

水、沉积物和土壤中重金属生物有效性/毒性的 生物配体模型研究进展*

罗小三^{1,2} 周东美^{1†} 李连祯^{1,2} 陈怀满¹

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要 重金属以多种化学形态存在于环境介质中, 仅根据环境中重金属元素总量已不能对其生物效应进行良好预测, 因此在制定重金属环境质量和进行环境风险评价时, 明确考虑其生物有效性逐渐受到重视。水体重金属的生物有效性和毒性很早就被认识到是水化学性质的函数, 并形成了一些机理描述模型, 如自由离子活度模型(FIAM)、鱼鳃点位交互作用模型(GSIM)和生物配体模型(BLM)。BLM在FIAM和GSIM的基础上, 同时考虑了水中金属离子的化学形态以及阳离子与金属离子在生物配体(BL)上的竞争对其毒性的影响, 能成功预测水体金属的生物有效性/毒性, 并被用于水质金属基准的制定。本文对BLM在水环境中的概念模型、发展状况及软件应用做了全面介绍, 并对BLM在沉积物和陆地环境中的拓展作了综述, 重点介绍了针对植物、土壤动物和微生物的陆地生物配体模型(τ -BLM), 提出了土壤重金属 τ -BLM的概念模型并对其构建方法学等进行了探讨。联合了土壤理化性质、金属形态及生物积累和毒性效应的 τ -BLM, 将提供一个环境风险评价和制定更合理土壤环境质量标准的新工具。

关键词 生物配体模型(BLM); 重金属; 生物有效性; 毒性预测; 环境标准; 风险评价

中图分类号 X13; R994.6

文献标识码 A

重金属离子的生态效应, 主要取决于其生物有效性和毒性, 而重金属以多种化学形态存在于环境介质中, 如自由水合离子、与各种天然配体形成的络合物、吸附于颗粒和胶体表面等, 这都将显著影响其生物有效性, 因而仅根据重金属总量已不能对其生态效应进行良好预测^[1~5]。然而, 目前绝大多数国家的重金属环境质量和风险评价程序还是基于环境中重金属的总浓度而非实际暴露浓度来衡量, 也忽略了不同环境介质的性质差异, 在很多场合其局限性逐渐暴露出来^[6,7]。因此, 在制定水、沉积物和土壤的重金属环境质量标准时, 明确其生物有效性的重要性逐渐得到认同^[8,9]。

在过去的几十年间, 科学家积累了大量水环境中金属形态与其生物有效性或毒性关系的结果, 认识到金属的生物有效性和毒性是水化学性质的函数^[10,11], 并在此基础上提出了一系列描述金属毒性的机理模型^[12,13], 代表性的有自由离子活度模型

(Free Ion Activity Model, FIAM)、鱼鳃点位交互作用模型(Gill Surface Interaction Model, GSIM)和生物配体模型(Biotic Ligand Model, BLM)。早期Morel^[14]建立了自由离子活度模型(FIAM), 提出只有自由金属离子才能与细胞表面点位键合而跨过细胞膜对生物产生毒性, 其他形态的金属则可以通过解离释放出自由离子。同时, Pagenkopf^[15]提出鱼鳃点位交互作用模型(GSIM), 认为对鱼的毒性是由于金属阳离子与鱼鳃上有限数量带负电荷的“交互作用点位”的结合, 且阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 H^{+})参与竞争。FIAM和GSIM均假定了化学平衡, 毒性响应程度均被认为与受活性金属形态影响的生物体关键点位所占的份数有关。在这两个模型的基础上, 国际铜业协会将金属的化学形态及阳离子竞争的保护效应联合用于水体金属生物有效性和毒性的预测, 提出了生物配体模型(BLM)^[16~19]。

*中国科学院创新团队国际合作伙伴计划项目(CXTD-Z2005-04)和国家自然科学基金项目(40671095)资助

† 通讯作者, E-mail: dmzhou@issas.ac.cn

作者简介: 罗小三(1982~), 男, 江西吉安人, 博士研究生, 主要从事重金属的土壤环境化学及生态毒理研究。E-mail: xsluo82@gmail.com

收稿日期: 2007-01-17; 收到修改稿日期: 2007-05-16

1 水体生物配体模型 (Aquatic BLM, α -BLM)

1.1 BLM 的概念模型

基于类似 GSIM 的概念模型,金属毒性被模拟为金属在生物配体(BL)上的积累,BL 代表抽象的敏感受体或生物体上金属积累导致急性毒性作用的点位,BL 上积累的金属达到临界极限浓度时将导致急性毒性。因为无机和有机配体也能结合金属从而减少其在 BL 上的积累,BLM^[19] 采纳了包括有机碳络合模型 WHAM 内容的土壤和水溶液中的化学平衡

形态模型 CHESS。通过将 BL 纳入一个包含金属络合的化学平衡框架,自由金属离子浓度和毒性的关系仍然是 BLM 的内在特征。此外,BLM 也包含了与 BL 相互作用而减轻金属毒性的其他阳离子如 Ca^{2+} 的竞争效应,硬度增大对金属毒性的降低主要原因就在于此。BLM 的基本概念^[17]如图 1,总之,BLM 认识到水化学性质如 pH、硬度、碱度以及无机、有机络合对金属生物有效性/毒性的影响,提出了生物有效性评价的“3C 原则”,即须考虑三个关键影响因素:浓度 (Concentration)、络合 (Complexation) 和竞争 (Competition)。

