

DOI:10.7524/AJE.1673-5897.20160602002

邢艳帅, 朱桂芬. 重金属对水生生物的生态毒理效应及生物耐受机制研究进展[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(3): 13-26

Xing Y S, Zhu G F. Advances on ecotoxicological effects of heavy metals to aquatic organisms and the tolerance mechanisms of aquatic organisms [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(3): 13-26 (in Chinese)

## 重金属对水生生物的生态毒理效应及生物耐受机制研究进展

邢艳帅<sup>1</sup>, 朱桂芬<sup>2,\*</sup>

1. 南开大学环境科学与工程学院 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300350

2. 河南师范大学环境学院 黄淮水环境与污染防治省部共建教育部重点实验室, 新乡 453007

收稿日期: 2016-06-02 录用日期: 2016-08-01

**摘要:** 近年来, 随着国民经济的快速发展, 重金属以其特有的性质而被大量的应用于生产生活当中, 同时也由于各种原因造成了水体重金属污染现象。水体重金属污染不仅对水生生物的生长和繁殖造成了严重的威胁, 同时也威胁到人类的健康。因此, 重金属污染具有潜在的生态与健康风险。本文主要概括介绍了重金属对水生植物、动物、微生物的生态毒理效应以及水生生物对重金属的各种耐受机制, 展望了重金属对水生生物生态毒理效应的未来研究重点和方向。

**关键词:** 重金属; 水生生物; 生态毒理效应; 耐受机制

文章编号: 1673-5897(2017)3-013-14 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

## Advances on Ecotoxicological Effects of Heavy Metals to Aquatic Organisms and the Tolerance Mechanisms of Aquatic Organisms

Xing Yanshuai<sup>1</sup>, Zhu Guifen<sup>2,\*</sup>

1. College of Environmental Science and Engineering, Key Laboratory of Pollution Process and Environmental Criteria of Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300350, China

2. School of Environment, Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Key Laboratory for Yellow and Huai River Water Environmental and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China

Received 2 June 2016 accepted 1 August 2016

**Abstract:** With the rapid development of economy, heavy metals have been widely used in industry and life due to their unique properties. This also results in seriously environmental pollution. The heavy metal pollution in water is a serious threat not only to the growth and reproduction of aquatic organisms, but also to human health. Therefore, heavy metal pollution possess the potential risk of ecological and health. In this paper, the ecotoxicological effect of heavy metals on aquatic plants, animals and microorganisms, and the tolerance mechanisms of aquatic organisms to heavy metals are reviewed. In addition, the research emphasis and direction of aquatic ecological toxicity effects of heavy metals were also discussed.

**Keywords:** heavy metals; aquatic organisms; ecotoxicological effects; tolerance mechanism

基金项目: 天津市应用基础与前沿技术研究计划项目(No. 14JCYBJC23200)

作者简介: 邢艳帅(1987-), 男, 博士, 研究方向为生态毒理, E-mail: goodluck.xing@163.com

\* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: gzfzhu617@163.com

人类进入 21 世纪后,社会工业化、城市化、现代化的进程不断加速,各种污染物被大量排放进入水体环境。重金属作为一类重要的污染物质,由于其本身的环境毒性、持久性、难降解性而受到全球的关注<sup>[1]</sup>。大量的重金属排入河流、水库、湖泊和海洋等水体,造成水质严重恶化,对水体的生态系统造成巨大威胁,特别是与人类生活息息相关的各种水产品。水产品是人类食物中蛋白质的重要来源之一。研究表明,由于鱼类、贝类、藻类等可以对重金属产生富集,所以重金属可通过食物链传递作用在人体内的蓄积,最终可能对人类健康造成危害<sup>[2-3]</sup>。

通常重金属可分为生物体所需要的必需金属(包括 Cu、Zn、Cr、Ni、Co 等)和非必需金属(Al、Cd、Hg、Sn、Pb 等)。必需金属对于生物体本身正常功能的发挥扮演着重要功能,非必需金属则是生物体正常生理代谢所非必需的,而且毒性一般随着非必需金属的浓度升高而增大,同时必需金属在缺少或者浓度过高的情况下所造成对生物体的危害也可高于非必需金属<sup>[4]</sup>。已有文献报道了重金属对人体或动物的毒性效应或致癌性机理。如重金属铁、铜、镉、铬、汞、镍、钒诱导产生的活性氧,可以造成脂质过氧化、巯基蛋白消耗等一系列毒性效应。另外,有些重金属还可以与核蛋白、DNA 反应,对生物大分子物质造成损伤<sup>[5]</sup>。重金属进入水体后会以阳离子和水生物体内短碳链物质的结合形式在生物体内进行富集和积累,会对水生生物或水生生态系统产生直接或间接的影响,而且可以沿食物链对人体或动物产生危害<sup>[6-7]</sup>。水生生物对重金属的富集一般会受到多种因素的影响,如水生生物的体长、体重、食性、栖息水层、碳源、营养级等<sup>[8]</sup>。在毒害效应研究方面,研究者一般从形态、生理生化指标、细胞、分子水平进行研究,主要是剂量-效应关系的研究以及相应模型的建立,并且从之前的短期的、高剂量的急性毒性暴露试验向低剂量、长期的慢性毒性试验发展,对于致癌、致畸和致突变的研究也一直是该领域的重要研究内容<sup>[9]</sup>。据国家统计局发布的信息显示,我国 2014 年水产品产量达到 6 450 万 t,其中养殖水产品产量为 4 762 万 t。由于水体中重金属并不能通过一系列物理、化学或生物的方式进行彻底消除或分解,所以对水体中重金属的生态毒理效应研究,尤其是开展非必需元素(汞、铅、镉、砷、铬等)对水生生物体造成的急性中毒、亚急性中毒和慢性中毒<sup>[10]</sup>等毒性效应以及水生生物对重金属的耐受机制的研究,对于我国水产养殖业健康发展具有重要

的现实意义。本文主要介绍了重金属对水生生物的生态毒理效应以及阐述了水生生物对重金属的主要耐受机制,并对未来生态毒理学的发展做出展望,以期对重金属对水生生物生态毒理学研究拓宽思路。

## 1 重金属对水生植物的生态毒理效应以及水生植物对重金属的耐受机制

### 1.1 重金属对水生植物的生态毒理效应

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<sup>[11]</sup>。重金属对水生植物的毒理作用主要表现在生理生化过程(如,破坏细胞膜结构、抑制呼吸作用、光合作用等)、生长发育过程以及遗传物质的毒害等。张义贤<sup>[12]</sup>认为重金属对植物产生毒害效应的 2 个主要途径为:打破原有离子间的平衡状态,使得水生植物体内正常离子的吸收、运输、调节、渗透等方面一些功能发生障碍,造成植物正常的新陈代谢过程发生紊乱;重金属进入水生植物体后不仅可以和核酸、蛋白质、酶大分子结合,而且还可取代与某些分子结合的特定金属,如与核酸、蛋白质、酶等结合的必需金属 Ca、Fe、Zn 等,造成其分子活性降低,功能丧失。另外重金属还能对植物的生长发育、水分及营养元素的吸收代谢、光合作用、呼吸作用、体内的抗氧化酶活性、体内的遗传物质,细胞的超微结构及细胞膜的通透性等造成一系列影响<sup>[13]</sup>。植物对重金属的具体毒害作用见下表 1。

### 1.2 水生植物对重金属的耐受机制

长期在受重金属污染水体中生长的植物,尽管会受到重金属各种毒害效应,但是随着植物本身对水体重金属污染的长期适应以及演化过程,水生植物会在形态、生理等方面表现出一定的可塑性,表现出对重金属形成特定的解毒机制或耐受机制。有些水生植物因其耐受机制而表现出对重金属离子很强的富集能力。潘义宏等<sup>[27]</sup>研究发现金鱼藻、小眼子菜、黑藻、穗状狐尾藻、八药水筛 5 种水生植物均对 Cu、Cd、Pb、As、Zn 5 种重金属有较强的吸收和富集能力,对于修复受重金属复合污染的水体应用前景广阔。依靠水生植物修复受重金属污染的水体,每一种植物都有其特定的吸收机制,包括积累、排除、迁移、渗透、分布等<sup>[28]</sup>。在植物的解毒和抗性方面,主要是细胞活性氧防御酶系、植物螯合素(Phytochelatins, PCs)、液泡的区室隔离(Compartmentalization)、细胞壁结合、质膜的排出、重金属被固定、金属

