

# Zn 对大麦 Cd、Cu 毒性的影响及其联合毒性效应

鲍林林, 王学东\*, 华 珞

(首都师范大学资源环境与旅游学院, 北京 100048)

**摘要:**通过模拟土壤溶液进行水培试验,研究了锌(Zn)对大麦(*Hordeum Vulgare*)镉(Cd)、铜(Cu)毒性的影响,以及 Zn-Cd 和 Zn-Cu 的联合毒性效应。结果表明:Zn、Cd 和 Cu 单独作用于大麦时,EC<sub>50</sub> 分别为 78.01、2.98、0.64 μmol·L<sup>-1</sup>,Zn 的毒性远远小于 Cd 和 Cu。在 Zn-Cd 混合体系中,当 Zn 浓度低于 5 μmol·L<sup>-1</sup>时,随着溶液中 Zn 浓度的增加,EC<sub>50</sub>(Cd)呈显著的线性增加,表明低浓度 Zn 对大麦 Cd 毒性具有抑制作用;利用毒性单位(TU)模型计算了 Zn-Cd 混合体系的 TU<sub>mix</sub> 值,结果显示 TU<sub>mix</sub> ≥ 1 TU,且 TU<sub>mix</sub> 随 Zn 浓度的升高而增加,表明 Zn、Cd 联合作用于大麦时主要表现为拮抗作用,且这种作用和混合体系中 Zn 的比例有关。在 Zn-Cu 混合体系中,随着 Zn 浓度的增加,大麦相对根长(RE)明显减小,EC<sub>50</sub>(Cu)逐渐降低,表明 Zn 增强了大麦 Cu 的毒性;Zn-Cu 的 TU<sub>mix</sub> 均小于 1 TU,Zn、Cu 联合作用于大麦时表现为协同毒性作用。

**关键词:**EC<sub>50</sub>;毒性单位(TU);联合毒性;拮抗作用;协同作用

**中图分类号:**X503.231 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2014)07-1273-06 **doi:**10.11654/jaes.2014.07.003

## Toxicity of Cadmium and Copper to Barley in Presence and Absence of Zinc

BAO Lin-lin, WANG Xue-dong\*, HUA Luo

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

**Abstract:** Metal toxicity to plants is different in single system from in multiple metal system. Here toxicities of individual Zn, Cd and Cu and Zn-Cd and Zn-Cu mixtures to barley (*Hordeum Vulgare*) were tested in nutrient solutions. Toxic unit(TU) model was used to evaluate the combined toxicity of mixture metals. EC<sub>50</sub>s (metal concentration at which root elongation is inhibited by 50%) were 78.01 μmol·L<sup>-1</sup>, 2.98 μmol·L<sup>-1</sup> and 0.64 μmol·L<sup>-1</sup> for Zn, Cd and Cu, respectively, indicating that Cu toxicity was much higher than Cd or Zn in single-metal system. In binary metal systems, Cd toxicity to barley was inhibited by Zn at 5 μmol·L<sup>-1</sup>, and the values of EC<sub>50</sub>(Cd) increased significantly. TU<sub>mix</sub> values of Zn-Cd were greater than 1 TU and increased with Zn concentrations, suggesting an antagonistic effect between Zn and Cd at low Zn concentrations. Such antagonism of Zn-Cd was correlated with Zn proportion in the mixture system. At higher concentrations(>5 μmol·L<sup>-1</sup>), Zn exerted high toxicity to barley and increased the joint toxicity of Zn-Cd. Additions of Zn showed greater Cu toxicity to barley than Cu alone. EC<sub>50</sub> (Cu) values were higher in Zn-Cu mixture than in single-metal system and decreased dramatically with increasing Zn concentrations, showing synergistic toxicity of Zn-Cu. TU<sub>mix</sub> values of Zn-Cu mixture were less than 1 TU. These results suggest that Cd and Cu may have different toxicity mechanisms, and that more attention should be paid to combined heavy metal pollution.

