

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20240820001

蒿梦秋月, 付卫强, 李小峰, 等. 基于硬度和 pH 校正的锌的水生生物基准研究[J]. 生态毒理学报, 2025, 20(1): 373-382

HAO M Q Y, FU W Q, LI X F, et al. Water quality criteria study for Zn based on correction of hardness and pH parameters [J]. Asian journal of ecotoxicology, 2025, 20(1): 373-382

基于硬度和 pH 校正的锌的水生生物基准研究

蒿梦秋月¹, 付卫强², 李小峰¹, 刘大庆¹, 冯承莲^{1,*}

1. 中国环境科学研究院 环境基准标准与风险管控全国重点实验室, 北京 100012

2. 北京铁路电气化学校, 北京 102202

收稿日期: 2024-08-20 录用日期: 2024-10-15

摘要: 水环境因素(如 pH、硬度等)对重金属的水生生物毒性有着重要的影响,进而会影响重金属的水质基准标准。目前我国的地表水环境质量标准中,重金属的指标大都是在标准实验条件下测试获得的,并没有考虑实际水环境中环境要素的影响。锌(Zn)是生命体必需的微量元素,也是我国地表水环境质量监测的重要指标之一,系统探究典型水环境要素对锌生物毒性的影响作用对我国水质基准和环境管理具有重要意义。基于此,本文基于实验室实测的 8 种水生生物 pH 和硬度的单因素实验的相关数据,同时结合生物有效性校正模型和物种敏感度分布法(species sensitivity distribution, SSD)进行多元线性回归方程模拟,构建出锌的基于多要素的多元线性毒性预测模型,并基于预测模型外推获得锌的危害浓度,急性基准值为 $300 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, HC_5 值为 $600 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。本研究综合考虑了关键水环境参数硬度和 pH 值对锌生物的综合影响,与其他国家或组织无校正或只基于硬度校正相比将更加完善和准确,研究结果可为水质基准推导和校正提供重要理论依据。

关键词: 锌; pH; 水质基准; 模型校正; 物种敏感度分布

文章编号: 1673-5897(2025)1-373-10 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Water Quality Criteria Study for Zn Based on Correction of Hardness and pH Parameters

HAO Mengqiuyue¹, FU Weiqiang², LI Xiaofeng¹, LIU Daqing¹, FENG Chenglian^{1,*}

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

2. Beijing Railway Electrification College, Beijing 102202, China

Received 20 August 2024 accepted 15 October 2024

Abstract: Water quality parameters, such as pH and hardness, play a significant role in determining the aquatic toxicity of heavy metals, which subsequently influences the water quality criteria for these substances. Current environmental quality standards for surface waters predominantly derive their heavy metal indicators from standardized experimental conditions that fail to consider the effects of real-world environmental factors. Zinc (Zn), an essential trace element for living organisms and a key indicator within China's water quality monitoring framework, warrants a systematic investigation into how typical water environmental factors affect its biotoxicity in relation to water quality criteria and environmental management practices in China. Consequently, this study developed a

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42277274); 国家重点研发计划项目(2023YFC3708703)

第一作者: 蒿梦秋月(2000—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水生生物基准, E-mail: haomqy@163.com

* 通信作者(Corresponding author), E-mail: fengcl@craes.org.cn

multifactorial multivariate linear toxicity model for zinc utilizing data from single-factor experiments on pH and hardness, involving eight aquatic species assessed under laboratory conditions. The model integrates multiple linear regression equations adjusted with biological validity corrections alongside species sensitivity distributions (SSD). Through this methodology, we constructed a comprehensive multivariate linear toxicity model for zinc and extrapolated hazardous concentration estimates: the criterion maximum concentration (CMC) was established at $300 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ while the HC_5 value was determined to be $600 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. This research takes into account the combined effects of hardness and pH on zinc's impact on aquatic organisms, yielding results that are more robust and precise than those from other countries or organizations that do not incorporate such corrections or rely solely on adjustments based on hardness alone. Moreover, our findings provide an essential theoretical foundation for deriving refined water quality criteria.

Keywords: Zn; pH; water quality criteria; model correction; species sensitivity distribution

0 引言

锌是自然界中重要的组成元素,也是人体必需的微量元素之一。锌在人体内可以促进生长发育、修复创伤组织和参与细胞和其他物质的代谢等作用^[1]。长期缺锌会导致生长迟缓、智力低下和第二性征发育迟缓等等^[2];过量摄入锌则会引起抵抗力下降、前列腺增生、缺铁性贫血、锌中毒和一些其他老年性疾病^[3]。锌作为一种重金属,过量存在也对自然界中的其他生物具有毒性^[4],包括急慢性致死性^[5]、生长抑制^[6]、遗传毒性^[7]、组织损伤^[1]等。我国现行的淡水环境标准体系是《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)^[8]为核心,包括《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)^[9]和《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)^[10]等标准,每一个标准都将锌作为基本检测项目,可见明确重金属锌的毒性效应进而研究相应的锌基准对于我国水质基准工作具有重要意义。

pH、硬度和温度等水环境因素对重金属的水生生物毒性有着重要影响^[4-5,11],郭渊等^[12]研究发现锌的生态风险和5%物种危害浓度(hazardous concentration for 5% of species, HC_5)值随着水体硬度的增加而降低。张佳圆等^[13]的研究表明不同pH淋滤后的水体随着pH的升高Zn的浓度先减小后增大。骆辉和黄新^[14]在对沉积物的研究中发现,Zn在酸性环境中的浸出率明显高于碱性环境。而环境因素可以影响水体中有效锌的比例,或者影响水体中有效锌与生物体结合来影响毒性^[15-17]。相关研究已经证明^[18],锌的毒性在水环境中随硬度的增加而降低,在pH超过某一范围后毒性增大^[19];PRICE等^[16]研究表明随着pH的提高,锌毒性显著增加,明显抑制热带淡水微藻的生长;MORLEY等^[20]证明了随着水硬度

