

# 我国水环境中 重金属污染行为 和相关效应的 研究进展

王 艳/黄玉明\*

(西南大学化学化工学院,三峡库区生态环境教育部重点实验室,重庆 400715)

# Research Progress of Heavy Metals in Water Environment of China

WANG Yan, HUANG Yu-ming\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering; Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, Chongqing 400715, China.)

【摘要】对近年来国内水体中重金属的研究进行了综述,着重介绍水环境中重金属的迁移转化规律、形态以及毒性研究的进展等。

【关键词】水环境;重金属;迁移转化;形态分析;毒性

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-616X(2007)03-0198-04

【ABSTRACT】This paper summarizes the current research status of heavy metals in water body of China. It is emphasized that heavy metals' appearance, migration and transfer regularity and toxicity studies are also expounded.

【KEY WORDS】water environment; heavy metal; migration and transfer; speciation analysis toxicity

水体中的重金属以各种形态分布在水相、底质及生物体中,表现出不同的环境地球化学行为和毒性特征,其毒性危害与污染特点在于:①天然水中,只要有微量浓度即可产生毒性效应,其毒性和稳定性取决于其存在形态,而且随水环境条件而改变。②微生物不仅不能降解重金属,相反地,某些重金属在微生物的作用下可转化为毒性更强的金属有机化合物。③生物体从环境中摄取的重金属,可经过食物链的生物放大作用逐级在较高的生物体内成千百倍地富集。④重金属可通过多种途径进入人体,不易排出,逐渐积累,从而导致急、慢性疾病或产生远期危害。

## 1 水体中重金属浓度及分配

### 1.1 水相中的重金属

重金属在水相中的分布可反映出污染源和沿途沉积的影响。通过研究近海<sup>[1]</sup>、近海潮间带<sup>[2]</sup>、海口湾<sup>[3]</sup>、河流<sup>[4-5]</sup>、沿岸河口<sup>[6-7]</sup>、湖水<sup>[8-9]</sup>、水库<sup>[10]</sup>、冰川<sup>[11]</sup>、海岛水体<sup>[12]</sup>如鄱阳湖、滇池<sup>[13]</sup>、洱海<sup>[13]</sup>、长江河口、三峡库区<sup>[14]</sup>、香港河流、墨水湖<sup>[15]</sup>、太湖<sup>[16]</sup>、松花湖、官厅水库、南湖<sup>[17]</sup>、黄河、钦州湾<sup>[18]</sup>、胶州湾<sup>[19]</sup>、淀山湖<sup>[20]</sup>等水体中痕量金属浓度及其变化规律,发现:①在受重金属污染的水体中,水相中重金属的含量很低,即使接近污染物排放口,水中重金属的含量也不高<sup>[4]</sup>。而且随机性很大,常受排放状

况与水力学条件影响,含量分布往往不规则,大部分赋存于悬浮物中。②水体中重金属的检出与水相 pH 值有关。一般在碱性条件下,易受泥沙吸附而沉淀;在酸性条件下,底泥中的重金属会向水体释放。③长江口<sup>[6]</sup>海域水质溶解态重金属 Hg、Pb、Cd 和 Cu 的分布变化具有波动性,沿中值水平线上下变化;平面上高值区的分布存在 3 种基本形式即沿岸带高值区、沿岸-离岸带联片高值区、离岸带高值区,其中离岸带高值区在长江口海域最具特色。离岸带高值区的成因与规模首先取决于河流重金属的供给情况,其次与溶解态-颗粒态转换有关。而河流重金属的供给与排污等有关,溶解态-颗粒态转换与吸附剂、溶解态浓度等相关。④长江口<sup>[7]</sup>水相中各重金属的浓度是枯水期高于洪水期,底层各重金属的浓度比表层高。⑤河口中重金属间大都有良好的相关性<sup>[21]</sup>,说明重金属具有相似的行为。⑥近海水域<sup>[1]</sup>重金属含量由陆向海方向,随海水盐度, pH 值升高及化学耗氧量降低而降低。各种重金属元素与水体中有机物的相关程度顺序为: Cu > Zn > Pb > Cr > Hg > As。影响其分布的主要因素有陆源污染物及沿岸径流、水动力条件及季节等。

