

The background of the book cover features a large, detailed illustration of a fish, possibly a salmon, swimming in a blue, rocky underwater environment. The top portion of the cover is a textured, reddish-brown area that resembles a rock formation or a cross-section of a biological specimen. The overall design is scientific and visually appealing.

蔡深文 著

# 鱼体内重金属的 富集规律研究

 吉林大学出版社

# 鱼体内重金属的 富集规律研究

蔡深文◎著

 吉林大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

鱼体内重金属的富集规律研究 / 蔡深文著. — 长春:  
吉林大学出版社, 2019.5

ISBN 978-7-5692-4851-7

I. ①鱼… II. ①蔡… III. ①水污染—重金属污染—  
影响—鱼类—研究 IV. ①X503.225

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第111835号

书 名 鱼体内重金属的富集规律研究  
YUTI NEI ZHONGJINSHU DE FUJI GUILÜ YANJIU

作 者 蔡深文 著  
策划编辑 王宁宁  
责任编辑 刘佳  
责任校对 刘守秀  
装帧设计 林雪  
出版发行 吉林大学出版社  
社 址 长春市人民大街4059号  
邮政编码 130021  
发行电话 0431-89580028/29/21  
网 址 <http://www.jlup.com.cn>  
电子邮箱 [jdebs@jlu.edu.cn](mailto:jdebs@jlu.edu.cn)  
印 刷 长春市昌信电脑图文制作有限公司  
开 本 787mm × 1092mm 1/16  
印 张 10.75  
字 数 200千字  
版 次 2019年5月 第1版  
印 次 2019年5月 第1次  
书 号 ISBN 978-7-5692-4851-7  
定 价 36.00元

---

版权所有 翻印必究

## 前 言

重金属污染问题一直是国内外关注的重点，水环境中的重金属因其毒性强、持续时间长、生物富集效应对水生态系统造成严重威胁。基于传统的理化分析方法能够直观反映水体受重金属污染的程度，但只能表明水体特定时间下的污染情况，受采样时间和采样点的限制，无法反映出重金属污染对水生态系统的长期影响，且不能直接反映其对生物体的毒性效应，由于鱼类处于水生态系统食物链的顶端，当鱼类暴露在重金属污染的水环境中时，重金属元素可通过鱼类的体表吸附、摄食饵料、呼吸等生理过程而被吸收，通过代谢活动渗透至肌肉和骨骼系统中并积累。鱼类的生命周期较长，可以反映整个营养结构对环境压力的响应，也可以作为环境退化的指示物，能够反映重金属污染物累积的长期效应，基于鱼体组织重金属残留的生物监测方法可弥补理化分析的不足，被广泛应用于水体重金属污染的评价中。因此，全面系统地分析鱼体重金属领域的研究进展显得特别重要。

本书将作者近年来在鱼体重金属领域的研究成果与国内外研究进展有机地结合在一起，并进行了系统深入的分析。本书阐述了水环境重金属污染的来源及危害、重金属胁迫对鱼类的生态毒理效应、鱼体重金属的研究方法、重金属在鱼体内的吸收和排出机制；利用文献计量分析方法对河流重金属污染和鱼体重金属领域的研究现状和研究热点进行了分析；结合作者和国内外其他学者在鱼体重金属领域的研究成果，系统分析了重金属在鱼体内的富集规律。本书对于重金属生物监测理论的发展、研究重金属在鱼体内的富集规律等方面具有重要的参考价值，能够为从事相关领域工作的研究人员提供借鉴。

本书由遵义师范学院蔡深文著，高智席、樊磊磊、何莉、程俊伟、代颖、王庆鹤、彭亚娟为本书的撰写收集整理了部分文献资料，并提出诸多

宝贵建议，赵鑫参与了本书的文字校对工作。本书受到以下基金支持：贵州省科学技术基金（黔科合J字[2015]2148号）；中国博士后科学基金面上项目（2017M620431）；贵州省教育厅创新群体重大项目（黔教合KY字[2016] 047）；贵州省高层次创新型人才培养项目（遵市科合人才[2016] 12号），在此一并表示由衷的感谢。

限于作者的知识范围和学术水平，书中难免存在不当及疏漏之处，敬请同行和读者批评指正。

著 者

2019年2月

## 目 录

|                      |    |
|----------------------|----|
| 第一章 水环境中的重金属污染       | 1  |
| 1.1 重金属的概念           | 1  |
| 1.2 水环境中重金属的来源       | 2  |
| 1.3 水环境重金属危害         | 4  |
| 1.3.1 对水生植物的危害       | 4  |
| 1.3.2 对底栖动物的危害       | 10 |
| 1.3.3 对人体的危害         | 11 |
| 1.4 河流重金属污染研究现状      | 15 |
| 第二章 重金属胁迫对鱼类的影响      | 30 |
| 2.1 重金属对鱼类的毒性作用      | 30 |
| 2.1.1 急性毒性作用         | 31 |
| 2.1.2 慢性毒性作用         | 35 |
| 2.2 重金属对鱼类的生态毒理效应    | 37 |
| 2.2.1 重金属对鱼类生长的影响    | 37 |
| 2.2.2 重金属对鱼类发育的影响    | 39 |
| 2.2.3 重金属对鱼类行为的影响    | 43 |
| 2.2.4 重金属对鱼类代谢的影响    | 44 |
| 2.2.5 重金属对鱼类神经系统的影响  | 45 |
| 2.2.6 重金属对鱼类抗氧化系统的影响 | 47 |
| 2.2.7 重金属对鱼类免疫系统的影响  | 50 |
| 2.2.8 重金属对鱼类群落的影响    | 51 |
| 2.3 重金属对鱼类毒性效应的分子机理  | 52 |
| 2.3.1 重金属与生物大分子作用    | 52 |
| 2.3.2 重金属与核酸作用       | 52 |

