

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第7期

Vol.38 No.7

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于船载走航气溶胶质谱技术的海洋气溶胶研究	颜金培, 陈立奇, 林奇, 赵淑惠, 李磊, 朱大勇 (2629)
利用 MODIS C6 数据分析中国西北地区气溶胶光学厚度时空变化特征	赵仕伟, 高晓清 (2637)
秋冬季节华北背景地区 PM ₁ 污染特征及来源	张周祥, 张养梅, 张小曳, 王亚强, 沈小静, 孙俊英, 周怀刚 (2647)
杭州市 PM _{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献	吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 杜荣光, 夏俊荣, 齐冰, 刘刚, 李凤英, 杨孟, 盖鑫磊 (2656)
青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布	谢丹丹, 祁建华, 张瑞峰 (2667)
西安市重污染与清洁天 PM _{2.5} 组分及其活性氧物质对比	王堃, 韩永明, 何世恒, 张婷, 刘随心, 曹军骥 (2679)
黄山 PM ₁₀ 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源	孟静静, 侯战方, 张二勋, 董杰, 刘晓迪, 邢继钊, 刘加珍 (2688)
泉州市大气 PM _{2.5} 铜系元素组成特征及来源解析	张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 孙境蔚, 许文质, 张棕巍 (2698)
西北石化区周围毒害类空气污染物污染特征及健康风险评价	许亚宣, 李小敏, 于华通, 董林艳, 赵玉婷, 姚懿函, 邹广迅, 张新民 (2707)
G20 峰会期间宜兴市大气 VOCs 特征及来源分析	张璘, 张祥志, 秦玮, 茅晶晶, 秦艳红, 谢卫平, 史文科, 陈文泰 (2718)
四川省 2005 ~ 2014 年农业源氨排放清单及分布特征	冯小琼, 陈军辉, 姜涛, 钱骏, 叶宏 (2728)
长三角地区典型城市非道路移动机械大气污染物排放清单	鲁君, 黄成, 胡馨遥, 杨强, 井宝莉, 夏阳, 卢滨, 唐伟, 楼晨荣, 陶士康, 李莉 (2738)
我国城市饮用水中 N-亚硝基二甲胺的健康风险评估及水质标准制定	张秋秋, 潘申龄, 张昱, 杨敏, 安伟 (2747)
地下水污染风险评价中污染源荷载量化方法的对比分析	赵鹏, 何江涛, 王曼丽, 崔亚丰 (2754)
胶州湾表层海水中的正构烷烃及其来源解析	张倩, 宋金明, 彭全材, 李学刚, 袁华茂, 李宁, 段雨琴, 曲宝晓, 王启栋 (2763)
桂江流域夏季水-气界面 CO ₂ 脱气的空间变化及其影响因素	张陶, 李建鸿, 蒲俊兵, 吴飞红, 李丽, 袁道先 (2773)
都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险	宁增平, 肖青相, 蓝小龙, 刘意章, 肖唐付, 赵彦龙, 吴世良 (2784)
太湖表层水体及沉积物中双酚 A 类似物的分布特征及潜在风险	陈政宏, 郭敏, 徐怀洲, 刘丹, 程杰, 李江, 张圣虎, 石利利 (2793)
洱海沉积物水提取态有机氮特征及与其他来源溶解性有机氮的差异	李文章, 张莉, 王圣瑞, 肖尚斌, 钱伟斌, 席银, 许可宸, 史玲珑 (2801)
阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征	孙清清, 陈敬安, 王敬富, 杨海全, 计永雪, 兰晨, 王箫 (2810)
北京市水环境中精神活性物质污染特征	张艳, 张婷婷, 陈卫平, 郭昌胜, 花镇东, 张远, 徐建 (2819)
降雨特征及污染物赋存类型对路面径流污染排放的影响	陈莹, 王昭, 吴亚刚, 赵剑强, 杨文娟 (2828)
CaO ₂ 不同投加方式对黑臭河道底泥内源磷释放抑制作用	徐焱, 李大鹏, 韩菲尔, 宋小君, 李鑫, 周婧, 黄勇 (2836)
坡耕地薄层紫色土-岩石系统中氮磷的迁移特征	鲜青松, 唐翔宇, 朱波 (2843)
微生物强化组合浮床净化微盐碱水体的效果	陈友媛, 吴亚东, 孙萍, 吴丹 (2850)
氧化镁基生物炭高效去除水体中磷的特性	王彬斌, 林景东, 万顺利, 何锋 (2859)
Pd/Fe ⁰ 双金属复合催化纤维降解水中痕量亚硝基二甲胺	张环, 傅敏, 魏俊富, 王一冰, 安慧颖, 沈书怡 (2868)
针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-二氯苯酚厌氧降解的影响	孔殿超, 周跃飞, 陈天虎, 王进, 李碧 (2875)
污水再生过程中消毒副产物前体物转化规律	韩慧慧, 缪恒峰, 张雅晶, 陆敏峰, 黄振兴, 阮文权 (2883)
微生物燃料电池改性阳极处理 PTA 废水	孙靖云, 范梦婕, 陈英文, 祝社民, 沈树宝 (2893)
水稻秸秆浸泡液对蓝藻和绿藻生长选择性抑制作用	苏文, 陈洁, 张胜鹏, 孔繁翔 (2901)
沼液 SBR 处理出水养殖螺旋藻	蔡小波, 郁强强, 刘锐, 赵远, 陈吕军 (2910)
K ⁺ 强化高盐环境下厌氧氨氧化脱氮效能	吴国栋, 于德爽, 李津, 周同, 王晓静 (2917)
包埋氨氧化细菌短程硝化的高效稳定运行	于濛雨, 刘毅, 田玉斌, 石欢, 徐富, 杨宏 (2925)
ANAMMOX 的快速启动及 EPS 在 ANAMMOX 颗粒污泥中的空间分布	李惠娟, 彭聪聪, 陈国燕, 姚倩, 卓杨, 王彬斌 (2931)
厌氧氨氧化污泥中氨氧化的潜在电子受体	李祥, 林兴, 王凡, 袁砚, 黄勇, 袁怡, 毕贞, 刘忻, 杨朋兵 (2941)
基于厌氧氨氧化的含氮废气原位处理	林兴, 王凡, 袁砚, 李祥, 黄勇, 袁澄伟 (2947)
基于污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶生长基质的组成	沈庆然, 李田, 曹熠, 潘奥 (2953)
罗红霉素短期冲击对活性污泥中氨氧化微生物丰度和多样性的影响	高景峰, 孙丽欣, 樊晓燕, 潘凯玲, 李定昌 (2961)
不同盐度下活性污泥中微生物群落变化规律及其处理模拟染料废水	周贵忠, 许硕, 姚倩, 银钗 (2972)
CO ₂ -咸水-砂岩相互作用过程中微生物群落结构动态变化特征	王博强, 李晨阳, 卢伟, 樊昊, 张冬至, 汪治, 吕聪, 沈福东 (2978)
油菜/玉米轮作农田土壤呼吸和异养呼吸对秸秆与生物炭还田的响应	田冬, 高明, 黄容, 吕盛, 徐畅 (2988)
模拟气候升温对湿地土壤微生物群落及磷素形态的影响	腾昌运, 沈建国, 王忠, 王行, 李鸿毅, 张志剑 (3000)
秦岭红桦林土壤细菌群落剖面分布特征及其影响因素	杜璨, 许晨阳, 王强, 张帆, 马武功, 和文祥, 侯琳, 耿增超 (3010)
微生物对汞矿区农田土壤汞甲基化的影响	贾钦, 朱雪梅, 王琪, 傅海辉, 郝亚琼, 何洁, 杨子良 (3020)
施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响	方至萍, 廖敏, 张楠, 吕婷, 黄小斌 (3028)
BS + CTMAB 复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用	刘伟, 孟昭福, 任爽, 李文斌 (3036)
1999 年与 2014 年贡嘎山峨眉冷杉枝和叶中常见重金属的生物富集特征对比	李芬, 王训, 罗辑, 袁巍, 喻子恒, 商立海 (3045)
铅锌尾矿污染区 3 种菊科植物体内重金属的亚细胞分布和化学形态特征	朱光旭, 肖化云, 郭庆军, 张忠义, 杨曦, 孔静 (3054)
膨润土调质对污泥堆肥的脱毒及重金属钝化和雌酮消除作用	周莉娜, 蔡函臻, 李荣华, 王美净, 赵军超, 王权, 张增强 (3061)
餐厨垃圾与秸秆混合中温和高温厌氧消化对比	郭香麟, 左剑恶, 史绪川, 王凯军, 李静 (3070)
我国村镇生活垃圾可燃组分基本特征及其时空差异	晏卓逸, 岳波, 高红, 李志龙, 黄启飞, 聂小琴, 汪群慧 (3078)
甲烷催化还原 NO _x 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化	潘华, 建艳飞, 陈宁娜, 刘红霞, 何焱, 贺亚飞 (3085)
《环境科学》征稿简则 (2737) 《环境科学》征订启事 (2809) 信息 (2867, 2971, 3027)	