表1 重金属对水生植物的危害

Table 1 The damage of heavy metals on aquatic plants

重金属种类 The species of heavy metal	物种 Species	毒性效应 Toxic effects	参考文献 References
Cd、Cu	小球藻 <i>Chlorella</i> sp.	新陈代谢受阻;抑制光合作用; 氧化胁迫;膜损伤 Retard metabolism, inhibit photosynthesis, induce oxidative stress, induce membrane damage	[14]
Cr	槐叶苹 <i>Salvinia natans</i>	呼吸作用减弱 Attenuated respiration	[15]
Pb、Cd	水浮莲 <i>Eichhornia crassipes</i>	影响蒸腾作用;抑制正常生殖 Influence transpiration, inhibit the normal reproduction	[16]
Zn、Pb、Cr	青萍 <i>Spirodela polyrrhiz</i>	脱根;个体分离或分散;叶绿素含量下降 引起死亡 Induce death Remove root, induce individual separation or dispersion, reduce chlorophyll content	[17]
Hg	凤眼莲 <i>Eichhornia crassipes</i>	抑制生长速率 Inhibit the growth rate 叶绿素 a、b 以及胡萝卜素下降 RAPD 结合方式的改变 Change the binding mode of RAPD Decrease the content of chlorophyll a, b and carotene	[18]
Pb	浮萍 <i>Lemna minor</i>	减少有丝分裂;细胞数目减少 Reduce mitosis, reduce the number of cells	[19]
Cd、Pb	浮萍 <i>Lemna minor</i>	导致超微结构改变 Induce the change of ultrastructure	[20]
Cu、Cd	小球藻 <i>Chlorella</i> sp.	引起膜损伤 Induce membrane damage	[21]
Cd、Hg	黑藻 <i>Hydrilla verticillata</i> 金鱼藻 <i>Ceratophyllum demersum</i> L.	改变 DNA 结构 Change the structure of DNA	[22]
Cu	斜生栅藻 <i>Scenedesmus obliquus</i>	破坏能量传递 Destroy the energy transfer 影响蛋白质核酸合成 Influence the synthesis of proteins and nucleic acid 导致光合效率、电子传递速率、叶绿素含量、细胞密度下降 Induce the decrease of photosynthetic efficiency, electron transport rate, chlorophyll content, cell density	[23]
Cd、Cu	黑藻 <i>Hydrilla verticillata</i>	引起生物量下降 Induce the decrease of biomass	[24]
As	斜生栅藻 <i>Scenedesmus obliquus</i>	对叶绿素荧光产生抑制 Inhibit the chlorophyll fluorescence 导致叶绿素 a 含量降低; Induce the decrease of chlorophyll-a content	[25]
Cd	粗梗水蕨 <i>Ceratopteris pteridoides</i>	可降低硝酸还原酶和谷光酰胺合成酶活性 导致营养失衡 增加死亡率 Increase mortality Reduce the activity of nitrate reductase and glutamine synthetase	[26]

硫蛋白(Metallothioneins, MT)、逆境蛋白(Stress proteins)、逆境乙烯(Stress ethylene)以及有机酸调控作用等<sup>[19,29-30]</sup>。具体耐受机制有以下几点:

### 1.2.1 抗氧化防卫体系

如在受到由重金属诱导产生的过多自由基危害时,体内产生的酶促抗氧化保护机制(超氧歧化酶、过氧化氢酶、谷胱甘肽过氧化物酶、谷胱甘肽转移酶)和非酶促抗氧化保护机制(维生素 E、谷胱甘肽、抗坏血酸等)在一定范围内可以及时清除机体内过多的活性氧,减轻由膜脂过氧化引发的细胞膜系统破坏,从而避免了活性氧对水生植物细胞的伤害,一定程度上可缓解由重金属产生的伤害<sup>[5,31]</sup>。

### 1.2.2 阻止和控制重金属的吸收

一般水生植物先是通过根的吸收,然后经过茎、叶传递至各个组织、细胞、器官等。在根的表面,一些重金属离子可与根表面上的黏液糖醛酸羧基结合,以此限制根对重金属离子的吸收,从而形成一种根系统保护机制<sup>[32]</sup>。进入植物的重金属会与细胞壁结合,以此来阻止其进入细胞膜、细胞质、细胞核、液泡等对蛋白质、核酸、脂质产生的伤害<sup>[33]</sup>。Monteiro 等<sup>[34]</sup>研究表明,微藻类细胞壁主要有多糖类、蛋白质、脂质类组成,他们主要含有的功能基团为 -COOH、-OH、-PO<sub>3</sub>、-NH<sub>2</sub>、-SH 等组成了细胞表面的负电荷,使得其与金属阳离子有很高的亲和力,容易与金属离子结合,以此来控制有毒金属离子与其他组织或器官结合而造成伤害。同时植物细胞壁可以与重金属结合,进行胞外分泌,当细胞壁结合的重金属离子达到饱和以后,重金属离子就会经细胞膜、细胞质进入液泡,其中质膜也可以通过泵的外排作用减少吸收,液泡可以对重金属进行进一步区室化,避免其大量扩散<sup>[35]</sup>,以此达到进一步解毒的目的。进入液泡内的重金属可与液泡内的有机酸、植物碱、磷脂、蛋白质等物质进行结合形成螯合物或沉淀,以此降低其生物有效性或流动性,从而控制重金属对植物的伤害,提高对重金属的耐受性。

### 1.2.3 络合解毒机制

对重金属产生络合作用是水生植物对重金属的重要解毒机制之一。因为植物体内含有金属硫蛋白(MT)、植物络合素(PCs)、氨基酸(脯氨酸、组氨酸)、有机酸、谷胱甘肽(GSH)等各种大分子和小分子物质,他们可以通过螯合或络合方式与金属离子相结合,从而形成稳定的化合物,以此降低金属离子的生物有效性以及游离态金属离子在细胞内的浓度,达到

钝化目的或者被固定在某一器官或组织,形成低毒或无毒螯合物。如 PCs、GSH、NPT 等富含富含巯基(-SH),可与 Cd 螯合形成 PCs-重金属复合物,随后进入液泡被稳定下来,从而降低 Cd<sup>2+</sup> 在细胞内的活性、缓解 Cd 对植物的毒害<sup>[36-37]</sup>。同时植物在遭受重金属胁迫时可诱导产生更多 PCs,从而可以络合体内更多的重金属,增加对重金属的耐受性。同一植物的不同组织的细胞对重金属解毒机制也有差异。研究发现,香蒲的根细胞主要是靠细胞质中的 GSH 与 Cd 形成螯合物进行解毒,叶细胞主要靠细胞质中 GSH 的抗氧化防御系统进行解毒<sup>[38]</sup>。有些有毒金属离子可以诱导 MTs 的产生,可以提高对有毒金属离子的解毒能力。Kumar 等<sup>[39]</sup>研究发现在一些藻类如小毛枝藻、魏斯海链藻、绿藻等植物体内,金属离子 As<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Bi<sup>3+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Au<sup>2+</sup> 可以诱导 MT 的合成,MT 可以螯合微量重金属元素形成螯合物,从而减少细胞内毒素以及自由态金属离子,达到解毒的目的。

### 1.2.4 其他解毒机制

水生植物对重金属的解毒机制同时存在着其他的一些解毒机制,具体机制见如下表 2。

## 2 重金属对水生微生物的生态毒理效应以及水生微生物对重金属的耐受机制

### 2.1 重金属对水生微生物的生态毒理效应

微生物是水生生态系统中食物链的重要组成部分,它通过分解水体中的溶解性有机物,影响着水生生态系统中的碳能源流动过程。但是进入水体的重金属对微生物吸附溶解性有机物产生抑制作用,进而对整个碳能源流动产生影响<sup>[47]</sup>,如非必需金属 Hg、Pb、Cd、As 均可以对发光细菌产生抑制作用<sup>[48]</sup>。已有文献报道,重金属可导致土壤微生物功能丧失,且对其多样性、群落、种群造成影响<sup>[49]</sup>。而进入水体的重金属不能被微生物所降解,同样会对微生物的正常生长、繁殖等过程造成影响。因此,探讨重金属对微生物在遗传、生理以及生态功能方面产生毒性效应具有重要意义。

重金属能进入细胞是产生毒性的前提,一般能通过扩散或其他的特定途径穿过细胞膜。比如可以通过亲脂渗透、细胞内吞、离子通道、离子泵、载体运送、络合渗透等途径进入<sup>[50]</sup>。微生物的细胞表面主要由蛋白质、多聚糖和脂类等组成。这些组分所含主要官能基团有羧基、硫酸脂基、羟基、磷酸基、酰胺基和氨基等均可与金属离子相结合,其中磷、硫、氮、

氧可作为配位原子与金属离子进行配位发生络合反应<sup>[51]</sup>。有毒重金属对微生物的毒性作用主要表现在以下几个方面:可与细胞配位体如磷酸、核酸等结合,取代原结合位点上的必需金属,从而产生毒性;可与酶的巯基、R-SH基等基团结合,造成酶失活,影响一系列生理生化过程;可与生物大分子如核酸、蛋白质的磷酸盐羟基或二硫键结合,可取代细胞结构中结合的必需金属,导致细胞的分裂受到抑制、细胞膜被损伤、抑制细胞分裂;可与DNA上的活性和非活性点位结合,抑制转录和翻译过程<sup>[52]</sup>。重金属对微生物的毒害还反映在抑制微生物生长、改变群落中微生物的数量、改变其群落的结构和生态功能等。Houba等<sup>[53]</sup>认为某些细菌的种群密度与Cd环境毒性水平密切相关。