的增加和水温的降低导致尾蚴的存活率增加;PRICE等^[17]实验证明了在高溶解有机物(dissolved organic matter, DOM)存在下pH对50%效应浓度(50% effect concentration, EC_{50})有显著影响。由于水质基准管理更加精细化趋势,各个国家水质基准的制定也开始重视pH、硬度等水环境因素,加拿大发布的《加拿大保护水生生物水质指南》^[21],用二元线性方程表示了硬度、溶解性有机质与急性基准值的关系,同时用三元线性方程表示出了硬度、pH、溶解性有机质与慢性基准值的关系;美国从1983年始至今都采用硬度对锌毒性进行校正并应用于水质标准中^[22],水质标准体现为一个关于硬度的函数,锌基准相较于Cu、Hg、Cd等金属发展缓慢,近些年来虽又有几次修订,但是没有进一步的增加pH、温度、溶解性有机质等新的变量;欧盟2008年在水框架指令2008/105/E中给出的是关于不同硬度下的锌浓度评级,而不是函数^[23]。基于以上,考虑通过利用一种可以结合多种环境因素的函数建立模型,从而对水质标准中重金属锌或者其他金属的危害浓度有一定的预测。

目前由于物种毒性数据缺少等原因,借助模型对某一污染物的毒性进行预测,并通过一定的校正模型提高了毒性数据的准确性。代允超等^[24]研究了土壤性质对于重金属铬(Cr)的影响和预测模型,相比单因素回归分析,基于总Cr量、pH和有机碳的多元线性回归将更加准确评价土壤中生物有效性。WALKER等^[25]认为金属阳离子的生物毒性与结构参数之间存在某种关系,并表征了其软硬度、水解、电离、配位和几何特征。王飞飞等^[26]利用生物配体模型(biotic ligand model, BLM)研究了水化学性质对金属的水生生物毒性的影响。物种敏感度分布法

(species sensitivity distribution, SSD)是基准值推导的常用方法之一,是基于不同物种对污染物敏感度的差异性提出的,因此构建 SSD 模型一般需要足够物种的毒性数据^[27]。然而,大多数化学品无法收集到足够的物种毒性数据,而一些化学品具有足够的物种毒性数据但无法找到合适的拟合函数,从而阻碍了有效 SSD 模型的构建。HE 等^[28]、HONG 等^[29]、MU 等^[30]和 WU 等^[31-32]将金属 QSAR 模型(quantitative structure-activity relationship, QSAR)与 SSD、种间相关估计模型(interspecies correlation estimation, ICE)相结合,进行了一系列的基于淡水生物的金属水质基准研究。RAIMONDO 等^[5]在研究中展示了利用 QSAR 模型改进风险评估的潜力,研究包括根据 QSAR 和 ICE 估计生成的物种敏感度分布的发展,对农药及其降解物的敏感性进行了比较。ZHANG 等^[7]建立了定量构效关系方程,发现硝基取代苯在不同 Zn 浓度下具有不同的联合作用。因此应用生物有效性的校正模型,结合物种敏感度分布法成为推导污染物基准的一条思路。MU 等^[33]鉴于全球气候变化,利用 QSAR-SSD 模型预测 31 种金属和准金属的毒性,研究了急性水质标准(water quality criteria, WQC)与沿海海洋环境条件之间的关系。

本研究基于课题组之前的不同类别水生生物的实验室实测和数据库搜集的数据^[11,18-19],进一步采用生物有效性校正模型结合物种敏感度分布法进行多元线性方程模拟,揭示了 pH 和硬度 2 个水环境因素对水生生物急性毒性的关系,进而进行水质基准的外推。本方法可以减小由于不同物种的毒性校正斜率不同而造成的误差,为重金属这类生物毒性受水环境要素影响较大的水质基准推导提供了新思路。

1 材料与方法

1.1 实验物种和毒性测试条件

根据本课题组先前的研究结果^[11,18-19],本研究主要选取大型蚤、霍甫水丝蚓、青虾、中华圆田螺、摇蚊幼虫、麦穗鱼、蝌蚪和泥鳅 8 种淡水水生生物作为受试物种。正式实验开展前,水生生物需要提前在实验室驯养至少 7 d,其余步骤遵循经济合作与发展组织(Organization for Economic Co-operation and Development, OECD)和美国材料实验协会(American Society for Testing and Materials, ASTM)的相关要求。实验中加入一定浓度的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (纯度大于 99.0%, Sigma-Aldrich),在实验中分别加入特定

浓度的 MgSO_4 (纯度大于 99.5%,中国天津京科精细化工研究所)和 CaCl_2 溶液(纯度大于 99%,中国国药集团)用来调整硬度,用 NaOH(纯度大于 98%,中国天津京科精细化工研究所)和 HCl 溶液(纯度大于 99%,中国国药集团)用以调节溶液的 pH(标准稀释水依据 OECD 和 ASTM 标准配制),来进行不同硬度和 pH 条件下的锌的短期急性毒性实验。实验期间光照黑暗时间比为 12 h : 12 h,水浴温度为 $(20.0 \pm 1.0)^\circ\text{C}$,每个浓度做 3 组平行测试,每组设置 10 个受试物种,其他实验步骤遵循 OECD、ASTM 进行。分别记录了 8 种淡水生物在不同硬度和 pH 条件下锌的急性毒性值(median lethal concentration, LC_{50})。

1.2 数据统计

1.2.1 模型的建立

对 8 种淡水水生生物, Zn^{2+} 的急性毒性值的对数值($\lg\text{ATV}$)和 pH 的对数值($\lg\text{pH}$)、硬度的对数值($\lg\text{HD}$)之间进行多元线性回归构建“原位”毒性预测模型;对回归方程进行显著性检验和拟合优度检验,相关的统计学指标包括多因子方差分析(Multi-ANOVA)、 F 统计量、 P 值(显著性水平取 0.05)、残差平方和(RSS),按照毒性数据的获取途径,要求 $R^2 \geq 0.6$ 。

