

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020082802

金航标, 杨丹, 赵美蓉, 等. 以污水流行病学监测广西某市 12 个污水处理厂服务区域精神活性物质的消耗量[J]. 环境化学, 2022, 41(1): 251-259.

JIN Hangbiao, YANG Dan, ZHAO Meirong, et al. Estimation of the consumption of psychoactive substances in the service areas of 12 wastewater treatment plants in a city of Guangxi, China using wastewater-based epidemiology[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (1): 251-259.

以污水流行病学监测广西某市 12 个污水处理厂服务区域 精神活性物质的消耗量^{*}

金航标¹ 杨 丹¹ 赵美蓉¹ 张金杨² 郝云彬² **

(1. 浙江工业大学环境学院, 杭州, 310032; 2. 杭州锐德生命科技有限公司, 杭州, 311121)

摘 要 精神活性物质滥用和使用量逐年递增正成为社会稳定、环境健康新的关注点. 准确地估算某一地区这类化合物的消耗总量是管理这类物质的关键. 本研究对中国广西某市 12 个污水处理厂 (wastewater treatment plants, WWTPs) 服务区域中的 8 种精神活性物质消耗量进行了调查. 首先, 采用固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定了广西某市 12 个 WWTPs 进水中 8 种精神活性物质的浓度, 检测到在<方法检测 (method detection limit, MDL) 至 170.9 ng·L⁻¹ 范围内的 5 种精神活性物质. 然后, 依据污水流行病学 (wastewater-based epidemiology, WBE) 进行消耗量反算. 结果表明, 氯胺酮 (ketamine, KET)、吗啡 (morphine, MOR)、冰毒 (methamphetamine, METH)、摇头丸 (3, 4-methylenedioxymethamphetamine, MDMA) 是主要检出的精神活性物质, 平均消耗量分别为 682.4、167.8、44.6、11.3 mg·d⁻¹·1000inh⁻¹; 而可卡因 (cocaine, COC)、苯甲酰爱康宁 (benzoylecgonine, BE)、甲卡西酮 (methcathinone, MC) 没有被检出. 对 WWTPs 进水中精神活性物质的残留进行分析, 估算这些物质在特定区域的消耗量, 为防控风险提供支持.

关键词 精神活性物质, 污水流行病学, 广西, 污水处理厂, 消耗量.

Estimation of the consumption of psychoactive substances in the service areas of 12 wastewater treatment plants in a city of Guangxi, China using wastewater-based epidemiology

JIN Hangbiao¹ YANG Dan¹ ZHAO Meirong¹ ZHANG Jinyang² HAO Yunbin² **

(1. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310032, China;

2. Hangzhou Ruide Life Technology Co., Ltd., Hangzhou, 311121, China)

Abstract The abuse of psychoactive substances is increasing in the last few years, which has become a new concern for social stability and human health. How to accurately estimate the total amount of psychoactive substances used in a certain area is the key point for the management of these substances. This study investigated the consumption of 8 psychoactive substances in the service areas of 12 wastewater treatment plants (WWTPs) in a city of Guangxi, China. Firstly, the

2020 年 8 月 28 日收稿(Received: August 28, 2020).

* 国家自然科学基金 (21976162) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21976162).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 13666588300, E-mail: 13666588300@163.com

solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry was used to determine the concentrations of 8 psychoactive substances in the influent of 12 WWTPs in a city of Guangxi, and 5 psychoactive substances were detected, with the concentrations ranging from <method detection limit (MDL) to $170.91 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. Then, back calculation of consumption was conducted, according to the wastewater-based epidemiology (WBE). The results showed that ketamine (KET), morphine (MOR), methamphetamine (METH), and ecstasy (3, 4-methylenedioxymethamphetamine, MDMA) were the main psychoactive substances detected, with the average consumption of 682.4, 167.8, 44.6 and $11.3 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1} \cdot 1000 \text{ inh}^{-1}$, respectively. However, cocaine (COC), benzoylecgonine (BE), and methcathinone (MC) were not detected at all. The residues of psychoactive substances in WWTPs influent were analyzed to estimate the consumption of these substances in specific areas, which contributes to the control and prevention of these psychoactive substances.

Keywords psychoactive substances, wastewater-based epidemiology, Guangxi, wastewater treatment plants, consumption.

