

DOI:10.7524/AJE.1673-5897.20191027001

邓洋慧, 郭昌胜, 殷行行, 等. 太湖入湖河流中精神活性物质污染特征与生态风险[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(1): 119-130

Deng Y H, Guo C S, Yin X X, et al. Pollution characteristics and ecological risks of psychoactive substances in rivers entering Taihu Lake [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(1): 119-130 (in Chinese)

太湖入湖河流中精神活性物质污染特征与生态风险

邓洋慧^{1,2}, 郭昌胜^{2,3}, 殷行行^{2,3}, 裴莹莹^{2,3}, 陈力可^{2,3}, 金小伟⁴, 吴代赦^{1,#},
徐建^{2,3,*}

1. 南昌大学资源环境与化工学院, 鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 南昌 330031

2. 中国环境科学研究院, 环境健康风险评估与研究中心, 北京 100012

3. 中国环境科学研究院, 国家环境保护化学品生态效应与风险评估重点实验室, 北京 100012

4. 中国环境监测总站, 北京 100012

收稿日期: 2019-10-27

录用日期: 2019-11-29

摘要: 精神活性物质是一类摄入人体后对中枢神经系统具有强烈兴奋或抑制作用的新型污染物, 其在水环境中的存在可能对水生生物、水生态系统甚至人体健康产生潜在的危害。为评价太湖中精神活性物质的污染水平和生态风险, 利用超高效液相色谱-质谱联用法检测了太湖 19 条入湖河流中 13 种典型精神活性物质的质量浓度和空间分布规律。结果表明, 在太湖 19 条入湖河流中除苯甲酰牙子碱(BE)和去甲氯胺酮(NK)外, 其余 11 种目标物均有检出, 质量浓度范围为 n.d. ~ 43.2 ng·L⁻¹。其中麻黄碱(EPH)的检出率和中间浓度最高, 分别为 100% 和 11.0 ng·L⁻¹; 其次为甲基苯丙胺(METH), 检出频率为 58%, 浓度中值为 1.0 ng·L⁻¹; 苯丙胺(AMP)在东部湖区均未检出。大部分精神活性物质浓度水平较高的河流分布在竺山湾和西太湖, 而海洛因(HR)的高值区主要在南太湖。运用风险熵方法对其进行风险评估, 结果显示, 太湖流域地表水中检出的 13 种精神活性物质的风险熵值均 < 0.1, 生态风险较低, 但其对水生生态系统的长期和综合风险值得关注。

关键词: 精神活性物质; 太湖; 生态风险; 入湖河流; 空间分布

文章编号: 1673-5897(2020)1-119-12

中图分类号: X171.5

文献标识码: A

Pollution Characteristics and Ecological Risks of Psychoactive Substances in Rivers Entering Taihu Lake

Deng Yanghui^{1,2}, Guo Changsheng^{2,3}, Yin Xingxing^{2,3}, Pei Yingying^{2,3}, Chen Like^{2,3}, Jin Xiaowei⁴,
Wu Daishe^{1,#}, Xu Jian^{2,3,*}

1. Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization, Ministry of Education, School of Resources Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China

2. Center for Environmental Health Risk Assessment and Research, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

3. State Environmental Protection Key Laboratory of Ecological Effect and Risk Assessment of Chemicals, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

4. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07302001, 2017ZX07301005); 国家自然科学基金资助项目(41673120)

作者简介: 邓洋慧(1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境污染化学, E-mail: 1306535971@qq.com

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: xujian@craes.org.cn

共同通讯作者 (Co-corresponding author), E-mail: dswu@ncu.edu.cn

Received 27 October 2019 accepted 29 November 2019

Abstract: Psychoactive substance is a new class of pollutants which has strong excitatory or inhibitory effect on central nervous system after ingestion, and their occurrence in the water environment may cause potential harm to aquatic organisms, aquatic ecosystems and even human health. In order to evaluate the pollution level and ecological risk of psychoactive substances in Taihu Lake, the concentrations and spatial distribution of 13 typical psychoactive substances in 19 rivers entering the lake were determined by ultra-high performance liquid chromatography-mass spectrometry. Results showed that except for benzoylecgonine (BE) and norketamine (NK), the other 11 target compounds were ubiquitously detected in the 19 rivers, with the concentrations ranging from below detection limit to $43.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. Ephedrine (EPH) has the highest detection frequency (100%) and median concentration ($11.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), followed by methamphetamine (METH), with the detection frequency of 58% and median concentration of $1.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. Amphetamine (AMP) was not detected in the East Taihu Lake. Most drugs were detected in the rivers flowing into Zhushan Bay and West Taihu Lake, while the high levels of heroin (HR) was mainly observed in South Taihu Lake. Risks of the 13 psychoactive substances were assessed with the risk quotient (RQ) method, and results showed that the RQ values of the target compounds in the river water were less than 0.10, indicating their low ecological risks. However, their long-term and comprehensive risks to aquatic ecosystems deserved attention.

Keywords: psychoactive substances; Taihu Lake; ecological risks; rivers entering the lake; spatial distribution

精神活性物质是一类新型污染物,其被指定为国际药物管制条约禁止的非医疗用途的药物,可对用户造成不可接受的上瘾风险,给生态环境和人体健康带来潜在危害^[1]。精神活性物质被吸食或注射后不能被人体完全代谢,通常会以母体化合物或代谢物或结合物的形式经尿液和粪便排泄至体外,经下水道进入污水处理厂^[2]。目前的污水处理工艺很难完全将其去除^[3-6],部分未被去除的精神活性物质和代谢产物通过污水进入地表水体。在没有污水处理设施的地区,这些药物则直接排入地表水。在欧洲、拉丁美洲的国家以及日本的研究中发现,较高浓度的精神活性物质会随水流进入地下含水层,甚至污染饮用水。