**Keywords:** EC<sub>50</sub>; toxic unit(TU); combined toxicity; antagonism; synergism

随着现代工农业的不断发展,工业“三废”、生活垃圾的排放以及污水灌溉、农药、化肥和畜禽粪便的不合理使用等现象逐渐增多,导致土壤中重金属大量

积累,农作物在重金属的胁迫下产量和品质急剧下降,难以降解的重金属亦通过食物链严重威胁着人类健康<sup>[1]</sup>。因此,土壤重金属污染的防治一直是环境科学领域研究的重点。Zn、Cd 和 Cu 是土壤环境中常见的污染重金属,Cd 是典型的强毒性元素<sup>[2]</sup>,随着镉大米、龙江河水体镉污染等烈性事件的发生,Cd 污染对人类健康的危害备受关注。Cu、Zn 虽然是有机体的必要元素,但是 Cu 富集具有高生物毒性,高浓度的 Zn 也会产生很强的毒害作用<sup>[3-5]</sup>。

收稿日期:2014-01-07

基金项目:国家自然科学基金(21007042);北京市自然科学基金(8122014)

作者简介:鲍林林(1990—),女,硕士研究生,主要从事生态环境治理与建设方面的研究。E-mail:baolinlinds@126.com

\*通信作者:王学东 E-mail:wangxuedong9801@126.com

长久以来,针对土壤重金属污染的研究主要集中在单一元素,但土壤中的重金属常常以混合形式出现,其生物毒性也不同于单一体系的金属毒性,而是表现出协同、加和、拮抗等复杂作用,这些作用因金属元素组合、作用环境和生物的差异而不同<sup>[6-8]</sup>。已有研究表明,Zn、Cd 作用于玉米子实表现为毒性的拮抗作用,其在大豆子实中联合毒性为协同作用<sup>[9]</sup>,Zn 与 Cu 在土壤溶液中表现为协同作用<sup>[9]</sup>。本文针对土壤中常见的污染重金属 Zn、Cd、Cu,通过模拟土壤溶液进行水培试验,研究 Zn 对大麦 Cd、Cu 毒性的影响,并探讨了 Zn-Cd、Zn-Cu 的联合毒性机制,以期为多金属联合的风险评估和污染防治提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验设计

本研究主要采用水培方法,从以下三个方面进行研究,具体试验设计如下。

#### 1.1.1 单一元素体系下 Zn、Cd、Cu 对大麦的毒性

分别配制 6 个 Zn、Cd、Cu 浓度的溶液(浓度设置如表 1)用于大麦毒性测试,其浓度范围保证对大麦从无毒性到完全毒性(通过前期预备试验确定)。

表 1 单一体系中金属浓度设置

Table 1 Metal concentrations in single-metal system

金属 Metal	浓度 Concentration/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$					
Zn	5	50	100	200	400	1000
Cd	0.1	1	2	5	20	100
Cu	0.01	0.25	0.5	0.75	1	5

#### 1.1.2 不同浓度 Zn 分别与单一浓度 Cd、Cu 的交互试验

设置 7 个 Zn 的浓度梯度(0、0.25、1.00、2.50、5.00、7.50、12.50  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),分别与 5  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Cd 和 0.5  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Cu 进行交叉试验,然后进行大麦毒性测试。Cd(5  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )和 Cu(0.5  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )浓度的选择根据前期试验,为小麦分别暴露于 Cd、Cu 单一体系溶液时,其相对根长抑制率在 40%~60%范围内的重金属浓度。

#### 1.1.3 不同浓度 Zn 分别与不同浓度 Cd、Cu 的交互试验

基于单一浓度 Cd、Cu 与 Zn 的试验结果,选取浓度范围为 0~7.5  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Zn,与不同浓度的 Cd(0.1、1、2、5、20、100  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )和 Cu(0.01、0.25、0.5、0.75、1、5  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )分别进行交互试验,并以 0  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Zn 作为空白对照,0.1  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Cd 和 0.01  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Cu 为组内对照。

### 1.2 溶液配制

分别称取一定量的  $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CdCl}_2$  配制 Zn、Cu、Cd 原液,然后通过稀释原液配制不同浓度的供试溶液。所有供试溶液均以 0.2  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{CaCl}_2$ (土壤孔隙水  $\text{Ca}^{2+}$  的最低浓度)作为背景溶液<sup>[10]</sup>,并调节溶液 pH 为 6。采用 NaOH 以及不与金属络合的缓冲剂 MES[2-(N-吗啡啉)乙磺酸]<sup>[11]</sup>进行 pH 调节。

