# 农田土壤重金属污染的陆地生物配体模型研究进展

李晓敏' 黄益宗<sup>2\*</sup> 胡 莹' 李 季<sup>1</sup> (1中国科学院生态环境研究中心,北京 100085; <sup>2</sup>农业部环境保护科研监测所,天津 300191)

摘 要 矿产开采和冶炼、工业"三废"排放等原因导致我国农田土壤重金属污染比较严重。如何科学准确地预测和评价土壤重金属的生物有效性及其生物毒性,是近年来人们关注的热点问题之一。陆地生物配体模型(Terrestrial Biotic Ligand Model,t-BLM)是一种能够预测土壤中重金属生物有效性的机理性模型,模型假设环境中的金属进入到生物体内与一些生物位点结合形成金属-生物配体络合物(BL),当BL达到一定浓度时才会对生物产生毒性,由此判断重金属的生物有效性。本文在综述我国农田土壤重金属污染来源及现状的基础上,讨论了土壤重金属的生物有效性及其生物毒性的研究方法,重点介绍了t-BLM的基本原理,基于植物、土壤动物和微生物为受试生物的t-BLM预测和评价土壤重金属生物有效性及生物毒性的研究进展,提出了t-BLM理论和应用上存在的一些不足。

关键词 土壤;重金属;生物毒性;陆地生物配体模型

Using Terrestrial Biotic Ligand Model to predict metal bioavailability in the cultivated fields: A review. LI Xiao-min<sup>1</sup>, HUANG Yi-zong<sup>2\*</sup>, HU Ying<sup>1</sup>, LI Ji<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; <sup>2</sup> Ago-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China).

Abstract: With mineral mining and smelting, industrial "three wastes" emissions and other reasons, heavy metal pollution is more and more serious in Chinese farmland soil. It has been one of the hot issues that how to predict and evaluate the bioavailability and toxicity of heavy metals in soil in recent years. The Terrestrial Biotic Ligand Model (t-BLM) is a mechanism model to predict the bioavailability of heavy metals. It assumes that heavy metals access to living organisms and bind to biological sites with formation of biotic ligands. If biotic ligands reach a certain concentration, they will produce toxicity to organisms, which can determine the bioavailability of heavy metals. This paper discusses the research methods predicting or evaluating bioavailability and toxicity of heavy metals, the basic principles of t-BLM, and research progresses of t-BLM predicting soil metal bioavailability/toxicity tested by plants, animals and micro-organisms. Besides, some problems in t-BLM theory and application are presented.

Key words: soil; heavy metal; biotoxicity; Terrestrial Biotic Ligand Model.

近年来,我国土壤重金属污染问题较为严重(黄益宗等,2013)。2014年4月首次公布的全国土壤污染状况调查显示,我国耕地土壤的点超标率为19.4%,其中轻微、轻度、中度和重度污染点比例分别为13.7%、2.8%、1.8%和1.1%,主要的污染元素为Cd、Ni、Cu、As、Hg和Pb等。刘春早等(2012)采

集湖南省湘江流域的 72 个土壤样品并对 6 种主要重金属元素(As、Cd、Cu、Zn、Ni 和 Pb)进行分析评估,结果显示样品中属安全水平、警戒水平、轻污染水平、中污染水平和重污染水平的比率分别为60.52%、11.3%、5.65%、4.22%和 18.38%,说明湘江流域土壤重金属污染存在着比较严重的生态环境风险(刘春早等,2012)。在全国范围内,耕地土壤重金属污染更加严峻。宋伟等(2013)采用对比分析方法研究我国土壤重金属的污染状况,结果表明我国受重金属污染的农田面积占耕地总面积的 1/6。

国家自然科学基金项目(21377152)、国家科技支撑计划项目(2015BAD05B02)和中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(农业部环境保护科研监测所)项目资助。

收稿日期: 2016-04-22 接受日期: 2016-09-10

<sup>\*</sup> 通讯作者 E-mail: yizonghuang@ 126.com

赵其国(2007)调查发现,我国受到重金属污染的农 田面积占耕地总面积的 16.67%。土壤重金属的污 染来源主要分为自然因素和人为因素,其中人为因 素是土壤重金属污染的主要来源。常见的重金属污 染来源主要有:矿产开采和冶炼、大气沉降、农业生 产活动等。我国的矿产资源比较丰富,但是许多地 区在矿产开采和冶炼过程中没有对排放的"三废" 进行有效处理,导致周边水体和土壤重金属污染严 重。房辉等(2009)采用单因子指数法和内梅罗综 合污染指数法对云南会泽铅锌矿周边撂荒地和复垦 地土壤重金属污染状况进行评价,结果显示,由于矿 渣堆积导致土壤 Cd、Pb 和 Zn 含量达到重度污染程 度,撂荒地和复垦地均不再适合种植农作物。工业 生产、居民生活以及交通运输等活动每天向大气排 放大量的粉尘和废气,这些粉尘和废气含有一定的 重金属元素,它们在自然作用力下以降尘的形式或 者伴随着降水回到地面,从而污染农田土壤(王婷 等,2014)。在我国许多地区,污水灌溉是较为常见 的措施。来自于化工冶炼的污水通常含有大量的重 金属元素,它们通过灌溉途径进入土壤中,从而造成 农田土壤重金属污染。天津某污水灌溉区的土壤中 Cd、Zn 和 Hg 的含量超过土壤质量二级标准成为土 壤主要污染物,其中金属 Pb 在小麦和水稻中的平 均含量超过国家食品安全限量标准,对人类健康产 生风险(陈涛等,2012)。不合理使用化肥或堆肥也 是造成农田土壤重金属污染的另一原因。长期施用 某些含磷化肥,导致农田土壤 Cd 的累积,施用来源 于畜禽粪便的堆肥也导致农田土壤 As、Cu 等元素 的累积(王美等,2014)。

