



基于金属理化性质与土壤生态毒性基准值关系的QICAR模型研究

孟晓琪, 李金瓶, 马虹, 王学东

引用本文:

孟晓琪, 李金瓶, 马虹, 等. 基于金属理化性质与土壤生态毒性基准值关系的QICAR模型研究[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(6): 1001–1008.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0508>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高效液相色谱法测定多效唑在海南芒果园土壤的吸附特征

吴东明, 李怡, 邓晓, 张文, 武春媛, 李勤奋

农业资源与环境学报. 2020, 37(5): 777–783 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0386>

油菜绿肥翻压还田对新疆盐碱土壤的改良效果研究

刘慧, 李子玉, 白志贵, 刘建国

农业资源与环境学报. 2020, 37(6): 914–923 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0566>

基于多目标元素的重金属低累积水稻品种筛选及其吸收转运特征

冯爱焯, 贺红周, 李娜, 李伟, 魏世强, 蒋珍茂

农业资源与环境学报. 2020, 37(6): 988–1000 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0617>

基于高光谱数据的滴灌甜菜叶绿素含量估算

李宗飞, 苏继霞, 费聪, 李阳阳, 刘宁宁, 樊华, 陈兵

农业资源与环境学报. 2020, 37(5): 761–769 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0388>

土壤性质对1-丁基-3-甲基咪唑类离子液体吸附/脱附行为的影响

李月, 雷思聪, 石炎, 邱宇平

农业资源与环境学报. 2017, 34(1): 30–37 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2016.0233>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

孟晓琪, 李金瓶, 马虹, 等. 基于金属理化性质与土壤生态毒性基准值关系的 QICAR 模型研究[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(6): 1001–1008.

MENG Xiao-qi, LI Jin-ping, MA Hong, et al. Correlation analysis between intrinsic properties of metals with soil ecological receptor toxicity criteria (SERTC) using the QICAR model[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, 37(6): 1001–1008.



开放科学 OSID

基于金属理化性质与土壤生态毒性基准值关系的 QICAR 模型研究

孟晓琪, 李金瓶, 马虹, 王学东*

(首都师范大学资源环境与旅游学院, 北京 100048)

摘要:土壤金属污染给生态和人类健康造成直接或间接的风险,多个国家制定了土壤生态风险基准以保护土壤生态安全和人类健康,但很少研究关注金属内在理化性质与其相关基准值之间的关系。本研究以美国能源部橡树岭实验室制定的10种金属元素的土壤生态受体毒性基准(SERTC)为例,在依据软硬酸碱理论对金属离子进行分组的基础上,探索了土壤金属生态毒性基准值与其内在理化性质之间的关系。结果表明,不同分组下多个金属离子结构参数与土壤生态毒性基准值具有很好的相关性,其中 AR/AW 、 Z/r 、 $\lg(-\beta n)$ 、 Z/AR^2 和 ΔE_0 等离子键参数与硬金属离子的毒性基准值具有显著相关性($0.35 < R^2 < 0.960, P < 0.1$), $X_m^2 r$ 及 σp 等共价键参数与软金属离子基准值显著相关,说明离子键和共价键对硬离子和软离子毒性大小有重要影响。基于此建立了离子结构参数与土壤生态毒性基准的定量离子特征-活度关系(QICAR)模型,该模型可为其他未知生态毒性金属基准值的制定提供依据。

关键词:定量离子特征-活度关系(QICAR)模型;金属;基准;软硬酸碱理论(HSAB);土壤生物

中图分类号:X171.5

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2020)06-1001-08

doi: 10.13254/j.jare.2019.0508

Correlation analysis between intrinsic properties of metals with soil ecological receptor toxicity criteria (SERTC) using the QICAR model

MENG Xiao-qi, LI Jin-ping, MA Hong, WANG Xue-dong*

(College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: Soil metal pollution poses direct and indirect risks to terrestrial organisms and human health; therefore, evaluating metal toxicity on organisms in the environment is critical. Many countries have published toxicity standards for protecting terrestrial organisms and human health. However, few studies have focused on the mechanism of metal toxicity, especially the relationships between the intrinsic properties of metal ions and metal toxicity. In the present study, the soil ecological receptor toxicity criteria (SERTC) recommended by the United States Department of Energy Oak Ridge Laboratory was assessed, and the relationships between metal ionic characteristics and metal toxicity were investigated. The results showed that more characteristics were significantly correlated with metal toxicity with classification of metal ions based on hard and soft acids. AR/AW , Z/r , $\lg(-\beta n)$, Z/AR^2 , and ΔE_0 exhibited a strong association with hard ions, whereas $X_m^2 r$ and σp showed the best fits for soft ions, suggesting that ionic and covalent bonding played an important role in the toxicity of hard and soft ions, respectively. A set of quantitative ion character-activity relationships (QICAR) model were then developed based on these related metal ionic characters. In conclusion, the QICAR model better revealed the relationships between the intrinsic properties of metals and their toxicity, and it would be useful to compensate the lack of other metals with unknown toxicity and to provide a basis for establishing soil standards.

