

基于盐度校正的中国河口铜水生 生物水质基准研究^{*}

马超群¹, 李正炎^{1,2}, 胡 泓^{1,2}, 王秀海^{1**}, 赵晓明¹, 沈佳峰¹

(1. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100;

2. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘 要: 本文以铜为研究对象, 收集了铜对中国河口生物的毒性数据, 分析了河口水体盐度对铜毒性效应的影响, 并采用物种敏感度分布法推导了中国河口铜水质基准。结果表明: 铜对河口生物的毒性效应随盐度升高而减缓, 不同门类生物对铜的敏感性存在差异, 盐度与毒性值的相关程度也不同, 藻类和节肢动物对铜的敏感度最高且铜毒性值与盐度呈显著正相关。标准盐度($S=20$)条件下推导得到中国河口铜短期水质基准和长期水质基准分别为 58.74 和 $3.01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该研究结果有望为中国河口铜的水质标准制定和生态风险评估提供科学支撑。

关键词: 铜; 盐度; 河口; 水质基准; 物种敏感度分布法

中图法分类号: X171.5

文献标志码: A

文章编号: 1672-5174(2023)03-082-16

DOI: 10.16441/j.cnki.hdxh.20210352

引用格式: 马超群, 李正炎, 胡 泓, 等. 基于盐度校正的中国河口铜水生生物水质基准研究[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2023, 53(3): 82-97.

Ma Chaoqun, Li Zhengyan, Hu Hong, et al. Study of water quality criteria of copper for the protection of Chinese estuarine species based on salinity correction method[J]. Periodical of Ocean University of China, 2023, 53(3): 82-97.

入海河口位于河流与海洋接触的交汇地带, 是海洋生物的产卵地、育幼场、索饵场和洄游通道, 发挥着重要的生态服务功能^[1-2]。河口地区环境复杂, 水质因子变化剧烈, 陆源输入的重金属污染物在此迁移和转化, 对河口生态系统构成威胁^[3-4]。铜是常见的重金属污染物, 在中国部分河口、邻近海域和水体沉积物中均有不同程度检出, 由于咸淡水混合稀释、沿岸排污活动、风浪及潮汐作用等, 呈现近岸向外海含量减少的趋势, 具有一定的生态风险^[5-10]。毒理实验表明, 高浓度铜会干扰海洋微藻的营养盐代谢和光合作用^[11], 引起海洋腹足类和枝角类的生长抑制和繁殖紊乱^[12-13], 干扰鱼类组织细胞正常代谢^[14], 改变细胞内环境的氧化还原状态, 造成细胞死亡^[15]。

水质基准(Water quality criteria, WQC)是指水环境中污染物或有害因素对人体健康和水生态系统不产生有害效应的最大剂量或水平^[16], 是制定水质标准的重要理论依据。20 世纪 80 年代开始, 美国等陆续颁布了重金属铜的水质标准系列文件, 采用硬度校正法、水效应比等方式校正并更新铜的水质标准。中国铜水

质基准研究起始于本世纪初, 主要集中在淡水水质基准的推导及其生态风险评估^[17-20], 缺少海水及河口铜的基准研究, 尚未形成河口水质标准体系, 水质管理混乱, 因此迫切需要开展河口基准方面的研究。

近岸河口地区受人类活动影响较大, 铜与陆源物质(如有机物等)发生络合反应, 在水体中主要以络合物形式存在, 也有少量游离态的铜。盐度、溶解性有机物、硬度等水质因子可通过改变游离铜离子活度而影响铜的毒性值, 对基准推导产生影响^[21-23]。河口地区淡水混合, 具有盐度梯度^[24-25]。Boyle 等^[26]发现, 陆海界面的河口区域, 铜的迁移转化行为也受盐度驱动的絮凝和沉降等过程的影响。目前研究表明, 盐度与铜毒性效应存在密切联系, 这主要由于阳离子的吸附性竞争^[27-29]。本研究收集了中国河口本土物种的毒性数据并补充相关急性毒性试验, 采用盐度校正法将急性数据校正于平均盐度水平($S=25$), 推导中国河口铜水生生物水质基准, 比较了 4 种门类生物(脊索动物门、软体动物门、节肢动物门和藻类)的类群敏感性并分析了盐度与其铜毒性效应的相关性, 为中国河口区

^{*} 基金项目: 国家重点研究发展计划项目(2018YFC1407600)资助

Supported by the National Key Research and Development Program of China(2018YFC1407600)