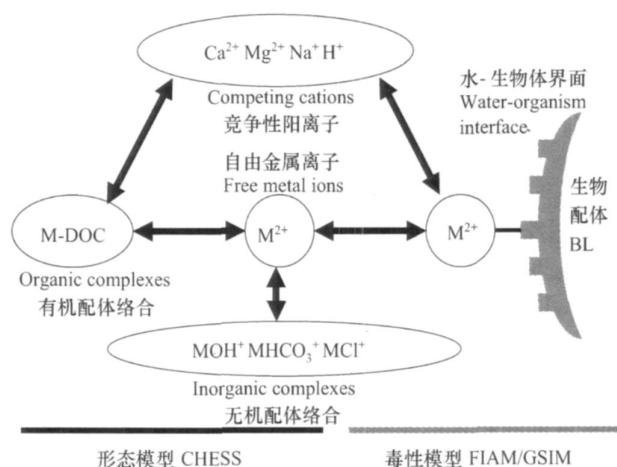


图 1 水体生物配体模型 (α -BLM) 示意图 (修改自 Di Toro 等^[17])

Fig. 1 Conceptual model of the α -BLM of heavy metals (adapted from Di Toro et al^[17])

1.2 BLM 应用

既然 BLM 包含金属与无机、有机和生物配体的络合,达到临界毒性浓度所需的溶解态金属量将随水化学性质而变,BLM 使用金属毒性和生物配体积累的信息作为水化学性质的函数,首次包括了毒性预测方案^[19]。BLM 在科研和环境管理中已得到广泛应用^[20,21],基于上述理论基础,除了计算溶解态金属化学形态,通过生态毒理学实验手段并结合数学方法^[17],BLM 还能预测在给定水体系统中将导致急性毒性的金属浓度 (EC_{50} 、 LC_{50}),实现了对金属生物毒性的预测,BLM 也被用于确定地区水质标准的金属基准值和评价水环境风险^[22]。目前正在发展 Cu、Ag、Cd、Zn、Ni、Pb 等的 BLM,其中 Cu-BLM 发展最快,已有慢性毒性模型;Ag-BLM 也较完善,但尚无慢性 BLM;Zn 也已有慢性 BLM,急性 Ni-BLM 处于开始研究阶段,Cd、Pb、Co 的 BLM 也尚在研究中^[12]。

1.3 软件应用

BLM 应用软件^[19]有化学形态计算和毒性预测两种模式供选择。对指定金属浓度,运行形态模式可计算水中金属的化学形态;对指定金属和生物体,运行毒性模式将预测水中引起急性死亡率所需的金属量。软件自身带有模型计算所需要的热力学以及特定金属和生物体间相关数据的参数文件。目前最新 Windows 界面版本为 2.1.2,网上下载地址: <http://www.hydroqual.com/wr-blm.html>。它允许用户选择金属和生物体,已包含金属 Cu、Ag、Cd、Zn 和水生生物呆鲃 (Fathead Minnow)、虹鳟鱼 (Rainbow trout)、大型蚤 (Daphnia magna)、蚤状蚤 (Daphnia pulex)、模糊网纹蚤 (Ceriodaphnia dubia),金属-生物体间的参数还在不断完善中,用户也可自定义生物体(须将相应的金属-生物体毒性数据补充入 BLM 数据库)。该软件可预测水效应比 (Water effect ra-

tios, WER), 还能进行金属水质标准(WQC)计算, 美国环境保护署提议的基于BLM的 Cu -WQC^[22]已经在软件中得以实现。运行BLM软件所需输入的水质量信息都是很容易在实验室测得的常规理化参数, 如温度、pH、溶解态有机碳(DOC)、主要阴(SO_4^{2-} 和 Cl^-)阳(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+)离子、碱度和硫化物等。

2 沉积物生物配体模型(Sediment BLM, s-BLM)

尽管BLM主要发展在已有大量数据的水环境系统, 其理论原理同样适用于沉积物和土壤, 最近BLM已呈现出向沉积物和土壤环境中拓展的趋势, 即沉积物生物配体模型(s-BLM)和陆地生物配体模型(t-BLM)。基于金属化学形态和竞争性阳离子对生物有效性的影响, 近来已有对沉积物金属BLM的发展, 如Di Toro等^[23]将孔隙水-沉积物平衡分配(EqP)模型与生物配体模型结合, 提出了用s-BLM预测沉积物金属毒性的方法并进行了初步应用, 发现基于沉积物有机碳归一化的半致死浓度($\text{SEM}_{x, \text{OC}}$)与孔隙水硬度、含盐量、可溶性有机碳及络合离子无关, 而仅与孔隙水pH有关, 并推导了其作用机制。

3 陆地生物配体模型(Terrestrial BLM, t-BLM)

