

王亚炜, 魏源送, 刘俊新. 2008 水生生物重金属富集模型研究进展 [J]. 环境科学学报, 28(1): 12-20

Wang Y W, Wei Y S, Liu J X. 2008 Heavy metal bioaccumulation model of aquatic organisms: An overview [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 28(1): 12-20

水生生物重金属富集模型研究进展

王亚炜, 魏源送*, 刘俊新

中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

收稿日期: 2006-12-29 修回日期: 2007-06-07 录用日期: 2007-11-21

摘要: 重金属生物富集模型在环境监测、环境管理上已显示出较大优越性; 但作为环境管理和科学研究的辅助工具, 模型的结构和参数等都需要不断的完善, 以获得更强的模拟能力和预测能力. 在研究重金属富集的多个模型中, 包含了水和食物来源的 *biodynamic* 模型可看作是目下比较完善的模型, 并具有良好的扩展性, 可作为今后研究重金属富集模型的基础.

关键词: 水生生物; 重金属; 生物富集; 模型

文章编号: 0253-2468(2008)01-12-09 中图分类号: X171.5, X32 文献标识码: A

Heavy metal bioaccumulation model of aquatic organisms: An overview

WANG Yawei, WEI Yuansong*, LIU Junxin

State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry Research Center for Eco-Environmental Sciences Chinese Academy of Sciences Beijing 100085

Received 29 December 2006 received in revised form 7 June 2007 accepted 21 November 2007

Abstract Mathematical models of heavy metal bioaccumulation have shown considerable predictive power for environmental management and scientific research. To increase the prediction ability, the protocols and dynamic coefficients need to be improved. Among the models developed for heavy metal bioaccumulation, the *biodynamic* model including water phase and diet pathway has the potential to be the foundation of a future comprehensive model.

Keywords aquatic organisms; bioaccumulation; heavy metal model

1 引言 (Introduction)

人类的活动使得包括重金属在内的大量污染物排入江、河、湖、海, 使水生生态系统受到不同程度的破坏. 由于重金属具有高毒性和持久毒性 (Fagasova 1998), 并且重金属能被动植物吸收富集, 经过食物链传递最终会进入人体, 进而危害人类健康. 所以, 重金属污染物在环境中的含量、分布、存在形态、迁移转化、生物效应以及防治对策等方面都日益引起人们的关注. 其中, 重金属的生物效应、重金属生物富集、迁移路径和重金属生物有效性是近年来研究的重点 (Wang *et al.*, 1999).

天然水体中, 由于水中较低的重金属含量、重金属浓度的时空波动性和生物有效性等因素的干扰, 重金属的生物富集效应被认为比直接测量环境

中重金属浓度更适宜指示重金属的污染程度 (Roditi *et al.*, 2000). 但是, 重金属生物富集量受很多因素的影响, 重金属种类多样、差异极大, 并具有难降解、易富集、毒性大等特征, 且其生物学行为又受到多种因素和途径的干扰, 外部环境因子和污染条件的不同导致重金属生物富集成为一个复杂的过程. 这些都成为准确预测重金属生态风险的障碍. 对于水生系统中由复杂食物网引起的重金属迁移及重金属生物富集风险的预测来说, 一个完善的重金属生物富集模型体系有助于环境管理者进行生态风险预测和相应决策. 在重金属生物富集研究过程中, 由于重金属的吸收、富集、分布、毒理作用等方面具有显著的内在联系, 故研究人员可据此构建生物模型, 从而研究体系中各主要因素的变化对生物积累效应的影响. 那么, 目前在已有大量有关

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 50408021)

Supported by the the National Natural Science Foundation of China (No. 50408021)

作者简介: 王亚炜 (1980-), 男, 博士研究生; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: ysw@cees.ac.cn

Biography: WANG Yawei (1980-), male, Ph.D. candidate, * Corresponding author, E-mail: ysw@cees.ac.cn

水生生物体内重金属蓄积研究的背景下,运用迁移动力学原理、建立数学模型、进行量化研究、了解重金属迁移机理,将在研究重金属与水生生物关系上具有巨大的指导作用。因此,一个充分考虑重金属形态、水质特点和生物模型的综合性模型将是这方面的研究目标之一 (Clason *et al.*, 2004a)。近年来,国外有很多这方面的研究,例如,有关海洋生物体内重金属的测量工作已积累了大量的试验数据,研究工作的重心已转移到如何用适当的理论来很好地解释这些数据 (Luoma *et al.*, 2005)。如何使用现场实测数据为预测、评价重金属风险服务,目前国内相关的研究报道较少。因此,本研究中将对近年来水生生物重金属生物富集模型的研究进展进行整理,以期为本方面的研究提供参考。

2 重金属生物富集模型 (Models of heavy metal bioaccumulation)

有关重金属生物富集的研究很多,1990~2006年间已发表了超过1300篇论文 (Web of Science检索结果)。表1列出了影响重金属生物吸收的主要因素。在众多因素中,以下4个方面是重金属生物富集的关键因素:不同重金属的特性 (Blackmore *et al.*, 2003; Niyogi *et al.*, 2004)、环境因素的影响作用 (Baines *et al.*, 2006)、重金属暴露吸收的途径和物种之间的敏感性差异 (King *et al.*, 2005)。然而,有关重金属生物富集数学模型方面的研究一直进展缓慢,主要是目前缺乏一个简明的模型能解释这4个因素之间的复杂关系 (Luoma *et al.*, 2005)。另外,如需要深入地解释这个问题,还需要深入了解重金属在生物体内的分布和代谢途径。

表1 重金属生物富集过程中的主要影响因子 (Wang, 2001)

