

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023110208

CSTR:32061.14.hjhx.2023110208

蔺鑫, 陈志香, 李先国, 等. 生活污水中大麻素类物质及其主要生物代谢产物的稳定性研究[J]. 环境化学, 2025, 44(3): 1109-1118.

LIN Xin, CHEN Zhixiang, LI Xianguo, et al. Stability of cannabinoids and the major bio-metabolite in domestic wastewater[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (3): 1109-1118.

生活污水中大麻素类物质及其主要生物代谢产物的 稳定性研究*

蔺 鑫 陈志香** 李先国 张大海**

(中国海洋大学化学化工学院, 青岛, 266100)

摘 要 近年来, 以污水流行病学为基础的污水验毒技术在大麻滥用评估中应用愈加广泛, 大麻中主要活性物质及其生物代谢产物的稳定性是准确评估滥用量的关键. 本研究通过标准加入法, 研究了避光和光照条件下生活污水中四氢大麻酚 (THC)、大麻酚 (CBN)、大麻二酚 (CBD) 的稳定性, 并与其主要生物代谢产物四氢大麻酸 (THC-COOH) 进行了比较; 采用多元线性回归以及相关分析, 探讨了样品存储时间 (t)、污水水质参数 (化学需氧量 (COD)、氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$)、总磷 (TP)、总氮 (TN) 浓度和 pH) 对 THC、CBN、CBD 和 THC-COOH 稳定性的影响. 结果表明: 避光和光照条件下, 18 h 内 THC、CBN 和 CBD 均降解产生较低浓度的 THC-COOH, 光照会加快 THC、CBN 和 CBD 的降解; 24 h 内 THC-COOH 稳定性高于 THC、CBN 和 CBD; 4 种目标物去除率与 t 、水质参数的多元线性回归方程中, R^2 值均大于 0.89, 在 $P \leq 0.05$ 的置信水平上, THC 去除率与 t 具有正相关性, CBN、CBD 去除率均与 t 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 存在正相关性, THC-COOH 去除率与 t 具有正相关性, 与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 存在负相关性. 因此, 利用生活污水样品进行大麻滥用评估时, 以 THC-COOH 作为目标分析物为佳, 取样后避光保存且尽快完成测试 (24 h 内) 对于准确评估大麻滥用量至关重要.

关键词 四氢大麻酚, 大麻酚, 大麻二酚, 四氢大麻酸, 稳定性.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Stability of cannabinoids and the major bio-metabolite in domestic wastewater

LIN Xin CHEN Zhixiang** LI Xianguo ZHANG Dahai**

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China)

Abstract In recent years, sewage epidemiology-based drug testing techniques are increasingly used in cannabis abuse assessment. The stability of the main active substances in cannabis and the bio-metabolite is critical to accurate determination of the concentration and the assessment of cannabis abuse. In this study, the stability of tetrahydrocannabinol (THC), cannabinol (CBN), and cannabidiol (CBD) in domestic wastewater under dark and light irradiation was investigated by the standard addition method. Their stability was compared with that of tetrahydrocannabinolic acid (THC-COOH), which is a major bio-metabolite of cannabinoids in human body. A multiple linear

2023 年 11 月 2 日收稿 (Received: November 2, 2023).

* 海水养殖生物育种与可持续产出全国重点实验室 2023 年度开放课题 (BRESG202311) 支持.

Supported by the National Key Laboratory of Biological Breeding and Sustainable Output of Mariculture 2023 Open Subject (BRESG202311).

** 通信联系人 **Corresponding author**, dahaizhang@ouc.edu.cn; E-mail: chenxz@ouc.edu.cn

regression and correlation analysis was adopted to evaluate the effects of sample storage time (t), water quality parameters (including chemical oxygen demand (COD), ammonia nitrogen ($\text{NH}_3\text{-N}$), total phosphorus (TP), total nitrogen (TN) concentration and pH) in domestic wastewater on the stability of THC, CBN, CBD and THC-COOH. The results showed that the degradation of THC, CBN and CBD in domestic wastewater, both in dark and under light irradiation, produced very low concentrations of THC-COOH within 18 h, and the degradation was accelerated by light irradiation. THC, CBN and CBD in domestic wastewater were less stable than THC-COOH within 24 h. The R^2 values of multiple linear regression model, for correlating the removal rates of the four target compounds with sample storage time (t) and water quality parameters in domestic wastewater, were greater than 0.89 in any case. At a confidence level of $P \leq 0.05$, the removal rate of THC had a positive correlation with t , and those of CBN and CBD both had a positive correlation with t and $\text{NH}_3\text{-N}$, and that of THC-COOH had a positive correlation with t and a negative correlation with $\text{NH}_3\text{-N}$. Therefore, when using domestic wastewater for cannabis abuse assessment, THC-COOH was better as a target analyte. It is also essential to store samples away from light and complete the test as soon as possible after sampling (preferably within 24 h) for accurate assessment of cannabis abuse.

Keywords tetrahydrocannabinol, cannabiniol, cannabidiol, tetrahydrocannabinic acid, stability.

近年来,在西方部分国家大麻合法化的冲击下,大麻逐渐成为全球范围内使用最广的成瘾性物质.《2021 年中国毒情形势报告》^[1]指出,北美地区大麻向我国输入大幅增加,涉及我国 23 个省份.因此,对我国大麻滥用情况进行准确评估愈加重要.由于毒品犯罪的特殊性和隐蔽性,传统意义上的精神活性物质调查方法较难获得准确的吸毒人员情况,污水流行病学凭借便捷、客观和实时监测等优势在毒情研判领域起到了愈加重要的作用^[2-3].利用污水验毒技术评估大麻滥用情况时,常以大麻植物中的主要精神活性成分四氢大麻酚(tetrahydrocannabinol, THC)的生物代谢物四氢大麻酸(tetrahydrocannabinic acid, THC-COOH)作为目标检测物^[4-6].但由于 THC-COOH 是 THC 人体代谢后的产物,检测结果仅反映了被人体吸收代谢后的部分,忽略了通过非生物代谢等其他方式进入水环境中的部分^[7],因此采用 THC-COOH 作为生物标志物评估大麻使用人群、追溯大麻来源时存在一定的偏差. THC、大麻酚(cannabinol, CBN)和大麻二酚(cannabidiol, CBD)是大麻植物中的三种主要活性成分^[8-10],经人体吸食、代谢后随尿液进入污水处理系统或自然环境中,以 THC、CBN 和 CBD 作为目标物质进行大麻使用评估可能更具有代表性.