## 2.2 水生微生物对有毒重金属的耐受机制

水体中微生物(如某些真核、原核微生物等)在长期对水体重金属污染环境适应的过程中也会产生一定的耐受机制<sup>[54]</sup>,以此来减少受重金属离子的毒

害。微生物一般可通过细胞膜透性调节、主动运输、在细胞内产生特殊蛋白、细胞外固定、酶解毒、降低灵敏度等6种途径来提高其对重金属的耐性<sup>[55]</sup>。微生物与重金属的相互作用过程中可通过以下方式加强对重金属的耐受性:微生物菌体细胞壁由于富含多糖类和具有羧基、巯基、羟基、氨基等基团的糖蛋白,使其可以很好的对有毒金属离子产生吸附作用,使重金属蓄积在体内,而本身并未受到损伤;微生物可通过主动与被动金属堆积作用、微生物的金属转移作用、微生物的活动等改变环境介质中溶液的特性等途径使重金属在其活动相与非活动相之间转化;微生物代谢产生物,如蛋白质、黏多糖、腐殖酸、核酸等大分子物质可与有毒金属离子结合,从而固定重金属<sup>[54]</sup>。重金属对水生微生物的影响往往是复杂多样的,不同重金属离子对微生物产生的毒性效应不同。例如,有研究表明在受Cr、Ni、Cu、Zn重金属污染的水体,氨氧化菌(AOB)生长繁殖被抑制,而氨氧化古菌(AOA)在Ni、Zn胁迫下却促进了其大

表2 水生植物对重金属的解毒机制

Table 2 The detoxification mechanisms of aquatic plants to heavy metals

类型 Species	解毒机制 Detoxification mechanism	来源 Source
信号生化机制 Signal biochemical mechanism	蛋白质、钙离子、活性氧、一氧化氮等作为分子信号,会激活自身的防御系统,以提高自己的生存能力; The protein, calcium, reactive oxygen and nitric oxide as a molecular signal activate the body's own defense system.	[40]
逆境蛋白 Stress proteins	诱导 Ubiquitin、DnaJ-like 蛋白、几丁质酶、富含甘氨酸的细胞壁蛋白、富含脯氨酸的细胞壁蛋白、病原相关蛋白、β-1、热激蛋白等基因的表达,以此来清除变性的蛋白质; Induce the gene expression of Ubiquitin, dnaJ-like protein, chitinase, the cell wall protein packed with glycine and proline, pathogenesis related protein, β-1 and heat shock protein, etc to eliminate the denatured protein.	[13,41-42]
功能基团吸附作用 The adsorption function of function groups	细胞壁表面的功能基团(如-COOH、-OH、-PO <sub>3</sub> 、-NH <sub>2</sub> 、-SH、-P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )可与 Cd <sup>2+</sup> 、Pb <sup>2+</sup> 、Hg <sup>2+</sup> 、Fe <sup>3+</sup> 、Mn <sup>2+</sup> 等有毒金属离子结合使其被吸附于细胞壁表面,以此来减轻金属离子对其他组织细胞的伤害; The surface of cell wall with function groups (-COOH, -OH, -PO <sub>3</sub> , -NH <sub>2</sub> , -SH, -P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) combined with Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , etc, which can be adsorbed on the surface of cell wall to reduce the damage to other tissues.	[39]
细胞壁的静电相互作用力 The electrostatic interaction force of cell wall	细胞壁利用静电相互作用(范德华力、共价键合、氧化还原、生物矿化作用),也可以很好的结合水体中的金属离子,以此降低水体中有毒金属离子的浓度; Cell wall use the electrostatic interaction force (van der waals force, covalent bonding, oxidation-reduction, biomineralization) to combine with metal ions to reduce their concentration.	[43-44]
细胞封装 Cell encapsulation	金属离子可以被封装在植物细胞的叶绿体或者线粒体中,使之减少移动; Metal ions can be encapsulated in chloroplasts or mitochondrial to reduce movement.	[45]
外排作用 Exocytosis	植物原生质膜利用主动外排作用将机体内的金属离子排出体外; The plant plasma membrane uses the active efflux to remove metal ions from the body. 通过叶片脱落的方式将前期蓄积在体内的金属离子排出体外; The metal ions were eliminated by way of leaf abscission.	[46]

量的繁殖,且其他重金属与 AOA 繁殖数量并没有显著的相关性<sup>[61]</sup>。在废水微生物处理中,微生物对不同重金属的耐受浓度:As<sup>3+</sup>为 0.05 mg·L<sup>-1</sup>,Hg<sup>2+</sup>为 0.2 mg·L<sup>-1</sup>,Cd<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>均为 0.5 mg·L<sup>-1</sup>,而 Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>为 1 mg·L<sup>-1</sup>,并且微生物细胞 DNA 受损伤程度随着重金属浓度的增加而逐渐增大,导致水处理能力下降<sup>[57]</sup>。利用微生物细菌对重金属的吸附作用,可以用来很好的处理受重金属污染的废水。如 Ozdemir 等<sup>[58]</sup>发现人苍白杆菌可以作为一种很好的吸附介质,用来处理含有 Cr<sup>6+</sup>、Cr<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>的废水。

通过对水体中某些微生物的分子、细胞、个体、种类、数量、群落和多样性等不同层次研究的结合,可以很好的用来表征、监测、指示受重金属污染的程度及水环境质量的变化情况,并以此来有效的预防和阻止有毒金属进一步对人体健康造成危害。

### 3 重金属对水生动物体的生态毒理效应以及水生动物对重金属的耐受机制

水生动物包括鱼类、腔肠、软体、甲壳、哺乳、爬行等可以在水中生存的动物。重金属进入水生动物体内的途径主要为以下 3 种:一是水生动物利用鳃或其他器官将溶解在水中的重金属离子吸收至体内,然后蓄积在表面细胞或经过血液输送方式至体内的各个器官或组织;二是水生动物在摄取食物时,通过消化道摄入水体中的重金属;三是水体重金属与水生动物体表的渗透交换作用,也可以使重金属进入体内<sup>[59]</sup>。进入体内的重金属可与水生动物体内的高亲和力蛋白结合,通过主动运输至胞质<sup>[60]</sup>。

#### 3.1 重金属对水生动物体的生态毒理效应

进入水生动物体内的某些微量重金属,在适量浓度范围内可促进水生动物的生长发育、物质代谢、酶活性等。但是随着暴露时间的延长,由于水生动物对金属离子的蓄积效应,当其体内浓度达到一定阈值,也对水生动物的生长发育、生理生化、遗传基因表达、行为、物质代谢等过程产生一系列的毒理效应。重金属对不同种类的水生动物,其表现出来的潜在风险也不尽相同。杜建国等<sup>[61]</sup>比较了海洋脊椎动物和无脊椎动物对 8 种重金属的敏感性以及不同重金属的急性生态风险,表明重金属对甲壳类的生态风险均比鱼类大。Bian 等<sup>[62]</sup>研究表明底栖寡毛纲类的水生动物对重金属污染比较敏感,其次是蛭纲、腹足纲、昆虫纲。一般水生动物对重金属的富集与其年龄、地理分布、季节、物种差异以及重金属本身的形态等具体因素有关,而且不同种类重金属在