Table 1 Comparison of factors potentially affecting heavy metal bioaccumulation

| 影响因素 | | 生物因素 | | 环境因素 | | 重金属因素 | |
|--------|---------|----------|---------------|-------|------------|-----------|------------|
| 从水中吸收 | 腮(皮肤)面积 | 腮(皮肤)渗透性 | (腮)过水量 | 盐度、硬度 | DOC、pH、DO、 | 重金属浓度 | 重金属溶解形态 |
| 从食物中吸收 | 摄食速率 | 摄食量 | 消化道停留时间 | 食物质量 | 食物数量 | 重金属含量 | 重金属存在形态 |
| 共有因素 | 生命阶段 | 个体大小 | 代谢速率、解毒作用、预暴露 | 水温 | 季节 | 重金属之间相互作用 | 重金属种类、理化性质 |

对于重金属生物富集这一受诸多复杂因素影响的过程,研究人员为了抓住核心,寻找内在规律,选择了数学模型来描述这一系统。数学模型的首要功能是将复杂系统、复杂过程简单化,用最少的方程项得到可以接受的预测值 (Leslie *et al.*, 1999),以方便研究、预测、辅助理解生物体对环境有害因素或重金属的响应和变化。目前,采用的模型都是以重金属迁移为基础的过程传递模型,基本上属于现象学类型的模型,并且又都是经验性模型。所有的重金属生物富集模型都做了一些简化性的假设,例如,所研究的生物体具有均质特性,随机现象可以忽略等。尽管重金属在生物体各个部位分布不同,研究中也常将生物体解剖后分别测量,但事实上生物体各个部位的重金属浓度差别很大,每部分的生理机能差异显著。然而,如用数学模型描述将会非常复杂。所以,在重金属生物富集模型的研究中,认为生物体整体或者特定器官内的重金属浓度是个体的平均值。不过,针对生物体各个器官重金属富集性质的研究就另当别论 (Thamann *et al.*, 1997)。

在重金属的生物毒理和生物富集研究中常用的模型有以下几种:稳态模型 (Steady-State Model)、两箱模型 (Two-Compartment Model)、生物动力学模型 (Biodynamic Model)。本研究中将分别对其进行介绍,并重点介绍生物动力学模型。

2.1 稳态模型 (Steady-State Model)

本领域的研究中,对重金属传递的研究主要以生物和水体之间的平衡理论为基础,毒理学研究中经常使用的生物浓缩系数 BCF (bioconcentration factor) 概念因其直观性而被广泛使用 (McGeer *et al.*, 2003)。生物浓缩系数是指生物体内某种污染物含量和水中该污染物含量的比率。计算公式见式(1)。

$$BCF = \frac{C_b}{C_w} \quad (t \rightarrow \infty) \quad (1)$$

式中, C_b 为受检生物体内某种重金属元素含量 ($\mu\text{g g}^{-1}$); C_w 为受检生物所在水环境中重金属的实测含量 ($\mu\text{g g}^{-1}$)。BCF 值大小表明受检生物对环境中重金属的富集能力。

生物富集系数 BAF (bioaccumulation factor) 是

指生物整体或者某个关注部位(如胆囊)经由生物体所有的接触途径(包括空气、水、沉淀物、土壤和食物),在此过程中富集重金属的能力。

$$BAF = \frac{C_b}{C_f} (t \rightarrow \infty) \quad (2)$$

式中, C_b 为受检生物体内重金属含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), C_f 是受检生物的主要食物中重金属含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)。

BAF和BCF的概念对于量化重金属在环境中的迁移转化规律,监测、评价和预测污染物进入环境后可能造成的危害等方面具有重要意义。但是,需要注意的是,应用BCF值时应该通过比较整个生物体的重金属浓度来得到重金属浓度在生物体内是否被放大的结论。由于重金属可能会主要在生物体内某些器官或组织浓缩,如果只比较某部分组织的重金属含量,可能会得出错误的结论(王文雄等, 2004)。此外,也有大量基于平衡浓度的特例文献报道(Hudson, 1998; van Ginneken *et al.*, 1999)。对于一些生物,其体内浓度不与体外环境浓度成正比,例如,被认为不适宜作为Zn污染指示生物的长臂虾(*Palaeomonetes elegans*)可以在环境中较宽Zn浓度范围波动时仍能使其体内Zn浓度保持稳定(Rainbow, 2002)。

在应用BCF概念时,仅仅比较不同营养级的BCF值来判定重金属是否会沿着食物链的传递而被放大,也同样易产生错误的结论。因为BCF值仅描述了生物对水体中溶解相中重金属的富集,但没有包括通过食物链传递的重金属(Wang *et al.* 2004)。生物浓缩系数BCF和生物富集系数BAF常被用来区分或者定义哪种重金属或者毒性物质更具有危害性,但BCF和BAF无法区分生物生长所必须的重金属含量、环境中生物体的重金属本底值以及生物富集的重金属(McGeer *et al.*, 2003)。此外,对水环境中的大部分生物而言,除一些结构简单的生物外(如单细胞藻类),重金属在生物体内和水体之间的平衡较难达到或者需时较长。Croisetiere (2005)报道,在苔藓(*Fontinalis dalecarlica*)对Cd的吸收和排出试验中,苔藓体内Cd浓度在一个月的试验时间后仍没有达到稳定值。限于实验室中的试验周期,虽然也可以使用摄入速率常数(k_{in})与排出速率(k_e)之比计算BCF,但是这种建立在平衡态基础上的研究方式在某种程度上限制了这一领域的研究。近十年来,研究人员认识到动力学在水生生物重金属富集中的重要意义。在同一研究中,