水体中DOC、pH和硬度等理化参数影响着重金属生物有效性并能改变其毒性, 对于土壤同样如此。重金属毒性差异与土壤特征(如pH、SOM、黏粒含量、CEC和金属总量)、污染来源以及老化程度等有关^[24, 25]。考虑到土壤理化性质的极端变异, 重金属全量甚至土壤孔隙水中的溶解态浓度或自由离子浓度已经不能很好地预测其生物效应, 仅凭化学形态与生物有效性之间的关系也不能实现重金属对陆生植物或土栖生物毒性的预测。因此, 发展和确认联合土壤物理化学特征、金属形态及土壤生物积累和毒性效应的经验和机理模型(如土壤BLM)^[26, 27], 是未来更好地理解土壤-生物系统重金属生物有效性和毒性的主要研究领域, 发展能预测土壤重金属对土壤动物、植物和微生物毒性的t-BLM成为最新国际前沿。

然而至今BLM还较少用于预测土壤金属对生

物的毒性, 可能有两方面的原因^[28]: 土壤中金属的生物吸收路径通常较水中复杂, 通过孔隙水和摄取土壤颗粒的暴露可能都很重要, 此外, 与水中不同, 人们很难单变量地改变土壤孔隙水的组成以及孔隙水中的金属浓度等影响土壤金属毒性的参数, 这使得对土壤污染物的生物有效性及其对土栖生物影响的预测复杂化了。

3.1 土壤动物 t-BLM

van Gestel^[29]较早探讨了土壤镉的BLM, 研究了不同pH(3.5~6.5)时土壤中Cd对土栖节肢动物跳虫(*Folsomia candida*)的慢性毒性。通过将Cd的生物吸收和效应与水提态和孔隙水中的自由镉离子活度pH和Ca浓度进行相关分析, 研究了BLM方法对土壤生物的适用性。研究表明*F. candida*主要通过土壤溶液暴露于Cd, 吸收和毒性主要取决于其溶解态, 而且与其自由离子活度、pH和Ca浓度相关。实验测定与通过水提态或孔隙水浓度预测结果很接近, 证实BLM的原理也适用于Cd对土壤无脊椎动物的毒性, 为发展t-BLM提供了依据, 但还需深入研究它们的金属吸收和毒性机理。在此基础上, Steenbergen等^[30]成功发展了Cu的t-BLM, 用于铜对陆生蚯蚓*Aporrectodea caliginosa*(其暴露途径已被认为以通过皮肤传输为主)的急性毒性预测。为了克服阻碍陆地生物BLM发展的基本问题, 采用了惰性石英砂基质加营养液的人工暴露系统, 能对其组分进行单变量控制(H^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、EDTA、DOC)。将蚯蚓暴露于不同浓度的铜和影响毒性的主要阳离子7 d, 铜形态通过EDTA或DOC调节。研究发现, 增大pH或pNa导致半致死浓度线性降低, 而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 活度的增加却产生不固定的效应, 当孔隙水中铜总浓度恒定时, 加入EDTA、DOC降低了毒性。证实了陆地生态系统中也存在阳离子对重金属生物毒性的保护效应, 支持了BLM中阳离子和重金属离子在生物配体(BL)上存在竞争结合的假设, 即BLM概念适用于陆地生物。发展的Cu-tBLM包含了 H^+ 、 Na^+ 对铜毒性的保护效应, 并通过人工添加 CuCl_2 的田间土壤生物测试结果进行了验证。但该模型未包含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 活度(保护效应不明确), 也未包含DOC的特殊保护效应(还需辅助实验定量化), 而且在实验室条件下通过人工介质试验很难真实反映田间重金属的生物有效性, 因此还需对田间污染土壤的适用性进行验证。最近, Koster等^[31]用3处铜盐污染并老化20多年的田间土壤进行蚯蚓*A. caliginosa*暴露28 d的研究, 将观测的死亡率与Steenbergen

等^[30]的 Cu-tBLM 方程预测 ($p(LC_{50Cu^{2+}}) = 0.39pH + 0.64pNa + 2.24$) 对比,验证了该毒性模型对田间土壤中铜污染对蚯蚓致死性的有效预测。在类似基础上,通过石英砂-营养液和人工及田间土壤的 14d 暴露试验研究,Lock 等^[32]发展和证实了预测土壤中钴对蠕虫 *Enchytraeus albidus* 急性毒性的 Co-tBLM (即依据 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 H^+ 浓度及相应阳离子-生物配体稳定常数 K_{MBL} 预测 $LC_{50Co^{2+}}$ 的方程)。研究不同阳离子减轻 Co 对蠕虫毒性的程度,发现 LC_{50} 随 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 H^+ 活度升高线性增加,但 Na^+ 却不然。通过假设孔隙水为唯一暴露途径,孔隙水中 Co^{2+} 与固相 Co 达平衡 (地球化学模型 WHAM-Model 6 预测),以及 Co^{2+} 与竞争性阳离子对生物配体的交互作用类似于水体 BLM,预测了 LC_{50} ,计算出当 Co 浓度相当于 14d- LC_{50} 时,32% 的 BL 点位被 Co 占据。但若要将该模型用作风险评价和制定土壤 Co 质量标准的工具,还需更详细的 Co-土壤固相结合信息 (改进形态模型对土壤溶液中金属形态的预测能力),测试确认进食摄入的 Co 是否影响毒性,以及进一步的真实土壤暴露验证 (性质范围较宽的自然土壤) 和改进 t-BLM。李连祯等^[33]通过单因素浓度控制,定量探讨了不同浓度的各种阳离子存在时,镉对赤子爱胜蚯蚓 (*Eisenia fetida*) 的毒性,发现 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 H^+ 浓度升高均显著减弱了 Cd^{2+} 对蚯蚓的毒性,即呈现出竞争性保护效应,定量分析表明,半致死浓度 LC_{50} (以自由镉离子活度表示) 与各自自由阳离子活度间存在良好的相关性。Thakali 等^[34]则通过 Ni 和 Cu 对赤子爱胜蚓 (*E. fetida*) 和跳虫 (*F. candida*) 的慢性毒性测试,将毒性指标繁殖状况与土壤特征和金属形态进行相关性统计分析,探讨了相应的 t-BLM。