1.2.2 物种敏感度分布法

选取 pH=6、6.5、7、7.5、8,硬度为 50、100、150、200 和 $250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 进行正交实验设计,基于所建立的 8 个物种毒性预测方程,分别计算金属离子在这些条件下的毒性。随后使用计算得到的各生物在 2 种不同水质参数下锌的毒性预测值构建相应的物种敏感度分布曲线。

对 SSD 方程进行回归显著性检验和拟合优度检验。建立金属理化参数/水化学参数与 SSD 方程拟合参数之间的定量关系,从而获得环境条件校正的 QSAR-SSD 模型。根据 SSD 方程,分析锌离子在不同 pH、硬度条件下的环境风险,并推导保护 95% 淡水水生生物免受危害的锌离子浓度(HC_5)和 95% 置信区间。

2 结果与讨论

2.1 毒性数据

基于课题组之前的毒理实验^[18-19],分别调控单一因素环境因素 pH 和硬度:pH 条件为 4、5、6 和 7;水体硬度分别为 0、50、250、400 和 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在调控 pH 时控制硬度为 $250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,在硬度梯度实验

时保证 pH 为 7,以保证单一变量。根据实验浓度和死亡率(LC₅₀)利用概率单位分析法(probit analysis)计算出受试生物的急性毒性值(LC₅₀/EC₅₀),具体毒性数据见表 1。

pH=7 时,氢离子对各种生物的死亡率影响较小。因此,本研究选择 pH=7 的 LC₅₀/EC₅₀ 值作为各物种的 pH 标准值。由表 1 的数据分析可知,在 pH 保持为 7 不变的情况下,随着水体硬度的增加,锌对各个受试物种的毒性逐渐增加;具体表现为低营养级物种对锌的毒性效应相较于高营养级更明显。在 pH 逐渐降低的过程中,pH 降低对低营养水平水生

生物的毒性作用不如对鱼、虾等高营养水平水生生物的毒性作用明显,原因可能是低营养水平的生物对酸性和碱性环境的适应能力更强。

2.2 生物毒性预测模型

基于对水生生物的这 8 种水生生物进行 pH、硬度与急性毒性值(ATV)对数的二元模拟,具体模拟结果见表 2。

拟合模型的斜率不同证明了物种之间由于 pH 和硬度的不同,对于锌毒性的敏感度有差异。同时由表 2 可以看出,各物种的二元拟合结果均较好。 R^2 值除了霍甫水丝蚓之外,其他的 7 种动物均在 0.80

表 1 不同硬度和 pH 条件下锌的急性毒性值 (LC₅₀/EC₅₀)

Table 1 Acute toxicity (LC₅₀/EC₅₀) of zinc at different hardness and pH

条件 Condition		LC ₅₀ /EC ₅₀ /(mg·L ⁻¹)							
pH	硬度 (/mg·L ⁻¹) Hardness (/mg·L ⁻¹)	大型蚤 <i>Daphnia magna</i>	霍甫水丝蚓 <i>Limnodrilus hoffmeisteri</i>	青虾 <i>Macrobrachium nipponense</i>	中华圆田螺 <i>Cipangopaludina chinensis</i>	摇蚊幼虫 Chironomid	麦穗鱼 <i>Pseudorasbora parva</i>	蝌蚪 <i>Rana limnocharis Boie</i>	泥鳅 <i>Misgurnus anguillicaudatus</i>
4	250	0.057	0.04	0	0.547	1.59	2.84	2.38	6.61
5	250	0.12	0.05	1.12	0.841	4.99	9.47	6.68	11.9
6	250	0.15	0.1	2.5	2.263	9.57	13.5	11.11	23.75
7	250	0.21	0.23	2.96	4.76	13.7	26.1	32.02	35.98
7	0	0.02	0.12	0.35	0.63	1.55	1.65	2.68	2.89
7	50	0.09	1.95	2.31	2.34	3.84	5.49	11.36	6.82
7	100	0.14	2.29	3.13	3.07	5.41	10.6	26.94	13.51
7	250	0.23	3.33	3.96	4.76	7.05	18.08	32.02	35.98
7	400	0.63	6.31	6.6	7.69	13.44	20.63	43.65	46.54
7	500	0.87	7.35	8.75	10.15	18.71	34.49	50.21	68.8

表 2 锌对 8 种水生生物的毒性二元预测方程

Table 2 Bivariate prediction equation for toxicity of zinc to 8 aquatic organisms

物种名 Aquatic organisms	二元拟合方程 Bivariate prediction equation	<i>n</i>	<i>R</i> ²	<i>F</i>	<i>P</i>	RSS
大型蚤 <i>Daphnia magna</i>	lgATV=3.106lgpH+0.9180lgHD-5.327	10	0.869 5	27.64	9.38×10 ⁻⁴	0.113 9
霍甫水丝蚓 <i>Limnodrilus hoffmeisteri</i>	lgATV=8.585gpH+0.3203lgHD-7.734	10	0.557 7	6.044	0.036 5	2.216
青虾 <i>Macrobrachium nipponense</i>	lgATV=4.182lgpH+0.5050lgHD-4.079	10	0.833 0	18.45	0.004 92	0.064 16
中华圆田螺 <i>Cipangopaludina chinensis</i>	lgATV=4.492lgpH+0.5911lgHD-4.489	10	0.946 2	71.32	6.57×10 ⁻⁵	0.056 61
摇蚊幼虫 Chironomid	lgATV=3.044gpH+0.6794lgHD-3.160	10	0.860 4	25.65	0.001 15	0.092 40
麦穗鱼 <i>Pseudorasbora parva</i>	lgATV=3.122lgpH+0.7397lgHD-3.111	10	0.909 3	41.11	3.15×10 ⁻⁴	0.063 39
泥鳅 <i>Misgurnus anguillicaudatus</i>	lgATV=4.797lgpH+0.5573lgHD-3.880	10	0.959 2	95.09	2.86×10 ⁻⁵	0.047 06
蝌蚪 <i>Rana limnocharis Boie</i>	lgATV=2.940lgpH+0.9840lgHD-3.313	10	0.990 1	402.4	4.06×10 ⁻⁷	0.008 03