《2018年世界毒品报告》指出,全球有超过2.75亿居民吸毒,每年毒品滥用量高达数千吨。美国、意大利、英国和西班牙等国家是最早开展精神活性物质检测的地区。地表水中目前最常检测到的精神活性物质包括甲基苯丙胺(METH)、苯丙胺(AMP)、摇头丸(MDMA)、氯胺酮(KET)、可卡因(COC)、美沙酮(MET)、海洛因(HR)和麻黄碱(EPH)等^[2,5,7-12]。Bartelt-Hunt等^[13]报道了美国内布拉斯加州受污水处理厂排水的影响,密苏里河中出現 METH 的浓度高达 $350.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Baker 和 Kasprzyk-Hordern^[14]在英国的一条接纳污水处理厂出水的河流中,检出了 AMP、KET 及 EPH 等,浓度在几个 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 到几十 ng

$\cdot \text{L}^{-1}$ 之间。Mendoza 等^[15]在西班牙马德里的地表水中检出了较高浓度的 EPH ($30.6 \sim 1\,020.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)。van Nuijs 等^[16]在比利时的 Zenne 河及其支流中发现较高浓度的 COC ($60.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 和苯甲酰牙子碱(BE) ($222.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[8]。《2018年中国毒品形势报告》指出,中国约有240.4万人吸毒,其中吸食 METH 人数占56.1%。近年来,我国的精神活性物质使用量迅速增加。在过去5年中,注册吸毒人数增加了一倍多^[1],非法药物缉获量(特别是 METH)显著增加。最近的研究表明,我国废水中 METH 的负荷仅低于挪威、捷克、澳大利亚和一些美国城市,但高于大多数其他国家,如西班牙、意大利和比利时等^[17-18]。我国华南地区地表水中 KET 负荷低于中国台湾地区,但远高于中国以外的其他国家。Lin 等^[19]在中国台北高雄-屏東地区的地表水中检测出 KET 的浓度高达 $420.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, Jiang 等^[20]在中国台湾西南部沿岸的海水中检测出 KET 浓度在 $\text{n.d.} \sim 23.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。

太湖位于长江三角洲的核心部位,是中国第三大淡水湖泊,水域面积达 $2\,338 \text{ km}^2$,平均水深 1.89 m ,横跨江、浙两省,北濒无锡,南临湖州,西近宜兴,东依苏州。太湖河口众多,主要的进出河流有50余条。太湖流域为独特的平原河网,人口集中,工农业发展迅速,属于中国社会经济较发达地区。太湖作为沿岸地区主要的受纳水体,沿湖的工业、农业和生活污水直接排入太湖,河流流速较慢,严重影响了太

湖的生态环境。有研究报道,太湖流域的污水处理厂中检出有精神活性物质的污染^[21],但目前对精神活性物质在该地区地表水的污染还未见报道。本研究选择 19 条入湖河流为研究对象,使用超高效液相色谱-质谱联用(UPLC-MS/MS)分析了 13 种精神活性物质及代谢物在河流中的污染分布特征。采用主成分分析和皮尔逊相关系数分析目标药物及采样点间存在的相关性,并利用风险熵值法评估精神活性物质的生态风险。研究结果可为精神活性物质在太湖流域地表水中的来源、环境行为和生态风险评价提供科学依据。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 试剂与仪器

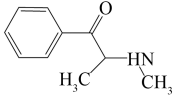
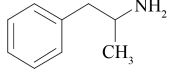
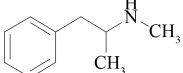
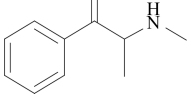
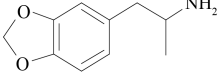
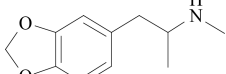
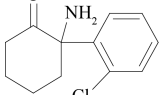
EPH、AMP、METH、甲卡西酮(MC)、3,4-亚甲二

氧基苯丙胺(MDA)、MDMA、去甲氯胺酮(NK)、KET、苯甲酰牙子碱(BE)、COC、MET、HR 和可待因(COD)(纯度均为 99%)(理化性质如表 1 所示)与甲基苯丙胺-氘 8(METH-d₈)购自 Cerilliant 公司(Round Rock, TX, 美国)。浓盐酸(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司(北京),色谱纯甲醇、乙腈购自 Fisher 公司(Poole, 英国),氨水(30%)与甲酸(FA)(99%)购自 Sigma-Aldrich 公司,实验用超纯水由 Milli-Q (Millipore, MA, 美国)系统制备。固相萃取柱 Oasis MCX(60 mg, 3 cc)购自 Waters 公司(Milford, MA, 美国),玻璃纤维滤膜(GF/FTM filters, 直径 47 mm, 孔径 0.45 μm)购自 Whatman 公司(Meitesi, 英国)。

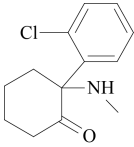
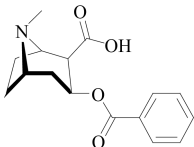
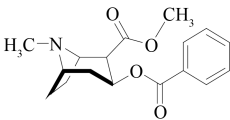
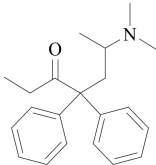
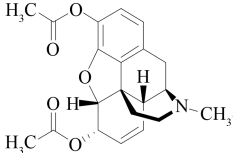
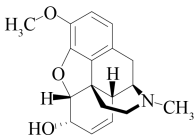
1.2 样品采集

实验样品于 2019 年 1 月在太湖主要入湖河流采集。在网格布点的基础上考虑水利部太湖流域管

表 1 精神活性物质的理化性质
Table 1 Physicochemical properties of psychoactive substances

目标物 Target	结构 Structure	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	CAS 号 CAS number	p <i>K</i> _a
麻黄碱(EPH) Ephedrine (EPH)		C ₁₀ H ₁₅ NO	165	299-42-3	10.3
苯丙胺(AMP) Amphetamine (AMP)		C ₉ H ₁₃ N	135	300-62-9	10.1
甲基苯丙胺 (METH) Methamphetamine (METH)		C ₁₀ H ₁₅ N	149	4846-07-5	9.9
甲卡西酮(MC) Mecaxone (MC)		C ₁₀ H ₁₃ NO	163	5650-44-2	8.0
3,4-亚甲二氧基苯丙胺(MDA) 3,4-Methylenedioxyamphetamine (MDA)		C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	179	4764-17-4	9.67
摇头丸(MDMA) Ecstasy (MDMA)		C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	193	42542-1-9	9.9
去甲氯胺酮(NK) Norketamine (NK)		C ₁₂ H ₁₄ ClNO	223	35211-10-0	NA