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| 2.3.3 金属硫蛋白 .....             | 53         |
| <b>第三章 鱼体重金属研究方法与发展</b> ..... | <b>57</b>  |
| 3.1 鱼体重金属样品前处理方法 .....        | 57         |
| 3.1.1 干法灰化 .....              | 57         |
| 3.1.2 湿法消解 .....              | 58         |
| 3.1.3 微波消解 .....              | 59         |
| 3.2 鱼体重金属检测方法 .....           | 60         |
| 3.2.1 原子吸收光谱法 .....           | 60         |
| 3.2.2 原子荧光光谱法 .....           | 61         |
| 3.2.3 电感耦合等离子体原子发射光谱法 .....   | 61         |
| 3.2.4 电感耦合等离子体质谱法 .....       | 62         |
| 3.2.5 电化学法 .....              | 63         |
| 3.2.6 生物传感器法 .....            | 63         |
| 3.2.7 酶联免疫法 .....             | 64         |
| 3.3 鱼体重金属研究现状 .....           | 65         |
| <b>第四章 鱼体内重金属的富集规律</b> .....  | <b>81</b>  |
| 4.1 重金属在鱼体内的吸收 .....          | 81         |
| 4.1.1 重金属进入鱼体的途径 .....        | 81         |
| 4.1.2 鱼体吸收常见重金属的通路 .....      | 84         |
| 4.1.3 鱼体吸收重金属的影响因素 .....      | 86         |
| 4.2 重金属在鱼体内的累积特征 .....        | 88         |
| 4.2.1 不同重金属在鱼体内的累积特征 .....    | 88         |
| 4.2.2 不同鱼类的重金属累积特征 .....      | 102        |
| 4.2.3 不同鱼体大小的重金属累积特征 .....    | 111        |
| 4.2.4 不同鱼体组织的重金属累积特征 .....    | 122        |
| 4.2.5 影响鱼体重金属累积的其他因素 .....    | 129        |
| 4.3 鱼体对重金属的解毒与排出 .....        | 133        |
| 4.3.1 鱼体对重金属的解毒机制 .....       | 133        |
| 4.3.2 重金属在鱼体内的排出 .....        | 134        |
| <b>参考文献</b> .....             | <b>136</b> |

# 第一章 水环境中的重金属污染

## 1.1 重金属的概念

自然环境中存在100多种元素，其中金属元素约90种（图1-1）。目前，国内外对重金属的定义并不明确，通常将密度大于4.5 g/cm<sup>3</sup>的金属称为重金属。常见金属元素密度如表1-1所示，在环境领域中经常关注的重金属包括铜（Cu）、锌（Zn）、铅（Pb）、镉（Cd）、铬（Cr）、铁（Fe）、锰（Mn）、镍（Ni）、钒（V）、汞（Hg）等，尽管砷（As）、锑（Sb）等属于类金属，但As和Sb的密度分别为5.727 g/cm<sup>3</sup>和6.697 g/cm<sup>3</sup>，且这些元素的化学性质及环境表现行为与其他重金属类似，因此也常被当作重金属对待。

