

胡敏酸对铜的鱼鳃生物有效性影响的计算机模拟

闻怡,陶澍*,龙爱民,刘长发(北京大学城市与环境学系,北京 100871, e-mail:taos@urban.pku.edu.cn)

摘要:以彩虹方头鱼为模拟对象,用鱼鳃微环境测定装置和化学平衡计算方法(MINTEQA2),计算了含和不含胡敏酸的人工河水及暴露于其中的鱼鳃微环境中,不同 pH 条件下,铜的形态分布。研究了胡敏酸对鱼鳃内外的铜的形态分布及其生物有效性的影响,并讨论了 pH 对此的影响。计算结果表明,当胡敏酸存在时,胡敏酸络合态铜成为鱼鳃内外铜形态分布体系中的优势态,并引起铜生物有效性的降低。鱼鳃粘液和胡敏酸的共同作用使鱼鳃微环境中的生物有效铜含量低于外部水相。pH 对铜形态分布及生物有效性的影响主要发生在碱性环境下。

关键词:铜;鱼;生物有效性;形态;化学平衡计算

中图分类号:X174 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2001)02-05-0036

Computer Simulation of HA Influence on Copper Bioavailability to the Fish Gills

Wen Yi, Tao Shu*, Long Aimin, Liu Changfa (Department of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871)

Abstract: Copper speciation in the gill microenvironment of neon terris (*Parachei rodon innesi*) and the influence of humic acid and pH on copper bioavailability were investigated using exposure experiment and chemical equilibrium calculation. It was found that the copper speciation was changed because of the influence of the humic acid. With the existence of humic acid, the dominant species of copper in the bulk solution was humic acid complexed copper. However, humic acid complexed copper along with mucus complexed copper dominated the fish gill microenvironment. Consequently, the bioavailable copper species both in the bulk solution and in the fish gill microenvironment were significantly reduced by humic acid. The result of the modeling also indicated that the influence of pH was more significant under alkaline condition.

Key words: fish; gills; copper; speciation; bioavailability; equilibrium modeling

水环境中重金属的存在形态是影响其生物有效性关键因素,而形态分布则与许多环境条件有关^[1]。胡敏酸是天然水体中的重要有机络合剂,其存在无疑会对重金属的形态及其生物有效性产生重大影响。鳃部是鱼类吸收重金属的主要部位^[2]。大量关于鱼体通过鳃部对金属的吸收研究认为,能被鱼鳃吸收的游离态金属包括简单离子、水合离子以及羟基络合物。最近有关研究揭示吸附在颗粒物上的或与胡敏酸络合的金属亦可能被鱼鳃吸收^[3]。这样的吸收往往与鱼鳃微环境的特殊条件以及在特定的微环境条件下金属形态的转换有关^[4]。有关鱼鳃微

环境研究的结果表明,外部水相 pH 高于低于鱼鳃微环境平衡 pH 时,鱼鳃中发生的特定生理活动,使鳃部微环境 pH 偏低或偏高,从而在一定程度上缓解外环境 pH 变化的冲击^[5]。同时改变金属的形态分布。化学平衡计算是研究重金属在水环境中行为和有效性的重要工具。Chakoumakos 等使用 COMICS 程序计算了 7 种形态铜的分布及其对鳞鱼的 96h 半致死浓度^[6]。李杭等对比了化学平衡计算结果和暴露

基金项目:国家杰出青年基金资助项目(49525102)

作者简介:闻怡(1977~),2000 年本科毕业生。

收稿日期:2000-06-06

* 通讯联系人

实验中金属在鱼鳃中的富集趋势并发现游离离子和羟基络合物是金属中主要的有效形态^[7].

本研究采用化学平衡计算方法,以胡敏酸为例,模拟计算了胡敏酸存在时不同 pH 条件下铜在彩虹方头鱼鱼鳃微环境中的形态分布.在此基础上探讨胡敏酸对铜形态分布及其生物有效性的影响.

1 研究方法

模拟鱼种选彩虹方头鱼 (*Paracheirodon innesi*).对该鱼鱼鳃微环境的前期研究提供了包括鱼鳃微环境的 pH、碱度和粘液含量等定量资料^[8].模拟水样常量离子浓度为:Ca²⁺ 0.71、Mg²⁺ 0.324、Na⁺ 0.144、Cl⁻ 1.733、K⁺ 0.009、SO₄²⁻ 0.324 mmol/L.模拟 pH 范围为 6~9,胡敏酸含量取 0~6 mg/L.水温 25℃.水相总铜含量取 1 μmol/L.在该浓度条件和 pH 条件内,不可能生成任何形式的铜化合物沉淀.