Keywords: quantitative ion character-activity relationship (QICAR) model; metals; criteria; hard and soft acids and bases (HSAB); soil organism

收稿日期:2019-10-14 录用日期:2019-12-26

作者简介:孟晓琪(1994—),女,硕士研究生,主要从事土壤生态毒理学研究。E-mail:mengxqql@163.com

*通信作者:王学东 E-mail:xdwang@cnu.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金(41877496)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41877496)

<http://www.aed.org.cn>

随着我国工业化和城市化进程的加快,特别是矿山开采、金属冶炼、电镀等行业的蓬勃发展,导致大量金属元素被释放到土壤环境系统中^[1]。金属含量的升高可能对土壤环境中的生物产生负面影响,并能通过食物链或直接摄取等方式对人体健康造成风险,因此,评价土壤金属的生物毒性,控制环境中金属风险尤为重要^[2-5]。目前,针对土壤重金属污染物及其相关风险国内外都开展了大量研究,并在此基础上建立了土壤污染物生态风险基准/标准。近年来,美国能源部橡树岭实验室针对污染土壤的评估等相关问题做了大量基础性工作,制定了土壤生态受体毒性基准(SERTC),并得到了广泛的应用,该实验室针对不同土壤生态受体制定了10种金属元素的生态毒性基准,然而自然界中的金属种类很多,仍有50余种金属尚未颁布相关生态毒性基准值。但获得这些金属的生态毒性基准值需通过大量毒理学试验,会耗费大量的人力、物力和财力,并且在复杂的受体生物体系中,金属的形态难以准确分析测定,因此,掌握金属毒性与金属本身特性之间的关系,构建一种不依赖于毒理学试验的金属基准预测方法显得尤为重要。

定量构效关系(QSARs)是指定量表征有机污染物分子结构与其活性之间的数学模型^[6],该模型通过理论计算方法和统计分析工具相结合的方式建立有机物的理化性质与其生物活性之间的关系,从而实现未知化合物生物活性预测的功能。QSARs通常应用在有机物领域。定量离子特征参数-活性关系(QICAR)模型是QSARs模型的发展延续,主要探索无机物的理化性质与其生物活性之间的关系,目前被成功应用于各种生物类群^[7-8]。Walker等^[9-10]对QICAR模型进行了大量研究,结果发现金属的物理化学结构参数与其毒性之间确实存在某种关系,利用这种关系可以预测金属离子的毒性;Khangarot等^[11]测定23种金属离子对大型蚤的活动抑制作用,结果发现电负性(X_m)和软指数(σ_p)与金属离子毒性具有很好的相关性;近年来,Wu等^[12]和Chen等^[13-14]将QSAR模型和物种敏感度分布法相结合,预测了一系列淡水及海水中生物的金属水质基准浓度,为确定其他金属的水质基准提供了重要的参考价值。截至目前,已有30余种金属离子理化参数被提出,分别表征了金属离子的水解、电离、软硬度和几何特征^[9-10]。总体而言,QICAR模型能够减少大量金属毒理学试验,为制定金属相关标准提供参考依据。然而,由于土壤中金属毒性较水体复杂,关于土壤生物毒性及基准的数据

累积也相对较少,因此,QICAR模型用于土壤基准的研究还鲜见报道。

美国能源部橡树岭实验室制定的土壤生态受体毒性基准是被国际上普遍认可的污染土壤生态风险评估标准,本研究选择了美国能源部橡树岭实验室制定的土壤生态受体毒性基准浓度数据,探索金属离子特征参数与土壤生态受体毒性基准值之间的关系,在此基础上构建QICAR预测模型,以期为深入理解金属毒性机理、制定土壤生态金属毒性基准提供参考。

1 材料与方法

1.1 土壤金属毒性基准

土壤毒性基准数据来自美国能源部橡树岭实验室制定的土壤生态受体毒性基准,其中包含了10种金属生态毒性基准值,即钴(Co)、铜(Cu)、铅(Pb)、镍(Ni)、锌(Zn)、铬(Cr)、锰(Mn)、砷(As)、镉(Cd)、汞(Hg),以这10种金属作为样本元素,建模物种包括:土壤微生物、土壤动物(蚯蚓)、土壤植物(基准值分别以植物在土壤和土壤溶液中的金属浓度表示),植物在土壤中的金属基准浓度记为植物(土壤),在土壤溶液中记为植物(土壤溶液),表1是10种金属的土壤生态金属毒性基准浓度值^[15]。

1.2 结构描述符

元素结构可以通过某些结构参数来描述,例如,亲水性参数、亲电性参数、拓扑结构参数、立体结构参数和量子化学参数等^[9]。利用QICAR建立结构参数与生物活性之间的模型,需要把物质结构表示为数字的形式作为解释变量,这种用来反映物质结构的数字

表1 美国能源部橡树岭实验室制定的土壤生态受体毒性基准(SERTC)($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