|         |                     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                       |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                       |  |  |  |  |                       |  |  |  |  |                       |  |  |  |  |                       |  |  |  |  |                       |  |  |  |  |                       |  |  |  |  |                       |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |
|---------|---------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|---------------------|--|--|--|--|---------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-----------------------|--|--|--|--|---------------------|--|--|--|--|---------------------|--|--|--|--|---------------------|--|--|--|--|-----------------------|--|--|--|--|-----------------------|--|--|--|--|-----------------------|--|--|--|--|-----------------------|--|--|--|--|-----------------------|--|--|--|--|-----------------------|--|--|--|--|-----------------------|--|--|--|--|----------------------|--|--|--|--|----------------------|--|--|--|--|----------------------|--|--|--|--|---------------------|--|--|--|--|---------------------|--|--|--|--|---------------------|--|--|--|--|---------------------|--|--|--|--|---------------------|--|--|--|--|---------------------|--|--|--|--|---------------------|--|--|--|--|---------------------|--|--|--|--|
| 族<br>周期 | I A                 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | II A                |  |  |  |  | III A               |  |  |  |  |  |  |  |  |  | IV A                  |  |  |  |  |                     |  |  |  |  | V A                 |  |  |  |  |                     |  |  |  |  | VI A                  |  |  |  |  |                       |  |  |  |  | VII A                 |  |  |  |  |                       |  |  |  |  | 0                     |  |  |  |  |                       |  |  |  |  |                       |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |
| 1       | 1 H<br>氢<br>1.008   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 2 He<br>氦<br>4.003  |  |  |  |  | 3 Li<br>锂<br>6.941  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 4 Be<br>铍<br>9.012    |  |  |  |  | 5 B<br>硼<br>10.81   |  |  |  |  |                     |  |  |  |  | 6 C<br>碳<br>12.01   |  |  |  |  |                       |  |  |  |  | 7 N<br>氮<br>14.01     |  |  |  |  |                       |  |  |  |  | 8 O<br>氧<br>16.00     |  |  |  |  |                       |  |  |  |  | 9 F<br>氟<br>18.998    |  |  |  |  |                       |  |  |  |  | 10 Ne<br>氖<br>20.18  |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |
| 2       | 11 Na<br>钠<br>22.99 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 12 Mg<br>镁<br>24.31 |  |  |  |  | 13 Al<br>铝<br>26.98 |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 14 Si<br>硅<br>28.09   |  |  |  |  | 15 P<br>磷<br>30.97  |  |  |  |  |                     |  |  |  |  | 16 S<br>硫<br>32.07  |  |  |  |  |                       |  |  |  |  | 17 Cl<br>氯<br>35.45   |  |  |  |  |                       |  |  |  |  | 18 Ar<br>氩<br>39.95   |  |  |  |  |                       |  |  |  |  |                       |  |  |  |  |                       |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |
| 3       | 19 K<br>钾<br>39.10  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 20 Ca<br>钙<br>40.08 |  |  |  |  | 21 Sc<br>钪<br>44.96 |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 22 Ti<br>钛<br>47.87   |  |  |  |  | 23 V<br>钒<br>50.94  |  |  |  |  |                     |  |  |  |  | 24 Cr<br>铬<br>52.00 |  |  |  |  | 25 Mn<br>锰<br>54.94   |  |  |  |  |                       |  |  |  |  | 26 Fe<br>铁<br>55.85   |  |  |  |  | 27 Co<br>钴<br>58.93   |  |  |  |  |                       |  |  |  |  | 28 Ni<br>镍<br>58.69   |  |  |  |  | 29 Cu<br>铜<br>63.55   |  |  |  |  |                      |  |  |  |  | 30 Zn<br>锌<br>65.39  |  |  |  |  | 31 Ga<br>镓<br>69.72  |  |  |  |  |                     |  |  |  |  | 32 Ge<br>锗<br>72.64 |  |  |  |  | 33 As<br>砷<br>74.92 |  |  |  |  |                     |  |  |  |  | 34 Se<br>硒<br>78.96 |  |  |  |  | 35 Br<br>溴<br>79.90 |  |  |  |  |                     |  |  |  |  | 36 Kr<br>氪<br>83.80 |  |  |  |  |
| 4       | 37 Rb<br>铷<br>85.47 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 38 Sr<br>锶<br>87.62 |  |  |  |  | 39 Y<br>钇<br>88.91  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 40 Zr<br>锆<br>91.22   |  |  |  |  | 41 Nb<br>铌<br>92.91 |  |  |  |  |                     |  |  |  |  | 42 Mo<br>钼<br>95.94 |  |  |  |  | 43 Tc<br>锝<br>[99]    |  |  |  |  |                       |  |  |  |  | 44 Ru<br>钌<br>101.1   |  |  |  |  | 45 Rh<br>铑<br>102.9   |  |  |  |  | 46 Pd<br>钯<br>106.4   |  |  |  |  |                       |  |  |  |  | 47 Ag<br>银<br>107.9   |  |  |  |  | 48 Cd<br>镉<br>112.4  |  |  |  |  | 49 In<br>铟<br>114.8  |  |  |  |  |                      |  |  |  |  | 50 Sn<br>锡<br>118.7 |  |  |  |  | 51 Sb<br>锑<br>121.8 |  |  |  |  |                     |  |  |  |  | 52 Te<br>碲<br>127.6 |  |  |  |  | 53 I<br>碘<br>126.9  |  |  |  |  |                     |  |  |  |  | 54 Xe<br>氙<br>131.3 |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |
| 5       | 55 Cs<br>铯<br>132.9 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 56 Ba<br>钡<br>137.3 |  |  |  |  | 57 La<br>镧<br>[139] |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 58 Pr<br>钷<br>[140.9] |  |  |  |  | 59 Nd<br>钕<br>[145] |  |  |  |  | 60 Sm<br>钐<br>[150] |  |  |  |  | 61 Eu<br>铕<br>[152] |  |  |  |  | 62 Gd<br>钆<br>[157.3] |  |  |  |  | 63 Tb<br>铽<br>[158.9] |  |  |  |  | 64 Dy<br>镝<br>[162.5] |  |  |  |  | 65 Ho<br>铥<br>[164.9] |  |  |  |  | 66 Er<br>铒<br>[167.3] |  |  |  |  | 67 Yb<br>镱<br>[173.0] |  |  |  |  | 68 Lu<br>镥<br>[175.0] |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |
| 6       | 87 Fr<br>钫<br>[223] |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 88 Ra<br>镭<br>[226] |  |  |  |  | 89 Ac<br>锕<br>[227] |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 90 Th<br>钍<br>[232]   |  |  |  |  | 91 Pa<br>镤<br>[231] |  |  |  |  | 92 U<br>铀<br>[238]  |  |  |  |  | 93 Np<br>镎<br>[237] |  |  |  |  | 94 Pu<br>钚<br>[244]   |  |  |  |  | 95 Am<br>镅<br>[243]   |  |  |  |  | 96 Cm<br>锔<br>[247]   |  |  |  |  | 97 Bk<br>锫<br>[247]   |  |  |  |  | 98 Cf<br>锿<br>[251]   |  |  |  |  | 99 Es<br>镄<br>[252]   |  |  |  |  | 100 Fm<br>镆<br>[257]  |  |  |  |  | 101 Md<br>镅<br>[258] |  |  |  |  | 102 No<br>镎<br>[259] |  |  |  |  | 103 Lr<br>铹<br>[260] |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |
| 7       | 89 La<br>镧<br>138.9 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 90 Th<br>钍<br>232.0 |  |  |  |  | 91 Pa<br>镤<br>231.0 |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 92 U<br>铀<br>238.0    |  |  |  |  | 93 Np<br>镎<br>237.0 |  |  |  |  | 94 Pu<br>钚<br>244.0 |  |  |  |  | 95 Am<br>镅<br>243.0 |  |  |  |  | 96 Cm<br>锔<br>247.0   |  |  |  |  | 97 Bk<br>锫<br>247.0   |  |  |  |  | 98 Cf<br>锿<br>251.0   |  |  |  |  | 99 Es<br>镄<br>252.0   |  |  |  |  | 100 Fm<br>镆<br>257.0  |  |  |  |  | 101 Md<br>镅<br>258.0  |  |  |  |  | 102 No<br>镎<br>259.0  |  |  |  |  | 103 Lr<br>铹<br>260.0 |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |                     |  |  |  |  |

