

doi:10.11835/j.issn.2096-6717.2019.015



环境中金属离子与有机污染物复合污染 研究进展

关小红, 谢嫔

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要:金属离子与有机污染物可通过多种方式同时存在于环境中,形成复合污染。由于金属离子与有机污染物的相互作用,二者的物理化学性质、迁移转化规律以及生态毒性效应都发生了变化,给污染物的水处理过程以及污染物的生态毒性评估带来极大的挑战。综述了环境中金属-有机物复合污染的来源、金属离子与有机污染物之间的相互作用、共存对二者去除效率的影响以及复合污染的生态毒性研究,以期复合污染的防治与处理工艺研究提供参考。

关键词:金属离子;有机污染物;复合污染;水处理;生态毒性

中图分类号:X503 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2019)01-0120-09

Literature review of combined pollution of metal ions and organic pollutants

Guan Xiaohong, Xie Pin

(College of Environment Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China)

Abstract: Metal ions and organic pollutants can coexist in the environment in a variety of ways and therefore, generate combined pollution. Because of the interaction between metal ions and organic pollutants, their physicochemical property, transformation, and eco-toxicity would change, which gives rise to great challenge for the water treatment process and ecological toxicity assessment of these pollutants. This paper reviews the sources of combined pollution, the interaction between metal ions and organic pollutants, the influences of coexistence on the removal efficiency of both metal ions and organic pollutants, and the studies on ecological toxicity of combined pollution, which aims to provide a theoretical reference for the prevention and treatment of combined pollution.

Keywords: metal ions; organic pollutants; combined pollution; water treatment; ecological toxicity

环境污染可分为单一污染与复合污染,复合污染是指在同一环境介质(土壤、水、大气、生物)中,两种或两种以上不同性质的污染物同时造成的环境污染^[1]。

社会和经济的发展使得环境问题日益严重。由于来源广、危害大以及难处理,有机污染物与重金属离子作为两大典型污染物受到许多学者的广泛关注。大多数研究主要集中于金属离子或有机物的单

收稿日期:2018-06-02

基金项目:国家科技重大专项(2017ZX07201005)

作者简介:关小红(1977-),女,教授,博士生导师,主要从事水污染控制铁锰化学研究,E-mail: guanxh@tongji.edu.cn.

Received: 2018-06-02

Foundation item: National Science and Technology Major Project (No. 2017ZX07201005)

Author brief: Guan Xiaohong (1977-), professor, doctoral supervisor, main research interest: developing novel water pollution control technologies based on the iron-manganese redox chemistry, E-mail: guanxh@tongji.edu.cn.

一污染,较少将二者作为一个整体进行研究。然而,频繁的人类活动使得金属离子和有机污染物可以通过多种渠道同时或先后进入环境中,相较于单一污染,复合污染更频繁、更广泛地存在于环境中。大多数有机污染物含有富电子基团,当其与金属离子共存时,可作为电子供体与金属离子络合。近年来,一些学者对金属离子与有机污染物之间的作用展开研究,发现络合对于二者的物理化学性质^[2-3]以及迁移转化规律都产生了一定的影响,在金属离子的参与下,有机污染物的氧化^[4]、吸附^[5]与光降解^[6]路径等有所改变,去除效率也随之变化。同时,金属离子的去除也受到有机污染物的影响。这对于二者的常规监测与传统处理工艺都提出了挑战。此外,基于金属离子与有机物的生态毒性,二者形成的复合污染对于生态环境可能构成更大威胁,但这方面缺少系统总结,且大部分研究只关注毒性效果,并未深入探究其原因,因此,金属离子与有机污染的复合毒性亟需研究。

为了对金属离子-有机物复合污染有更深入的认识,综述了环境中金属离子-有机物复合污染的来源、金属离子与有机污染物之间的相互作用、共存对于二者去除效率的影响以及复合污染的生态毒性研究,以期对复合污染的防治与处理工艺研究提供一定的理论参考。

1 金属离子-有机物复合污染来源

养殖业是金属离子-有机物复合污染的一大来源。抗生素用于动物疾病的预防及治疗,同时还能促进禽类产蛋以及增加动物泌乳量^[7]。而铜、锌、铁等金属离子作为动物体微量元素,常用于提高动物免疫力、调节体内酸碱平衡以及促进生长^[8]。因此,养殖过程中抗生素与含金属试剂被广泛用作食品添加剂,并且为谋求产量往往存在添加剂的过量投加。但由于抗生素与金属离子在体内的利用率低,大部分以原型或代谢产物通过动物粪尿进入环境中。此外,对于水产养殖,由于投料直接投加于水体,除代谢排污外,未被食用部分也将对水体造成直接威胁。陈军平等^[9]在对江西省12个规模化养猪场养殖废水的调查中发现,所选6种抗生素皆有检出,其中,氧氟沙星最大检出浓度达 $0.911\ \mu\text{g}/\text{L}$ 。许馨月^[10]对北京市21家养猪场废水中重金属进行调查,发现铁、锰、铜、锌离子皆有检出,其中,铜、锌离子浓度分别为 $0\sim 5.875\ \text{mg}/\text{L}$ 和 $0.172\sim 23.434\ \text{mg}/\text{L}$ 。