水生动物体内不同组织的分布也不同,所以可能造成对水生动物体的不同生态毒理效应。

#### 3.1.1 重金属对水生动物生理生化作用的影响

重金属进入动物体后会对一些蛋白的数量、浓度、细胞体积产生一定的影响。例如鱼类在重金属胁迫下,可对血红蛋白含量(Hb),血液中总红细胞数量(tRBC)、平均红细胞血红蛋白量(MCH)、总白细胞数量(tWBC)、红细胞平均血红蛋白浓度(MCHC)、血细胞比容(Hct)、红细胞平均体积(MCV)等产生影响<sup>[63]</sup>。Agrawal 等<sup>[64]</sup>研究发现淡水硬骨鱼暴露在浓度为 45 mg·L<sup>-1</sup>的硫酸镍溶液中,可导致淋巴细胞减少、红细胞增多。某些金属离子进入动物体后会取代与原有酶相结合的金属离子,使其酶活性发生改变。Tripathi 等<sup>[65]</sup>研究发现淡水鱼暴露在硫酸镉亚致死浓度 30 d 后,其体内总蛋白质含量、总糖原含量等相比于对照组产生显著地变化。研究发现金属 Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Bi<sup>2+</sup>可以替代金属硫蛋白结构中的二价金属离子 Zn<sup>2+</sup><sup>[66]</sup>,从而对金属硫蛋白的重金属解毒功能造成影响。Fatima 等<sup>[67]</sup>研究发现重金属可与蛋白中的巯基、酶、核酸等具有强亲和力大分子物质结合,引起生物组织中的谷胱甘肽还原酶(GSH)、超氧歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)活性改变。重金属离子可以导致高活性的脂质过氧化产物丙二醛(MDA)产生,造成细胞质膜受损。Morcillo 等<sup>[68]</sup>研究表明重金属 Hg、As、Cd、Pb 可导致硬骨鱼细胞产生过量的活性氧自由基,导致抗氧化酶系统失去平衡,引起细胞凋亡,并且 As 致毒机制不同于 Hg、Cd、Pb。马京津等研究表明<sup>[69]</sup>在不同浓度(3.675、7.35、14.70、29.40、58.80 mg·L<sup>-1</sup>)和不同暴露时间(5、10 和 15 d)下,铅对河南华溪蟹卵巢 SOD、CAT、GPx 活力及 MDA 含量均有明显的影响。不同重金属对水生动物产生的生理生化影响效应也有差异。如研究表明虎斑猛水蚤暴露在受 Ag、As、Cu 污染的环境里,其体内的 ROS 和 GSH 水平会显著的提高,但是暴露在受 Cd、Zn 污染的水体只是轻微的升高<sup>[70]</sup>。

#### 3.1.2 重金属对水生动物呼吸、代谢、免疫、存活率、行为的影响

殷健<sup>[71]</sup>研究表明 Cd 对斑马鱼成鱼和胚胎均具有明显的毒性作用,能够诱导氧化应激,细胞凋亡及免疫毒性的发生,毒性作用机制与 MAPKs 信号转导通路相关;重金属铬(Cr)能够造成斑马鱼成鱼的免疫系统相关基因 TNF- $\alpha$ , IL-1 $\beta$ , INF- $\gamma$  和 IL-8 mRNA 表达水平均显著性升高。Morcillo 等<sup>[72]</sup>研究

表明重金属 Hg、Cd、As 与 Pb 的复合污染可导致鱼体的呼吸强度下降,重金属 Hg 可导致鱼体内的白细胞的凋亡与坏死以及增加吞噬细胞的所占百分比。Handy 等<sup>[73]</sup>研究表明在一定浓度铜离子长期胁迫下可导致鱼氧消耗增加、平均游泳速度下降、淋巴细胞下降、嗜中性粒细胞增加、酶活性增加、免疫力改变等一系列变化。韩雨薇等<sup>[74]</sup>研究发现沉积物中的 Pb、Cd 可导致其下潜率下降,而且随暴露浓度增高呈现增强趋势,而且对其 14 d 呼吸速率有明显抑制作用。沈洪艳等<sup>[75]</sup>研究表明当 Cd 加标浓度达到  $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,河蚬存活率降为 43.3%,当 Cu 加标浓度达到  $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,河蚬存活率降为 34.3%,河蚬对加标的 Cd 和 Cu 的淡水沉积物均产生了明显的规避行为。Morcillo 等<sup>[76]</sup>研究表明甲基汞、砷、镉可降低黑鲈吞噬细胞的免疫功能,而 Pb 可提高吞噬细胞的免疫功能,Cd 和甲基汞均可促使黑鲈白细胞凋亡或坏死。

### 3.1.3 重金属对水生动物胚胎发育的影响

重金属离子可导致鱼类胚胎发育受阻、孵化率下降、延长孵化过程、发育畸形等。Witeska 等<sup>[77]</sup>研究表明圆腹雅罗鱼暴露在  $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Cd 水体中,对其胚胎的大小、死亡率产生了影响。Mu 等<sup>[78]</sup>研究发现,当  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  浓度分别高于  $147 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $24 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $235 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,4 种重金属离子均会对黑点青鲈胚胎孵化和心脏跳动产生显著的毒性效应,并可导致初孵仔鱼发育为畸形。Jeziarska 等<sup>[79]</sup>发现鲤鱼暴露在  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Cu}^{2+}$  溶液和  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Pb}^{2+}$  溶液,会延长鲤鱼胚胎孵化过程。孙翰昌等<sup>[80]</sup>研究了 4 种金属离子  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  对禾花鱼胚胎的急性毒性和联合毒性,结果表明重金属对胚胎联合毒性在不同程度上可致禾花鱼胚胎死亡、畸形。章强等<sup>[81]</sup>研究表明铜在低浓度下(10%致死浓度  $\text{LC}_{10}$  为  $2.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,10%效应浓度  $\text{EC}_{10}$  为  $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )明显延迟了斑马鱼胚胎的孵化、卵黄囊吸收、头部、鱼鳔和体长等生长指标的发育,同时在心脏区域引起了明显的细胞凋亡效应;基因表达结果显示,环境浓度的铜可能通过影响神经和心脏相关基因的表达引起斑马鱼胚胎的神经发育和心脏发育异常。

### 3.1.4 重金属对水生动物发育畸形的影响

Kessabi 等<sup>[82]</sup>在突尼斯沿海的受重金属污染与无污染的地方分别采集鲮鱼进行研究分析,发现在污染的地方鲮鱼有畸形发生现象,而无污染地方的

鲮鱼身体发育正常,且发现污染地方的畸形鱼体内的肝组织、脊椎中 Cd 的富集系数显著高于正常鱼体。说明鱼体对重金属 Cd 的大量富集可能造成鱼体脊柱畸形的发生。Witeska 等<sup>[77]</sup>研究表明,圆腹雅罗鱼幼体暴露于 Cd、Cu 污染的水体可导致其身体发生畸形以及新孵化幼体的死亡。Lourduraj 等<sup>[83]</sup>研究发现,重金属可对蟹的鳃、肌肉、肝胰腺组织结构造成畸形,且随着重金属浓度的升高,损害程度加强。Kong<sup>[84]</sup>等研究发现,金鱼在不同浓度的铜( $0.1$ 、 $0.4$ 、 $0.7$ 、 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )暴露下,从受精卵到 24 h 后孵化,发现其脊椎侧凸,尾巴弯曲,而且畸形发生率随 Cu 浓度升高而增大,最高达到 10%。Bajhoux 等<sup>[85]</sup>研究表明在沉积物中的 Cd 可对从胚胎发育为幼体的日本青鲈造成 72% 的畸形率。

### 3.1.5 重金属对水生动物的基因毒性

重金属进入水生动物体内后,随着暴露时间的延长,也会产生基因毒性,引起生物体遗传物质结构和功能的改变,最终使其产生致癌、致畸、致突变等异常生命现象。重金属离子对 DNA 分子的主要损伤机制是诱导大量自由基产生,这些活性自由基可对 DNA 链进行攻击,使 DNA 链发生断裂,若遭到破坏的 DNA 链不能被及时修复,则会进而影响 DNA 的功能,引发基因毒性<sup>[86]</sup>。Ahmed<sup>[87]</sup>等研究发现重金属 Cr 可对刺鲃的基因产生毒性。重金属诱导产生的自由基可使 DNA 的碱基和脱氧核糖发生化学变化,造成碱基的改变、脱落或破坏,脱氧核糖分解,磷酸二酯键断裂以及 DNA 核苷酸链的单链和双链断裂,使遗传信息稳定性受到不同程度破坏<sup>[88]</sup>;重金属可与 DNA 发生缔合作用,使 DNA 的结构发生改变<sup>[89]</sup>;重金属可与 DNA 的活性位点和非活性位点结合,形成共价结合物,对 DNA 结构造成破坏,影响 DNA 正常复制<sup>[90]</sup>。Giaginis 等<sup>[91]</sup>研究发现, $\text{Cd}^{2+}$  通过取代 DNA 修复过程中 8-羟基鸟嘌呤 DNA 糖苷酶结构中的  $\text{Zn}^{2+}$ ,导致酶活性的丧失,抑制 DNA 修复,间接引起 DNA 损伤。研究者还通过喂养罗非鱼染铅的饲料,通过彗星实验发现罗非鱼血细胞 DNA 出现拖尾现象<sup>[82]</sup>。张迎梅等<sup>[86]</sup>发现重金属  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  对泥鳅肝胰脏细胞核 DNA 损伤具有明显的浓度和时间效应。郭勇等<sup>[93]</sup>研究表明,重金属可造成斑马鱼幼鱼体内生殖相关基因(如  $\alpha$  型雌激素受体,雄激素受体和芳香化酶)、甲状腺相关基因(如甲状腺激素受体、甲状腺激素释放激素、II 型脱碘酶)和神经发育相关基因(如  $\alpha 1$  微管蛋

白、突触蛋白、生长相关蛋白)的转录水平较之对照组(曝气 24 h 的自来水)均有显著下降。另外重金属还可对鱼体热休克蛋白的基因表达(*hsp20*、*hsp70*)产生影响<sup>[70]</sup>。

