

Cu²⁺、Zn²⁺、Al³⁺对泥鳅的单一和联合毒性研究

卢少勇¹, 赵不凋², 刘洁^{1,2}, 朱旭¹, 陈方鑫^{1,3}, 吴鑫¹

1. 中国环境科学研究院, 湖泊水污染治理与生态修复技术国家工程实验室, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 国家环境保护洞庭湖科学观测研究站, 北京 100012
2. 大连民族学院环境与资源学院, 大连 116600
3. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100012

摘要 本文研究了Cu²⁺、Zn²⁺、Al³⁺3种离子对泥鳅的单一和联合毒性。结果表明:Zn²⁺和Al³⁺对泥鳅24 h的半致死浓度(LC₅₀)分别为3.24和1.50 mg/L;Cu²⁺、Zn²⁺和Al³⁺对泥鳅48 h的LC₅₀分别为1.05、3.02和1.43 mg/L,对泥鳅72 h的LC₅₀则为0.67、3.02和1.39 mg/L,对泥鳅96 h的LC₅₀分别为0.56、2.87和1.35 mg/L;而Cu²⁺、Zn²⁺、Al³⁺3种离子对泥鳅96 h的安全浓度分别为0.0056、0.029和0.014 mg/L。采用Marking相加指数评价法进一步分析结果显示,Cu²⁺-Zn²⁺-Al³⁺混合溶液对泥鳅表现出拮抗作用(48和72 h)和协同作用(96 h)。

关键词 Cu²⁺;Zn²⁺;Al³⁺;泥鳅;单一毒性;联合毒性

在自然水体中,通常有多种重金属共存,不同重金属离子的组合可表现不同毒性效应,例如:Cu-Zn、Co-Ni、Co-Li、Ni-Li、Co-Ni-Li、Cu-Zn-Li和Cu-Zn-Co-Ni-Li对西藏拟蚤的毒性效应为拮抗,而Cu-Zn-Li、Cu-Zn-Ni和Cu-Zn-Co-Ni对西藏拟蚤先拮抗后协同^[1];Cu²⁺与Zn²⁺及Zn²⁺与Cd²⁺共存时对蝌蚪、蟾蜍的联合毒性为拮抗;Cu²⁺与Cd²⁺共存时为毒性剧增的协同;Cu²⁺、Zn²⁺与Cd²⁺三者联合时毒性为协同^[2]。可见多种毒物共同污染水环境后,发生了联合毒性效应,一些金属在天然水体中的形态受pH值影响明显,如Al³⁺,一些有机质会与金属发生配位络合,直接影响重金属形态也即影响到金属生物有效性,需从联合毒性角度用生物毒性实验法对水质污染做出综合评价^[3]。

铜、锌、铝作为生活中常见消毒剂 and 杀虫剂,尽管已有大量Cu²⁺、Al³⁺与Zn²⁺对水生动物毒性的研究^[4],但关于其联合毒性研究很少。当前,毒性概念已从个体水平扩大到种群、群落和生态系统,故生物检测中不是单物种对毒物的反应,而是多物种的毒性,有微宇宙、模拟毒性试验等,可用人工河流装置模拟。人们对许多外源性化学物的单一毒性已了解较多,但对环境中存在的多污染物联合毒性及机理认识不够。

泥鳅(*Misgurnus anguillicaudatus*)属鲤形目、鲤亚目、鳅科小型鱼类;其抗病力强,生长快,是中国重要名优经济鱼

类,分布在我国除青藏高原外沟渠、稻田、池塘、河流、湖泊及水库等的泥表,对水环境变化反应灵敏^[5]。泥鳅以泥中腐殖质为食,体内富集泥中不能及时降解的污染物,可作为水生毒理研究的实验物种之一。本文选取Cu²⁺、Al³⁺与Zn²⁺,检测了它们对泥鳅的单一和联合急性毒性效应。

加强重金属对水生生物毒性试验研究,不仅可用于化学品毒性测定、水体污染程度检测、废水及其处理效果检测,还可为制定水质标准、评价水环境质量和 管理废水排放提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1) 实验装置见图1。