生活污水是从居民住户、公共设施和工厂的厨房、浴室、卫生间和洗衣房等生活设施中排放的废水.人们日常生活中消费的烟草^[11]、药物^[12]、个人护理用品^[13],以及瘾君子吸食精神活性物质后^[14-15],其中的有效成分和代谢产物也通过生活污水排放到环境中.因此,未处理的生活污水中也记载着这些物质的消费量等重要信息,成为污水流行病学的主要信息载体.但精神活性物质及其代谢产物的输入一定程度上会改变水质的稳定状态,另一方面,水质参数又一定程度上影响着精神活性物质及其代谢产物的稳定性^[16-18].也就是说,污水中精神活性物质及其代谢产物的稳定性与污水水质参数存在着密切联系,因此,测定生活污水中的 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP、TN、pH 等基本水质参数,并研究它们与 THC、CBN、CBD 和 THC-COOH 稳定性的关系,有助于对生活污水中上述目标物进行更准确的定量分析.

本研究选取青岛市某污水处理厂的生活污水样品为研究基质,为提高污水验毒工作的准确性,采用标准加入法,研究避光和光照条件下,18 h 内生活污水加标样中 THC、CBN 和 CBD 的稳定性;探究加标后样品 24 h 内 THC、CBN、CBD 和 THC-COOH 的浓度变化,并同步监测前述基本污水水质参数的变化情况,通过多元线性回归及相关性分析研究目标物在生活污水中的稳定性与水质参数的关系,为准确定量目标物提供依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验仪器与试剂

本研究所用主要仪器设备包括: Qtrap 5500 plus 型液相色谱-质谱联用仪(美国 AB SCIEX 公司); SPE 固相萃取仪(SUPELCO 公司); 12 通道氮吹仪(杭州奥盛仪器有限公司); XW-80A 涡旋混合器(上海精科实业有限公司); DR2800 型分光光度计、DR200 型消解仪(美国 HACH 公司); SHZ-D(III)循环水式多用真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司); 0.22 μm 有机相针式滤器(上海安谱实验科技股份有限公司)。

主要耗材和试剂包括: Oasis MCX 固相萃取小柱(美国 Waters 公司); 氨氮试剂盒(0—50 mg·L⁻¹)、COD 试剂盒(20—1500 mg·L⁻¹)和 TN 试剂盒(0—150 mg·L⁻¹)(美国 HACH 公司); 总磷试剂盒(江苏盛奥华环保科技有限公司); 标准品储备液 THC-COOH(1 mg·mL⁻¹)、THC (100 μg·mL⁻¹)、CBN(1 mg·mL⁻¹)和 CBD(1 mg·mL⁻¹)以及氘代内标储备液 THC-D₃、CBN-D₃、CBD-D₃(均为 1 mg·mL⁻¹)(美国 Cerilliant 公司); 甲酸铵(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 甲醇、二氯甲烷、甲酸(液相色谱级, J&K 百灵威公司)。所有大麻素类物质标准品及氘代内标均经山东省禁毒委员会备案, 严格按照公安部门的要求管理使用。

1.2 样品采集

不同滥用药物在不同污水环境中稳定性存在较大差异, 通常可以通过添加杀菌剂抑制生物活性以降低被生物降解的可能性, 如加入浓盐酸调节水样至 pH = 2 等, 经滤膜过滤后根据目标物的理化性质选择合适的存储条件。但对于大麻素类物质及其主要生物代谢产物而言, 酸性条件下更容易吸附到悬浮颗粒物上^[3, 19], 在冷冻条件下可以稳定存储大约 1 个月^[3]。因此, 生活污水自山东省青岛市某污水处理厂采集后, 不酸化样品, 直接冷冻避光保存。水样中 THC、CBN、CBD 和 THC-COOH 的初始浓度均为未检出(低于检出限)。

1.3 样品前处理方法

THC、CBN、CBD 前处理方法: 冷冻的样品取出经室温化冻后使用。向 50 mL 水样中添加 50 μL 浓度为 200.00 μg·L⁻¹ THC-D₃、CBN-D₃、CBD-D₃ 内标混合溶液, 以 1—2 mL·min⁻¹ 的流速过 Oasis MCX 萃取柱(经 6 mL 甲醇和 4 mL 纯水活化平衡)富集, 富集后真空抽干多余水分, 萃取柱用 6 mL 甲醇进行洗脱, 洗脱流速小于 1 mL·min⁻¹, 收集洗脱液, 在低于 40 ℃ 的氮气流下吹至近干, 用 200 μL 甲醇复溶样品, 涡旋 40 s, 经 0.22 μm 有机相尼龙膜过滤后低温避光保存, 待测。对 THC-COOH 前处理时, 除了不使用 0.22 μm 有机相尼龙膜过滤外, 其他流程与上述一致。

1.4 仪器分析方法

本研究采用 QTRAP Enabled Triple Quad 5500 plus + 型液相色谱-质谱联用仪检测目标物, 色谱柱为 Kinetex 2.6u BiphenyLC(100 mm × 2.1 mm)。