### 1.3 毒性测试

重金属对大麦的毒性效应采用相对根长(Root Elongation, RE)来表征。大麦毒性测试采用水培装置,在人工气候箱中进行。培养条件及测试方法参照 ISO 11269-1-1993<sup>[11-12]</sup>。供试种子购于平谷县种子公司,品种为平谷 1 号。选择优良的大麦种子,用 10%的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浸泡 15~20 min 进行消毒处理,再用蒸馏水洗净后均匀铺散于底部铺有湿润滤纸的培养皿内,并将培养皿置于无光恒温(20  $^{\circ}\text{C}$ )的环境中发芽 36 h,然后选择根长不超过 2 mm 且生长一致的种子,移至装有供试溶液的培养杯(容量为 250 mL 的聚乙烯培养容器)内,每个培养杯放置 7 粒种子。每个处理设 3 个重复。大麦培养在昼夜交替的人工气候箱(昼长为 14 h、温度 20  $^{\circ}\text{C}$ ,光照强度 25 000  $\text{lx}\cdot\text{m}^{-2}$ ;夜长为 10 h、温度 16  $^{\circ}\text{C}$ )内进行,培养液每 2 d 更换一次。培养 5 d 后收获大麦,测量其根长,并按照式(1)计算不同处理下大麦的相对根长 RE(%)。

$$\text{RE} = \frac{\text{RE}_t}{\text{RE}_c} \times 100\% \quad (1)$$

式中:RE<sub>t</sub> 为不同金属浓度处理下大麦的根长,RE<sub>c</sub> 为对照组的大麦根长,单位均为 cm。

### 1.4 数据统计和处理

#### 1.4.1 半抑制浓度

大麦根伸长被抑制 50%的金属浓度(EC<sub>50</sub>,半抑制浓度)采用 Logistic 曲线(式 2)拟合。

$$Y = \frac{Y_0}{1 + e^{b(X-M)}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:Y 表示相对于对照大麦根长的百分比;X 表示重金属(Cu、Cd)的浓度;Y<sub>0</sub>、M 和 b 为拟合常数,M 为 lg(EC<sub>50</sub>)。

EC<sub>50</sub> 的显著性差异由两个 EC<sub>50</sub> 的 95%置信区间反映,如果置信区间重叠表示两数值差别不显著,否则即存在显著性差异( $P < 0.05$ )<sup>[11]</sup>。

#### 1.4.2 毒性单位

两金属的联合毒性效应以毒性单位(Toxic Unit,

TU)来表征。将大麦相对根伸长被抑制50%时的重金属浓度定义为1 TU,即重金属单一体系下对应的 $EC_{50}$ 值为1 TU<sup>[13-14]</sup>,其计算公式如下:

$$TU = \frac{C}{EC_{50}} \quad (3)$$

式中: $C$ 为单一体系重金属的浓度; $EC_{50}$ 为单一体系中重金属的半抑制浓度。

对于多金属混合体系,毒性单位为 $TU_{mix}$ :

$$TU_{mix} = \frac{C_{Am}}{C_{At}} + \frac{C_{Bm}}{C_{Bt}} \quad (4)$$

式中:A、B分别为二元混合体系中的两种金属; $C_{Am}$ 和 $C_{Bm}$ 分别是金属A、B在混合体系中的浓度; $C_{At}$ 和 $C_{Bt}$ 分别为单一体系中金属A、B的 $EC_{50}$ 值。

在二元混合体系中,如果两金属毒性互不影响,其联合毒性方式为加和作用,此时体系的 $EC_{50}$ 仍为1 TU。根据混合体系交互试验的RE和对应的 $TU_{mix}$ ,由Logistic曲线(式2)拟合两者之间的关系,计算出RE等于50%时的 $TU_{mix}$ 值,即为此混合体系的 $EC_{50mix}$ 。据此, $EC_{50mix}=1$  TU反映两种金属的联合毒性为加和作用,而当 $EC_{50mix}>1$  TU和 $EC_{50mix}<1$  TU时,两金属体系的联合毒性则分别为拮抗作用和协同作用<sup>[13]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 单一体系下Zn、Cd、Cu对大麦的毒性

单一元素Zn、Cd、Cu对大麦的毒性如图1所示。随着Zn、Cd、Cu浓度的增加,大麦RE逐渐减小,其剂量效应变化可以用Logistic曲线拟合( $R^2$ 均大于0.8)。由剂量效应曲线可知,当RE受到的抑制作用较小时(RE约大于85%),Cu的毒害小于Cd,当抑制作用逐渐增大时,Cu的毒性又大于Cd。而Zn的毒性在整个