容器为28 cm×28 cm×45 cm的玻璃缸,容积35 L,使用空

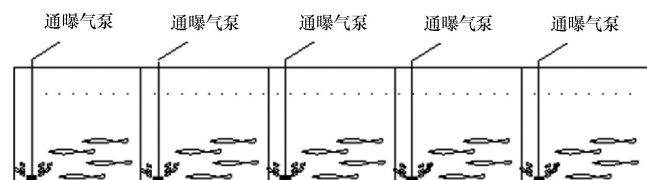


图1 实验装置(图中所示鱼为泥鳅)

Fig. 1 Device of the experiment (the fish is loach)

收稿日期:2016-07-12;修回日期:2017-03-30

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2013ZX07101-014,2012ZX07105-002);中央级公益性科研院所基本科研业务专项(2012-YSKY-14)

作者简介:卢少勇,研究员,研究方向为湖泊流域污染调查与控制、湖泊流域安全评估和生态修复,电子信箱:lushy2000@163.com

引用格式:卢少勇,赵不凋,刘洁,等. Cu²⁺、Zn²⁺、Al³⁺对泥鳅的单一和联合毒性研究[J]. 科技导报, 2017, 35(9): 30-34; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2017.09.003

气泵(创星 CR-40R)连续充气以保证水体充足溶解氧。

2) 泥鳅购自北京市北苑天华农贸市场,平均体长(12.0±2.0) cm,平均体重(25.0±2.0) g,在实验室控制条件下暂养1周后开始实验:饲养在充分曝气的养殖用水中,每天换1/5的水,水温30~31℃,pH值6.52~6.54,光周期为白天:黑夜=14:10,每日投喂人工饲料1次。实验装置里的泥鳅为10条数。

3) 所用化学药品及溶剂有CuCl₂·2H₂O、AlCl₃·6H₂O、Zn-Cl₂、NaHCO₃、NaOH、HCL、饮用水、去离子水、生理盐水,医用酒精。仪器包括漩涡混合仪(XW-80A)、组织研磨器(38 mm)、便携式pH电导溶氧仪(HACH-HQ11)、手工匀浆器、温度计、分析天平等。

1.2 实验设计

1) 单一重金属急性毒性实验。根据预实验结果确定的3种重金属离子对泥鳅的最大全不致死浓度(Cu²⁺-Zn²⁺-Al³⁺浓度分别为0.007、0.021、0.042 mg/L)和最小全致死浓度(Cu²⁺-Zn²⁺-Al³⁺浓度分别为0.3、0.9、1.8 mg/L),按等对数间距在两浓度间设5个浓度组和1个空白对照组(表1)。每组10条泥鳅暴露于20 L实验溶液,分别在24 h、48 h、72 h、96 h记录各组死亡量及形体特征。全程实验连续充气,不换水、不投饵,如有死鳅及时捞出。

表1 急性毒性实验各金属离子浓度分组

Table 1 Various metal groups in the acute toxicity experiment

毒性实验	金属离子浓度设置/(mg·L ⁻¹)		
	Cu ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺
空白组	0	0	0
1组	0.20	0.81	1.53
2组	0.33	1.00	1.92
3组	0.55	1.23	2.45
4组	0.91	1.52	3.13
5组	1.50	1.87	4.00

2) 重金属联合毒性实验。根据预实验结果,按照毒力单位(半致死浓度)比例Cu²⁺:Zn²⁺:Al³⁺=1:1:1,在最小全致死浓度和最大全不致死浓度间,按等对数浓度梯度法^[6]等间距取6等分5个梯度(表2)进行联合毒理暴露试验。

1.3 分析方法

1) 安全浓度(SC)计算。根据死亡率和邱郁春^[6]的鱼类毒性实验方法^[6],计算Cu²⁺、Al³⁺和Zn²⁺ 24、48、72、96 h的LC₅₀(半致死浓度式(1));再由式(2)^[7]计算各重金属的安全浓度(SC)。

$$\lg LC_{50} = X_k - C \sum [P_i + P_{(i+1)}] \quad (1)$$

式中, X_k为最大剂量的对数; C为相邻剂量比值的对数; P_i、P_(i+1)为各剂量组的死亡率。

$$SC = LC_{50}(96h) \times 0.01 \quad (2)$$

式中, LC₅₀(96h)为96 h时的半致死浓度。

2) Marking相加指数评价法。根据死亡率,采用公式(3)相加指数法^[8]评价联合毒性作用方式。其中S≤1时, AI=1/S-1; S>1时, AI=S(-1)+1; AI=0时为相加作用; AI>0时为协同作用;