图1-1 化学元素周期表

表1-1 常见金属元素密度

| 元素 | 代号 | 质子数 | 密度值<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 元素 | 代号 | 质子数 | 密度值<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|----|----|-----|-----------------------------|----|----|-----|-----------------------------|
| 锂  | Li | 3   | 0.534                       | 铌  | Nb | 41  | 8.57                        |
| 铍  | Be | 4   | 1.848                       | 钼  | Mo | 42  | 10.22                       |
| 钠  | Na | 11  | 0.971                       | 钌  | Ru | 44  | 12.41                       |
| 镁  | Mg | 12  | 1.738                       | 铑  | Rh | 45  | 12.41                       |
| 铝  | Al | 13  | 2.702                       | 钯  | Pd | 46  | 12.02                       |
| 钾  | K  | 19  | 0.862                       | 银  | Ag | 47  | 10.5                        |
| 钙  | Ca | 20  | 1.55                        | 镉  | Cd | 48  | 8.65                        |
| 钪  | Sc | 21  | 2.989                       | 铟  | In | 49  | 7.3                         |
| 钛  | Ti | 22  | 4.54                        | 锡  | Sn | 50  | 7.285                       |
| 钒  | V  | 23  | 6.11                        | 铯  | Cs | 55  | 1.875                       |
| 铬  | Cr | 24  | 7.2                         | 钡  | Ba | 56  | 3.5                         |
| 锰  | Mn | 25  | 7.44                        | 铪  | Hf | 72  | 13.31                       |
| 铁  | Fe | 26  | 7.874                       | 钽  | Ta | 73  | 16.654                      |
| 钴  | Co | 27  | 8.9                         | 钨  | W  | 74  | 19.3                        |
| 镍  | Ni | 28  | 8.902                       | 锇  | Os | 76  | 22.57                       |
| 铜  | Cu | 29  | 8.96                        | 铱  | Ir | 77  | 22.42                       |
| 锌  | Zn | 30  | 7.133                       | 铂  | Pt | 78  | 21.45                       |
| 镓  | Ga | 31  | 5.904                       | 金  | Au | 79  | 18.88                       |
| 锗  | Ge | 32  | 5.38                        | 汞  | Hg | 80  | 13.546                      |
| 铷  | Rb | 37  | 1.532                       | 铊  | Tl | 81  | 11.85                       |
| 锶  | Sr | 38  | 2.54                        | 铅  | Pb | 82  | 11.3437                     |
| 锆  | Zr | 40  | 6.506                       | 铋  | Bi | 83  | 9.8                         |

## 1.2 水环境中重金属的来源

重金属是构成地壳的元素，含量不足0.1%，但广泛存在于各种矿物和岩石中。经过岩石风化、火山喷发、大气降尘、水流冲刷和生物摄取等过程，重金属元素在自然环境中完成迁移循环，使重金属元素遍布于土壤、大气、水体和生物体中。与人工合成的化合物不同，它们在环境的各个部分都存在

着一定的本底含量。

从环境污染的角度,可将金属分为三大类:(1)无害金属,如钠(Na)、镁(Mg)、钾(K)、钙(Ca)等;(2)有毒但难溶解或非常稀有,如金(Au)、银(Ag)、铂(Pt)等;(3)毒性强且易被生物体吸收,如铜(Cu)、锌(Zn)、铅(Pb)、镉(Cd)、砷(As)、汞(Hg)等。其中第三类金属元素因其在环境中对生物体产生毒害作用较强,受到人们的广泛关注,这些元素造成的污染称为重金属污染。美国国家环保局将Pb, Cd, Hg等列入环境优先控制的重金属污染物名单。工业污染、交通污染、生活污染、矿产开发污染和农业污染是环境中重金属污染的主要来源(图1-2)。水体重金属污染源主要来自金属矿山开采排水、矿坑排水、尾矿排水、冶炼排水、金属加工废水以及燃煤、染料、电镀、油漆、化工试剂、农药、医药等行业产生的废水。

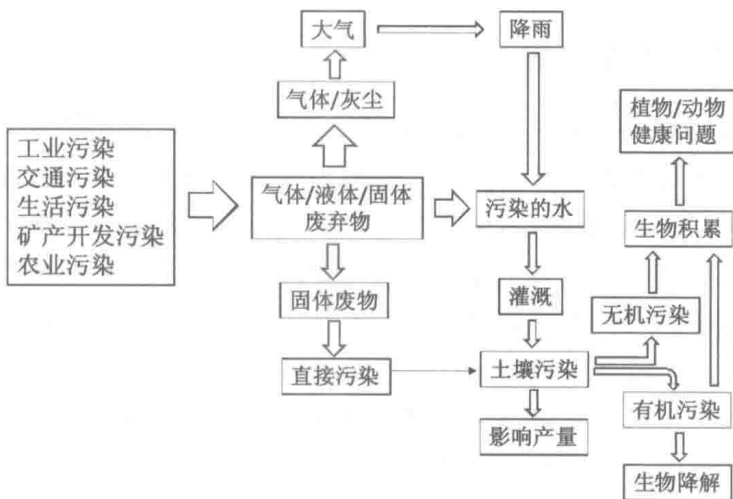


图1-2 重金属源及传播途径

近年来,由于部分矿产资源开发过程中的选矿、冶炼水平较低,部分中小型矿区缺乏必要的环保治理设备,废渣、废水和废气未经处理直接排放至环境中,废弃物中的重金属随着自然沉降、降水淋溶等途径进入土壤和沉积物中,并经生态系统的循环过程在生物体内不断积累,环境的本底值被改变。同时,化石燃料如煤和石油的燃烧也是重金属的主要污染源,在局部地区甚至出现了严重的重金属污染。重金属在水环境中可以经过水解反应生