Croisetiere进而采用动态两箱模型对该阶段的试验结果进行拟合,得到了较好的拟合效果。

2.2 两箱模型 (Two-compartment model)

重金属生物富集模型也可视为传质模型。根据质量平衡,重金属生物富集和代谢可表示为:

物质在限定个体内的净富集速率 = 个体输入速率 - 输出速率 + 净生成(转化)速率 (3)

因为重金属(总量,而非单指某种形态)不能经由生命活动生成和转化,所以,对于重金属生物富集和排出这一特定过程来说,模型可简化为:

$$\text{富集} = \text{输入} - \text{输出} \quad (4)$$

因此,水体与生物体之间的作用过程可用两箱模型进行描述。从自由基动力学模型衍生的两箱模型考虑到吸收和排出2个过程,即生物体从环境(水体)中吸收、富集并排出污染物。该模型通常假设污染物在生物体内的生物富集可近似看作是污染物在水相和生物体之间的两相分配过程,则富集、排出过程可用一级动力学过程进行描述(Kahle *et al.*, 2002)。

$$\frac{dC_t}{dt} = k_{in}C_w - k_eC_A \quad (5)$$

$$C_t = C_0 + C_w \frac{k_{in}}{k_e} (1 - e^{-k_e t}) \quad (0 < t < t^*) \quad (6)$$

$$C_t = C_w \frac{k_{in}}{k_e} (e^{-k_e(t-t^*)} - e^{-k_e t}) \quad (t > t^*) \quad (7)$$

式中, k_{in} 为生物吸收速率常数 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$); k_e 为生物排出速率常数 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$); C_w 为水体中污染物含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); C_t 为生物体内 t 时刻重金属的含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); t^* 为因环境改变生物体由积累状态转为排泄状态的时刻,在平衡状态下,即 $dC_t/dt = 0$ 亦可从公式(5)推导出与式(1)相同的形式。两箱模型较之稳态模型的优势在于即使重金属没有达到浓度平衡状态,两箱模型也可用来计算理论平衡状态下的重金属动力学参数。Clason (2003, 2004a)使用两箱模型很好地解释了 *Amphipod Chaetogammarus marinus* 体内 Cd, Cr, Cu, Co, Pb, Ni 和 Zn 的动态富集状况。

但两箱模型的不足之处在于,它不能很好地解释重金属在食物链之间的传递、食物网影响、生态因素影响、不同物种之间因解毒机制不同而引起的重金属富集量的不同等问题。

2.3 生物动力学模型 (Biodynamic model)

在水环境中,由于吸附作用,底泥中重金属含

量远大于水体中的重金属含量. 通常使用分配系数来表示重金属在两相上的分布 (Steen Redeker *et al.*, 2004a).

$$C_{\text{sediment}} = K_d \times C_{\text{water}} \quad (8)$$

式中, C_{water} 是水中重金属的含量 ($\mu\text{g g}^{-1}$), C_{sediment} 是沉积物中的含量 (g kg^{-1}). K_d (L kg^{-1}) 受环境因子影响, 包括温度、pH 值、溶解性有机物 (DOC)、络合物、溶解氧、总有机碳 (TOC)、氧化还原电位等多种因素影响. 1990 年以前, 来源于水相之外的重金属吸收并没有得到研究人员的广泛重视, 缺乏相应的研究, 其原因可能是之前的研究人员并不认为食物或者底泥中的重金属是生物体内吸收重金属的主要来源. 但是, 目前研究已证明, 重金属进入生物体内的途径主要有 2 种, 分别是食物 (包括底泥和食物链传递) 和体表渗透的作用 (Croteau *et al.*, 2005); 越来越多的研究证明, 来源于食物的重金属是其体内重金属生物富集的重要来源, 对于一些捕食蠕虫生物或者底泥的无脊椎动物来说, 甚至是主要的吸收方式 (Wang *et al.*, 1999). 例如, 星虫 (*Sipuncula sipunculus nudus*) 从底泥中吸收的重金属含量是其体内重金属生物富集的主要来源, 96% 以上的 Cd, 89% 以上的 Cr 和 83% 以上的 Zn 均通过底泥进入星虫体内 (Yan *et al.*, 2002). Croteau (2005) 研究发现, 对于双壳类生物 (*Corbicula fluminea*), 从食物中富集的 Cu 是从水中获得 Cu 的 2 倍; 对于捕食碎屑为生的沙蚕 (*Nereis succinea*), 因为其极高的捕食量和极低的从水中吸收重金属的速率, 其所吸收的重金属几乎均来自于食物 (Wang *et al.*, 1999). 在这种情况下, 模型不但需要预测生物体从水中吸收的重金属, 而且需要预测生物体内来自食物中的重金属, 所以, 只考虑水相因素的两箱模型显示出其局限性.

生物动力学 (biodynamic) 模型不仅考虑了环境化学的影响特性, 还考虑了水生动物代谢和生长的因素, 涵盖了水生动物的主要重金属暴露途径 (环境和摄食), 水生生物的捕食作用是运用生物动力学模型模拟重金属生物富集效果时的一个不可忽略的因素. 这个模型包括 3 个主要过程, 分别是生物体从水和食物中吸收重金属、生物体自身排出重金属. 通过检测不同物种体内的重金属浓度及其对某种非重金属元素的吸收能力或者富集能力, 可通过该模型来预测不同重金属或者非重金属元素的生物富集和毒性作用. Biodynamic 模型中, 生物体内的