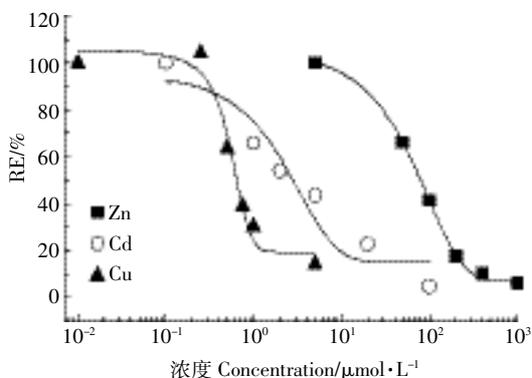


图1 单一体系中大麦相对根长(RE)与金属浓度之间的剂量效应关系

Figure 1 Dose-effect curves of relative root elongation in single-metal system

RE变化范围内都远小于Cu和Cd。根据式(2)计算出3种重金属对RE的半抑制浓度分别为: $EC_{50}(Zn)$ 为 $78.01 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , $EC_{50}(Cd)$ 为 $2.98 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , $EC_{50}(Cu)$ 为 $0.64 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 2.2 Zn对大麦Cd毒性的影响

#### 2.2.1 不同浓度Zn对单一浓度Cd毒性的影响

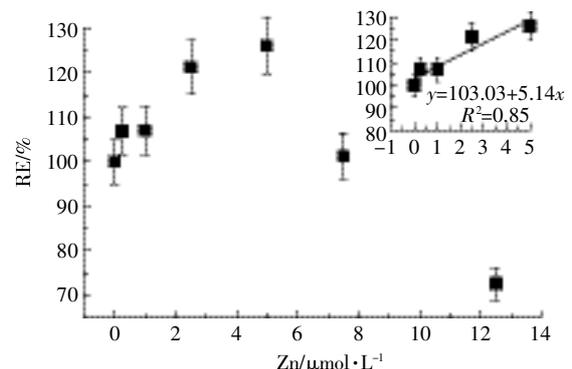
图2是在 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Cd溶液中加入不同浓度Zn后RE(以 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  Cd单独存在下的大麦根伸长为对照)的变化。当Zn浓度小于 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,RE随Zn浓度增加而显著增加( $P<0.01$ , $R^2=0.85$ ),当Zn浓度继续增加至大于 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,RE又逐渐降低,且Zn浓度超过 $7.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,各处理的RE均低于对照。这表明低浓度Zn对Cd的毒性具有抑制作用,而较高浓度的Zn会产生明显的毒害作用,导致大麦受到Zn-Cd的联合毒性作用。

#### 2.2.2 Zn对 $EC_{50}(Cd)$ 的影响

为进一步量化Zn对大麦Cd毒性抑制作用,设置了低浓度Zn与不同浓度Cd的交互试验,并利用Logistic剂量效应曲线拟合了不同Zn浓度下 $EC_{50}(Cd)$ 值,结果如图3所示。随着Zn浓度升高, $EC_{50}(Cd)$ 呈线性增加( $R^2=0.91$ ),高Zn浓度( $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )的 $EC_{50}(Cd)$ 值为低Zn浓度( $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )的1.9倍,且两者呈显著性差异( $P<0.01$ )。Zn对 $EC_{50}(Cd)$ 的影响可以用方程(5)来量化。

$$EC_{50}(Cd) = 0.56 \times C_{Zn} + 2.85 \quad (5)$$

方程的斜率表示Zn对Cd毒性的抑制效果,该斜率越大,抑制效果越强。



误差线为标准误差,实线为趋势线。下同

Error bars indicate standard error. Solid line shows trend line. The same below

The same below

图2  $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  Cd溶液中添加不同浓度Zn后大麦相对根长(RE)的变化

Figure 2 Changes of relative root elongation(RE) over Zn concentrations in solution with  $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  Cd

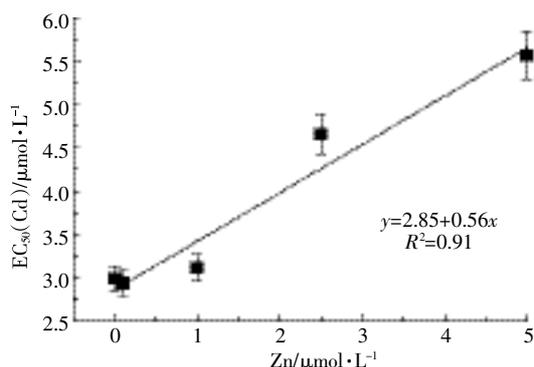


图3 培养液中 Zn 浓度与大麦根长  $EC_{50}(Cd)$  的关系  
Figure 3 Relationship of  $EC_{50}(Cd)$  values for barley root elongation with Zn concentrations