种植业是复合污染的又一来源。为实现资源化

利用,畜禽粪便被直接或制作成有机肥料的方式施用于田地。由于粪便中残留大量金属离子及抗生素,基于此制得的肥料也具有被污染的风险。Qian等^[11]对浙江省219个由鸡、猪和牛粪制备的肥料样品进行了检测,铜、锌、镉等7种金属离子以及恩诺沙星等17种抗生素被检出。因此,施用未经彻底无害化处理的有机肥将会向土壤引入复合污染。化肥生产过程会引入金属离子,大量使用也对土壤造成危害。同时,为减少病虫害,大面积的农药喷洒常规化,其中部分农药含有锡、锰、锌等重金属,然而,所施农药仅有少部分附着于农作物表面,大部分将残留于土壤或通过渗透及径流进入水体。潘霞等^[12]对浙江省27个施用畜禽有机肥的土壤样品进行检测发现,锌、镉积累明显,在 $0\sim 20\ \text{cm}$ 土层中含量分别为 203 和 $0.48\ \text{mg}/\text{kg}$,蔬菜地表层抗生素检出为 $39.5\ \mu\text{g}/\text{kg}$,高于林地和果园。

生活来源中,通过汽车尾气排放进入到空气中的挥发性有机物^[13]及多种金属离子^[14],可通过干湿沉降的方式进入土壤以及水体。

大规模、高集约强度及产业类型各异的工业园区发展迅速,基于企业自身处理效率有限,不同的企业废水经过处理之后进入市政管网排入污水厂集中处理。制药、食品、纺织印染等行业产生大量有机污染物,而电子、冶炼、电镀等行业导致废水中金属的残留。由于企业众多,污染物成分复杂,不同污水同排将造成严重的金属-有机污染物复合污染。

此外,由于矿物质溶出等作用,天然水体中存在一定浓度的金属离子。其中,钙镁离子是环境水体中含量最高的二价金属离子^[15],并且广泛存在,是水体硬度的组成^[16]。相应地,溶解性有机质在天然水体中普遍存在,尤以腐殖质居多^[3]。因此,当有机废水或含金属离子废水排入天然水体时,也将导致一定程度的金属离子-有机复合污染。

2 有机污染物与金属离子之间的相互作用及影响因素

水环境中,络合反应是金属离子与有机物之间的主要作用。当二者共存并满足作用条件时,环境中游离金属离子与有机物相互结合。但由于有机物与金属离子作用关系复杂,受多方面因素影响,可能形成不同构型及稳定性的络合物。研究表明,有机污染物官能团组成、金属离子类型、有机物-金属离子相对含量及水环境条件等都能对金属-有机络合物的形成产生影响。表1总结了不同因素对于有机

物与金属离子络合作用的影响。

表 1 有机污染物与金属离子络合作用的影响因素及作用机制

Table 1 The influencing factors and mechanisms of complexation of organic pollutants and metal ions

影响因素	影响机制
有机污染物官能团组成	不同有机污染物:供电子能力差异 ^[17] ;同一有机污染物:电子传递能力差异与空间位阻 ^[18] ;天然溶解性有机质;有机质来源、成分与溶解性为影响因素 ^[3]
金属离子类型	吸电子能力差异与空间位阻效应 ^[19,21]
有机物-金属离子相对含量	影响有机污染物与金属离子的配比 ^[22] 及单齿、多齿配合物的形成 ^[23]
水环境的 pH 值	影响有机污染物及金属离子的形态分布及络合趋势 ^[19]
水环境中的共存物质	与研究物质相互竞争作用

2.1 有机污染物官能团组成

在与金属离子络合时,有机污染物的富电子官能团作为电子供体与金属离子发生作用。酚羟基、胺基以及羧基等是有机物中的常见官能团,不同的供电子能力导致所构成有机污染物的络合能力差异。同时,富电子官能团数量越多,有机物的络合能力也越强^[17]。因此,对于不同类型有机物,富电子官能团的数量及类型影响着有机物的性质,并进一步影响其与金属离子的络合作用。而对于含有多个官能团的同一种污染物,官能团间电子传递能力差异与空间位阻决定了络合物的稳定性,从而决定了络合位点。四环素含有多个络合位点,Wang 等^[18]通过多种手段确定三价铁与四环素的二甲氨基相结合。不同于特定有机污染物,天然水体中的溶解性有机质是多种物质的集合体。有机质的来源、成分与溶解性是影响络合能力的主要因素^[3]。