### 3.2 水生动物对重金属的耐受机制

长期的生活在受重金属离子胁迫的环境中,一些水生动物也可调整自身的一些生理生化指标,提高对重金属离子的应激性以及耐受性。如水蚤(*Daphnia magna*)暴露于高剂量  $Zn^{2+}$  下 2 个世代后,幼虫的生殖和生长均减慢,但经 3 个世代暴露后,幼虫生长和生殖的并无明显下降,表明多世代重金属暴露有增加水蚤重金属耐性的趋势<sup>[94]</sup>。在水生动物体内一般由 SOD 与 CAT 组成的抗氧化酶系统,形成了抗击重金属毒害的第一道防御线,可缓解由重金属引起的氧化性损伤;由谷胱甘肽与谷胱甘肽相关酶组成的第 2 道抗氧化性损伤防御线,在细胞的新陈代谢和自由基的清除方面起着重要作用。SOD 能够歧化超氧阴离子自由基产生  $H_2O_2$ ,从而可以把对有机体有害的自由基清除;CAT 可将  $H_2O_2$  催化生成无害的  $H_2O$  和  $O_2$ ,同时还与 SOD、POD 产生协同作用,清除体内多余的自由基和过氧化物;GPx 可将  $H_2O_2$  转化为  $H_2O$  和  $O_2$ ,以此减少  $H_2O_2$  对组织的损伤。

在水生动物体内广泛存在的金属硫蛋白,由于其富含半胱氨酸,半胱氨酸残基侧链上的巯基可与有毒金属离子进行强烈螯合,能够与 18 种金属离子进行结合,形成无毒或低毒的络合物,以此发挥解毒作用,缓解重金属的毒害作用,起到氧化应激防护作用<sup>[66,95]</sup>。有人对日本螭 MT 基因序列及蛋白结构进行了分析,并检测了精子形成期 MT mRNA 的时空表达模式,发现日本螭 MT 在 C 末端上多出非保守性 Cys,以此可能有利于抵御重金属污染<sup>[96]</sup>。水生动物体内的抗氧化酶系统及抗氧化非酶系统在水生动物受到重金属胁迫时也会发挥一系列解毒作用。Kim 等<sup>[70]</sup>研究发现,日本虎斑猛水蚤暴露于受一定浓度的 Ag、As、Cd、Cu、Zn 重金属离子污染的水体,其体内的抗氧化酶系统可有效被激活,能缓解活性氧对自身的伤害。Liu 等<sup>[97]</sup>发现低浓度  $Ce^{3+}$  可提高 SOD、CAT、GSH-Px、维生素和 GSH 含量,同时降低活性氧的蓄积量和抑制脂质过氧化反应。有些水生动物在受到重金属胁迫时会有丰富的粘液分泌,在一定程度上可以提高对金属的耐受性。如通过对条纹密鲈的急性毒理试验表明,当受到重金属  $Cd^{2+}$  离

子胁迫时,有丰富的粘液分泌,这对免于受有毒重金属的危害起到了很好的保护作用<sup>[65]</sup>。Rhee 等<sup>[98]</sup>研究表明将日本虎斑猛水蚤暴露于一定浓度的 Ag、As、Cd、Cu 污染的水体,会诱导其体内 GST-sigma 蛋白显著提高,从而提高对重金属解毒的能力以及对环境的适应能力。一些海洋贝类的自身生理保护机制以及金属离子间的拮抗作用,可降低重金属离子对水体中贝类的伤害程度<sup>[99]</sup>。此外热激蛋白(heat-shock protein, HSP)、转运铁蛋白(transferrins, TF)也是抵御重金属胁迫的重要耐受机制之一<sup>[59,100]</sup>。

受损伤的 DNA 在正常生理条件下可以被生物体进行修复,以保障遗传基因的稳定性,减少发生基因突变的概率。但是当体内重金属浓度超过一定的阈值或者重金属在体内超过一定的滞留时间,就会导致修复功能受损,从而引发机体基因的突变;另外重金属还可干扰 DNA 损伤的正常修复过程,使得 DNA 受损伤后不能被及时修复,从而导致机体的组织受到破坏。研究表明,缢蛭暴露于含  $Cd^{2+}$  的水环境中,在 12 h 内,随  $Cd^{2+}$  浓度升高和暴露时间延长,消化腺和鳃组织细胞的 DNA 损伤程度呈增加趋势;但在 24 h 内,2 种组织的 DNA 损伤程度值都有不同程度下降,表现出对 DNA 有一定修复功能;但在 96 h,高浓度组的损伤程度开始加大,并且同一浓度下,鳃组织水平 DNA 损伤程度高于消化腺细胞<sup>[101]</sup>。

## 4 研究展望

重金属进入自然水体中,只能通过吸附-解吸、溶解-沉淀、氧化-还原等方式发生各形态之间的迁移转化,最终以某种形态或多种形态长期滞留在水体环境中,造成永久性的潜在危害<sup>[102]</sup>。有些重金属随着环境条件的改变,其毒性可能被加强或减弱,如沉积在水体底泥的颗粒态重金属,在水体的氧化还原电位发生改变时会重新释放于水体中,造成二次污染<sup>[103]</sup>。重金属对水生生物的毒害是一个非常复杂的过程,而重金属与重金属间以及重金属与其他有机物间的复合污染情况下产生的联合毒害作用就更是复杂,所以开展重金属对水生生物毒害作用的研究是任重而道远;同时开展对于水生生物耐受机制的研究,在预防重金属污染方面也将意义深远。

随着科学技术的发展,以及人们对水体重金属生态毒理学研究的不断深入,相信一些新的水生生物对重金属的耐受机制将会不断的被提出,尤其是在重金属的低剂量长期暴露下,对于深入了解重金属的毒性作用机制以及水生生物健康状况有重要意



义。对于未来开展重金属对水生生物的生态毒理效应研究提出以下见解:(1) 由于分布在水底的泥沙颗粒、水体悬浮颗粒物与重金属的富集、迁移、生物有效性等方面具有显著的内在联系,故可加强对水底泥沙及水体悬浮颗粒物的中的重金属生物富集模型等相关方面的研究,以方便研究、预测、辅助理解生物体对水环境中重金属的响应和变化。(2) 由于有些水生生物受到的危害效应是受有毒重金属长期作用危害的结果,通常水环境中重金属浓度低于急性中毒剂量或浓度且很难被检测到,但是即使低浓度水平也可对水生生物生长、繁殖、存活等造成长期而显著的影响<sup>[4]</sup>。所以应开展急性毒理试验、亚急性毒理试验、慢性毒理试验的综合研究,分析建立水生生物随时间变化而产生的各种病变的数据库,为制定水环境卫生标准提供更多依据。(3) 加强多学科的合作,深入开展重金属的不同形态以及与其他污染物共存时的复合污染对水生生物的生态毒理效应以及水生生物本身产生的耐受机制研究,精确定位重金属伤害和生物耐受的关键因子,对于重金属的环境质量标准制定、建立完整可靠的水质风险评价体系以及对水体重金属污染的修复治理、生物进化改良等有重要意义。