北京市水环境中精神活性物质污染特征

张艳¹, 张婷婷², 陈卫平³, 郭昌胜¹, 花镇东^{2*}, 张远¹, 徐建^{1*}

(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; 3. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 为评价北京市水环境中精神活性物质的污染水平和生态环境风险, 利用高效液相色谱-质谱联用法检测了该地区地表水和地下水中6种典型精神活性物质[甲基苯丙胺(METH)、苯丙胺(AMP)、氯胺酮(KET)、麻黄碱(EPH)、甲卡西酮(MC)和羟亚胺(HY)]的质量浓度。结果表明, 北京市地表水中共检测出3种目标药物, 其质量浓度范围为低于检出限 n. d. ~70.9 ng·L⁻¹。EPH的检出频率和质量浓度平均值最高, 分别为42%和10.1 ng·L⁻¹; 其次为METH, 检出频率为25%, 质量浓度平均值为1.8 ng·L⁻¹。地下水样品中只检测到了AMP, 检出频率21%, 质量浓度水平在 n. d. ~2.2 ng·L⁻¹之间。与国内外其他研究相比, 北京市水环境中精神活性物质的污染浓度总体处于较低水平。METH和EPH浓度最高值均出现在北京市第二大排污河和南城主要污灌渠凉水河。风险评估结果显示, 北京市地表水中6种目标药物的风险熵值均小于0.10, 表明存在较低的环境风险, 但考虑到精神活性物质具有较强的生物活性, 它们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; 地表水; 地下水; 环境风险; 北京

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-2819-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201612229

Distribution Characteristics of Drugs of Abuse and Their Metabolites in Aqueous Environment of Beijing, China

ZHANG Yan¹, ZHANG Ting-ting², CHEN Wei-ping³, GUO Chang-sheng¹, HUA Zhen-dong^{2*}, ZHANG Yuan¹, XU Jian^{1*}

(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, Beijing 100193, China; 3. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: This work investigated the occurrence and distribution of six drugs of abuse and their metabolites, i. e. methamphetamine (METH), amphetamine (AMP), ketamine (KET), ephedrine (EPH), methcathinone (MC) and hydroxylamine (HY) in the surface water and groundwater in Beijing, China. Forty-three samples were collected and analyzed by solid-phase extraction and high performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry (SPE-HPLC-MS/MS). The result showed that KET, MC and HY were not detected in any of the analyzed samples. EPH was the most abundant and ubiquitous compound in the surface water, with the detection frequency of 42% and average concentration of 10.1 ng·L⁻¹, followed by METH (25%, average 1.8 ng·L⁻¹). Only trace amount of AMP was detected in some groundwater samples (n. d. -2.2 ng·L⁻¹), with detection frequency of 21%. Spatial variation of target drug concentrations in the aqueous environment was also studied, and the highest levels of METH and EPH were observed in Liangshui River. Risk assessment suggested that the RQ values of target compounds were lower than 0.10. Although no toxic effects could be expected at the current levels, further studies are needed to assess the long-term effect of drugs of abuse and their metabolites on organisms as well as the joint toxic effect.

Key words: drugs of abuse; surface water; groundwater; environmental risk; Beijing

精神活性物质被人类吸食或注射后, 经过新陈代谢, 以药物母体或其代谢产物的形式经尿液和粪便被排泄到体外, 经由下水道进入当地的废水处理系统^[1, 2]。然而, 有研究表明大部分污水处理厂无法有效削减精神活性物质, 导致大量药物及其代谢产物进入地表水中。在流速较快的水体, 流水可以稀释污水处理厂的出水, 减弱精神活性物质对水生生态系统可能存在的影响, 然而, 在像北京这类水资源短缺的地区, 水体的稀释作用非常有限^[3, 4]。另外, 污水再生利用已成为城市水资源补给的重要组

成部分, 常规水处理工艺去除不了的精神活性物质也会进入到地表水中^[5]。在欧洲、日本和拉丁美洲等国家的研究发现, 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^[6~8]。

收稿日期: 2016-12-27; 修订日期: 2017-02-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(41673120); 中央级公益性科研院所基本科研业务专项(2016YSKY-030); 北京市自然科学基金项目(8173058)

作者简介: 张艳(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染化学, E-mail: zhangyancraes@126.com