3.2 植物 BLM

土壤中金属的植物有效性预测对生态系统和人体健康风险更准确的评价非常必要^[24]。人们很早就认识到,土壤金属的植物有效性与土壤 CEC、pH、DOM 及溶解态金属形态有关,这些因素主要是控制总溶解态金属中自由离子所占的百分比^[35]。但已有文献报道了一些例外,有时即使溶液中的自由金属离子活度通过缓冲保持近乎恒定,但它仍不足以预测植物对金属的积累或响应。相对于 FIAM,BLM 进一步包括了阳离子竞争点位对金属与生物配体结合的影响,更接近地描述了事实——溶液中存在不止一种阳离子,BL 可能对获得的金属缺乏选择性。Parker 等^[36]通过在 0.2 mmol L^{-1} $CaCl_2$ 介质中的小麦

根伸长试验研究了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、pH 对铜毒性的影响,发现在指定自由铜离子活度时, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的存在显著减轻了 Cu^{2+} 对根的毒性。Cheng^[37]研究了在营养液中 EDTA、DOM、pH、自由铜离子活度和总铜浓度等参数对莴苣吸收铜的影响,发现根对铜的吸收主要取决于自由铜离子活度、pH 和其他竞争性离子浓度如 Ca^{2+} 。基于 FIAM,提出了预测 (营养液中) 莴苣根和茎中铜浓度的模型: $[Cu_{\text{根}}] = n K_{Cu} [Cu^{2+}] / (1 + K_{Cu} [Cu^{2+}] + K_H [H^+] + K_{Ca} [Ca^{2+}])$, 参数分别为阳离子浓度和阳离子与根表面点位的结合常数 K , $[Cu_{\text{茎}}] = k [Cu_{\text{根}}] + [Cu_{\text{茎}}]_0$, k 为迁移系数, $[Cu_{\text{茎}}]_0$ 为茎中的最低 Cu 浓度,莴苣茎远低于根中 Cu 浓度。Berkelaar^[38]研究了培养液中硬质小麦根对 Cd 的积累,发现在较高 Cd^{2+} 浓度时柠檬酸盐能增强积累,增加 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对柠檬酸盐体系的增强积累效应有所减小,但 K^+ 增加未影响积累。Weng 等^[39]通过溶液培养和土壤盆栽试验研究了 Ni 对燕麦的植物毒性和生物有效性,发现 pH 对 Ni 在两种生长介质中的植物毒性和生物积累的影响相反,营养液中燕麦根、茎的积累均随 pH 增大而增加, EC_{50} 随 pH 增大而降低,而在砂质土壤中燕麦茎的积累则随 pH 增大而降低, EC_{50} 随 pH 增大而增大。这可通过考虑 pH 对 Ni 的生物积累、土壤溶液化学形态及其与土壤固相结合的影响来理解 (生物积累、Ni 与土壤固相和 DOM 的结合均随 pH 增大而增加)。Voigt 等^[40]通过根伸长实验研究了土壤溶液组成如 Ca^{2+} 、 H^+ 和 DOM 影响金属对根的毒性。当 DOM、 Ca^{2+} 和 H^+ 浓度较高时,金属毒性均较弱,其中 DOM 是通过影响溶液形态,阳离子 Ca^{2+} 和 H^+ 则抑制了金属对根的毒性。通过检验 BLM 对土壤提取液中 Cd 和 Cu 的根毒性的预测能力,表明由 BLM 估计的与根表官能团络合的 Cd 和 Cu 浓度可能较溶液中自由金属离子活度对根毒性预测结果更好。Zhao 等^[41]和 Rooney 等^[42]对 18 种性质差别较大的欧洲土壤中铜 ($CuCl_2$) 的植物毒性测试 (大麦根伸长和西红柿幼苗生长试验) 表明,铜的植物有效性取决于铜形态、与保护性离子 (尤其是 H^+) 的交互作用以及铜从固相的再补给,仅凭溶解度和土壤溶液形态还不能完全解释土壤的铜毒性差异。定量地探讨了生物有效性参数对 EC_{50} 的影响,发现影响植物毒性的主要土壤参数为 CEC,同时可交换态钙、铁氧化物浓度可改进方程。Lock 等^[43,44]通过营养液培养-大麦根伸长抑制试验发展了 Ni 和 Co-tBLM,并得出了相应的结合