收稿日期: 2021-09-27; 修订日期: 2021-12-13

作者简介: 马超群(1995—), 女, 硕士生, 研究方向为生态毒理学。E-mail: 794029973@qq.com

^{**} 通讯作者: E-mail: showseas@ouc.edu.cn

铜水质标准的制定提供理论和数据支持。

1 材料与方法

1.1 毒性数据的收集、筛选及处理

本文收集的数据来源于中国知网(<http://www.cnki.com/>)、美国环境保护局 ECOTOX 毒性数据库(<http://cfpub.epa.gov/ecotox/>)及其他公开发表的相关文献。文献中涉及的物种为中国河口的本土物种或者经过引进在中国河口广泛分布的物种,涵盖了初级生产者、初级消费者、次级消费者 3 个营养级,包括水生植物、无脊椎动物、脊椎动物。急性毒性试验以个体死亡(半数致死浓度 LC_{50})或生长、发育和繁殖抑制(半数效应浓度 EC_{50});慢性毒性数据的毒性效应终点为生长、发育和繁殖的无观察效应浓度(NOEC)或最低可观察效应浓度(LOEC)。

参考《淡水水生生物水质基准制定技术指南》^[16],对收集的数据进行可靠性判断筛选。筛选标准如下:①不能使用蒸馏水或去离子水作为实验用水设置对照实验,且对照组和实验组的条件应完全相同;②在实验开始和结束时必须测定实验物质的浓度,实测浓度与名义浓度的相对标准偏差要小于 20%;③受试物种需要在实验室进行成功驯化养殖,便于进行实验室毒性实验;④优先采用流水式实验获得的毒性数据,其次采用半静态或静态实验;⑤同一受试物种的急性或慢性值相差 10 倍以上的值为边界外值,推导基准时需要将边界外的值剔除,如果无法确定哪个值是边界外值,则该物种的所有数据都不应该用于推导基准;⑥所有急性毒性数据都需要有明确的受试盐度条件。本文采用实验过程完全符合实验准则的数据和不完全符合实验准则,但有充足的证据证明其可用的数据进行基准推导。

1.2 盐度校正

本文选择盐度作为影响因子进行校正。校正过程参考《淡水水生生物水质基准技术报告—铜(2020版)》^[30]。假设铜对所有水生生物的急性毒性值都存在盐度关系,以盐度对数值为自变量,以毒性对数值为因变量,进行线性拟合,得出盐度校正斜率,根据该斜率将急性毒性数据进行校正,得到为标准盐度($S=25$)下的急性毒性值。

1.2.1 试验材料 本实验所需的菲律宾蛤仔选购自青岛晓翁海鲜批发市场,鲮鱼捕于广东沿海地区。实验使用的化学试剂为 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, AR, 实验前使用去离子水配置一定离子质量浓度母液,转移至棕色试剂瓶中,4℃避光保存,用于铜离子浓度的调节。人工海水由曝气 48 h 以上的自来水稀释海水晶获得,人工海水经高温消毒后,冷却备用。海水晶购自潍坊市坊子

区海佳海水晶厂。

1.2.2 试验方法

1.2.2.1 菲律宾蛤仔急性毒性实验 菲律宾蛤仔适宜生存在盐度范围 20~35, pH 范围 7.5~8.5, 溶解氧 $5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上, 水温范围 10~30℃ 的水体中。实验用菲律宾蛤仔的平均壳长为 $(3.0 \pm 0.3)\text{ cm}$, 驯养水温为 $(17.3 \pm 0.5)\text{ }^{\circ}\text{C}$, 溶解氧为 $(7.9 \pm 0.5)\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 期间连续充氧, 喂食螺旋藻粉。实验开始前一天停止喂食, 并用相应 Cu^{2+} 浓度的海水溶液浸泡烧杯内壁 24 h 以上, 降低吸附。蛤仔驯养 2 d 后进行预实验, 以确定最大无效应浓度及最低全致死浓度区间。在 3 L 容量烧杯中加入 2 L 曝气人工海水, 每个烧杯分别随机放入经过驯化的 10 只菲律宾蛤仔, 曝气培养。