* 通信作者, E-mail: zdhuapku@gmail.com; xujian@craes.org.cn

近年来,在世界各地的河流、湖泊、近岸海域等天然水体中均检测出了精神活性物质污染^[9~12]. Baker 等^[13]在英国的一条接纳污水处理厂出水的河流中,检出了苯丙胺、氯胺酮及麻黄碱等,浓度在几个 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 到几十 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间. Ferrey 等^[14]在美国明尼苏达州随机选出的 50 个湖泊中,检出了浓度高达 $5.26\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的可卡因. Mendoza 等^[15]在西班牙马德里的地表水中检出了高浓度的麻黄碱 ($30.6\sim1\,020.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$),甲基苯丙胺的检出浓度虽然不高 ($<16.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$),但是检出频率大于 57%. Jiang 等^[16]在台湾西南部沿岸的海水中检测出氯胺酮,浓度在 $\text{n.d.}\sim23.3\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,检出频率高达 65%. 水环境中精神活性物质的污染水平还与区域人口密度、经济发展、以及重大的节假日和娱乐活动等存在着一定的相关性^[17~19]. Li 等^[17]对北京市 13 家污水处理厂进水中精神活性物质的检测结果表明,位于城市中心的 5 家污水处理厂的进水中 METH 的浓度明显较高 ($>147.3\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}\pm45.4\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$). 台湾青年节 (Youth Festival) 节日期间,举办地附近地表水中 3,4-亚甲基二甲甲基苯丙胺 (俗称摇头丸) 的浓度从 $89.1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 剧增到 $940\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,咖啡因浓度从 $3\,733\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $13\,633\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 因为具有较强的极性和生物活性,不易挥发且难以被生物降解^[20],精神活性物质进入水环境后对水生生物的毒性也被不断证实^[21~23]. 研究发现环境浓度 ($0.004\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的甲基苯丙胺和氯胺酮混合药物能够显著延缓青鳉鱼的胚胎孵化时间、改变幼鱼的游泳行为 (如最大速度和相对转向角)^[23]. 然而,

目前有限的研究主要针对高浓度的精神活性物质对生物个体毒性的影响,在环境暴露条件下它们对水生生态系统结构和功能的影响还知之甚少.

根据国务院新闻办公室发布的中国毒品形势报告^[24, 25],2014 年执法部门共查缴甲基苯丙胺 13.7 t,氯胺酮 11.2 t,甲基苯丙胺、氯胺酮和苯丙胺在我国吸毒人员中使用的比例逐年增多. 麻黄碱和羟亚胺分别是制造甲基苯丙胺和氯胺酮的中间药品^[20]; 甲卡西酮是近年来出现的一种新型毒品. 本研究以甲基苯丙胺 (METH)、苯丙胺 (AMP)、氯胺酮 (KET)、麻黄碱 (EPH)、甲卡西酮 (MC) 和羟亚胺 (HY) 为目标物质,采用高效液相色谱-质谱 (HPLC-MS/MS) 法对北京市地表水及地下水中的 6 种精神活性物质进行定量检测,分析北京市不同水环境介质中精神活性物质的污染特征,并利用风险熵值法评估目标物质的环境风险,以期为进一步分析精神活性物质在水环境中的来源、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

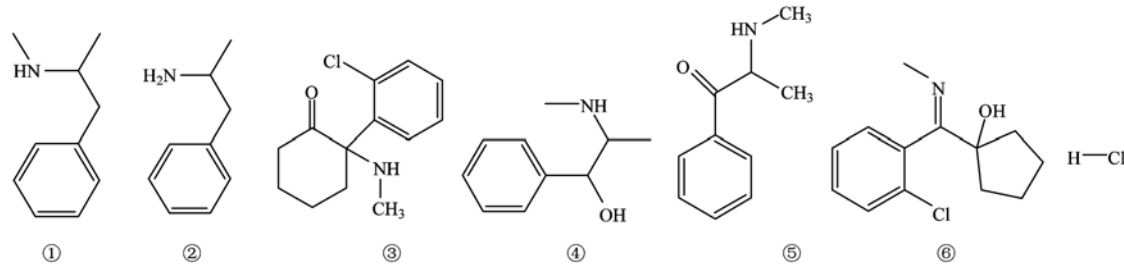
METH、AMP、KET、EPH、MC 和 HY 均购自 Cerilliant 公司 (Round Rock, TX, 美国),其基本理化性质见表 1. HY 需要少量甲醇溶解,其余药品直接用 Milli-Q 水溶解稀释,制成 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的贮备液,在 4°C 下保存备用. 氨水 (25%~28%) 和浓盐酸 (分析纯) 购于国药集团化学试剂有限公司 (北京),甲醇购自 Fisher 公司 (Poole, 英国),Milli-Q 水由 Milli-Q 系统

表 1 目标物质基本理化性质¹⁾

Table 1 Basic physicochemical properties of the target compounds

目标物质	结构	分子式	摩尔质量 / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	pK_{a}	$\lg K_{\text{OW}}$	CAS 号
METH	①	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$	149.23	9.9 ^[20]	2.07	537-46-2
AMP	②	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$	135.21	10.1	1.81	300-62-9
KET	③	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ClNO}$	237.72	7.5	2.18	6740-88-1
EPH	④	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$	165.24	10.3	0.68	299-42-3
MC	⑤	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$	163.22	8.0 ^[26]	1.85	5650-44-2
HY	⑥	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NO}$	274.19	NA	NA	90717-16-1

1) NA 为未查到



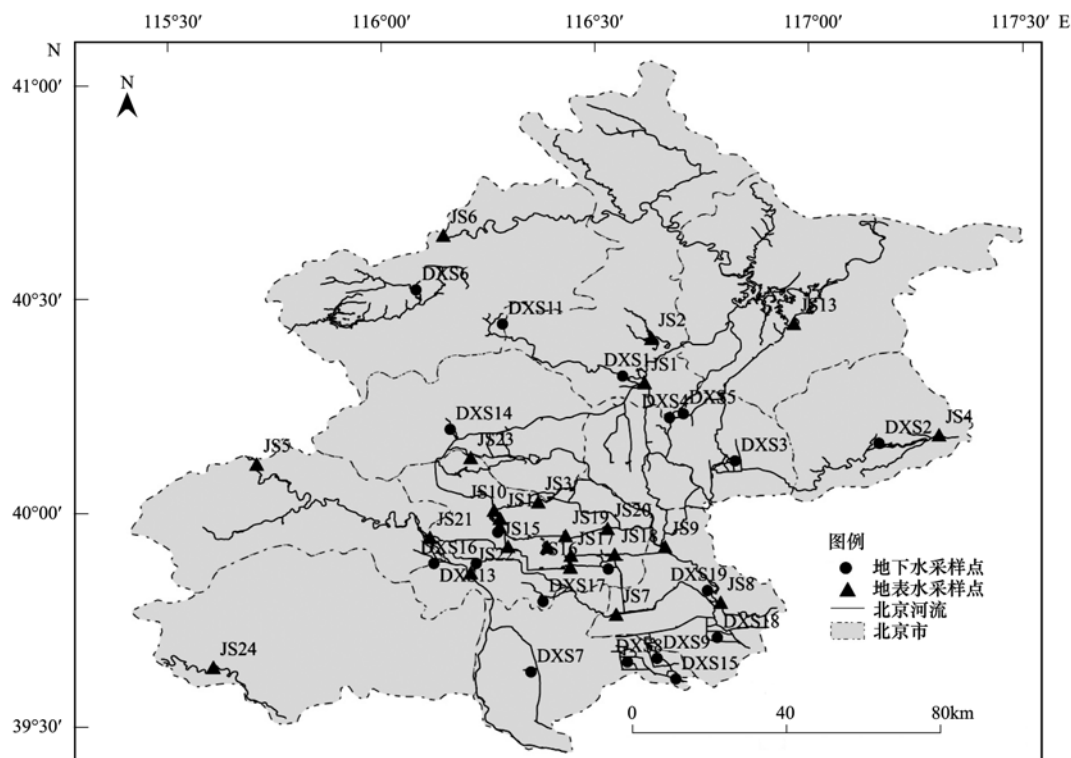


图1 北京市地表水及地下水采样点分布

Fig. 1 Location of the sampling sites in surface water and groundwater in Beijing