注: R^2 是相关系数,代表模型拟合度,越接近 1 说明拟合越精准;残差平方和越接近 0,说明模型精确度越高,随机误差越低; F 值用于模型整体的统计显著性,对应的 P 值越小,比如在 0.05 以下,则说明模型整体上具备统计显著性;残差平方和(RSS)统计学上把数据点与它在回归直线上相应位置的差异称为残差,把每个残差平方之后加起来称为残差平方和(相当于实际值与预测值之间差的平方之和),残差平方和越小,说明拟合程度越好。

以上,都有较强的二元线性关系。8 种物种的 P 值均小于 0.05,说明数据之间也都具有显著性相关,拟合模型可靠。

先前课题组已经做过类似毒理实验,并进行了一元线性拟合,得出与一元线性拟合^[11-12,17]的对比可以发现,各物种单因素一元线性拟合具有较强的线性关系,因此推测使用相同的数据进行二元线性拟合后,拟合结果也会具有较强的线性关系。将一元拟合与二元拟合的结果进行对比,具体结果见表 3。通过一元和二元拟合优度进行对比发现,蝌蚪的双因素拟合 R^2 结果相比于单因素硬度和 pH 更优;中华圆田螺、麦穗鱼和泥鳅的双因素拟合结果与单因素拟合效果差距不大;而大型蚤和霍甫水丝蚓的双因素拟合效果不如单因素拟合的效果,可能是因为这 2 种物种均处于较低营养级,对锌毒性的敏感性变化程度较大。由此可见大多数选择的实验物种可以进行 pH 和硬度的双因素的拟合,部分水生生物物种的双因素拟合效果比单因素拟合效果更好,证明在进行锌的水质基准研究时可以考虑双因素甚至多因素的线性拟合。

2.3 物种敏感度分布(SSD)拟合和水质基准值推导

选取 pH(6、6.5、7.0、7.5、8.0)和硬度(50、100、150、200、250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)各 5 个梯度,生成 5×5 的测试条件,对于每个条件分别代入以上 8 个毒性预测方程,计算 8 个物种的急性毒性值(ATV),生成测试集。计算结果如表 4 所示。

将各 pH、硬度下计算出来的 $\lg\text{ATV}$ 值按大小顺序排序后,利用软件采用正态、对数正态、逻辑斯蒂方程拟合,根据软件得出逻辑斯蒂方程拟合效果最好,从而计算出 25 条 SSD 曲线(图 1)对应的 HC_5 的值,已知 R^2 代表模型拟合度,越接近 1 说明拟合

越精确,而残差平方和越接近 0 说明模型精确度越高、随机误差越低。计算结果表明,当 HC_5 的值为 $0.60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, R^2 最接近 1,结果为 0.9616,而此时残差平方和最小,为 0.0499,此时的测试条件为 pH 等于 7.5、硬度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

即对 25 种 pH、硬度与 HC_5 进行多元线性回归分析,选取拟合度最好的 HC_5 的预测模型:

$$\text{HC}_5=(6.0641\pm0.6717)\lg\text{pH}+(0.5326\pm0.1202)\lg\text{HD}+(-5.6817\pm0.6212)$$

$$n=25, R^2=0.8214, F=50.58, P=5.906\times10^{-9}$$

急性基准值 $\text{CMC}=1/2\text{HC}_5$ (pH 为 6.0~8.0,硬度为 0~250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),故得到基准建议值为 $300\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

在基准值结果上,由于锌对鱼类等水生生物的高毒性,许多国家对于锌的基准值设置都较为严格。例如美国环境保护局(US EPA)规定保护水生生物的锌慢性基准值为 $120\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[22];加拿大锌的长期基准值为 $30\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[21];澳大利亚的锌的长期基准为 $8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[34]。吴丰昌等^[1]研究了我国保护水生生物的锌基准,推导出我国保护水生生物水质长期基准值为 $34.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。美国在推导确定基准值时选用了硬度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,加拿大选用硬度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 7.5,溶解性有机质 DOC 为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,基于以上本文选用硬度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 7.5,利用基准校正方程可知,得到的 HC_5 值为 $600\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,CMC 为 $300\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,与美国、澳大利亚和加拿大相比本研究得出的基准值略大,可能是由于推导方式和收集的淡水生物的毒性数据差异造成的。另外,本文的实验物种为 8 种,可能对锌真正的敏感物种并未包含在实验中,否则将会使 HC_5 值大大降低,这也是导致基准值差异的不确定性之一。