近年来,随着某些人群频繁地使用精神活性物质,精神活性物质已经出现在城市污水等水环境中^[1]。《2019年世界毒品报告》称全球约有2.71亿人口使用过非法物质^[2]。精神活性物质不仅破坏社会治安,还因其具有生物活性等特征而威胁着生态环境和人类健康^[3-5]。精神活性物质可分为如麻醉药、抗抑郁药等的合法精神处方药和用于精神消遣的成瘾类非法物质,例如兴奋剂和迷幻剂等^[6]。

精神活性物质被人体使用后会以母体化合物或其代谢物的形式随尿液排出体外,经下水管道流入城市污水管网,进而进入污水处理厂(WWTPs)^[7]。世界各地已经报道了多起WWTPs精神活性物质赋存事件。Huerta-Fontela等在西班牙42个东北WWTPs进水测得了中位浓度为 $200 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的可卡因(COC)、 $1100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯甲酰爱康宁(BE)和 $29 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯胺酮(KET)^[8];Du等在马来西亚吉隆坡的一个WWTP进水中检测到中位浓度为 $956 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的冰毒(METH)、 $936 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的摇头丸(MDMA)、 $284 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KET、 $94 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的去甲氯胺酮(NK)、 $16 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的BE^[9]。由此可知,世界各地的WWTPs进水中检测到的COC、BE、METH、MDMA、KET浓度普遍较高。

虽然经WWTPs处理后排放到水环境中的浓度较低($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$),但是精神活性物质具有生物活性,可能会影响水生生物的内分泌系统,具有生态风险^[10-11]。所以长期低浓度精神活性物质暴露对水生生态环境的影响不容小觑。Fraz等发现,暴露于 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 卡马西平6周的成年斑马鱼生殖输出减少,攻击行为和精子的形态都会受到影响,且影响会持续到未被暴露的后4代^[12]。Sivalingam等发现了吗啡(MOR)可以作用于斑马鱼大脑部位,这意味着MOR可能会对斑马鱼包括认知、厌恶的大脑功能有影响^[13]。Johnson等发现,大部分抗抑郁药物长期低浓度暴露会对水生生物产生抑制生长等亚致死效应^[14]。另外,水体中精神活性物质也可能通过食物链对人类健康产生影响^[15]。Moratalla等发现,METH和MDMA可能会在调节运动和优越脑功能的大脑区域产生毒性作用,威胁人体健康^[16]。

之前,精神活性物质的滥用情况是通过消费者访问、缉获药物数据等途径获知^[17-18]。但过去十几年,污水流行病学(WBE)已广泛应用于比利时、中国、美国等^[19-23]世界各地的WWTPs。其原理是对城市污水中目标物或其代谢物的浓度进行分析,并结合WWTPs的服务区域人口数量、进水流量以及药物代谢规律反算WWTPs服务区域的目标药物消耗量。作为对执法数据的补充,它具有客观、费时少、半实时的优点,也可以反映社区等小范围区域及节假日消耗量变化却能避免伦理问题。

根据《2019年世界毒品报告》,COC、METH、MDMA和MOR等精神活性物质滥用有持续上升的趋势^[2]。所以本次研究以MOR、METH、KET、NK、MDMA、甲卡西酮(MC)、COC和BE为研究对象,测定了这些精神活性物质在广西某市12个WWTPs进水的浓度水平,并用WBE反算WWTPs服务区域的精神活性物质消耗量,以期监测这8种精神活性物质滥用情况提供基础数据。

1 材料与方法(Materials and methods)

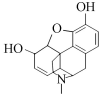
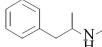
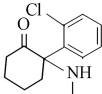
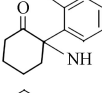
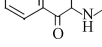
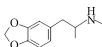
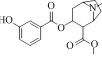
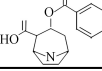
1.1 药品与试剂

所有精神活性物质的标准品, 包括同位素标记的内标物, 均购自 Cerilliant(朗德罗克, 德克萨斯州, 美国). 这些物质涵盖了 6 种精神活性物质和两种代谢物: MOR、METH、KET、NK(KET 的代谢物)、MDMA、MC、COC、BE(MOR 的代谢物). 同位素标记的内标包括 MOR-d₃、METH-d₅、KET-d₄、MDMA-d₅、MC-d₅、COC-d₃ 和 BE-d₃.

甲醇(LC 级)、甲酸(LC 级)、氨水(分析纯)和盐酸(分析纯)分别购自 Sigma-Aldrich 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司、上海阿拉丁生活科技有限公司、杭州龙山精细化工有限公司和上海凌峰化学试剂有限公司. 由 Mili-Q 超纯水系统(Millipore 公司, 美国)制备超纯水. 8 种精神活性物质基本理化性质信息详见表 1.

表 1 精神活性物质基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of the psychoactive substances

精神活性物质 Psychoactive substances	结构式 Structure	分子量/(g·mol ⁻¹) Molecular weight	pK _a	lgK _{ow}	备注 Remarks
MOR		285.4	8.2	—	麻醉剂
METH		149.3	9.9	2.1	非法物质
KET		237.7	7.5	2.2	非法物质
NK		223.7	—	2.7	KET的代谢物
MC		163.2	8.0	1.9	非法物质
MDMA		193.2	9.9	2.3	非法物质
COC		303.4	8.61	2.3	非法物质
BE		289.3	10.1	-1.3	COC的代谢物

1.2 水样采集

2019 年 11 月初, 用智能型水质采样器(LB-8000D, 博建业环保科技有限公司, 山东)从中国广西某市的 12 个 WWTPs 每 2 h 采集 1 次格栅后的进水水样, 全天共采集 12 次, 将当日样品等体积混合后即得 24 h 混合水样. 样品采集完成后, 于-20 ℃ 条件下保存, 冷链运输至实验室.