表2 Cu²⁺、Al³⁺、Zn²⁺对泥鳅的联合毒性浓度配置

Table 2 Concentrations of Cu²⁺, Al³⁺, Zn²⁺ of joint toxicity on loach

毒性实验	金属离子浓度设置/(mg·L ⁻¹)		
	Cu ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺
1组	0.007	0.021	0.042
2组	0.015	0.045	0.089
3组	0.031	0.094	0.189
4组	0.067	0.200	0.400
5组	0.141	0.424	0.848
6组	0.300	0.900	1.800
空白组	0	0	0

AI<0时为拮抗作用。

$$S = (A_m/A_i) + (B_m/B_i) + (C_m/C_i) \quad (3)$$

式中, S为混合毒物生物活性; A、B、C为实验毒物(Cu²⁺、Zn²⁺、Al³⁺)的半致死浓度; i、m分别表示单一毒物、混合毒物。

2 结果与分析

2.1 3种重金属离子对泥鳅的急性毒性

1) Cu²⁺对泥鳅的急性毒性。暴露于不同浓度Cu²⁺溶液中泥鳅死亡情况见图2。实验开始后,第5组泥鳅有明显中毒症状,上下窜动;第2、3、4组泥鳅均静伏水底,3 min后开始有中毒反应,泥鳅上下窜动,不时跳出水面;第1组泥鳅无明显中毒反应。4 h后,第5组泥鳅开始失去平衡;24 h后泥鳅开始出现死亡,且鳃体表面附大量黏稠物。

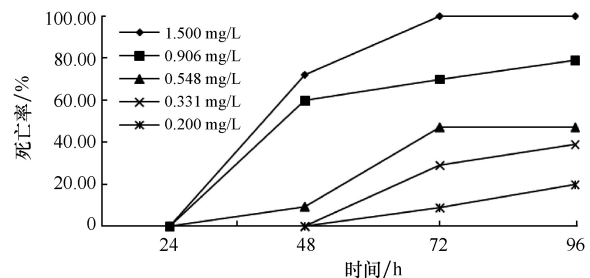


图2 不同浓度Cu²⁺溶液中泥鳅死亡率随时间变化(空白对照组死亡率为0)

Fig. 2 Variations of loach mortality with time in different concentrations of Cu²⁺

由图2可知, Cu²⁺对泥鳅的半致死浓度LC₅₀为: 24 h、1.32 mg/L; 48 h、1.05 mg/L; 72 h、0.67 mg/L; 96 h、0.56 mg/L; 由式(2)可得, 安全浓度SC=0.00563 mg/L。

2) Al³⁺对泥鳅的急性毒性。暴露于不同浓度Al³⁺溶液中泥鳅死亡情况见图3。起初,泥鳅均无明显中毒反应,5 min后第4、5组泥鳅中毒反应较明显,在水中上下游动,30 min后,泥鳅身体表面附白色黏稠物。6 h后,第5组开始死亡,有生命迹象的泥鳅活动迟缓,水中出现大量白色絮凝物。

由图3可知, Al³⁺对泥鳅的半致死浓度LC₅₀为: 24 h、

1.50 mg/L; 48 h, 1.42 mg/L; 72 h, 1.39 mg/L; 96 h, 1.35 mg/L; 由式(2)可得,安全浓度 $SC=0.0135$ mg/L。

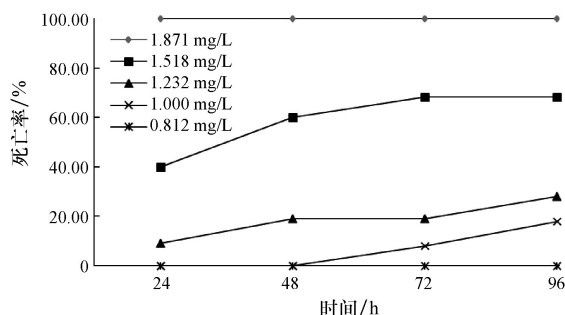


图3 不同 Al³⁺ 溶液中泥鳅的死亡率随时间的变化

Fig. 3 Variations of loach mortality with time in different concentrations of Al³⁺