重金属富集浓度是一个吸附、吸收、代谢、储存等主要过程的平衡浓度, 这个模型同样基于质量平衡, 主体方程如下 (Luoma *et al.*, 2005):

$$\frac{dC_t}{dt} = (I_w + I_f) - (K_e + g)C_t \quad (9)$$

$$I_f = AE \times IR \times C_f \quad (10)$$

$$I_w = K_u \times C_w \quad (11)$$

将式 (9) 在积累阶段 ($0 \leq t_0 \leq t < t^*$), 即 $(I_w + I_f) > (K_e + g)C_t$ 进行积分:

$$C_t = \frac{(I_w + I_f) - [(I_w + I_f) - (K_e + g)C_0]e^{-(K_e + g)(t - t_0)}}{K_e + g} \quad (12)$$

在排泄阶段 ($t \geq t_0 \geq t^*$), 即 $(I_w + I_f) < (K_e + g)C$ 则有

$$C_t = \frac{(I_w + I_f) + [(K_e + g)C_0] - (I_w + I_f)e^{-(K_e + g)(t - t_0)}}{K_e + g} \quad (13)$$

式中, t 为暴露时间 (d), C_0 为 t_0 时刻生物体内重金属含量 ($\mu\text{g g}^{-1}$), C_t 为 t 时刻生物体内重金属含量 ($\mu\text{g g}^{-1}$); I_w 为从水相中重金属的吸收速率 ($\mu\text{g g}^{-1} \text{d}^{-1}$), I_f 为从食物中重金属的吸收速率 ($\mu\text{g g}^{-1} \text{d}^{-1}$), K_u 为溶解性金属吸收速率常数 ($\text{L g}^{-1} \text{d}^{-1}$), g 为因个体生长引起的稀释比例 (d^{-1}). AE 为生物体对已吸收食物中重金属的吸收速率, R 为生物体对食物的捕食速率 ($\mu\text{g g}^{-1} \text{d}^{-1}$), C_f 为食物中重金属的含量 ($\mu\text{g g}^{-1}$), K_u 为溶解性金属吸收速率常数 ($\text{L g}^{-1} \text{d}^{-1}$), C_w 为水中重金属含量 ($\mu\text{g g}^{-1}$).

由式 (9) 可以推导出特定稳态环境下 ($dC_t/dt = 0$), 生物体内重金属或其它痕量物质的平衡含量表达式:

$$C_{ss} = \frac{(K_u + C_w) + AE \times R \times C_f}{K_e + g} \quad (14)$$

式中, C_{ss} 为稳定平衡状态下生物体内重金属含量 ($\mu\text{g g}^{-1}$); 在动态试验中, 可由式 (12) 及式 (13) 进行多参数拟合取得各个系数.

1) K_u 为水生生物从水中吸收重金属的速率 ($\text{L g}^{-1} \text{d}^{-1}$) (或者 $\mu\text{g g}^{-1} \text{issue} \cdot \text{d}^{-1} / (\mu\text{g} \cdot \text{L}_{\text{water}}^{-1})$) (Luoma *et al.*, 2005). 与在前 2 个模型中一样, 该参数受多种理化、环境因子影响 (Reinfelder *et al.*, 1998), 包括温度 (Baines *et al.*, 2006)、盐度 (Blackmore *et al.*, 2003)、pH 值、溶解态重金属浓度和价态、重金属暴露史 (Shi *et al.* 2003)、重金属元素间相互作用、溶解氧水平等.

2) R 为水生生物的食物摄入量 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)。尽管捕食是一个复杂过程,与多种因素相关,比如水生动物的种类、生长速度、生长阶段等诸多因素。对于滤食性的动物,捕食量和水中食物负荷有关。底泥成份决定捕食者的捕食量,有的底泥捕食者每天甚至能消化本身体重 2 倍的底泥,从而获得足够的营养 (Lopez *et al.*, 1987)。水生动物的捕食能力在此模型中是一个至关重要的参数。

3) AE 为水生生物对吞食到消化道内重金属的消化比例或吸收比例。水生动物从食物中吸收重金属取决于食物中重金属的有效性和不同重金属的性质。重金属本身的性质和不同生物的消化系统结构是决定重金属吸收效率的主要因素。影响重金属从食物中吸收的因素很多,例如,早期研究表明,溶解态重金属的生物有效性不仅受其化学性质的影响,而且也易受到水生动物生理状况和周围环境的显著影响,包括个体、不同金属种类 (Wang *et al.*, 1997)、在消化道内的停留时间等因素的影响。

4) K_e 为生物体重金属代谢速率 (d^{-1})。生物半衰期是生物在生命活动过程中排出体内 $1/2$ 已富集重金属量的所需时间,可用公式表示为 $B_{1/2} = \ln 2 / K_e$ 。值得注意的是, Biodynamic 模型认为,对于从水中和从食物中吸收来的重金属,在生物体内没有区别,所以采用了相同的代谢速率 K_e 。这个假设在联系实测数据时,来源于食物和水中的金属 (Ag, Am, Cd, Co, Se, Zn) 对于贻贝 (*Mytilus edulis*) 的排出过程并没有显现区别 (Wang *et al.*, 1996)。Canli (1995) 的试验表明,龙虾 (*Nephrops norvegicus*) 在海水中饲养 30d 后,从海水中吸收的 Cd 主要富集在腮和肝胰腺内,从食物吸收的 Cd 却主要富集在肝胰腺内,而从海水中吸收的有机汞和无机汞则

主要富集于腮,从食物中吸收的 Hg 主要富集在肝胰腺。Roditi (2000) 对斑马贻贝 (*Zebra mussel*) 的研究表明,对于 Ag 和 Cd *Zebra mussel* 都有相同的代谢速率; Cr(III) 主要通过食物,而 Cr(VI) 主要通过水相排出体外。所以,在模型的应用时,有的研究人员对两种来源重金属独立的代谢系数 K_{ef} 和 K_{ew} 做出了区分 (Roditi *et al.*, 2000)。