通讯作者简介:朱桂芬(1977-),女,环境科学博士,副教授,主要研究方向重金属污染及形态分析研究。

#### 参考文献 (References):

- [1] Yuan G L, Liu C, Chen L, et al. Inputting history of heavy metals into the inland lake recorded in sediment profiles: Poyang Lake in China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(1): 336-345
- [2] Fernandes A R, Mortimer D N, Rose M, et al. Occurrence of dioxins (PCDDs, PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in wild, farmed and processed fish, and shellfish [J]. Food Additives & Contaminants Part B Surveillance, 2009, 2(1): 15-20
- [3] Rose M, Fernandes A, Mortimer D, et al. Contamination of fish in UK fresh water systems: Risk assessment for human consumption [J]. Chemosphere, 2015, 122(10): 183-189
- [4] Sfakianakis D G, Renieri E, Kentouri M, et al. Effect of heavy metals on fish larvae deformities: A review [J]. Environmental Research, 2015, 137: 246-255
- [5] Valko M, Morris H, Cronin M T. Metals, toxicity and oxidative stress [J]. Current Medicinal Chemistry, 2005, 12(10): 1161-1208
- [6] Islam M S, Tanaka M. Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: A review and synthesis [J]. Systematic Biology, 2004, 48(7-8): 624-649
- [7] Mohanty D, Samanta L. Multivariate analysis of potential biomarkers of oxidative stress in *Notopterus notopterus* tissues from Mahanadi River as a function of concentration of heavy metals [J]. Chemosphere, 2016, 155: 28-38
- [8] 韦丽丽, 周琼, 谢从新, 等. 三峡库区重金属的生物富集、生物放大及其生物因子的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(1): 325-334  
Wei L L, Zhou Q, Xie C X, et al. Bioaccumulation and biomagnification of heavy metal in Three Gorges Reservoir and effect of biological factors [J]. Environmental Science, 2016, 37(1): 325-334 (in Chinese)
- [9] 王宏镛, 束文圣, 蓝崇钰. 重金属污染生态学研究现状与展望[J]. 生态学报, 2005, 25(3): 596-605  
Wang H B, Shu W S, Lan C Y. Ecology for heavy metal pollution: Recent advances and future prospects [J]. Acta Ecologica Sinica, 2005, 25(3): 596-605 (in Chinese)
- [10] Mann R M, Hyne R V, Choung C B, et al. Amphibians and agricultural chemicals: Review of the risks in a complex environment [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(11): 2903-2927
- [11] 刘健康. 高级水生生物学[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 224-225  
Liu J K. Advanced Aquatic Biology [M]. Beijing: Science Press, 1999: 224-225 (in Chinese)
- [12] 张义贤. 重金属对大麦(*Hordeum vulgare*)毒性的研究[J]. 环境科学学报, 1997(2): 199-205  
Zhang Y X. Toxicity of heavy metals to *Hordeum vulgare* [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1997(2): 199-205 (Chinese)
- [13] 胡金朝. 重金属污染对不同生境水生植物的毒害机理研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2006: 10-21  
Hu J Z. The toxic mechanism study of heavy metal pollution on aquatic plant under different growth conditions [D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2006: 10-21 (in Chinese)
- [14] Zhang W, Tan N G J, Fu B, et al. Metallomics and NMR-based metabolomics of *Chlorella* sp. reveal the synergistic role of copper and cadmium in multi-metal toxicity and oxidative stress [J]. Metallomics, 2015, 7(3): 426-438
- [15] Prado C, Rodríguez-Montelongo L, González J A, et al. Uptake of chromium by *Salvinia minima*: Effect on plant growth, leaf respiration and carbohydrate metabolism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1-3): 546-553

- [16] Veselý T, Száková P T J. The use of water lettuce (*Pistia stratiotes* L.) for rhizofiltration of a highly polluted solution by cadmium and lead [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2011, 13(9): 859-872
- [17] 涂俊芳, 储昭霞, 欧智涛, 等. Zn/Pb 与 Cr 单一胁迫下青萍的生长状况及其富集能力[J]. *生物学杂志*, 2015, 32(4): 38-42  
Tu J F, Chu Z X, Ou Z T, et al. Growth and bioaccumulation of *Lemna minor* exposed to Zn, Pb and Cr [J]. *Journal of Biology*, 2015, 32(4): 38-42 (in Chinese)
- [18] Malar S, Sahi S V, Favas P J C, et al. Mercury heavy-metal-induced physiochemical changes and genotoxic alterations in water hyacinths [*Eichhornia crassipes*, (Mart.) [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2015, 22(6): 4597-4608
- [19] Samardakiewicz S, Wozny A. Cell division in *Lemna minor* roots treated with lead [J]. *Aquatic Botany*, 2005, 83(3): 289-295
- [20] Basile A, Sorbo S, Cardi M, et al. Effects of heavy metals on ultrastructure and Hsp70 induction in *Lemna minor* L. exposed to water along the Sarno River, Italy [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 114: 93-101
- [21] Zhang W, Tan N G, Fu B, et al. Metallomics and NMR-based metabolomics of *Chlorella* sp. reveal the synergistic role of copper and cadmium in multi-metal toxicity and oxidative stress [J]. *Metallomics Integrated Biometal Science*, 2015, 7(3): 426-438
- [22] Gupta M, Sarin N B. Heavy metal induced DNA changes in aquatic macrophytes: Random amplified polymorphic DNA analysis and identification of sequence characterized amplified region marker [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(5): 686-690
- [23] 陈雷, 郑青松, 刘兆普, 等. 不同  $\text{Cu}^{2+}$  浓度处理对斜生栅藻生长及叶绿素荧光特性的影响[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(4): 1231-1235  
Chen L, Zheng Q S, Liu Z P, et al. Effects of different concentrations of copper ion on the growth and chlorophyll fluorescence characteristics of *Scenedesmus obliquus* [J]. *Ecology and Environment*, 2009, 18(4): 1231-1235 (in Chinese)
- [24] 简敏菲, 汪斯琛, 余厚平, 等.  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  胁迫对黑藻 (*Hydrilla verticillata*) 的生长及光合荧光特性的影响[J]. *生态学报*, 2016, 36(6): 1719-1727  
Jian M F, Wang S C, Yu H P, et al. Influence of  $\text{Cd}^{2+}$  or  $\text{Cu}^{2+}$  stress on the growth and photosynthetic fluorescence characteristics of *Hydrilla verticillata* [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2016, 36(6): 1719-1727 (in Chinese)
- [25] 樊香绒, 尹黎燕, 李伟, 等. 不同价态砷对斜生栅藻生长及叶绿素荧光的影响[J]. *水生态学杂志*, 2013, 34(5): 60-64  
Fan X R, Yin L Y, Li W, et al. Effect of arsenic species on the growth and chlorophyll fluorescence characteristics of *Scenedesmus obliquus* [J]. *Journal of Hydroecology*, 2013, 34(5): 60-64 (in Chinese)
- [26] Deng G, Li M, Li H, et al. Exposure to cadmium causes declines in growth and photosynthesis in the endangered aquatic fern (*Ceratopteris pteridoides*) [J]. *Aquatic Botany*, 2014, 112(112): 23-32
- [27] 潘义宏, 王宏宾, 谷兆萍, 等. 大型水生植物对重金属的富集与转移[J]. *生态学报*, 2010, 30(23): 6430-6441  
Pan Y H, Wang H B, Gu Z P, et al. Accumulation and translocation of heavy metals by macrophytes [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, 30(23): 6430-6441 (in Chinese)
- [28] Rezaei R, Taib S M, Din M F M, et al. Comprehensive review on phytotechnology: Heavy metals removal by diverse aquatic plants species from wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318: 587-599
- [29] Solanki R, Dhankhar R. Biochemical changes and adaptive strategies of plants under heavy metal stress [J]. *Biologia*, 2011, 66(66): 195-204
- [30] Hall J L. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance [J]. *Journal of Experimental Botany*, 2002, 53(366): 1-11
- [31] Piotrowska A, Bajguz A, Godlewska-Żyłkiewicz B, et al. Changes in growth, biochemical components, and antioxidant activity in aquatic plant *Wolffia arrhiza* (Lemnaceae) exposed to cadmium and lead [J]. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, 2010, 58(3): 594-604
- [32] Morel J L, Mench M, Guckert A. Measurement of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  binding with mucilage exudates from maize (*Zea mays* L.) roots [J]. *Biology & Fertility of Soils*, 1986, 2(1): 29-34
- [33] Xin W, Liu Y G, Zeng G M, et al. Subcellular distribution and chemical forms of cadmium in *Beckmeria nivea* (L.) Gaud [J]. *Environmental & Experimental Botany*, 2008, 62(3): 389-395
- [34] Monteiro C M, Castro P M L, Malcata F X. Metal uptake by microalgae: Underlying mechanisms and practical applications [J]. *Biotechnology Progress*, 2012, 28(2): 299-311
- [35] Kramer U. Cadmium for all meals-plants with an unusual appetite [J]. *New Phytologist*, 2000, 145(1): 1-3
- [36] Ovečka M, Takáč T. Managing heavy metal toxicity stress in plants: Biological and biotechnological tools [J]. *Biotechnology Advances*, 2014, 32(1): 73-86