2.2 金属离子类型

在与有机物络合的过程中,金属离子作为电子受体,其吸电子能力是影响络合作用的重要因素。四环素及磺胺甲恶唑与铜、铅、镉 3 种离子的络合常数都遵循 $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 的顺序^[19]。对比三者的标准电极电势: $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337$, $E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126$, $E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.403$ ^[20],金属离子的络合能力与其得电子能力一致,说明了金属得电子能力的重要性。Brillault 等^[21]测定了环丙沙星与 5 种金属离子的表观络合常数,从大到小的顺序

为: $\text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ 。金属得电子能力呈现 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ 的顺序,与金属的络合能力基本一致。其中, Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的不一致可能与其离子半径有关,由于两者的得电子能力相差不大,而 Al^{3+} 较小的半径减少了其络合时的空间位阻,导致其具有更大络合能力。因此,金属离子的络合能力是其得电子能力与空间位阻效应的综合结果。

2.3 有机污染物与金属离子的相对含量

金属离子含有多个配位数,因此,在与有机物络合时,可以形成多种配比的金属离子-有机络合物^[22]。同时,由于一些有机物含有多个供电基团,也可形成单齿或多齿络合物^[23]。金属离子与有机污染物的相对浓度是影响不同配比络合物所占比例的重要因素。相同条件下,当污染物较金属离子浓度低时,有利于低配比络合(有机物:金属离子),随污染物浓度升高,高配比络合物相应增多。

2.4 水环境条件

除有机污染物与金属离子自身性质的影响外,外部环境条件也是影响络合反应发生的重要因素,包括 pH 值、共存物质等。

有机污染物通常含有胺基、羟基及羧基等易解离基团,而金属离子在较高 pH 下易发生水解,因此,pH 值影响着有机污染物及金属离子的形态分布。以四环素为例,其具有 3 个 pKa,可以 4 种形态存在。而铜离子可发生两级水解,可以 3 种形态存在。不同 pH 条件下,铜离子可与四环素形成多种结构的络合物^[19],并且不同形态的金属离子与有机物结合趋势不同,由于静电作用,带正电的有机物不利于与各种形态的金属离子结合,降低了络合的可能性。

环境中共存的背景金属离子或有机质会与所研究的金属离子或有机污染物发生竞争,对其与相应有机物或金属离子的络合产生不利影响。影响程度主要取决于背景物质的浓度及其与目标有机物或金属离子的结合能力,是研究络合效应时需要考虑的重要因素之一。

3 金属离子与有机污染物共存对于二者去除效率的影响

金属离子与有机污染物的相互作用可能使得二者的物理化学性质发生变化。Eze 等^[2]发现,环丙沙星、氯唑西林及阿莫西林与 Fe^{3+} 络合后,络合物的溶解度、热稳定性及酸稳定性都较原始抗生素有

所提高,使得这些物质将以铁络合物的形式大量及稳定地存在。物理化学性质的改变对于有机污染物及金属离子的存在形式、反应活性及反应路径都将产生影响,并最终导致去除效率的变化。表 2 总结了金属离子与有机污染物共存对于二者去除的影响。

表 2 有机污染物与金属离子共存对二者去除的影响

Table 2 The influence of coexistence of organic pollutants and metal ions on both removal

研究对象	去除途径	影响方式
有机 污染物	水解	有机物反应活性增大 ^[24] 及水解中间物受稳定 ^[25-26]
	氧化	改变污染物氧化过程 ^[4,27] 及影响氧化剂氧化能力 ^[28]
	吸附	通过架桥作用 ^[29] 、静电作用 ^[30] 以及吸附剂表面水化 ^[31] 改变吸附量
	光降解	直接光解及敏化光解:有机物活性变化 ^[6,32] ;光催化降解:金属离子作为电子捕获剂 ^[33]
金属离子	吸附	形成三元复合物促进吸附及有机物竞争作用抑制吸附 ^[34]
	混凝	吸附、络合及共沉淀 ^[35-37]

3.1 金属离子对有机污染物去除的影响

3.1.1 水解 水解是抗生素类药物在水体及土壤中的重要降解途径之一,许多研究都表明金属离子能通过与抗生素络合而加速其水解反应,促进机理主要包括两方面:抗生素反应活性增大使其更易被攻击,以及金属离子稳定水解中间物保证其后续降解。Zhang 等^[24]通过密度泛函理论计算发现,Cu²⁺与头孢拉定的络合作用提高了水解反应亲核进攻位点的正电荷量,同时,减少了水解反应前线分子轨道能级差以及活化能,从而达到了促进水解反应的作用。Huang 等^[25]和 Chen 等^[26]分别研究了 Mn²⁺和 Fe³⁺对 β -内酰胺类抗生素水解的影响,发现 Mn²⁺和 Fe³⁺通过络合作用稳定 OH⁻进攻抗生素后中间物的稳定性,从而催化其水解。