5) g 为生长参数 (d^{-1}), 表示因水生生物的生长作用而产生的稀释作用。个体处在快速生长期时, $g \gg K_e$, 则必须予以考虑 g 值; 当 $g \ll K_e$, 则 g 可以忽略。

2.4 模型比较

在模型应用中,这些模型的速率表达式只是以基本形式描述了重金属传递的基本机理。然而,模型应用的最终检验需要通过实际观测和检验,不能仅凭基本原理的推导 (Leslie Grady *et al.*, 1999)。表 2 总结了 3 种主要水生生物重金属生物富集模型的特点。同其它 2 种模型相比,生物动力学模型考虑了水生生物的吸收和代谢 2 个过程,可作为今后继续研究重金属生物富集的平台和基础。Lucma (2005) 归纳了 7 种重金属 (Cr, Ag, Co, Se, Zn, Cu, Cu)、14 种生物 (分属 3 个门), 在海洋、河口、淡水等环境中重金属生物富集的数据,并使用 Biodynamic 模型预测了重金属的平衡浓度,和实测数据拟合较好 ($R^2 = 0.98$)。众所周知,重金属的生态风险难以评价,这是因为不同生物物种对于不同重金属的响应度差异巨大,并且重金属的环境影响效果也非常复杂。该模型很好地预测了分属 7 个数量级 ($0.001 \sim 10000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 范围内水生生物重金属富集水平,较好地解释了重金属在环境与水生动物体内迁移转换的规律。

表 2 3 种主要水生生物重金属生物富集模型比较

Table 2 Comparison of three main models of heavy metal bioaccumulation

| 模型 | 背景 | 主要解决问题 | 优点 | 不足 |
|---------|---------------------|---------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| 稳态模型 | 以生物和水体之间的平衡理论为基础 | 平衡状态时,环境中重金属含量对应的生物体内重金属含量 | 结构简单 | 以稳定状态为基础,无动力学过程 |
| 两箱模型 | 考虑体表渗透产生的重金属富集 | 预测以水中重金属为主要来源的生物体内的动态含量和平衡含量 | 可以在达到平衡状态前计算理论的平衡状态下的动力学参数 | 未考虑食物来源的重金属吸收 |
| 生物动力学模型 | 综合考虑了水体和食物来源的重金属的富集 | 预测以水和食物中重金属为主要来源的生物体内的动态含量和平衡含量 | 综合考虑了两个主要来源的重金属体内富集 | 参数测量复杂,对重金属在体内分布尚缺少描述 |

2.5 其它模型

除了以上主要的重金属生物富集模型外,研究者们还总结出其它类型的模型.例如,根据米氏方程推导而来的双曲模型(Clason *et al.* 2004b).

$$C_A = \left[C_0 + \frac{C_{\max} \times t}{t_{\max/2} + t} \right] \quad (0 < t < t^*) \quad (15)$$

$$C_A \left[C_0 + \frac{C_{\max} t^*}{t_{\max/2} + t^*} \right] + \left[\frac{(C_0 - C_r)(t - t^*)}{t_{\max/2} + (t - t^*)} \right] \quad (t > t^*) \quad (16)$$

式中, C_A 为预测某时刻生物体内重金属的含量 ($\mu\text{g g}^{-1}$); C_0 是指在实验假设的 0 时刻生物体内重金属的含量 ($\mu\text{g g}^{-1}$); C_{\max} 是指平衡条件下生物体内最大金属的含量 ($\mu\text{g g}^{-1}$); $t_{\max/2}$ 是指生物体内重金属含量达到 $C_{\max}/2$ 的时间, t^* 是指从生物体内含量达到平衡含量的时间点. 式 (15) 表示在达到平衡含量之前, 待测生物体内的重金属含量变化 ($0 < t < t^*$), 式 (16) 是包括积累阶段和排出 2 个阶段的模型表达式 ($t > t^*$). 该模型在实验室研究重金属的动力学过程中可以得到良好的效果, 难以应用于预测环境中的生物重金属积累量. Simas (2001) 将重金属生物个体富集的研究和生态学研究结合, 称之为 SHRMP (Simulation of Heavy-metal Rate of Intake for Macrofaunal Species) 模型; 该模型涵盖了 5 个方面的子模型, 分别模拟了个体的生长、种群的动态变化、金属排出、生物累积, 传递到食物链下一级. 将重金属生物富集的概念从个体扩展到种群. 该模型可以预测由于重金属的富集导致成熟生物体数量的减少, 从而影响整个种群生物量的变化.

2.6 重金属生物富集模型研究中若干关键技术

包括 Biodynamic 模型在内的这些模型并非近几年才提出来, 有关重金属生物富集模型的研究都有很长的历史, 但一直无法应用, 主要是缺乏高质量的数据所致 (Luoma *et al.*, 2005). 这是因为, 检测手段的欠缺导致无法检测模型中 K_u 等关键指标. 目前, 模型的应用主要归功于下述几个方面的进步.

放射性元素的使用: ①放射性 γ 射线标记重金属的应用可使研究者在稳定状态下排除背景干扰进行动态实验. 例如, 极低的重金属检出含量 (ng g^{-1}) 可在不干扰受测生物体生命过程的低含量下进行试验, 为研究同一个体内的重金属通量 (包括吸收和排出 2 个过程) 提供了一个快速、准确、非破坏性的方法. ②放射性元素的示踪作用可用来研究生物体内不同来源 (水、食物) 的重金属排

出的动力学或者代谢途径及其富集部位的差异 (Steen Redeker *et al.*, 2004b). 然而, 重金属同位素试验研究对实验室具有较高的准入门槛, 尚未在本领域的实验室中得到推广和普及.