1.4.1 THC、CBN、CBD 液相色谱-质谱联用仪分析条件

流动相分别为 2 mmol·L⁻¹ 甲酸铵 + 1‰甲酸超纯水溶液(A 相), 甲醇(B 相), 流速为 0.3 mL·min⁻¹, 进样 2 μL。流动相洗脱梯度见表 1。

表 1 THC、CBN、CBD 检测的 LC-MS/MS 流动相洗脱梯度
Table 1 LC-MS/MS mobile phase elution gradient for the detection of THC, CBN and CBD

时间/min Time	A/%	B/%
0.0	95.0	5.0
0.5	95.0	5.0
6.0	5.0	95.0
8.0	5.0	95.0
8.1	95.0	5.0
10.0	95.0	5.0

质谱扫描模式为 MRM 扫描, 离子源为电喷雾离子源(ESI), 气帘气(CUR)为 30 psi, 碰撞气(CAD)为 9 psi, 离子化电压(IS)为 5500 V, 温度(TEM)为 550 ℃, 离子化模式为 ESI(+), 喷雾气 1 为(GS1) 55 psi, 喷雾气 2 为(GS2)60 psi, THC、CBN 和 CBD 及其相应内标的母离子和定性、定量离子的质荷比(*m/z*)及相应质谱参数见表 2.

表 2 目标物离子对及相应质谱检测参数

Table 2 Targeted ion pair and corresponding mass spectrum parameters for targets detection

目标物质 Target substances	母离子 Parent ion <i>m/z</i>	定量离子 Quantitative ion			定性离子 Qualitative ion			保留时间/min Retention time
		<i>m/z</i>	DP/V	CE/eV	<i>m/z</i>	DP/V	CE/eV	
THC	315.1	193.1	80.0	32.30	259.4	80.0	27.30	7.33
CBN	311.0	223.1	80.0	30.24	241.3	80.0	29.60	7.21
CBD	315.1	193.1	80.0	32.30	259.4	80.0	27.30	6.91
THC-D ₃	318.3	196.3	80.0	29.88	262.1	80.0	28.87	7.30
CBN-D ₃	314.1	223.3	100.0	31.00	296.3	100.0	25.79	7.20
CBD-D ₃	318.3	196.3	80.0	29.88	262.1	80.0	28.87	6.91
THC-COOH	357.2	313.2	100.0	-35.00	245.3	100.0	-45.00	

注: DP——去簇电压, CE——碰撞能量.

1.4.2 THC-COOH 液相色谱-质谱联用仪分析条件

流动相分别为 5 mmol·L⁻¹ 甲酸铵 + 0.75%甲酸超纯水溶液(A 相), 1%甲酸乙腈(B 相), 流速为 0.3 mL·min⁻¹, 进样 2 μL, 流动相洗脱梯度见表 3. 质谱扫描模式为 MRM 扫描, 离子源为电喷雾离子源(ESI), 气帘气(CUR)为 35 psi, 碰撞气(CAD)为 9 psi, 离子化电压(IS)为-4500 V, 温度(TEM)为 500 ℃, 喷雾气 1 为(GS1)50 psi, 喷雾气 2 为(GS2)50 psi, THC-COOH 的母离子和定性、定量离子的质荷比(*m/z*)及相应质谱参数见表 2.

表 3 THC-COOH 检测的 LC-MS/MS 流动相洗脱梯度

Table 3 LC-MS/MS mobile phase elution gradient for the detection of THC-COOH

时间/min Time	A/%	B/%
1.5	95.0	5.0
3.4	5.0	95.0
5.0	5.0	95.0
5.1	95.0	5.0
8.0	95.0	5.0

1.5 目标物定量方法及质量控制与保障(QA/QC)

THC、CBN 和 CBD 采用内标法定量. 移取适量 THC、CBN 和 CBD 及其氘代内标的标准溶液, 甲醇稀释为 300.00、250.00、200.00、150.00、100.00、50.00、25.00、12.50、6.25、3.13、1.56 ng·mL⁻¹ 混合标准工作液. 将配制好的标准工作液按浓度从低到高的顺序, 按照“1.4.1”中的仪器分析条件依次上机测试.

THC-COOH 采用外标法定量. 移取适量 THC-COOH 标准工作溶液, 甲醇稀释为浓度分别为 250.00、200.00、100.00、50.00、25.00、10.00、5.00、2.50、1.00、0.50、0.10 ng·mL⁻¹ 的标准工作液, 按浓度从低到高的顺序, 按照“1.4.2”的仪器分析条件上机测试. 线性回归方程见表 4. 结果表明, THC、CBN 和 CBD 在 1.56 — 300.00 ng·mL⁻¹ 范围内、THC-COOH 在 0.10 — 250.00 ng·mL⁻¹ 范围内, *R*² 均大于 0.99, 线性关系良好.

为保证数据质量, 本研究采取了严格的质量控制与保障(QA/QC)手段, 主要包括: 现场空白(以超纯水为空白)、全过程程序空白、空白加标和基质(污水样品)加标实验. 加标实验设置低(40.00 ng·L⁻¹)、中(200.00 ng·L⁻¹)、高(800.00 ng·L⁻¹)的 3 个浓度梯度. 每 10 组样品各添加一组空白质

控(仅加入氘代内标)和阳性质控(加入定量的混合标准溶液(200.00 ng·L⁻¹)和对应内标)。

表 4 THC、CBN、CBD 和 THC-COOH 标准品的线性回归方程(*n* = 11)

目标物质	线性回归方程	相关系数(<i>R</i> ²)	检出限/(ng·mL ⁻¹)
Target substances	Linear regression equations	Related coefficient	LOD
THC	<i>Y</i> = 1.26160 <i>X</i> + 0.00413	0.9979	0.14
CBN	<i>Y</i> = 0.79960 <i>X</i> + 0.08911	0.9975	0.28
CBD	<i>Y</i> = 0.96553 <i>X</i> - 0.00675	0.9985	0.21
THC-COOH	<i>Y</i> = 21815 <i>X</i> - 43168	0.9967	1.62