3.1.2 氧化 化学氧化法被广泛用于水中有机物的去除,金属离子对有机污染物的氧化过程可能存在多种影响机制。一方面,金属离子与有机污染物形成络合物,从而改变污染物的降解过程。Wang 等发现 Fe²⁺-四环素络合物被 O₂ 氧化形成 Fe³⁺-四环素络合物,而 Fe³⁺ 作为氧化剂夺取四环素的电子,进行分子内氧化,新生成的 Fe²⁺ 又参与下一轮的反应^[4]。而 Chen 等^[27]发现 Cu²⁺-四环素络合

物中,Cu²⁺ 直接作为氧化剂夺取电子,而后被 O₂ 氧化重新形成 Cu²⁺ 开始下一轮的反应。这些过程中,络合物中的金属离子作为直接氧化剂,而 O₂ 起到帮助金属离子循环的作用。另一方面,金属离子还可与氧化剂发生作用,进而影响有机污染物的氧化过程^[28]。

3.1.3 吸附 基于不同的作用机理,金属离子对于有机污染物的吸附性能具有不同影响。首先,偏碱性条件下,有机物与吸附剂都呈负电性,静电相斥不易吸附,而金属离子带正电,能通过架桥作用,形成吸附剂-金属离子-有机污染物三元复合物,从而提高有机污染物的吸附^[29]。其次,酸性条件下,有机物与金属离子络合提高了其电荷数,而吸附剂表面此时亦呈正电性,从而减少了有机物的吸附^[30]。此外,首先结合到吸附剂上的金属离子除了可以起到架桥作用,也能通过发生水和作用使得表面形成致密的水化层,从而抑制有机污染物的吸附^[31]。

3.1.4 光降解 有机污染物的光降解过程主要包括直接光降解、敏化光降解及光催化降解。对于直接光解及敏化光解,金属离子主要通过络合改变有机物的反应活性以及活性氧化物质的生成及活性而影响反应。Wei 等^[6]发现环丙沙星-Cu²⁺ 络合物激发态的分子轨道组成及结构改变,因而影响吸光特性,这一改变对直接光解及敏化光解都产生了影响。对于直接光解,络合导致的电荷重排降低了 OH⁻ 亲核加成的反应活性,并提高了反应活化能,从而抑制了反应。对于敏化光解,环丙沙星-Cu²⁺ 络合物的¹O₂ 生成量及与其反应活性的下降,导致光解效率降低。而 Chen 等发现 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 影响了¹O₂ 与四环素上 N 的反应,从而在不同反应条件下对敏化光解产生促进或抑制作用^[32]。对于基于 TiO₂ 的光催化降解,体系中共存的金属离子可作为电子捕获剂,减少光照时发生跃迁的电子与空穴的再结合,促进空穴处 HO· 等活性物质的产生,从而促进有机污染物的降解。Lu 等^[33]发现还原电势大于 0 的 Fe³⁺ 和 Cu²⁺ 可作为电子捕获剂促进 TiO₂ 对 2-氯酚的光催化降解,同时,Fe³⁺ 还可通过其还原产物 Fe²⁺ 与由 O₂ 生成的 H₂O₂ 形成的芬顿体系,进一步促进污染物的降解。但 Fe²⁺ 也可直接消耗光能量,减少 HO· 产生而起抑制作用。Lu 等^[33]还发现,对于 Cu²⁺,当其浓度较高时,其还原产物 Cu⁰ 附着于 TiO₂ 表面,阻碍 TiO₂ 的光吸收及后续反应,从而起抑制作用。还原电势小于 0 的 Cr³⁺、Ni²⁺ 及 Zn²⁺ 无法有效分离电子与空穴,但当其浓度较高时,可与有

机物竞争吸附位点而起抑制作用。

3.2 有机污染物对金属离子去除的影响

3.2.1 吸附 有机污染物也能通过多种途径影响金属离子的吸附。首先,通过形成复合物增加金属离子的吸附。其次,有机污染物通过与吸附剂表面配体竞争金属离子而减少金属离子的吸附量^[34]。此外,有机污染物还可与金属离子竞争吸附剂上的吸附位点而抑制金属离子的吸附。

3.2.2 混凝 金属离子的混凝去除机理主要是吸附、络合以及共沉淀^[35],目前,有机物的影响研究主要集中于腐殖酸的讨论。腐殖酸含有许多官能团,金属离子能与其发生络合作用。絮凝剂能通过电中和使得腐殖酸产生絮体沉降,此时被络合的金属离子可与之一起与水分分离,提高了去除效率^[36]。絮凝剂与腐殖酸的比例也会影响金属离子的去除。当絮凝剂投量较高时,其与金属离子竞争腐殖酸上的结合位点,而起抑制作用^[37]。当腐殖酸投量提高,可供络合位点增多,络合金属离子量的提高增大了去除效率^[36]。同时,当金属离子的去除机理主要为絮凝剂的吸附作用时,由于絮凝剂投量较小,腐殖酸对于吸附位点的占据,也可对金属离子的去除起抑制作用^[35]。

