基于生物配体模型的中国水质基准探讨

杨 光，朱 琳

（南开大学 环境科学与工程学院，污染过程与环境基准教育部重点实验室，天津 300071）

摘 要：在我国，目前关于重金属的标准的水质基准都是基于总浓度制定，并在全国范围内采用统一标准，并不依据各地区具体水体状况不同而有所区别。因此，在我国开展针对地表水水体的重金属标准的修订研究是很有必要的。BLM 模型是能够因地而异来制定和修订金属排放控制标准的很好的工具。基于 BLM 模型来制定水质基准，可以更加经济、合理、有效地控制金属向环境中的排放。在未来，生物配体模型既面临挑战又有着广阔的应用和发展前景，相信生物配体模型在我国水质基准建立的过程中会发挥越来越重要的作用。

关键词：生物配体模型；金属；水质基准；水效应比

中图分类号：X522 **文献标识码**：A **文章编号**：1672-643X(2012)06-0023-04

Discussion on the criteria of water quality based on biotic ligand model

YANG Guang, ZHU Lin

(*Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, College of Environment Science & Engineering, Nankai University, Tianjin* 300071, *China*)

Abstract: At present, the water quality criteria of heavy metals, which is not differentiated in the regions with different criteria, is based on the total metal concentration and unified in China. It is very necessary to do some research on the national standard for heavy metals of the ground water in different regions of China. With respect to the economic, rational, efficient and environmental friendly controlling of the heavy metals emission, the Biotic Ligand Model (BLM) is a promising method for establishing the national standard in varied regions. In spite of some challenges in improving and perfecting the BLM, it is believed that BLM will play an important role in the process of setting up the water quality criteria of national standard for heavy metals.

Key words: biotic ligand model; metal; criteria of water quality; water effect ratio

0 引 言

美国不制定全国范围统一的环境水质标准，而是由美国环境保护署(EPA)根据清洁水法制定并不断修订水质基准，作为各州制定其水质标准的科学依据。然后，各州再根据各自水域功能的特点，在考虑相应的水质基准的基础上制定各自的水体水质标准[1]。而在我国，目前关于重金属的标准的水质基准都是基于总浓度制定，并在全国范围内采用统一标准，并不依据各地区具体水体状况不同而有所区别。因此，在我国全国范围内建立地表水水体的重金属基准是很有必要的。

以金属铜为例，近年来有大量研究表明[2]，如果在环境风险评价中将在实验室中得到的化合物毒性数据和通过野外采样分析而得到的总铜浓度来比较，会明显高估实际河水的毒性。这主要是由于在实验室测试时采用的是铜盐，因而铜的形态是游离态铜离子。而在河流这样的天然水体中，铜会与水体中天然有机物及一些其他无机成分产生络合作用，而使得游离态铜离子仅占总铜浓度的 1% ~ 14%[3]。所以，要了解和评价进入环境中重金属的毒性作用，必须要首先了解水体中水化学过程对重金属形态的影响。

国际铜业协会在组织各方面专家进行多年研究后，于 2000 年 8 月提出了生物配体模型(BLM，Biotic Ligand Model)。生物配体模型基于一些水生生物能同水体中不同形态的金属相互作用的原理，考虑了水体的水化学特征对金属生物有效性的影响，该

收稿日期：2012-08-10； **修回日期**：2012-08-25

基金项目：国家科技重大专项(2012ZX07501003)；国家自然科学基金项目(21277076)

作者简介：杨 光(1987-)，男，河北邢台人，在读博士研究生，主要从事生态毒理学等相关研究。

通讯作者：朱 琳(1957-)，男，山东济南人，教授，主要从事环境生物与生态毒理学，海洋生态学等相关研究。

模型可以在相当宽的水质变化范围计算痕量生物有效性金属的毒性效应。近些年来,美国环保署组织的由独立科学家组成的咨询委员会认为,BLM 模型是能够因地而异来制定和修订水体水质基准的很好的工具。并且,该委员会还建议美国环保署在制定和修订水质基准的过程中使用 BLM 模型,进而更加经济、合理、有效地控制金属向环境中的排放。并指出,由此制定的水体水质基准能科学地反映出:(1)金属污染物对生物群落生产力、稳定性和多样性的影响,包括对水体中有机和无机沉积物及水体营养化的影响等。(2)金属污染物在水体中的浓度和分布,以及金属污染物经过物理、化学和生物过程后的产物。(3)金属污染物可能会引起的对人类生活、娱乐和人体健康影响的种类及具体影响机制。