续表1

目标物 Target	结构 Structure	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	CAS 号 CAS number	p <i>K</i> _a
氯胺酮(KET) Ketamine (KET)		C ₁₃ H ₁₆ ClNO	238	6740-88-1	7.5
苯甲酰牙子碱(BE) Benzoylodonine (BE)		C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	289	519-09-5	10.1
可卡因(COC) Cocaine (COC)		C ₁₇ H ₂₁ NO ₄	303	50-36-2	8.61
美沙酮(MET) Methadone (MET)		C ₂₁ H ₂₇ NO	309	76-99-3	8.94
海洛因(HR) Heroin (HR)		C ₂₁ H ₂₃ NO ₅	369	561-27-3	7.95
可待因(COD) Codeine (COD)		C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	299	76-57-3	8.21

注:NA 表示无数据。
Note: NA indicates no data.

理局划定的 7 个主要湖区、主要进出湖河流的河口位置以及湖区和河流的污染状况(水利部太湖流域管理局,2014),共选择 19 个入湖和出湖河流的河口附近,每个采样点取水样 500 mL,置于提前用甲醇和 Milli-Q 水洗净并烘干的棕色玻璃瓶中。采样结束后立即运回实验室于 4 ℃ 冷藏。全部样品在 48 h 内处理完毕。

1.3 样品分析

1.3.1 样品前处理

取 500 mL 地表水样经 0.45 μm 玻璃纤维滤膜

过滤,浓盐酸调节 pH 至 3,加入 5 ng 的 METH-d₈。水样以 1 mL·min⁻¹的流速过 Oasis MCX 萃取柱(经 5 mL 甲醇和 6 mL 超纯水活化平衡)富集。富集后,用 6 mL 超纯水淋洗 MCX 柱,抽干多余水分。萃取柱用 6 mL 含 5% 氨水的甲醇进行洗脱;收集洗脱液至 10 mL 离心管中,在 40 ℃ 水浴中弱氮气流吹至近干,用 1 mL 水/乙腈混合溶液(V(水): V(乙腈)=9:1)重构样品,经 0.22 μm 尼龙膜过滤,待测。

1.3.2 样品测定

液相色谱柱为 ACQUITY UPLC® BEH C18 (1.7

μm , 50 mm $\times$ 2.1 mm, Waters, MA, USA), 进样量为 5 μL , 流动相由 1‰ FA 水溶液(A)和乙腈(B)组成。洗脱梯度为: 0 ~ 0.5 min, 98% A; 0.5 ~ 4.5 min, 50% A; 4.5 ~ 4.6 min, 2% A; 4.6 ~ 6.0 min, 2% A; 6.0 ~ 6.2 min, 98% A; 6.2 ~ 7.5 min, 98% A。流动相流速为 0.45 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温为 40 $^{\circ}\text{C}$ 。

目标物定量分析使用 Xevo T-QS micro 三重四级杆串联质谱仪(Waters, MA, USA), 采用多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)与电喷雾正离子源(ESI+)模式。氮气作为脱溶剂和雾化气体, 毛细管电压为 0.5 kV, 离子源和脱溶温度分别为 150 $^{\circ}\text{C}$ 和 400 $^{\circ}\text{C}$ 。目标物质谱参数如表 2 所示。

1.3.3 方法验证与质量控制

采用内标法定量, 线性范围为 0.01 ~ 10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $R^2 > 0.99$ 。分别以 Milli-Q 水、自来水和地表水为基质进行加标回收率实验, 加标水平为 20 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ($n = 5$), 对应回收率为 78.5% ~ 114.4%、76.0% ~ 105.0% 和 73.8% ~ 103.6%, 相对标准偏差均低于 10%, 重现性良好。检测限(LOD)为信噪比 3:1, 定量

限(LOQ)为信噪比 10:1, 目标物在地表水中的 LOD 在 0.2 ~ 0.8 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 间, LOQ 在 0.6 ~ 2.6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 间。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 入湖河流中精神活性物质的浓度

除 NK 和 BE 外, 11 种精神活性物质在太湖流域 19 条入湖河流中均有不同程度的检出, 检出浓度和频率如表 3 所示。除 MC 的检出率相对较低 (15.8%) 外, 其他精神活性物质的检出频率在 52.6% (HR 和 COD) ~ 100.0% (EPH)。其中 EPH 的检出频率和检出浓度最高, 范围为 0.5 ~ 43.2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。EPH 是感冒药中的常见成分, 高的检出浓度与感冒药的大量使用有关。图 1 给出了国内外其他湖泊中 5 种精神活性物质 (EPH、AMP、METH、MET 和 KET) 的含量。北京市 EPH 的检出浓度 (n.d. ~ 50.8 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[22] 与太湖流域中 EPH 的浓度范围大体一致。与国外已有研究相比, 太湖流域地表水中 EPH 的污染浓度水平远低于西班牙马德里 (30.6 ~ 1 020.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[23], 但稍高于英国马斯登 Calder 河 (n.d. ~ 16.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[14]。

表 2 目标物离子对及相应质谱参数
Table 2 Analyte ions and mass spectrometry parameters

目标物 Target	保留时间 /min Retention time /min	母离子 /($\text{m}\cdot\text{z}^{-1}$) Parent ion /($\text{m}\cdot\text{z}^{-1}$)	去簇电压 /V Cluster voltage /V	定量离子 Quantitative ion		定性离子 Qualitative ion	
				碰撞电压 /V Collision voltage /V	子离子 /($\text{m}\cdot\text{z}^{-1}$) Violet ion /($\text{m}\cdot\text{z}^{-1}$)	碰撞电压 /V Collision voltage /V	子离子 /($\text{m}\cdot\text{z}^{-1}$) Violet ion /($\text{m}\cdot\text{z}^{-1}$)
EPH	1.3	166.0	35	20	133.2	3	148
AMP	1.8	136.1	14	14	91.0	9	119.1
METH	2.0	150.1	22	16	91.0	10	119.1
MC	1.6	164.1	20	18	131.0	22	105.0
MDA	1.9	180.0	22	20	105.0	16	135.4
MDMA	2.0	194.1	22	12	163.0	24	105.0
NK	2.2	224.0	28	24	125.0	50	89.2
KET	2.3	232.0	16	24	125.0	16	179.0
BE	2.3	290.0	20	20	168.1	28	105.0
COC	2.7	304.1	6	18	182.1	28	82.1
MET	3.9	310.1	4	24	105.0	48	77.1
HR	2.6	370.0	34	48	165.1	26	268.1
COD	1.7	300.0	28	26	215.1	35	165.1
METH-d ₈	1.9	158.1	16	22	93.1	12	124.0