4 金属离子-有机污染物复合污染的综合毒性研究

金属离子与有机污染物共存可能引起生物体的复合毒性,根据毒性效果可分为浓度相加作用、独立作用、协同作用以及拮抗作用^[38]。多种因素可以影响金属离子与有机污染物的复合毒性效果,复合毒性产生原因也有所差异。表 3 总结了金属离子与有机污染物的复合毒性。

表 3 金属离子与有机污染物的复合毒性

Table 3 The combined toxicity of organic pollutants and metal ions

复合毒性的影响因素	复合污染对毒性的影响机制
有机污染物与金属离子的种类 ^[39]	复合污染物的生物可利用性变化 ^[42,44]
有机污染物与金属离子的暴露浓度水平 ^[40]	复合污染物的直接毒性差异 ^[45-46]
有机污染物与金属离子的暴露浓度比例 ^[39]	复合污染物对生物体代谢机能的影响 ^[38,43,45,47-48]
染毒时间长短 ^[41]	
污染作用受体的结构性质差异 ^[42-43]	

4.1 影响有机污染物与金属离子复合毒性的因素

不同种类的有机污染物与金属离子,其性质及相互作用不同,将产生不同的影响。对于 *Daphnia magna* 的致死性,浓度比为 1:1 的 Cd^{2+} 与五溴联苯醚的复合毒性为拮抗作用,而 1:1 的 Cu^{2+} 与五溴联苯醚表现为相加作用^[39]。有机污染物与金属离子的暴露浓度水平不同,复合毒性效果存在差异。Gao 等^[40]发现低浓度组的氧四环素与 Pb^{2+} 共存增强了对蚯蚓溶酶体的毒性,表现为协同作用。而高浓度组的复合效应为拮抗作用。除了污染物的浓度水平,不同的浓度比例也能引起不同的毒性效果。Tang 等^[39]发现,对于 *Daphnia magna* 的致死性,比例为 3:1 的 Cd^{2+} 与五溴联苯醚的复合毒性为相加作用,而比例为 1:1 及 1:3 时则表现为拮抗作用。染毒时间长短也能使毒性效应发生变化。王琳等^[41]的研究表明 Cd^{2+} 与 $\text{B}[\alpha]\text{P}$ 及 Cd^{2+} 与 PCB_{1254} 在 24 h 内对栉孔扇贝幼贝的复合毒性效应为拮抗作用,而 24~96 h 内则表现为协同作用。污染作用受体的结构性质差异也将引起复合毒性差异。Pulicharla 等^[42]发现由于细胞壁结构的差异, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 与四环素的复合污染对革兰氏阳性菌表现为毒性增强作用,而对于革兰氏阴性菌复合毒性与四环素的单独毒性相似。Zhu 等^[43]发现 Pb^{2+} 与十溴联苯复合污染对于斑马鱼幼鱼的背部轴突生长具有协同的毒害作用,但对于腹部轴突的生长却不产生影响。

目前,大多数毒性研究不够全面,对于造成毒性实验结果差异的因素较少考虑,因此,结论相对片面。例如发光细菌作为毒性研究最常用的受体,其单一结果并不能完全反应受试物质的毒理性质。并且大多数研究只进行特定时间的毒性实验,而缺少完整反应过程中毒性效果的动态追踪。由于影响有机物与金属离子复合毒性的因素众多,在进行复合毒性研究时应对各变量进行综合考察,才能获得真实而全面的实验结果。

4.2 金属离子与有机污染物产生复合毒性的原因

4.2.1 复合污染物的生物可利用性 金属离子与有机污染物共存影响生物体对二者的吸收及体内富集,进而产生毒性的变化。Chen 等^[44]在肝细胞 Hep G2 的体外实验中发现,相比于单一物质, Cd^{2+} 与毒死蜱的络合物更易穿过细胞膜进入细胞体内,造成污染物的富集,从而加重毒性产生协同效应。Pulicharla 等^[42]发现,由于细胞壁结构差异,金属离子共存使革兰氏阳性菌胞内吸收的四环素浓度增

高,复合毒性增强。而金属离子存在与否不影响革兰氏阴性菌对四环素的吸收,因此,复合毒性作用与单独四环素相同。

4.2.2 复合污染物的直接毒性差异 金属离子与有机污染物的相互作用可能导致更强或更弱毒性的物质生成,从而产生不同的影响。联苯菊酯是一种典型的手性农药,杨叶^[45]的研究发现,镉、铜、铅 3 种金属离子干扰了斑马鱼体内联苯菊酯对映体 R-cis-BF 和 S-cis-BF 间的转化,使得毒性较大的 R 对映体比例增加,因此引起复合毒性的增强。Tong 等^[46]在费氏弧菌的毒性实验中发现,Cu²⁺与四环素可发生强烈的络合作用,形成毒性更小的络合物,因此,Cu²⁺与四环素复合污染呈现出显著的拮抗作用。