3) Zn²⁺对泥鳅的急性毒性。暴露于不同浓度 Zn²⁺溶液中泥鳅死亡情况见图4。起初,第5组泥鳅有明显中毒迹象,上下游动,口部、头部及身体部分区域出现凝血。3 h后开始死亡,死鳅体表附白色黏稠物,身体僵硬。

由图4可知,Zn²⁺对泥鳅的半致死浓度 LC_{50} : 24 h, 3.24 mg/L; 48 h, 3.02 mg/L; 72 h, 3.02 mg/L; 96 h, 2.87 mg/L; 由公式(2)可得,安全浓度 $SC=0.0287$ mg/L。

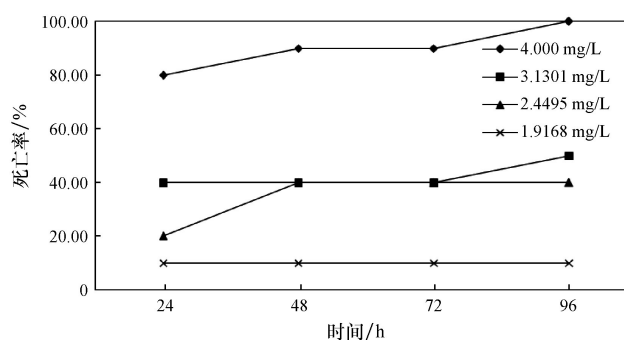


图4 不同 Zn²⁺ 溶液中泥鳅死亡率随时间的变化

Fig. 4 Variations of loach mortality with time in different concentrations of Zn²⁺

2.2 3种重金属离子对泥鳅的联合毒性

联合毒性实验中,24、48、72、96 h泥鳅在不同 Cu²⁺、Zn²⁺、Al³⁺3种离子浓度比下的死亡率见表3,根据泥鳅死亡率算出联合毒性实验中3种离子不同时间段的半致死浓度(图5)。为研究3种离子对泥鳅的联合作用,采用Marking相加指数评价法评估48 h、72 h、96 h的 Cu²⁺、Zn²⁺、Al³⁺联合毒性。

结果显示,48 h时 $S=1.106$, $AI=-0.1060 < 0$,联合毒性表现为拮抗作用;72 h时 $S=1.024$, $AI=-0.024 < 0$,也是拮抗作用;而96 h时 $S=0.989$, $AI=0.011 > 0$,联合毒性则表现为协同作用。

表3 不同浓度混合液不同时段泥鳅死亡率

Table. 3 Loach mortalities of various periods of time with different concentrations

联合毒性	离子浓度/(mg·L⁻¹)			平均死亡率/%			
	Cu²⁺	Zn²⁺	Al³⁺	24 h	48 h	72 h	96 h
1	0.007	0.021	0.042	0.00	0.00	0.00	0.00
2	0.015	0.045	0.089	0.00	0.00	0.00	0.00
3	0.031	0.094	0.189	0.00	0.00	0.00	0.00
4	0.067	0.200	0.400	0.00	5.00	18.33	26.67
5	0.141	0.424	0.848	13.33	36.67	56.67	71.67
6	0.3	0.900	1.800	71.67	90.00	100.00	100.00

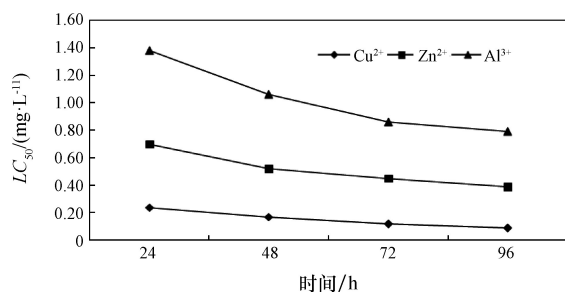


图5 3种重金属离子联合毒性不同时间段的 LC_{50}

Fig. 5 LC_{50} 's of various periods of time of joint toxicity with different ion concentrations