本研究根据有关研究结果确定化学平衡计算所需要的有关参数.其中 pH(鱼鳃内、外)、碱度(鱼鳃内、外)和粘液含量(鱼鳃内)列于表 1.

表 1 模拟计算中 pH、碱度和粘液含量

Table 1 Simulative calculated pH,alkalinity and gill mucus content				
水相 pH	鱼鳃 pH	水相碱度(以 CaCO ₃ 计) / mg·L ⁻¹	鱼鳃碱度 / mg·L ⁻¹	鱼鳃粘液 含量/ mg·L ⁻¹
6.00	6.24	13.00	12.00	8.28
6.50	6.67	14.52	14.49	8.10
7.00	7.04	25.02	26.78	7.94
7.50	7.37	49.08	43.10	7.80
8.00	7.71	66.98	57.90	7.66
8.50	8.10	75.27	69.36	7.50
9.00	8.56	76.45	75.73	7.31

与本研究有关的绝大多数热力学参数利用 MINTEQA2 所附数据库中的数据^[8].鱼鳃粘液和水生天然有机物的数据则另行补充.其中水中胡敏酸的解离常数、络合当量和平均含碳量分别取 pK_a = 4.24、6.1 μmol/mg 和 53 %^[9].胡敏酸与铜、钙、镁的络合稳定常数分别取:9.6、3.56 和 3.26^[10].粘液与铜的络合平衡常数和络合当量(Cu/C)取 log k = 7.23,和 6.2 μmol/mg.

化学平衡计算用 MINTEQA2 实现^[9].利用 PRODEFA2 修正软件所附热力学数据库.化学平衡计算以上述常量离子成分(人工河水, 25℃)为基础模拟条件.以 0.5 个 pH 单位为步长,模拟了 pH 6~9,胡敏酸浓度 0~6 mg/L 范围内,含 1.0 μmol/L 总铜的人工河水以及暴露于其中的鲤鱼鳃部微环境中铜的形态分布.

2 结果与讨论

2.1 无胡敏酸条件下水相及鱼鳃微环境中的铜形态分布

无胡敏酸存在时 pH6~9 范围内人工河水中铜的形态分布(总铜浓度为 1.0 μmol/L)计算结果用图 1 表示.图 1 中除计优势态(Cu²⁺、Cu(OH)₂、CuOH⁺、CuHCO₃⁺和 CuCO₃)分布外,还给出了包括 Cu²⁺、CuOH⁺和 Cu(OH)₂在内的有效态铜总量.

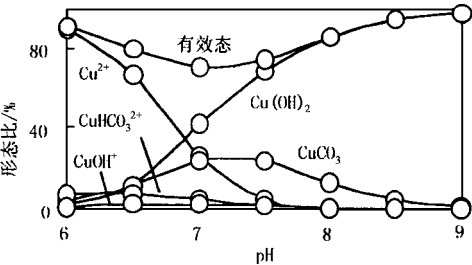


图 1 无胡敏酸条件下水相铜形态随 pH 变化趋势
Fig.1 Copper speciation in the bulk solution (without humic acid) as a function of pH

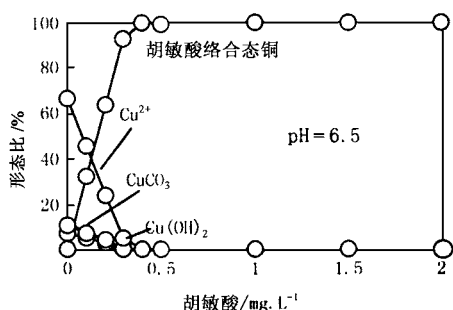
人工河水中铜形态随 pH 值发生变化.pH 为 6 时 Cu²⁺ 为优势形态.当 pH 增至 7 附近时,Cu²⁺、Cu(OH)₂ 和 CuCO₃ 3 者所占比例相当.pH 继续增加,Cu(OH)₂ 逐渐成为优势形态.CuHCO₃⁺、CuOH⁺ 等所占比例均很低,其它各种形态更可忽略不计(小于 2.7 %).有效态铜总量中性条件下最低(70.8 %),随 pH 增高或降低而增加至接近 100 %.