常数 K_{MBL} ,发现高 Mg^{2+} 活度线性增加了 $\text{EC}_{50\text{Ni}^{2+}}$ 和 $\text{EC}_{50\text{Co}^{2+}}$, K^{+} 对 Co^{2+} 毒性也有所降低,但 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 H^{+} 对 Ni^{2+} 毒性影响不显著。罗小三等^[26]的单因素浓度控制-小麦-铜毒性测试则发现,钙、镁活度升高均线性增加了 $\text{EC}_{50\text{Cu}^{2+}}$,即 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 减弱了 Cu 对小麦根生长的毒性,但 Na^{+} 、 K^{+} 、 H^{+} 的影响则不明显。Thakali 等^[45]则通过 Ni 和 Cu 对大麦根伸长的慢性毒性测试,将毒性指标根生长抑制与土壤特征和金属形态进行相关性统计分析,探讨了相应的 t-BLM 。

Fortunati 等^[46]考虑到酸性土壤中 Al、Mn 的溶出,通过营养液培养试验研究了毒性阳离子 Al^{3+} 和 Mn^{2+} 对小麦幼苗根的铜毒性的影响,发现 Mn^{2+} 与 Cu^{2+} 毒性无交互作用,但溶液中 Al^{3+} 的存在显著降低了 Cu^{2+} 毒性,原因可能在于 Mn^{2+} 和 Al^{3+} 与生物配体结合力的差别。因此若发展陆地生态系统的 Cu-BLM,需将 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 和 Mn^{2+} 之间的交互作用考虑进去。Kalis 等^[47]研究了营养液中胡敏酸和竞争性阳离子对黑麦草吸收金属 (Cd、Cu、Ni、Pb、Zn、Fe、Mn) 的影响,探讨了植物对多组分金属吸收的 BLM。发现胡敏酸减少了 Cu、Pb、Fe 而增加了 Cd、Zn、Mn 在根表的吸附,这表明由于阳离子在根表的竞争,与 DOM 具有较强结合力的阳离子 (Cu、Pb、Fe) 的络合作用可能导致结合力较弱的阳离子 (Ni、Zn、Cd) 的吸收增强,因此,对金属复合污染土壤的风险评价必须考虑多组分金属吸收时金属离子的竞争。

3.3 土壤微生物 BLM

Smolders 等^[48]研究了土壤性质如何影响 Zn 对实验室新添加和田间污染土壤微生物性质 (PNR、SIR、MRR) 的毒性。对新添加 ZnCl_2 的 18 个欧洲土壤,基于土壤溶液的极限值与土壤 pH 呈显著负相关,可能与 H^{+} 竞争结合点位有关,对于田间采集土壤,微生物响应与总 Zn 浓度无显著相关性,人工污染土壤与田间污染土壤之间的响应差别部分归因于土壤溶液中 Zn 浓度的差别。Mertens 等^[49]比较了 Zn 对添加 ZnCl_2 土壤和溶液体系中硝化作用过程的抑制效应,发现在两种体系中 H^{+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对抗 Zn^{2+} 毒性的保护效应都存在,并能用同一个基于阳离子竞争和自由 Zn 离子活度的 BLM 预测 Zn 对硝化作用的毒性。Oorts 等^[50]则发现土壤溶液铜浓度很好地解释了新添加与老化污染土壤中 Cu 的毒性(微生物响应)之间的差异。Oorts 等^[51]研究了土壤性质对多个新添加 CuCl_2 、 NiCl_2 的土壤微生物

过程 (NP、SIR、CM) 毒性的影响,发现土壤溶液浓度和自由离子活度均不能解释土壤中 Cu、Ni 的毒性差异,土壤性质如 CEC、黏粒和有机碳含量在很大程度上影响着 Cu 和 Ni 对土壤微生物过程的毒性,但由于 pH 对金属被土壤吸附 (H^{+} - M^{2+} 竞争吸附) 和金属被微生物吸收 (H^{+} - M^{2+} 在生物膜上的竞争) 的抵消效应,土壤 pH 仅对总土壤 Cu 和 Ni 的毒性极限 (EC_{50} , 用土壤溶液自由离子活度表示) 存在微弱影响。

3.4 重金属 t-BLM 的构建

特定地区的风险评价需要对土壤金属生物有效性的准确预测, t-BLM 将是一个非常有效的工具。然而,用于水生生物的 $\alpha\text{-BLM}$ 和用于土壤生物的 t-BLM 有很多关键的差别^[28],如本体土壤与根际(微生物活性强,且积累根分泌物)土壤的金属化学过程无疑不同,相反,能自由移动的水生生物的暴露更像被本体溶液测定代表,而且对鱼鳃和植物根,毒性作用机理也不一样。一个能充分解释陆地系统的客观机理模型将要考虑溶液金属化学形态、阳离子竞争吸收和吸附点位,以及金属的生物吸收动力学和土壤供给动力学,包括质流和扩散的贡献。罗小三等^[26]提出的重金属 t-BLM 概念模型如图 2:生物体主要通过土壤溶液暴露于土壤重金属,与水生生物一样,自由金属离子仍被认为是被土壤生物和植物吸收并可能导致毒性的主要形态,土壤溶液中各种无机、有机配体影响着金属化学形态, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 H^{+} 等阳离子(甚至其他毒性金属离子)除了竞争与土壤固相及土壤溶液中各种有机、无机配体的结合,同时竞争与生物配体 BL (植物、土栖动物、微生物-活性点位) 的结合。