1.3 分析方法

1.3.1 固相萃取

样品的固相萃取用 SUPELCO visiprep 24TM DL(SUPELCO, USA)进行. 量取污水样品 100 mL, 加入浓度为 25 ng·mL⁻¹ 的混合内标溶液 200 μL, 混合后, 经玻璃纤维滤膜过滤后, 取滤液 50 mL, 加入 3 mol·L⁻¹ 盐酸调节至 pH 值小于 2, 转移至活化(6 mL 甲醇+6 mL 超纯水)的 Oasis®MCX 固相萃取小柱(3 cc, 60 mg, Waters), 控制流速为 4.0 mL·min⁻¹. 上样完成后, 4 mL 甲醇淋洗, 真空抽干固相萃取小柱, 用 4 mL 浓度为 5% 的氨水甲醇洗脱, 控制流速为 1.0 mL·min⁻¹, 收集洗脱液, 60 ℃ 氮吹至近干, 加入 250 μL 的

0.1% 甲酸水, 涡旋后, 水系微孔滤膜过滤后, 供仪器检测. 每个样品分别独立制备 2 份平行检材, 相同条件下操作.

1.3.2 液相色谱串联质谱(LC-MS/MS)

样品分析是通过液相色谱串联三重四极质谱系统(Thermo Scientific U3000 UPLC; Thermo Scientific TSQ Quantive, Thermo, 美国)完成. LC 方法采用甲醇作流动相 A 和 0.1% 甲酸水溶液作流动相 B. 用 Synchronis C18 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)以 350 μL·min⁻¹ 的流速分离分析物. 梯度洗脱程序如下: 0—0.5 min, A 相 5%, B 相 95%; 1 min, A 相 15%, B 相 85%; 5.5 min, A 相 30%, B 相 70%; 6—8 min, A 相 90%, B 相 10%; 8.5—10 min, A 相 5%, B 相 95%. 进样量为 5 μL. 柱温为 40 ℃.

质谱以正离子模式电喷雾电离(ESI+)进行操作, 并进行多反应监测(MRM). 离子源电压为 3.5 kV.

1.4 精神活性物质消耗量计算

为了估算 WWTPs 服务区域人口的药物消耗量, 将式(2)代入到式(1), 化简为式(3), 用式(3)估算消耗量.

$$MC = \frac{C_i \times F_{In}}{P_s} \times \frac{MW_{pi}}{MW_{mi}} \times \frac{1}{E_i}$$

(1)

$$P_s = \frac{C_{NH_4-N} \times F_{In}}{R_{NH_4-N}}$$

(2)

$$MC = \frac{C_i \times R_{NH_4-N}}{C_{NH_4-N}} \times \frac{MW_{pi}}{MW_{mi}} \times \frac{1}{E_i}$$

(3)

式中, MC 为千人日均目标药物的消耗量, mg·d⁻¹·1000inh⁻¹; C_i 为残留目标药物的进水浓度, ng·L⁻¹; F_{In} 为 WWTPs 的日流量, m³·d⁻¹; P_s 为 WWTPs 服务区域人口; MW_{pi} 为母体药物分子量; MW_{mi} 为代谢产物分子量; E_i 为目标物代谢为残留目标物的排泄率; C_{NH₄-N} 为氨氮的进水浓度, mg·L⁻¹; R_{NH₄-N} 为千人日均氨氮排放量, g·d⁻¹·1000inh⁻¹, 广西某市千人日均氨氮排放量取 7.9 g·d⁻¹·1000inh⁻¹. 各计算参数详见表 2.

表 2 残留目标物(DTR)的选择及排泄率

Table 2 Selection and consumption of Drug Target Residues (DTR)

目标物质 Target compound	残留目标物 DTR	目标物分子量/残留目标物分子量 Molecular weight ratio of target compound to DTR	排泄率/% Excretion rate
MOR	MOR	1.00	5.0 ^[24]
METH	METH	1.00	43 ^[24]
KET	NK	1.06	1.6 ^[24]
MC	MC	1.00	5.5 ^[24]
MDMA	MDMA	1.00	20 ^[24]
COC	BE	1.05	30.07 ^[24]

1.5 质量保证和质量控制

用由超纯水制成的程序空白样来确认样品在富集浓缩、仪器分析过程中是否受到污染, 以检查分析方法的准确性和精确性. 对于所有精神活性物质, 如表 3 所示, 定量限均 < 1.5 ng·L⁻¹, 以 S/N > 10 为定量限, S/N > 3 为 MDL, 8 种精神活性物质的 MDL 均 < 0.45 ng·L⁻¹. 加标回收率在 78%—95% 之间, 在测样时, 每 10 个样品后注入空白样, 空白中均未检测到精神活性物质, 且相对标准偏差(RSD, n=3)均小于 8%, 说明该方法对不同样品都能够满足分析要求, 能用于日常分析的检测.