4.2.3 复合污染物对生物体代谢机能的影响 酶在生物体内有机物的代谢过程中起关键作用,而金属离子对于酶活性有重要影响,不同的酶活性将改变生物体内污染物的去除效率及积累程度,从而产生不同的复合毒性效果。杨叶^[45]发现,镉离子能干扰斑马鱼体内的 CYP 酶活性,从而抑制氯氰菊酯的体内代谢,使得氯氰菊酯的残留增加,最终使复合毒性增强。而陈鑫^[38]发现镉的存在能增强摇蚊幼虫体内两种酶 GST 和 CarE 的活性,从而加快氯菊酯的转化,由于其产物毒性较小,因此复合毒性减弱。Möhler 等^[47]发现 Ag⁺能够有效抑制 β -内酰胺酶的活性,减少内酰胺基团的水解,从而增强 β -内酰胺类抗生素的抗菌活性,因此,Ag⁺与 β -内酰胺类抗生素表现为协同作用。除酶活性的影响,其他机能的变化也影响整体毒性。Zhu 等^[43]发现,Pb²⁺与十溴联苯共污染促进了斑马鱼幼鱼体内活性氧 ROS 形成,而 ROS 是促使神经毒性发展的重要因素,因此,Pb²⁺与十溴联苯对斑马鱼幼鱼的神经发育起协同的破坏作用。此外,Guerra 等^[48]发现 Mg²⁺与四环素的络合物可以键合到 30S 核糖体亚基上,解码遗传信息,从而影响蛋白质的合成,以此抑制细菌生长。

5 结论

有机污染物与金属离子的复合污染在环境中广泛存在,污染物间的相互作用使得二者的处理效率以及生态毒性更具复杂性及不确定性,使得污染物的常规水处理过程受到挑战,并使得污染物的风险评估变得更加困难。目前对于金属离子与有机污染物复合污染的研究较少且不够深入,需要不断完善

和加强。对于水处理过程,当共存物质导致处理效率降低时,可采取适当手段预先去除干扰物质,以保证目标物的有效去除。当物质共存有助于处理效率提高时,可进行多污染的共处理。污染物的生态风险评估主要集中于表观效果研究,需要更深入地探究深层作用机制。同时,大多数毒性实验针对少数特定生物体进行,缺少系统性及多样性,今后可扩大范围,例如,对土壤、水、大气等系统里生物体的整体毒性。此外,目前研究针对的复合污染主要是二元污染,而实际环境中呈现多物质共存,因此,多元复合污染也是今后需要关注的一大问题。环境的复杂性决定了复合污染的普遍性,未来的研究应充分考虑复合污染,以期研究结果与实际情况更加相符。

参考文献:

- [1] 王晓岚,钱娟娟,刘沁雨,等. 农药-重金属铅复合污染生态毒理效应研究进展[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(6): 21-25.
WANG X L, QIAN J J, LIU Q Y, et al. Research progress on ecotoxicological effects of compound pollution of pesticides and heavy metals [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2018, 46(6): 21-25. (in Chinese)
- [2] EZE F I, AJALI U, UKOHA P O. Synthesis, physicochemical properties, and antimicrobial studies of iron (III) complexes of ciprofloxacin, cloxacillin, and amoxicillin [J]. International Journal of Medicinal Chemistry, 2014(39): 735602.
- [3] 方小满,施雯,李非里,等. 溶解性有机质对水中重金属生物有效性的影响研究[J]. 环境科技, 2016, 29(2): 59-63.
FANG X M, SHI W, LI F L, et al. A review for effect of dissolved organic matter on the bioavailability of heavy metals in aquatic environment [J]. Environmental Science and Technology, 2016, 29(2): 59-63. (in Chinese)
- [4] WANG H, YAO H, SUN P Z, et al. Transformation of tetracycline antibiotics and Fe(II) and Fe(III) species induced by their complexation [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(1): 145-153.
- [5] QIN X P, LIU F, WANG G C, et al. Adsorption of levofloxacin onto goethite: effects of pH, calcium and phosphate [J]. Colloids & Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 116(14): 591-596.
- [6] WEI X X, CHEN J W, XIE Q, et al. Photochemical behavior of antibiotics impacted by complexation effects