所有现场空白、全过程程序空白、空白质控样均未检测到目标物(低于检出限), 阳性质控样的目标物回收率在 80.8% — 102.2% 之间; 4 种目标物 THC、CBN、CBD 和 THC-COOH 的空白加标回收率分别为 101.2% — 116.4%、93.7% — 116.5%、97.6% — 111.1% 和 102.3% — 109.9%, 基质加标回收率依次分别为 79.9% — 118.7%、98.8% — 118.7%、82.1% — 117.6% 和 112.5% — 118.6%。这些结果表明, 采样、样品前处理和分析检测过程以及所用试剂均不存在目标物污染, 加标回收率满足痕量有机物质的分析要求(70% — 120% 之间), 且仪器在整个分析过程中处于持续良好的工作状态。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 光照对生活污水中 THC、CBN 和 CBD 稳定性的影响

取 50 mL 生活污水样品, 经检测水样中 THC、CBN、CBD 和 THC-COOH 的浓度均为未检出(低于检出限, 记为 0.00 ng·L⁻¹)。向水样中添加 THC、CBN 和 CBD 混合标准物, 目标物初始质量浓度为 400.00 ng·L⁻¹, 常温避光和光照下保存 18 h 后进行分析, 结果如图 1 所示。可以看到, 污水中添加 THC、CBN 和 CBD 后, 随着存储时间的延长, 无论避光或光照条件, 均会生成一定量的 THC-COOH(18 h 时样品中的检测浓度分别为 1.86 ng·L⁻¹ 和 1.92 ng·L⁻¹), 且随存储时间的增加, THC-COOH 的浓度均呈增加趋势。Heuett 等^[20]认为, 毒品在暴露于人体或自然环境中时, 可通过水解、还原和氧化等 I 期反应, 引入—OH、—NH₂、—SH、—COOH 等官能团; How 等^[21]认为, THC 在污水中可能会降解产生 THC-COOH。本实验水样中含量较低的 THC-COOH 有可能为 THC 在生活污水中通过引入羧基官能团生成。

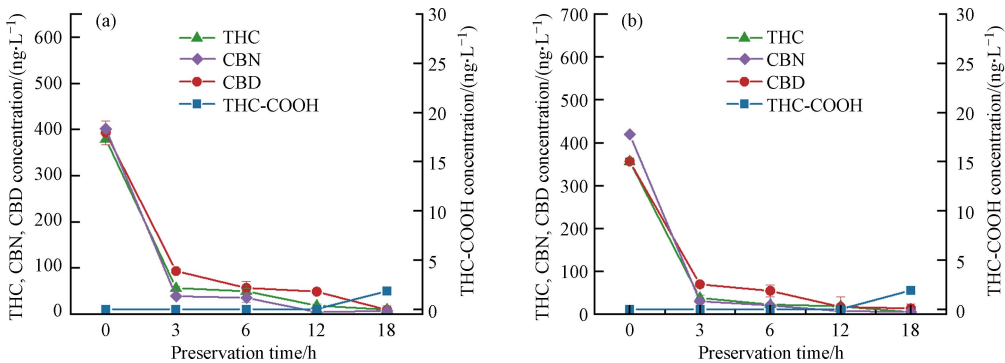


图 1 避光(a)和光照(b)条件下生活污水加标样中 THC、CBN、CBD 和 THC-COOH 的浓度变化图

Fig.1 Concentration changes of THC, CBN, CBD and THC-COOH in spiked domestic sewage in dark (a) and under light irradiation (b)

为更直观地描述 THC、CBN 和 CBD 在生活污水中的降解, 本研究利用去除率(按式 1 计算)来表征目标物的浓度变化。去除率随保存时间的变化如表 5 所示。

$$R_i(\%) = \frac{C_{ini} - C_{fin}}{C_{ini}} \times 100\%$$

(1)

式中, *R_i*表示目标物的去除率, %; *C_{ini}*为目标物的初始浓度, ng·L⁻¹; *C_{fin}*表示在存储不同时间后的目标物浓度的平均值, ng·L⁻¹。

表 5 避光、光照条件下 18 h 内生活污水中 THC、CBN 和 CBD 的去除率

Table 5 Removal rates of THC, CBN and CBD in domestic sewage within 18 h in dark and under light irradiation

保存条件 Preservation conditions	保存时间/h Preservation time	$R_t/\%$		
		THC	CBN	CBD
避光 In dark	0	5.16 ± 6.03	-0.36 ± 1.29	1.69 ± 12.85
	3	85.93 ± 1.99	90.32 ± 0.38	76.68 ± 0.67
	6	87.63 ± 2.67	91.12 ± 4.81	85.75 ± 6.72
	12	95.40 ± 1.90	98.94 ± 2.99	87.81 ± 1.59
	18	97.50 ± 4.40	98.23 ± 1.16	97.77 ± 3.43
光照 Under light irradiation	0	10.93 ± 4.10	-4.92 ± 1.06	10.90 ± 3.24
	3	90.57 ± 3.58	92.53 ± 0.41	82.59 ± 2.15
	6	94.43 ± 8.90	94.93 ± 1.58	86.45 ± 6.75
	12	95.40 ± 0.73	98.30 ± 1.45	95.79 ± 11.87
	18	98.96 ± 2.45	98.64 ± 0.43	96.63 ± 5.19

结果表明,光照条件下 THC、CBN 和 CBD 的去除率均高于避光条件下,说明光照一定程度上会加快 THC、CBN 和 CBD 在生活污水环境中的降解,这与孙维来^[22]、杨雨^[23]等的结果一致.他们认为光照是影响大麻素类降解的重要因素.因此样品测试前避光保存有助于更准确地定量 THC、CBN 和 CBD.

