$ 。

图 4 不同基质水体对精神活性物质回收率的影响

Fig. 4 Effect of different matrix on the recoveries of illicit drugs

物质、提高回收率<sup>[24]</sup>。污水中非法药品的加标回收率变幅较大,其中 METH 和 EPH 的相对标准偏差分别为 12.20% 和 11.24%,这可能与污水复杂的组成有关。在地表水中做了 3 个加标浓度(5、20 和 50  $\mu\text{g/L}$ )的回收试验,结果如图 5 所示。由图 5 可见,MCX 柱对 5 种目标物质均有良好的回收率(75.51%~95.13%之间),方法的相对标准偏差均小于 10.00%,重复性较好。按三倍信噪比计算 5 种药物在地表水中的检出限在 0.30~0.80  $\text{ng/L}$  之间,定量限为 1.00~2.68  $\text{ng/L}$ 。

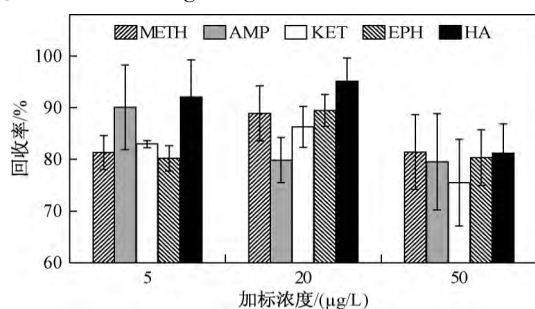


图 5 MCX 柱在不同加标浓度下的回收率

Fig. 5 Recoveries of illicit drugs in different spiking concentrations with MCX cartridges

#### 2.4 北京市城市河流中精神活性物质的浓度水平

对 2015 年 9 月采集的北京市城市河流水样分析的结果见表 4。所有采样点中均检出了 EPH  $\rho$ (EPH) 在 1.23~75.13  $\text{ng/L}$  之间,最高值位于坝河的 B22 号采样点。对所有采样点 5 种精神活性物质所占比例进行分析(见图 6)发现  $\rho$ (EPH) 所占比例较大,为 11.82%~80.42%,尤其在沙河和温榆河,其所占比例平均值均大于 50%。Chiaia 等<sup>[25]</sup>发现,美国的污水处理厂进水中  $\rho$ (EPH) 高达 6 900  $\text{ng/L}$ 。EPH 虽然是制造 METH 的原料,但同时也是处方药中的常见成分,具有扩张支气管、抗过敏和镇咳作用<sup>[26]</sup>。EPH 在北京城市水环境中普遍存在,主要可能来源于处方药的大量使用。除 W9、Q13、Q18、T27、T28 和 X34 这

表 4 北京市城市河流中精神活性物质的质量浓度

Table 4 Concentrations of illicit drugs in water samples from the urban rivers in Beijing

精神活性物质	$\rho$ ( $\text{ng/L}$ )				检出率/%
	最大值	最小值	平均值	中间值	
METH	99.51	2.68	14.63	8.57	85.29
AMP	11.23	1.54	3.15	2.77	97.06
KET	16.34	1.02	2.92	2.43	73.53
EPH	75.13	1.23	22.79	20.10	100.00
HA	15.85	1.00	3.00	2.18	82.35

6 个采样点外,其余采样点均有 HA 被检出  $\rho$ (HA) 在 1.00~15.85  $\text{ng/L}$  之间。HA 的常见形式为盐酸羟亚胺,是农药生产的中间体,常被制毒分子用于制造 KET<sup>[27]</sup>。

除清河 5 个采样点(Q11~Q15)的  $\rho$ (METH) 低于检出限外,其余 6 条河流中均有 METH 被检出,  $\rho$ (METH) 所占比例为 9.25%~53.65%。 $\rho$ (METH) 平均值最高的为坝河 [(46.59  $\pm$  32.24)  $\text{ng/L}$ ],其中 B23 采样点达到 99.51  $\text{ng/L}$ ;其次为温榆河 [(13.78  $\pm$  12.94)  $\text{ng/L}$ ]和通惠河 [(8.66  $\pm$  8.05)  $\text{ng/L}$ ]。北京市城市河流水体中  $\rho$ (METH) 的平均值为 14.63  $\text{ng/L}$ ,与 Li 等<sup>[18]</sup>报道的北京市污水处理厂出水浓度相一致,低于美国内布拉斯加州的 Wood 河和 Salt 溪 (16.60  $\text{ng/L}$ ),但是远高于意大利 Olona 和 Lambro 河 (1.70~2.10  $\text{ng/L}$ ) 和西班牙 Llobregat、Ebro 和 Tagus 河 (0.40~3.22  $\text{ng/L}$ )<sup>[11]</sup>。