成氢氧化物，也可与一些无机酸如 $H_2S$ 、 $H_2CO_3$ 等反应生成硫化物、碳酸盐等化合物，而这些化合物的溶解度较小，在水中易形成难溶的沉淀物，从而使重金属污染物大量聚积于排污口附近的底泥中，成为浓度极高的次生污染源，一旦水环境条件发生改变，则可能重新生成可溶性物质释放至水体中。目前，影响水环境质量的主要重金属有 Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ni, Fe, Mn, As, Hg等，其中Pb, Cd, Cr, As, Hg等具有较强的生态毒性。

重金属在水体中的形态随着水环境条件的改变而转化，可形成离子态、吸附态、可交换态、沉淀态、配位络合态和共价结合态等不同形态，不同形态的重金属离子在水体中产生的毒性效应存在一定的差异。在水环境中，除重金属的形态外，对水生生物产生毒性效应强弱的影响因素还有重金属的种类、理化性质、浓度及价态等。

## 1.3 水环境重金属危害

### 1.3.1 对水生植物的危害

水生植物是指生理上依附于水环境、至少部分生殖周期发生在水中或水表面的植物类群，是不同分类群植物通过长期适应水环境而形成的趋同性适应类型（刘健康，1999）。水生植物作为水生态系统中的初级生产者，在水体重金属污染中起着至关重要的作用。水生植物可分为高等藻类、水生藓类和水生维管束植物这三大类，其中在水环境污染治理中应用最广泛的是水生维管束植物，这类植物的机械组织十分发达，适于生长在水中，根据其生活方式可分为漂浮植物、浮叶植物、沉水植物、挺水植物这四大类。其中漂浮植物包括浮萍（*Lemna minor*）、凤眼莲（*Eichhornia crassipes*）、大藻（*Pistia stratiotes*）、水禾（*Hygroryza aristata*）、槐叶萍（*Salvinia natans*）、水鳖（*Hydrocharis dubia*）、野菱（*Trapa incisa* var. *sieb.*）等；浮叶植物包括睡莲（*Nymphaea tetragona*）、芡实（*Euryale ferox*）、王莲（*Victoria regia*）、荇菜（*Nymphoides peltatum*）、菱角（*Trapa bispinosa*）、浮叶眼子菜（*Potamogeton natans*）、萍蓬草（*Nuphar pumilum*）等；沉水植物包括金鱼藻（*Ceratophyllum demersum*）、苦草（*Vallisneria natans*）、黑藻（*Hydrilla verticillata*）、狐尾藻（*Myriophyllum verticillatum*）、鸭舌草（*Monochoria vaginalis*）、菹草（*Potamogeton*

*crispus*)、马来眼子菜 (*Potamogeton wrightii*)、光叶眼子菜 (*Potamogeton lucens*)、水车前 (*Ottelia alismoides*)、黄花狸藻 (*Utricularia aurea*) 等;挺水植物包括马蹄莲 (*Zantedeschia aethiopica*)、莲 (*Nelumbo nucifera*)、鸢尾 (*Iris tectorum*)、香蒲 (*Typha orientalis*)、菖蒲 (*Acorus calamus*)、黄菖蒲 (*Iris pseudacorus*)、水菖蒲 (*Acorus calamus*)、菰 (*Zizania latifolia*)、水竹 (*Phyllostachys heteroclada*)、慈姑 (*Sagittaria trifolia*)、千屈菜 (*Lythrum salicaria*)、水葱 (*Scirpus validus*)、灯心草 (*Juncus effusus*)、再力花 (*Thalia dealbata*)、黑三棱 (*Sparganium stoloniferum*)、芦苇 (*Phragmites communis*) 等。

重金属对水生植物产生危害效应主要包两括两个途径:(1)破坏离子间的平衡,使水生植物体内离子的吸收、运输、调节、渗透等功能发生障碍,造成其正常新陈代谢紊乱;(2)重金属进入水生植物体后,一方面可与酶、蛋白质、核酸等大分子结合,另一方面还可取代与这些生物大分子结合的特定金属,如与酶、蛋白质、核酸等结合的必需金属 $Ca^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 等,从而使生物大分子的生物活性降低,功能减弱或丧失。重金属对水生植物的危害主要表现在生理生化、生长发育及遗传物质的毒害等方面,如破坏细胞膜结构、抑制光合作用过程、抑制呼吸作用、引起氧化应激反应、抑制生长速度、降低生物量等,如表1-2所示。

表1-2 重金属对水生植物的危害

| 重金属   | 物种                                  | 毒性效应   | 参考文献                    |
|-------|-------------------------------------|--|-------------------------|
| 铜、镉   | 小球藻<br><i>Chlorella sp.</i>         | 新陈代谢速度减慢;抑制光合作用;引起氧化应激;诱导膜损伤                 | Zhang et al., 2015b     |
| 铅、镉   | 水浮莲<br><i>Eichhornia crassipes</i>  | 影响蒸腾作用;抑制正常的繁殖                               | Vesely et al., 2011     |
| 铬     | 槐叶萍<br><i>Salvinia natans</i>       | 呼吸作用减弱                                       | Prado et al., 2010      |
| 锌、铅、铬 | 青萍<br><i>Spirodela polyrrhiz</i>    | 脱根;个体分离或分散;叶绿素含量下降;导致死亡                      | 涂俊芳等, 2015              |
| 铅、镉   | 浮萍<br><i>Lemna minor</i>            | 减少有丝分裂;细胞数目减少;导致超微结构改变                       | Basile et al., 2015     |
| 汞     | 凤眼莲<br><i>Eichhornia crassipes</i>  | 抑制生长速率;叶绿素a, b 以及胡萝卜素含量降低                    | Srinivasan et al., 2015 |
| 铜     | 斜生栅藻<br><i>Scenedesmus obliquus</i> | 破坏能量传递过程;影响蛋白质、核酸合成;降低光合效率、电子传递速率、叶绿素含量和细胞密度 | 陈雷等, 2009               |