(Millipore, MA, 美国) 制备. 固相萃取柱 Oasis MCX (60 mg, 3 mL) 购自 Waters 公司 (Milford, MA, 美国), 玻璃纤维滤纸 (GF/C™ filters, 直径 47 mm, 孔径 1.2 μm) 购自 Whatman 公司 (Meitesei, 英国).

1.2 样品采集

2016 年 6 月, 在北京市 16 个市辖区共布设 43 个采样点. 地表水样品 24 个 (JS1 ~ JS24), 其中地表水源地水体 8 个, 包括密云水库九松山取水口、怀柔水库、八渡、团城湖调节池 (南水北调)、官厅水库坝前、三家店、白河堡水库和海子水库; 城市景观水域 6 个, 包括颐和园昆明湖、圆明园、北海、园博湖、门城湖和龙潭湖; 城市河流 7 个, 包括八里庄、东直门、榆林庄闸、马驹桥、乐家花园、沙河闸和北关闸; 高碑店污水处理厂出水和清河污水处理厂出水 2 个站点; 怀柔水产养殖场排水 1 个站点. 地下水样品 19 个 (DXS1 ~ DXS19), 包括在 14 个区各取 1 点, 共 14 个点, 北京农业污灌区地下水 4 个站点 (通州和大兴各 2 眼), 南水北调顺义回灌区 1 个站点. 所有采样点位置如图 1 所示. 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. 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 样品处理

取 1 L 水样经 0.45 μm 玻璃纤维滤膜过滤. 用盐酸 (5 mol·L⁻¹) 调节 pH 至 3, 水样以 1 mL·min⁻¹ 的速度进 Oasis MCX 柱萃取富集. 上样前, MCX 柱依次用 5 mL 甲醇和 5 mL 超纯水进行活化平衡. 萃取柱用 4 mL 含 5% 氨水的甲醇溶液洗脱. 洗脱液收集于 10 mL 离心管中, 在 40℃ 水浴中弱氮气流吹干; 用 1 mL 甲醇定容, 0.22 μm 尼龙膜过滤, 上 HPLC-MS/MS 测定.

1.4 HPLC-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⁻¹ 的甲酸铵和 2% 甲酸的水溶液, 流动相 B 为 10 mmol·L⁻¹ 的甲酸铵, 2% 甲酸和乙腈-水溶液 (9:1, 体积比). 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 0.4 mL·min⁻¹. 柱温 30℃, 进样量 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 5.5 kV, 离子源

温度 550℃,碰撞气 9 Psi (62 kPa),气帘气 35 Psi (240 kPa). 详细质谱参数见表 2.

作为手性药物,伪麻黄碱和麻黄碱的理化性质

基本相似,并且具有相同的电离和裂解模式^[27~29]. 本文采用的检测方法不区分这两种药物,以麻黄碱 (EPH)代表这两种药物的总量.

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 (<i>m/z</i>)	子离子 1 (<i>m/z</i> ,定量)	碰撞电压 1/V	子离子 2 (<i>m/z</i> ,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
MC	164.1	146.0	18.0	131.0	29.0	30.0
HY	238.0	163.1	32.0	125.1	45.0	30.0

1.5 方法回收率及质量控制

配制一系列质量浓度范围在 0.5 ~ 100 μg·L⁻¹ 的混合标准溶液并测定,得到质量浓度-峰面积标准工作曲线,相关系数大于 0.998. 以自来水、Milli-Q 水、地表水和污水为基质进行加标回收实验,加标水平为 20 ng·L⁻¹ (*n* = 5). 相应地,其回收率分别为 78% ~ 91%、76% ~ 83%、70% ~ 91% 和 72% ~ 76%. 在地表水中 3 个不同加标浓度 (5、20 和 50 ng·L⁻¹) 的回收实验显示,目标物质的回收率在 71% ~ 95% 之间,方法的相对标准偏差均小于 10%,重复性较好. 采用内标法定量,检测限为信噪比 3:1,定量限为信噪比 10:1. 目标药物在地表水中的检出限在 0.30 ~ 0.80 ng·L⁻¹ 之间,定量限为 1.00 ~ 2.68 ng·L⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 北京市水环境中精神活性物质的浓度水平

2.1.1 地表水

北京市地表水 6 种目标药物的浓度及检出频率见表 3. KET、MC 和 HY 在所有样品中均未被检出. EPH 的检出率和浓度均最高,检出频率达 42%,浓度范围在 n. d. ~ 70.9 ng·L⁻¹ 之间. EPH 是制造 METH 的原料,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^[30]. EPH 在北京市地表水中普遍存在,可能和处方药的大量使用有关. 在北京市开展的城市河流中精神活性物质污染水平的调查研究也发现,夏季 (7 月) EPH 的检出频率高达 94%,浓度在 n. d. ~ 50.8 ng·L⁻¹ 之间^[31]. 与国外已有研究相比,北京市地表水中 EPH 的污染浓度水平远低于西班牙的 Llobregat、Ebro、Jucar、Guadalquivir 河流 (n. d. ~ 145 ng·L⁻¹)^[1, 32] 和马德里 Jarama 和 Manzanares 河流 (30.6 ~ 1020.0

ng·L⁻¹)^[15],与西班牙马德里地区的 Henares 河流 (51 ~ 90 ng·L⁻¹)^[33] 以及英国的一条主要河流 (n. d. ~ 28.9 ng·L⁻¹)^[34] 相差不大,但稍高于英国马斯登的 Calder 河 (< 16.5 ng·L⁻¹)^[13] 和西班牙 Tagus 流域 (浓度 1.8 ~ 14.7 ng·L⁻¹)^[35].