$\rho$ (AMP) 相对较低,最高值为 11.23  $\text{ng/L}$ ;但是检出频率很高,除了 T28 采样点,其余 33 个采样点都有检出。 $\rho$ (AMP) 所占比例 (2.93%~42.89%) 相对较低,但是在清河上游采样点(Q11~Q14)所占比例 (33.00%~42.89%) 相对较高。AMP 有两个来源:精神活性物质的生产和 METH 经过人体的代谢转化。有人对污水处理厂进水中  $\rho$ (AMP) 和  $\rho$ (METH) 进行调查发现  $\rho$ (AMP) /  $\rho$ (METH) 在 0.05~0.10 之间,这与 METH 经人体代谢后转化为 AMP 排出的转换率 (4%~7%) 相接近<sup>[18]</sup>,因此推断水环境中低浓度的 AMP 主要来源于 METH 的转化。该研究中北京市城市河流地表水中  $\rho$ (AMP) 的平均值为 3.06  $\text{ng/L}$ ,与英国 Taff 河以及西班牙 Llobregat 河和 Ebro 河 (3.38~20.00  $\text{ng/L}$ ) 相近,远低于西班牙首都马德里地表水 (309  $\text{ng/L}$ )<sup>[11]</sup>。这与不同国家和地区精神活性物质的生产和使用量密切相关。

KET 在北京城市河流 34 个采样点中的检出率为 73.53%。 $\rho$ (KET) 在 1.02~16.34  $\text{ng/L}$  之间,所占比例为 1.41%~36.16%。目前关于 KET 在地表水环境中浓度的报道较少。KET 在污水处理厂中的去除效率很低<sup>[17]</sup>,因此可以通过对污水处理厂污水中  $\rho$ (KET) 的监测间接反映其在地表水中的水平。Khan 等<sup>[19]</sup>通过对我国北京、上海、广州和深圳污水处理厂的监测发现,KET 在我国南方的使用量明显多于北方(以北京为代表),尤其在深圳,其污水中  $\rho$ (KET) 高达 500.0  $\text{ng/L}$ ,而北京市 5 家污水处理厂进水口污水中  $\rho$ (KET) 在 1.80~15.20  $\text{ng/L}$  之间,这与该研究