对水相中重金属垂向分布研究(包括天然淡水表面微层<sup>[22]</sup>、上覆水和沉积物孔隙水<sup>[20]</sup>等)表明,重金属在表面微层水中的富集显著,沉积物孔隙水中 Cu、Pb、Zn、Cd 的含量远高于过滤水和原

收稿日期: 2007-01-22; 修订日期: 2007-04-05

基金项目: 国家科技西部引导项目(2003BA869C),重庆市自然科学基金重点项目(CSTC2004BA7019)重庆市重大科技专项(CSTS2006AA7003)。

作者简介: 王 艳(1983-)女,贵州铜仁人,硕士研究生,研究方向:环境污染化学。

\* Correspondence to: HUANG Yu-ming, E-mail: ymhuang@swu.edu.cn

水,远远大于它们在上覆水中的浓度。沉积物中的重金属可能按照浓度梯度经孔隙水从沉积物向上覆水中扩散而最终影响上覆水的水质。

## 1.2 沉降物中的重金属

在受纳水体中,重金属污染物不易溶解,绝大部分均迅速地由水相转入固相,即迅速地结合到悬浮物和沉积物中。悬浮物是水体污染物迁移的主要载体,沉积物则成为污染物的主要储存场所,沉降物中的金属含量往往比水中高出许多倍,有时可达几个数量级,并表现出较明显的含量分布规律性。当水体 pH、Eh 等条件发生变化时,沉积物将会释放吸附的污染物,对水环境产生二次污染。从沉积物中重金属的含量水平可以判断研究区受污染的程度,从重金属的含量水平分布可以追踪其污染源,了解其扩散范围;而研究沉积物重金属在柱状样不同层位的含量分布,则可了解所研究区域重金属的污染历史;把柱状样重金属含量与未污染区背景值进行对照,可反映出不同历史阶段人类活动对所研究区域重金属的输送量的变化情况。

通过研究近海<sup>[23]</sup>、河口<sup>[24]</sup>、潮间带<sup>[25]</sup>、潮滩<sup>[26-27]</sup>、陆架区<sup>[28]</sup>、海洋<sup>[29]</sup>、湖泊<sup>[30]</sup>如鄱阳湖、长江及河口、磁湖<sup>[31]</sup>、汾河、二道坊<sup>[32]</sup>、松花江、运河<sup>[33]</sup>、南湖、黄河、胶州湾、淀山湖<sup>[34]</sup>、北大未名湖<sup>[35]</sup>等水体沉降物中痕量金属的浓度及其分布规律,得到的主要结论有:①天然河流<sup>[7]</sup>和潮间带<sup>[2]</sup>水体中,悬浮物中重金属含量普遍高于沉积物,表层悬浮物中各重金属的浓度大多比底层高。潮间带悬浮物和沉积物中重金属总量均值明显低于长江、珠江等天然河流,而远高于海洋沉积物。②水体沉积物中重金属含量大于上覆水溶液中的含量。与沉积物的平均粒径呈显著负相关,沉积物粒径越小,其重金属含量越高<sup>[35]</sup>。③在 pH 值较低的情况下,沉降物对各元素的吸附量较大,在 pH 值较高的情况下,沉降物对各元素的吸附量较小。④河流沉积物中重金属含量最高点出现的位置大多滞后于水体重金属含量的最高点。⑤悬浮物以细小颗粒为主,沉积物以粗颗粒为主,在一定水力条件下,沉积物与悬浮物可以相互转换,并且两者在组成上具有一定的相似性。悬浮颗粒物与表层沉积物中金属浓度的良好相关性体现了相间物质交换和再分配的结果<sup>[36]</sup>。悬浮物和表层沉积物中重金属总量的沿程变化趋势基本相同(Zn 除外),表现为由上游而下游重金属的含量逐渐升高<sup>[5]</sup>。一般在主要支流口附近和弯道凸岸含量较高,而在直道含量则普遍相对较低。在同一断面,重金属尤其是硫化物,对河岸的污染要比对河中的污染重。⑥有机质与重金属相关性的顺序为 Hg > Cr > Pb > Cu > Ni > Cd > Zn > Mn,这一顺序反映了上述 8 种重金属与底质腐殖质键合力的大小,说明了这些重金属底质中易积累的顺序<sup>[33]</sup>。⑦研究表明<sup>[37]</sup>,大部分潮滩沉积物中的重金属含量都呈带状分布在垂直岸线上,重金属从高潮滩到低潮滩含量逐渐降低。沿岸方向,淤涨岸段,重金属含量低,排污口严重影响着重金属的沿程分布,重金属含量随离排污口的距离增大而呈指数减少;垂向方向,在许多地方重金属分布与人类活动、经济发展状况相吻合。⑧沉积物中富集的重金属浓度不仅取决于自然搬运和人为排放,而且还取决于沉积物的表面特性、有机物含量、矿物组分以及沉积物的沉积环境等多种因素。沉积物中颗粒的粒度组成是影响沉积物中重金属的浓度及分布的重