主要研究内容将包括土壤固相金属向液相的释放/分配机制和生物体对液相金属的吸收(界面机制、动力学)及毒性机理两方面,其中对前者的理解已较为透彻^[25],未来研究重心将在于后者。大体研究步骤如下:土壤金属性质如化学形态与其生物效应间的关系,土壤物理化学性质(包括竞争性离子)与金属生物效应的关系,土壤理化性质与土壤金属性质的关系,确定影响土壤金属生物有效性/毒性的主导参数(土壤和金属两方面的),并将关系量化。研究方法可采用实验室条件如营养液、石英砂、人工土壤及人为污染土壤培养与田间土壤试验/调查相结合,且根据不同目的,选择植物、土壤动物和微生物等测试生物。所要建立的重金属 Me 的 t-BLM ,即希望能得出方程^[26]: $\text{EC}_{50(\text{Me}^{n+})} = a + b(\text{Ca}^{2+}) +$

染的 BLM 也有待发展。

参考文献

- [1] Peijnenburg W J, Jager T. Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: matrix issues. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2003, 56(1): 63~77
- [2] Van Leeuwen H P, Town R M, Buffle J, *et al.* Dynamic speciation analysis and bioavailability of metals in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(22): 8 545~8 556
- [3] Luo X S, Zhou D M, Liu X H, *et al.* Solid/ solution partitioning and speciation of heavy metals in the contaminated agricultural soils around a copper mine in eastern Nanjing city, China. *J. Hazard Mater.*, 2006, 131(1/3): 19~27
- [4] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染. 北京: 科学出版社, 1996. Chen H M. ed. Heavy Metals Contamination in Soil-Plant System (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996
- [5] 李志博, 骆永明, 宋静, 等. 土壤环境质量指导值与标准研究 II. 污染土壤的健康风险评估. *土壤学报*, 2006, 43(1): 142~151. Li Z B, Luo Y M, Song J, *et al.* Study on soil environmental quality guidelines and standards II. Health risk assessment of polluted soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(1): 142~151
- [6] Janssen C R, Heijerick D G, De Schamphelaere K A, *et al.* Environmental risk assessment of metals: Tools for incorporating bioavailability. *Environ. Int.*, 2003, 28(8): 793~800
- [7] 陈怀满, 郑春荣, 周东美, 等. 关于我国土壤环境保护研究中一些值得关注的问题. *农业环境科学学报*, 2004, 23(6): 1 244~1 245. Chen H M, Zheng C R, Zhou D M, *et al.* About some problems worthy of concern in soil environmental protection in China (In Chinese). *Journal of Agro-Environmental Science*, 2004, 23(6): 1 244~1 245
- [8] McLaughlin M J, Hamon R E, McLaren R G, *et al.* Review: A bioavailability-based rationale for controlling metal and metalloid contamination of agricultural land in Australia and New Zealand. *Aust. J. Soil Res.*, 2000, 38(6): 1 037~1 086
- [9] Peijnenburg W J, Postuma L, Eijssackers H J, *et al.* A conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for environmental management purposes. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 1997, 37(2): 163~172
- [10] Tessier A, Turner D R. eds. *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. New York: John Wiley, 1995
- [11] Batley G E, Apte S C, Stauber J L. Speciation and bioavailability of trace metals in water: Progress since 1982. *Aust. J. Chem.*, 2004, 57(10): 903~919
- [12] Niyogi S, Wood C M. Biotic Ligand Model, a flexible tool for developing site-specific water quality guidelines for metals. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(23): 6 177~6 192
- [13] 黄圣彪, 王子健. 水环境中重金属的生物毒性预测模型. *上海环境科学*, 2002, 21(1): 20~23. Huang S B, Wang Z J. Prediction models of toxicity of heavy metal to aquatic organisms (In Chinese). *Shanghai Environmental Sciences*, 2002, 21(1): 20~23
- [14] Morel F M M. *Principles of Aquatic Chemistry*. New York: John Wiley, 1983
- [15] Pagenkopf G K. Gill surface interaction model for trace-metal toxicity to fishes: Role of complexation, pH, and water hardness. *Environ. Sci. Technol.*, 1983, 17(6): 342~347
- [16] Paquin P R, Santore R C, Wu K B, *et al.* The biotic ligand model: A model of the acute toxicity of metals to aquatic life. *Environ. Sci. Pol.*, 2000, 3(Suppl. 1): 175~182
- [17] Di Toro D M, Allen H E, Bergman H L, *et al.* Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical basis. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2001, 20(10): 2 383~2 396
- [18] Paquin P R, Gorsuch J W, Apte S, *et al.* The biotic ligand model: A historical overview. *Comp. Biochem. Physiol. C Toxicol. Pharmacol.*, 2002, 133(1/2): 3~35
- [19] Paquin P, Santore R, Mathew R. The Biotic Ligand Model Windows Interface, Version 2.1.2: User's Guide and Reference Manual. Hydro Qual, Inc, Mahwah, NJ, 2005
- [20] Santore R C, Di Toro D M, Paquin P R, *et al.* Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 2. Application to acute copper toxicity in freshwater fish and Daphnia. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2001, 20(10): 2 397~2 402
- [21] Villavicencio G, Urrestarazu P, Carvajal C, *et al.* Biotic ligand model prediction of copper toxicity to daphnids in a range of natural waters in Chile. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2005, 24(5): 1 287~1 299
- [22] USEPA. Update of Ambient Water Quality Criteria for Copper. Report No. EPA-822-R-03-026, US Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, 2003
- [23] Di Toro D M, McGrath J A, Hansen D J, *et al.* Predicting sediment metal toxicity using a sediment biotic ligand model: Methodology and initial application. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2005, 24(10): 2 410~2 427
- [24] Kabata-Pendias A. Soil plant transfer of trace elements—An environmental issue. *Geoderma*, 2004, 122(2/4): 143~149
- [25] Weng L P, Wolthoorn A, Lexmond T M, *et al.* Understanding the effects of soil characteristics on phytotoxicity and bioavailability of nickel using speciation models. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(1): 156~162
- [26] 罗小三, 李连祯, 周东美. 陆地生物配体模型(τ -BLM)初探: 镁离子降低铜离子对小麦根的毒性. *生态毒理学报*, 2007, 2(1): 41~48. Luo X S, Li L Z, Zhou D M. Development of a Terrestrial Biotic Ligand Model (τ -BLM): Alleviation of the rhizotoxicity of copper to wheat by magnesium (In Chinese). *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2007, 2(1): 41~48
- [27] 王学东, 马义兵, 华路, 等. 环境中金属生物有效性的预测模型-生物配体模型研究进展. *生态毒理学报*, 2006, 1(3): 193~202. Wang X D, Ma Y B, Hua L, *et al.* Advances in biotic-ligand model to predict the bioavailability of metals in environments (In Chinese). *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2006, 1(3): 193~202
- [28] Antunes P M, Berkelaar E J, Boyle D, *et al.* The biotic ligand model for plants and metals: Technical challenges for field application. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2006, 25(3): 875~882
- [29] van Gestel C A, Koolhaas J E. Water-extractability, free ion activity,