Boix 等的研究结果^[24]表明,在自然环境中光照条件下,大麻素类物质除了生成 THC-COOH 外,还能通过羟基化反应和环己酸环上的去甲基化等反应生成 C₂₀H₂₆O₆、C₂₁H₂₈O₆、C₂₀H₂₈O₆、C₉H₁₃O₄、C₉H₁₅O₄ 等物质.

2.2 保存时间对生活污水中 THC、CBN、CBD 和 THC-COOH 稳定性的影响

随着样品保存时间延长,无论避光或光照条件下生活污水加标样(加 THC、CBN 或 CBD)中均有 THC-COOH 生成;为避免在稳定性研究中产生相互影响,将 THC、CBN 和 CBD 与 THC-COOH 作为两个独立体系进行研究.分别向水样中加入 THC、CBN 和 CBD 混合标准工作溶液以及 THC-COOH 标准溶液,目标物初始质量浓度均为 400.00 ng·L⁻¹,常温避光保存 0、3、6、12、18、24 h 后进行分析.24 h 内目标物浓度变化如图 2,去除率(按式 1 计算)结果见表 6.

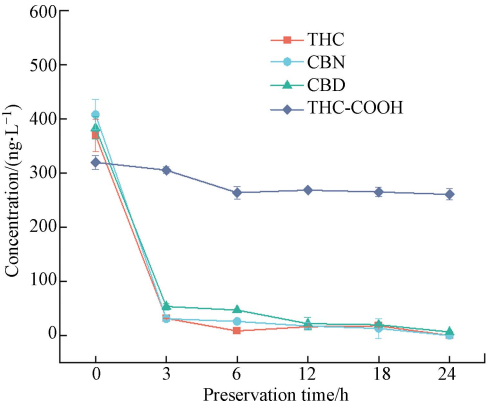


图 2 生活污水加标后样品避光保存 24 h 内 THC、CBN、CBD 和 THC-COOH 的浓度变化

Fig.2 Variation of THC, CBN, CBD and THC-COOH concentrations in spiked domestic wastewaters over 24 h in dark

由图 2 和表 6 可知,避光条件下生活污水中 THC、CBN、CBD 和 THC-COOH 的检出浓度均随存储时间的延长而降低. THC、CBN 和 CBD 的去除速度快,存储 3 h 后去除率分别达到了 92.09%、92.27% 和 86.61%,24 h 时 THC 和 CBN 已被完全去除,CBD 去除率为 98.39%.即 THC、CBN 和 CBD 在生活污水中稳定性较差,一方面可能与污水中的微生物丰富,促进了目标物降解有关,另一方面由于大麻素具有低水溶性,易被吸附在颗粒物上而沉积到沉积物(污泥)中^[21],这与 Carmona 等^[25]在沉积物中检测到 THC 浓度为 42.00 ng·g⁻¹,而在同一地点的水样中未检测到 THC 的研究结果一致.

THC-COOH 在生活污水中的降解较慢, 24 h 内去除率维持在 20.13% — 34.86% 之间, 稳定性高于 THC、CBN 和 CBD. 因此, 对生活污水进行大麻滥用评估时, 以 THC-COOH 作为目标分析物, 并在 24 h 内完成测试为佳.

表 6 生活污水加标后样品避光保存 24 h 内 THC、CBN、CBD 和 THC-COOH 的去除率
Table 6 Removal rates of THC, CBN, CBD and THC-COOH in spiked domestic wastewaters within 24 hours in dark

保存时间/h Preservation time	Ri/%			
	THC	CBN	CBD	THC-COOH
0	7.69 ± 7.60	-1.90 ± 7.07	4.31 ± 5.15	20.13 ± 3.22
3	92.09 ± 0.10	92.27 ± 0.78	86.61 ± 1.52	23.72 ± 1.56
6	97.88 ± 0.09	93.49 ± 0.94	88.27 ± 0.28	34.09 ± 2.86
12	95.95 ± 0.21	95.62 ± 1.45	94.50 ± 2.88	32.95 ± 0.47
18	95.55 ± 0.40	96.72 ± 4.64	95.04 ± 0.32	33.79 ± 2.20
24	100.00 ± 0.00	100.00 ± 0.00	98.39 ± 0.26	34.86 ± 2.54

2.3 水质参数对生活污水中 THC、CBN、CBD 和 THC-COOH 稳定性的影响

向生活污水中加入目标物质后, 水样中 COD、NH₃-N、TP、TN 浓度和 pH 值变化趋势如图 3 所示. 由图 3 可知, 生活污水中加入 THC、CBN 和 CBD 后, 24 h 内 COD、TP 浓度随存储时间增加先降低后升高再降低, NH₃-N 浓度逐渐升高, TN 浓度和 pH 值先升高后降低. 加入 THC-COOH 后, COD 浓度随存储时间增加先降低后升高再降低, NH₃-N 浓度逐渐降低, TP 浓度先降低后升高, TN 浓度在 37 — 55 mg·L⁻¹ 范围内波动, pH 值先升高后降低.