续表

| 重金属 | 物种                                      | 毒性效应                              | 参考文献              |
|-----|---|-----------------------------------|-------------------|
| 砷   | 斜生栅藻<br><i>Scenedesmus obliquus</i>     | 抑制叶绿素荧光; 降低叶绿素a含量                 | 樊香绒等, 2013        |
| 铜、镉 | 黑藻<br><i>Hydrilla verticillata</i>      | 降低生物量                             | 简敏菲等, 2016        |
| 镉   | 粗梗水蕨<br><i>Ceratopteris pteridoides</i> | 降低硝酸还原酶和谷光酰胺合成酶活性; 导致营养失衡; 使死亡率增加 | Deng et al., 2014 |

### 1.3.1.1 对水生植物细胞结构的影响

植物的细胞壁和细胞膜是细胞防护的第一道屏障, 确保细胞结构的稳定性, 是细胞进行正常生理活动的基础。重金属能与植物细胞壁的组成成分如游离氨基酸、羧基 ( $-\text{COOH}$ )、羟基 ( $-\text{OH}$ ) 等基团结合, 从而阻碍细胞正常的分裂和生长。重金属对细胞膜结构的影响主要表现在重金属可以通过诱导自由基的产生使脂质发生过氧化反应。丙二醛 (Malondialdehyde, MDA) 是评价细胞膜脂质过氧化程度的一个重要指标, 高浓度的镍离子能够使细胞内MDA的含量增高, 破坏细胞膜的正常功能, 打破细胞质中的离子平衡 (Gonnelli et al. 2010)。

在重金属胁迫下, 特别是介质中的重金属浓度较高时, 植物细胞超微结构会发生一定程度的损伤, 如高尔基体 (Golgi complex)、内质网 (Endoplasmic reticulum, ER)、细胞核 (Nucleus)、叶绿体 (Chloroplast)、线粒体 (Mitochondria)、液泡 (Vacuole)、质膜 (Plasmalemma) 等的结构出现异常 (Hu et al., 2009; 徐勤松等, 2002), 且超微结构的损伤程度与受胁迫时间和重金属离子浓度呈线性关系。通常表现为细胞质膜收缩; 高尔基体消失; 核糖体数量减少; 叶绿体形态发生变化、膨胀, 叶绿体膜系统溃解; 线粒体膨大、外膜破裂、脊瓦解, 线粒体呈空泡状直至整个线粒体解体消失; 细胞核变形, 核物质凝聚成具有高电子密度的块状物质, 染色质凝聚, 核仁分解直至消失, 最终出现核膜破裂以及细胞核解体等现象 (胡金朝, 2012)。

### 1.3.1.2 对水生植物生长的影响

一般情况下, 当重金属的浓度达到对水生植物产生毒害作用的阈值后, 其浓度越大, 对水生植物的生长抑制作用越强, 且作用时间越长, 抑制作用也越强。水生植物种子在萌发过程中受到重金属胁迫时, 重金属离子能够

通过抑制淀粉酶和蛋白酶的活性,影响细胞正常的新陈代谢,降低贮藏物质的分化速率,从而使种子萌发所需要的物质和能量供给不足,最终影响种子的萌发率。如研究发现,香蒲(*T. orientalis*)种子暴露于0.25 mmol/L、1 mmol/L和3 mmol/L的 $Pb^{2+}$ 下,其发芽率与对照组相比分别下降了22.18%、48.64%和89.88%,发芽指数分别下降了17.56%、43.12%和86.98%(纪永,2018)。随着铜离子浓度的增加,中肋骨条藻(*Skeletonema costatum*)的生长受到明显的抑制,72 h时的半数致死浓度 $EC_{50}$ 小于20  $\mu\text{mol/L}$ ;中肋骨条藻的密度在低浓度(20  $\mu\text{mol/L}$ 和40  $\mu\text{mol/L}$ )锌暴露下随着培养时间的增长而增加,但在高浓度锌暴露下(80  $\mu\text{mol/L}$ 和160  $\mu\text{mol/L}$ )表现为抑制作用(闫杰等,2014)。在重金属胁迫下,水生植物的根系生长受阻,根表皮可能出现皱缩,皮层细胞排列变疏松,部分皮层细胞解体,而叶片表皮细胞排列更加紧密,气孔密度增加,机械组织疏散,外观表现为不健康、萎蔫,逐渐出现失绿、变黄现象,甚至导致植株断裂,直至死亡,如表1-3所示。