模型参数测量方法的建立: 早期研究中无法用 Biodynamic 模型来拟合实验结果, 原因在于没有正确的手段来测量生物体的重金属吸收动力学参数. 1991 年 Reinfelder 发表了一种可以重复、简单地定量测定水生动物从食物来源获得重金属含量的检测方法. 随后 Wang 发表了一系列关于测量 Biodynamic 模型中各参数的方法 (Wang *et al.*, 1996), 例如, 采用间歇喂食法来测定 AE, 从而使这方面的研究得到了快速的发展. 目前 Wallace (1998) 提出了亚细胞分布的检测方法, 经 Wang 等人进行了完善, 现已逐步得到认可 (Shi *et al.*, 2005; Vijver *et al.*, 2004), 所以, 现在有理由期待大量关于重金属生物富集和体内亚细胞分布的数据涌现后, 将会有更加精确的模型出现.

3) 从 1990 年代以来, 数据处理技术的大幅度提高可使人们采用多因素系统的拟合试验结果, 从而避免了由单因素模型经验数值测量偏差所带来的对可靠性的影响 (Steen Redeker *et al.*, 2004a; 2004b). 对于重金属生物富集模型, 借助于计算机技术的支持, 如由国际铜业协会主导开发的 BLM 软件包, 今后可能会出现类似的包含大量生物参数的软件包, 从而方便研究人员做出重金属污染的预测.

3 重金属生物富集模型的应用研究 (Application of the heavy metal bioaccumulation model)

3.1 不同生物之间重金属富集特性的比较

Rainbow (2002) 根据水生生物对重金属的富集情况, 将生物分为调节型 (长臂虾, BCF 不确定, 但体内含量稳定在一个绝对水平)、平衡型 (大多数水生无脊椎动物具有和环境相适应的平衡含量, 稳态模型的应用对象) 和净富集型 (如藤壶 *Balanus amphitrite*). Biodynamic 模型的各项参数由物种特性决定, Biodynamic 模型可为生物体特性的表征提供量化的参数. 例如, 相似环境中采集的藤壶 (*Balanus amphitrite*) 和紫贻贝 (*Mytilus edulis*), 它们体内的 Zn 浓度可以相差 1000 倍. 这两者分属于富集和排出型, 其生物特征在 Biodynamic 模型中可以由 K_u 、AE、 K_e 、R 等几个参数决定. 从见表 3 可知, 在重金属吸收环节, 藤壶都大于翡翠贻贝, 但排出速率低于翡翠贻贝, 这就解释了平衡系数相差悬殊的现象.

表 3 两种生物的 B iodynam ic模型参数 (Luoma et al., 2005)

Table 3 The biodynamic model coefficients for *Balanus amphitrite* and *Mytilus edulis*

| 生物种类 | 重金属 | $K_u /$ ($l \cdot g^{-1} \cdot d^{-1}$) | AE | $K_e /$ d^{-1} | R / ($g \cdot g^{-1} \cdot d^{-1}$) | 预测含量 / ($\mu g \cdot g^{-1}$) | 实测含量 / ($\mu g \cdot g^{-1}$) |
|---------------------------|-----|--|---------|---------------------|--|------------------------------------|------------------------------------|
| <i>Mytilus edulis</i> | Zn | 0.096~1.31 | 15%~30% | 0.015 | 0.27 | 54~265 | 54~130 |
| <i>Balanus amphitrite</i> | Zn | - | 70% | 0.003 | 0.44 | 2610~11560 | 3100~11000 |
| <i>Balanus amphitrite</i> | Cd | - | 35%~85% | 0.020 | 0.40 | 12~21 | 17~31 |

3.2 同种生物不同重金属之间的差异

即使同一种生物,对不同的重金属也有不同的响应度,这在模型中就体现为各个重金属有不同的参数.广泛测量的贻贝(*mussel Mytilus edulis*),对于Ag、Cu、Zn来说, K_u 、 K_e 、AE差异较大,从而导致了不同的富集效果(Wang et al., 1996).对于斑纹蚌(*Dreissena polymorpha*),Cr比Cd的含量低,这是由于Cr(AE为1.5%)难以被生物利用,其AE值比Cd对应的AE值(22%)低;而Cd和Cr的 K_e 值分别为 $0.01 d^{-1}$ 和 $0.02 d^{-1}$,这就导致在环境中含量相差较大的情况下(Cr含量 $0.158 \mu g \cdot g^{-1}$, Cd含量为 $0.0187 \mu g \cdot g^{-1}$),Cd的富集量($18.7 \mu g \cdot g^{-1}$)反而高于Cr的富集量($16.8 \mu g \cdot g^{-1}$)(Roditi et al., 2000).