- and pH explain cadmium sorption and toxicity to *Folsomia candida* (Collembola) in seven soil-pH combinations. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2004, 23(8): 1 822~1 833
- [30] Steenbergen N T, Iacino F, de Winkel M, *et al.* Development of a biotic ligand model and a regression model predicting acute copper toxicity to the earthworm *Aporrectodea caliginosa*. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(15): 5 694~5 702
- [31] Koster M, de Groot A, Vijver M, *et al.* Copper in the terrestrial environment: Verification of a laboratory-derived terrestrial biotic ligand model to predict earthworm mortality with toxicity observed in field soils. *Soil Biol. Biochem.*, 2006, 38(7): 1 788~1 796
- [32] Lock K, De Schamphelaere K A C, Becaus S, *et al.* Development and validation of an acute biotic ligand model (BLM) predicting cobalt toxicity in soil to the potworm *Enchytraeus albidus*. *Soil. Biol. Biochem.*, 2006, 38: 1 924~1 932
- [33] 李连祯, 罗小三, 周东美. 土壤溶液中 Ca^{2+} 降低 Cd^{2+} 对赤子爱胜蚓的毒性. *中国环境科学*, 2007, 27(5): 681~685. Li L Z, Luo X S, Zhou D M. Calcium antagonizes the toxicity of cadmium to *E. fetida* in simulated soil solution (In Chinese). *China Environmental Science*, 2007, 27(5): 681~685
- [34] Thakali S, Allen H E, Di Toro D M, *et al.* Terrestrial biotic ligand model. 2. Application to Ni and Cu toxicities to plants, invertebrates, and microbes in soil. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40(22): 7 094~7 100
- [35] Luo X S, Zhou D M, Wang Y J. Free cupric ions in contaminated agricultural soils around a copper mine in eastern Nanjing city, China. *J. Environ. Sci.*, 2006, 18(5): 927~931
- [36] Parker D R, Pedler J F, Thomason D N, *et al.* Alleviation of copper rhizotoxicity by calcium and magnesium at defined free metal-ion activities. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1998, 62(4): 965~972
- [37] Cheng T, Allen H E. Prediction of uptake of copper from solution by lettuce (*Lactuca sativa* Romance). *Environ. Toxicol. Chem.*, 2001, 20(11): 2 544~2 551
- [38] Berkelaar E, Hale B A. Accumulation of cadmium by durum wheat roots: Bases for citrate-mediated exceptions to the free ion model. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2003, 22(5): 1 155~1 161
- [39] Weng L P, Lexmond T M, Wolthoorn A, *et al.* Phytotoxicity and bioavailability of nickel: Chemical speciation and bioaccumulation. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2003, 22(9): 2 180~2 187
- [40] Voigt A, Hendershot W H, Sunahara G I. Rhizotoxicity of cadmium and copper in soil extracts. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2006, 25(3): 692~701
- [41] Zhao F J, Rooney C P, Zhang H, *et al.* Comparison of soil solution speciation and diffusive gradients in thin-films measurement as an indicator of copper bioavailability to plants. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2006, 25(3): 733~742
- [42] Rooney C P, Zhao F J, McGrath S P. Soil factors controlling the expression of copper toxicity to plants in a wide range of European soils. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2006, 25(3): 726~732
- [43] Lock K, van Eeckhout H, De Schamphelaere K A, *et al.* Development of a biotic ligand model (BLM) predicting nickel toxicity to barley (*Hordeum vulgare*). *Chemosphere*, 2007, 66(7): 1 346~1 352
- [44] Lock K, De Schamphelaere K A, Becaus S, *et al.* Development and validation of a terrestrial biotic ligand model predicting the effect of cobalt on root growth of barley (*Hordeum vulgare*). *Environ. Pollut.*, 2007, 147(3): 626~633
- [45] Thakali S, Allen H E, Di Toro D M, *et al.* A terrestrial biotic ligand model. 1. Development and application to Cu and Ni toxicities to barley root elongation in soils. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40(22): 7 085~7 093
- [46] Fortunati P, Lombi E, Hamon R E, *et al.* Effect of toxic cations on copper rhizotoxicity in wheat seedlings. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2005, 24(2): 372~378
- [47] Kalis E J, Temminghoff E J, Weng L, *et al.* Effects of humic acid and competing cations on metal uptake by *Lolium perenne*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2006, 25(3): 702~711
- [48] Smolders E, Buekers J, Oliver I, *et al.* Soil properties affecting toxicity of zinc to soil microbial properties in laboratory-spiked and field-contaminated soils. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2004, 23(11): 2 633~2 640
- [49] Mertens J, Degryse F, Springael D, *et al.* Zinc toxicity to nitrification in soil and soilless culture can be predicted with the same biotic ligand model. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(8): 2 992~2 997
- [50] Oorts K, Bronckaers H, Smolders E. Discrepancy of the microbial response to elevated copper between freshly spiked and long-term contaminated soils. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2006, 25(3): 845~853
- [51] Oorts K, Ghesquiere U, Swinnen K, *et al.* Soil properties affecting the toxicity of CuCl_2 and NiCl_2 for soil microbial processes in freshly spiked soils. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2006, 25(3): 836~844
- [52] Bonizovsky A A, Thakali S, Allen H E, *et al.* Effect of soil properties on copper release in soil solutions at low moisture content. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2006, 25(3): 671~682
- [53] Krishnamurti G S, Megharaj M, Naidu R. Bioavailability of cadmium-organic complexes to soil algae: An exception to the free ion model. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, 52(12): 3 894~3 899
- [54] Brown P L, Markich S J. Evaluation of the free ion activity model of metal-organism interaction: extension of the conceptual model. *Aquat. Toxicol.*, 2000, 51(2): 177~194
- [55] Parker D R, Pedler J F, Ahnstrom Z A, *et al.* Reevaluating the free-ion activity model of trace metal toxicity toward higher plants: Experimental evidence with copper and zinc. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2001, 20(4): 899~906
- [56] Weggler K, McLaughlin M J, Graham R D. Effect of chloride in soil solution on the plant availability of biosolid-borne cadmium. *J. Environ. Qual.*, 2004, 33(2): 496~504