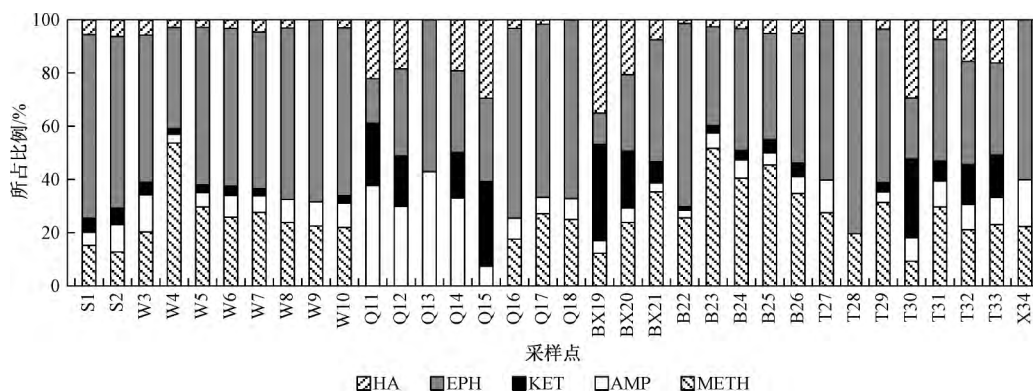


图 6 北京市 34 个采样点中精神活性物质的组成比例

Fig. 6 Composition distribution of illicit drugs in 34 sampling sites in Beijing

的结果基本一致. 不同国家和地区精神活性物质的消费模式不同, 直接影响其在水环境中的浓度水平. 西班牙 Llobregat 河中的  $\rho(\text{KET})$  低于检出限<sup>[28]</sup>; 而台北市地表水中  $\rho(\text{KET})$  最高可达 341.0 ng/L<sup>[29]</sup>; 英国 Marsden 市的地表水中检测到的  $\rho(\text{KET})$  最高可达 51.0 ng/L<sup>[23]</sup>. 在大多数欧洲和美国的城市中检测到的  $\rho(\text{KET})$  偏低<sup>[25, 28, 30-32]</sup>, 与该研究所监测的北京市地表水情况类似.

### 2.5 北京市城市河流环境中精神活性物质的风险评估

采用 RQ( risk quotients, 风险熵) 来表征精神活性物质可能的风险. 根据 Hernando 等<sup>[33]</sup> 提出方法,  $0.01 \leq RQ < 0.10$  为低风险,  $0.10 \leq RQ < 1.00$  为中等风险,  $RQ \geq 1.00$  为高风险. RQ 的计算公式:

$$RQ_i = \text{MEC}_i / \text{PNEC}_i \quad (1)$$

$$\text{PNEC}_i = \text{EC}_{50i} / \text{AF}_i \quad (2)$$

式中:  $RQ_i$  为物质  $i$  的风险熵;  $\text{MEC}_i$  为水环境中的物质  $i$  的质量浓度, mg/L;  $\text{PNEC}_i$  为物质  $i$  的预测无效应浓度, mg/L;  $\text{EC}_{50i}$  为生物对物质  $i$  的半数效应浓度, mg/L;  $\text{AF}_i$  为评价因子.

该研究中的 5 种精神活性物质中, HA 的  $\text{EC}_{50}$  数据不可获得, 其余 4 种物质的  $\text{EC}_{50}$  通过文献或 ECOSAR 软件计算求得, 结果如表 5 所示. 根据欧盟的评价因子体系, 只查到鱼类、水蚤、藻类 3 类生物对精神活性物质的急性毒性数据, 评价因子( assessment factor, AF) 应选 1 000. 由表 5 可见, 北京市城市河流中 4 种精神活性物质的风险较低, RQ 均小于 0.1, 说明其对水生生物不会造成较大的威胁. 但需要注意的是, 虽然从污染物的角度来看, 这些精神活性物质的风险较小, 但由于精神活性物质自身所具有的生物学活性和效应, 其对水生态系统潜在的危害还需进一

步研究.

表 5 鱼类、水蚤、藻类的预测无效应浓度

Table 5 Predicted no effect concentrations ( PNECs) for fish, daphnid and green algae

精神活性物质	EC <sub>50</sub> /( mg/L)			PNEC/( mg/L)	RQ	数据来源
	鱼类	水蚤	藻类			
METH	20.51	2.51	1.97	$1.97 \times 10^{-3}$	0.00 ~ 0.05	该研究
AMP	28.80	2.22	3.80	$2.22 \times 10^{-3}$	0.00 ~ 0.01	文献[34]
KET	8.34	1.13	0.72	$7.20 \times 10^{-4}$	0.00 ~ 0.02	该研究
EPH	56.00	3.62	3.91	$3.62 \times 10^{-3}$	0.00 ~ 0.02	文献[35]

### 3 结论

a) 建立了 SPE-LC-MS/MS 法同时测定水环境中精神活性物质的方法, 在水样未酸化条件下, Oasis MCX 柱对目标物质富集效果最好, 使用含 5% ( V/V) 氨水的甲醇溶液洗脱, 5 种精神活性物质的回收率可以达到 81.8% ~ 91.1%. 方法检出限为 0.30 ~ 0.80 ng/L, 定量限为 1.00 ~ 2.68 ng/L.

b) 北京市城市河流地表水体中, 5 种精神活性物质均有检出, 质量浓度在 1.00 ~ 99.51 ng/L 之间. EPH 的检出率为 100%, METH 和 KET 的检出率分别为 85.29% 和 73.53%.

c) 风险熵值法评估的北京水体中精神活性物质的风险较小( RQ < 0.10), 然而它们对水生态系统潜在的危害不容忽视.