1 生物配体模型的基本原理

生物配体模型(BLM,Biotic Ligand Model)是在自由离子活度模型(FIAM,Free Ion Acticity Model)和鱼鳃络合模型(GSIM,Gill Surface Interaction Model)的基础上发展起来的[4]。该模型将生物受体位点作为生物配体,假设当结合在具有生理活性的生物受体位点的重金属达到一定量时,毒性就可能发生。该模型考虑了影响生物毒性的溶液组成性质,并把生物有效性的概念引入到溶液介质中,在水质范围的控制和毒性预测上取得了较好的预测效果。

BLM 模型最早用来预测金属铜对鱼类的毒性,该模型认为金属铜对鱼类的毒性是由于鱼体内氯离子和钠离子的浓度降低而产生的。这是因为金属铜离子和鱼鳃表面的一些基团发生络合后累计在鱼鳃的表面,占据了分布在细胞表面的氯离子和钠离子通道,进而抑制了细胞对钠离子和氯离子的吸收,同时也可能降低了细胞膜上钾离子和钠离子酶的活性。该模型将在细胞表面能够同金属产生络合作用的生物部位称为生物配体,因此,该模型被称为生物配体模型[5]。生物配体模型充分考虑了影响金属对生物毒性的 3 个因素:浓度、络合、竞争。也就是说,金属对生物的毒性首先取决于自由金属离子在溶液中的活度,而金属自由离子又与总金属和溶解性金属的浓度有关,并同时受无机配体及有机配体络合的影响。另外,硬度阳离子(Mg^{2+}、Ca^{2+})、H^+等一些竞争性阳离子也会同自由金属离子(M^{2+})在生物配体上竞争产生络合作用。自由金属离子(M^{2+})同生物配体(BL)结合后,形成金属 - 生物配体的络合物(MBL),而后 MBL 跨过生物膜产生生物效应,最终对生物体产生毒性(见图 1)。在生物配体模型理论基础上,再借助化学平衡模型(CHESS、WHAM、Visual MINTEQ 等)、化学分析手段及相关统计学方法就可以计算出金属离子与生物配体结合的强弱,也就是金属和生物配体的络合常数(Ks),最终便可得到各不同金属的 LC_{50}值[4]。

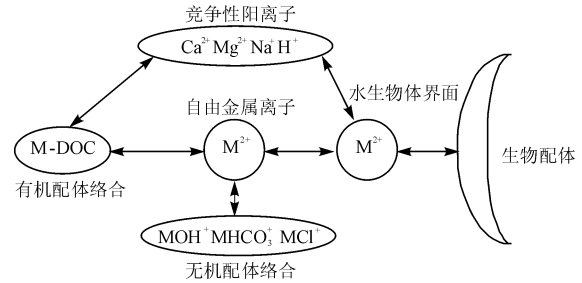

图 1 生物配体模型模拟金属对生物的毒性过程

目前,国际上关于 BLM 的研究已经很多,并构建了不同的体系来预测金属毒性。由于预测金属毒性的方法和选取生物不同,即使对于同一种金属也出现了不同的毒性预测版本。这些的版本的差异之处主要体现在以下 4 个方面:参与竞争配体络合位点的阳离子的种类;对金属致毒机理的认识;对 DOC 的假设和计算;模型计算中所包含的金属毒性形态。不同的 BLM 版本有各自的特点,这些版本考虑了不同种类的其它类型的金属配体对金属毒性的影响,甚至不同版本的相同物质的络合平衡常数也会略有不同。这一方面是由于受试生物有所差别,另一方面,实验采用的水体的水质参数指标也会对金属毒性产生影响。表 1 具体列出了不同金属不同 BLM 版本中金属阳离子、金属和配体的络合平衡常数($\log K$)[6]。