土壤重金属的生物毒性研究方法主要是基于植物、动物和微生物毒性发展出来的评价方法(孙晋伟等,2008)。研究土壤重金属的生物毒性首先要了解重金属在土壤中的生物有效性。用来评价重金属生物有效性的方法有化学提取法(Tessier et al.,1979;Maiz et al.,1997)、生物学评价法(刘玉荣等,2003;Diez et al.,2015)、体外模拟法(崔岩山等,2008;Ribnicky et al.,2014;Omar et al.,2015)、道南膜平衡技术(Temminghoff et al.,2000;Pan et al.,2015)和薄膜梯度扩散技术(DGT)(Davison et al.,1994;Degryse et al.,2009)等。以上方法在评价土壤重金属生物有效性和生物毒性方面具有优点也有缺点。化学提取法是指利用化学试剂将不同的重金属含量及其形态提取出来判断金属毒性,但是这并不

能等同于金属的生物有效性,而且提取剂和试验方 法的不同也会给最后的判定带来不确定性。生物学 评价法是一种很直观的评价方法,但是植物、微生物 或动物的选择以及指示部位的选择依然不稳定,需 要进一步完善。体外模拟法具有很好的模拟性和重 演性,但是主要的应用对象集中在动物,整个模拟体 系的建立以及各种参数的确立是否与体内环境是否 一致仍需要进一步探讨。道南膜平衡技术可在多种 环境中测定金属自由离子浓度的变化,但并没有和 生物响应结合在一起。DGT 技术尽管可以有效地 模拟生物过程,但是也并不是在所有条件下都能有 效地预测重金属的生物有效性,它并没有完全包含 动态过程中的各种影响因素,因此 DGT 技术需与生 态毒理学研究方法相结合来评价重金属的生物有效 性。近几十年来科学家开发出一系列的数学模型, 用来预测重金属的生物有效性及生物毒性,如自由 离子活性模型(free ion activity model, FIAM)、鱼鳃 络合模型(gill surface interaction model, GSIM)、生物 配体模型(biotic ligand model, BLM)等,最开始主要 应用于水体中重金属的生物毒性评价,但是近年来 开始应用在陆地生态系统的研究。陆地生物配体模 型(t-BLM)经过多年的不断发展,已经成为有效评 价农田土壤重金属污染的有力工具。

#### t-BLM 的基本原理

BLM 是一种能够预测重金属生物有效性的机理性模型,具体是指环境介质中的自由金属离子进入到生物体内,与生物位点相结合从而形成金属-生物配体(M-BL)络合物,当络合物的浓度积累到一定程度(阈值),将会导致生物毒性发生(Niyogi et al.,2004)。研究发现,重金属的生物有效性及毒性与环境中的理化因子相关,比如阳离子(Ca²+,Mg²+,H⁺)会与金属离子竞争生物位点,无机和有机配体也能结合金属离子从而减少其在生物配体上的积累,另外不同pH条件下重金属存在形态的不一样也导致其毒性有所不同。因此BLM将金属络合的化学平衡、金属离子浓度和pH值等纳入整体框架中,通过建立相应数学模型来预测重金属的生物有效性。

BLM 理论最初应用于水环境研究中,目前已被一些国家成功地应用于确定地区水质标准的金属基准值以及评价地区水环境风险。随着土壤环境污染问题的不断加重,越来越多的学者尝试将 BLM 应用

于土壤中,建立起陆地生物配体模型(Terrestrial BLM,t-BLM)。t-BLM 的理论基础就是土壤孔隙水中的重金属离子浓度决定其生物有效性,也就是土壤生物受到重金属毒害的主要途径为孔隙水(van Gestel et al.,1995,1997)。除此之外,土壤的 pH 值、阳离子交换量、粘粒含量以及老化程度都有可能影响重金属对土壤生物的毒性(Ardestani et al.,2014),所以t-BLM 将土壤重金属离子和形态、Ca²+、Mg²+、H\*、非生物配体(腐殖酸、胡敏酸等)、土壤溶液中其他有机、无机配体等与生物毒性效应联系起来,从而更加准确科学地预测土壤重金属对植物、动物和微生物的毒性。