## 2.3 Zn 对大麦 Cu 毒性的影响

### 2.3.1 不同浓度 Zn 对单一浓度 Cu 毒性的影响

图4为  $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Cu 溶液中加入不同浓度 Zn 后 RE 的变化规律。当 Cu 浓度一定时, RE 随 Zn 浓度的增加而降低, 当其浓度从  $0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到  $12.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, RE 减少了约 40%。这表明培养液中 Zn 的存在并没有减弱 Cu 对大麦的毒性, 反而表现出增强的联合毒性效应。

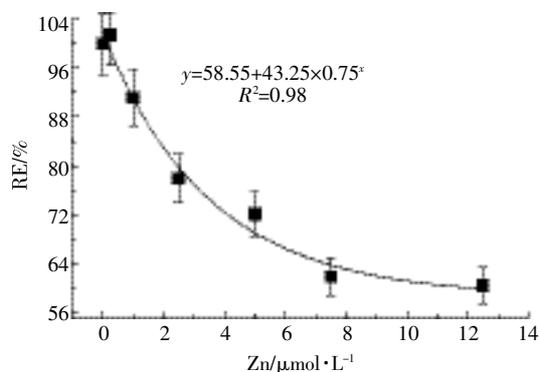


图4  $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  Cu 溶液中添加不同浓度 Zn 后大麦相对根长(RE)的变化

Figure 4 Changes of relative root elongation (RE) with Zn concentrations in solution with  $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  Cu

### 2.3.2 Zn 对 $EC_{50}(Cu)$ 的影响

不同 Zn、Cu 浓度处理下大麦根的伸长见图5。当 Zn 浓度恒定时, Cu 对大麦的毒性作用随 Cu 浓度的增加而增强, 而当 Cu 浓度一定时, 大麦所受 Zn 的毒害同样也随 Zn 浓度升高而增强。

不同 Zn 处理下 Logistic 曲线拟合的  $EC_{50}(Cu)$  值如图6所示。在  $0.01$ 、 $0.25$ 、 $1.00 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Zn 浓度下, 拟合的  $EC_{50}(Cu)$  值随 Zn 浓度的增加而显著降低 ( $P < 0.01$ ), 表明 Zn 的存在增加了 Cu 的毒性。但当 Zn

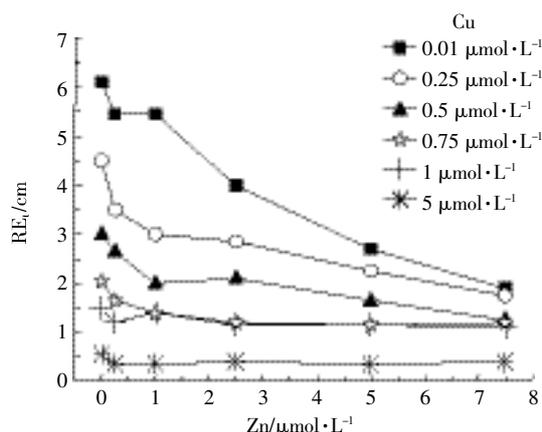


图5 Zn、Cu 混合体系下的大麦根长变化 ( $RE_t$ )

Figure 5 Changes of root length of barley in Zn-Cu mixture

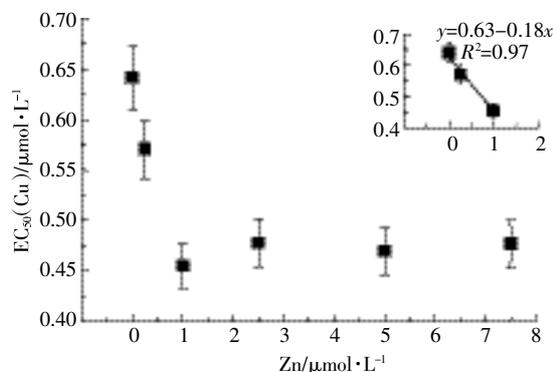


图6 培养液中 Zn 浓度与大麦根长  $EC_{50}(Cu)$  的关系  
Figure 6 Relationship of  $EC_{50}(Cu)$  values for barley root elongation with Zn concentrations

浓度大于  $2.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $EC_{50}(Cu)$  没有明显的变化。这是由于 Zn 浓度为  $2.5$ 、 $5$ 、 $7.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的试验组内, 对照 (Cu 为  $0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的大麦根长不足 5 cm, 进行 Logistic 拟合的  $EC_{50}(Cu)$  缺乏统计学意义, 因而这几个处理的  $EC_{50}(Cu)$  不能真实反映该体系下的毒性效应。