3 结果与讨论

3.1 3种离子对泥鳅半致死浓度 LC_{50} 急性作用机制

1) Cu²⁺离子急性作用机制。Cu²⁺对泥鳅24、48、72、96 h

的半致死浓度 LC_{50} 分别为 1.325、1.054、0.666 和 0.563 mg/L。泥鳅在 Cu 毒性下,起初受刺激,游动明显活跃,随之速度渐慢,失去平衡力,可能因 Cu 直入鳃脑组织—产生兴奋—一系列跳跃行为,而后脑(尤其小脑)机能障碍,中毒后身体失衡侧翻沉底。随时间推移,Cu 入肠道被吸收后经血液循环入肝、心脏、肾、胰脏等并致其病变,造成相应机能障碍,直至死亡^[9];另外,Cu 也能与血浆中血红蛋白结合,妨碍机体正常造血^[10]。本研究表明,泥鳅在 Cu²⁺溶液中48和96 h的 LC_{50} 为 1.054 和 0.563 mg/L。泥鳅对 Cu²⁺的耐受力较前者高很多,主要原因在于,本研究所用泥鳅平均体重 25 g,体长 12 cm,均远大于鱼苗,故抗药力明显提高;周永欣等^[11]每 24 h 换一次实验液;本实验中铜对泥鳅毒性 96 h 的安全浓度为 0.0056 mg/L,低于渔业水质标准(0.01 mg/L)。

2) Al³⁺离子急性作用机制。Al³⁺对泥鳅24、48、72、96 h 的

半致死浓度 LC_{50} 分别为 1.497、1.425、1.386、1.350 mg/L；正常情况下 Al 对生物体有利，可抵抗 Al 的某些毒性，但过量 Al 危害生物体；因 Al 是两性元素，故水中残留活性 Al 量与 pH 值和投加量密切相关^[12]；Al 在生物体内主要结合在细胞核上，影响 DNA 修复，抑制 DNA 合成^[13]。Al 还具较强神经毒性。对鱼而言，Al 毒取决于水中活性铝浓度。而活性 Al 毒性除与价态和浓度有关外，还与水的 pH 值和硬度有关，且毒性会随硬度升高而降低。Al³⁺、Zn²⁺ 均可与鳃分泌物结合，堵塞鳃丝间隙，使鱼呼吸困难^[14]。通常当软水中无机铝浓度 0.2 mg/L 以上，对鱼类有致死毒性。本研究表明，在极软水中，当 Al³⁺ 浓度达 1 mg/L 时才显示很小毒性，说明泥鳅对 Al³⁺ 毒性耐受性很高^[15]。

3) Zn²⁺ 离子急性作用机制。Zn²⁺ 对泥鳅 24、48、72、96 h 的半致死浓度 LC_{50} 分别为 3.243、3.017、3.017 和 2.874 mg/L。锌是生物体所需微量元素与体内数十种酶的主要成分，参与多种酶催化生化反应，对生命体发育、生殖细胞生成及性功能等有重要作用，当其缺乏时会伤害机体，但超过生物体所需量时，可诱导产生大量自由基，引发细胞膜脂质过氧化^[16]。锌对生物体属低毒物，但长期处于高浓度锌液中生物体会受伤害。由本研究可知，泥鳅对锌的安全浓度为 0.0287 mg/L，远低于中国渔业用水标准的 0.1 mg/L。

本实验表明(表 4)，在 4 个时间点 Cu²⁺、Al³⁺ 和 Zn²⁺ 对泥鳅的半致死浓度由小到大依次为 Cu²⁺ < Al³⁺ < Zn²⁺，三者毒性由大到小依次为 Cu²⁺ > Al³⁺ > Zn²⁺，泥鳅对三者的耐受性差异较大，敏感度由大到小依次是 Cu²⁺ > Al³⁺ > Zn²⁺，安全浓度分别为 0.006、0.014、0.029 mg/L。

表 4 Cu²⁺、Al³⁺ 和 Zn²⁺ 对泥鳅的 LC_{50} 和 SC
Table 4 Semi-lethal and safe concentrations of the Cu²⁺, Al³⁺ and Zn²⁺ on loach

金属离子	$LC_{50}/(mg \cdot L^{-1})$				SC
	24 h	48 h	72 h	96 h	
Cu ²⁺	—	1.054	0.666	0.563	0.006
Al ³⁺	1.497	1.425	1.386	1.350	0.014
Zn ²⁺	3.243	3.017	3.017	2.874	0.029