表1-3 重金属Cd(40 mg/L)对3种沉水植物的整体影响(王模善和赵铁铭,2008)

| 水生植物                                   | 处理时间(d) | 现象  |
|--|---------|---|
| 蔊齿眼子菜<br><i>Potamogeton pectinatus</i> | 3       | 植株整个为暗绿色,鲜亮,有光泽,生长良好                                |
|  | 5       | 部分植株尖端发黄,整体看,绿色部分占绝大多数                              |
|  | 7       | 部分植株整个叶片看见黄色斑纹,有明显的失绿现象,并伴有叶片变薄变窄,植株出现萎蔫,但所有植株均保持完整 |
| 金鱼藻<br><i>Ceratophyllum demersum</i>   | 3       | 部分植株尖端发黄,失绿,萎蔫                                      |
|  | 5       | 约一半植株失绿,颜色变为浅黄色,萎蔫,叶片变窄。小部分植株断裂成小段沉在水底              |
|  | 7       | 大部分植株失绿,颜色变为浅黄色,萎蔫,只有少部分植株的尖端保持绿色。约一半植株断为小段沉在水底     |
| 轮藻<br><i>Chara vulgaris</i>            | 3       | 约一半植株变黄,成为小段沉在水底,另一半虽颜色是绿色,但已萎蔫                     |
|  | 5       | 全部植株变黄,大部分成为小段沉在水底                                  |
|  | 7       | 植株全部腐烂  |

### 1.3.1.3 对水生植物光合作用的影响

光合作用是自然界最基本的物质和能量代谢过程,也是生物界赖以生存的基础,但植物的光合作用对环境胁迫非常敏感,光合作用效率易受环境中各种不利因素如重金属污染的影响。重金属胁迫会抑制植物光合作用效率,能够降低叶片的叶绿素含量,破坏叶绿体结构,抑制光合作用过程中的电子

传递过程。如Cd能与蛋白质中的巯基（—SH）结合，破坏叶绿体结构，使植物叶绿体含量下降。Cu浓度大于50 nmol/L时将金鱼藻（*C. demersum*）的光合体系II造成一定程度的损伤，且色素的降低会加深其损伤程度（Thomas et al., 2016）。重金属能够阻碍光合电子的传递，抑制质体醌和类胡萝卜素的合成过程，同时使植物叶片气孔关闭导致CO<sub>2</sub>浓度不足。叶绿素是植物进行光合作用的主要色素，其含量的高低及叶绿素a/b值的大小能直接反映光合作用的强弱，研究表明重金属能够影响氨基乙酰丙酸的合成或通过抑制NADPH—原叶绿素酯氧化还原酶（NADPH—protochlorophyllide oxydoreductase, POR）活性使植物叶绿素总量降低，叶绿素b较叶绿素a更为敏感，因而叶绿素a/b值也降低（Stobart et al., 1985）。

#### 1.3.1.4 对水生植物抗氧化系统的影响

水生植物在重金属胁迫下会产生氧化应激反应，即机体内氧化与抗氧化作用失衡，倾向于氧化，产生大量的氧化中间产物，影响抗氧化系统（图1-3）。同时，植物体内的酶是植物各种代谢必不可少的催化剂，重金属对植物酶活性的影响与重金属浓度有关。低浓度的重金属离子能够提高酶的活性，高浓度的重金属离子则会抑制植物酶的活性。菖蒲（*Acorus calamus*）和芦苇（*Phragmites communis*）在重金属V，Cr和Cd的联合作用下，质量浓度为1 mg/L和5 mg/L，第45 d时两种植物的SOD，POD和CAT活性与第15 d时的活性相比有所升高，在重金属质量浓度为15 mg/L时，SOD，POD和CAT活性均比第15 d时低，表明在较低重金属浓度下，菖蒲和芦苇启动了细胞的防御反应系统。羊角月牙藻（*Selenastrum capricornutum*）在低浓度氯化镉暴露下，SOD和CAT的活性受到诱导，但随着暴露浓度的增加，在0.108 mg/L时，SOD，CAT和GST的活性均受到抑制（苏甜等，2014）。王丽平等（2007）研究了Cu<sup>2+</sup>对海洋微藻中肋骨条藻（*Skeletonema costatum*）和三角褐指藻（*Phaeodactylum triconutum*）细胞SOD，POD和MDA含量的影响，结果表明较高浓度的Cu<sup>2+</sup>对两种藻的SOD和POD活力均表现为低浓度诱导，高浓度抑制，MDA含量则随着Cu<sup>2+</sup>浓度增大而逐渐升高。低浓度Cd<sup>2+</sup>对青岛大扁藻（*Platymonas helgolandica*）的SOD、维生素C过氧化物酶活性具有显著诱导作用。当Cd<sup>2+</sup>浓度大于72 h半数有效抑制浓度时，将抑制上述两种酶的活性；当Cd<sup>2+</sup>浓度小于36 mg/L时，MDA含量与Cd<sup>2+</sup>浓度呈正相关关系

(郑伟等, 2012)。斜生栅藻 (*Scenedesmus obliquus*) 的MDA和SOD含量在重金属 $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ 和 $Cr^{6+}$ 的胁迫下逐渐升高, 当处理3~4 d时达到最大值, CAT和T-AOC含量在重金属胁迫下也小幅升高 (杨国远等, 2014)。水车前 (*Ottelia alismoides*) 的SOD活性在0.1 mg/L  $Cd^{2+}$ 和5 mg/L  $Zn^{2+}$ 复合处理浓度下达到最大值, 且随着处理浓度的增大而下降。POD活性在0.1 mg/L  $Cd^{2+}$ 和50 mg/L  $Zn^{2+}$ 复合处理时达到最大值, 并随浓度增大而降低 (徐勤松等, 2003)。徐小颖等 (2009) 研究发现不同浓度 (0, 0.09, 0.18, 0.27和0.36 mmol/L)  $Mn^{2+}$ 胁迫下菹草 (*Potamogeton crispus*) 叶片中的SOD活性逐渐上升, POD的活性在0.27 mmol/L时最高, 而CAT的活性在0.18 mmol/L时最高, 超氧阴离子 ( $O_2 \cdot^-$ ) 产生速率、 $H_2O_2$ 和MDA含量随浓度增大而升高, 结果表明 $Mn^{2+}$ 对菹草的毒害作用主要体现在活性氧大量积累, 破坏活性氧清除系统上。