## 2 t-BLM 的应用

## 2.1 基于植物重金属毒性的评价

研究发现,土壤溶液中的水溶态重金属主要通过质体流或者扩散流途径到达植物根部,作用于特定位点从而产生毒性(徐劼等,2012)。对于复杂的土壤系统,通过模拟土壤溶液化学性质来研究重金属的植物毒性是一种更为便捷的研究方法,t-BLM的建立大多数是基于这种方法来开展研究。

Wang 等(2009,2010)通过水培实验研究不同 Zn、Cu浓度对大麦(Hordeum vulgare)根伸长的影 响,发现 Zn 的毒性随着 Mg2+、Ca2+和 K+活度的增加 而降低; 当 pH 值在 4.5~6.0 时, H<sup>+</sup>与 Zn<sup>2+</sup>竞争生物 位点从而降低 Zn 毒性; 当 pH 值>6 时, H<sup>+</sup>浓度降 低,与 Zn<sup>2+</sup>的竞争作用减弱,此时 ZnHCO<sub>3</sub>+与 Zn<sup>2+</sup>共 同抑制大麦根生长。提高 Ca2+和 Mg2+的自由离子 活度可以显著降低 Cu 的 ECso值,同时当 pH 值大于 6.5 时 Cu 的无机复合形态 CuHCO, \*、CuCO, (aq)和 CuOH+也对大麦根生长产生毒性。作者根据 BLM 模型计算出相应的结合常数  $K_{XBL}$ 和 EC<sub>50</sub>值,发现 Zn、Cu的 ECso预测值均在实测值的 2 倍变化范围 内,说明 BLM 可以较为准确地预测 Zn 和 Cu 对大麦 的急性毒性(Wang et al., 2009, 2010)。Lock 等 (2007a,2007b)也通过溶液培养法研究 Ni 和 Co 对 大麦根伸长的影响,发现高 Mg<sup>2+</sup>活度可显著降低 Ni 和 Co 的植物毒性,高 K<sup>+</sup>离子活度也可以降低 Co 的 植物毒性但是对 Ni 的植物毒性影响不显著。Song 等(2014)将大麦在室内水培条件下培养 5 d. 通过 测定大麦根的生长来判断 Cr 对植物毒性的影响,结 果显示提高 Ca2+、Mg2+的活度可以降低三价 Cr 的毒 性, 当 pH 值为 4.50~6.25 时, H<sup>+</sup>竞争作用减弱, 溶

液中的 CrOH<sup>2+</sup>与 Cr<sup>3+</sup>将共同抑制大麦根的伸长。

除了大麦之外,其他植物也被用来研究。Le 等 (2012)将生菜(Lactuca sativa)暴露在不同 Cu 浓度 的水溶液中,利用 BLM 原理研究不同阳离子(Ca²+、Mg²+、Na+、K+和 H+)对 Cu 毒性的影响,发现除了 H+活度与 Cu 的 EC<sub>50</sub>值之间存在显著的线性关系外,其他离子如 Ca²+、Mg²+、Na+、K+均不影响 Cu 对生菜的毒性。Luo 等(2008)通过水培实验研究 Cu 对小麦根生长的影响,结果表明 Ca²+和 Mg²+与 Cu²+竞争生物位点从而降低 Cu²+的毒性,而 Na+、K+和 H+却不能降低 Cu 对小麦的毒害,建立的 t-BLM 模型比较成功地预测水培条件下 Cu 对小麦根生长的毒性。有研究通过溶液培养法观察重金属 Cu、Ni和 Cd 对豌豆的毒性影响,建立了可预测豌豆富集重金属的 t-BLM 模型(Wu et al., 2010a, 2010b, 2010c)。

许多学者也采用土壤栽培法探究 t-BLM 在陆地 生态系统中应用的研究。Rooney 等(2006)从欧洲 采集18种不同地区的土壤样品,添加不同浓度的 Cu 和 Ni,然后种植大麦和西红柿,4 d 后测量大麦 根长,21 d 后分别称量西红柿根和茎的生物量,结 果发现,土壤阳离子交换量作为控制因子时可以最 准确地预测重金属的 ECso值,同时 H+对大麦 Ni 毒 害起着保护作用.交换态 Ca 和 Fe 的氧化物则可以 保护西红柿免受 Cu 的毒害,并且发现以 Cu、Ni 的 实际测定浓度或者以自由离子活度为基础计算出的 ECso值比基于外源添加的 Cu、Ni 总浓度计算更加准 确。Thakali 等(2006a)通过土壤盆栽法研究 Cu 和 Ni 对大麦根生长的影响,采用 WHAM VI 软件对土 壤孔隙水中的自由金属离子活度以及金属形态变化 进行预测,发现 Ca2+、Mg2+和 H+与 Cu、Ni 离子相互 竞争生物位点,从而降低 Cu 和 Ni 对大麦的毒性。 采用 t-BLM 预测的 Cu 和 Ni 的 EC50 值均在实测 EC50值的2倍变化区间,其准确性高于采用 FIAM 和 TMM 模型的预测。Li 等(2011)采集具有代表性 的17个中国土壤,通过淋洗和非淋洗方式研究外源 Cu和Ni对大麦生长的影响,发现土壤性质可显著 影响 Cu 和 Ni 的毒性(以 EC50表示),其中土壤 pH 值是影响 Cu 和 Ni 毒害的最重要的土壤因子,其次 为土壤阳离子交换量和有机质含量(Li et al., 2011)。根据实验建立的 t-BLM 模型可以准确地预 测我国及欧洲不同地区土壤重金属对陆地植物生长 影响的毒性阈值。