表 3 方法检出限、定量限及线性关系

Table 3 Method detection limit, limit of quantitative(LOQ) and linear relationship

化合物 Compounds	方法检出限/(ng·L ⁻¹) MDL	定量限/(ng·L ⁻¹) LOQ	线性方程 Linear equation	相关系数 R ²
MOR	0.45	1.5	y=-0.101+2.86x	0.9904
METH	0.30	1.0	y=-0.145+3.02x	0.9935
KET	0.30	1.0	y=-0.0875+1.97x	0.9903
NK	0.15	0.5	y=-0.0119+0.173x	0.9918
MC	0.15	0.5	y=-0.0342+0.820x	0.9911
MDMA	0.15	0.5	y=-0.00856+0.319x	0.9942
COC	0.30	1.0	y=-0.0188+0.501x	0.9931
BE	0.15	0.5	y=-0.0523+2.13x	0.9966

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 精神活性物质的赋存

在广西的 12 个 WWTPs 中, 检测到 8 种精神活性物质中的 5 种, 未检测到 MC、COC、BE. 如表 4 所示, 检测到的 5 种化合物的浓度在<MDL—170.9 ng·L⁻¹ 的水平内波动. 其中 MOR、METH、KET 的检出率均为 100%, 而 NK、MDMA 的检出率分别为 44.1%、14.3%.

表 4 广西某市 12 个 WWTPs 残留目标物平均浓度、浓度范围及检出频率

Table 4 Average concentrations, concentration ranges, and detection frequencies of 12 WWTPs in a city of Guangxi

	MOR	METH	KET	NK	MDMA
1号厂 ^a	35.5	123.8	41.7	9.8	25.6
2号厂 ^a	4.9	7.2	46.1	7.0	ND
3号厂 ^a	20.7	70.0	51.3	44.5	ND
4号厂 ^a	17.0	57.3	23.0	37.9	ND
5号厂 ^a	4.2	8.9	21.2	ND ^c	ND
6号厂 ^a	7.6	59.6	13.6	ND	ND
7号厂 ^a	18.8	14.6	3.9	ND	ND
8号厂 ^a	14.4	22.3	11.9	19.1	ND
9号厂 ^a	23.8	12.7	2.8	ND	ND
10号厂 ^a	17.6	42.5	26.1	92.8	29.5
11号厂 ^a	11.8	18.0	17.2	30.2	ND
12号厂 ^a	21.2	28.2	8.9	ND	ND
检出率	100.0%	100.0%	100.0%	44.1%	14.3%
范围 ^b	2.9—55.1	3.8—170.9	1.15—74.0	<MDL—161.68	<MDL—72.4
平均数 ^b	16.5	38.7	22.3	20.1	4.6
中值 ^b	15.7	22.5	18.9	ND	ND

^a1—12厂对应平均浓度; ^{ab}单位为浓度单位, ng·L⁻¹; ^c ND表示未检测到.
^a Average concentration, corresponding to WWTP NO.1—12; ^{ab} Expressed in ng·L⁻¹; ^c ND means not detected.

2.1.1 吗啡

在采样期间, 这 12 个 WWTPs 进水中 MOR 的检出率均为 100%, 说明了 MOR 在广西某市的广泛使用. 浓度在 2.9—55.1 ng·L⁻¹ 内波动, 其中 1、9 号 WWTP 检测到的浓度较高, 5、2 号 WWTP 检测到的浓度较低. 由表 5 可知, 本研究检测到的 WWTPs 进水 MOR 浓度低于意大利米兰的 WWTPs 进水 MOR 浓度((83.3±11.8) ng·L⁻¹)和瑞士卢加诺 WWTPs 进水 MOR 浓度((204.4±49.9) ng·L⁻¹).

表 5 国内外 WWTPs 精神活性物质进水浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 5 Influent concentrations of psychoactive substances in domestic and foreign WWTPs($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

	MOR	METH	KET	MDMA	MC	COC	年份 Year
本研究	2.9—55.1	3.8—170.9	1.15—74.0	<MDL—72.4	<MDL	<MDL	2019
加拿大东部 ^[25]	—	21—65	—	10—35	—	209—823	2009
西班牙东北部 ^[8]	—	3—277	7—50	2—598	—	4—4700	2007
意大利米兰 ^[26]	83.3±11.8	16.2±7.1	—	14.2±14.5	—	421±83.3	2006
瑞士卢加诺 ^[26]	204.4±49.9	<LOQ	—	13.6±12.6	—	218.4±58.4	2006