- of concomitant metals; a case for ciprofloxacin and Cu (II) [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, 17(7): 1220-1227.
- [7] CHATTOPADHYAY M K. Use of antibiotics as feed additives; a burning question [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2014, 5: 334.
- [8] DAWOOD M A O, KOSHIO S, ESTEBAN M Á. Beneficial roles of feed additives as immunostimulants in aquaculture: A review [J]. *Reviews in Aquaculture*, 2018(10):950-974.
- [9] 陈军平, 杨艳丽, 吴志强, 等. 江西省畜禽养殖废水及环境中抗生素残留现状调查[J]. *安徽农业科学*, 2015, 43(31): 224-227, 230.
CHEN J P, YANG Y L, WU Z Q, et al. Pollution of antibiotics in livestock wastewater and the environmental water in Jiangxi Province [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2015, 43(31): 224-227, 230. (in Chinese)
- [10] 许馨月. 北京郊区小规模养猪场废水污染调查及处理研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2016.
XU X Y. Pollution investigation and treatment of swine wastewater from small scale pig farms in Beijing suburbs [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2016. (in Chinese)
- [11] QIAN M R, WU H Z, WANG J M, et al. Occurrence of trace elements and antibiotics in manure-based fertilizers from the Zhejiang Province of China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 559: 174-181.
- [12] 潘霞, 陈励科, 卜元卿, 等. 畜禽有机肥对典型蔬果地土壤剖面重金属与抗生素分布的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2012, 28(5): 518-525.
PAN X, CHEN L K, BU Y Q, et al. Effects of livestock manure on distribution of heavy metals and antibiotics in soil profiles of typical vegetable fields and orchards [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2012, 28(5): 518-525. (in Chinese)
- [13] 区家敏, 冯小琼, 刘郁葱, 等. 珠江三角洲机动车挥发性有机物排放化学成分谱研究[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(4): 826-834.
QU J M, FENG X Q, LIU Y C, et al. Source characteristics of VOCs emissions from vehicular exhaust in the Pearl River Delta region [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(4): 826-834. (in Chinese)
- [14] 王伯光, 杨嘉慧, 周炎, 等. 广州市机动车尾气中金属元素的排放特征[J]. *中国环境科学*, 2008, 28(5): 389-394.
WANG B G, YANG J H, ZHOU Y, et al. The emission characteristics of metal elements in urban motor vehicles exhaust of Guangzhou City [J]. *China Environmental Science*, 2008, 28(5): 389-394. (in Chinese)
- [15] WERNER J J, ARNOLD W A, MCNEILL K. Water hardness as a photochemical parameter; tetracycline photolysis as a function of calcium concentration, magnesium concentration, and pH [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7236-7241.
- [16] XIE H P, LIU T, HOU Z M, et al. Using electrochemical process to mineralize CO₂ and separate Ca²⁺/Mg²⁺ ions from hard water to produce high value-added carbonates [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73(11): 6881-6890.
- [17] 黄翔峰, 熊永娇, 彭开铭, 等. 金属离子络合对抗生素去除特性的影响研究进展[J]. *环境化学*, 2016, 35(1): 133-140.
HUANG X F, XIONG Y Y, PENG K M, et al. The progress of antibiotics removal performance under the complexation effect of metal ions [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(1): 133-140. (in Chinese)
- [18] WANG H, YAO H, SUN P Z, et al. Oxidation of tetracycline antibiotics induced by Fe(III) ions without light irradiation [J]. *Chemosphere*, 2015, 119(2): 1255-1261.
- [19] 汪晨. 水中典型药物与重金属的络合行为[D]. 南京: 东南大学, 2016.
WANG C. Complexation behavior of typical pharmaceutical antibiotics and heavy metals in water [D]. Nanjing: Southeast University, 2016. (in Chinese)
- [20] 吴维昌, 冯洪清, 吴开治. 标准电极电位数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
WU W C, FENG H Q, WU K Z. Standard electrode potential data manual [M]. Beijing: Science Press, 1991. (in Chinese)
- [21] BRILLAULT J, TEWES F, COUET W, et al. In vitro biopharmaceutical evaluation of ciprofloxacin/metal cation complexes for pulmonary administration [J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2017, 97: 92-98.
- [22] PULICHARLA R, HEGDE K, BRAR S K, et al. Tetracyclines metal complexation; Significance and fate of mutual existence in the environment [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 221: 1-14.
- [23] SHI Z Q, WANG P, PENG L F, et al. Kinetics of heavy metal dissociation from natural organic matter;