金属元素 Metal elements	土壤微生物 Soil microorganism	蚯蚓(土壤) Earthworm(soil)	植物 Plant	
			土壤 Soil	土壤溶液 Soil solution
砷(As)	100	60	10	0.001
镉(Cd)	20	20	4	0.1
铬(Cr)	10	0.4	1	0.05
钴(Co)	1 000	—	20	0.06
铜(Cu)	100	50	100	0.06
铅(Pb)	900	500	50	0.02
锰(Mn)	100	—	500	4
汞(Hg)	30	0.1	0.3	0.05
镍(Ni)	20	200	30	0.5
锌(Zn)	100	200	50	0.4

形式称为结构描述符。本研究选择与金属生态毒性效应有关的结构描述符建立QICAR模型,共包括25种结构描述符,分别为表征几何构型的原子序数 AN 、原子半径 AR 、共价半径 CR 、离子半径 r 、相对原子质量 AW 、电子密度 AR/AW^{16-18} ,表征热稳定性的熔点 MP 、沸点 BP 、300 K时的密度 D ,表征金属离子亲电性的离子价态 Z 、标准氧化还原电位 ΔE_0 、电离势 IP 、电离势差 ΔIP 、原子电离势 $AN/\Delta IP$ 、电负性 X_m 、共价键指数 $X_m^2 r$ 、极化力参数(Z/r 、 Z/r^2 、 Z^2/r)、类极化力参数(Z/AR 、 Z/AR^2)、最大配合物稳定常数 $\lg(-\beta_n)^{112,191}$,表征亲水性的第一水解常数 $|\lg(-K_{OH})|$ 、软指数 σ_p 、离子相对柔软度 Z/rx^{20-22} 。表2是10种元素的25种物理化学结构参数。

1.3 定量离子特征-活度关系(QICAR)模型的构建方法

将25组金属离子结构描述符与10种土壤生态毒性基准值进行皮尔森相关性分析,得到相关系数(r)和显著性水平(P)等。在统计学角度, $P<0.1$ 认为具

有相关性。选取相关的理化性质参数($P<0.1$)作为最优结构描述符,以最优结构描述符为自变量,土壤基准值作为因变量,通过单变量线性回归构建金属毒性基准值与内在性质之间的关系。Pearson等^[20]提出基于软硬离子分组的金属在性质上具有更大的相似性,为进一步揭示金属内在性质与其毒性机理,基于Pearson等^[20]的软硬酸碱理论(HSAB)将金属离子分为硬离子、边界离子和软离子。其中,样本元素中Co、Cu、Pb、Ni、Zn为边界离子;Cr、Mn为硬离子;As、Cd、Hg为软离子。由于软硬离子的样本数量较少,不具有统计学意义,边界离子性质又介于软硬离子之间,因此,本研究将软硬离子分别与边界离子组合,从而将金属离子分为三组:边界离子、边界离子+硬离子及边界离子+软离子,然后分别探索每组金属离子内在结构参数与其毒性基准值间的关系。

为进一步探索金属不同理化性质参数在毒性中的作用,在单因素分析的基础上,建立了多变量线性

表2 10种金属元素的25种物理化学结构参数
Table 2 25 physicochemical properties structural parameters of 10 metals

结构描述符 Structure descriptor	Cd	Pb	Cu	Ni	As	Zn	Co	Mn	Cr	Hg
AN	48.00	82.00	29.00	28.00	33.00	30.00	27.00	25.00	24.00	80.00
AW	112.40	207.20	63.60	58.70	74.90	65.40	58.90	54.90	52.00	200.60
AR	1.71	1.81	1.57	1.62	1.33	1.53	1.67	1.79	1.85	1.76
CR	1.48	1.47	1.17	1.15	1.20	1.25	1.18	1.17	1.18	1.49
r	0.97	1.19	0.73	0.69	0.58	0.74	0.75	0.46	0.52	1.02
MP	321.20	327.50	1 084.60	1 455.00	814.00	419.70	1 495.00	1 246.00	1 907.00	-38.70
D	8.65	11.35	8.96	8.91	5.75	7.13	8.90	7.30	7.15	13.60
BP	767.00	1 749.00	2 562.00	2 913.00	615.00	907.00	2 927.00	2 061.00	2 672.00	357.00
ΔIP (eV)	7.91	7.61	12.56	10.52	12.50	8.57	9.20	8.21	14.47	8.32
ΔE_0 (V)	0.40	0.13	0.16	0.23	0.71	0.76	0.28	1.03	0.41	0.91
X_m	1.69	1.80	1.90	1.91	2.18	1.65	1.88	1.55	1.66	2.00
$ \lg(-K_{OH}) $	10.08	7.70	8.00	9.86	2.20	8.96	9.65	10.60	4.00	3.40
$X_m^2 r$	2.77	6.46	2.64	2.52	2.19	2.02	2.65	1.11	1.71	4.08
$AN/\Delta IP$	6.07	10.78	2.31	2.66	2.64	3.50	2.93	3.05	1.66	9.62
σ_p	0.08	0.13	0.10	0.13	0.11	0.12	0.13	0.13	0.11	0.07
IP (eV)	16.90	15.03	20.30	18.16	62.23	17.96	17.08	15.64	30.96	18.76
AR/AW	0.02	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.01
Z	2.00	2.00	2.00	2.00	5.00	2.00	2.00	2.00	3.00	2.00
Z^2/r	4.12	3.36	5.48	5.80	43.10	5.41	5.37	8.70	14.52	3.92
Z/r^2	2.13	1.41	3.75	4.20	14.90	3.65	3.60	9.45	7.80	1.92
Z/r	2.06	1.68	2.74	2.90	8.62	2.70	2.68	4.35	4.84	1.96
Z/AR^2	0.68	0.62	0.81	0.76	2.83	0.85	0.72	0.62	0.88	0.65
Z/AR	1.17	1.11	1.27	1.24	3.76	1.31	1.20	1.12	1.62	1.14
Z/rX	1.09	0.72	1.21	1.61	4.99	1.69	1.41	2.72	3.02	1.03
$\lg(-\beta_n)$	18.78	18.30	18.50	11.33	19.30	16.40	10.20	14.20	11.20	21.70