2.1.2 冰毒

在采样期间,广西某市 12 个 WWTPs 进水中 METH 的检出率均为 100%,说明了 METH 在广西某市的普遍滥用. METH 的检测浓度在 $3.8\text{—}170.9\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 内波动,其中 1、3、6 号 WWTP 检测到的浓度较高,2、5 号 WWTP 检测到的浓度较低.由表 5 可知,本研究检测到的 WWTPs 进水 METH 浓度略高于意大利米兰 WWTPs 进水 METH 浓度($(16.2\pm 7.1)\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)和瑞士卢加诺 WWTPs 进水 METH 浓度($<\text{LOQ}$);略低于西班牙东北部 42 个 WWTPs 进水 METH 浓度($3\text{—}277\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$);但与加拿大东部 WWTPs 进水 METH 浓度($21\text{—}65\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)相差不大.

2.1.3 摇头丸

各 WWTPs 的 MDMA 检出率除了 1、10 号 WWTPs 分别为 100%、71% 外,其余 WWTPs 检出率皆为 0%,浓度在 $<\text{MDL}\text{—}72.4\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 内波动,平均浓度为 $4.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.由表 5 可知,国外经常报道 WWTPs 的进水中 MDMA 的赋存,本次研究检测到的进水 MDMA 浓度与加拿大东部 WWTPs 进水 MDMA 浓度($10\text{—}35\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、意大利米兰 WWTPs 进水 MDMA 浓度($(14.2\pm 14.5)\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)相近;但低于西班牙东北部 42 个 WWTPs 进水 MDMA 浓度($2\text{—}598\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)和瑞士卢加诺 WWTPs 进水 MDMA 浓度($(13.6\pm 12.6)\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$).对比可知,西班牙、瑞士等国家 MDMA 的滥用情况比中国广西某市严重.

2.1.4 甲卡西酮

在本次研究采样期间,这 12 个 WWTPs 都没有检测到 MC 的存在.由表 5 可知,国外对 WWTPs 进水中 MC 的赋存报道比较少.说明了全球的 WWTPs 进水 MC 赋存并不普遍.

2.1.5 氯胺酮和去甲氯胺酮

各厂 KET、NK 的检出率分别为 100%、44.1%,说明了 KET 在广西某市的赋存较为普遍.浓度分别在 $1.2\text{—}74.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $<\text{MDL}\text{—}161.7\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 内波动,其中 3、2、1、10 号 WWTP 检测到的 KET、NK 浓度较高,9、7、12 号 WWTPs 检测到的浓度较低.由表 5 可知,国外对 WWTPs 进水中 KET、NK 的赋存报道比较少.西班牙东北部 42 个 WWTPs 检测到 $7\text{—}50\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围的 KET 浓度,和本研究检测到的浓度相差不大.

2.1.6 可卡因和苯甲酰爱康宁

在本次研究采样期间,这 12 个 WWTPs 都没有检测到 COC、BE 的存在.而对比表 5,国外对 WWTPs 进水中的 COC 报道较多,加拿大东部 WWTPs 进水 COC 浓度范围为 $209\text{—}823\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,意大利米兰 WWTPs 进水 COC 浓度范围在 $(421\pm 83.3)\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,西班牙东北部 42 个 WWTPs 进水 COC 浓度范围在 $4\text{—}4700\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,瑞士卢加诺 WWTPs 进水 COC 浓度范围在 $(218.4\pm 58.4)\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间.对比可知,加拿大、意大利、西班牙和瑞士等国家 WWTPs 进水 COC 的赋存情况远远普遍于中国广西某市 12 个 WWTPs.

2.2 精神活性物质的消耗量

根据 WBE 推算广西 12 个 WWTPs 服务区域精神活性物质的消耗量,其中, KET、MOR、METH、MDMA 的消耗量分别为 682.4 、 167.8 、 44.6 、 $11.3\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$,而 MC、COC 均因没有被检测到,计算得出 $0\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$ 的消耗量.由此可知 KET、MOR 等精神活性物质在广西 12 个 WWTPs 服务区域的滥用较普遍.这一结论也与联合国毒品与犯罪办公室发布的《2019 年世界毒品报告》一致^[2].

2.2.1 吗啡

据《2019 年世界毒品报告》报道,2017 年全球缉获 87 吨 MOR,同比增长 33%.且滥用率上升明显^[2].

约 90% 的 MOR 在人体肝脏被转化为多种代谢物. 而排泄出的 MOR 母体只占总量的 2% 至 10%^[27]. 本次研究选取 MOR 作为 DTR 计算, 得出 12 个 WWTPs 服务区域的 MOR 平均消耗量为 $167.8\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$, 且 1 号 WWTP 服务区域在采样期间的平均 MOR 消耗量达 $400.9\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$, 9 号 WWTP 服务区域平均 MOR 消耗量达 $218.2\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$. 由表 6 可知, 广西某市 12 个 WWTPs 的服务区域 MOR 消耗量远低于美国西肯塔基州两个社区的消耗量 ($2380\text{—}2610\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$). 这与联合国毒品和犯罪问题办公室报道的情况基本一致.