用同样方式计算了 pH6.3~8.38 范围内(对应与人工河水 pH6~9,表 1)鳃部微环境条件下铜的形态分布.粘液含量根据 pH 和总铜浓度求得(表 1).采用 MINTEQA2 计算的结果如图 2 所示.

如图 2 所示,由于鱼鳃粘液的存在,鳃部微环境中铜形态分布随 pH 变化趋势发生了显著变化.在酸性至中性条件下,鱼鳃粘液络合态铜成为绝对优势态.碱性条件下,无机态铜含量有所上升,主要优势态为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$,并随 pH 增加逐渐代替粘液络合态铜成为第一优势态.虽然与外部水相相比,鱼鳃微环境 pH 偏中性,但其对形态分布的影响显然被鱼鳃粘液的存在所掩盖.

2.2 胡敏酸对水体中铜形态分布的影响

为模拟胡敏酸对铜形态分布的影响,在平衡计算中加入胡敏酸($0 \sim 6 \text{ mg/L}$),计算结果以 pH 6.5 和 8.5 (分别代表酸性和碱性条件)为



例给出(图 3).

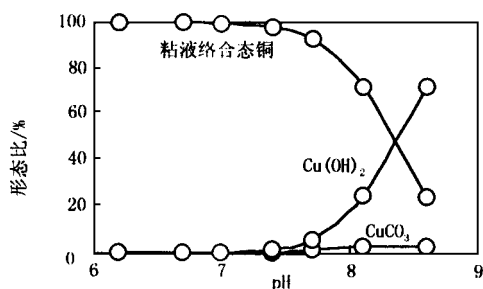


图 2 无胡敏酸水相鱼鳃微环境中铜的形态分布

Fig.2 Copper speciation in the fish gill micro-environment (without humic acid) as a function of pH

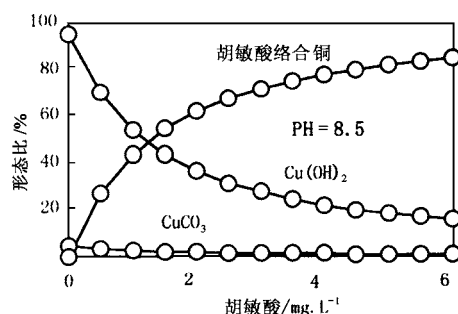


图 3 外部水相中铜形态分布随胡敏酸浓度的变化趋势

Fig.3 Copper speciation in the bulk solution at various concentrations of humic acid

由图 3 可见,在酸性和中性条件下,有较高浓度胡敏酸时,铜主要以胡敏酸络合态和 Cu^{2+} 形式存在,但 Cu^{2+} 的比例较在不含胡敏酸的水相中大为减少.当 pH 为 6.5、胡敏酸浓度为 0.5 mg/L 时,胡敏酸络合态铜所占比例已达 99.9%. 仅当 pH 升至 8.0 以上时,羟基才表现出明显的竞争能力.此时铜的优势态除胡敏酸络合物外,还包括羟基络合物及少量 CuCO_3 . 与不含胡敏酸的水相比, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 CuCO_3 等无机态铜的比例也有下降.图 3(右)即为 pH 8.5 时的铜形态分布.

2.3 胡敏酸对鱼鳃微环境中铜形态分布的影响

在鱼鳃微环境中,胡敏酸与铜的络合作用不仅受 pH 条件,还与鱼鳃粘液的存在有关.用与上节同样的方式计算了 pH 6.24 到 8.56 范围内(对应于外环境 pH 6.0 至 9.0)鳃部微环

境条件下铜的形态分布.结果仍以 pH = 6.7 和 pH = 8.1 (对应于外部水相 pH = 6.5 和 pH = 8.5)为例,在图 4 中给出.

如图 4 所示,鳃部微环境中鱼鳃粘液是胡敏酸对铜络合的主要竞争者.粘液络合态铜和胡敏酸络合态铜是最重要的形态,其比例取决于粘液和胡敏酸的相对浓度,并互为消长.在酸性条件下(图 4 左),其它形态可完全忽略($< 1.2\%$);在碱性条件下, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 占一定比例,其他无机态铜则可忽略不计.

为与不含胡敏酸的水相比,计算了胡敏酸浓度为 0.5 mg/L 的水相中鱼鳃内各形态铜含量和不含胡敏酸水相鱼鳃中相应形态铜含量之差(图 5).结果表明,鱼鳃内铜形态分布在含有和不含胡敏酸的水相中的主要差别为胡敏酸络合态铜的大量出现和粘液络合铜含量的大幅下降以及在碱性条件下 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 含量的下降.