回归方程。在构建多变量 QICAR 模型时,某些金属离子特征参数中存在大量的具有自相关性的参数,很难进行回归分析。主成分分析(PCA)是一种基于变量之间相关性的数据压缩方法,将多指标问题转化为较少的综合指标,是非常重要的多元数据分析方法。本研究采用 PCA 对存在相关性的参数进行降维,减少参数间的自相关性系数,获得准确的回归关系。基于调整后的决定系数(R^2)、均方根误差(RMSE)、 F 统计量等,将单变量与多变量线性 QICAR 方程进行比较,最终得到能够较好地反映金属离子内在性质与其毒性基准值之间关系的 QICAR 模型。

1.4 数据统计与分析方法

模型表征采用回归显著性和拟合效果检验,其中回归方程显著性检验通过方差分析(ANOVA)判定,得出相应的 F 值和 P 值;拟合效果通过拟合优度判断,相关统计学指标包括:调整后的决定系数、均方根误差,所有的统计分析均采用 SPSS 24.0 软件。

2 结果与讨论

2.1 基于 SERTC 所有金属离子的 QICAR 模型

对所有金属离子($n=10$)的金属毒性基准值与 25 种金属理化性质参数进行皮尔森相关分析,结果见表 3。由表 3 可见,3 个参数(ΔE_0 、 X_{or}^2 、 σ_p)与土壤生态毒性基准值表现出线性关系,其中 σ_p 相关性最好($R^2=0.440$, $F=6.51$, $P<0.1$),但总体拟合效果也较低,说明若建立全部金属离子与结构参数之间的关系,则效果较差。Chen 等^[13]研究表明,软离子和硬离子的生态毒性基准值与结构参数的关系相差较大,因此不同类型

的金属离子产生毒性的决定因素不同。基于此,本研究基于软、硬离子的理化性质分别建立了边界离子、边界离子+硬离子及边界离子+软离子的结构参数与生态毒性基准值之间的关系。

2.2 基于边界离子的 QICAR 模型

植物(土壤)和土壤微生物的毒性基准值与 25 种结构参数的分析结果及 QICAR 方程如表 4 所示。由于蚯蚓的边界离子样本量小于 5($n<5$),不具有统计意义,因此未分析蚯蚓的基准值与金属结构参数间的关系。由表 4 可见,3 种结构参数 σ_p 、 $\lg(-\beta n)$ 及 Z/AR^2 与金属毒性基准值显著相关。 Z/AR^2 与土壤微生物的毒性基准值 R^2 为 0.551 ($F=5.90$, $P<0.1$);对植物(土壤)而言, σ_p 和 $\lg(-\beta n)$ 与毒性基准值显著相关, R^2 分别为 0.800 ($F=17.0$, $P<0.05$) 和 0.544 ($F=5.77$, $P<0.1$)。Chen 等^[13]研究认为,很难只通过一种结构参数有效表征不同性质的金属。因此,本研究基于植物(土壤)的毒性基准值得到多变量 QICAR 方程,其拟合效果最好, R^2 高达 0.943 ($F=34.0$, $P<0.05$),表明毒性基准值与 σ_p 和 $\lg(-\beta n)$ 均有线性关系。

软指数(σ_p)反映了不同金属离子供给电子的能力,一般软离子与不同原子配体的结合能力为 $S>N>O$ ^[23]。 σ_p 与金属毒性基准值相关可能是因为某些软离子进入生物体内能够与酶活性中心的巯基(-SH)相结合,导致酶活性降低,从而引起生物产生毒性效应。Chen 等^[13-14]在研究金属离子对水生生物 *Americamysis bahia* 的急性毒性时也发现了类似的规律。配合物稳定常数 $\lg(-\beta n)$ 表示金属离子与氰离子(CN^-)、乙二胺四乙酸(EDTA)及硫氰根离子(SCN^-)形成配

表 3 元素理化性质与 SERTC 中 10 种金属离子推荐值的线性回归模型

Table 3 Linear regression models of physicochemical properties and soil ecological receptor toxicity criteria (SERTC) for 10 metal ions