注: METH-d₈ 表示甲基苯丙胺-氘 8。

Note: METH-d₈ stands for methamphetamine-d₈.

METH 的检出率为 58%,污染浓度水平在 n.d. ~36.0 ng·L⁻¹之间。低于滇池中浓度(95.9 ng·L⁻¹),比其他湖泊中 METH 的浓度水平(n.d. ~3.5 ng·L⁻¹)高,而稍低于我国 4 条主要河流(黄河、珠江、松花江和长江)中 METH 的浓度(0.1 ~58.2)±18.6 ng·L⁻¹[9]。而在渤海和北黄海区域的 36 条主要河流采样调查发现^[11],METH 的检出频率高达 92.0%,浓度在 0.1 ~42.0 ng·L⁻¹之间,与太湖流域检测出浓度相当。前期研究表明,我国地表水中 METH 的浓度水平普遍高于西班牙(n.d. ~5.0 ng·L⁻¹)^[19,23-25]、英国(n.d. ~0.3 ng·L⁻¹)和瑞士(<LOQ)^[9,25-27]等国家,这与这些国家的整体 METH 滥用程度远低于中国的事实相符。但是远低于中国台湾地区(n.d. ~917.0 ng·L⁻¹)^[11,28]。

AMP 的检出频率(84.2%)相对于 METH 更高,但浓度水平(n.d. ~1.9 ng·L⁻¹)远低于 METH。AMP 的主要来源是 METH 的代谢产物和治疗帕金森病的处方药(司来吉兰)^[29]。有研究表明,AMP 作为 METH 的代谢产物,在人体中的代谢转换率为 4.0% ~7.0% 间^[30],由此推断,当 AMP 的浓度与 METH 的浓度比在 0.04 ~0.1 时,AMP 的主要来源是 METH 的转化代谢。在本研究中 AMP 和 METH 的比值>0.1,说明太湖流域中 AMP 更可能是来源于处

方药司来吉兰的使用。太湖流域中 AMP 的检出浓度基本与北京市地表水一致,但稍高于环渤海入海的 36 条河流(n.d. ~0.8 ng·L⁻¹),低于鸭绿江(32.0 ng·L⁻¹)中的检出浓度^[11]。与国外研究相比,AMP 浓度明显低于西班牙马德里(309.0 ng·L⁻¹),稍高于意大利(n.d. ~0.7 ng·L⁻¹),与英国、瑞典等国家相当^[31]。

KET 检出率相对较高(94.7%),浓度水平在 n.d. ~4.3 ng·L⁻¹。太湖流域入湖河流中 KET 的浓度水平与全国 49 个主要湖泊相比,较滇池(12.6 ng·L⁻¹)低,和东湖(4.1 ng·L⁻¹)、岱海(4.0 ng·L⁻¹)和洪湖(3.8 ng·L⁻¹)相差不大,比洱海(<LOD)、巢湖(0.2 ng·L⁻¹)、西湖(0.4 ng·L⁻¹)、洞庭湖(0.6 ng·L⁻¹)和玄武湖(0.9 ng·L⁻¹)^[11]等湖泊高,比中国台湾地区高雄市的一条河流(<LOD ~2.0 ng·L⁻¹)高。远低于英国一条河中 KET(21.3 ng·L⁻¹)检出浓度,较西班牙一条处于自来水厂进水口处的河流(<LOD)高^[32]。

2.2 精神活性物质在入湖河流中分布特征

由图 2 可知,西太湖和竺山湾的精神活性物质有较高的检出浓度。根据调研数据显示,西太湖和竺山湾为太湖的河流输入区域,位于湖州、宜兴和常州等经济发达城市,生活污水排放量较大。精神活

表 3 精神活性物质的检测限 (LOD)、定量限 (LOQ)、回收率、检出率以及入湖河流中浓度

Table 3 Detection limits (LOD), quantitative limits (LOQ), recovery rates, detection rates and concentrations of psychoactive substances in rivers

化合物 Target	LOD/(ng·L ⁻¹)	LOQ/(ng·L ⁻¹)	回收率/% Recovery rates/%	检出率/% Detection rates/%	浓度/(ng·L ⁻¹) Concentrations/(ng·L ⁻¹)		
					最小 Min	最大 Max	中值 Median
AMP	0.01	0.015	90.7	84.2	n.d.	1.9	1.4
METH	0.005	0.01	95.4	57.9	n.d.	36.0	1.0
MC	0.01	0.02	98.9	15.8	n.d.	0.3	0.2
MDA	0.02	0.025	101.5	84.2	n.d.	14.5	1.1
MDMA	0.005	0.01	97.8	78.9	n.d.	0.4	0.3
NK	0.01	0.02	85.9	—	n.d.	n.d.	n.d.
KET	0.02	0.05	105.2	94.7	n.d.	4.3	1.3
BE	0.005	0.01	87.6	—	n.d.	n.d.	n.d.
COC	0.01	0.05	90.0	84.2	n.d.	1.1	1.1
MET	0.025	0.02	88.4	94.7	n.d.	0.7	0.6
HR	0.01	0.02	85.5	52.6	n.d.	4.9	4.6
COD	0.02	0.05	98.9	52.6	n.d.	2.2	1.9
EPH	0.015	0.01	110.0	100.0	0.47	43.2	9.1

注:n.d.表示未检测到。
Note: n.d. indicates no detection.