### 2.4 Zn-Cd、Zn-Cu 的联合毒性

Zn 与 Cd、Cu 的交互试验结果表明, Zn-Cd 和 Zn-Cu 在模拟土壤溶液中存在截然不同的联合毒性方式, 以下为采用毒性单位 (TU) 概念模型进一步验证二元混合体系 Zn-Cd 和 Zn-Cu 的联合毒性。

根据 2.1 中 3 种金属在单一体系中的  $EC_{50}$  值和式 (4), 按不同 Zn 浓度梯度试验组 ( $0.25$ 、 $1$ 、 $2.5$ 、 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 分别计算 Zn-Cd、Zn-Cu 各混合体系的  $TU_{mix}$ , 并与对应的  $RE(\%)$  建立 Logistic 剂量效应曲线, 拟合出各 Zn 浓度下的  $EC_{50mix}$  (表 2)。

根据表 2 所示, Cd 与  $0.25 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Zn 混合体

表2 二元混合体系下的 $EC_{50mix}/TU$ 值Table 2  $EC_{50mix}/TU$  of binary mixtures

重金属	Zn/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$			
	0.25	1	2.5	5
Cd	0.99	1.13	1.63	2.01
Cu	0.66	0.50	—	—

系的 $EC_{50mix}$ 为 $0.99\approx 1$  TU;随着Zn浓度增加, $EC_{50mix}$ 显著升高( $P<0.01$ ),且均大于1 TU,呈现出显著的拮抗作用。这表明,在一定浓度范围内增加Zn在混合体系中的比例,能够显著增加Zn-Cd之间的拮抗作用,这与2.2.2的结果一致。而Cu与Zn混合体系的 $EC_{50mix}$ 均小于1 TU,表明Zn与Cu的联合毒性为协同作用。

### 3 讨论

本文研究结果表明,低浓度Zn能够抑制Cd对大麦的毒性,Zn、Cd联合毒性主要表现为拮抗作用,这与已有研究结果相似。周启星等<sup>[9]</sup>研究了生长于添加不同浓度Cd、Zn土壤中水稻各部分的生物量变化,结果发现当土壤Zn含量小于 $200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,水稻根的生物量因土壤Zn浓度增加而增加,Zn抑制了Cd对水稻根的毒害;朱波等<sup>[15]</sup>对紫色土壤中的金属吸附竞争的研究表明,当土壤中Zn含量增加到 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,Cd的吸附速率和吸附量明显降低(降低约24%),可见,Zn对Cd的生物毒性具有一定的抑制作用。这种抑制作用可能和Zn、Cd具有相似的化学性质,能够竞争植物根表面的结合位点有关。当二者共同作用于生物体时,会争夺生物体表面相同的结合位点,导致大麦根对Cd的吸收量随着Zn浓度的增加而减少,而在一定浓度范围内,Zn产生的生物毒性远远小于其产生的拮抗作用,所以大麦所受混合体系中金属的毒害作用减弱。毒性单位(TU)的判定结果进一步验证了Zn-Cd的拮抗作用。在Zn为 $0.25\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $EC_{50mix}$ 约为一个毒性单位,此时混合体系的毒性为加和作用,根据结合位点的竞争理论,可能是Zn浓度较低,竞争结合位点的能力弱,因此导致Zn、Cd生物毒性无明显相互影响作用。不同浓度Zn对单一浓度Cd毒性的影响试验结果(图2)显示当Zn浓度大于 $5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,大麦相对根长(RE)随着Zn浓度的升高而逐渐降低,表明较高浓度的Zn对大麦Cd毒性的抑制作用逐渐减弱。这是由于较高浓度的Zn也会对生物产生毒性<sup>[9]</sup>,其浓度逐渐升高时,毒害作用逐渐增强并最终超过其产生的拮抗作用,致使大麦所

受Zn-Cd的联合毒性逐渐增强。

方程(5)量化了Zn对Cd毒性的抑制作用,这和近年来发展的生物配体模型(BLM)原理相似,BLM用 $EC_{50}$ 和阳离子浓度的线性关系的斜率来表示阳离子对金属毒性影响的大小。例如以大麦为研究对象的BLM结果表明, $\text{Mg}^{2+}$ 与 $EC_{50}(\text{Cu}^{2+})$ <sup>[11]</sup>, $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{H}^{+}$ 与 $EC_{50}(\text{Zn}^{2+})$ 、 $EC_{50}(\text{Ni}^{2+})$ <sup>[2,12,16]</sup>线性拟合方程的斜率在 $0\sim 1.62$ 之间( $R^2\geq 0.9$ )。本试验中Zn与 $EC_{50}(\text{Cd})$ 的线性关系(斜率为0.56)表明,Zn在一定浓度范围内具有同 $\text{H}^{+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等阳离子相同的作用。由此可见,尽管在重金属生态风险评价中Zn常被作为毒性元素来研究,但与Cd共存时,其对Cd毒性的抑制作用不容忽视。