2 BLM 在国内外地表水中的应用

早在 20 世纪 90 年代初期,美国环保署在修订金属铜的水质标准时,就考虑了特定地点(Site - Specific)的水质特性(如碱度、pH 和 DOC 等)对金属铜毒性的影响,并提出了水效应比(WER,Water Effective Ratio)。具体流程为先从特定地点采集水样,然后将一定的化学物质分别加入到当地水和实验室水中对特定生物体进行毒性试验,确定当地水和实验室水的 LC_{50},再用得到的当地水的 LC_{50}($LC_{50(site\ specific)}$)除以实验室水的 LC_{50}($LC_{50(Lab)}$)得到 WER。并在不同季节或者不同月份重复上述过程,检验水质变化对 WER 的影响。然后再用国家统一的水质基准(WQC, Water Quality Criteria)乘以水

效应比(*WER*),即可得到当地的水质基准(SSWQC,Site – Specific Water Quality Criteria)[5]。具体过程可见公式(1)、(2):

$$WER = LC_{50(\text{site specific})}/LC_{50(\text{Lab})} \quad (1)$$

$$SSWQC = WQC \times WER \quad (2)$$

这种对当地水质基准的修订可能会对现场管理含重金属污水的排放具有重大意义,且测定结果已被美国环保署认可[2]。但采用传统的方法测 WER 所需时间长、花费高,并且通常对一个样点只测 3 次,很难充分反映出当地水体在一年中水化学特性对生物有效性的影响,更不能对特定点水体水化学特性对生物有效性的影响进行进一步解释。BLM 目前被认为是能够替代生物实验来预测 *WER* 的化学平衡预测模型,它充分考虑了天然水体中金属的水化学特性,并能够专业地分析不同金属的生物有效性,最终预测出各特定水体中金属的 LC_{50} 和 *WER*。该模型中要输入的参数有温度、DOC、pH、$[K^+]$、$[Cl^-]$、$[Mg^{2+}]$、$[Na^+]$、$[SO_4^{2-}]$、$[Ca^{2+}]$、硫化物、碱度等。这些水质参数通常都可以由目前的水环境监测结果直接或通过简单计算得到,数据来源方便简单。与生物的金属毒性实验相比,更为省力、省时、省钱。因此,生物配体模型为我们提供了对于预测水体环境中重金属毒性作用的科学而又简便的方法,对于确定不同功能的水体水环境中的金属基准,进而制定和修订水环境保护标准都有着重要意义。

表 1　不同金属不同 BLM 版本中阳离子、金属和配体的络合平衡常数($\log K$)[6]

金属	版本	生物	$K_{BL-Ca2+}$	$K_{BL-Mg2+}$	K_{BL-Na+}	K_{BL-H+}	K_{BL-Mn+}	$K_{BL-Cu(OH)+}$	$K_{BL-CuCO_3}$	$K_{BL-AgCl-}$
Cu	I[a]	大型蚤	3.6	NA	3.0	5.4	7.4	NA	NA	
	II[a]	大型蚤	3.5	3.6	3.2	5.4	8.0	7.4	NA	
	III[a]	大型蚤	3.5	3.6	3.2	5.4	8.0	7.4	7.0	
	I[c]	大型蚤	NA	NA	2.9	6.7	8.0	8.0	7.4	
Ag	g – Ag	虹鳟鱼	3.3		4.7	5.9	10.0			NA
	I[a]	大型蚤	2.3		2.3	4.3	7.3			6.7
	II[a]	虹鳟鱼	2.3		2.9	5.9	7.6			NA
	III[a]	大型蚤	2.3		2.9	5.9	8.9			NA
Zn	I[a]	虹鳟鱼	4.8	NA	NA	6.7	5.5			
	II[a]	大型蚤	3.3	2.4	2.4	NA	5.3			
	I[c]	黑头呆鱼	3.6	2.4	2.4	6.3	5.5			
Ni	I[a]	黑头呆鱼	4.0	NA	3.0	7.5	4.0			
Cd	g – Cd	黑头呆鱼	5.0	NA	NA	6.7	8.6			
Pb	g – Pb	虹鳟鱼	4.0	4.0	3.5	4.0	6.0			
Co	g – Co	虹鳟鱼	4.7	NA	3.2	6.2	5.1			

注:K 值即为公式 $\{MBL\} = K_{M-Rs}\{BL\}\{M\}$ 中的 K_{M-Rs};表中所有的络合系数均为以 10 为底的对数值(即 $\log K$);a 代表急性毒性;c 代表慢性毒性;NA 代表未检出。