要因素。

## 1.3 生物相中的重金属

重金属在水生动物内的积累,通常认为经过下列途径:一是经过鳃不断吸收溶解在水中的重金属离子,然后通过血液输送到体内的各个部位,或积累在表面细胞之中;二是在摄食时,水体或残留在饵料中的重金属通过消化道进入体内。此外,体表与水体的渗透交换作用也可能是重金属进入体内的一个途径。不同的重金属在同种动物类群中的含量存在差异,同种重金属在不同动物类群体内的含量亦存在差异。动物体的不同组织对某种重金属具有高度选择性,肾脏和肝脏由于可以快速大量合成金属硫蛋白使重金属得以大量蓄积,所以成为重金属蓄积的重要靶器官。汞、锌、砷主要积累分布于鱼鳞,铅、铬、铜则主要积累分布于内脏。重金属在不同水生动物中残留量有所不同,以浮游动植物为食的鱼类体内砷、镉的含量为高,以固着藻类和腐屑为食的鱼类总铬、铜的含量为高,以底栖无脊椎动物为食的鱼类锌的含量为高,铅和镍则是以杂食性鱼类为高;以沉积物为主要饵料的杂食性底栖动物体内重金属含量大于鱼类<sup>[38]</sup>。鱼类、甲壳类、头足类和贝类等不同动物类群体中重金属(Cu、Zn、Pb、Cd)的含量大小顺序依次如下。Cu:头足类 > 甲壳类 > 贝类 > 鱼类;Zn、Pb 和 Cd 则为:头足类 > 贝类 > 甲壳类 > 鱼类,而且绝大部分海洋动物体内重金属平均含量依次为:Zn > Pb > Cu > Cd<sup>[39]</sup>。对生活在水上、中层的鱼类来说,鱼体中的重金属积累量主要取决于水中的重金属浓度;对底栖鱼类来说,则取决于水和沉积物中的重金属浓度。不同种类的鱼对水中金属吸收积累各不相同,重金属富集系数大于营养元素的富集系数<sup>[14]</sup>。

水生植物对重金属的忍受能力大小因植物生活类型不同而异,一般认为,挺水植物 > 漂浮、浮叶植物 > 沉水植物;吸收积累能力是沉水植物 > 漂浮、浮叶植物 > 挺水植物,根系发达的水生植物大于根系不发达的水生植物<sup>[40]</sup>。植物体内的重金属主要积累于根部,茎叶部分含量相对较低,植物对重金属的富集作用与土壤背景有一定的相关性<sup>[41]</sup>。研究表明,水生藻类、浮游动物群落、鱼类和底栖动物(如贝类、螺)等可用于监测水体重金属污染。

## 2 重金属的环境地球化学行为

### 2.1 重金属的迁移转化规律

重金属在水体的迁移转化过程几乎包括水体中各种已知的物理、化学及生物过程。重金属在水体中的吸附与释放过程是其迁移转化中十分重要的一环。影响重金属积累与释放的主导因素为:①Eh、pH;②生物活动;③潮汐、风暴潮、静水压力等作用;④人为作用如航道淤淤等。

**2.1.1 重金属吸附过程** 沉积物对重金属的吸附过程分为物理吸附(非专属吸附)、化学吸附(专属吸附)以及生物吸附。吸附平衡可以用两种不同的模式来描述:实验性分配模式与概念性表面络合模式。实验性分配模式即吸附平衡后重金属在固液两相界面上的分配可以由吸附等温式如 Henry、Langmuir 和 Freundlich 等吸附模式及其修正模式进行描述。表面络合理论用于描述固液界面吸附过程,以表面官能团与溶液中重金属离子之间的化学反应来描述。其中恒定容量模式(CCM)、扩散层模式(DLM)和三层模式(TLM)应用最广。固体颗粒物(悬浮物、沉积