另外,t-BLM 模型也可以用来预测多种重金属 复合污染对生物的毒害作用。在利用 t-BLM 模型来 预测重金属复合污染的生物毒性之前,首先要确定 重金属之间的相互作用,比如相加作用、协同作用以 及拮抗作用等。目前 CA (Concentration Addition) (Altenburger et al.,2000)和RA(Response Addition) (Backhaus et al., 2000)两种概念被用来区分不同重 金属作用于同一生物是否为一致,然后通过 TU (Toxic Unit) (Playle et al., 2004) TEF (Toxic Equivalency Factor) (Le et al., 2013) 的方法来确定不同重 金属的相互作用(相加、协同或拮抗作用)。复合污 染生物毒性的t-BLM模型建立将重金属复合污染毒 性的判断方法与生物配体模型原理有效地结合起 来,从而更加准确地判断多种重金属的复合毒性。 Versieren 等(2014)利用 t-BLM 模型来预测 Cu、Zn 对大麦根伸长的复合毒性,通过 IA 模型(Independent action) 计算, 结果表明, 在较低和中等 Ca 浓度 (0.3、2.2 mmol·L<sup>-1</sup>)下 Cu 和 Zn 之间表现为拮抗 作用,而在较高 Ca 浓度(10 mmol·L<sup>-1</sup>)下这种拮抗 作用变弱且不显著,可能是由于 Ca 离子与 Cu、Zn 离子竞争生物位点引起的。当 Ca 浓度过高时两者 的竞争作用不断减弱,这可能是由于氧化机制或者 生物膜表面的通透性改变引起。该研究将 Cu 和 Zn 的相互作用与 t-BLM 模型结合一起,建立可以预测 EC<sub>50</sub>(Zn<sup>2+</sup>)和 EC<sub>50</sub>(Cu<sup>2+</sup>)的 t-BLM 方程,发现预测 出来的 ECso值均在实测 ECso值的 2 倍区间内(Versieren et al., 2014)。Kalis 等(2006)通过溶液培养 法研究腐植酸和一些阳离子对黑麦草吸收多种共存 重金属(Cd、Cu、Ni、Pb、Zn、Fe 和 Mn)的影响,发现 添加腐植酸可降低黑麦草根表面对 Cu、Pb 和 Fe 的 吸附,但是却提高黑麦草根表面对 Cd、Zn、Ni 和 Mn 的吸附,阳离子的竞争作用也影响黑麦草的重金属 毒性。

## 2.2 基于动物重金属毒性的评价

无脊椎动物是土壤中常见的动物,它们可以活化土壤、促进植物生长以及参与自然界的物质循环,还可以指示土壤健康与否,因此研究并预测土壤动物的生长与存活情况是判断该土壤是否安全的重要指标之一,也是维持土壤生态健康的重要手段。Steenbergen等(2005)在石英砂中添加不同的 Cu浓度,研究 Cu 对蚯蚓(Aporrectodea caliginosa)毒害的影响,发现培养 7 d 后随着 pH 值和 Na<sup>+</sup>浓度的增加Cu 对蚯蚓的半致死浓度(LC<sub>50</sub>)也随之降低,而 Ca<sup>2+</sup>