目前,美国环保署已对 BLM 进行了全面评估,并推荐将 BLM 用于淡水水体中铜的水质标准的制定。Eric Van Genderen 等[7]研究了美国西部硬度较高(>200 mg/L $CaCO_3$)的 7 条河流中的地表水中 BLM 对铜的生物毒性预测。研究选取了网纹水蚤、蚤状蚤和黑头软口鲦作为受试生物,地表水样本采用了美国西部 7 处有代表性的自然水体,输入 BLM 中的数据类型有 pH、DOC、$[K^+]$、$[Cl^-]$、$[Mg^{2+}]$、$[Na^+]$、$[SO_4^{2-}]$、$[Ca^{2+}]$和碱度。研究结果表明,7 个水体中对三种不同生物的 *WER* 值为 0.70 ~ 13.1 (只有两个值小于 1)。在硬度高的水体中,使用 BLM 确定当地水体的标准比直接用硬度修正公式确定的标准更加合理,这得益于 BLM 中能够在高硬度条件下更多的考虑到了 Ca^{2+}、Mg^{2+}对金属铜的竞争性。另外,W. R. Arnold 等[8]也在入海口及海洋水体中成功使用 BLM 预测了金属毒性。

在澳大利亚和新西兰对地表水的管理中,先看金属的总浓度是否超过国家给出的金属总浓度建议值,若大于该建议值,则测量溶液中的可溶性金属浓度是否超过国家给出的可溶性金属浓度建议值,若超过该建议值,则最后再进行溶液中的离子形态分析(可使用 MINTEQ、WHAM 等模型进行计算),最终确定水体是否达标[5]。这样做的好处是可以不必对每处水体进行离子形态分析,可以更加省时省力。这也说明了澳洲政府充分考虑了在水质标准制定时,应针对特定地点的特定水体进行水中的离子

形态分析,这与 BLM 的理念是一致的。

在我国,本实验室陈中智等[9-11]对 BLM 进行了一部分研究,对已开发的 Zn 对大型蚤毒性的两种不同版本的 BLM 适用性进行了验证和比较,尝试了将 BLM 的方法应用于对斑马鱼胚胎毒性的预测,并将 BLM 的方法应用于预测金属混合物生物积累及其他生物效应(如基因表达)的优势与局限性进行了初步探讨。另外,中国环境监测总站的吕怡兵等[12]以虹鳟鱼为研究对象,使用 BLM 对我国长江、珠江、松花江、黄河和淮河等 5 条河流的 15 个国控监测断面中的水体进行了铜的生物毒性预测,并同时进行了生物毒性实验。研究表明,除黄河外的 3 个点位,其他 12 个点位预测的 LC_{50} 值与生物毒性实验所得 LC_{50} 值具有很好的一致性,由此得出的水效应比(*WER*)也具有很高的一致性。该研究结果表明在我国也可以使用 BLM 对水体中的金属毒性进行预测,并获取水效应比,以此作为制定我国各不同流域水质标准的重要参考和依据。另外,郑丙辉等[13]从我国黄河、长江、赣江、湘江等河流采集水质样品,分别通过 BLM 预测和生物急性毒性实验,验证了 BLM 预测结果的可靠性。研究选取受试生物为青鳉鱼,重金属污染物为铜。研究结果表明,除大辽河营口辽河公园断面外,BLM 预测的 LC_{50} 与生物急性毒性试验所得 LC_{50} 一致性较好。这可能是由于大辽河是一条感潮河流,而辽河公园距离入海口仅 10 km,故辽河公园断面附近的潮流作用大于河流作用,进而导致预测误差较大。