METH 的检出频率为 25%,浓度水平在 n. d. ~ 13.5 ng·L⁻¹ 之间. 该结果和我国毒品形势的现状分析一致^[24, 25],但是稍低于 7 月北京市城市河流中 METH 的浓度水平 (n. d. ~ 80.6 ng·L⁻¹)^[20],这与采样点的位置分布有关. Li 等^[17] 在北京市的 13 家主要污水处理厂 (高碑店、清河和酒仙桥污水处理厂等) 的进、出水中均检测出了相对高浓度的 METH,浓度范围分别为 15.3 ~ 456.8 ng·L⁻¹ 和 n. d. ~ 20.6 ng·L⁻¹. Li 等^[36] 对全国的 49 个湖泊和 4 条主要河流 (松花江、黄河、扬子江、珠江) 的调查结果表明,除在滇池浓度最高达 95.9 ng·L⁻¹ 以外,其他湖泊中 METH 的浓度水平较低,在 n. d. ~ 3.5 ng·L⁻¹ 之间;地表水中的浓度则较高,在 < LOQ (0.1 ng·L⁻¹) ~ (58.2 ± 18.6) ng·L⁻¹ 之间. Wang 等^[37] 在渤海和北黄海区域的 36 条主要河流采样调查发现, METH 的检出频率高达 92%,浓度在 < 0.1 ~ 42.0 ng·L⁻¹ 之间. 目前已有的研究表明,我国大陆地区地表水中 METH 的浓度水平远低于台湾 (n. d. ~ 917 ng·L⁻¹)^[18, 38],但是稍高于西班牙 (n. d. ~ 5.0 ng·L⁻¹)^[15, 32, 33, 39],英国 (n. d. ~ 0.3 ng·L⁻¹)^[9, 13, 34, 39],意大利 (0.9 ng·L⁻¹)^[9],爱尔兰 (n. d.)^[40],瑞士 (n. d.)^[41] 等欧洲国家以及美国 (n. d.)^[42, 43].

AMP 的检出频率和浓度都相对较低,检出频率仅 8%,浓度水平在 n. d. ~ 2.6 ng·L⁻¹ 之间. AMP 是 METH 的主要代谢产物,同时也是治疗帕金森病的处方药——司来吉兰的主要成分^[44]. 有研究表

明 METH 经人体代谢后转化为 AMP 排出的转换率在 4% ~ 7% 之间^[45],由此推断,当 AMP 的浓度较低,且和 METH 的浓度比在 0.04 ~ 0.1 之间时,AMP 主要来源于 METH 的转化. 本研究中 AMP 与 METH 的浓度比远大于 0.1,表明 AMP 的出现更可能和处方药司来吉兰的使用有关. 北京市地表水中的 AMP 浓度和国内其他地区一致,均小于 10 ng·L⁻¹ ^[31, 36],远低于台湾 (n. d. ~ 90.3 ng·L⁻¹)^[16]. 和国外已有研究相比,远低于西班牙首都马德里地表水(309 ng·L⁻¹)^[33],与英国、意大利、瑞典和西班牙大部分地区相近^[9, 13, 32, 34, 41, 46, 47].

表 3 北京市地表水及地下水中精神活性物质的质量浓度¹⁾

目标物质	地表水 (n = 24)					地下水 (n = 19)				
	$\rho/\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$				检出频率 /%	$\rho/\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$				检出频率 /%
	最大值	最小值	平均值	中间值		最大值	最小值	平均值	中间值	
METH	13.5	n. d.	1.8	< LOQ	25	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	—
AMP	2.6	n. d.	< LOQ	< LOQ	8	2.2	n. d.	0.5	n. d.	21
KET	< LOQ	n. d.	< LOQ	< LOQ	—	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	—
EPH	70.9	n. d.	10.1	< LOQ	42	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	—
MC	< LOQ	n. d.	< LOQ	< LOQ	—	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	—
HY	< LOQ	n. d.	< LOQ	< LOQ	—	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	—

1) n. d. 为未检测到

2.1.2 地下水

除 AMP 外,北京市地下水中其余 5 种药物均未被检出(表 3). AMP 的检出频率为 21%,但是浓度水平较低,在 n. d. ~ 2.2 ng·L⁻¹之间. 目前国内还没有关于地下水中精神活性物质浓度的报道,国外的研究也相对比较缺乏. Jurado 等^[48]首次在西班牙巴塞罗那和东北区域部分大都市地区的地下水中测出了低浓度的 EPH(n. d. ~ 7.3 ng·L⁻¹),没有检出

AMP 和 METH. Boleda 等^[49]在饮用水中检测到了低浓度的 AMP,浓度范围在 n. d. ~ 1.7 ng·L⁻¹,检出频率仅有 2%. 地下水中精神活性物质的出现,可能是由于部分区域地下水来源于地表水的补给^[48],精神活性物质随被污染的地表水进入到地下水中.

2.2 北京市水环境中精神活性物质的分布特征

从表 4 可见,METH 和 EPH 质量浓度的最高值都出现在凉水河通州段,具体分别在城市河流马驹

表 4 北京市地表水中精神活性物质质量浓度空间分布¹⁾/ng·L⁻¹

Table 4 Spatial distribution of the concentrations of drugs of abuse in surface water in Beijing/ng·L ⁻¹							
编号	采样点	METH	AMP	KET	MC	EPH	HY
JS1	怀柔水库	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
JS2	怀柔水产养殖场	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	14.1	n. d.
JS3	清河污水厂出水口	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	2.8	n. d.
JS4	海子水库-坝前	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
JS5	官厅水库-坝前	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
JS6	白河堡水库	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
JS7	马驹桥	13.5	n. d.	n. d.	n. d.	65.6	n. d.
JS8	榆林庄闸	10.9	n. d.	n. d.	n. d.	70.9	n. d.
JS9	北关闸	8.36	n. d.	n. d.	n. d.	23.01	n. d.
JS10	圆明园福海	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
JS11	颐和园昆明湖	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
JS12	南水北调调节池	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
JS13	酒源水厂	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
JS14	八里庄	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
JS15	北海	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
JS16	龙潭湖	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
JS17	乐家花园	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	19.4	n. d.
JS18	高碑店污水厂出水口	2.5	2.1	n. d.	n. d.	9.8	n. d.
JS19	东直门	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	6.9	n. d.
JS20	三家店	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
JS21	门城湖	5.2	n. d.	n. d.	n. d.	5.4	n. d.
JS22	园博湖	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
JS23	沙河闸	3.6	2.6	n. d.	n. d.	26.5	n. d.
JS24	八渡	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.

1) 黑体字为最高值,下同

表 5 北京市地下水中精神活性物质质量浓度空间分布/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 5 Spatial distribution of the concentrations of drugs of abuse in groundwater in Beijing/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

编号	采样点	METH	AMP	KET	MC	EPH	HY
DXS1	前辛庄	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
DXS2	平谷大坎村	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
DXS3	沙子营	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
DXS4	牛栏山镇史家口村	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
DXS5	八厂	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
DXS6	小柏老村	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
DXS7	庞各庄	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
DXS8	长子营	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
DXS9	采育	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
DXS10	地下水水源地三厂	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
DXS11	密云田西各庄	n. d.	2. 1	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
DXS12	王四营	n. d.	2. 2	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
DXS13	门头沟栗元庄	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
DXS14	马池口	n. d.	2. 1	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
DXS15	张坊水源地	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
DXS16	衙门口	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
DXS17	丰台南苑村委会	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
DXS18	永乐店	n. d.	2. 2	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
DXS19	西集	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.