和 Mg<sup>2+</sup>与 LC<sub>50</sub>值之间并无明显的线性关系。作者 将 H<sup>+</sup>和 Na<sup>+</sup>的这种保护作用引入到 Cu 对蚯蚓毒性 的 t-BLM 模型的建立之中,得到有效预测蚯蚓 Cu 毒性的 LCso 回归方程。该研究首次探讨了重金属 对蚯蚓毒性的生物配体模型建立,证明 t-BLM 可以 应用到土壤环境中,奠定了基于土壤动物毒性的 t-BLM 研究基础。Thakali 等(2006b) 把蚯蚓和跳虫 暴露在不同浓度 Ni 和 Cu 的土壤中进行慢性毒性实 验,并将土壤动物的繁殖状况与土壤性质、重金属浓 度和重金属形态联系起来进行分析,从而比较全面 地探讨了基于蚯蚓和跳虫毒性的 t-BLM 研究。Lock 等(2006)将蚯蚓(Enchytraeus albidus)暴露于不同 Co浓度的人工模拟土壤之中,14 d 后观察蚯蚓的存 活率,并计算 LC50,通过线性回归分析得出提高 Ca2+、Mg2+和H+的离子活度可以显著降低Co对蚯 蚓的毒性。随后,该研究采集农田土壤进行验证,发 现在实际的农田土壤中 LC50值要高于人工模拟土 壤的 LCso值,这可能是在实际农田土壤中由于土壤 颗粒、土壤有机质、土壤老化程度的不同引起的,因 此在研究 t-BLM 时土壤本身的性质不可忽视。Ardestani 等(2013a,2013b,2013c,2013d,2013e)采用毒 理动力学方法研究 Cu 和 Cd 对土壤弹尾目虫(Folsomia candida) 毒性的影响,发现随着暴露时间的延 长 Ca 和 pH 处理导致 Cu 的 LCso值不断降低,而 Cd 的 LCso 值随着 Ca 浓度和 pH 值的增加而提高,说明 重金属的生物毒性除了与不同的阳离子相关外,还 与不同的重金属种类相关。He 等(2014)也通过人 工模拟土壤研究不同阳离子和 pH 条件下 Ni 对蚯 蚓(Enchytraeus crypticus)毒性的影响,采用 Langmuir 模型拟合蚯蚓体内 Ni 浓度与土壤自由 Ni<sup>2+</sup>活度之 间的关系,找出有效竞争阳离子,最后建立 t-BLM 模 型预测蚯蚓体内 Ni 浓度和 LCso值,发现预测值与实 测值表现出显著的一致性。

### 2.3 基于微生物重金属毒性的评价

土壤微生物是整个陆地生态系统的重要组成部分,对植物生长、自然界的物质循环和环境调节起着至关重要的作用。最近基于土壤微生物重金属毒性的 t-BLM 模型研究也有不少报道。最近有人采用底物诱导硝化测试(SIN)法,研究我国 17 个不同地区典型土壤在淋洗和非淋洗下 Cu、Ni 的毒性剂量-效应关系,并计算出 Cu、Ni 的 EC<sub>50</sub>值(Li *et al.*,2010a,2010b)。结果表明,Ca 含量是基于土壤 Cu 总量的 EC<sub>50</sub>值的最优预测因子,而土壤电导率和 pH 值则

是基于土壤溶液 Cu 含量的 ECso值的最优预测因 子。基于形态分析计算的 ECso 时的自由 Cu2+和 CuOH+与土壤溶液中 Mg2+含量显著相关,暗示 Mg2+ 对自由 Cu 离子毒性将产生拮抗作用。土壤 pH 和 总 Ca 是基于土壤总 Ni 的 ECsn值的最佳预测因子。 Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>对 Ni 毒性有拮抗作用,而 H<sup>+</sup>没有发现 有拮抗作用。这是我国较早基于重金属微生物毒性 t-BLM 模型研究的探索工作。国外则有 Smolders 等 (2004)采集15个欧洲不同地区的土壤研究不同pH 值下 Zn 对微生物毒性的影响,并将微生物的活动用 潜在硝化速率(potential nitrification rate, PNR)、基 质诱导呼吸(substrate-induced respiration, SIR)和玉 米残渣呼吸 (maize residue respiration, MRR) 3 种指 标来表征,结果发现,pH 值与 Zn 的毒性阈值无显著 关系,土壤 Zn 背景值与 Zn 毒性阈值在 PNR 和 SIR 实验中呈现出显著的线性关系,而在 MRR 实验中 未表现出显著的线性关系。Slavevkova 等(2009)将 根瘤菌(Sinorhizobium meliloti)暴露在模拟 Cd 污染 的土壤中,研究根瘤菌在竞争离子和复合有机质存 在条件下对 Cd 吸收的影响,发现 Cd 被吸收进入细 胞内是其对根瘤菌产生毒性的主要原因,而 Ca2+和 Zn<sup>2+</sup>与 Cd<sup>2+</sup>发生竞争作用,从而影响根瘤菌细胞对 Cd 的吸收。An 等(2012)尝试通过建立 t-BLM 模型 来预测 Cd、Pb 在农田土壤和土壤溶液对费氏弧菌 (Vibrio fisheri) 毒性的影响,发现 Ca2+、Mg2+离子与 Cd2+、Pb2+产生竞争作用从而降低这 2 种重金属对 细菌毒害,2种介质(农田土壤和土壤溶液)下的实 验结果没有显著差异。

## 3 t-BLM 的适用性

## **3.1** t-BLM 的优势

陆地生物配体模型为评价土壤重金属生物毒性 提供了一个定量化的框架,并将可能影响重金属生 物毒性的环境因素、金属形态和不同元素之间的相 互作用等纳入到评价框架中,然后确定影响土壤重 金属生物毒性的主导因子,最后将关系定量化建立 重金属生物毒性的预测方程。目前尽管 t-BLM 模型 发展还不十分成熟,但是它本身是一个开放的模型, 其将多种生物模型如形态模型、动力学模型和热力 学模型等结合起来,并融合了生物、化学和数学等方 面的知识,使得应用该模型来预测结果更贴合实际, 并且非常适用于不同类型重金属和复杂环境下的毒 性评价。因此,相比其他评价方法,t-BLM 模型可以 量化而准确地评价重金属的生物有效性及毒性,为 生态环境风险评价提供理论基础,是一个非常有前 景和有效的评价工具。