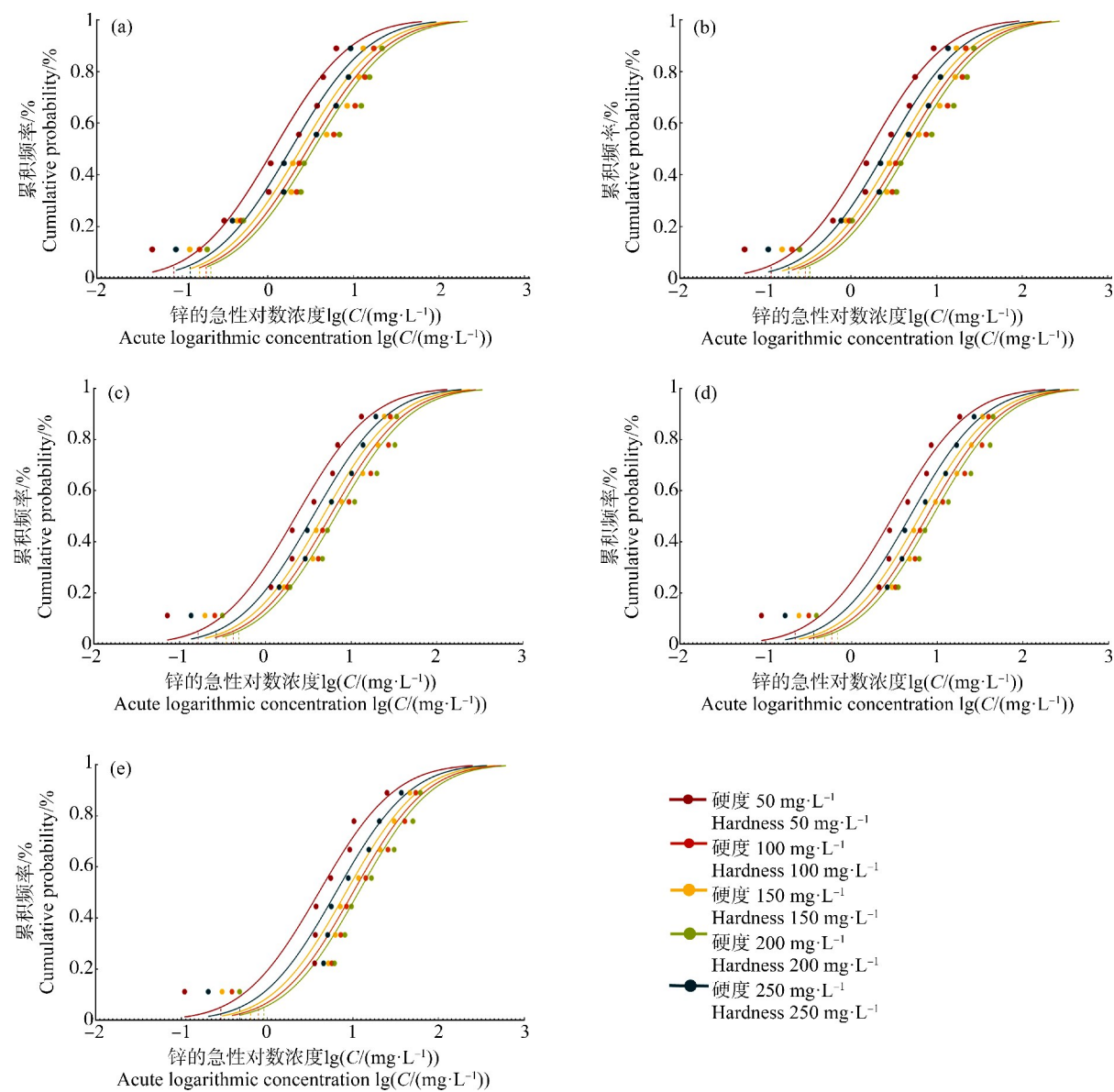
表 3 一元和二元线性方程拟合优度比较
Table 3 Comparison of goodness of fit between unary linear and binary linear equations

物种名 Aquatic organisms	单因素 pH 拟合后的 R^2 R^2 after pH fitting	单因素硬度拟合后的 R^2 R^2 after hardness fitting	双因素 pH 和硬度拟合后的 R^2 R^2 after pH and hardness fitting
大型蚤 <i>Daphnia magna</i>	0.959 5	0.923 0	0.869 5
霍甫水丝蚓 <i>Limnodrilus hoffmeisteri</i>	0.904 5	0.910 9	0.557 7
青虾 <i>Macrobrachium nipponense</i>	0.888 4	0.917 4	0.833 0
中华圆田螺 <i>Cipangopaludina chinensis</i>	0.956 8	0.961 9	0.946 2
摇蚊幼虫 <i>Chironomid</i>	0.974 4	0.960 5	0.860 4
麦穗鱼 <i>Pseudorasbora parva</i>	0.942 6	0.959 1	0.909 3
泥鳅 <i>Misgurnus anguillicaudatus</i>	0.994 6	0.993 4	0.959 2
蝌蚪 <i>Rana limnocharis</i> Boie	0.977 3	0.912 2	0.990 1

表 4 测试 pH 和硬度下急性毒性值 (ATV) 的计算结果
Table 4 Logarithmic calculation of acute toxicity (ATV) under test pH and hardness

(mg·L⁻¹)