- roles of the carboxylic and phenolic sites [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(19): 10476-10484.
- [24] ZHANG H Q, XIE H B, CHEN J W, et al. Effects of Cu^{2+} complexation on the structure and hydrolysis of cephadrine using density functional theory [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(9): 1594-1600.
- [25] HUANG T Y, FANG C, QIAN Y J, et al. Insight into Mn(II)-mediated transformation of β -lactam antibiotics: The overlooked hydrolysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321: 662-668.
- [26] CHEN J B, WANG Y, QIAN Y J, et al. Fe(III)-promoted transformation of β -lactam antibiotics: Hydrolysis vs oxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 335: 117-124.
- [27] CHEN W R, HUANG C H. Transformation of tetracyclines mediated by Mn(II) and Cu(II) ions in the presence of oxygen [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(2): 401-407.
- [28] DU H X, LO P K, HU Z M, et al. Lewis acid-activated oxidation of alcohols by permanganate [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(25): 7143-7145.
- [29] GU X Y, TAN Y Y, TONG F, et al. Surface complexation modeling of coadsorption of antibiotic ciprofloxacin and Cu(II) and onto goethite surfaces [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 269: 113-120.
- [30] PUNAMIYA P, SARKAR D, RAKSHIT S, et al. Effect of solution properties, competing ligands, and complexing metal on sorption of tetracyclines on Al-based drinking water treatment residuals [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2015, 22(10): 7508-7518.
- [31] WANG Z Y, DUAN L, ZHU D Q, et al. Effects of Cu(II) and Ni(II) ions on adsorption of tetracycline to functionalized carbon nanotubes [J]. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 2014, 15(8): 653-661.
- [32] CHEN Y, LI H, WANG Z P, et al. Photoproducts of tetracycline and oxytetracycline involving self-sensitized oxidation in aqueous solutions: effects of Ca^{2+} and Mg^{2+} [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(10): 1634-1639.
- [33] LU M C, CHEN J N, LIN H D. The influence of metal ions on the photocatalytic oxidation of 2-chlorophenol in aqueous titanium dioxide suspensions [J]. *Journal of Environmental Science & Health: Part B*, 1999, 34(1): 17-32.
- [34] SUN Y Y, YUE Q Y, GAO B Y, et al. Adsorption and cosorption of ciprofloxacin and Ni(II) on activated carbon-mechanism study [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(2): 681-688.
- [35] TANG X M, ZHENG H L, TENG H K, et al. Chemical coagulation process for the removal of heavy metals from water: A review [J]. *Desalination & Water Treatment*, 2016, 57(4): 1733-1748.
- [36] HANKINS N P, LU N, HILAL N. Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation [J]. *Separation & Purification Technology*, 2006, 51(1): 48-56.
- [37] 刘友亮, 曹长春, 宁诗婷, 等. 混凝工艺去除重金属-腐殖酸有效性研究 [J]. *工业安全与环保*, 2015(4): 52-54.
- LIU Y L, CAO C C, NING S T, et al. Research on the effects of coagulation process on the removal of humic acid and heavy metal [J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2015(4): 52-54. (in Chinese)
- [38] 陈鑫. 拟除虫菊酯类农药与重金属的复合毒性对高毒沉积物毒性评价的影响及机制研究 [D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2016.
- CHEN X. Mechanism of joint toxicity of pyrethroid insecticides and metals in toxicity evaluation for highly toxic sediments [D]. *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou*, 2016. (in Chinese)
- [39] TANG B H, ZHU L Y, ZHOU Q X. Joint effects of Penta-BDE and heavy metals on *Daphnia magna* survival, its antioxidant enzyme activities and lipid peroxidation [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2011, 5(1): 99-110.
- [40] GAO M L, ZHOU Q, SONG W H, et al. Combined effects of oxytetracycline and Pb on earthworm *Eisenia fetida* [J]. *Environmental Toxicology & Pharmacology*, 2014, 37(2): 689-696.
- [41] 王琳, 潘鲁青, 苗晶晶. 汞、镉和苯并[α]芘、多氯联苯对栉孔扇贝幼贝单一与联合毒性的研究 [J]. *海洋环境科学*, 2010, 29(4): 535-540.
- WANG L, PAN L Q, MIAO J J. Single and joint toxicity of mercury, cadmium and benzo[α]pyrene, polychlorinated biphenyls1254 for juvenile *Chlamys farreri* [J]. *Marine Environmental Science*, 2010, 29(4): 535-540. (in Chinese)
- [42] PULICHARLA R, DAS R K, BRAR S K, et al. Toxicity of chlortetracycline and its metal complexes to

- model microorganisms in wastewater sludge [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 532: 669-675.
- [43] ZHU B R, WANG Q W, SHI X J, et al. Effect of combined exposure to lead and decabromodiphenyl ether on neurodevelopment of zebrafish larvae [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1646-1654.
- [44] CHEN L Q, QU G B, SUN X, et al. Characterization of the interaction between cadmium and chlorpyrifos with integrative techniques in incurring synergistic hepatotoxicity [J]. *Plos One*, 2013, 8(3): e59553.
- [45] 杨叶. 典型拟除虫菊酯杀虫剂和典型重金属对斑马鱼的联合毒性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- YANG Y. Combined toxicity of typical synthetic pyrethroids and typical metals to zebrafish [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015. (in Chinese)
- [46] TONG F, ZHAO Y P, GU X Y, et al. Joint toxicity of tetracycline with copper (II) and cadmium (II) to *Vibrio fischeri*: effect of complexation reaction [J]. *Ecotoxicology*, 2015, 24(2): 346-355.
- [47] MÖHLER J S, KOLMAR T, SYNNTATSCHKE K, et al. Enhancement of antibiotic-activity through complexation with metal ions -combined ITC, NMR, enzymatic and biological studies [J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2017, 167: 134-141.
- [48] GUERRA W, SILVA-CALDEIRA P P, TEREZI H, et al. Impact of metal coordination on the antibiotic and non-antibiotic activities of tetracycline-based drugs [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 327-328: 188-199.

(编辑 胡英奎)