3.3 生物富集模型与毒性的联系

重金属的毒性作用是一个复杂的化学和生物作用的外在表现,环境标准也是基于重金属对生物体产生毒性效应的含量而制定.目前有关重金属毒性的模型有GSM(Gill Surface Interaction Model)鱼鳃络合模型、FIAM(Free Metal Ion Activity Model)游离离子模型和BLM(Biotic Ligand Model)生物配位体模型(黄圣彪, 2002),水相中的重金属浓度在3个模型中均是决定性的环境因子.目前,慢性毒性的标准制定也是来源于急性毒性试验的结果.但是, Meyer(2002)认为,重金属的毒性并不直接决定于环境中的重金属含量,也可能由体内的重金属总含量来决定,甚至是取决于在产生毒性作用的部位或器官中的重金属含量,生物体内重金属含量与重金属毒性的联系非常复杂和密切.尽管人们已经认识到食物相中所含的重金属是许多水生动物重金属累积的主要途径,但对食物相重金属的毒性仍了解甚少,而这又对水质标准的重新评估有着重要意义(王文雄, 2004).生物动力学模型的优势在于可以预测重金属在生物体吸收过程中某个阶段的重

金属含量,Steen使用正颤蚓(*Tubifex tubifex*)体内的Cd含量,预测了颤蚓在24h、48h和72h的死亡率,模型预测的体内毒性临界含量CBC(Critical body concentration)和通过毒性实验所得到的CBC具有一致性(Steen Redeker et al., 2004b).但是,另一方面,研究人员发现,重金属在生物体内富集并不一定会产生毒性,而是和重金属在生物体内或者生物体某个器官内形成的毒性状态有关.例如,藤壶(*Balanus amphitrite*)体内Zn含量达到 $10000 \mu g \cdot g^{-1}$,但因大量的Zn为MRG(metal rich granule)的状态,也就是以解毒态存在,故Zn对藤壶就没有明显的影响.近年来,对重金属在生物体内的存储状态也引起了研究人员的注意(Vijver et al., 2004),这些研究表明,重金属在水生生物体内的亚细胞分布模型的研究,以及与生物毒理模型的结合研究,具有重要意义.

4 展望 (Prospective)

水生生物的重金属生物富集和人类健康关系密切,是良好的水体重金属污染指示剂.对于不同的水生态环境,基于成本和工作量无法全部测量水生生物的重金属富集状况.而采用模型预测不但能了解总的重金属浓度,给出其来源以及水生动物从水中吸收的和食物来源的重金属的比例,并且能很好地解释生物的放大作用.在几种研究水生生物的重金属生物富集模型中,Biodynamic模型无疑更为完善.由于生物动力学模型具有较好的拓展性,可用于较为复杂的环境系统,可能成为今后水生生物重金属富集模型研究的基础平台.此外,重金属生物富集模型和重金属毒性作用之间的联系有待进一步研究,这将有助于人们进一步深入认识毒性物质对水生生物的作用过程和结果,从而为更好地保护水环境和人类健康提供科学依据.



责任作者简介: 魏源送 (1969—), 男, 博士, 副研究员。

主要研究领域为污水生物处理、污泥处理与处置等, 主持和承担 10 多项国家水专项、国家“863”课题、国家自然科学基金项目及地方科研项目等。在污泥资源化和减量化新技术与设备的研究中取得了创新性成果。已在 *Environmental Science & Technology*、*Water Research* 等国内外刊物发表学术论文 30 余篇, 已获授权发明专利 5 项。其中 2003 年以第一作者在 *Water Research* 发表的综述论文“Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment”得到了国际上的普遍关注。Tel 010-62923543; E-mail ysw@ices.ac.cn

Water Research 发表的综述论文“Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment”得到了国际上的普遍关注。Tel 010-62923543; E-mail ysw@ices.ac.cn