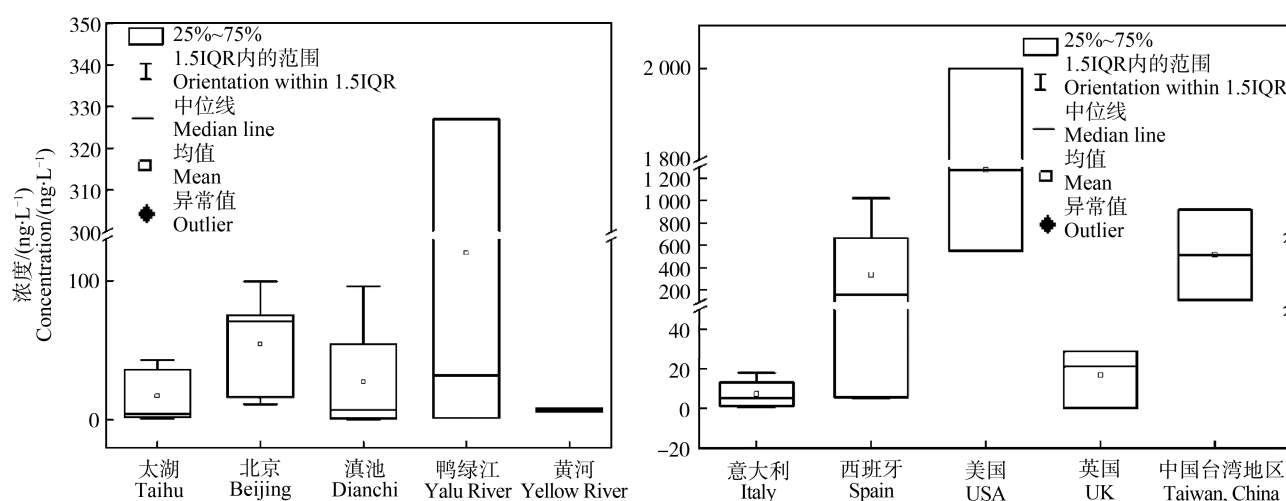


图 1 国内外地表水中 EPH、AMP、METH、MET 和 KET 的浓度

Fig. 1 Concentrations of EPH, AMP, METH, MET and KET in surface water from different regions

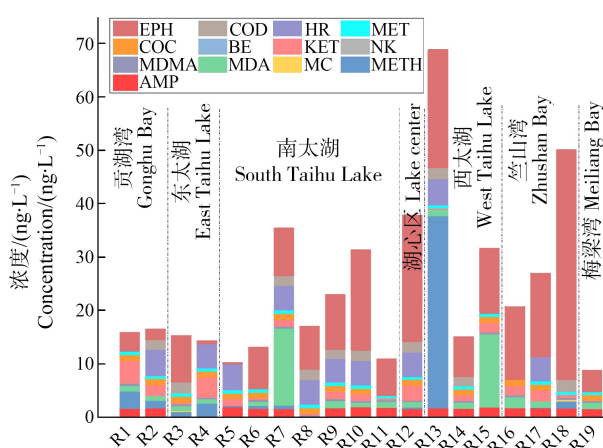


图 2 入湖河流中 13 种精神活性物质浓度

Fig. 2 Concentrations of 13 psychoactive substances in inflowing rivers of Taihu Lake

性物质的污染水平较高的河流主要是望虞河、太滬运河、乌溪港和西苕溪等。图 3(a)显示, EPH 浓度最高的采样点为 R18($43.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 该点位于常州市武进区内的太滬运河, 河流附近的村镇没有污水收集设施, 日常产生的生活污水一般直接或间接排入附近河流中^[33]。结合图 3(a)和图 3(b), EPH 和 METH 均在 R13 采样点检测出较高浓度。AMP 基本在所有的采样点均有检出。上文提到, 太湖流域中检测出的 AMP 基本来源于帕金森药物(司来吉兰)的使用。据调查显示, 我国 65 岁以上老年人帕金森病的发病率为 1.7%^[34], 江苏省 65 岁以上人口占总人口的 14.5%, 由此推算, 江苏省的帕金森病患者已超 20 万, 此类药物可能被大量使用。

2.3 精神活性物质来源分析

采用 SPSS 主成分分析(PCA), 分析太湖流域地表水中精神活性物质的同类来源。进行 PCA 以获得分数图和因子载荷, 经变量最大旋转后, 提取出特征值>1 的因子有 5 个, 分别占总方差的 24.5%、19.0%、14.5%、10.4% 和 8.5%。主成分分析如图 4 所示, MDMA、COD、AMP、METH 和 EPH 对主成分 1 的负荷相对较高, 说明这些药物与人类的高消费和滥用有关, 而 HR、KET 和 COC 对主成分 2 负荷相对较高, 可能是因为这 3 种药物常被用做医院的麻醉剂^[35]。北太湖流域的采样点 R1、R14、R15、R16 和 R19 对主成分 2 有较高的负荷, R18 和 R3 对主成分 1 有较高的负荷(图 5), 这表明, 医院污水和污水处理厂的排放可能是北太湖流域地表水中精神活性物质的 2 个主要来源。而位于南太湖、东太湖和西太湖的采样点(R4、R5、R6、R7、R8、R9 和 R10)都对主成分 2 有较高的负荷, 说明南太湖、东太湖和西太湖流域河流的精神活性物质受污水处理厂出水的影响较大。

地表水中精神活性物质的相关分析如表 4 所示。COC 和 METH 及 EPH 都存在较大的相关性($\geq 54.2\%$), 三者都属于兴奋类药物, 常被用作中枢神经兴奋剂。而 MDMA 和 HR 同样也有较强相关性(56.4%), 两者均是目前娱乐场所中吸食较多的精神活性物质。COD 和 EPH 也存在相对较高的相关性(47.6%), 磷酸可待因和盐酸麻黄碱是都止咳药(复方可待因口服溶液)的主要成分。除了医院污水和污水处理厂废水水外, 在地表中还发现了这些药