#### 参考文献( References):

[ 1 ] PAL R, MEGHARAJ M, KIRKBRIDE K P, et al. Illicit drugs and the environment: a review [J]. Science of the Total Environment, 2013, 463: 1079-1092.  
 [ 2 ] ZUCCATO E, CASTIGLIONI S. Illicit drugs in the environment [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 2009, 367: 3965-3978.

- [3] ZUCCATO E ,CASTIGLIONI S ,BAGNATI R *et al.* Illicit drugs ,a novel group of environmental contaminants [J]. *Water Research* , 2008 ,42(4) :961-968.
- [4] BURNS L. World drug report 2013 By United Nations Office on Drugs and Crime New York: United Nations ,2013 ISBN: 978-92-4-056168-6 ,151 pp. Grey literature [J]. *Drug and Alcohol Review* , 2014 ,33(2) :216-216.
- [5] 中国禁毒委员会. 2014 年中国毒品形势报告 [R]. 北京: 中国禁毒委员会 2015.
- [6] LILIUS H ,ISOMAA B ,HOLMSTROM T. A comparison of the toxicity of 50 reference chemicals to freshly isolated rainbow trout hepatocytes and *Daphnia magna* [J]. *Aquatic Toxicology* ,1994 ,30(1) :47-60.
- [7] DARLAND T ,DOWLING J E. Behavioral screening for cocaine sensitivity in mutagenized zebrafish [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2001 ,98(20) :11691-11696.
- [8] BINELLI A ,PEDRIALI A ,RIVA C ,*et al.* Illicit drugs as new environmental pollutants: cyto-genotoxic effects of cocaine on the biological model *Dreissena polymorpha* [J]. *Chemosphere* 2012 ,86(9) :906-911.
- [9] GAGNE F ,BLAISE C ,FOURNIER M ,*et al.* Effects of selected pharmaceutical products on phagocytic activity in *Elliptio complanata* mussels [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology* 2006 ,143(2) :179-186.
- [10] VAN NUIJS A L N ,TARCOMNICU I ,BERVOETS L ,*et al.* Analysis of drugs of abuse in wastewater by hydrophilic interaction liquid chromatography: tandem mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2009 ,395(3) :819-828.
- [11] VAZQUE-ROIG P ,ANDREU V ,BLASCO C ,*et al.* SPE and LC-MS/MS determination of 14 illicit drugs in surface waters from the Natural Park of L'Albufera (València ,Spain) [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2010 ,397(7) :2851-2864.
- [12] GHEORGHE A ,VAN NUIJS A ,PECCEU B ,*et al.* Analysis of cocaine and its principal metabolites in waste and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography: ion trap tandem mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2008 ,391(4) :1309-1319.
- [13] HUERTA-FONTELA M ,GALCERAN M T ,MARTIN-ALONSO J ,*et al.* Occurrence of psychoactive stimulatory drugs in wastewaters in north-eastern Spain [J]. *Science of the Total Environment* , 2008 ,397(1) :31-40.
- [14] KASPRZYK-HORDERN B ,DINSDALE R M ,GUWY A J. The occurrence of pharmaceuticals ,personal care products ,endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales ,UK [J]. *Water Research* 2008 ,42(13) :3498-3518.
- [15] KASPRZYK-HORDERN B ,DINSDALE R M ,GUWY A J. Multiresidue methods for the analysis of pharmaceuticals ,personal care products and illicit drugs in surface water and wastewater by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography: electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2008 ,391(4) :1293-1308.
- [16] TERNES T A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers [J]. *Water Research* ,1998 ,32(11) :3245-3260.
- [17] DU Peng ,LI Kaiyang ,LI Jing ,*et al.* Methamphetamine and ketamine use in major Chinese cities ,a nationwide reconnaissance through sewage-based epidemiology [J]. *Water Research* 2015 ,84: 76-84.
- [18] LI Jing ,HOU Linlin ,DU Peng ,*et al.* Estimation of amphetamine and methamphetamine uses in Beijing through sewage-based analysis [J]. *Science of the Total Environment* ,2014 ,490: 724-732.
- [19] KHAN U ,VAN NUIJS A L N ,LI Jing ,*et al.* Application of a sewage-based approach to assess the use of ten illicit drugs in four Chinese megacities [J]. *Science of the Total Environment* ,2014 ,487: 710-721.
- [20] 陈波. 新型样品前处理技术在环境有机污染物分析检测中的应用研究 [D]. 重庆: 西南大学 2012.
- [21] HOGENBOOM A C ,VAN LEERDAM J A ,DE VOOGT P. Accurate mass screening and identification of emerging contaminants in environmental samples by liquid chromatography-hybrid linear ion trap Orbitrap mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A* 2009 ,1216(3) :510-519.
- [22] 荆红卫 张志刚 郭婧. 北京北运河水系水质污染特征及污染源分析 [J]. *中国环境科学* 2013 ,33(2) :319-327.
- JING Hongwei ,ZHANG Zhigang ,GUO Jing. Water pollution characteristics and pollution sources of Bei Canal river system in Beijing [J]. *China Environmental Science* 2013 ,33(2) :319-327.
- [23] BAKER D R ,KASPRZYK-HORDERN B. Multi-residue analysis of drugs of abuse in wastewater and surface water by solid-phase extraction and liquid chromatography-positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A* 2011 ,1218: 1620-1631.
- [24] 苏仲毅. 环境水样中 24 种抗生素残留的同时分析方法及其应用研究 [J]. 厦门: 厦门大学 2008.
- [25] CHIAIA A C ,BANTA-GREEN C ,FIELD J. Eliminating solid phase extraction with large-volume injection LC/MS/MS: analysis of illicit and legal drugs and human urine indicators in US wastewaters [J]. *Science of the Total Environment* 2008 ,42: 8841-8848.
- [26] 张琳 张福成 ,王朝虹 ,等. 固相萃取-超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法同时检测尿样中的麻黄碱和 N-甲基麻黄碱 [J]. *色谱* 2013 ,31(9) :898-902.
- ZHANG Lin ,ZHANG Fucheng ,WANG Zhaohong ,*et al.* Simultaneous determination of ephedrine and N-methylephedrine in urine by solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography* 2013 ,31(9) :898-902.
- [27] 钱振华 徐鹏 ,高利生. GC-MS 检验氯胺酮制毒原料羟亚胺 1 例 [J]. *刑事技术* 2011 (1) :65-66.
- [28] HUERTA-FONTELA M ,GALCERAN M T ,VENTURA F. Stimulatory drugs of abuse in surface waters and their removal in a conventional drinking water treatment plant [J]. *Science of the Total Environment* 2008 ,42: 6809-6816.