物、土壤及其成分)对重金属离子的吸附不仅取决于吸附剂本身的组成性质及吸附质的化学性质、存在形态等,而且严格地受到水体环境中多种因子的影响如:水体泥沙浓度和粒度、温度和水中相离子初始浓度、PH值及离子强度等。尤其是泥沙浓度和粒度影响最大,泥沙浓度越大,粒径越小,吸附量和吸附速度越大,而且不同粒径泥沙共存时对吸附特征参数影响很大。

生物细胞吸收金属的方式主要有2种:一种是活体细胞的主动吸收,包括传输和沉积2个过程;另一种是细胞通过细胞壁或者细胞内的化学基因与金属螯合而进行的被动吸收。生物吸附的机理主要有:表面络合机理、离子交换机理、氧化还原机理、酶促机理、无机微沉淀。影响生物吸附的因素有:①吸附剂种类,浓度和颗粒大小;②金属离子的浓度;③pH值;④光照和温度;⑤共存离子等。

**2.1.2 重金属释放过程** 使沉积物中重金属释放的主要作用有:①沉积物中还原组分的氧化释放;②矿物微粒和水合金属氧化物表面的离子交换和解吸释放;③有机物氧化与分解释放;④间隙水向上扩散;⑤水中各无机和有机配位体的竞争与络合;⑥生物扰动;⑦水体的水力混合效应(认为可控制沉积物重金属交换反应效率)。在水环境中金属的释放顺序为  $Cd > Cr > Pb > Cu > Zn > Ni > Mn > Fe$ ,载体的释放顺序为  $Fe, Mn$  氧化态 > 有机质结合态 > 粘土。对释放有较大影响的因素主要有泥沙浓度、颗粒粒径和沉积物厚度、沉积物污染浓度、有机质、温度及pH等。

生物引起重金属释放主要是通过下列2条途径来实现的:其一,生物新陈代谢;其二,生物扰动。微生物对重金属的释放是多方面的,最主要表现在如下3个过程:①分解有机质,降低分子量,产生较易络合金属离子的有机质;②新陈代谢活动使环境条件发生变化如Eh、pH;③通过Eh的变化使无机化合物变成金属有机络合物。

**2.1.3 重金属在沉积物-水界面的地球化学循环** 重金属向上运移是由上覆沉积物的压缩作用和微生物共同作用引起的,影响重金属在沉积物-水界面循环和迁移的主要因素有:①竞争吸附对重金属释放的影响。②沉积物中重金属释放的酸度效应。③氧化还原条件对重金属释放的影响。④重金属释放的温度效应。⑤有机络合剂对沉积物中重金属释放的影响。

**2.1.4 重金属迁移转化模拟** 目前国内外关于重金属迁移转化的数学模拟工作不多。重金属迁移转化数学模拟模型可分成3类;即化学热力学平衡数学模型,化学反应动力学数学模型和迁移转化动力学数学模型。按照是否考虑浓度场随时间的变化,模型可以分成稳态模型和动态模型。按是否考虑各物理量的随机波动性,模型可分为确定性模型和随机性模型。按建立方程时所选控制体的性质,模型可分为整体模型和分相模型。大多数模型是根据重金属在迁移转化中质量守恒关系建立的,其中有一些模型还考虑了泥沙运动这一重要影响因素,并将泥沙运动与重金属迁移转化联系起来<sup>[42]</sup>。在考虑重金属与泥沙相互作用时,泥沙吸附量的计算采用不同的模式,建立的模型也存在差异。一类模型采用简单的分配关系或吸附等温线来描述吸附在泥沙颗粒物上的重金属,另一类模型则是将重金属在泥沙颗粒物上的吸附这一非平衡过程,用吸附动力学方程来描述,建立模型。但是由于目前各种模型在探索重金属迁移转化模型研究方面仅仅是个开