物种 Species	线性方程 Linear equation	R^2	RMSE	F	P
植物(土壤溶液)	SERTC= $-0.553+2.146\Delta E_0$	0.235	1.1	3.77	0.088
蚯蚓	SERTC= $-431.265+5\ 315.092\sigma_p$	0.440	127.7	6.51	0.043
	SERTC= $-109.475+78.204X_{or}^2$	0.423	129.6	6.13	0.048
土壤微生物	SERTC= $-142.922+137.898X_{or}^2$	0.218	330.7	3.52	0.098
	SERTC= $-729.476+8\ 875.011\sigma_p$	0.195	335.6	3.18	0.112

表 4 元素理化性质与 SERTC 中边界离子推荐值的线性回归模型($n=5$)

Table 4 Linear regression model of physicochemical properties and recommended values of boundary ions in SERTC ($n=5$)

物种 Species	序号 Serial number	线性方程 Linear equation	R^2	RMSE	F	P
植物(土壤)	1	SERTC= $313.06-2\ 152.698\sigma_p$	0.800	13.8	17.00	0.026
	2	SERTC= $-45.217+6.371\lg(-\beta n)$	0.544	20.8	5.77	0.096
	3	SERTC= $194.48-1\ 589.6\sigma_p+3.33\lg(-\beta n)$	0.943	7.4	34.00	0.029
土壤微生物	4	SERTC= $3\ 618.129-4\ 235.653Z/AR^2$	0.551	314.2	5.90	0.093

合物的最大结合能,反映金属离子与含氧基团结合的倾向,其与土壤微生物的金属毒性基准值相关,表明羟基等官能团可能介导金属对生物的致毒过程。Wu等^[12]研究发现 $\lg(-\beta n)$ 与Arthropoda的金属毒性具有显著的相关性,并利用 $\lg(-\beta n)$ 准确预测了其他未知毒性金属对Arthropoda的毒性效应。本研究得出能够较好地反映植物(土壤)和土壤微生物的金属离子内在性质与其毒性基准值之间关系的QICAR模型分别为方程3和方程4(表4)。

2.3 基于边界离子+硬离子的QICAR模型

三种土壤生物的边界离子+硬离子的毒性基准值与25种结构参数的相关分析结果及单变量线性QICAR方程见表5。结果发现, $AN/\Delta IP$ 与植物(土壤)的毒性基准值拟合效果最好, R^2 为0.860($F=25.7, P<0.05$); ΔE_0 与植物(溶液)的基准值间的拟合效果最好, $R^2=0.587(F=9.52, P<0.05)$;对蚯蚓来说, Z/AR^2 与其金属毒性基准值的相关性最显著, R^2 为0.768($F=14.2, P<0.05$);土壤微生物的基准值与 AR/AW 具有较好的线性相关, $R^2=0.653(F=8.53, P<0.1)$,表明不同的土壤生物与其相关的金属结构参数的致毒机理可能不同。

原子电离势($AN/\Delta IP$)表征了金属离子形成共价键相对于离子键的难易程度,其中 ΔIP 反映了电子的亲合性,其机理可能是金属离子的轨道影响了细胞膜的流动性,导致生物细胞损伤。Chen等^[13-14]在研究金属离子对微生物的吸附能力时也发现了硬金属离子的 $AN/\Delta IP$ 与生物吸附能力间具有显著相关性。Wang等^[24]和Zamil等^[25]也发现 $AR/AW, \Delta E_0, Z/AR^2$ 等参数与水体的连续基准浓度推荐值(CMCs)及微生物的吸附能力存在线性相关。

与边界离子的QICAR方程类似,本研究也建立了三种土壤生物的边界离子+硬离子的多变量线性方程。结果发现, $AN, AW, CR, r, X_m^2r, AN/\Delta IP, Z/AR^2$ 之间存在着一定的自相关性, $AR/AW, Z/r^2, Z/r$ 和 ΔIP 之间也存在自相关性,离子参数间的相关系数均大于0.85, AN 与 AW 之间的相关性甚至达到了0.999,使离子参数反映的信息在一定程度上有所重叠,因此,采用主成分分析方法将这些结构参数之间的相关性压缩,获得更准确的回归关系,主成分分析结果见表6。结果显示,所有多变量方程对蚯蚓毒性基准值的拟合效果都较好,其中 $AN/\Delta IP$ 与 ΔIP 组合相关性最显著, R^2 高达0.960($F=96.5, P<0.01$)。与Wu等^[12]研究结果

表5 元素理化性质与SERTC中边界离子+硬离子推荐值的线性回归方程($n=7$)
Table 5 Linear regression model of physicochemical properties and recommended values of boundary ions+hard ions in SERTC($n=7$)