- [37] Liu Z, Gu C, Chen F, et al. Heterologous expression of a *Nelumbo nucifera* phytochelatin synthase gene enhances cadmium tolerance in *Arabidopsis thaliana* [J]. Applied Biochemistry & Biotechnology, 2012, 166(3): 722-734
- [38] Xu W, Shi W, Yan F, et al. Mechanisms of cadmium detoxification in cattail (*Typha angustifolia* L.) [J]. Aquatic Botany, 2011, 94(1): 37-43
- [39] Kumar K S, Dahms H U, Won E J, et al. Microalgae - A promising tool for heavy metal remediation [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2015, 113: 329-352
- [40] Islam E, Khan M T, Irem S. Biochemical mechanisms of signaling: Perspectives in plants under arsenic stress [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2015, 114: 126-133
- [41] Haq N U, Raza S, Luthe D S, et al. A dual role for the chloroplast small heat shock protein of *Chenopodium album*, including protection from both heat and metal stress [J]. Plant Molecular Biology Reporter, 2013, 31(2): 398-408
- [42] 袁秋红. 重金属对水生植物抗氧化系统的影响及重金属胁迫蛋白研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2008: 14  
Yuan Q H. The study on effect of antioxidant system of heavy metals on the aquatic plants and heavy metal stress protein [D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2008: 14 (in Chinese)
- [43] Kuyucak N, Volesky B. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions [J]. Biotechnology Letters, 1988, 10(2): 137-142
- [44] 刘清泉, 陈亚华, 沈振国, 等. 细胞壁在植物重金属耐受性中的作用[J]. 植物生理学报, 2014, 50(5): 605-611  
Liu Q Q, Chen Y H, Shen Z G, et al. Roles of cell wall in plant heavy metal tolerance [J]. Plant Physiology Journal, 2014, 50(5): 605-611 (in Chinese)
- [45] Soldo D, Hari R, Sigg L, et al. Tolerance of *Oocystis nephrocytioides* to copper: Intracellular distribution and extracellular complexation of copper [J]. Aquatic Toxicology, 2005, 71(4): 307-317
- [46] Nies D H, Silver S. Ion efflux systems involved in bacterial metal resistances [J]. Journal of Industrial Microbiology, 1995, 14(2): 186-199
- [47] Ishaque A B, Linda J, Tonya G, et al. Assessment of individual and combined toxicities of four non-essential metals (As, Cd, Hg and Pb) in the microtox assay [J]. International Journal of Environmental Research & Public Health, 2006, 3(1): 118-120
- [48] Wada S, Suziki S. Inhibitory effect of zinc on the remineralisation of dissolved organic matter in the coastal environment [J]. Aquatic Microbial Ecology, 2011, 63(1): 47-59
- [49] Giller K E, Witter E, Mcgrath S P. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: A review [J]. Soil Biology & Biochemistry, 1998, 30(10-11): 1389-1414
- [50] Taylor M G, Simkiss K, Greaves G N, et al. Corrosion of intracellular granules and cell death [J]. Royal Society of London Proceedings, 1988, 234(1277): 463-476
- [51] 刘瑞霞, 汤鸿霄, 劳伟雄. 重金属的生物吸附机理及吸附平衡模式研究[J]. 化学进展, 2002, 14(2): 87-92  
Liu R X, Tang H X, Lao W X. Advances in biosorption mechanism and equilibrium modeling for heavy metals on biomaterials [J]. Progress in Chemistry, 2002, 14(2): 87-92 (in Chinese)
- [52] 张甲耀. 环境微生物学(下) [M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2008: 127-128  
Zhang J Y. Environmental Microbiology (2) [M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2008: 127-128 (in Chinese)
- [53] Houba C, Remacle J. Composition of the saprophytic bacterial communities in freshwater systems contaminated by heavy metals [J]. Microbial Ecology, 1980, 6(1): 55-69
- [54] 陈素华, 孙铁珩, 周启星, 等. 微生物与重金属间的相互作用及其应用研究[J]. 应用生态学报, 2002, 13(2): 239-242  
Chen S H, Sun T H, Zhou Q X, et al. Interaction between microorganisms and heavy metals and its application [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2002, 13(2): 239-242 (in Chinese)
- [55] 孙晋伟, 黄益宗, 石孟春, 等. 土壤重金属生物毒性研究进展[J]. 生态学报, 2008, 28(6): 2861-2869  
Sun J W, Huang Y Z, Shi M C, et al. The review of heavy metals biotoxicity [J]. Acta Ecologica Sinica, 2008, 28(6): 2861-2869 (in Chinese)
- [56] Wang C, Shan B, Zhang H, et al. Limitation of spatial distribution of ammonia-oxidizing microorganisms in the Haihe River, China, by heavy metals [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(3): 502-511
- [57] Zhou S, Wei C H, Liao C D, et al. Damage to DNA of effective microorganisms by heavy metals: Impact on wastewater treatment [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(12): 1514-1518
- [58] Ozdemir G, Ozturk T, Ceyhan N, et al. Heavy metal biosorption by biomass of *Ochrobactrum anthropi* producing exopolysaccharide in activated sludge [J]. Bioresource Technology, 2003, 90(1): 71-74
- [59] 丁为群, 刘迪秋, 葛锋, 等. 鱼类对重金属胁迫的分子反应机理[J]. 生物学杂志, 2012, 29(2): 84-87  
Ding W Q, Liu D Q, Ge F, et al. The molecular mechanism by heavy metal stress in fish [J]. Journal of Biology,

- 2012, 29(2): 84-87 (in Chinese)
- [60] Craig A, Hare L, Tessier A. Experimental evidence for cadmium uptake via calcium channels in the aquatic insect *Chironomus staegeri* [J]. *Aquatic Toxicology*, 1999, 44(98): 255-262
- [61] 杜建国, 赵佳懿, 陈彬, 等. 应用物种敏感性分布评估重金属对海洋生物的生态风险[J]. *生态毒理学报*, 2013, 8(4): 561-570
- Du J G, Zhao J Y, Chen B, et al. Assessing ecological risks of heavy metals to marine organisms by species sensitivity distributions [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2013, 8(4): 561-570 (in Chinese)
- [62] Bian B, Zhou Y, Fang B B. Distribution of heavy metals and benthic macroinvertebrates: Impacts from typical inflow river sediments in the Taihu Basin, China [J]. *Ecological Indicators*, 2016, 69: 348-359
- [63] Javed M, Usmani N. Impact of heavy metal toxicity on hematology and glycogen status of fish: A review [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India - Section B: Biological Sciences*, 2014, 85(4): 889-900
- [64] Agrawal S J, Srivastava A K, Chaudhry H S. Haematological effects of nickel toxicity on a fresh water teleost, *Colisa fasciatus* [J]. *Acta Pharmacologica et Toxicologica*, 1979, 45(3): 215-217
- [65] Tripathi S, Mishra B B, Tripathi S P. Effect of heavy metal cadmium sulphate on the toxicity and biochemical parameters of reproductive cycle of *Colisa fasciatus* [J]. *Researcher*, 2012, 4(4): 65-68
- [66] Ryvolova M, Krizkova S, Adam V, et al. Analytical methods for metallothionein detection [J]. *Current Analytical Chemistry*, 2011, 700(3): 243-261
- [67] Fatima M, Usmani N, Firdaus F, et al. *In vivo* induction of antioxidant response and oxidative stress associated with genotoxicity and histopathological alteration in two commercial fish species due to heavy metals exposure in northern India (Kali) river [J]. *Comparative Biochemistry & Physiology Part C Toxicology & Pharmacology*, 2015, 176-177: 17-30
- [68] Morcillo P, Esteban M Á, Cuesta A. Heavy metals produce toxicity, oxidative stress and apoptosis in the marine teleost fish SAF-1 cell line. [J]. *Chemosphere*, 2015, 144: 225-233
- [69] 马京津, 徐团, 轩瑞晶, 等. 铅对河南华溪蟹卵巢抗氧化酶活力和脂质过氧化水平的影响[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(9): 2346-2352
- Ma J J, Xu T, Xuan R J, et al. Effects of lead on ovaries lipid peroxidation level and antioxidant enzyme activity in freshwater crab *Sinopotamon henanense* [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(9): 2346-2352 (in Chinese)
- [70] Kim B M, Rhee J S, Jeong C B, et al. Heavy metals induce oxidative stress and trigger oxidative stress-mediated heat shock protein (hsp) modulation in the intertidal copepod *Tigriopus japonicus* [J]. *Comparative Biochemistry & Physiology Part C Toxicology & Pharmacology*, 2014, 166(1): 65-74
- [71] 殷健. 重金属对斑马鱼的毒性效应及作用机制研究[D]. 北京: 北京协和医学院, 2014: 53
- Yin J. Studies on toxic effect and mechanism of heavy metals on zebrafish [D]. Beijing: Peking Union Medical College, 2014: 53 (in Chinese)
- [72] Morcillo P, Cordero H, Meseguer J, et al. Toxicological *in vitro* effects of heavy metals on gilthead seabream (*Sparus aurata* L.) head-kidney leucocytes [J]. *Toxicology in Vitro*, 2015, 30(1): 412-420
- [73] Handy R D. Chronic effects of copper exposure versus endocrine toxicity: Two sides of the same toxicological process? [J]. *Comparative Biochemistry & Physiology Part A Molecular & Integrative Physiology*, 2003, 135(1): 25-38
- [74] 韩雨薇, 张彦峰, 陈萌, 等. 沉积物中重金属 Pb 和 Cd 对河蚬的毒性效应研究[J]. *生态毒理学报*, 2015, 10(4): 129-137
- Han Y W, Zhang Y F, Chen M, et al. Toxicity of Pb, Cd-spiked freshwater sediments to *Corbicula fluminea* [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(4): 129-137 (in Chinese)
- [75] 沈洪艳, 曹志会, 张红燕, 等. 淡水沉积物中 Cd 和 Cu 对河蚬的毒性效应研究[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(1): 286-292
- Shen H Y, Cao Z H, Zhang H Y, et al. The toxic effects of Cd and Cu in freshwater sediments on *Corbicula fluminea* [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(1): 286-292 (in Chinese)
- [76] Morcillo P, Cordero H, Meseguer J, et al. *In vitro* immunotoxicological effects of heavy metals on European sea bass (*Dicentrarchus labrax* L.) head-kidney leucocytes. [J]. *Fish & Shellfish Immunology*, 2015, 47(1): 245-254
- [77] Witeska M, Sarnowski P, Ługowska K, et al. The effects of cadmium and copper on embryonic and larval development of ide *Leuciscus idus* L. [J]. *Fish Physiology & Biochemistry*, 2013, 40(1): 151-163
- [78] 穆景利, 王莹, 王新红, 等. Cd<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Cr<sup>6+</sup> 和 Pb<sup>2+</sup> 对黑点青鳉 (*Oryzias melastigma*) 早期生活阶段的毒性效应研究[J]. *生态毒理学报*, 2011, 6(4): 352-360
- Mu J, Wang Y, Wang X, et al. Toxic effects of cadmium, mercury, chromium and lead on the early life stage of ma-