物种名 Aquatic organisms	硬度/(mg·L ⁻¹) Hardness/(mg·L ⁻¹)	pH=6.0	pH=6.5	pH=7.0	pH=7.5	pH=8.0
大型蚤 <i>Daphnia magna</i>	50	0.044 6	0.057 2	0.072 0	0.089 2	0.109 1
	100	0.084 3	0.108 1	0.136 1	0.168 6	0.206 1
	150	0.122 3	0.156 9	0.197 5	0.244 7	0.299 0
	200	0.159 3	0.204 3	0.257 2	0.318 6	0.389 4
	250	0.195 5	0.250 7	0.315 6	0.391 1	0.477 9
霍甫水丝蚓 <i>Limnodrilus hoffmeisteri</i>	50	0.309 5	0.615 2	1.162 4	2.101 7	3.657 7
	100	0.386 4	0.768 2	1.451 3	2.624 2	4.567 0
	150	0.440 0	0.874 7	1.652 6	2.988 2	5.200 3
	200	0.482 4	0.959 1	1.812 1	3.276 6	5.702 3
	250	0.518 2	1.030 2	1.946 4	3.519 3	6.124 7
青虾 <i>Macrobrachium nipponense</i>	50	1.079 7	1.508 9	2.057 1	2.745 2	3.595 8
	100	1.532 2	2.141 3	2.919 3	3.895 8	5.102 8
	150	1.880 3	2.627 9	3.582 7	4.781 0	6.262 4
	200	2.174 3	3.038 8	4.142 9	5.528 6	7.241 6
	250	2.4337	3.401 3	4.637 1	6.188 8	8.105 4
中华圆田螺 <i>Cipangopaludina chinensis</i>	50	1.025 2	1.468 8	2.048 9	2.793 3	3.732 8
	100	1.544 3	2.212 5	3.086 5	4.207 9	5.623 0
	150	1.962 6	2.811 7	3.922 4	5.347 5	7.145 9
	200	2.326 3	3.332 9	4.649 5	6.338 7	8.470 5
	250	2.654 3	3.802 9	5.305 0	7.233 4	9.664 8
摇蚊幼虫 Chironomid	50	2.306 6	2.943 0	3.687 7	4.549 5	5.537 1
	100	3.694 0	4.713 1	5.905 8	7.286 0	8.867 6
	150	4.865 5	6.207 9	7.778 8	9.596 7	11.680 0
	200	5.915 8	7.547 9	9.458 0	11.668 3	14.201 2
	250	6.884 2	8.783 5	11.006 2	13.578 3	16.525 9
麦穗鱼 <i>Pseudorasbora parva</i>	50	3.759 4	4.826 6	6.083 1	7.545 2	9.229 4
	100	6.277 5	8.059 6	10.157 7	12.599 2	15.411 6
	150	8.473 1	10.878 5	13.710 4	17.005 8	20.801 8
	200	10.482 4	13.458 2	16.961 6	21.038 4	25.734 7
	250	12.363 6	15.873 5	20.005 6	24.814 0	30.353 1
泥鳅 <i>Misgurnus anguillicaudatus</i>	50	6.304 2	9.255 1	13.206 0	18.386 7	25.058 7
	100	9.276 7	13.619 0	19.432 8	27.056 3	36.874 2
	150	11.628 6	17.071 9	24.359 6	33.916 0	46.223 0
	200	13.650 7	20.040 5	28.595 6	39.813 7	54.260 9
	250	15.459 4	22.694 3	32.382 3	45.085 9	61.446 1
蝌蚪 <i>Rana limnocharis</i> Boie	50	4.431 5	5.607 3	6.972 3	8.540 2	10.324 5
	100	8.765 3	11.090 9	13.790 8	16.892 0	20.421 4
	150	13.062 9	16.528 7	20.552 4	25.174 1	30.434 0
	200	17.337 2	21.937 1	27.277 3	33.411 3	40.392 3
	250	21.594 2	27.323 6	33.975 1	41.615 3	50.310 4



注:(a)为 pH=6.0 时不同硬度下的锌的物种敏感度分布图,(b)为 pH=6.5 时不同硬度下的锌的物种敏感度分布图,(c)为 pH=7.0 时不同硬度下的锌的物种敏感度分布图,(d)为 pH=7.5 时不同硬度下的锌的物种敏感度分布图,(e)为 pH=8.0 时不同硬度下的锌的物种敏感度分布图。

图 1 不同硬度和 pH 值下锌的物种敏感度分布比较

Fig. 1 Comparisons of species sensitivity distributions for zinc under different hardness and pH values

在推导方法上,发达国家例如美国和加拿大的线性方程推导是采用所有物种的平均斜率进行毒性校正,再推导出某一特定水环境条件下的水环境基准值,认为所有水生生物物种都满足同一个校正斜率,从而推导出含有参数的一元或多元线性方程,加拿大在推导锌急性水质标准的情况下,由于协方差分析不满足斜率相等的情况,因此表示不出 pH 与基准值之间的对数关系。

美国关于锌基准的推导方法是首先选取几种有不同硬度下对应不同急性毒性值的物种,对硬度和

急性毒性值的对数进行一元线性拟合,然后对这几种种的拟合方程的斜率取平均值,用平均值来校正所有生物的硬度-毒性值(例如硬度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时各物种的毒性值),接着用毒性百分数法或者物种敏感度法算出该硬度下(例如硬度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)保护 95% 淡水水生生物免受危害的锌离子浓度 HC_5 ,最后使用所有物种的斜率平均值来推导出所有硬度条件下($0 \sim 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的预测模型。而本方法也是首先选取几种有不同硬度下对应不同急性毒性值的物种,对硬度和急性毒性值的对数进行一元线性

拟合,然后选取一系列的水质参数(例如 $\text{pH}=6、6.5、7、7.5、8$,硬度为 $50、100、150、200$ 和 $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)代入方程进行正交设计,先算出各正交水质条件下的 HC_5 ,再进行对 pH 、硬度和 HC_5 进行二元线性拟合,最终得到预测模型。2种方法计算过程各有不同,也各有优劣。首先美国的方法必须要对所有物种满足同一个校正斜率进行协方差证明,如果不能证明所有物种平行,则无法使用该平均斜率来推导出1个有参数的 HC_5 函数,例如研究 pH 值对水环境因素的影响时,证明了自变量与协变量的交互项具有统计学意义,那么就说明各组间回归斜率不同。其次,不同 pH 值下各物种的校正斜率为 $2.2458 \sim 4.4337$,不同硬度下各物种的校正斜率为 $0.5478 \sim 0.9593$,使用平均值对所有物种校正,误差也相对较大;而本文研究方法是选取不同硬度和不同 pH 值对每个物种根据各自的二元拟合方程单独计算,准确度相对较高。最后,本方法也有一定的缺点。本方法所采用的物种毒性数据要有3组以上的不同梯度水质条件下的毒性值,才能推导出每个物种的线性拟合方程;而美国方法可以用平均斜率来校正所有物种,即使该物种只有一个水质条件下一个毒性数据,也可以进行校正,可供选择使用的数据相对较多。