物种 Species	序号 Serial number	线性方程 Linear equation	R^2	RMSE	F	P
植物(土壤溶液)	1	SERTC=-0.758+3.465 ΔE_0	0.587	0.9	9.52	0.027
	2	SERTC=-1.11+0.38 Z/r^2	0.431	1.1	5.54	0.065
	3	SERTC=-1.151+0.164 Z/r^2 +2.533 ΔE_0	0.559	1.0	4.80	0.086
植物(土壤)	4	SERTC=-57.158+383.703 ΔE_0	0.461	129.2	6.13	0.056
	5	SERTC=-15.717+49.222 $AN/\Delta IP$	0.860	72.8	25.70	0.015
	6	SERTC=-378.9+735.098 r	0.842	77.4	22.30	0.018
	7	SERTC=-92.272+7.315 AN	0.783	90.8	15.40	0.029
蚯蚓	8	SERTC=1 532.541-1 713.634 Z/AR^2	0.768	93.9	14.20	0.033
	9	SERTC=-48.796+2.673 AW	0.762	95.0	13.80	0.034
	10	SERTC=-87.77+90.564 X_m^2r	0.743	98.8	12.60	0.038
	11	SERTC=-1 450.354+1 318.677 CR	0.728	101.6	11.70	0.042
土壤微生物	12	SERTC=851.562-61.556 ΔIP	0.724	102.4	11.50	0.043
	13	SERTC=564.78-14 988 AR/AW	0.653	114.8	8.53	0.062
	14	SERTC=482.01-70.14 Z/r^2	0.584	125.6	6.62	0.082
	15	SERTC=597.633-137.131 Z/r	0.540	132.1	5.70	0.097
	16	SERTC=-57.158+383.703 ΔE_0	0.461	129.2	6.13	0.056
	17	SERTC=-1349.895+196.838 D	0.387	334.1	4.79	0.088
	18	SERTC=-568.598+1 237.475 r	0.356	342.5	4.31	0.092
	19	SERTC=-123.351+165.67 X_m^2r	0.348	344.7	4.20	0.096

类似,其发现 $AN/\Delta IP$ 与其他离子参数组合成的多变量方程与 *Lymnaea acuminata* 的最大基准浓度值 (CMCs) 具有显著的相关性,能够更好地反映金属离子对其毒性效应。在边界+硬金属离子中,离子键参数 $-Z/r^2$ 、 r 、 AR/AW 、 Z/r 、 $\lg(-\beta n)$ 、 Z/AR^2 和 ΔE_0 与土壤毒性基准浓度值间存在较好的拟合效果,表明离子键作用在硬金属离子毒性方面发挥重要的作用。基于 R^2 、RMSE、 F 统计量等,将3种生物的单变量以及多变量

线性 QICAR 方程进行比较,得到能够较好地反映植物(土壤溶液)、植物(土壤)、土壤微生物的金属离子内在性质与其毒性浓度值之间关系的 QICAR 模型,分别为方程 1、5、13 及方程 20(表 5 和表 6)。

2.4 基于边界离子+软离子的 QICAR 模型

3种生物的边界离子+软离子的毒性基准值与金属内在性质参数相关分析结果见表7。结果显示,植物及土壤微生物的基准值与25种结构参数的 P 值

表6 基于主成分分析的元素理化性质与 SERTC 中边界离子+硬离子推荐值的线性回归模型($n=7$)

Table 6 Linear regression model of physicochemical properties and recommended values of boundary ions+hard ions in SERTC based on principal component analysis