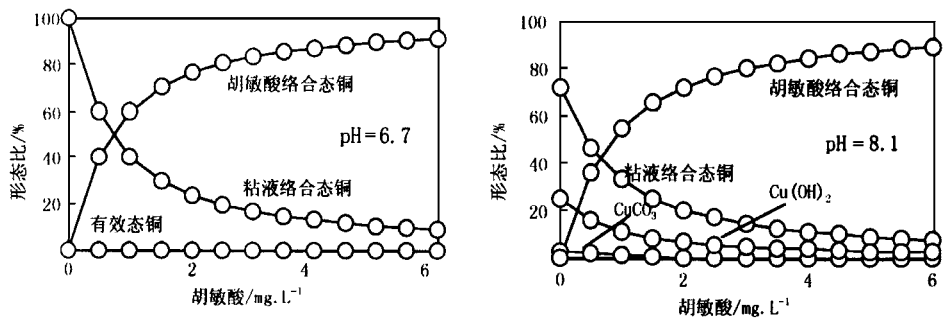


图 4 鱼鳃微环境中铜形态分布随胡敏酸浓度的变化趋势

Fig. 4 Copper speciation in the fish gill micro-environment at various copper concentrations

度下胡敏酸络合铜的含量不随 pH 变化而发生明显变化.而在碱性条件下,羟基的竞争能力大为增强,从而使铜的形态分布对 pH 的变化变得敏感.因此,碱性条件下由于鱼鳃内的 pH 低于外部水体,鳃内的胡敏酸络合铜尽管有粘液的竞争却高于外部水相.由此可见,鱼鳃对 pH 的缓冲作用在碱性条件下更为显著.

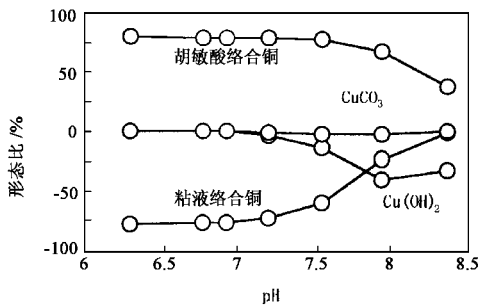


图 5 含与不含胡敏酸水相鱼鳃微环境中各形态铜含量之差

Fig. 5 Difference in copper speciation in the fish gill micro-environment with or without humic acid

2.4 pH 条件对鱼鳃微环境胡敏酸络合铜分布的影响

铜的形态分布随 pH 变化的趋势在外部水相和鱼鳃微环境中十分相似.在胡敏酸浓度相同,胡敏酸络合态铜和鱼鳃粘液络合态铜均随 pH 减低而增加,但在酸性至中性条件下变化幅度很小.为比较外部水相与鱼鳃微环境中胡敏酸络合作用的差别,计算了胡敏酸络合态铜在 2 种环境中的比例之差(图 6).

从图 6 可以看出,在酸性和中性条件下,鱼鳃内胡敏酸络合态铜的含量较外部水相低,而碱性条件下鱼鳃内部胡敏酸络合铜的含量高于外部水相.同时,胡敏酸络合态铜含量在外部水相与鱼鳃微环境中差别的变化主要发生在碱性条件下(曲线斜率增加).这是因为在酸性和中性条件下,羟基竞争能力很弱,鱼鳃内外的差别主要由粘液造成.这就使鱼鳃内的胡敏酸络合铜由于粘液的竞争而减少,且在同一胡敏酸浓

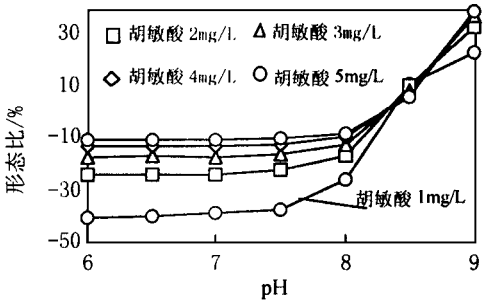


图 6 不同 pH 条件下鱼鳃内外胡敏酸络合态铜含量之差

Fig. 6 Difference in humic acid complexed copper between the fish gill micro-environment and the bulk solution at various pH

2.5 胡敏酸对铜生物有效性的影响

形态差异造成的重要结果之一是生物有效性的改变.一般认为游离态和羟基络合态铜对鱼鳃具有生物有效性,能直接被鱼鳃吸收,其他络合态金属,如碳酸盐络合物则不能被鱼鳃直接吸收^[8].据此计算了不同胡敏酸浓度下鱼鳃内外有效铜的百分比含量,结果如图 7.