3.2 3 种离子联合毒性作用机制

Cu²⁺、Zn²⁺、Al³⁺ 混合溶液对泥鳅 48 h、72 h、96 h 联合毒性分别表现为拮抗、拮抗、协同作用。不同种生物对相同离子的敏感度有别，重金属毒性会随时间、环境、生物种类变化而变。本研究表明，Cu²⁺、Zn²⁺、Al³⁺ 按毒力单位 1:1:1 混合后对泥鳅 48、72、96 h 联合毒性分别表现为拮抗、拮抗、协同作用^[17]。随实验时间延长，其联合效应可能会因毒性强度配置而变^[18]，故重金属联合毒性过程及机制复杂。各金属共存时，细胞膜通透性增加，毒性增强，将会产生协同作用^[19-20]；且水环境中常多种重金属并存，故其相互作用机制远比单一重金属复杂^[21-22]。

研究联合毒性产生机理对评价和预测重金属联合毒性作用意义重大。在评价自然水体的重金属污染时，若仅考虑单一金属离子生物毒性，忽略各金属离子间的联合，可能导致错误的评估结果。

4 结论

1) Zn²⁺ 和 Al³⁺ 对泥鳅 24 h 的半致死浓度 (LC_{50}) 分别为 3.24 和 1.50 mg/L；Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Al³⁺ 对泥鳅 48 h 的 LC_{50} 分别为 1.05、3.02 和 1.43 mg/L，对泥鳅 72 h 的 LC_{50} 则为 0.67、3.02 和 1.39 mg/L，对泥鳅 96 h 的 LC_{50} 分别为 0.56、2.87 和 1.35 mg/L。

2) 在 24、48、72、96 h，Cu²⁺、Al³⁺ 和 Zn²⁺ 对泥鳅的半致死浓度由小到大依次为 Cu²⁺ < Al³⁺ < Zn²⁺，毒性由大到小依次为 Cu²⁺ > Al³⁺ > Zn²⁺，泥鳅对 3 种金属离子的耐受性差异较大，敏感度由大到小依次是 Cu²⁺ > Al³⁺ > Zn²⁺，安全浓度分别为 0.006、0.014、0.029 mg/L。

3) 用 Marking 相加指数评价法分析，结果表明，Cu²⁺–Zn²⁺–Al³⁺ 混合溶液对泥鳅表现出拮抗作用(48 和 72 h)和协同作用(96 h)。

参考文献 (References)

- [1] 霍元子, 赵文, 魏杰. Cu²⁺、Zn²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Li⁺ 对西藏拟溞的急性与联合毒性效应[J]. 中国水产科学, 2011, 18(2): 466–471.
Huo Yuanzi, Zhao Wen, Wei Jie. Acute and joint toxicity of Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ and Li⁺ to *Daphnio-opsis tibetana* Sars[J]. Chinese Journal of Aquaculture, 2011, 18(2): 466–471.
- [2] 杨亚琴, 贾秀英. Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 对蟾蜍蝌蚪的联合毒性[J]. 应用与环境生物学报, 2006, 12(3): 356–359.
Yang Yaqin, Jia Xiuying. Joint toxicity of Cu²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ to Tadpole of *Bufo bufo gargarizans*[J]. Journal of Applied and Environmental Biology, 2006, 12 (3): 356–359.
- [3] 李志涛. 重金属铜、锌、锡和汞对军曹鱼幼鱼的生物毒性研究[D]. 广东: 海洋大学, 2009.
Li Zhitao. Study on the Biological toxicity of heavy metal copper, zinc, tin and mercury on juvenile fish of *Cobia*[D]. Guangdong: Ocean University, 2009.
- [4] 何斌, 李先均, 李孟均, 等. Cu²⁺、Hg²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 对淡水石斑鱼仔鱼的急性毒性研究[J]. 水产养殖, 2006, 2(27): 1–3.
He Bin, Chen Xianjun, Li Mengjun. The acute toxicity of Cu²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ to Larval of *Cichlasoma managuense*[J]. Aquaculture, 2006, 2(27): 1–3.
- [5] 张锐昌, 蒋秋燕, 张应龙, 等. 泥鳅的综合开发利用[J]. 食品与药品, 2010, 12(3): 197–201.
Zhang Ruichang, Jiang Qiuyan, Zhang Yinglong, et al. Comprehensive development and utilization of *misgurnus anguillicaudatus*[J]. Food and Drugs, 2010, 12(3): 197–201.
- [6] 杨建华, 宋维彦. 三种重金属离子对中华鲮鱼的急性毒性及安全浓度研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 38(23): 12481–12482, 12485.
Yang Jianhua, Song Weiyan. Study on acute toxicity and safe concentration of 3 heavy metal ions to *rhodens sinensis gunther*[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, 38(23): 12481–12482, 12485.
- [7] 高晓莉, 齐凤生, 罗胡英, 等. 铜、汞、铬对泥鳅的急性毒性和联合毒性试验[J]. 水生生态学杂志, 2003, 23(2): 63–64.
Gao Xiaoli, Qi Fengsheng, Luo Huiying, et al. Acute and joint toxicity