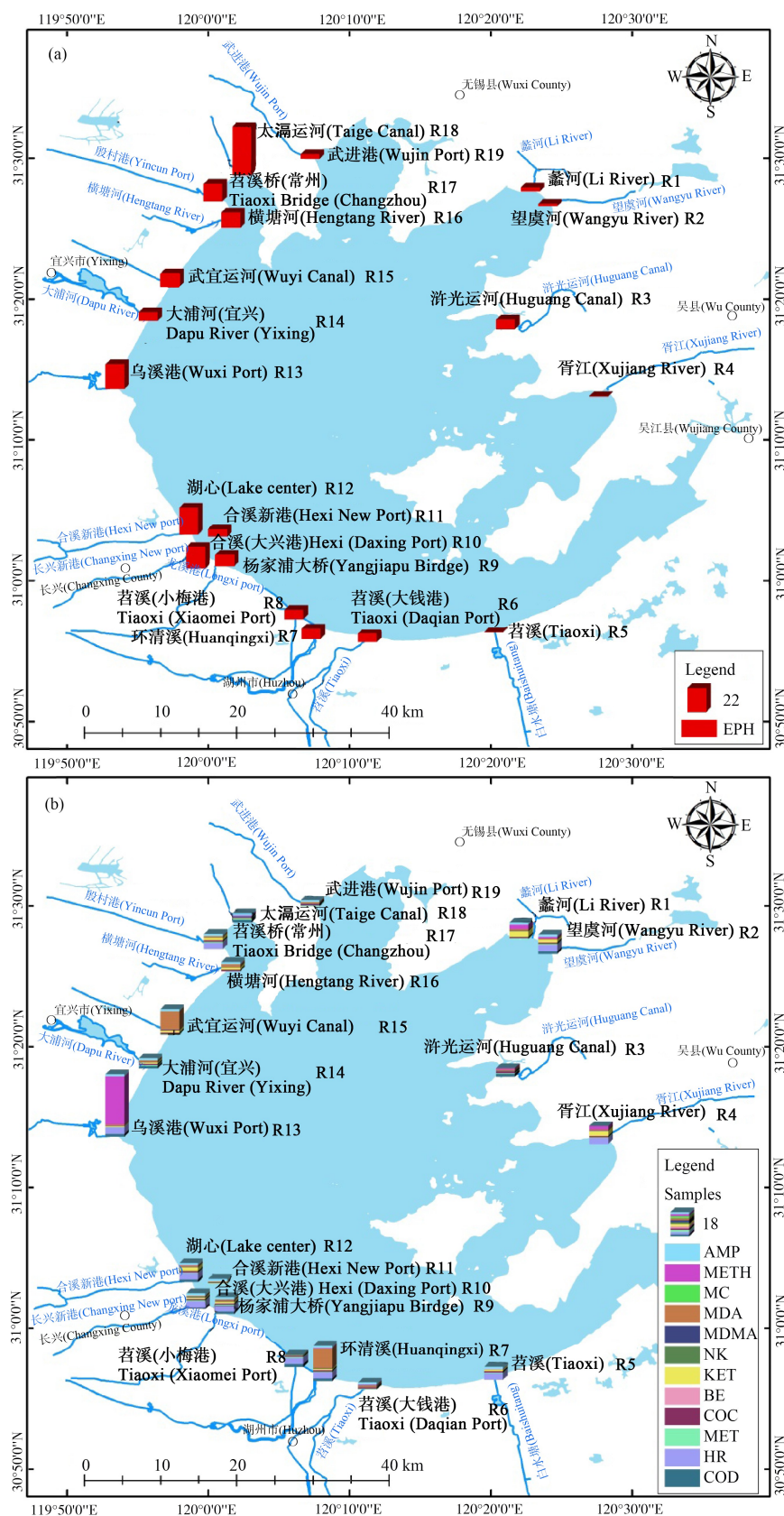


图3 精神活性物质在太湖19条入湖河流中的浓度水平

Fig. 3 Concentration levels of psychoactive substances in 19 inflowing rivers of Taihu Lake

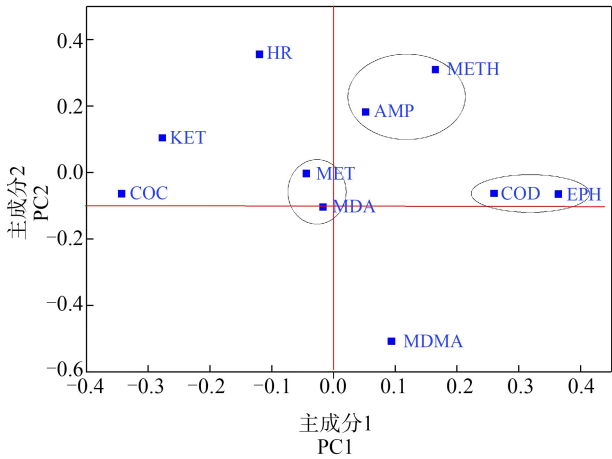


图 4 地表水中滥用药物的主要成分 (PC)
Fig. 4 Principal component (PC) plot of abused drugs in surface water

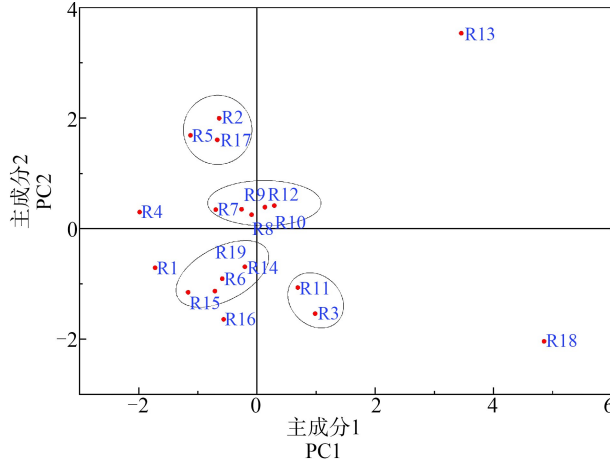


图 5 地表水中采样点的主成分
Fig. 5 Principal component plot of sampling sites in surface water