始,还缺乏系统的分析研究。

## 2.2 重金属的化学形态分析

**2.2.1 重金属的物理化学形态** 天然水中重金属的形态分析方法主要有阳极溶出伏安法、阴极溶出伏安法、化学修饰电极法、离子选择电极法及化学分离-含量测定法。其中化学分离与分析测试技术联用在重金属的形态分析中得到广泛应用。对沉积物中重金属不同地球化学相的提取,有许多学者提出了不同的方法和流程,主要包括单级提取法和多级连续提取法。单级提取法通常指的是生物可利用萃取法,直接以选择性化学试剂萃取,如5%  $HNO_3$  或  $1mol/L$   $HCl$ 。所谓多级连续提取法就是利用反应性不断增强的萃取剂,对不同物理化学形态重金属的选择性和专一性,逐级提取颗粒物样品中不同有效性的重金属元素的方法。研究者常用的多级连续提取方法有 Tessier 法、Forstner 法及欧共体标准物质局(BCR)法。Tessier 法将重金属赋存形态分为:可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和硫化物结合态、残渣态,该法是目前应用最广泛的方法。Forstner 法将重金属形态分为6种:可交换态、碳酸盐态、易还原态(主要是还原物)、中等还原态、可氧化态、残渣态。BCR 法把重金属赋存形态分成4种:乙酸可提取态、可还原态、可氧化态及残渣态。影响重金属形态分布的因素有:①颗粒物重金属浓度的影响;②金属在颗粒物中存在的的时间;③进入颗粒物的金属化合态的影响;④颗粒物pH和碳酸盐的影响;⑤颗粒物有机质的影响;⑥铁锰氧化物的影响。

**2.2.2 重金属的生物活性形态** 动植物从沉积物中吸收重金属的能力首先取决于重金属在沉积物中的形态,其次才取决于重金属在沉积物中的含量。重金属在沉积物中的毒性大小,酸可挥发硫(AVS)起着重要的作用,因为酸可挥发硫可以与重金属形成硫化物影响沉积物中重金属的形态,还可决定沉积物中重金属阳离子生物富集的重要分配相。一般而言,当沉积物中AVS含量大于重金属含量时,重金属都被AVS结合,不易释放,从而难以对生物产生毒害。最易被生物吸收的是离子交换态(可代换态);其次是在pH变化时较易重新释放进入水体的碳酸盐结合态;铁锰水合氧化物结合态(简称铁锰氧化态),在环境变化时会部分释放,对生物有潜在有效性;有机-硫化物结合态不易被生物吸收利用;残渣态主要来源于天然矿物,稳定存在于矿物晶格里,对生物无效应,所以也称惰性态。对于食用沉积物腐屑的底栖动物而言,底泥Cu的水溶态、离子交换态、碳酸盐态、铁锰氧化物态,Pb的水溶态,Mn的水溶态、离子交换态、有机-部分硫化物态可被生物吸收利用;而底泥Cu的水溶态,Pb的水溶态对滤食性底栖动物具有生物有效性,底泥Cu的水溶态,Pb的水溶态,Zn的水溶态、离子交换态、碳酸盐态、有机-部分硫化物态,Mn的水溶态、离子交换态、碳酸盐态、铁锰氧化物态对水生根系植物是有效的<sup>[43]</sup>。

**2.2.3 重金属生物毒性预测模拟<sup>[44]</sup>** 金属生物毒性预测模型主要有游离离子模型(FIAM模型),鱼鳃络合模型(GSIM模型)和生物配位体模型(BLM模型)等<sup>[44]</sup>。游离离子模型从理论上解释了金属对生物的有效性,取决于游离金属离子浓度而不是总金属浓度,用金属游离离子浓度能够很好的表示金属与生物毒性的关系,但此模型在预测水体中的金属形态对生物有效性及其

毒性的关系时,没有考虑离子的竞争作用,因而存在一定的局限性。鱼鳃络合模型成功的解释了离子竞争作用对金属毒性的影响,但该模型没有考虑有机物的作用,没有考虑鱼鳃积累水平与毒性效应之间的关系,没有计算出金属的  $IC_{50}$  值。生物配位体模型能更精确的预测金属在生物结合位上的积累,然而,没有考虑  $H^+$  和  $Ca^{2+}$  与鱼鳃直接产生的作用大于过渡金属竞争结合位所产生的生物作用,各种金属生物毒性预测模型在一定程度上可给出一些重金属的生物毒性信息,但都存在缺陷,不能完全替代毒性实验。有关金属生物预测模型研究,王子健等<sup>[44]</sup>已有详细的介绍。总之,还需要建立更合理的金属毒性预测模型,从而为建立新的水质标准提供指导。