- of copper, mercury and chromium to *Misgurnus anguillicaudatus*[J]. *Journal of Water Ecology*, 2003, 23 (2): 63-64.
- [8] 戴家银, 郑微云, 王淑红. 重金属和有机磷农药对真鲷和平鲷幼体的联合毒性研究[J]. *环境科学*, 1997(5): 44-46.
- Dai Jiayin, Zheng Weiyun, Wang Shuhong. Study on the combined toxicity of heavy metals and organophosphorus pesticides to the larvae of pagrosomus and flat bream[J]. *Environmental Science*, 1997(5): 44-46.
- [9] 王利, 汪开毓. 铜离子对鲤鱼的急性毒性研究[J]. *淡水渔业*, 2004, 34 (1): 21-22.
- Wang Li, Wang Kaiyu. Study on the acute toxicity of copper ions to carp[J]. *Freshwater Fisheries*, 2004, 34 (1): 21-22.
- [10] Sharma S S, Dietz K J. The relationship between metal toxicity and cellular redox imbalance[J]. *Trends in Plant Science*, 2009, 14(1): 43-50.
- [11] 周永欣, 周仁珍, 尹伊伟. 在不同水硬度下铜对草鱼、鲢和大鳞泥鳅的急性毒性[J]. *暨南大学学报*, 1992, 13(3): 62-66.
- Zhou Yongxin, Zhou Renzhen, Yin Yiwei. Acute toxicity of copper to the grass carp, silver carp and loach under different water hardness[J]. *Journal of Jinan University*, 1992, 13(3): 62-66.
- [12] 周立红, 陈学豪, 秦德忠. 四种重金属对泥鳅胚胎和仔鱼毒性的研究[J]. *集美大学学报(自然科学版)*, 1994, 16(1): 11-19.
- Zhou Lihong, Chen Xuehao, Qin Dezhong. The study on the toxicity of four kinds of heavy metal to *misgurnus anguillicaudatus* embryo and juvenile fish[J]. *Journal of Jimei University (Natural Science Edition)*, 1994, 16 (1): 11-19.
- [13] Campbell A, Hamai D, Bondy S C. Differential toxicity of aluminum salts in human cell lines of neural origin: Implications for neurodegeneration[J]. *Neurotoxicology*, 2001, 22(1): 63-71.
- [14] 孙德文, 詹勇, 许梓荣. 重金属对鱼类危害作用的研究[J]. *水利渔业*, 2003, 23(2): 4-6.
- Sun Dewen, Zhan Yong, Xu Zirong. Study on the damage effect of heavy metals to fish[J]. *Water Resources*, 2003, 23 (2): 4-6.
- [15] 张迎梅, 王叶菁, 虞闰六, 等. 重金属 Cd²⁺、Pb²⁺和 Zn²⁺对泥鳅DNA损伤的研究[J]. *水生生物学报*, 2006, 30(4): 399-403.
- Zhang Yingmei, Wang Yejing, Yu Runliu, et al. Study on DNA damage of loach by heavy metal Cd²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺[J]. *Journal of Marine Biology*, 2006, 30(4): 399-403.
- [16] 梁秋燕, 谢勇平, 方展强. Zn²⁺和 Cd²⁺对斑马鱼早期胚胎发育阶段的单一与联合毒性[J]. *中国水产科学*, 2012, 19(2): 283-293.
- Liang Qiuyan, Xie Yongping, Fang Zhanqiang. Individual and joint toxicity of Zn²⁺ and Cd²⁺ during the early embryonic development of zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Chinese Journal of Fishery Sciences*, 2012, 19 (2): 283-293.
- [17] 朱旭, 陈雷. 三种金属离子对泥鳅的联合毒性及氧化损伤[D]. 长春: 吉林建筑大学, 2013
- Zhu Xu, Chen Lei. Three kinds of metal ions joint toxicity on loach and oxidative damage[D]. Changchun: Jilin University of Architecture, 2013.
- [18] 张融, 范文宏, 唐戈, 等. 水体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 Wenhong, Tang Ge, et al. A preliminary study on joint toxic effects of Cd and Zn on daphnia magna[J]. *Journal of Ecotoxicology*, 2008, 3(3): 286-290.
- [19] 刘清, 马梅, 童中华, 等. Cu、Zn、Cd、Hg 对青海弧菌(Q67 菌株)联合毒性作用的研究[J]. *中国环境科学*, 1997, 17(4): 301-303.
- Liu Qing, Ma Mei, Tong Zhonghua, et al. Combined toxicity of Cu, Zn, Cd, Hg to *Vibrio Qinghaiensis* Sp. Nov. (strain Q67) [J]. *China Environmental Science*, 1997, 17 (4): 301-303.
- [20] George S, Hodgson P, Todd K, et al. Metallothionein protects against cadmium toxicity—proof from studies developing turbot larvae[J]. *Marine Environmental Research*, 1996, 42(1-4): 52-56.
- [21] Chen Y M, Lu S Y, Zhu X, et al. Review on application of loach to assessing toxicity of pollutants[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2013, 23(4): 172-183.
- [22] Tong F, Zhao Y P, Gu X Y, et al. Joint toxicity of tetracycline with copper(II) and cadmium(II) to *Vibrio fischeri*: Effect of complexation reaction[J]. *Ecotoxicology*, 2015, 24(2): 346-55.