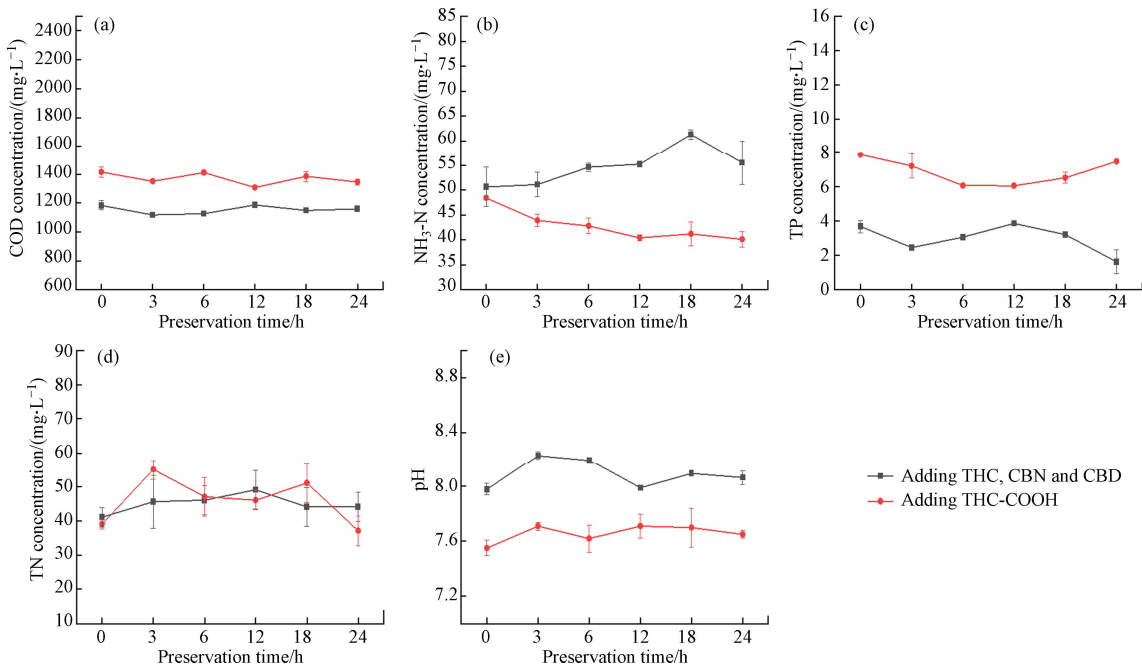


图 3 生活污水中加入 THC、CBN、CBD 和 THC-COOH 后避光保存 24 h 内 COD(a)、NH₃-N(b)、TP(c)、TN(d)浓度及 pH 值(e)变化

Fig.3 Variation of COD (a), NH₃-N (b), TP (c), TN (d) concentrations and pH (e) within 24 hours in dark after adding THC, CBN, CBD and THC-COOH to domestic wastewaters

为确定生活污水中 THC、CBN 和 CBD 以及 THC-COOH 稳定性与存储时间(*t*)、水质参数之间的关系, 本研究采用逐步分析法, 对生活污水样品保存过程中自变量(*t*、COD、NH₃-N、TP、TN 浓度和 pH)与因变量(THC、CBN、CBD 和 THC-COOH 去除率)进行多元线性回归. 共线性诊断结果表明, 自变量的 VIF 值均小于 10, 不存在多重共线性, 可进行多元线性分析. 通过 SPSS statistics 软件计算确定回归方程(如式 (2) — 式 (5)), 方差分析结果如表 7 所示. 所有回归模型的 *R*² 大于 0.89, *P* 值低于

0.05, 说明拟合的方程具有统计意义, 且存储时间、COD 浓度、NH₃-N 浓度等自变量可以较好地解释生活污水中 THC、CBN、CBD 和 THC-COOH 去除率的变化规律.

表 7 污水加标样中目标物去除率与样品保存时间 t 和典型水质参数间的回归方差分析
Table 7 Variance analysis for the correlation between removal rates of THC, CBN, CBD, THC-COOH in spiked domestic wastewaters and sample preservation time t as well as common water quality parameters

目标物质 Target substances	F	P	R^2
THC	7.602	0.021	0.901
CBN	6.878	0.026	0.892
CBD	8.253	0.018	0.908
THC-COOH	14.550	0.005	0.946

生活污水加标样品中目标物去除率的多元线性回归方程分别为:

$R_i(\text{THC}) (\%) = -3217.549 + 4.164 \times X_1 + 0.221 \times X_2 - 1.554 \times X_3 + 18.800 \times X_4 + 2.082 \times X_5 + 362.822 \times X_6 + \mu$ (2)

$R_i(\text{CBN}) (\%) = -3402.371 + 4.657 \times X_1 + 0.207 \times X_2 - 1.709 \times X_3 + 20.932 \times X_4 + 2.084 \times X_5 + 387.007 \times X_6 + \mu$ (3)

$R_i(\text{CBD}) (\%) = -3244.494 + 4.338 \times X_1 + 0.272 \times X_2 - 1.511 \times X_3 + 18.852 \times X_4 + 2.083 \times X_5 + 357.787 \times X_6 + \mu$ (4)

$R_i(\text{THC-COOH}) (\%) = 45.288 + 0.219 \times X_1 + 0.039 \times X_2 - 1.101 \times X_3 - 3.423 \times X_4 - 0.217 \times X_5 + 1.280 \times X_6 + \mu$ (5)

其中, 自变量 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 和 X_6 分别为存储时间/h、COD 浓度/(mg·L⁻¹)、NH₃-N 浓度/(mg·L⁻¹)、TP 浓度/(mg·L⁻¹)、TN 浓度/(mg·L⁻¹)和 pH 值(无量纲单位), μ 为随机误差.

运用 Origin 使用 Spearman 相关绘制相关性热图, 如图 4 所示. 在 $P \leq 0.05$ 的置信水平上, THC 去除率与 t ($r = 0.78$) 具有正相关性, CBN、CBD 去除率均与 t (r 分别为 0.93、0.96) 和 NH₃-N (r 分别为 0.59、0.61) 存在正相关性, 相关性强弱为 $t > \text{NH}_3\text{-N}$, THC-COOH 去除率与 t ($r = 0.79$) 具有正相关性, 与 NH₃-N ($r = -0.80$) 存在负相关性, 相关性强弱为 NH₃-N $> t$. 这表明 t 对上述四种目标物去除率均有较大的影响, NH₃-N 对 CBN、CBD 和 THC-COOH 去除率影响较大, 说明硝化作用对生活污水中目标物稳定性具有重要作用^[26].