生物配体模型(biotic ligand model, BLM)同样也是一种将这些理化参数通过数据计算和模拟的方式定量地评价金属的生物毒性的外推模型。生物配体模型是在自由金属离子活性模型的基础上发展而来的,具体指的是外界环境中的自由金属离子在生物体内作用于生物位点,结合生成金属-配体(M-BL),当 M-BL 积累到一定阈值,金属就会产生一定生物毒性,是预测水环境中金属生物毒性的重要方法之一^[35]。在 BLM 框架中,模型用函数关系描述金属离子与生物配体之间的相互关系,形成一种能够量化评价金属-生物毒性的框架模型^[36]。在该模型下,解释了金属的生物毒性取决于金属离子活度的原因,而水的硬度不同将影响自由金属离子活度、 pH 也将通过影响金属配体价态从而影响金属生物毒性。与 BLM 模型相比,本文基于生物有效性校正模型建立的多元线性回归预测模型操作相对简单,BLM 模型的拟合情况与金属存在形态^[33]有较大的关系,而本文基于多元线性回归预测模型的 pH 和硬度作为双变量将金属离子的存在状态作为变量之变量,对于实验操作较为简单,无需考虑和验证金属在水体中的存在状态。

3 结束语

本研究通过实验室实测数据和多元线性回归模型,系统探究了水环境因素(如 pH 和硬度)对 Zn 水生生物毒性的影响,并构建了基于多要素的毒性预测模型。研究表明,锌的毒性随水体硬度的增加而降低,而在 pH 超过一定范围后毒性显著增加。与其他国家或组织仅基于硬度校正或无校正的基准相比,本研究综合考虑了硬度和 pH 的双重影响,提供了更为完善和准确的基准推导方法。研究结果为未来进一步研究其他重金属或其他污染物的水质基准提供了新的思路和方法。基于本研究,未来仍需进一步扩大物种覆盖范围和物种毒性数据,以更加准确地验证模型的普适性和准确性。

通信作者简介:冯承莲(1981—),女,博士,研究员,主要研究方向为水生态毒理、水质基准和风险评估。

4 参考文献

- [1] 吴丰昌,冯承莲,曹宇静,等. 锌对淡水生物的毒性特征与水质基准的研究[J]. 生态毒理学报, 2011, 6(4): 367-382.
WU F C, FENG C L, CAO Y J, et al. Toxicity characteristic of zinc to freshwater biota and its water quality criteria[J]. Asian journal of ecotoxicology, 2011, 6(4): 367-382.
- [2] 洪亚军,冯承莲,徐祖信,等. 重金属对水生生物的毒性效应机制研究进展[J]. 环境工程, 2019, 37(11): 1-9.
HONG Y J, FENG C L, XU Z X, et al. Advances on ecotoxicity effects of heavy metals to aquatic organisms and the mechanisms[J]. Environmental engineering, 2019, 37(11): 1-9.
- [3] 吴迪,杨秀珍,李存雄,等. 贵州典型铅锌矿区水稻土壤和水中重金属含量及健康风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(10): 1992-1998.
WU D, YANG X Z, LI C X, et al. Concentrations and health risk assessments of heavy metals in soil and rice in zinc-lead mining area in Guizhou Province, China [J]. Journal of agro-environment science, 2013, 32(10): 1992-1998.
- [4] CHU Z H, GU W W, LI Y. Adsorption mechanism of heavy metals in heavy metal/pesticide coexisting sediment systems through fractional factorial design assisted by 2D-QSAR models[J]. Polish journal of environmental studies, 2018, 27(6): 2451-2461.
- [5] RAIMONDO S, BARRON M G. Application of interspe-