Effects of Cu²⁺, Zn²⁺, Al³⁺ on single and joint toxicities of loach

LU Shaoyong¹, ZHAO Budiao², LIU Jie^{1,2}, ZHU Xu¹, CHEN Fangxin^{1,3}, WU Xin¹

1. State Environmental Protection Scientific Observation Station of Dongting Lake, State Key Laboratory of Environmental Benchmark and Risk Assessment, National Engineering Laboratory for Lake Water Pollution Control and Ecological Restoration, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China
2. College of Environment and Resource, Dalian Nationalities University, Dalian 116600, China
3. China University of Geosciences, Institute of Water Resources and the Environment, Beijing 100012, China

Abstract In order to study the acute toxicity of three kinds of ions (Cu²⁺, Zn²⁺, Al³⁺) on loach and the change of the processed loach liver antioxidant enzyme activity and lipid peroxidation, experiments have been conducted. The result shows that for loach exposed to Cu²⁺, Zn²⁺, Al³⁺ solutions, the 24 h half-lethal concentrations are Zn²⁺ 3.243 and Al³⁺ 1.497 mg/L; the 48h half-lethal concentrations are Cu²⁺ 1.054 mg/L, Zn²⁺ 3.017 mg/L and Al³⁺ 1.425 mg/L; the 72 h half-lethal concentrations are Cu²⁺ 0.666, Zn²⁺ 3.017 and Al³⁺ 1.386 mg/L; the 96 h half-lethal concentrations are Cu²⁺ 0.563 mg/L, Zn²⁺ 2.874 mg/L and Al³⁺ 1.350 mg/L. The 96 h safe concentrations are Cu²⁺ 0.563 mg/L, Zn²⁺ 2.874 mg/L, and Al³⁺ 1.350 mg/L. Thus, the order of toxicity to loach from strong to weak is Cu²⁺ > Al³⁺ > Zn²⁺. For loach exposed to a Cu²⁺-Zn²⁺-Al³⁺ mixed solution, the 48 h, 72 h, the 96 h joint toxicity effect performances are respectively antagonistic action, antagonistic action, and synergy. The safe Zn²⁺ concentration of loach is 0.029 mg/L, which is far lower than 0.10 mg/L, the National Standard of Fishery Water Quality in China.

Keywords Cu²⁺; Al³⁺; Zn²⁺; loach; single toxicity; joint toxicity

(责任编辑 祝叶华)