根据预实验结果制定正式实验浓度梯度, 即每个盐度下按等对数间距设置 5 个试验浓度(盐度 20: 1.28、3.04、7.21、17.11 和 $38.40\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 盐度 22: 1.28、3.22、8.1、20.33 和 $51.2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 盐度 26: 2.56、5.73、12.83、28.72 和 $64.00\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 盐度 30: 5.12、10.07、19.87、39.2 和 $76.8\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 盐度 32: 7.68、14.39、25.60、45.52 和 $89.60\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 外设一个空白对照组和一个溶剂对照组, 每个盐度下每组浓度均设 3 组平行。正式暴露试验的持续时间为 4 d, 每 24 h 更换全部试验液, 期间不投饵料, 保证水质清洁。实验过程中随时观察并记录菲律宾蛤仔的死亡情况并及时取出死亡个体。判断死亡标准是双壳异常张开, 外套膜萎缩, 用玻璃棒触碰多次无反应。

1.2.2.2 鲮鱼急性毒性实验 鲮鱼适宜生存在盐度 0~40, pH 7.7~8.7, 溶解氧 $5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上, 温度范围 12~35℃ 的水体中, 实验所用鲮鱼的平均体长为 $(3.5 \pm 0.5)\text{ cm}$, 驯养水温为 $(19.5 \pm 0.5)\text{ }^{\circ}\text{C}$, 溶解氧为 $(8.1 \pm 0.5)\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 整个试验期间连续充氧, 喂鱼食。实验开始前一天停止喂食, 用相应 Cu^{2+} 浓度的海水溶液浸泡烧杯内壁 24 h 以上, 降低吸附。鲮鱼暂养 7 d 后进行预实验, 以确定最大无效应浓度及最低全致死浓度区间。实验开始前, 在 3 L 容量烧杯中加入 2 L 曝气人工海水, 每个烧杯分别随机放入经过驯化的 8 条鲮鱼, 曝气培养。

根据预实验结果制定正式实验浓度梯度, 即每个盐度下按等对数间距设置 5 个试验浓度(盐度 10: 2.56、5.29、10.92、22.55 和 $46.08\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 盐度 14: 7.68、12.83、20.33、32.23 和 $51.20\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 盐度 20: 12.8、19.20、28.72、42.98 和 $56.32\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 盐度 26: 20.48、27.12、36.16、48.22 和 $64.00\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 盐度 32: 25.6、34.14、45.52、60.71 和 $76.80\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 外设一个空白对照组和一个溶剂对照组, 对于每个盐度下每组浓度均设 3 组平行。正式暴露试验的持续时间为

4 d,每 24 h 更换全部试验液,实验期间不投饵料,保证水质清洁。实验过程中随时观察记录鲮鱼的死亡情况并及时取出死亡个体。判断死亡标准是摄食及运动行为停止,鳃盖完全停止活动,用玻璃棒刺激其尾部无反应。

1.2.3 数据分析 采用 SPSS Statistics 25,运用概率单位法分别计算菲律宾蛤仔和鲮鱼的 96 h-LC₅₀。采用 Origin 2017,进行线性回归分析。

1.3 水质基准推导

根据《我国淡水水质基准制定指南》^[16]推荐,本文采用 SSD 模型推导基准值。SSD 模型采用效应浓度与受影响物种累积概率之间的关系曲线,描述不同物种对污染因子敏感性相互关系。毒性数据进行正态分布检验,将毒性值从小到大进行排序,计算每个物种的累积概率。SSD 推荐使用逻辑斯蒂分布、正态分布、对数-逻辑斯蒂分布、对数-正态分布等模型进行数据拟合。不同模型拟合得到的基准存在一定差距,根据模型的拟合优度选择充分描绘数据分布情况的分布模型,确保推出的水质基准在统计学上具有合理性、可靠性。

5%物种危害浓度(Hazardous concentration for 5% of species, HC₅)是指受影响物种的累积概率达到 5%时的污染物浓度,或 95%的物种能够得到有效保护的污染物质浓度。SSD 曲线上的 HC₅ 除以评估因子,即可确定最终的水生生物水质基准,评估因子根据推导基准的有效数据的数量和质量确定,一般取值为 2~5,当有效性数据数量大于 15 并涵盖足够营养级时,评估因子取值为 2。

2 结果

2.1 不同盐度条件对两种水生生物急性毒性的影响

不同盐度条件下铜对菲律宾蛤仔和鲮鱼的 96 h-LC₅₀拟合情况如表 1、2,图 1 所示。随着盐度增加,二者的 96 h-LC₅₀均增加,说明盐度增加减缓了铜的毒性效应,这可能是由于盐度增加,主要阳离子和金属与生物配体结合阳离子的竞争性相互作用,影响铜的生物利用度和毒性^[35,36]。两条曲线拟合斜率不同,说明盐度对二者急性毒性影响程度不同。