3 讨论与展望

综上所述,生物配体模型在预测地表水中重金属的生物有效性以及重金属的毒性,可以以此作为修订我国各不同流域水质标准的重要参考和依据。针对生物配体模型应用于中国水质标准修订中的研究,有以下几点需要注意:①对于该模型的大多数版本来说,所需输入参数相对有些偏多(主要有温度、DOC、pH、$[K^+]$、$[Cl^-]$、$[Mg^{2+}]$、$[Na^+]$、$[SO_4^{2-}]$、$[Ca^{2+}]$、硫化物、碱度等),而且在某一特定地点的这些输入参数并不是一成不变,而是随时变化的。但这些参数大多可由当前的水环境监测结果得到,数据来源方便简单。与生物毒性实验相比,省时、省力、省钱。②目前对于水质硬度的考虑大都是基于季节变化的,但实际上水的硬度是每天变化的,有时日变化的差异还很大。而且对于任意的一个采样点来说,通常不会有充足的样本量来对日变化进行表征。这就可能会要求我们在数据采集的初期,需要进行大量的水质样本分析,为以后确定 *WER* 提供依据。③目前,国际上关于 BLM 的研究已经很多,由于预测金属毒性的方法和选取生物不同,即使对于同一种金属也出现了不同的毒性预测版本。不同金属不同 BLM 版本中金属阳离子、金属和配体的络合平衡常数一般并不相同[6]。因此,在应用不同版本 BLM 时可能会产生预测结果的差异。一方面,可以使用美国环保署推荐使用的当前最新的 BLM 版本 2.2.3(http://www.hydroqual.com/wr_blm.html),输入我国水体的水质数据,直接得到相应毒性数据,直接为水质基准的建立提供帮助。另一方面,我国在进行水质基准的建立过程中,可以考虑建立符合我国水体特征及特定受试生物的 BLM 版本,再根据所建立版本的 BLM 对于我国水体进行重金属的毒性预测,为最终的水质基准建立提供参考和依据。④美国是由美国环境保护署(EPA)根据清洁水法出版并适时地修订水质基准,以此作为各州制定水质标准的科学依据。然后,各州再根据水域功能的特点,采纳相应的水质基准为水体水质标准。在我国,也可考虑适当的借鉴美国环保署的经验,先由国家统一制定水质参考基准,各个地区或流域再根据本地水体的具体情况进行相关水质基准的最终确定,为我国制定更加合理的地表水金属水质基准奠定基础。⑤生物配体模型是一个机理性的模型,它包含了生物有效性的概念,比较全面地考虑了影响金属生物有效性的因素,和建立在硬度基础上的模型相比,生物配体模型具有更好的预测能力,是一个能够替代生物毒性试验预测金属毒性的有用工具。尽管模型现在存在着一些局限性(如目前仅包含几种特殊生物等),但随着对痕量金属吸收过程中化学、生理学、生物学过程的深入理解,这些问题将会逐步得到解决。在未来,生物配体模型既面临挑战又有着广阔的应用和发展前景,相信生物配体模型在我国对地表水金属水质标准进行修订的过程中会发挥越来越重要的作用。

参考文献:

[1] 席北斗,霍守亮,陈 奇,等. 美国水质标准体系及其对我国水环境保护的启示[J]. 环境科学与技术,2011,34(5):100-103.

[2] 王春艳,陈 浩,安立会,等. BLM 预测水中重金属生物有效性研究进展[J]. 环境科学与技术,2011,34(8):75-80.

(下转第 31 页)

个因子之间回归方程均通过了有效性和显著性检验,表明所建立回归方程是合理有效的。另外,此回归模型所引进的各变量因子存在一定的局限性,导致模型预报有偏差,但总体效果尚好,方法可行。对于积雪融化过程所涉及的各种相关变量要素,在今后的研究中有待进一步探讨。

致谢:衷心感谢中国科学院新疆生态与地理研究所的李兰海老师在论文中给予的无私帮助。

参考文献:

[1] Robinson D A, Dewey K F, Heim R R. Global snow covermonitoring an update[J]. Bulletin of the American Meteoro-logical Society, 1993,74(9):1689 - 1696.

[2] 郭玲鹏,李兰海. 雪深度及季节冻土温度对气温变化的响应[J]. 资源科学,2012,34(4):636 - 643.

[3] 冯学智,柏延臣,史正涛,等. 北疆地区积雪深度的克里格内插估计[J]. 冰川冻土,2000,22(4):358 - 361

[4] 魏 月,谢国辉. 北疆区域积雪深度变化的遥感监测研究[D]. 新疆师范大学硕士学位论文,2010.

[5] 仇家琪,孙希华. 天山积雪初步研究[J]. 干旱区地理,1992,15(3): 9 - 21.