- [29] LIN A Y C , WANG Xiaohuan , LIN Chengfang. Impact of wastewaters and hospital effluents on the occurrence of controlled substances in surface waters [J]. *Chemosphere* 2010 81( 5) : 562–570.
- [30] BUENO M J M , UCLES S , HERNANDO M D *et al.* Development of a solvent-free method for the simultaneous identification/quantification of drugs of abuse and their metabolites in environmental water by LC-MS/MS [J]. *Talanta* 2011 85( 1) : 157–166.
- [31] BIJLSMA L , EMKE E , HERNANDEZ F *et al.* Investigation of drugs of abuse and relevant metabolites in Dutch sewage water by liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry [J]. *Chemosphere* 2012 89( 11) : 1399–1406.
- [32] NUIJS A L N , GHEORGHE A , JORENS P G *et al.* Optimization , validation and the application of liquid chromatography tandem mass spectrometry for the analysis of new drugs of abuse in wastewater [J]. *Drug Testing and Analysis* ,2014 ,6( 7/8) : 861–867.
- [33] HERNANDO M D , MEZCUA M , FERNANDEZ-ALBA A R *et al.* Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents , surface waters and sediments [J]. *Talanta* , 2006 69( 2) : 334–342.
- [34] LILIUS H , ISOMAA B , HOLMSTROM T. A comparison of the toxicity of 50 reference chemicals to freshly isolated rainbow trout hepatocytes and *Daphnia magna* [J]. *Aquatic Toxicology* ,1994 30( 1) : 47–60.
- [35] SANDERSON H , JOHNSON D J , REITSMA T *et al.* Ranking and prioritization of environmental risks of pharmaceuticals in surface waters [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 2004 39( 2) : 158–183.

(责任编辑: 郑朔方)