### 3 重金属影响的评价

水环境重金属污染的评价主要包括水质直接评价和沉积物评价。水质的评价方法主要有:指数法、分级评分法、概率统计法、模糊数学法等;沉积物的评价方法则包括:化学分析指数法、生物监测评价法及化学与生物学相结合的 C-B-T 质量三合一方法(Triad)和相平衡分配方法( $E_{qp}$ )等。一般认为以化学和生物学相结合的方法来评价比较合适。

### 4 结 语

水环境重金属研究已涉及重金属的分析(包括浓度、形态)、行为(包括分布、迁移、转化和归宿)和效应(环境效应和生态效应)等各个方面。已有研究提出了颗粒物重金属赋存形态的分类和方法,研究了影响各形态间转化的因素和在解释金属行为方面的应用,探讨了吸附与解吸规律及其影响因素。已经开展了环境沉积物中重金属的分布特征及其生物有效性的研究,并且提出了相应的评价方法。尤其是上世纪九十年代中期以来将特定生物作为受污染程度评价的示踪剂的研究明显增多。毒性预测模型在一定程度上模拟了重金属的生物毒性信息,但尚需建立更合理的金属毒性预测模型。

### 参考文献:

[1] 柯东胜. 广东近海水域重金属含量及其分布规律的研究[J]. 环境科学学报, 1991, 11(1): 9-16.

[2] 曹红英, 梁涛, 王立军, 等. 近海潮间带水体及沉积物中重金属的含量及分布特征[J]. 环境科学, 2006, 27(1): 126-131.

[3] 陈春华, 王正方, 吕海燕. 海口湾海水重金属的行为特征[J]. 海洋报, 1999, 21(1): 41-47.

[4] 贾振邦, 梁涛, 林健枝, 等. 香港河流重金属污染及潜在生态危害研究[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 1997, 33(4): 485-492.

[5] 何江, 王新伟, 李朝生, 等. 黄河包头段水-沉积物系统中重金属的污染特征[J]. 环境科学学报, 2003, 23(1): 53-57.

[6] 王百顺, 刘阿成, 陈忠阳. 1984-2000年长江口海域水质重金属浓度分布变化[J]. 海洋通报, 2003, 22(2): 32-38.

[7] 傅瑞标, 何青, 孙振斌. 长江口南槽重金属的分布特征[J]. 中国环境科学, 2000, 20(4): 357-360.

[8] 简敏菲, 游海, 倪才英. 鄱阳湖饶河段重金属污染水平与迁移特性[J]. 湖泊科学, 2006, 18(2): 127-133.

[9] 王宁, 朱颜明. 松花湖水源地重金属非点源污染调查[J]. 中国

环境科学, 2000, 20(5): 419-421.

[10] 申献辰. 官厅水库水和沉积物中的重金属[J]. 水科学进展, 1992, 3(4): 288-294.

[11] 陈喜保, 章申, 唐以剑. 乌鲁木齐地区冰川、河、湖水中重金属形态及分布特征[J]. 地理研究, 1993, 12(2): 69-76.

[12] 蔡清海, 陈于望. 福建省海岛水体和底质中的重金属含量[J]. 海洋通报, 1998, 17(2): 90-96.

[13] 黎秉铭, 万国江, 江成忠, 等. 滇池、洱海水及沉积物中重金属元素的行为[J]. 环境科学, 1994, 16(2): 50-53.

[14] 张晓华, 肖邦定, 陈珠金, 等. 三峡库区香溪河中重金属元素的分布特征[J]. 长江流域资源与环境, 2002, 11(3): 269-273.

[15] 陈学庆, 苏春利. 武汉市墨水湖重金属污染现状分析[J]. 资源环境与工程, 2006, 20(4): 470-474.

[16] 王建军, 范成新, 张路, 等. 太湖底泥间隙水中金属离子分布特征及相关性[J]. 中国环境科学, 2004, 24(1): 120-124.

[17] 吴雨华, 王晓丽, 董德明, 等. 南湖水体多相介质中重金属元素的分布特征[J]. 吉林大学学报: 理学版, 2006, 44(1): 130-136.

[18] 韦蔓新, 何本茂. 钦州湾近 20 a 来水环境指标的变化趋势: III 微量重金属的含量分布及其来源分析[J]. 海洋环境科学, 2004, 23(1): 29-32.

[19] 徐晓达, 林振宏, 李绍全. 胶州湾的重金属污染研究[J]. 海洋科学, 2005, 29(1): 48-53.