序号 Serial number	主成分 Principal components	贡献率 Contribution rate/%	回归模型 Regression model	R^2	RMSE	F	P
20	$X_{17}=-0.707AN/\Delta IP+0.707\Delta IP$	87	$SERTC=394.896-44.134X_{17}$	0.960	39.1	96.50	0.002
21	$X_{13}=-0.708X_m^2r+0.708\Delta IP$	82	$SERTC=529.468-62.449X_{13}$	0.951	43.0	79.30	0.003
22	$X_{19}=0.708AN/\Delta IP-0.708Z/r$	86	$SERTC=141.262+56.985X_{19}$	0.903	60.8	38.10	0.009
23	$X_{18}=0.707AN/\Delta IP-0.707Z/r^2$	88	$SERTC=189.425+46.293X_{18}$	0.889	64.9	33.10	0.010
24	$X_1=-0.707AN+0.707\Delta IP$	84	$SERTC=-3.562-9.833X_1$	0.847	76.3	23.10	0.027
25	$X_{22}=0.707Z/AR^2+0.707AR/AW$	88	$SERTC=1\ 509.298-2\ 303.6X_{22}$	0.817	83.3	18.90	0.022
26	$X_2=0.707AN-0.707Z/r^2$	87	$SERTC=-48.265+9.789X_2$	0.813	84.2	18.40	0.023
27	$X_{16}=-0.707X_m^2r+0.707Z/r$	87	$SERTC=183.947-88.518X_{16}$	0.809	85.2	17.90	0.024
28	$X_3=0.707AN-0.707Z/r$	85	$SERTC=-64.15+10.093X_3$	0.801	87.0	17.10	0.026
29	$X_5=0.707AW-0.707\Delta IP$	83	$SERTC=-16.742+3.721X_5$	0.790	89.2	16.10	0.028
30	$X_{14}=0.708X_m^2r-0.708Z/r^2$	88	$SERTC=239.093+63.395X_{14}$	0.787	89.9	15.80	0.029
31	$X_4=-0.707AN+0.707AR/AW$	90	$SERTC=-91.994-10.343X_4$	0.783	90.8	15.40	0.029
32	$X_6=0.707AW-0.707Z/r^2$	86	$SERTC=-33.442+3.711X_6$	0.776	92.1	14.90	0.031
33	$X_7=-0.707AW+0.707Z/r$	85	$SERTC=-38.934-3.749X_7$	0.770	93.4	14.40	0.032
34	$X_8=-0.707AW+0.707AR/AW$	90	$SERTC=-48.7-3.78X_8$	0.762	95.0	13.80	0.034
35	$X_{12}=-0.707CR+0.707AR/AW$	91	$SERTC=-1321.4-1\ 755.2X_{12}$	0.755	96.5	13.30	0.036
36	$X_9=-0.707CR+0.707\Delta IP$	86	$SERTC=762.486-85.206X_9$	0.750	97.4	13.00	0.037
37	$X_{20}=0.707Z/AR^2+0.707\Delta IP$	84	$SERTC=890.693-85.947X_{20}$	0.749	97.6	12.90	0.037
38	$X_{15}=0.707X_m^2r-0.707AR/AW$	90	$SERTC=-84.788+127.72X_{15}$	0.746	98.2	12.70	0.038
39	$X_{10}=0.707CR-0.707Z/r^2$	84	$SERTC=390.973+97.378X_{10}$	0.623	120.0	7.60	0.070
40	$X_{11}=0.707CR-0.707Z/r$	82	$SERTC=420.115+188.292X_{11}$	0.622	120.0	7.58	0.071
41	$X_{21}=0.707Z/AR^2+0.707Z/r^2$	90	$SERTC=529.06-96.939X_{21}$	0.607	122.2	7.17	0.075
42	$X_{23}=0.707Z/AR^2+0.707Z/r$	84	$SERTC=683.707-185.889X_{23}$	0.587	125.1	6.70	0.081
43	$X_{24}=0.586X_m^2r+0.577r+0.569D$	95	$SERTC=-706.616+150.709X_{24}$	0.387	334.2	4.78	0.080

注: $X_1\sim X_{23}$ 为蚯蚓的主成分分析结果, X_{24} 是微生物的主成分分析结果。

Notes: $X_1\sim X_{23}$ is the result of principal component analysis of earthworm, and X_{24} is the result of principal component analysis of microorganisms.

表7 元素的理化性质与 SERTC 中边界离子+软离子推荐值的线性回归模型($n=8$)

Table 7 Linear regression models of physicochemical properties and recommended values of boundary ions+soft ions in SERTC($n=8$)

物种 Species	序号 Serial number	线性方程 Linear equation	R^2	RMSE	F	P
蚯蚓	1	$SERTC=-432.127+5\ 532.048\sigma p$	0.540	119.0	8.05	0.036
	2	$SERTC=-98.088+75.74X_m^2r$	0.351	141.5	4.24	0.095
	3	$SERTC=-597.085\ 6+5\ 050.323\sigma p+66.523X_m^2r$	0.949	39.5	57.2	0.001

均大于0.1,相关系数 r 均小于0.20,因此,不再建立QICAR模型。对蚯蚓而言, X_m^2r 和 σ_p 与毒性基准值具有线性相关, R^2 分别为0.351($F=4.24, P<0.1$)和0.540($F=8.05, P<0.05$)。为改善模型的拟合效果,建立了多变量QICAR方程,拟合效果较好, R^2 高达0.949($F=57.2, P<0.01$),表明软金属离子对蚯蚓的毒性基准值与 X_m^2r 和 σ_p 具有显著的相关性。

X_m^2r 表示共价键相互作用对离子键相互作用的重要性, X_m^2r 值越大,离子越软,越具有软离子的性质,离子越易与生物体表面含S、N的官能团结合, σ_p 也反映了软金属离子的性质,两者结合表明共价键作用在软金属离子的毒性方面具有重要的作用。Wu等^[12]发现 X_m^2r 和 σ_p 组合能够很好地反映金属对*Bufo melanostictus*的毒性效应,本研究与该研究结果相似,在边界离子+软金属离子中, X_m^2r 和 σ_p 等共价键参数表征了金属离子共价键相对于离子键的难易程度,与土壤金属毒性基准浓度值具有很好的拟合效果,揭示共价键作用在软金属离子的毒性方面具有重要的作用。因此,最终建立蚯蚓QICAR线性回归模型为方程3(表7)。

3 结论

(1)硬金属离子理化性质参数 AR/AW 、 Z/r 、 $\lg(-\beta n)$ 、 Z/AR^2 、 ΔE_0 与土壤毒性基准值间具有较好的拟合效果,表明离子键作用在硬金属离子毒性方面发挥重要的作用。

(2)软金属离子的理化性质参数 X_m^2r 和 σ_p 与土壤金属毒性基准浓度值具有很好的拟合效果,揭示共价键作用在软金属离子的毒性方面具有重要的作用。

(3)基于土壤生物的金属毒性基准值与其理化性质参数间的关系建立了QICAR模型,该模型对于建立其他未知毒性金属的生态基准值具有重要的参考价值。

参考文献:

[1] 杨志英,张健珠,李春苑,等.土壤重金属污染及修复技术研究现状[J].绿色科技,2018,22:62-65.
YANG Zhi-ying, ZHANG Jian-zhu, LI Chun-yuan et al. Research status of soil heavy metal pollution and remediation technology[J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2018, 22:62-65.