[6] 张一驰,李宝林,包安明. 开都河流域融雪径流模拟研究[J]. 中国科学(D 辑 地球科学),2006,36 (增刊Ⅱ):24 - 32.

[7] 杨绍富,刘志辉. 融雪过程中水热耦合实验研究——以军塘湖流域为例[D]. 乌鲁木齐:新疆大学,2009.

[8] 岳春芳,何训江,艾丽米古丽·艾萨. 金沟河流域水权分配及转让研究[J]. 水资源与水工程学报,2012,23(3):48 - 50.

[9] 唐尔泗,程国栋,董增川. 中国西北干旱区冰雪水资源与出山径流[M]. 北京:科学出版社,2002:1 - 2.

[10] 刘 艳,李 杨. 玛纳斯河流域融雪径流与积雪 - 气象因子分析[J]. 水土保持研究,2010,17(2):145 - 149.

[11] 兰跃东,康玲玲,董飞飞,等. 汾河流域气候变化及其对径流影响探讨[J]. 水资源与水工程学报,2012,23(2):70 - 76.

[12] 杨建平,丁永建,长江源区小冬克玛底冰川区积雪消融特征及对气候的响应[J]. 冰川冻土,2007,29(2):258 - 264.

[13] 薛天柱,马 灿,魏国孝,等. 甘肃梨园河流域 SWAT 径流模拟与预报[J]. 水资源与水工程学报,2011,22(4):61 - 65.

[14] 张 尧,冯学智. NDVI 对 NDSI 积雪信息提取阈值的影响研究[J]. 水资源与水工程学报,2012,23(4):176 - 178 + 184.

[15] 李 慧,雷晓云. SWAT 模型在新疆内陆河流域水资源模拟中的研究[D]. 乌鲁木齐:新疆农业大学,2010.

[16] 王国强,秦富仓. 满洲里市积雪动态变化及其与主要气侯因子的关系分析[J]. 内蒙古农业大学学报. 2011,32(4):71 - 74.

[17] 丁永建,叶柏生,刘时银,等. 祁连山区流域径流影响因子分析[J]. 地理学报,1999,54(5):431 - 437.

(上接第 26 页)

[3] 龙爱民,赵 迪,冷科明,等. 夏季沿岸上升流对珠江河口水域中铜的形态分布与生物毒性的影响[J]. 环境科学研究,2003,16(4):32 - 35.

[4] 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[J]. Environmental Science and Policy, 2000, 3(S1):175 - 182.

[5] Paul R P, Joseph W G, Simon A, et al. The biotic ligand model: a historical overview[J]. Comparative Biochemistry and Physiology, Part C, 2002,133(1/2):3 - 35.

[6] 王学东,马义兵,华 珞,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[J]. 生态毒理学报,2006,1(3):193 - 202.

[7] Van Genderen E, Gensemer R, Smith C, et al. Evaluation of the biotic ligand model relative to other site - specific criteria derivation methods for copper in surface waters with elevated hardness[J]. Aquatic Toxicology, 2007, 84(2): 279 - 291.

[8] Arnold W R, Santore R C, Cotsifas J S. Predicting copper toxicity in estuarine and marine waters using the Biotic Ligand Model[J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 50(12): 1634 - 1640.

[9] 陈中智,朱 琳,姚 琨,等. Ca ~ (2 +) 与 Pb ~ (2 +) 相互作用对斑马鱼胚胎毒性效应的影响[J]. 环境科学,2009,30(4):1205 - 1209.

[10] 陈中智,朱 琳,姚 琨,等. 两种生物配体模型(BLM)预测 Zn 对大型蚤急性毒性的比较[J]. 安全与环境学报,2008,8(4):5 - 8.

[11] 陈中智,朱 琳,李燕,等. 生物配体模型的适用性研究[J]. 环境保护科学,2007,33(6):81 - 84.

[12] 吕怡兵,李国刚,宫正宇,等. 应用 BLM 模型预测我国主要河流中 Cu 的生物毒性[J]. 环境科学学报,2006,26(12):2080 - 2085.

[13] 郑丙辉,王春艳,陈 浩. 运用生物配体模型预测中国典型河流中铜对青鳉鱼的生物急性毒性[C]//. 2011 中国环境科学学会学术年会论文集(第一卷). 乌鲁木齐:中国环境科学出版社, 2011:579 - 586.