- rine medaka (*Oryzias melastigma*) [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2011, 6(4): 352-360 (in Chinese)
- [79] Jeziarska B, Ługowska K, Witeska M. The effects of heavy metals on embryonic development of fish (a review) [J]. Fish Physiology and Biochemistry, 2009, 35(4): 625-640
- [80] 孙翰昌, 徐敬明, 甘桂云. 4种重金属对禾花鱼胚胎的毒性效应[J]. 水生生态学杂志, 2013, 34(1): 92-95  
Sun H C, Xu J M, Gan G Y. Toxicity effects of four heavy metals on the embryo of *Procypris merus* [J]. Journal of Hydroecology, 2013, 34(1): 92-95 (in Chinese)
- [81] 章强, 辛琦, 强丽媛, 等. 铜及其与四环素的联合暴露对斑马鱼胚胎的毒性效应[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(5): 35-46  
Zhang Q, Xin Q, Qiang L Y, et al. Developmental toxicity of Cu and tetracycline on zebrafish embryos (*Danio rerio*) [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, 10(5): 35-46 (in Chinese)
- [82] Kessabi K, Kerkeni A, Saïd K, et al. Involvement of Cd bioaccumulation in spinal deformities occurrence in natural populations of mediterranean killifish [J]. Biological Trace Element Research, 2008, 128(1): 72-81
- [83] Lourduraj A V, Azhagu M, Peranandam R, et al. The application of histocytopathological biomarkers in the mud crab *Scylla serrata* (Forsk.) to assess heavy metal toxicity in Pulicat Lake, Chennai [J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 81(1): 85-93
- [84] Kong X, Jiang H, Wang S, et al. Effects of copper exposure on the hatching status and antioxidant defense at different developmental stages of embryos and larvae of goldfish *Carassius auratus* [J]. Chemosphere, 2013, 92(11): 1458-1464
- [85] Barjhoux I, Baudrimont M, Morin B, et al. Effects of copper and cadmium spiked-sediments on embryonic development of Japanese medaka (*Oryzias latipes*) [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2012, 79(79): 272-282
- [86] 张迎梅, 王叶菁, 虞闰六, 等. 重金属  $Cd^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  对泥鳅 DNA 损伤的研究[J]. 水生生物学报, 2006, 30(4): 399-403  
Zhang Y M, Wang Y J, Yu R L, et al. Effects of heavy metals  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  on and damage of loach *Misgurnus anguillicandatus* [J]. Acta Hydrobiologica Sinica, 2006, 30(4): 399-403 (in Chinese)
- [87] Ahmed M K, Kundu G K, Al-Mamun M H, et al. Chromium (VI) induced acute toxicity and genotoxicity in freshwater stinging catfish, *Heteropneustes fossilis* [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2013, 92(3): 64-70
- [88] 张德莉, 朱圣姬, 罗光富, 等. 自由基与 DNA 氧化损伤的研究进展[J]. 三峡大学学报: 自然科学版, 2004, 26(6): 563-567  
Zhang D L, Zhu S J, Luo G F, et al. Development of free radical-induced oxidative damage to DNA [J]. Journal of China Three Gorges University: Natural Sciences, 2004, 26(6): 563-567 (in Chinese)
- [89] 韩照祥, 许兴友, 谢惠珠. 重金属与鲑鱼精 DNA 作用的比较研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 164-169  
Han Z X, Xu X Y, Xie H Z. Interaction between heavy metals and the DNA from salmon sperm [J]. Journal of Agro-environment Science, 2007, 26(1): 164-169 (in Chinese)
- [90] Bandyopadhyay A. Sensitivity of *Allium* and *Nicotiana* in cellular and acellular comet assays to assess differential genotoxicity of direct and indirect acting mutagens [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2011, 74(4): 860-865
- [91] Giaginis C, Gatzidou E, Theocharis S. DNA repair systems as targets of cadmium toxicity [J]. Toxicology & Applied Pharmacology, 2006, 213(3): 282-290
- [92] Dai W, Fu L, Du H, et al. Effects of montmorillonite on Pb accumulation, oxidative stress, and DNA damage in tilapia (*Oreochromis niloticus*) exposed to dietary Pb [J]. Biological Trace Element Research, 2010, 136(1): 71-78
- [93] 郭勇勇, 华江环, 杨丽华, 等. 三峡库区水样中重金属含量及其对斑马鱼胚胎发育的毒性评价[J]. 水生生物学报, 2015, 39(5): 885-892  
Guo Y Y, Hua J H, Yang L H, et al. Analysis of heavy metals in the surface water from the Three Gorges Reservoir and its toxic effects on the embryonic development of the zebrafish [J]. Acta Hydrobiologica Sinica, 2015, 39(5): 885-892 (in Chinese)
- [94] Vandegehuchte M B, Vandenbrouck T, Coninck D D, et al. Gene transcription and higher-level effects of multi-generational Zn exposure in *Daphnia magna* [J]. Chemosphere, 2010, 80(9): 1014-1020
- [95] 盛樟, 竺俊全. 水生动物金属硫蛋白分子毒理学研究进展 [J]. 生物学杂志, 2014, 31(2): 77-81  
Sheng Z, Zhu J Q. Research progress on molecular toxicology of metallothionein in aquatic animals [J]. Journal of Biology, 2014, 31(2): 77-81 (in Chinese)
- [96] Mao H, Tan F Q, Wang D H, et al. Expression and function analysis of metallothionein in the testis of stone crab *Charybdis japonica* exposed to cadmium [J]. Aquatic Toxicology, 2012, 124-125(12): 11-21
- [97] Liu J, Ma L, Yin S, et al. Effects of  $Ce^{3+}$  on conformation and activity of superoxide dismutase [J]. Biological Trace

- Element Research, 2008, 125(2): 170-178
- [98] Rhee J S, Kim B M, Jeong C B, et al. Development of enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) for glutathione S-transferase (GST-S) protein in the intertidal copepod *Tigriopus japonicus* and its application for environmental monitoring [J]. Chemosphere, 2013, 93(10): 2458-2466
- [99] 孙元敏, 马志远, 黄海萍. 我国海岛潮间带贝类体中重金属含量及其评价[J]. 中国环境科学, 2015, 35(2): 574-578
- Sun Y M, Ma Z Y, Huang H P. Contamination and assessment of heavy metals shellfish in the intertidal zone of sea islands in China [J]. China Environmental Science, 2015, 35(2): 574-578 (in Chinese)
- [100] 杨世勇, 黄永杰, 张敏, 等. 重金属对昆虫的生态生理效应[J]. 昆虫学报, 2015, 58(4): 427-436
- Yang S Y, Huang Y J, Zhang M, et al. Ecophysiological effects of heavy metals on insects [J]. Acta Entomologica Sinica, 2015, 58(4): 427-436 (in Chinese)
- [101] 陆慧贤, 徐永健. 镉胁迫下缢蛏(*Sinonovacula constricta*) 抗氧化酶活性及 DNA 损伤的研究[J]. 海洋环境科学, 2011, 30(1): 96-101
- Lu H X, Xu Y J. Effects of cadmium on antioxidant enzyme activity and DNA damage in *Sinonovacula constricta* [J]. Marine Environmental Science, 2011, 30(1): 96-101 (in Chinese)
- [102] 周建民, 党志, 蔡美芳, 等. 大宝山矿区污染水体中重金属的形态分布及迁移转化[J]. 环境科学研究, 2005, 18(3): 5-10
- Zhou J M, Dang Z, Cai M F, et al. Speciation distribution and transfer of heavy metals in contaminated stream waters around dabaoshan mine [J]. Research of Environmental Sciences, 2005, 18(3): 5-10 (in Chinese)
- [103] Daniele M, Maria F B, Angela L, et al. Heavy metals in sediments from canals for water supplying and drainage: Mobilization and control strategies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 161(2): 723-729 ◆