[2] Yang Q Q, Li Z Y, Lu X N, et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642(15): 690-700.

[3] 王婷,常高峰.重金属污染土壤现状与修复技术研究进展[J].环境与发展,2017,29(1):33-36.
WANG Ting, CHANG Gao-feng. Present situation and remediation technology research progress for heavy metal contaminated soil[J]. *Environment and Development*, 2017, 29(1):33-36.

[4] 王祺鑫,王学东,李志涛,等.利用拓展生物配体模型预测Mg影响下的Cu-Ni、Zn-Ni对小麦的联合毒性[J].环境科学学报,2018,38(8):3367-3374.
WANG Qi-xin, WANG Xue-dong, LI Zhi-tao, et al. Extended biotic ligand model for prediction of mixture toxicity of Cu-Ni, Zn-Ni to wheat effected by Mg[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(8): 3367-3374.

[5] 王颖.过渡金属水质基准阈值预测研究[D].北京:北京师范大学,2015:1-3.
WANG Ying. Study on prediction of transition metal water quality threshold[D]. Beijing: Beijing Normal University, 2015: 1-3.

[6] Hansch C, Fujita T. P- δ - π Analysis: A method for the correlation of biological activity and chemical structure[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1964, 86:5710.

[7] Ownby D R, Newman M C. Advances in quantitative ion character-activity relationships (QICARs): Using metal-ligand binding characteristics to predict metal toxicity[J]. *QSAR and Combinatorial Science*, 2003, 22(2):241-246.

[8] McCloskey J T, Newman M C. Predicting the relative toxicity of metal ions using ion characteristics: Microtox[®] bioluminescence assay[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, 15(10):1730-1737.

[9] Walker J D, Newman M C, Enache M. Fundamental QSARs for metal ions[M]. Boca Raton: CRC Press, 2012.

[10] Walker J D, Enache M, Dearden J C. Quantitative cationic-activity relationships for predicting toxicity of metals[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22(8):1916-1935.

[11] Khangarot B S, Ray P K. Investigation of correlation between physico-chemical properties of metals and their toxicity to the water flea *Daphnia magna* Straus[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1989, 18(2):106-120.

[12] 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.

[13] Chen C, Wang J L. Correlating metal ionic characteristics with bio-sorption capacity using QSAR model[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(10): 1610-1616.

[14] Chen C, Mu Y S, Wu F C, et al. Derivation of marine water quality criteria for metals based on a novel QICAR-SSD model[J]. *Environmental Science Pollution Research*, 2015, 22(6):4297-4304.

[15] 崔龙哲,李社锋.污染土壤修复技术与应用[M].北京:化学工业出版社,2016:82-83.
CUI Long-zhe, LI She-feng. Remediation technology and application of contaminated soil[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016: 82-83.

- [16] Wolterbeek H T, Verburg T G. Predicting metal toxicity revisited: General properties vs. specific effects[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 279: 87–115.
- [17] Shannon R D, Prewitt C T. Revised values of effective ionic radii[J]. *Acta Crystallogr Sect B Struct Sci*, 1970, B26: 1046–1048.
- [18] Kaiser K L E. Correlation and prediction of metal toxicity to aquatic biota[J]. *Can J Fish Aquatic Science*, 1980, 37(2): 211–218.
- [19] Newman M C, McCloskey J T. Predicting relative toxicity and interactions of divalent metal ions: Microtox® bioluminescence assay[J]. *Environmental Toxicology Chemistry*, 1996, 15(3): 275–281.
- [20] Pearson R G, Mawby R J. The nature of metal–halogen bonds[M]//Gutmann V. Halogen chemistry. New York: Academic Press, 1967: 55–84.
- [21] Base C F, Mesmer R E. The hydrolysis of cations[M]. New York: John Wiley and Sons, 1976.
- [22] Qie Y, Chen C, Guo F, et al. Predicting criteria continuous concentrations of metals or metalloids for protecting marine life by use of quantitative ion characteristic – activity relationships – species sensitivity distributions (QICAR–SSD)[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 124: 639–644.
- [23] Jone M M, Vaughn W K. HASB theory and acute metal ion toxicity and detoxification processes[J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1978, 40: 2081–2088.
- [24] Wang Y, Wu F C, Liu Y D, et al. Effect doses for protection of human health predicted from physicochemical properties of metals/metalloids[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 232: 458–466.
- [25] Zamil S S, Ahmad S, Chio M H, et al. Correlating metal ionic characteristics with biosorption capacity of *Staphylococcus saprophyticus* BM-SZ711 using QICAR model[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(6): 1895–1902.