表 6 国内外 WWTPs 服务区域精神活性物质消耗量($\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$)

Table 6 Consumption of psychoactive substances in the service area of the domestic and foreign WWTPs							
	MOR	METH	KET	MDMA	MC	COC	年份 Year
本研究	167.8	44.6	682.4	11.3	—	—	2019
马来西亚吉隆坡 ^[9]	—	481±88	357±64	748±282	—	14±6	2011
英国 ^[24]	—	13.3—29.8	—	80.1—392	—	8733—14643	2017
美国西肯塔基州 ^[32]	2380—2610	1240—3090	—	1.72—59	—	434—1970	2017
南非豪登、西开普 ^[33]	—	181.9—1184.8	—	2.2—61.6	—	100.6—589.6	2017
土耳其阿达纳 ^[34]	—	2	—	87	—	14	2017
克罗地亚萨格勒布 ^[35]	—	—	—	5.1	—	235	2009

2.2.2 冰毒

据《2019 年世界毒品报告》报道, 与广西毗邻的东南亚成为世界上增长最快的 METH 市场, 2007 年至 2017 年, 东南亚共缉获了 82 吨 METH^[2]. 无论使用何种滥用方式, METH 在人体内的代谢都是类似的, 约有 (42%±17%)METH 以母体形式通过尿液排出体外^[28]. 因为 METH 性质稳定, 所以本次研究选取 METH 作为 DTR 进行计算, 计算出 12 个 WWTPs 服务区域在采样期间的 METH 平均消耗量达 $44.6\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$. 虽然 METH 也可能源于药物司来吉兰的代谢. 但是, 在中国司来吉兰对 METH 的负荷贡献仅为 $0.03\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$ 左右, 与 METH 的非法途径消耗量相比可以忽略不计^[20]. 由表 6 可知, 广西某市 12 个 WWTPs 服务区域在采样期间的 METH 消耗量高于英国 WWTPs 服务区域的 METH 消耗量 ($13.3\text{—}29.8\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$). 但低于美国西肯塔基州两个社区 METH 滥用量 ($1240\text{—}3090\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$)、马来西亚吉隆坡 WWTPs 服务区域的 METH 滥用量 ($(481\pm 88)\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$), 也低于南非豪登和西开普 WWTPs 服务区域的 METH 滥用量 ($181.9\text{—}1184.8\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$). 这表明美国、南非和马来西亚等国家的 METH 滥用情况比中国广西某市的 12 个 WWTPs 服务区域的滥用情况严重.

2.2.3 摇头丸

MDMA 俗称摇头丸. 据《2019 年世界毒品报告》报道称, 2017 年, 非洲 180 万人使用 MDMA、而美洲有 350 万、亚洲有 1149 万、欧洲有 406 万、大洋洲有 44 万, 全球已达 2129 万^[2]. MDMA 经人体代谢, 排出亚甲二氧基苯丙胺(MDA)、MDMA、甲氧基扁桃酸(HMMA)等代谢物. 因 MDMA 性质稳定, 不易降解, 所以本次研究选取 MDMA 作为 DTR 进行计算, 计算出广西某市 12 个 WWTPs 服务区域在采样期间的 MDMA 平均消耗量达 $11.3\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$. 由表 6 可知, 广西某市 12 个 WWTPs 服务区域在采样期间的 MDMA 消耗量高于克罗地亚萨格勒布 WWTPs 服务区域的 MDMA 消耗量 ($5.1\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$). 但低于美国西肯塔基州两个社区 ($1.7\text{—}59\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$)、马来西亚吉隆坡 ($(748\pm 282)\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$) 的 MDMA 滥用量, 也低于英国 ($80.1\text{—}392\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$) 的 MDMA 滥用量. 这表明美国、马来西亚和英国等国家的 MDMA 滥用情况比中国广西某市的 12 个 WWTPs 服务区域 MDMA 的滥用情况严重.

2.2.4 甲卡西酮

MC 俗称浴盐. 大鼠被注射 MC 后在 48 h 内排泄的尿液中含有 26%4-羟基-3-甲氧基甲卡西酮 (HMMC) 和 3% 母体化合物 MC^[29]. 但是, 由于这项研究是基于大鼠的, 而且该药物不是通过吸入给药的, 因此该数据无法推断给人类. 然而, 它确实提供了药物排泄的迹象. MC 的理想 DTR 是主要排出的代谢产物 HMMC. 但是, 这种化合物不是市售的. 本次研究选取 MC 作为 DTR 进行计算, 因为未能在 WWTPs 进水中未检测到 MC 的存在, 所以用 WBE 反算出 $0\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 1000\text{inh}^{-1}$ 的 MC 消耗量.