[20] 蒋茜芳, 郑乐平, 孙为民. 淀山湖上覆水与沉积物孔隙水中重金属的分布特征[J]. 环境化学, 2003, 22(4): 318-323.

[21] 车越, 何青, 林卫青. 长江口南支重金属分布研究[J]. 上海环科学, 2002, 21(4): 220-223.

[22] 郁建桂, 陈甫华, 戴树桂. 天然淡水表面微层中某些重金属富集现象研究[J]. 中国环境科学, 1994, 14(1): 1-5.

[23] 张丽洁, 王贵, 姚德, 等. 近海沉积物重金属研究及环境意义[J]. 海洋地质动态, 2003, 19(3): 6-9.

[24] 蓝先洪. 中国主要河口沉积物的重金属地球化学研究[J]. 海洋地质动态, 2004, 20(12): 1-4.

[25] 张向上, 张龙军, 谭燕. 潮间带沉积物中酸提重金属的垂直分布与活性研究[J]. 海洋环境科学, 2004, 23(2): 29-31.

[26] 张念礼, 高效江, 吴灵芝, 等. 长江口潮滩沉积物中活性重金属的提取方法比较研究[J]. 复旦学报: 自然科学版, 2003, 42(3): 481-485.

[27] 钱嫦萍, 陈振楼, 毕春娟, 等. 潮滩沉积物重金属生物地球化学研究进展[J]. 环境科学研究, 2002, 15(5): 49-51.

[28] 隆茜, 张经. 陆架区沉积物中重金属研究的基本方法及其应用[J]. 海洋湖沼通报, 2002, 11(3): 25-32.

[29] 张丽洁, 王贵, 姚德, 等. 近海沉积物重金属研究及环境意义[J]. 海洋地质动态, 2003, 19(3): 6-9.

[30] 郑利, 徐小清, 金利娜. 武汉东湖沉积物中重金属生物有效性研究[J]. 湖泊科学, 2003, 15(4): 319-324.

[31] 刘红瑛, 李锦伦, 王桂珍. 磁湖底质重金属污染变化趋势分析[J]. 环境科学动态, 2004, 1: 14-15.

[32] 张淑香, 依艳丽, 刘孝义. 二道坊河沉积物中重金属等元素富集特征的研究[J]. 应用生态学报, 1997, 8(5): 553-556.

[33] 张敏, 钱天鸣. 运河(杭州段)底质有机质与重金属元素相关性的探讨[J]. 环境污染与防治, 2000, 22(2): 32-33.

[34] 王小庆, 郑乐平, 孙为民. 淀山湖沉积物孔隙水中重金属元素分布(下转第 218 页)



## 3 讨 论

hNRDRA2 是肿瘤细胞中发现的新亚型,目前正常人组织中尚未发现该亚型的存在,它保留了部分 SDR 结构功能域(35~135aa)和辅酶结合模序,但失去了底物结合模序,从 137aa 开始的读码框架漂移使得 C-末端的过氧化物酶体定位信号(SRL)丢失,而在 160~176 aa 处出现了生物软件预测的二联核定位信号(BNLS)<sup>[7]</sup>。酶蛋白定位的改变通常会导致酶功能相应的改变<sup>[8]</sup>,确定 hNRDRA2 在细胞内的定位对研究其功能具有重要意义。

本研究中,我们利用生物信息学分析预测到 hNRDRA2 含有核定位信号(NLS),推测 hNRDRA2 可能定位于细胞核内。但由于该信号序列是通过软件预测的,并没有经过实验证实,因此我们构建了 NLS 与 GFP 融合表达的载体,希望通过体外融合表达实验来证实 NLS 是否能够引导与其相连的 GFP 蛋白入核而具有核定位功能。实验过程中,我们对转染后的细胞进行连续培养,选取不同时间点观察表达融合蛋白的细胞数量以及荧光强度,确定转染 36 h 为最佳观察时间(见图 3),并选取转染 36 h 的细胞进行定位分析。结果显示 NLS 确实能够引导 GFP 入核,具有核定位能力。我们进一步利用真核细胞体外表达系统表达 GFP-A2 融合蛋白,观察其亚细胞定位情况(图 4)。但是 hNRDRA2 并不像预期那样定位于细胞核,而是弥散在细胞质中,这与其带有核定位信号相矛盾,并提示 hNRDRA2 并非在核内行使功能。由于蛋白质的定位不仅仅取决于该蛋白所带的定位信号,还受多种因素的影响,比如:蛋白质自身的三维构象,蛋白质与蛋白质之间的相互作用等。此外,一些蛋白质存在多个定位信号,各定位信号之间也会相互影