References

- Baines S B, Fisher N S, Kinney E L. 2006. Effects of temperature on uptake of aqueous metals by blue mussels *Mytilus edulis* from Arctic and temperate waters [J]. *Marine Ecology-Progress Series* 308: 117—128
- Blackmore G, Wang W X. 2003. Interpopulation differences in Cd, Cr, Se and Zn accumulation by the green mussel *Perna viridis* acclimated at different salinities [J]. *Aquatic Toxicology* 62(3): 205—218
- Canli M, Furness R W. 1995. Mercury and cadmium uptake from seawater and from food by the Norway lobster *Nephropus norvegicus* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14(5): 819—828
- Clason B, Duquesne S, Liess M, et al. 2003. Bioaccumulation of trace metals in the Antarctic amphipod *Parameoera walkeri* (Stebbing 1906): comparison of two-compartment and hyperbolic toxicokinetic models [J]. *Aquatic Toxicology* 65(2): 117—140
- Clason B, Gulliksen B, Zauke G P. 2004a. Assessment of two-compartment models as predictive tools for the bioaccumulation of trace metals in the amphipod *Gammarus oceanicus* Segerstrale 1947 from Grunnfjord (Northern Norway) [J]. *Science of the Total Environment* 323(1-3): 227—241
- Clason B, Langston W J, Zauke G P. 2004b. Bioaccumulation of trace metals in the amphipod *Chaetogammarus arinus* (Leach 1815) from the Avon and Tamar estuaries (UK): comparison of two-compartment and hyperbolic toxicokinetic models [J]. *Marine Environmental Research* 57(3): 171—195
- Crosetiere L, Hare L, Tessier A, et al. 2005. Modeling cadmium exchange by an aquatic moss (*Fontinalis dalecarlica*) [J]. *Environmental Science & Technology* 39(9): 3056—3060
- Croteau M N, Luma S N. 2005. Delineating copper accumulation pathways for the freshwater bivalve *Corbicula* using stable copper isotopes [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24(11): 2871—2878
- Fargasova A. 1998. Comparative acute toxicity of Cu^{2+} , Cu^+ , Mn^{2+} , Mo^{6+} , Ni^{2+} and V^{5+} to *Chironomus plumosus* larvae and *Tubifex tubifex* worms [J]. *Biologia* 53(3): 315—319
- Huang S B, Wang Z J. 2002. Prediction models of toxicity of heavy metal to aquatic organisms [J]. *Shanghai Environmental Sciences* 21(1): 20—33 (in Chinese)
- Hudson R J M. 1998. Which aqueous species control the rates of trace metal uptake by aquatic biota? Observations and predictions of non-equilibrium effects [J]. *The Science of the Total Environment* 219(2-3): 95—115
- Kahle J, Zauke G P. 2002. Bioaccumulation of trace metals in the copepod *Calanoides acutus* from the Weddell Sea (Antarctica): comparison of two-compartment and hyperbolic toxicokinetic models [J]. *Aquatic Toxicology* 59(1-2): 115—135
- King C K, Simpson S L, Smith S V, et al. 2005. Short-term accumulation of Cd and Cu from water, sediment and algae by the amphipod *Elitta plumulosa* and the bivalve *Tellina deltoidea* [J]. *Marine Ecology-Progress Series* 287: 177—188
- Leslie C P, Gandy J, Daggar G T, et al. 1999. *Biological wastewater treatment* [J]. New York: CRC Press
- Lopez G R, Levinton J S. 1987. Ecology of deposit feeding animals in marine sediments [J]. *Quarterly Review of Biology* 62(3): 235—260
- Luma S N, Rainbow P S. 2005. Why is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept [J]. *Environmental Science & Technology* 39(7): 1921—1931
- McGeer J C, Brix K V, Skeaff J M, et al. 2003. Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals: implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22(5): 1017—1037
- Meyer J S, Boese C J, Collyard S A. 2002. Whole-body accumulation of copper predicts acute toxicity to an aquatic oligochaete (*Lumbriculus variegatus*) as pH and calcium are varied [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology C-Toxicology & Pharmacology* 133(1-2): 99—109
- Niyogi S, Wood C M. 2004. Biotic ligand model: a flexible tool for developing site-specific water quality guidelines for metals [J]. *Environmental Science & Technology* 38(23): 6177—6192
- Rainbow P S. 2002. Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? [J]. *Environmental Pollution* 120(3): 497—507
- Reinelder J R, Fisher N S, Luma S N, et al. 1998. Trace element trophic transfer in aquatic organisms: A critique of the kinetic model approach [J]. *Science of the Total Environment* 219(2-3): 117—135
- Roditi H A, Fisher N S, Sanudo-Wilhelmy S A. 2000. Field testing a metal bioaccumulation model for zebra mussels [J]. *Environmental Science & Technology* 34(13): 2817—2825
- Shi D L, Blackmore G, Wang W X. 2003. Effects of aqueous and dietary preexposure and resulting body burden on silver bioinertics in the green mussel *Perna viridis* [J]. *Environmental Science & Technology* 37(12): 2817—2825

- Technology 37(5): 936—943
- Shi D L, Wang W X. 2005 Uptake of aqueous and dietary metals by mussel *Perna viridis* with different Cd exposure histories [J]. Environmental Science & Technology, 39(23): 9363—9369
- Sinias T C, Ribeiro A P, Ferreira J G. 2001 Shrimp - A dynamic model of heavy-metal uptake in aquatic macrofauna [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 20(11): 2649—2656
- Steen Redeker E, Bervoets L, Blust R. 2004a Dynamic model for the accumulation of cadmium and zinc from water and sediment by the aquatic oligochaete *Tubifex tubifex* [J]. Environmental Science & Technology 38(23): 6193—6200
- Steen Redeker E, Blust R. 2004b Accumulation and toxicity of cadmium in the aquatic oligochaete *Tubifex tubifex*: A kinetic modeling approach [J]. Environmental Science & Technology, 38(2): 537—543
- Thomann R V, Shkreli F, Harrison S. 1997 A pharmacokinetic model of cadmium in rainbow trout [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 16(11): 2268—2274
- van Ginneken L, Chowdhury M J, Blust R. 1999 Bioavailability of cadmium and zinc to the common carp *Cyprinus carpio* in complexing environments: A test for the validity of the free ion activity model [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 18(10): 2295—2304
- Vijver M G, Van Gestel C A M, Lanno R P, et al. 2004 Internal metal sequestration and its ecotoxicological relevance: A review [J]. Environmental Science & Technology, 38(18): 4705—4712
- Wallace W G, Lopez G R, Levin J S. 1998 Cadmium resistance in an oligochaete and its effect on cadmium trophic transfer to an omnivorous shrimp [J]. Marine Ecology-Progress Series 172: 225—237
- Wang W X. 2001 Comparison of metal uptake rate and absorption efficiency in marine bivalves [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 20(6): 1367—1373
- Wang W X, Fisher N S. 1997 Modeling the influence of body size on trace element accumulation in the mussel *Mytilus edulis* [J]. Marine Ecology-Progress Series 161: 103—115
- Wang W X, Fisher N S. 1999 Delineating metal accumulation pathways for marine invertebrates [J]. Science of The Total Environment 238: 459—472
- Wang W X, Fisher N S, Luoma S N. 1996 Kinetic determinations of trace element bioaccumulation in the mussel *Mytilus edulis* [J]. Marine Ecology-Progress Series 140(1-3): 91—113
- Wang W X, Pan J F. 2004 The transfer of metals in marine food chains: A review [J]. Acta Ecologica Sinica 24(3): 599—604 (in Chinese)
- Yan Q L, Wang W X. 2002 Metal exposure and bioavailability to a marine deposit-feeding sipuncula *Sipunculus nudus* [J]. Environmental Science & Technology, 36(1): 40—47

中文参考文献:

- 黄圣彪, 王子健. 2002 水环境中重金属的生物毒性预测模型 [J]. 上海环境科学, 21(1): 20—33
- 王文雄, 潘进芬. 2004 重金属在海洋食物链中的传递 [J]. 生态学报, 24(3): 599—604