2.2.5 氯胺酮

KET 是一种不受国际管制但受中国管制的物质, 据《2019 年世界毒品报告》报道称, KET 占过去五年缉获的致幻剂数量的 87%。在 2013—2017 年期间, 亚洲(主要是东亚和东南亚)KET 缉获量占全球缉获量的 96%^[2]。临床上用作手术麻醉剂或麻醉诱导剂, 用作非法物质时称为 K 粉。KET 经人体使用后可代谢排出 NK、KET 和脱氢去甲氯胺酮等代谢物^[30]。本次研究选取 NK 作为 DTR 进行计算, 计算出 12 个 WWTPs 服务区域在采样期间的 KET 平均消耗量达 $682.4 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1} \cdot 1000 \text{ inh}^{-1}$ 。对比表 6 可知, 高于马来西亚吉隆坡 WWTPs 服务区域的 KET 消耗量($(357 \pm 64) \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1} \cdot 1000 \text{ inh}^{-1}$), 且国外 KET 滥用情况的相关报道较少。由此可知, KET 在中国广西某市的滥用比马来西亚等国家严重, 这也与 KET 的国际滥用形势相符。

2.2.6 可卡因

COC 既是一种局部麻醉剂, 也是一种非法物质。据《2019 年世界毒品报告》报道称, 2013—2017 年期间约有 143 个国家报告缉获 COC, 高于 1983—1987 年期间的 99 个国家。人体使用 COC 后, 主要以 COC 原形、BE 等形式随尿液排出^[31]。本次研究选取 BE 作为 DTR 进行计算, 因为未能在 WWTPs 进水中未检测到 BE 的存在, 所以用 WBE 反算出 $0 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1} \cdot 1000 \text{ inh}^{-1}$ 的 COC 消耗量。

3 结论(Conclusion)

(1) MOR、METH、KET 是中国广西某市 12 个 WWTPs 进水和服务区域广泛存在和滥用的精神活性物质。意大利、加拿大、马来西亚和美国等国家 WWTPs 的 MOR、COC 赋存情况比广西某市 12 个 WWTPs 严重。而广西某市 12 个 WWTPs 服务区域 KET 的滥用情况比马来西亚、英国等国家严重; 但美国、南非等国家的 MOR、METH、COC 和 MDMA 的滥用情况比广西某市 12 个 WWTPs 服务区域严重。

(2) 虽然精神活性物质在广西某市 12 个 WWTPs 进水中只有 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水平, 但因为精神活性物质滥用量持续增加和其具有的生物活性, 我们应继续关注这些物质的滥用情况。

(3) 对 WWTPs 进水中精神活性物质的残留进行分析, 估算这些物质在特定区域的消耗量, 为防控风险提供支持。

参考文献 (References)

- [1] JONES-LEPP T L, ALVAREZ D A, PETTY J D, et al. Polar organic chemical integrative sampling and liquid chromatography-electrospray/ion-trap mass spectrometry for assessing selected prescription and illicit drugs in treated sewage effluents [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 47(4): 427-439.
- [2] United Nations Office On Crime. World Drug Report 2019[R]. New York: United Nations, 2019.
- [3] 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.
- [4] PAL R, MEGHARAJ M, KIRKBRIDE K P, et al. Illicit drugs and the environment-a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 463/464: 1079-1092.
- [5] ZUCCATO E, CASTIGLIONI S. Illicit drugs in the environment [J]. *Philosophical Transactions. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 2009, 367(1904): 3965-3978.
- [6] TANOUE R, MARGIOTTA-CASALUCI L, HUERTA B, et al. Protecting the environment from psychoactive drugs: problems for regulators illustrated by the possible effects of tramadol on fish behaviour [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 664: 915-926.
- [7] MASTROIANNI N, BLEDA M J, LOPEZ DE ALDA M, et al. Occurrence 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.
- [8] 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(1-3): 31-40.
- [9] DU P, LIU X, ZHONG G, et al. Monitoring consumption of common illicit drugs in Kuala Lumpur, Malaysia, by wastewater-based epidemiology [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(3): 889.
- [10] CALISTO V, ESTEVES V I. Psychiatric pharmaceuticals in the environment [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(10): 1257-1274.
- [11] 殷行行, 郭昌胜, 邓洋慧, 等. 在线固相萃取-超高效液相色谱/串联质谱法测定水中的 11 种精神活性物质 [J]. *环境化学*, 2019, 38(12): 2883-2888.
- YIN X X, GUO C S, DENG Y H, et al. Determination of 11 psychoactive substances in water by ultra performance liquid