## 3.2 t-BLM 的不足

首先,t-BLM 模型最主要的假设是土壤孔隙水 中的重金属浓度决定了其对生物的毒性,因此目前 多数研究都采用模拟土壤溶液或利用石英砂模拟人 工污染土壤的方法来研究重金属的生物毒性。然而 土壤本身是一个多相复杂的系统,许多问题如土壤 中的固相金属如何影响生物的活动,固相金属如何 向液相进行分配/释放,生物体对液相中重金属的吸 收机制和毒性机理如何等。这些问题到目前为止仍 然没有得到很好的回答,因此也没有纳入到 t-BLM 模型建立的框架中。其次,许多研究表明,土壤的理 化性质会影响重金属的生物毒性,但是目前只有 pH 值和部分阳离子(Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>)研究较多, 而土壤的其他影响因子如土壤有机质、土壤机械组 成、土壤含水量、土壤阴离子等对 t-BLM 模型的影响 很少有报道。土壤理化性质与重金属生物效应之间 的具体量化关系不明确,使得 t-BLM 模型的发展和 应用受到一定的限制。另外,目前 t-BLM 模型的建 立多是通过室内模拟实验完成的,鲜有基于田间实 验条件的 t-BLM 研究报道。通过营养液、石英砂、人 工污染土壤等介质研究建立起来的 t-BLM 模型与实 际农田研究建立起来的模型相比有一定的差异,田 间条件下土壤理化性质和重金属性质会随着时间的 变化而发生改变,重金属的老化以及生物对重金属 的耐性等均会影响 t-BLM 模型的预测结果。因此, 通过室内模拟实验和田间实验相结合建立起来的 t-BLM模型更加实用、科学。

# 4 展 望

目前 t-BLM 模型的发展还处在初始阶段,尽管 t-BLM 模型的研究结果取得了较好的预测效果,但是其在理论方面仍然还要不断加强和完善:(1)生物位点因生物种类和金属元素的不同而异,至今许多问题仍然不太明确,需要人们深入的探索。另外, t-BLM 的研究多以植物为受试对象,应该加强对土壤动物、微生物和更为敏感生物种类的测试;(2)建立 t-BLM 模型时应考虑生物体内重金属的迁移、内化与生物毒性之间的量化关系,重金属在生物体内的动力学过程等问题;(3)不同的生物种类、金属类型均表现出不同的致毒机理,不能仅通过 LC<sub>50</sub>/EC<sub>50</sub>

这些指标的变化来解读重金属的致毒机理,而且还应该深入到细胞、蛋白质等分子水平进行深入探讨; (4)加强土壤有机质和无机胶体对重金属生物毒性影响的 t-BLM 模型研究; (5)加强 t-BLM 模型在不同土壤类型、不同气候区和不同季节的实地应用研究,这样才能更加准确科学地预测农田土壤重金属的生物毒性,使之成为生态风险评价及环境健康基准建立的有力工具。

#### 参考文献

- 陈 涛,常庆瑞,刘 京,等. 2012. 长期污灌农田土壤重金属污染及潜在环境风险评价. 农业环境科学学报, 31 (11): 2152-2159.
- 崔岩山, 陈晓晨, 朱永官. 2008. 利用 3 种 in vitro 方法比较研究污染土壤中铅、砷生物可给性. 农业环境科学学报, **27**(2): 414-419.
- 房 辉, 曹 敏. 2009. 云南会泽废弃铅锌矿重金属污染评价. 生态学杂志, **28**(7): 1277-1283.
- 黄益宗, 郝晓伟, 雷 鸣, 等. 2013. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践. 农业环境科学学报, **32**(3): 409-417.
- 刘春早, 黄益宗, 雷 鸣, 等. 2012. 湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价. 环境科学, **33**(1): 260-265.
- 刘玉荣,党 志,尚爱安. 2003. 污染土壤中重金属生物有效性的植物指示法研究. 环境污染与防治, **25**(4): 215-217.
- 宋 伟, 陈百明, 刘 琳. 2013. 中国耕地土壤重金属污染概况. 水土保持研究, **20**(2): 293-298.
- 孙晋伟, 黄益宗, 石孟春, 等. 2008. 土壤重金属生物毒性研究进展. 生态学报, **28**(6): 2861-2869.
- 王 美,李书田. 2014. 肥料重金属含量状况及施肥对土壤和作物重金属富集的影响. 植物营养与肥料学报, 20 (2): 466-480.
- 王 婷,张 倩,杨海雪,等. 2014.农田土壤中铜的来源分析及控制阈值研究.生态毒理学报,**9**(4):774-784.
- 徐 劼, 保积庆, 于明革, 等. 2012. 植物对 Pb 的吸收转运机制研究进展. 安徽农业科学, **40**(36): 17467-17470.
- 赵其国. 2007. 土壤污染与安全健康——以经济快速发展地区为例// 第四次全国土壤生物和生物化学学术研讨会论文集. 广州:中国土壤学会.
- Altenburger R, Backhaus T, Boedeker W. 2000. Predictability of the toxicity of multiple chemical mixtures to *Vibrio fischeri*: Mixtures composed of similarly acting chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **19**: 2341–2347.
- An JS, Jeong S, Moon HS. 2012. Prediction of Cd and Pb toxicity to *Vibrio fischeri* using biotic ligand-based models in soil. *Journal of Hazardous Materials*, **203**: 69–76.
- Ardestani MM, van Gestel C. 2013a. Toxicodynamics of copper and cadmium in *Folsomia candida* exposed to simulated soil solutions. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **32**: 2746–2754.
- Ardestani MM, van Gestel C. 2013b. Using a toxicokinetics approach to explain the effect of soil pH on cadmium bioavail-