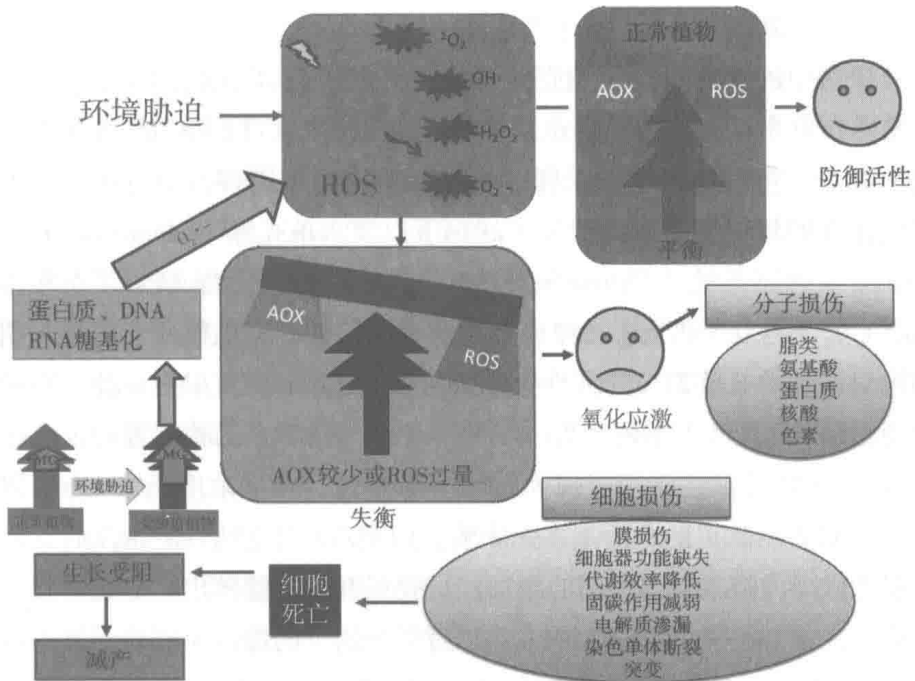


图1-3 环境胁迫导致氧化应激产生 (Hasanuzzaman et al., 2017)

注: ROS: 活性氧 (reactive oxygen species);  $^1O_2$ : 单态氧 (singlet oxygen);  $O_2 \cdot^-$ : 超氧化物阴离子 (superoxide anion);  $H_2O_2$ : 过氧化氢 (hydrogen peroxide);  $OH \cdot$ : 羟基自由基 (hydroxyl radical); MG: 丙酮醛 (methylglyoxal); AOX: 抗氧化剂 (antioxidants)

### 1.3.2 对底栖动物的危害

通过各种途径进入水体的重金属,会以不同的形态分布在水相、沉积物、生物体中,特别是在沉积物中大量积累,其浓度可达水溶液中的数百倍甚至数十万倍,且在环境条件一定时,水体沉积物中的重金属又会再次释放到水体中,形成二次污染。尽管沉积物中重金属总量在一定程度上可以反映该水域的重金属污染程度,但对于评价该区域重金属的潜在生态风险仍具有一定的局限性,因为沉积物中重金属的迁移、转化、生物可利用性、生态毒性等主要取决于其赋存形态 (Zhang et al., 2017a),如受人为污染较少的沉积物中的重金属主要以较稳定的残渣态存在,而人类活动产生的重金属污染会使重金属的可提取态含量明显增大。水体沉积物在水生生态系统中具有十分重要的作用,为许多底栖生物提供栖息场所,但由于重金属等污染物的沉积,对底栖生物的生存也造成了严重威胁。

沉积物中的重金属会影响底栖动物的群落结构,如朱玉珍等 (2016) 研究发现,贵州草海湖边采样点沉积物中重金属Zn、Pb和Cd的含量远低于湖内采样点,但湖边比湖内采样点的底栖动物种类更多,栖息密度更大,呈现出较强的相关性。沈洪艳等 (2014) 以淡水单孔蚓 (*Monopylephorous limosus*)、伸展摇蚊 (*Chironomus tentans*) 为研究对象,研究了沉积物中的Cu、Cd、Ni、Pb和Zn这五种重金属对底栖生物的毒性效应,结果表明沉积物中对淡水单孔蚓21 d的毒性大小依次为Cd>Ni>Cu>Pb>Zn,对伸展摇蚊幼虫14 d的毒性大小依次为Cd>Pb>Cu>Ni>Zn。Zn<sup>2+</sup>对青蛤 (*Cyclina sinensis*) 幼贝的毒性作用表现为瞬间中毒死亡,在低浓度 (32 mg/L和56 mg/L) 下对青蛤幼贝的存活基本无影响,但当Zn<sup>2+</sup>浓度达180 mg/L时,青蛤幼贝双壳紧闭,随着暴露时间的增加,贝壳张开,水管伸出,呈无力状,死亡率增大,96 h内死亡率达100%; Cd<sup>2+</sup>对青蛤幼贝的毒性表现为慢性中毒, Cd<sup>2+</sup>浓度为5.6 mg/L时72 h内出现死亡个体,当浓度为56 mg/L时24 h内即出现死亡,且随着暴露时间的延长,死亡率也逐渐升高,96 h时死亡率达100% (周凯等, 2007)。

底栖动物在重金属胁迫下将产生氧化应激反应,产生大量的自由基对体内的大分子物质进行攻击和损害,进而导致脂质过氧化反应并使DNA产生