- chromatography-tandem mass spectrometry coupled with online solid phase extraction [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(12): 2883-2888(in Chinese).
- [12] FRAZ S, LEE A H, POLLARD S, et al. Paternal exposure to carbamazepine impacts zebrafish offspring reproduction over multiple generations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(21): 12734-12743.
- [13] SIVALINGAM M, OGAWA S, PARHAR I S. Mapping of morphine-induced OPRM1 gene expression pattern in the adult zebrafish brain [J]. *Front Neuroanat*, 2020, 14: 5-21.
- [14] JOHNSON D J, SANDERSON H, BRAIN R A, et al. Toxicity and hazard of selective serotonin reuptake inhibitor antidepressants fluoxetine, fluvoxamine, and sertraline to algae [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 67(1): 128-139.
- [15] 杨雯莹, 殷耀, 张睿, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定火锅底料中罂粟碱、吗啡、那可丁、可待因和蒂巴因等五种非法添加物 [J]. *环境化学*, 2016, 35(6): 1321-1324.
- YANG W Q, YIN Y, ZHANG R, et al. Direct determination of hot pot bottom material in papaverine, morphine, codeine and thebaine, narcotine and other five kinds of illegal additive by UPLC-MS / MS [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(6): 1321-1324(in Chinese).
- [16] MORATALLA R, KHAIRNAR A, SIMOLA N, et al. Amphetamine-related drugs neurotoxicity in humans and in experimental animals: Main mechanisms [J]. *Progress in Neurobiology*, 2017, 155: 149-170.
- [17] ZUCCATO E, CHIABRANDO C, CASTIGLIONI S, et al. Cocaine in surface waters: a new evidence-based tool to monitor community drug abuse [J]. *Environmental Health*, 2005, 4(1): 14.
- [18] YADAV M K, SHORT M D, ARYAL R, et al. Occurrence of illicit drugs in water and wastewater and their removal during wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2017, 124: 713-727.
- [19] VAN NULIS A L, MOUGEL J F, TARCOMNICU I, et al. Sewage epidemiology-a real-time approach to estimate the consumption of illicit drugs in Brussels, Belgium [J]. *Environment International*, 2011, 37(3): 612-621.
- [20] DU P, LI K, 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.
- [21] GUSHGARI A J, VENKATESAN A K, CHEN J, et al. Long-term tracking of opioid consumption in two United States cities using wastewater-based epidemiology approach [J]. *Water Research*, 2019, 161: 171-180.
- [22] DRIVER E M, GUSHGARI A, CHEN J, et al. Alcohol, nicotine, and caffeine consumption on a public U. S. university campus determined by wastewater-based epidemiology [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 727: 138492.
- [23] RIVA F, CASTIGLIONI S, PACCIANI C, et al. Testing urban wastewater to assess compliance with prescription data through wastewater-based epidemiology: first case study in Italy [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 739: 139741.
- [24] BAKER D R, BARRON L, KASPRZYK-HORDERN B. Illicit and pharmaceutical drug consumption estimated via wastewater analysis. part a: chemical analysis and drug use estimates [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 487: 629-641.
- [25] METCALFE C, TINDALE K, LI H, et al. Illicit drugs in Canadian municipal wastewater and estimates of community drug use [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(10): 3179-3185.
- [26] CASTIGLIONI S, ZUCCATO E. Identification and measurement of illicit drugs and their metabolites in urban wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(24): 8421-8429.
- [27] HOSKIN P J, HANKS G W. Morphine: pharmacokinetics and clinical practice [J]. *British Journal of Cancer*, 1990, 62: 705-707.
- [28] KHAN U, NICELL J A. Sewer epidemiology mass balances for assessing the illicit use of methamphetamine, amphetamine and tetrahydrocannabinol [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 421/422: 144-162.
- [29] KAMATA H T, SHIMA N, Zaitso K, et al. Metabolism of the recently encountered designer drug, methylene, in humans and rats [J]. *Xenobiotica*, 2006, 36(8): 709-723.
- [30] CHEN C Y, LEE M R, CHENG F C, et al. Determination of ketamine and metabolites in urine by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2007, 72(3): 1217-1222.
- [31] THOMAS K V, BIJLSMA L, CASTIGLIONI S, et al. Comparing illicit drug use in 19 European cities through sewage analysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 432: 432-439.
- [32] FOPPE K S, HAMMOND-WEINBERGER D R, SUBEDI B. Estimation of the consumption of illicit drugs during special events in two communities in Western Kentucky, USA using sewage epidemiology [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 249-256.
- [33] ARCHER E, CASTRIGNANO E, KASPRZYK-HORDERN B, et al. Wastewater-based epidemiology and enantiomeric profiling for drugs of abuse in South African wastewaters [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 625: 792-800.
- [34] DAGLIOGLU N, GUZEL E Y, KILERCIOGLU S. Assessment of illicit drugs in wastewater and estimation of drugs of abuse in Adana Province, Turkey [J]. *Forensic Science International*, 2019, 294: 132-139.
- [35] TERZIC S, SENTA I, AHEL M. Illicit drugs in wastewater of the city of Zagreb (Croatia)-estimation of drug abuse in a transition country [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(8): 2686-2693.