表 4 入湖河流中精神活性物质的相关性
Table 4 Relevance of psychoactive drugs in rivers entering lakes

	AMP	METH	MDA	MDMA	KET	COC	HR	MET	COD	EPH
AMP	1									
METH	0.058	1								
MDA	0.182	-0.077	1							
MDMA	-0.243	-0.444	0.162	1						
KET	-0.045	-0.155	0.056	0.020	1					
COC	-0.195	-0.542*	0.161	0.102	0.385	1				
HR	-0.089	0.246	-0.039	-0.564*	0.194	0.151	1			
MET	-0.192	-0.018	0.107	-0.094	0.023	0.092	0.237	1		
COD	-0.184	0.234	-0.061	-0.003	-0.268	-0.179	0.344	0.193	1	
EPH	0.232	0.237	-0.046	0.052	-0.197	-0.551*	-0.049	-0.128	0.476*	1

注: * 在 0.05 级别(双尾), 相关性显著。
Note: * is a significant correlation at the 0.05 level.

物的一些其他来源,例如吸毒者在被抓捕过程中故意倾倒的精神活性物质^[9]。

2.4 生态风险评估

基于生态风险特征比或风险熵(risk quotient, RQ)对本研究的精神活性物质进行风险评估^[36]。RQ≥1.0 为高风险,0.10≤RQ<1.0 为中等风险,0.01≤RQ<0.1 为低风险。

$$RQ = MEC/PNEC$$

$$PNEC = EC_{50}/AF$$

式中:MEC 为物质在环境中的质量浓度(mg·L⁻¹);PNEC 为物质的预测无效应浓度(mg·L⁻¹);EC₅₀ 为物质对生物的半数效应浓度(mg·L⁻¹),通过文献或美国

环境保护局提供的 ECOSAR 软件计算求得;AF 为评价因子,采用欧盟水框架指令的推荐值 1 000。

由表 5 可知,本研究地表水中 11 种精神活性物质的风险均较低,RQ 均<0.10,表明其对河流中水生生物不会产生较大威胁。但精神活性物质通常是多种共存的,单一物质的风险效应并不能说明实际情况,其对水生态系统的长期潜在风险仍不容小觑。

综上所述:

(1)研究了太湖流域 19 条入湖河流中精神活性物质的污染水平和分布特征。西太湖和竺山湾有相对较高的检出率。13 种精神活性物质中检测浓度最高的是 EPH(43.2 ng·L⁻¹),METH(36.0 ng·L⁻¹)次之。

表 5 精神活性物质的预测无效应浓度 (PNECs)、环境中检测出的最大浓度值以及风险熵 (RQs)
Table 5 Predicted no effect concentration (PNECs), measured maximal concentrations and risk quotient (RQs) for psychoactive substances

目标物 Target	半数效应浓度/(mg·L ⁻¹) Half effect concentration/(mg·L ⁻¹)	PNEC/ (mg·L ⁻¹)	环境中最大浓度/(ng·L ⁻¹) Maximal concentrations/(ng·L ⁻¹)	RQs	数据来源 Data sources
EPH	3.6 (水蚤) (Water flea)	3.6E-03	43.2	1.2E-02	文献[37] Reference [37]
AMP	2.2 (水蚤) (Water flea)	2.2E-03	1.9	8.5E-04	文献[38] Reference [38]
METH	2.0 (藻类) (Algae)	2.0E-03	36.0	1.8E-02	ECOSAR
MC	4.0 (藻类) (Algae)	4.0E-03	0.3	7.6E-05	ECOSAR
MDA	4.6 (藻类) (Algae)	4.6E-03	14.5	3.2E-03	ECOSAR
KET	0.7 (藻类) (Algae)	7.0E-04	4.3	6.0E-03	ECOSAR
COC	4.4 (藻类) (Algae)	4.4E-03	1.1	2.6E-04	ECOSAR
MET	0.2 (藻类) (Algae)	1.7E-04	0.7	4.1E-03	ECOSAR
MDMA	2.7 (藻类) (Algae)	2.7E-03	0.4	1.4E-04	ECOSAR
HR	9.7 (藻类) (Algae)	9.70E-03	4.9	5.1E-04	ECOSAR
COD	18.4 (藻类) (Algae)	1.84E-02	2.2	1.2E-04	ECOSAR

(2)主成分分析结果表明,南太湖、东太湖和西太湖流域河流中精神活性物质受污水处理厂的影响较为严重,而北太湖流域污染主要由医院废水和污水处理厂共同影响产生。

(3)太湖流域中精神活性物质存在较低风险(RQ<0.1),但其对水生生态系统存在潜在的毒性效应需要引起重视。

致 谢: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07302001,2017ZX07301005)和国家自然科学基金(41673120)。

通讯作者简介:徐建(1978—),男,博士,研究员,博导,主要研究方向为污染物环境化学及生态效应。

共同通讯作者简介:吴代赦(1972—),男,博士,教授,博导,主要研究方向为环境地球化学。

参考文献 (References):

[1] The United Nations Office on Drugs and Crime (UNDC). World drug report 2014 [R]. Vienna: UNDC, 2014

[2] Zuccato E, Castiglioni S, Bagnati R, et al. Illicit drugs, a novel group of environmental contaminants [J]. Water Research, 2008, 42(4-5): 961-968

[3] Postigo C, Lopez de Alda M J, Barceló D. Fully automated determination in the low nanogram per liter level of different classes of drugs of abuse in sewage water by on-

line solid-phase extraction-liquid chromatography-electro-spray-tandem mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2008, 80(9): 3123-3134

[4] 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

[5] Postigo C, Lopez de Alda M J, Barceló D. Drugs of abuse and their metabolites in the Ebro River basin: Occurrence in sewage and surface water, sewage treatment plants removal efficiency, and collective drug usage estimation [J]. Environment International, 2010, 36(1): 75-84

[6] Evgenidou E N, Konstantinou I K, Lambropoulou D A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review [J]. Science of the Total Environment, 2015, 505: 905-926