同低浓度Zn对Cd毒性的抑制作用相比,溶液中Zn浓度的增加并没有减弱Cu对大麦的毒性,反而具有增强作用。施钢等<sup>[17]</sup>在研究 $\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{Zn}^{2+}$ 对蓝点笛鲷幼鱼的毒性时,发现 $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Zn}^{2+}$ 混合体系的毒性比 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 单一作用时分别增强了1.01、1.25倍。这种联合毒性增强的作用可能与结合位点的多样化有关。Norwood等<sup>[18]</sup>研究金属联合作用对*Hyalella azteca*生物富集的影响,发现Co与Cd、Cr、Ni等金属混合时,*Hyalella azteca*对Co的吸收均受到抑制,As、Pb混合时*Hyalella azteca*对两金属的吸收量均增加,而Cr、Cu等与其他金属混合处理时生物对其吸收量变化不大,表明生物体细胞表面具有多种类型的结合位点(如蛋白质、核酸等大分子配体和氨基酸、核苷酸等小分子配体<sup>[19-20]</sup>)。当两种金属经相同结合位点被生物体吸收时,因竞争结合位点发生毒性的拮抗作用<sup>[9]</sup>,而当两种金属通过不同的位点被生物同时吸收,就会表现出毒性的加和或协同作用。

本试验中Zn-Cu的毒性协同,可能是由于Zn、Cd在大麦根部具有不同的结合位点,加之多种Zn-Cu共存时可能会使细胞通透性增强<sup>[9]</sup>,所以随着Zn浓度增加,Zn-Cu联合毒性增强。

### 4 结论

单一元素体系下的 $EC_{50}$ 值表明,Zn、Cd、Cu对大麦的毒性差异显著,Cu的毒性最大,Cd次之,Zn的毒性最小。Zn-Cd混合体系中,随着Zn浓度的增加( $\text{Zn}<5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), $EC_{50}(\text{Cd})$ 线性增加,表明低浓度Zn对大麦Cd毒性具有明显的抑制作用,这种作用可以用线性拟合方程来量化;TU模型的结果表明,Zn-Cd表现出明显的拮抗作用,作用的大小和Zn在混合体系中的比例有关。Zn-Cu混合体系中,随着Zn浓度的

增加,  $EC_{50}(Cu)$  逐渐降低, 表明 Zn 对大麦 Cu 毒性具有增强作用; Zn、Cu 混合体系 TU 验证结果表明, 两金属联合毒性表现为协同作用。