- ability to Folsomia candida. Environmental Pollution, 180: 122–130.
- Ardestani MM, van Gestel C. 2013c. Dynamic bioavailability of copper in soil estimated by uptake and elimination kinetics in the springtail *Folsomia candida*. *Ecotoxicology*, **22**: 308 –318.
- Ardestani MM, Verweij RA, van Gestel C. 2013d. The influence of calcium and pH on the uptake and toxicity of copper in *Folsomia candida* exposed to simplified soil solutions. *Journal of Hazardous Materials*, **261**: 405-413.
- Ardestani MM, van Straalen N, van Gestel C. 2014. The relationship between metal toxicity and biotic ligand binding affinities in aquatic and soil organisms: A review. *Environmental Pollution*, 195: 133-147.
- Ardestani MM, Ortiz MD, van Gestel C. 2013e. Influence of Ca and pH on the uptake and effects of Cd in *Folsomia candida* exposed to simplified soil solutions. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **32**: 1759–1767.
- Backhaus T, Altenburger R, Boedeker W. 2000. Predictability of the toxicity of a multiple mixture of dissimilarly acting chemicals to *Vibrio fischeri*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **19**: 2348-2356.
- Davison W, Zhang H. 1994. *In-situ* speciation measurements of trace components in natural-waters using thin-film gels. *Nature*, 367: 546-548.
- Degryse F, Smolders E, Zhang H. 2009. Predicting availability of mineral elements to plants with the DGT technique: A review of experimental data and interpretation by modelling. *Environmental Chemistry*, **6**: 198–218.
- Diez OM, Lahive E, George S. 2015. Short-term soil bioassays may not reveal the full toxicity potential for nanomaterials; bioavailability and toxicity of silver ions (AgNO<sub>3</sub>) and silver nanoparticles to earthworm *Eisenia fetida* in long-term aged soils. *Environmental Pollution*, 203: 191–198.
- He E, Qiu H, van Gestel C. 2014. Modelling uptake and toxicity of nickel in solution to Enchytraeus crypticus with biotic ligand model theory. *Environmental Pollution*, **188**: 17–26.
- Kalis EJ, Temminghoff EJ, Weng LP. 2006. Effects of humic acid and competing cations on metal uptake by *Lolium* perenne. Environmental Toxicology and Chemistry, 25: 702 -711.
- Le TT, Peihnenburg WJ, Hendriks AJ. 2012. Predicting effects of cations on copper toxicity to lettuce (*Lactuca sativa*) by the biotic ligand model. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **31**: 355-359.
- Le TT, Vijver MG, Hendriks AJ. 2013. Modeling toxicity of binary metal mixtures (Cu<sup>2+</sup>-Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>-Zn<sup>2+</sup>) to lettuce, *Lactuca sativa*, with the biotic ligand model. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **32**: 137-143.
- Li B, Zhang HT, Ma YB. 2011. Influences of soil properties and leaching on nickel toxicity to barley root elongation. *Ecotox*icology and Environmental Safety, 74: 459-466.
- Li XF, Huang YZ, Ma YB. 2010a. Leaching impacts Ni toxicity threshold differently among soils but increases its predictability according to nitrification assay. *Journal of Soils and Sediments*, 10: 579-589.
- Li XF, Sun JW, Huang YZ. 2010b. Cu toxicity in Chinese soils based on substrate-induced nitrification assay. *Environmen-*