[7] Zuccato E, Castiglioni S, Bagnati R, et al. Cocaine in surface waters: A new evidence-based tool to monitor community drug abuse [J]. Environmental Health: A Global Access Science Source, 2005, 4(1): 1-7

[8] Van Nuijs A L, Pecceu B, Theunis L, et al. Spatial and temporal variations in the occurrence of cocaine and benzoylecgonine in waste- and surface water from Belgium and removal during wastewater treatment [J]. Water Research, 2009, 43(5): 1341-1349

[9] Li K, Du P, Xu Z, et al. Occurrence of illicit drugs in surface waters in China [J]. Environmental Pollution, 2016, 213: 395-402

[10] Mastroianni N, Bleda M J, López de Alda M J, et al. Oc-

- currence of drugs of abuse in surface water from four Spanish river basins: Spatial and temporal variations and environmental risk assessment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 316: 134-142
- [11] Wang D G, Zhang Q D, Wang X P, et al. Illicit drugs and their metabolites in 36 rivers that drain into the Bohai Sea and north Yellow Sea, north China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23 (16): 16495-16503
- [12] Van der Aa M, Bijlsma L, Emke E, et al. Risk assessment for drugs of abuse in the Dutch watercycle [J]. *Water Research*, 2013, 47(5): 1848-1857
- [13] Bartelt-Hunt S L, Snow D D, Damon T, et al. The occurrence of illicit and therapeutic pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters in Nebraska [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(3): 786-791
- [14] 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 (12): 1620-1631
- [15] Mendoza A, Zonja B, Mastroianni N, et al. Drugs of abuse, cytostatic drugs and iodinated contrast media in tap water from the Madrid region (Central Spain): A case study to analyse their occurrence and human health risk characterization [J]. *Environment International*, 2016, 86: 107-118
- [16] van Nuijs A L N, Castiglioni S, Tarcomnicu I, et al. Illicit drug consumption estimations derived from wastewater analysis: A critical review [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(19): 3564-3577
- [17] Li J, Hou L L, Du P, et al. Estimation of amphetamine and methamphetamine uses in Beijing through sewage-based analysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 490: 724-732
- [18] Du P, Li K Y, Li J, et al. Methamphetamine and ketamine use in major Chinese cities, a nationwide reconnaissance through sewage-based epidemiology [J]. *Water Research*, 2015, 84: 76-84
- [19] Lin A Y C, Wang X H, Lin C. Impact of wastewaters and hospital effluents on the occurrence of controlled substances in surface waters [J]. *Chemosphere*, 2010, 81(5): 562-570
- [20] Jiang J J, Lee C L, Fang M D. Emerging organic contaminants in coastal waters: Anthropogenic impact, environmental release and ecological risk [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 85(2): 391-399
- [21] 杜鹏. 中国主要城市毒品滥用的污水流行病学研究 [D]. 北京: 北京大学, 2016: 33-96
- Du P. Illicit drug uses in major Chinese cities, a nationwide reconnaissance through sewage-based epidemiology [D]. Beijing: Peking University, 2016: 33-96 (in Chinese)
- [22] Gonzalez-Marino I, Gracia-Lor E, Rousis N I, et al. Wastewater-based epidemiology to monitor synthetic cathinones use in different European countries [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(18): 10089-10096
- [23] Mendoza A, Rodríguez-Gil J L, González-Alonso S, et al. Drugs of abuse and benzodiazepines in the Madrid Region (Central Spain): Seasonal variation in river waters, occurrence in tap water and potential environmental and human risk [J]. *Environment International*, 2014, 70: 76-87
- [24] Lin Y C, Lee W N, Wang X H. Ketamine and the metabolite norketamine: persistence and photo transformation toxicity in hospital wastewater and surface water [J]. *Water Research*, 2014, 53(8): 351-360
- [25] Fernandez-Fontaina E, Omil F, Lema J M, et al. Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants [J]. *Water Research*, 2012, 46 (16): 5434-5444
- [26] Lai F Y, Bruno R, Leung H W, et al. Estimating daily and diurnal variations of illicit drug use in Hong Kong: A pilot study of using wastewater analysis in an Asian metropolitan city [J]. *Forensic Science International*, 2013, 233 (1-3): 126-132
- [27] Gao T, Du P, Xu Z, et al. Occurrence of new psychoactive substances in wastewater of major Chinese cities [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 575: 963-969
- [28] Jekel M, Dott W, Bergmann A, et al. Selection of organic process and source indicator substances for the anthropogenically influenced water cycle [J]. *Chemosphere*, 2015, 125: 155-167
- [29] Volpe D A, Xu Y, Sahajwalla C G, et al. Methadone metabolism and drug-drug interactions: *in vitro* and *in vivo* literature review [J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2018, 107(12): 2983-2991
- [30] Boleda M A R, Galceran M A T, Ventura F. Monitoring of opiates, cannabinoids and their metabolites in wastewater, surface water and finished water in Catalonia, Spain [J]. *Water Research*, 2009, 43(4): 1126-1136
- [31] Martínez Bueno M J, Uclés 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
- [32] Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale R M, Guwy A J. Multi-residue method for the determination of basic/neutral pharmaceuticals and illicit drugs in surface water by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1161(1-2): 132-145
- [33] 陈玫宏, 郭敏, 刘丹, 等. 典型内分泌干扰物在太湖及其支流水体和沉积物中的污染特征[J]. 中国环境科学, 2017, 37(11): 4323-4332
- Chen M H, Guo M, Liu D, et al. Occurrence and distribution of typical endocrine disruptors in surface water and sediments from Taihu Lake and its tributaries [J]. China Environmental Science, 2017, 37(11): 4323-4332 (in Chinese)
- [34] Zhang Z X, Roman G C, Zhen H, et al. Parkinson's disease in China: Prevalence in Beijing, Xian, and Shanghai [J]. The Lancet, 2005, 365(9459): 595-597
- [35] Mcleod G A. Pharmacology for Anaesthesia and Intensive Care [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2008: 186-187
- [36] Hernando M D, Mezcua M, Fernández-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
- [37] 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
- [38] Lilius H, Isomaa B, Holmström 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 ◆