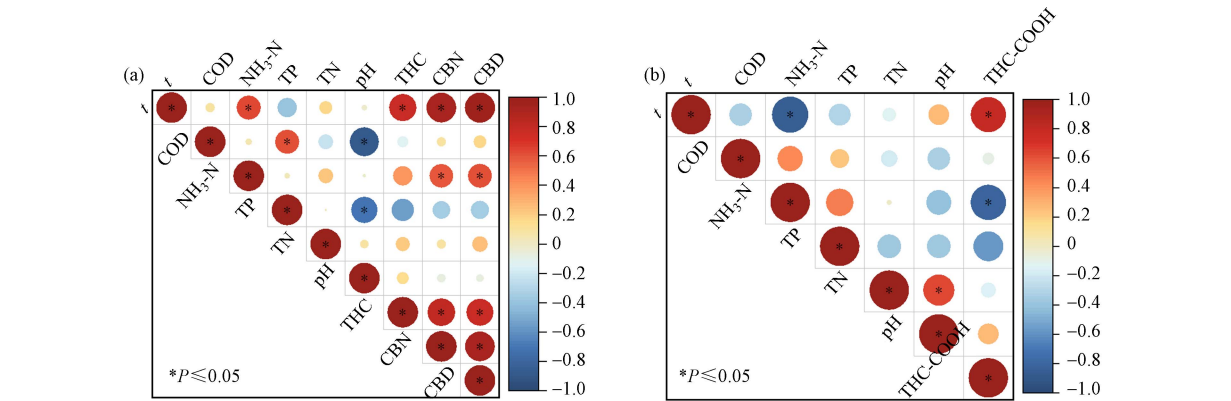


图 4 生活污水加标样品中 THC、CBN、CBD (a) 和 THC-COOH (b) 去除率与存储时间和水质参数间的相关性热图
Fig.4 Heat map of the correlation between removal rates of THC, CBN, CBD (a) in spiked domestic wastewaters and storage time (t) as well as water quality parameters, and that for THC-COOH (b)

实测值与模型值的比较如图 5 所示. 运用自变量由模型得出的四种目标物去除率的模拟值与实测值接近, 说明模型具有较好的预测准确性和可靠性.

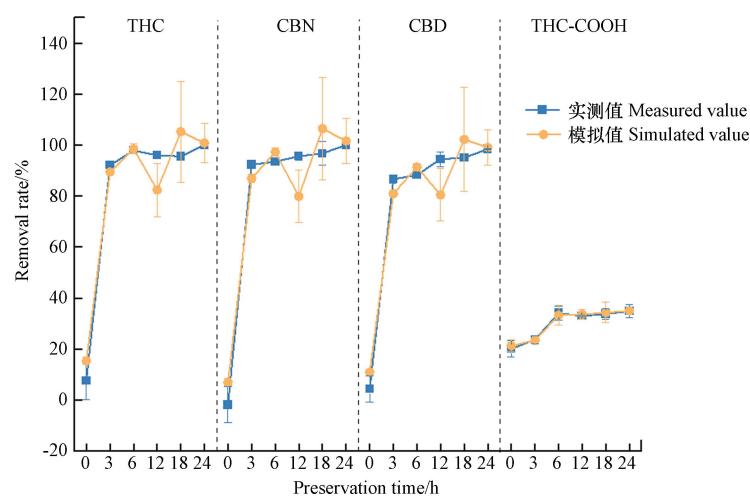


图 5 生活污水加标样品中目标物去除率模拟值与实测值对比

Fig.5 Comparison of simulated and measured values for removal rates of targets in spiked domestic wastewaters

3 结论(Conclusion)

1)避光和光照条件下, THC、CBN 和 CBD 在生活污水中均能降解产生较低浓度的 THC-COOH, 光照会加快 THC、CBN 和 CBD 的降解, 样品测试前避光保存对于大麻素类物质的准确定量非常重要。

2)生活污水中 THC-COOH 稳定性高于 THC、CBN 和 CBD。因此, 利用生活污水进行大麻滥用评估时, 以 THC-COOH 作为目标分析物, 且在 24 h 内完成分析测试为佳。

3)生活污水加标样中大麻素类物质去除率与样品保存时间和常规水质参数(COD、NH₃-N、TP、TN 浓度和 pH 值)有较好的相关性。其中 THC 去除率与保存时间具有正相关性, CBN、CBD 去除率均与保存时间和 NH₃-N 存在正相关性, THC-COOH 去除率与保存时间具有正相关性, 与 NH₃-N 存在负相关性。表明存储时间对所有目标物的稳定性均有较大影响, 取样后尽快完成测试对于准确定量目标物至关重要。

参考文献 (References)

[1] 国家禁毒委员会办公室. 2021 年中国毒情形势报 [EB/OL]. [2023-10-31].

[2] 侯臣之, 花镇东, 徐鹏, 等. 基于污水分析法的毒情评估研究及应用进展 [J]. 中国药科大学学报, 2018, 49(4): 502-508.
HOU C Z, HUA Z D, XU P, et al. Research and application progress on evaluation of the abuse of illicit drugs based on wastewater analysis[J]. Journal of China Pharmaceutical University, 2018, 49(4): 502-508 (in Chinese).

[3] 郑晓雨, 袁明俊, 王德高, 等. 基于污水流行病学的毒情研判技术研究进展 [J]. 生态毒理学报, 2020, 15(4): 79-87.
ZHENG X Y, YUAN M J, WANG D G, et al. Sewage epidemiology for drug situation assessment[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(4): 79-87 (in Chinese).

[4] 王德高. 污水流行病学 [M]. 北京: 科学出版社, 2018.
WANG D G. Sewage epidemiology[M]. Beijing: Science Press, 2018 (in Chinese).

[5] KHAN U, van NUIJS A L N, LI J, et al. Application of a sewage-based approach to assess the use of ten illicit drugs in four Chinese megacities[J]. Science of the Total Environment, 2014, 487: 710-721.