桥(JS7)和榆林庄闸(JS8)采样点. 凉水河位于水资源较为紧缺的北京市东南郊地区,隶属于海河流域北运河水系,其干流发源于石景山区,源头是首钢污水处理厂的出水口,流经海淀、朝阳和通州等区县,在榆林庄闸(JS8)上游汇入北运河. 北京市地表水系流向为自西北流向东南,因此位于北京市水网下游河段的通州区河流受到上游各区县的污染. 此外,通州区也是北京市主要的居民生活区和工业生产区. 北京市凉水河管理处资料显示,多年来凉水河的排水河道雨污合流,沿线共有排污口1 031个(其中常年排污口多达705个),年排放污水高达3亿多吨^[50]. AMP 仅在高碑店污水厂排水口(JS18)和沙河闸(JS23)两个采样点被检出,浓度较低,分别为 $2.1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 结果和北京市的其他研究的结论一致^[31].

AMP 在北京市地下水的污染分布见表 5. 所有地下水采样点中仅有 4 个点检测到 AMP,分别为密云(田西各庄,DXS11)、王四营(东南郊水务管理处,DXS12)、马池口(DXS14)和永乐店(DXS18),浓度分别为2.1、2.2、2.1和 $2.2\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.3 北京市水环境中精神活性物质的环境风险评估

采用风险熵值(risk quotients, RQ)来表征精神活性物质可能的环境风险. RQ 定义为预测环境浓度(measured environmental concentration, MEC)与预

测无效应浓度(PNEC)的比值. 当 $0.01\leq\text{RQ}<0.10$ 时为低风险, $0.10\leq\text{RQ}<1.00$ 为中等风险, $\text{RQ}\geq 1.00$ 为高风险^[51]. PNEC 是半致死浓度/半效应浓度($\text{LC}_{50}/\text{EC}_{50}$)或无可见效应浓度(NOEC)与评价因子(assessment factor, AF)的比值. 由于外推过程的许多不确定性,需要通过比较3个营养级水平(藻类、水蚤、鱼类)不同物种的毒性试验 LC_{50} 或 EC_{50} 确定最小值. 根据欧盟的评价因子体系,只有鱼类、水蚤、藻类3类生物对化合物的急性毒性数据时,AF选1000,PNEC值是最小的急性毒性数据 LC_{50} 或 EC_{50} 与评价因子AF的比值.

除MC和HY的半效应浓度(EC_{50})数据不可获得,其余4种目标药物的 EC_{50} 通过文献或ECOSAR软件计算求得,见表6. 结果表明,北京市地表水及地下水中4种精神活性物质的风险较低,RQ均小于0.10,说明其对水生生物不会造成较大的威胁. Mastroianni等^[1]采用风险熵值法评估了22种精神活性物质对西班牙Ebro、Guadalquivir和Llobregat河流的环境风险,发现只有美沙酮的代谢产物EDDP在两个采样点(共77个采样点)的RQ值大于1,存在较高的环境风险. 虽然从目前国内外已有的研究来看^[15, 31],精神活性物质的环境风险较小,但由于其具有生物活性和毒性,未来的研究需要进一步评估它对水生生态系统的长期慢性毒性效应和多种药物的联合毒性效应.

表 6 鱼类、水蚤、藻类的预测无效应浓度¹⁾

目标物质	EC ₅₀ /mg·L ⁻¹			PNEC/mg·L ⁻¹	RQ	数据来源
	鱼类	水蚤	藻类			
METH	20.51	2.51	1.97	1.97 × 10 ⁻³	0.000 ~ 0.007	ECOSAR
AMP	28.80	2.22	3.80	2.22 × 10 ⁻³	0.000 ~ 0.001	[52]
KET	8.34	1.13	0.72	7.20 × 10 ⁻⁴	0.000	ECOSAR
EPH	56.00	3.62	3.91	3.62 × 10 ⁻³	0.000 ~ 0.020	[53]

1) ECOSAR(The Ecological Structure Activity Relationships) 由美国 EPA 开发

3 结论

(1)研究了北京市水环境中精神活性物质的污染水平和分布特征. 地表水中检出的精神活性物质含量水平明显高于地下水,浓度范围在 n. d. ~ 70. 9 ng·L⁻¹之间. 其中,EPH 的检出频率(42%)和质量浓度平均值(10. 1 ng·L⁻¹)均最高,METH 次之(25%, n. d. ~ 13. 5 ng·L⁻¹).

(2)北京市地下水中仅 AMP 在 4 个点位(共 19 个采样点位)被检出,且浓度较低(<2. 2 ng·L⁻¹),表明地下水受精神活性物质的污染并不明显.

(3)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),但鉴于精神活性物质具有较强的生物活性和极性,其对水生生态系统潜在的慢性毒性效应和多种药物的联合毒性效应应该引起重视.

参考文献:

[1] Mastroianni N, Bleda M J, de Alda M L, *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.

[2] Subedi B, Kannan K. Mass loading and removal of select illicit drugs in two wastewater treatment plants in New York State and estimation of illicit drug usage in communities through wastewater analysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48** (12): 6661-6670.

[3] Xu J, Xu Y, Wang H M, *et al.* Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river[J]. *Chemosphere*, 2015, **119**: 1379-1385.

[4] Xu Y, Guo C S, Luo Y, *et al.* Occurrence and distribution of antibiotics, antibiotic resistance genes in the urban rivers in Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, **213**: 833-840.

[5] Xu J, Wu L S, Chang A C, *et al.* Impact of long-term reclaimed wastewater irrigation on agricultural soils: a preliminary assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **183**(1-3): 780-786.

[6] Zuccato E, Castiglioni S. Illicit Drugs in the Environment [J]. *Philosophical Transactions*, 2009, **367**(1904): 3965.

[7] Peng Y, Hall S, Gautam L. Drugs of abuse in drinking water-a

review of current detection methods, occurrence, elimination and health risks[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016, **85**: 232-240.

[8] 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.

[9] 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.

[10] Alygizakis N A, Gago-Ferrero P, Borova V L, *et al.* Occurrence and spatial distribution of 158 pharmaceuticals, drugs of abuse and related metabolites in offshore seawater[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **541**: 1097-1105.

[11] 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.

[12] 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.

[13] 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.

[14] Ferrey M L, Heiskary S, Grace R, *et al.* Pharmaceuticals and other anthropogenic tracers in surface water: a randomized survey of 50 Minnesota lakes [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2015, **34**(11): 2475-2488.

[15] 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.

[16] 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.

[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] Jiang J J, Lee C L, Fang M D, *et al.* Impacts of emerging contaminants on surrounding aquatic environment from a youth festival[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **49** (2): 792-799.