PREDICTION OF BIOAVAILABILITY AND TOXICITY OF HEAVY METALS IN WATER, SEDIMENT AND SOIL ENVIRONMENTS USING BIOTIC LIGAND MODEL

Luo Xiaosan^{1,2} Zhou Dongmei^{1†} Li Lianzhen^{1,2} Chen Huaiman¹

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract In aquatic and soil systems, trace metals exist in a number of forms, soluble or particulate, that determine their effect on ecosystems. It is accepted that based on the content of total heavy metal alone, it is not feasible to make any good prediction of its biological effect. Consequently, in establishing environmental criteria for and executing risk assessment of heavy metals, more and more attention is being given to taking into account their bioavailability. Metal bioavailability and toxicity have long been recognized as a function of water chemistry. And models were proposed to describe its mechanisms, such as Free Ion Activity Model (FIAM), Gill Site Interaction Model (GSIM) and Biotic Ligand Model (BLM). Based on FIAM and GSIM, by taking into account the effects of chemical speciation of heavy metals in water and their competition with cations for biotic ligands, BLM was successfully used to predict bioavailability and toxicity of metals in waterbody. USEPA has recently adopted BLM in developing its water quality criteria for copper. In this paper, a complete introduction is presented to the conceptual model of BLM in aquatic environment, its development and application of software, and a review made of extrapolating BLM to the sediment and soil environments, with emphasis on the terrestrial biotic ligand models (t-BLM) for plants, soil animals and microorganisms. A conceptual model of t-BLM was proposed and its methodology discussed. T-BLM which integrates soil physicochemical properties, metal speciation, bioaccumulation and toxicity response, will serve as a new tool to develop the more rational soil quality criteria and to conduct risk assessment of heavy metals.

Key words Biotic Ligand Model (BLM); Heavy metals; Bioavailability; Toxicity prediction; Environment criterion; Risk assessment