- tal Toxicology and Chemistry, 29: 294-300.
- Lock K, De Schamphelaere K, Becaus S. 2006. Development and validation of an acute biotic ligand model (BLM) predicting cobalt toxicity in soil to the potworm *Enchytraeus* albidus. Soil Biology & Biochemistry, 38: 1924-1932.
- Lock K, De Schamphelaere K, Becaus S. 2007a. Development and validation of a terrestrial biotic ligand model predicting the effect of cobalt on root growth of barley (*Hordeum vul*gare). Environmental Pollution, 147: 626-633.
- Lock K, van Eeckhout H, De Schamphelaere K. 2007b. Development of a biotic ligand model (BLM) predicting nickel toxicity to barley (Hordeum vulgare). Chemosphere, 66: 1346-1352.
- Luo XS, Li LZ, Zhou DM. 2008. Effect of cations on copper toxicity to wheat root: Implications for the biotic ligand model. Chemosphere, 73: 401–406.
- Maiz I, Esnaola MV, Millan E. 1997. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure. Science of the Total Environment, 206: 107-115.
- Niyogi S, Wood CM. 2004. Biotic ligand model, a flexible tool for developing site-specific water quality guidelines for metals. *Environmental Science & Technology*, **38**: 6177–6192.
- Omar NA, Praveena SM, Aris AZ. 2015. Health Risk Assessment using in vitro digestion model in assessing bioavailability of heavy metal in rice: A preliminary study. *Food Chemistry*, **188**: 46-50.
- Pan YY, Koopmans GF, Bonten LT. 2015. In-situ measurement of free trace metal concentrations in a flooded paddy soil using the Donnan Membrane Technique. Geoderma, 241: 59-67.
- Playle RC. 2004. Using multiple metal-gill binding models and the toxic unit concept to help reconcile multiple-metal toxicity results. *Aquatic Toxicology*, **67**: 359–370.
- Ribnicky DM, Roopchand DE, Oren A. 2014. Effects of a high fat meal matrix and protein complexation on the bioaccessibility of blueberry anthocyanins using the TNO gastrointestinal model (TIM-1). Food Chemistry, 142: 349–357.
- Rooney CP, Zhao FJ, Mcgrath SP. 2006. Soil factors controlling the expression of copper toxicity to plants in a wide range of European soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **25**: 726-732.
- Slaveykova VI, Dedieu K, Parthasarathy N. 2009. Effect of competing ions and complexing organic substances on the cadmium uptake by the soil bacterium sinorhizobium meliloti. Environmental Toxicology and Chemistry, 28: 741– 748.
- Smolders E, Buekers J, Oliver I. 2004. Soil properties affecting toxicity of zinc to soil microbial properties in laboratoryspiked and field-contaminated soils. *Environmental Toxico*logy and Chemistry, 23: 2633-2640.
- Song NN, Zhong X, Li B. 2014. Development of a multi-species biotic ligand model predicting the toxicity of trivalent chromium to barley root elongation in solution culture. *PLoS One*, 9: e105174.

- Steengergen N, Iaccino F, De WM. 2005. Development of a biotic ligand model and a regression model predicting acute copper toxicity to the earthworm *Aportectodea caliginosa*. *Environmental Science & Technology*, **39**: 5694–5702.
- Temminghoff EJ, Plette AC, van Eck R. 2000. Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by the Wageningen Donnan Membrane Technique. *Analyti*ca Chimica Acta, 417: 149-157.
- Tessier A, Campbell PG, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. Analytical Chemistry, 51: 844-851.
- Thakali S, Allen HE, Di Toro D. 2006a. A Terrestrial Biotic Ligand Model. 1. Development and application to Cu and Ni toxicities to barley root elongation in soils. *Environmental Science & Technology*, 40: 7085-7093.
- Thakali S, Allen HE, Di Toro D. 2006b. Terrestrial biotic ligand model. 2. Application to Ni and Cu toxicities to plants, invertebrates, and microbes in soil. *Environmental Science & Technology*, **40**: 7094–7100.
- van Gestel C, Radermaker MC, van Straalen N. 1995. Capacity Controlling Parameters and Their Impact on Metal Toxicity in Soil Invertebrates. Berlin: Springer.
- van Gestel C. 1997. Scientific basis for extrapolating results from soil ecotoxicity tests to field conditions and the use of bioassays// van Straalen NM, Løkke H, eds. Ecological risk assessment of chemicals in soil. London: Chapman & Hall: 25-50.
- Versieren L, Smets E, De Schamphelaere K. 2014. Mixture toxicity of copper and zinc to barley at low level effects can be described by the Biotic Ligand Model. *Plant and Soil*, **381**: 131–142.
- Wang XD, Li B, Ma YB. 2010. Development of a biotic ligand model for acute zinc toxicity to barley root elongation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **73**: 1272–1278.
- Wang XD, Ma YB, Hua L. 2009. Identification of hydroxyl copper toxicity to barley (*Hordeum vulgare*) root elongation in solution culture. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **28**: 662-667.
- Wu YH, Hendershot WH. 2010a. Effect of calcium and pH on copper binding and rhizotoxicity to pea (*Pisum sativum L.*) root: Empirical relationships and modeling. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **59**: 109 119.
- Wu YH, Hendershot WH. 2010b. The effect of calcium and pH on nickel accumulation in and rhizotoxicity to pea (*Pisum sativum* L.) root-empirical relationships and modeling. *Environmental Pollution*, 158: 1850–1856.
- Wu YH, Hendershot WH. 2010c. Bioavailability and rhizotoxicity of Cd to pea (*Pisum sativum L.*). Water, Air, and Soil Pollution, 208: 29-42.

作者简介 李晓敏,女,1991 年生,硕士,主要从事土壤污染 修复研究。E-mail: lixiaomin1991@ 126.com 责任编辑 魏中青