- [19] 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.
- [20] 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 Y, Zhang T T, Guo C S, *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.
- [21] 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.
- [22] Gagné 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.
- [23] Liao P H, Hwang C C, Chen T H, *et al.* Developmental exposures to waterborne abused drugs alter physiological function and larval locomotion in early life stages of medaka fish [J]. *Aquatic Toxicology*, 2015, **165**: 84-92.
- [24] 中国国家禁毒委员会. 2014 年中国毒品形势报告 [R]. 北京: 中国国家禁毒委员会, 2015.
- [25] 中国国家禁毒委员会. 2015 年中国毒品形势报告 [R]. 北京: 中国国家禁毒委员会, 2016.
- [26] Showing metabocard for Methcathinone (HMDB41927) [EB/OL]. <http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB41927>, 2017-03-02.
- [27] Evans S E, Davies P, Lubben A, *et al.* Determination of chiral pharmaceuticals and illicit drugs in wastewater and sludge using microwave assisted extraction, solid-phase extraction and chiral liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, **882**: 112-126.
- [28] Reid M J, Derry L, Thomas K V. Analysis of new classes of recreational drugs in sewage: synthetic cannabinoids and amphetamine-like substances [J]. *Drug Testing and Analysis*, 2014, **6**(1-2): 72-79.
- [29] Senta I, Krizman I, Ahel M, *et al.* Multiresidual analysis of emerging amphetamine-like psychoactive substances in wastewater and river water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, **1425**: 204-212.
- [30] 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 L, Zhang F C, Wang C H, *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.
- [31] Zhang Y, Zhang T T, Guo C S, *et al.* Drugs of abuse and their metabolites in the urban rivers of Beijing, China: occurrence, distribution, and potential environmental risk [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **579**: 305-313.
- [32] Postigo C, de Alda M J L, 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.
- [33] Bueno M J M, 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.
- [34] Baker D R, Kasprzyk-Hordern B. Spatial and temporal occurrence of pharmaceuticals and illicit drugs in the aqueous environment and during wastewater treatment: new developments [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **454-455**: 442-456.
- [35] Valcárcel Y, Martínez F, González-Alonso S, *et al.* Drugs of abuse in surface and tap waters of the Tagus River basin: heterogeneous photo-Fenton process is effective in their degradation [J]. *Environment International*, 2012, **41**: 35-43.
- [36] Li K Y, Du P, Xu Z Q, *et al.* Occurrence of illicit drugs in surface waters in China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **213**: 395-402.
- [37] Wang D G, Zheng 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.
- [38] Lin A Y C, Wang X H, Lin C F. Impact of wastewaters and hospital effluents on the occurrence of controlled substances in surface waters [J]. *Chemosphere*, 2010, **81**(5): 562-570.
- [39] 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.
- [40] Bones J D, Thomas K V, Paull B. Using environmental analytical data to estimate levels of community consumption of illicit drugs and abused pharmaceuticals [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2007, **9**(7): 701-707.
- [41] Berset J D, Brenneisen R, Mathieu C. Analysis of illicit and illicit drugs in waste, surface and lake water samples using large volume direct injection high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) [J]. *Chemosphere*, 2010, **81**(7): 859-866.
- [42] 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.
- [43] Loganathan B, Phillips M, Mowery H, *et al.* Contamination profiles and mass loadings of macrolide antibiotics and illicit drugs from a small urban wastewater treatment plant [J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(1): 70-77.
- [44] Postigo C, de Alda M J L, Barceló D. Analysis of drugs of abuse and their human metabolites in water by LC-MS²: a non-intrusive tool for drug abuse estimation at the community level [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2008, **27**(11): 1053-1069.

- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] Vazquez-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.
- [48] Jurado A, Mastroianni N, Vázquez-Suñé E, *et al.* Drugs of abuse in urban groundwater. A case study: Barcelona [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **424**: 280-288.
- [49] Boleda M R, Huerta-Fontela M, Ventura F, *et al.* Evaluation of the presence of drugs of abuse in tap waters[J]. *Chemosphere*, 2011, **84**(11): 1601-1607.
- [50] 帅伟. 北京凉水河(通州段)水环境污染特征及多环芳烃苯的吸附解吸研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- Shuai W. Pollution characteristics of water environment and naphthalene sorption-desorption process in sediments of Tongzhou section of Liangshui River, Beijing [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [51] Hernando M D, Mezcuá 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.
- [52] 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.
- [53] 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.