胡敏酸存在使有效态铜比例大为下降,并且下降幅度随胡敏酸浓度上升而增加.生物有效态铜在鱼鳃内外皆随 pH 增加而增加,但在

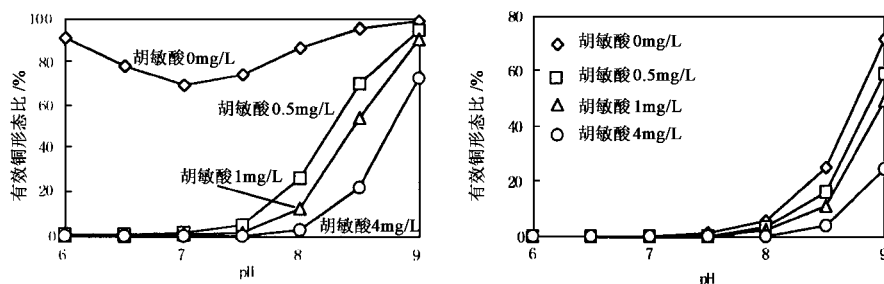


图 7 胡敏酸和 pH 对鱼鳃内外生物有效态铜比例之差的影响

Fig. 7 Difference in copper bioavailability between the fish gill micro-environment and the bulk solution as a function of humic acid and pH

酸性至中性条件下递增缓慢.在胡敏酸浓度相同时,鱼鳃内生物有效态铜的含量低于外部水相.可见鱼鳃粘液和胡敏酸在相当程度上起到了抵御过量铜暴露的保护作用.

3 结论

胡敏酸对铜的络合能力使胡敏酸络合态铜成为外部水相和鱼鳃微环境中的优势态.在鱼鳃微环境中,粘液是胡敏酸对铜的络合的主要竞争者.粘液和胡敏酸络合铜是鱼鳃微环境中的优势态.除了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 能在碱性条件下占一定比例外,其它无机态铜可忽略不计.胡敏酸的存在使铜在鱼鳃内外的生物有效性均有所下降,且鱼鳃微环境中的有效铜含量低于外部水相.pH 对铜的形态分布及其生物有效性的影响主要通过增强羟基的络合竞争能力而实现,其影响在碱性条件下更为显著.

参考文献:

- Newman M C, C Jagoe. Ligands and the Bioavailability of Metals in Aquatic Environments. In: Hamelink J L, P F Langdrum, H L Bergman Eds. Bioavailability: Physical, Chemical, and Biological Interactions. Lewis Publishers, Boca Raton, 1994, 39 ~ 61.
- Gordon K, G K Pagenkopf. Gill Surface Interaction Model for Trace Metal Toxicity to Fish: Role of Complexion, pH and Water Hardness. Environ. Sci. Technol., 1983, 17: 342 ~ 347.
- Tao S, T Liang, C F Liu, S P Xu. Uptake of Copper by Neon Tetris (*Paracheirodon innesi*) in the Presence and Absence of Particulate and Humic Matter. Ecotoxicology, 1999, 8:269 ~ 275.
- Tao S, A M Long, C F Liu, R Dawson. The Influence of Mucus on Copper Speciation in the Gill Micro Environment of Carp (*Cyprinus carpio*). Ecotoxicol Env Safety, 2000, 47:59 ~ 64.
- Playle R C. Modelling metal interaction at fish gills, the science of the total environment, 1998, 219:147 ~ 163.
- Chakoumakos C et al. Toxicity of Copper to Cutthroat Trout (*Salmo clarki*) under Different Conditions of Alkalinity, pH, and Hardness. Environ Sci. Technol., 1979, 13:213 ~ 218.
- Tao S, H Li, C F Liu. Fish Uptake of Inorganic and Mucus Complexes of Lead. Ecotox Env Safety, 2000, 46:174 ~ 180.
- CEAM. MINTEQA2/ PRODEFA2 —a Geochemical Assessment Model for Environmental Systems User's Manual, 1993.
- Fukushima M, S Tanaka, H Nakamura, S Ito. Acid-base Characterization of Molecular Weight Fractionated Humic Acid. Talanta, 1996, 43:383 ~ 390.
- 陈静生等. 水环境化学. 北京:高等教育出版社, 1987. 123.