[6] BIJLSMA L, EMKE E, HERNÁNDEZ F, et al. Investigation of drugs of abuse and relevant metabolites in Dutch sewage water by liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry[J]. Chemosphere, 2012, 89(11): 1399-1406.

[7] 胡鹏, 张艳, 郭昌胜, 等. 水环境中滥用药物 的环境学研究进展 [J]. 环境化学, 2017, 36(8): 1711-1723.
HU P, ZHANG Y, GUO C S, et al. Environmental studies on drugs of abuse in the aquatic environment[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(8): 1711-1723 (in Chinese).

[8] 董晓茹, 姜宴, 叶永红, 等. 大麻类物质体内代谢毒理及检测研究进展 [J]. 药物分析杂志, 2016, 36(6): 939-949.
DONG X R, JIANG Y, YE Y H, et al. Research progress on metabolism and determination of cannabinoids[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2016, 36(6): 939-949 (in Chinese).

[9] 孙维来, 郑晓雨, 赵彦彪, 等. 大麻组分检测及化学分型研究进展 [J]. 中成药, 2019, 41(2): 402-411.
SUN W L, ZHENG X Y, ZHAO Y B, et al. Research progress on detection and chemical typing of hemp components[J]. Chinese

- Traditional Patent Medicine, 2019, 41(2): 402-411 (in Chinese).
- [10] IZZO A A, BORRELLI F, CAPASSO R, et al. Non-psychotropic plant cannabinoids: New therapeutic opportunities from an ancient herb[J]. *Trends in Pharmacological Sciences*, 2009, 30(10): 515-527.
- [11] 李成, 郑秋达, 杜娟, 等. 污水流行病学方法评价大连市人群烟草流行率[J]. *环境卫生学杂志*, 2017, 7(1): 15-18, 23.
LI C, ZHENG Q D, DU J, et al. Exploitation of sewage epidemiological survey to investigate tobacco consumption in Dalian[J]. *Journal of Environmental Hygiene*, 2017, 7(1): 15-18, 23 (in Chinese).
- [12] 叶璞, 游文丹, 杨滨, 等. 典型药物在医院废水和城市污水处理厂中的污染特征及去除情况[J]. *环境科学*, 2021, 42(6): 2928-2936.
YE P, YOU W D, YANG B, et al. Pollution characteristics and removal of typical pharmaceuticals in hospital wastewater and municipal wastewater treatment plants[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(6): 2928-2936 (in Chinese).
- [13] 王龙, 朱丹, 曹云霄, 等. 北京市污水处理厂出水中药物和个人护理品的季节变化及其生态风险评价[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(7): 2922-2932.
WANG L, ZHU D, CAO Y X, et al. Seasonal changes and ecological risk assessment of pharmaceutical and personal care products in the effluents of wastewater treatment plants in Beijing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(7): 2922-2932 (in Chinese).
- [14] POSTIGO C, de ALDA M L, BARCELÓ D. Evaluation of drugs of abuse use and trends in a prison through wastewater analysis[J]. *Environment International*, 2011, 37(1): 49-55.
- [15] 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 H B, YANG D, ZHAO M R, 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 (in Chinese).
- [16] 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.
- [17] JAIDEE W, SIRIDECHAKORN I, NESSOPA S, et al. Kinetics of CBD, Δ^9 -THC degradation and cannabinol formation in *Cannabis* resin at various temperature and pH conditions[J]. *Cannabis and Cannabinoid Research*, 2022, 7(4): 537-547.
- [18] 房梦月, 刘和平, 陈志香, 等. 污水水质参数与精神活性物质检测准确度的相关性初探[J]. *中国司法鉴定*, 2022(5): 57-66.
FANG M Y, LIU H P, CHEN Z X, et al. The correlation study between the sewage parameters and the accuracy of psychoactive substances detection[J]. *Chinese Journal of Forensic Sciences*, 2022(5): 57-66 (in Chinese).
- [19] CAUSANILLES A, BAZ-LOMBA J A, BURGARD D A, et al. Improving wastewater-based epidemiology to estimate cannabis use: focus on the initial aspects of the analytical procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 988: 27-33.
- [20] HEUETT N V, BATCHU S R, GARDINALI P R. Understanding the magnitude of emergent contaminant releases through target screening and metabolite identification using high resolution mass spectrometry: Illicit drugs in raw sewage influents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 282: 41-50.
- [21] HOW Z T, GAMAL EL-DIN M. A critical review on the detection, occurrence, fate, toxicity, and removal of cannabinoids in the water system and the environment[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268: 115642.
- [22] 孙维来, 赵彦彪, 郑晓雨, 等. 不同储存条件对大麻化学稳定性的影响[J]. *广西植物*, 2017, 37(9): 1204-1212.
SUN W L, ZHAO Y B, ZHENG X Y, et al. Effects of storage conditions on the chemical potency of *Cannabis*[J]. *Guihaia*, 2017, 37(9): 1204-1212 (in Chinese).
- [23] 杨雨, 刘超, 孙武兴, 等. 大麻二酚的强制降解研究[J]. *绿色科技*, 2020(8): 143-146, 149.
YANG Y, LIU C, SUN W X, et al. Study on forced degradation of cannabidiol[J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2020(8): 143-146, 149 (in Chinese).
- [24] BOIX C, IBÁÑEZ M, BIJLSMA L, et al. Investigation of cannabis biomarkers and transformation products in waters by liquid chromatography coupled to time of flight and triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 64-71.
- [25] CARMONA E, ANDREU V, PICÓ Y. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in *Turia* River Basin: From waste to drinking water[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 484: 53-63.
- [26] Di MARCANTONIO C, CHIAVOLA A, GIOIA V, et al. A step forward on site-specific environmental risk assessment and insight into the main influencing factors of CECs removal from wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 325(Pt A): 116541.