响<sup>[8-9]</sup>。因此,究竟是何种原因导致 hNRDRA2 核定位失败,还有待进一步实验研究。

## 参考文献:

- [1] Huang DY, Ichikawa Y. Purification and characterization of a novel cytosolic NADP(H)-dependent retinol oxidoreductase from rabbit liver[J]. *Biochim Biophys Acta*, 1997,1338(1):47-59.
  - [2] 刘戈飞,黄东阳,杜晶,等.人肝脏辅酶 II 依赖性视黄醇脱氢还原酶的表达与细胞内定位[J]. *细胞生物学杂志*, 2004(4):433-438.
  - [3] Du J, Huang DY, Liu GF, et al. cDNA cloning of a short isoform of human liver NADP (H)-dependent retinol dehydrogenase/reductase and analysis of its characteristics[J]. *Yi Chuan Xue Bao*, 2004,31(7):661-667.
  - [4] 杜晶,刘戈飞,王桂玲,等.NRDRiso 酶 cDNA 序列测定及生物信息学分析[J]. *生物工程学报*, 2004,20(4):520-525.
  - [5] 刘戈飞,黄东阳.辅酶 II 依赖性视黄醇脱氢/还原酶及其选择性剪接亚型的表达与功能鉴定[J]. *军事医学科学院院刊*, 2006(03):28-33.
  - [6] 宋旭红,梁斌,刘戈飞,等.宫颈鳞癌组织中 NRDR 选择性剪接新亚型的鉴定及意义[J]. *肿瘤*, 2006, 26(12):1088-1092.
  - [7] 李一凡,刘戈飞,宋旭红,等.一种人神经母细胞瘤辅酶 II-依赖性视黄醇脱氢酶 cDNA 的克隆及特征分析[J]. *癌变·畸变·突变*, 2005,17(6):321-326.
  - [8] Noguchi T, Minatogawa Y, Takada Y, et al. Subcellular distribution of pyruvate (glyoxylate) aminotransferases in rat liver[J]. *Biochem J*, 1978,170(1):173-175.
  - [9] Boos A, Lee A, Thompson DM, et al. Subcellular translocation signals regulate Geminin activity during embryonic development[J]. *Biol Cell*, 2006,98(6):363-375.
- (上接第 201 页)
- 特征[J]. *中国环境科学*, 2004,24(4):400-404.
- [35] 贾振邦,安凯,赵智杰,等.北京大学未名湖沉积物中主要重金属 250 年以来的变化[J]. *环境化学*, 2003,22(1):93-94.
  - [36] 刘文新,李向东.深圳湾水域中重金属在不同相间的分布特征[J]. *环境科学学报*, 2002,22(3):305-309.
  - [37] 陈振楼,许世远,柳林,等.上海滨岸潮滩沉积物重金属元素的空间分布与积累[J]. *地理学报*, 2000,55(6):641-650.
  - [38] 赵红霞,周萌,詹勇,等.重金属对水生动物毒性的研究进展[J]. *中国兽医杂志*, 2004,40(4):39-41.
  - [39] 赵红霞,詹勇,许梓荣.重金属对水生动物毒性的研究进展(一)[J]. *内陆水产*, 2003,1:38-40.
  - [40] 黄永杰,刘登义,王友保,等.八种水生植物对重金属富集能力的比较研究[J]. *生态学杂志*, 2006,25(5):541-545.
  - [41] 简敏菲,弓晓峰,游海,等.鄱阳湖水环境及其水生维管束植物重金属污染[J]. *长江流域资源与环境*, 2004, 13(6):589-593.
  - [42] 黄岁,万兆惠,张朝阳.冲积河流重金属污染物迁移转化数学模型研究[J]. *水利学报*, 1995,1:47-56.
  - [43] 程晓东,郭明新.河流底泥重金属不同形态的生物有效性[J]. *农业环境保护*, 2001,20(1):19-22.
  - [44] 黄圣彪,王子健.水环境中重金属的生物毒性预测模型[J]. *上海环境科学*, 2002,21(1):20-23.