- cies correlation estimation (ICE) models and QSAR in estimating species sensitivity to pesticides [J]. SAR and QSAR in environmental research, 2020, 31(1): 1-18.
- [6] STAUBER J L, GADD J, PRICE G A V, et al. Applicability of chronic multiple linear regression models for predicting zinc toxicity in Australian and New Zealand freshwaters[J]. Environmental toxicology and chemistry, 2023, 42(12): 2614-2629.
- [7] ZHANG S N, SU L M, ZHANG X J, et al. Combined toxicity of nitro-substituted benzenes and zinc to *Photobacterium phosphoreum*: Evaluation and QSAR analysis [J]. International journal of environmental research and public health, 2019, 16(6): 1041.
- [8] 国家环境保护总局. 地表水环境质量标准: GB 3838—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 35-37.
- [9] 国家卫生健康委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022: 16.
- [10] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 地下水质量标准: GB/T 14848—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 20.
- [11] LI X F, WANG P F, FENG C L, et al. Acute toxicity and hazardous concentrations of zinc to native freshwater organisms under different pH values in China[J]. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 2019, 103(1): 120-126.
- [12] 郭渊, 杨明儒, 何佳, 等. 水体硬度对锌的水质基准及生态风险评估的影响[J]. 环境科学研究, 2021, 34(10): 2497-2508.
- GUO Y, YANG M R, HE J, et al. Effect of hardness on water quality criteria and ecological risk assessment of zinc[J]. Research of environmental sciences, 2021, 34(10): 2497-2508.
- [13] 张佳圆, 吴文涛, 魏勇, 等. 不同 pH 淋滤条件下飞灰中铬、锌、镍、铅的环境效应[J]. 地球环境学报, 2019, 10(3): 299-306.
- ZHANG J Y, WU W T, WEI Y, et al. Environmental effects of chromium, zinc, nickel and lead in fly ash under different pH leaching conditions[J]. Journal of earth environment, 2019, 10(3): 299-306.
- [14] 骆辉, 黄新. pH 值对雨洪沉积物中重金属锌、铅释放行为的影响[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(4): 217-219.
- LUO H, HUANG X. Effect of pH value on the release behavior of heavy metals zinc and lead in rain and flood sediments[J]. Jiangsu agricultural sciences, 2018, 46(4): 217-219.
- [15] PRICE G A V, STAUBER J L, HOLLAND A, et al. The influence of pH on zinc lability and toxicity to a tropical freshwater microalga [J]. Environmental toxicology and chemistry, 2021, 40(10): 2836-2845.
- [16] PRICE G A V, STAUBER J L, JOLLEY D F, et al. Development and validation of multiple linear regression models for predicting chronic zinc toxicity to freshwater microalgae[J]. Environmental toxicology and chemistry, 2023, 42(12): 2630-2641.
- [17] PRICE G A V, STAUBER J L, JOLLEY D F, et al. Natural organic matter source, concentration, and pH influences the toxicity of zinc to a freshwater microalga [J]. Environmental pollution, 2023, 318: 120797.
- [18] 闫振飞, 李小峰, 刘大庆, 等. 不同水体硬度条件下锌对本土水生生物急性毒性的影响[J]. 环境工程, 2019, 37(11): 19-24.
- YAN Z F, LI X F, LIU D Q, et al. Acute toxicity of zinc to native freshwater organisms under different water hardness[J]. Environmental engineering, 2019, 37(11): 19-24.
- [19] 刘大庆, 李小峰, 付卫强, 等. 我国淡水中锌的水生生物水质基准和生态风险[J]. 环境工程, 2017, 35(9): 18-23.
- LIU D Q, LI X F, FU W Q, et al. Water quality criteria of zinc for the protection of freshwater organisms and its ecological risk in China [J]. Environmental engineering, 2017, 35(9): 18-23.
- [20] MORLEY N J, CRANE M, LEWIS J W. Toxicity of cadmium and zinc to *Diplostomum spathaceum* (Trematoda: Diplostomidae) cercarial survival[J]. International journal for parasitology, 2001, 31(11): 1211-1217.
- [21] GAUDET C, LINGARD S, CURETON P, et al. Canadian environmental quality guidelines for mercury [J]. Water, air, and soil pollution, 1995, 80(1): 1149-1159.
- [22] United States Environmental Protection Agency (US EPA). National recommended water quality criteria [R]. Washington DC: Office of Water, Office of Science and Technology, 2006: 35-37.
- [23] Pérez-Burillo J, Trobajo R, Vasselon V, et al. Evaluation and sensitivity analysis of diatom DNA metabarcoding for WFD bioassessment of Mediterranean rivers[J]. Science of the total environment, 2020, 727: 138647.
- [24] 代允超, 吕亚敏, 吕家珑. 土壤性质对小白菜吸收铬 (Cr) 的影响及预测模型研究[J]. 农业机械学报, 2018, 49(1): 244-250.
- DAI Y C, LYU Y M, LYU J L. Influence of soil properties on chromium uptake of *Brassia chinensis* and its prediction models[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(1): 244-250.
- [25] WALKER J, ENACHE M, DEARDEN J. Quantitative

- cationic activity relationships for predicting toxicity of metal ions from physicochemical properties and natural occurrence levels [J]. *QSAR & combinatorial science*, 2007, 26(4): 522-527.
- [26] 王飞飞, 朱岩, 张亚辉, 等. 基于生物有效性的重金属单一及联合毒性研究进展[J]. *环境工程*, 2016, 34(12): 43-47.
- WANG F F, ZHU Y, ZHANG Y H, et al. Advances in single and combined toxicity of heavy metals based on bioavailability [J]. *Environmental engineering*, 2016, 34 (12): 43-47.
- [27] 曾庆楠, 安毅, 秦莉, 等. 物种敏感性分布法在建立土壤生态阈值方面的研究进展[J]. *安全与环境学报*, 2018, 18(3): 1220-1224.
- ZENG Q N, AN Y, QIN L, et al. Advances on species sensitivity distribution in deriving soil ecological thresholds[J]. *Journal of safety and environment*, 2018, 18(3): 1220-1224.
- [28] HE J, TANG Z, ZHAO Y H, et al. The combined QSAR-ICE models: practical application in ecological risk assessment and water quality criteria[J]. *Environmental science & technology*, 2017, 51(16): 8877-8878.
- [29] HONG Y J, FENG C L, JIN X W, et al. A QSAR-ICE-SSD model prediction of the PNECs for alkylphenol substances and application in ecological risk assessment for rivers of a megacity[J]. *Environment international*, 2022, 167: 107367.
- [30] MU Y S, WANG Z, WU F C, et al. Model for predicting toxicities of metals and metalloids in coastal marine environments worldwide[J]. *Environmental science & technology*, 2018, 52(7): 4199-4206.
- [31] WU F C, FENG C L, ZHANG R Q, et al. Derivation of water quality criteria for representative water-body pollutants in China[J]. *Science China earth sciences*, 2012, 55 (6): 900-906.
- [32] WU F C, MU Y S, CHANG H, et al. Predicting water quality criteria for protecting aquatic life from physicochemical properties of metals or metalloids[J]. *Environmental science & technology*, 2013, 47(1): 446-453.
- [33] MU Y S, WANG Z, WU F C, et al. Model for predicting toxicities of metals and metalloids in coastal marine environments worldwide[J]. *Environmental science & technology*, 2018, 52(7): 4199-4206.
- [34] Australian and New Zealand Environment and Conservation Council and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand. Australia and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality[R]. Canberra: ANZECC and ARMCANZ, 2000: 1351-1367.
- [35] 王学东, 马义兵, 华璐, 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.
- WANG X D, MA Y B, HUA L, et al. Advances in biotic-ligand model to predict the bioavailability of metals in environments[J]. *Asian journal of ecotoxicology*, 2006, 1(3): 193-202.
- [36] 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.
- CHEN Z Z, ZHU L, LI Y, et al. Study on the applicability of the biotic ligand model[J]. *Environmental protection science*, 2007, 33(6): 81-84. ◆