#### 参考文献:

- [1] 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 Jin-wei, HUANG Yi-zong, SHI Meng-chun, et al. The review of heavy metals biotoxicity in soil[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2008, 28(6): 2861-2869.
- [2] 苏慧, 魏树和, 周启星. 镉污染土壤的植物修复研究进展与展望[J]. 世界科技研究与发展, 2013, 35(3): 315-319.  
SU Hui, WEI Shu-he, ZHOU Qi-xing. Advances in phytoremediation of cadmium contaminated soil[J]. *World Sci-tech R&D*, 2013, 35(3): 315-319.
- [3] 张融, 范文宏, 唐戈, 等. 水中重金属镉和锌对大型蚤联合毒性效应的初步研究[J]. 生态毒理学报, 2008, 3(3): 286-290.  
ZHANG Rong, FAN Wen-hong, TANG Ge, et al. A preliminary study on joint toxic effects of Cd and Zn on *Daphnia magna*[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2008, 3(3): 286-290.
- [4] Norwood W P, Borgmann U, Dixon D G, et al. Effects of metal mixtures on aquatic biota: A reviews of observations and methods[J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2003, 9(4): 795-811.
- [5] Li L Z, Zhou D M, Pijnenburg W J G M, et al. Uptake pathways and toxicity of Cd and Zn in the earthworm *Eisenia fetida*[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2010, 42: 1045-1050.
- [6] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2011, 5(7): 1441-1453.  
CAO Xin-de, WEI Xiao-xin, DAI Ge-lian, et al. Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils: A review[J]. *Chinese Journal of Environmental of Engineering*, 2011, 5(7): 1441-1453.
- [7] 王吉秀, 祖艳群, 李元. 镉锌交互作用及生态效应研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(增刊): 256-260.  
WANG Ji-xiu, ZU Yan-qun, LI Yuan. The interaction of cadmium and zinc and its ecological effects[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(Suppl): 256-260.
- [8] 苏永红, 唐柱云, 曾科. 重金属联合毒性研究进展[J]. 现代农业科技, 2007(10): 174-175, 178.  
SU Yong-hong, TANG Zhu-yun, ZENG Ke. The joint toxicity of heavy metals[J]. *Modern Agricultural Sciences and Technology*, 2007(10): 174-175, 178.
- [9] 周启星, 高拯民. 作物籽实中 Cd 与 Zn 的交互作用及其机理的研究[J]. 农业环境保护, 1994, 13(4): 148-151.  
ZHOU Qi-xing, GAO Zheng-min. Interaction between Cd and Zn in seeds of crops and its mechanisms[J]. *Agro-environmental Protection*, 1994, 13(4): 148-151.
- [10] 张璇, 华璐, 王学东, 等. 不同 pH 值条件下镍对大麦的毒性[J]. 中国环境科学, 2008, 28(7): 640-645.  
ZHANG Xuan, HUA Luo, WANG Xue-dong, et al. Effect of pH on nickel acute to barley (*Hordeum vulgare*) [J]. *China Environmental Science*, 2008, 28(7): 640-645.
- [11] 王学东, 马义兵, 华璐, 等. 铜对大麦 (*Hordeum vulgare*) 的毒性预测模型: 生物配体模型[J]. 环境科学学报, 2008, 28(8): 1704-1712.  
WANG Xue-dong, MA Yi-bing, HUA Luo, et al. Development of biotic ligand model (BLM) predicting copper acute toxicity to barley (*Hordeum vulgare*) [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(8): 1704-1712.
- [12] Wang X D, L B, Ma Y B, et al. Development of a biotic ligand model for acute zinc toxicity to barley root elongation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2010, 73(6): 1272-1278.
- [13] 于瑞莲, 林喜燕, 胡恭任. 酚类化合物对发光细菌的联合毒性[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2009, 30(5): 549-552.  
YU Rui-lian, LIN Xi-yan, HU Gong-ren. The joint toxicity of phenols to *Photobacterium phosphoreum* [J]. *Journal of Huaqiao University (Natural Science)*, 2009, 30(5): 549-552.
- [14] 熊蔚蔚, 吴淑杭, 徐亚同, 等. 等毒性配比法研究镉、铬和铅对淡水发光细菌的联合毒性[J]. 生态环境, 2007, 16(4): 1085-1087.  
XIONG Wei-wei, WU Shu-hang, XU Ya-tong, et al. The joint toxicity effects of cadmium, chromium and lead on luminescent bacteria[J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(4): 1085-1087.
- [15] 朱波, 汪涛, 王艳强, 等. 锌、铜在紫色土中的竞争吸附[J]. 中国环境科学, 2006, 26(增刊): 73-77.  
ZHU Bo, WANG Tao, WANG Yan-qiang, et al. Competitive sorption of zinc and cadmium in purple soil[J]. *China Environmental Science*, 2006, 26(Suppl): 73-77.
- [16] Lock K, Van Eeckhout H, Schampelaere K A C D, et al. Development of a biotic ligand model (BLM) predicting nickel toxicity to barley (*Hordeum vulgare*) [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(7): 1346-1352.
- [17] 施钢, 陈刚, 张健东, 等.  $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  对蓝点笛鲷幼鱼急性及联合毒性研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(15): 9295-9297.  
SHI Gang, CHEN Gang, ZHANG Jian-dong, et al. Toxicity and joint toxicity of copper and zinc ions to *Lutjanus rivulatus* [J]. *Journal of Anhui Agri Sci*, 2011, 39(15): 9295-9297.
- [18] Norwood W P, Borgmann U, Dixon D G. Interactive effects of metals in mixtures on bioaccumulation in the amphipod *Hyalella azteca* [J]. *Aquatic Toxicology*, 2007, 84(2): 255-267.
- [19] 张笑一, 潘渝生. 重金属致毒的化学机理[J]. 环境科学研究, 1997, 10(2): 45-49.  
ZHANG Xiao-yi, PAN Yu-sheng. Chemical mechanism on the toxicity of heavy metals[J]. *Research of Environmental Sciences*, 1997, 10(2): 45-49.
- [20] Niyogi S, Wood C M. Effects of chronic waterborne and dietary metal exposures on gill metal-binding: Implications for the biotic ligand model[J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2003, 9(4): 813-846.