CONTENTS

Marine Aerosol Using On-board Aerosol Mass Spectrometry	YAN Jin-pei, CHEN Li-qi, LIN Qi, <i>et al.</i> (2629)
Analysis of Spatio-temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Depth over the Northwest of China by MODIS C6 Product	ZHAO Shi-wei, GAO Xiao-qing (2637)
Sources and Characteristics of Regional Background PM ₁ in North China During the Autumn and Winter Polluted Period ...	ZHANG Zhou-xiang, ZHANG Yang-mei, ZHANG Xiao-ye, <i>et al.</i> (2647)
Pollution Characteristics and Light Extinction Contribution of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Hangzhou	WU Dan, LIN Shao-long, YANG Huan-qiang, <i>et al.</i> (2656)
Formation and Size Distribution of the Secondary Aerosol Inorganic Ions in Different Intensity of Haze in Qingdao, China	XIE Dan-dan, QI Jian-hua, ZHANG Rui-feng (2667)
Comparison of Characteristics and Reactive Oxidative Species of PM _{2.5} in Xi'an, China During Haze and Clean Days	WANG Kun, HAN Yong-ming, Ho Steven Sai Hang, <i>et al.</i> (2679)
Seasonal Variation and Sources of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in PM ₁₀ from Mt. Huangshan	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, ZHANG Er-xun, <i>et al.</i> (2688)
Composition Characteristics and Sources Apportionment of Lanthanoid in PM _{2.5} of Quanzhou	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (2698)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Hazardous Air Pollutants in the Surroundings of Three Petrochemical Industries in Northwest China	XU Ya-xuan, LI Xiao-min, YU Hua-tong, <i>et al.</i> (2707)
VOCs Characteristics and Sources Apportionment in Yixing City During the G20 Summit	ZHANG Lin, ZHANG Xiang-zhi, QIN Wei, <i>et al.</i> (2718)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Sichuan Province from 2005 to 2014	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (2728)
Air Pollutant Emission Inventory of Non-road Machineries in Typical Cities in Eastern China	LU Jun, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2738)
Estimation of Health Risk and Enaction of Safety Standards of <i>N</i> -nitrosodimethylamine (NDMA) in Drinking Waters in China	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2747)
Comparison and Analysis of the Quantitative Methods for Pollutant Sources Load in Groundwater Contamination Risk Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (2754)
Distribution and Sources of <i>n</i> -alkanes in Surface Seawater of Jiaozhou Bay	ZHANG Qian, SONG Jin-ming, PENG Quan-cai, <i>et al.</i> (2763)
Spatial Variations of CO ₂ Degassing Across Water-air Interface and Its Impact Factors in Summer in Guijiang River, China	ZHANG Tao, LI Jian-hong, PU Jun-bing, <i>et al.</i> (2773)
Spatial Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Antimony and Selected Heavy Metals in Sediments of Duliujiang River	NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, LAN Xiao-long, <i>et al.</i> (2784)
Distribution Characteristics and Potential Risk of Bisphenol Analogues in Surface Water and Sediments of Lake Taihu	CHEN Mei-hong, GUO Min, XU Huai-zhou, <i>et al.</i> (2793)
Characteristics of Water Extractable Organic Nitrogen from Erhai Lake Sediment and Its Differences with Other Sources	LI Wen-zhang, ZHANG Li, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (2801)
High-resolution Distribution Characteristics of Phosphorous, Iron and Sulfur Across the Sediment-Water Interface of Aha Reservoir ...	SUN Qing-qing, CHEN Jing-an, WANG Jing-fu, <i>et al.</i> (2810)
Distribution Characteristics of Drugs of Abuse and Their Metabolites in Aqueous Environment of Beijing, China	ZHANG Yan, ZHANG Ting-ting, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2819)
Impacts of Rainfall Characteristics and Occurrence of Pollutant on Effluent Characteristics of Road Runoff Pollution	CHEN Ying, WANG Zhao, WU Ya-gang, <i>et al.</i> (2828)
Inhibition of Internal Phosphorus Release in the Black-Odor Channel Under Different Adding Methods of CaO ₂	XU Yao, LI Da-peng, HAN Fei-er, <i>et al.</i> (2836)
Transport of Nitrogen and Phosphorus from Sloping Farmland with Thin Purple Soil Overlying Rocks	XIAN Qing-song, TANG Xiang-yu, ZHU Bo (2843)
Purification of Slightly Salt-alkaline Water Bodies by Microorganism Enhanced Combined Floating Bed	CHEN You-yuan, WU Ya-dong, SUN Ping, <i>et al.</i> (2850)
MgO-Biochar for the Adsorption of Phosphate in Water	WANG Bin-bin, LIN Jing-dong, WAN Shun-li, <i>et al.</i> (2859)
Degradation of <i>N</i> -nitrosodimethylamine by Palladium/ Iron Bimetallic Composite Catalytic Fiber	ZHANG Huan, FU Min, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (2868)
Effects of Goethite, Magnetite and Gypsum on the Anaerobic Degradation of 2,4-Dichlorophenol	KONG Dian-chao, ZHOU Yue-fei, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (2875)
Transformation of Disinfection Byproduct Precursors During the Wastewater Regeneration Processes	HAN Hui-hui, MIAO Heng-feng, ZHANG Ya-jing, <i>et al.</i> (2883)
Treatment of PTA Wastewater by Modified Anode Microbial Fuel Cell	SUN Jing-yun, FAN Meng-jie, CHEN Ying-wen, <i>et al.</i> (2893)
Selective Inhibition of Rice Straw Extract on Growth of Cyanobacteria and Chlorophyta	SU Wen, CHEN Jie, ZHANG Sheng-peng, <i>et al.</i> (2901)
Cultivation of <i>Spirulina platensis</i> in Digested Piggery Wastewater Pretreated by SBR with Operating Conditions Optimization	CAI Xiao-bo, YU Qiang-qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (2910)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Process with K ⁺ Addition in Saline Surroundings	WU Guo-dong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2917)
Efficient and Stable Operation of Shortcut Nitrification by Entrapping Ammonia Oxidizing Bacteria	YU Meng-yu, LIU Yi, TIAN Yu-bin, <i>et al.</i> (2925)
Fast Start-up of ANAMMOX and the Spatial Distribution of EPS in ANAMMOX Granules	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (2931)
Ammonia Oxidation with Potential Electron Acceptor in ANAMMOX Sludge	LI Xiang, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (2941)
Ammoniac Waste Gas in-situ Treatment Based on ANAMMOX Process	LIN Xing, WANG Fan, YUAN Yan, <i>et al.</i> (2947)
Extensive Green Roof Substrate Composition Based on Sludge Recycling	SHEN Qing-ran, LI Tian, CAO Yi, <i>et al.</i> (2953)
Short-term Effect of Roxithromycin on Abundance and Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Activated Sludge	GAO Jing-feng, SUN Li-xin, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (2961)
Influence of Salinity on Microbial Community in Activated Sludge and Its Application in Simulated Dye Wastewater Treatment	ZHOU Gui-zhong, XU Shuo, YAO Qian, <i>et al.</i> (2972)
Shift of Microbial Communities During the CO ₂ -Brine-Sandstone Interaction Process	WANG Bo-qiang, LI Chen-yang, LU Wei, <i>et al.</i> (2978)
Response of Soil Respiration and Heterotrophic Respiration to Returning of Straw and Biochar in Rape-Maize Rotation Systems	TIAN Dong, GAO Ming, HUANG Rong, <i>et al.</i> (2988)
Effect of Simulated Climate Warming on Microbial Community and Phosphorus Forms in Wetland Soils	TENG Chang-yun, SHEN Jian-guo, WANG Zhong, <i>et al.</i> (3000)
Patterns of Bacterial Community Through Soil Depth Profiles and Its Influencing Factors Under <i>Betula albosinensis</i> Burkill in the Xinjiashan Forest Region of Qinling Mountains	DU Can, XU Chen-yang, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3010)
Effects of Microbial Activities on Mercury Methylation in Farmland near Mercury Mining Area	JIA Qin, ZHU Xue-mei, WANG Qi, <i>et al.</i> (3020)
Effect of Sepiolite Application on the Migration and Redistribution of Pb and Cd in Soil Rice System in Soil with Pb and Cd Combined Contamination	FANG Zhi-ping, LIAO Min, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3028)
Application of Amphoteric-Cationic Combined Modification on Phenol Adsorption of Yellow Brown Soil	LIU Wei, MENG Zhao-fu, REN Shuang, <i>et al.</i> (3036)
Bioaccumulation of Heavy Metals in Twigs and Leaves of <i>Abies fabri</i> at Mount Gongga in China; A Comparison Study Between 1999 and 2014	LI Fen, WANG Xun, LUO Ji, <i>et al.</i> (3045)
Subcellular Distribution and Chemical Forms of Heavy Metals in Three Types of Compositae Plants from Lead-Zinc Tailings Area	ZHU Guang-xu, XIAO Hua-yun, GUO Qing-jun, <i>et al.</i> (3054)
Effects of Bentonite Amendment on Detoxification, Heavy Metal Passivation and Estrone Elimination of Sewage Sludge Compost	ZHOU Li-na, CAI Han-zhen, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3061)
Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Co-Digestion of Food Waste and Straw	GUO Xiang-lin, ZUO Jian-e, SHI Xu-chuan, <i>et al.</i> (3070)
Basic Features of Combustible Rural Garbage Component and Its Spatial-temporal Difference in China	YAN Zhuo-yi, YUE Bo, GAO Hong, <i>et al.</i> (3078)
Optimization of Promoter and Support for Co-based/zeolites Catalysts in Catalytic Reduction of NO _x by CH ₄	PAN Hua, JIAN Yan-fei, CHEN Ning-na, <i>et al.</i> (3085)