表 1 不同盐度条件下铜对菲律宾蛤仔 96 h-LC₅₀的拟合曲线

Table 1 96 h acute toxicity of copper to *R. philippinarum* under different salinity

物种 Species	盐度 Salinity	相关系数(P) Correlation coefficient (P)	回归方程 Regression equation	LC ₅₀ /(mg · L ⁻¹)	95%置信区间 95% confidence interval /(mg · L ⁻¹)
菲律宾蛤仔 <i>R. philippinarum</i>	20	0.986	$Y = -0.845 + 1.405X$	3.992	1.440~7.677
	22	0.996	$Y = -0.780 + 1.288X$	4.037	1.254~8.212
	26	0.967	$Y = -1.802 + 2.167X$	6.783	3.642~10.878
	30	0.996	$Y = -1.885 + 1.752X$	11.906	5.042~20.068
	32	0.937	$Y = -2.801 + 2.478X$	13.497	6.894~19.962

注:显著性检验采用卡方检验($p > 0.15$)。The significance test uses the chi-square test ($p > 0.15$).

表 2 不同盐度条件下铜对鲮鱼 96 h-LC₅₀的拟合曲线

Table 2 96 h acute toxicity of copper to *Mugil cephalus* under different salinity

物种 Species	盐度 Salinity	相关系数(P) Correlation coefficient (P)	回归方程 Regression equation	LC ₅₀ /(mg · L ⁻¹)	95%置信区间 95% confidence interval /(mg · L ⁻¹)
鲮鱼 <i>M. cephalus</i>	10	0.928	$Y = -2.255 + 2.258X$	9.963	5.703~17.185
	14	0.880	$Y = -4.026 + 3.191X$	18.261	12.174~26.529
	20	0.851	$Y = -6.747 + 4.849X$	24.633	18.609~31.685
	26	0.959	$Y = -10.240 + 6.810X$	31.885	26.011~38.344
	32	0.910	$Y = -11.226 + 6.987X$	37.188	29.261~43.807

注:显著性检验采用卡方检验($p > 0.15$)。The significance test uses the chi-square test ($p > 0.15$).

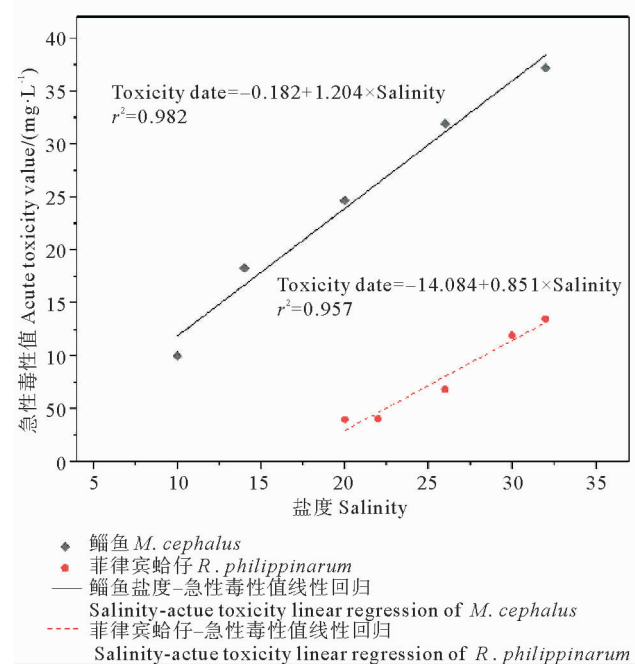


图 1 盐度对菲律宾蛤仔和鲷鱼的铜急性毒性效应的影响
Fig.1 Effect of salinity on copperacute toxicity to *R. philippinarum* and *M. cephalus*

2.2 不同门类生物的敏感度及受盐度影响分析

本文将搜集的脊索动物门、软体动物门、藻类、节肢动物门的急性数据建立类群特异性 SSD 并比较 5% 危险浓度,分析敏感度情况,其中对数逻辑斯蒂分布模型拟合效果最优,拟合信息如表 3。类群特异性物种敏感度分布如图 2,节肢动物门与藻类的拟合曲线在左侧,HC₅ 相对较小,说明上述两类群相对敏感。软体动物门和脊索动物门拟合曲线在右侧,且 HC₅ 值较大,其中脊索动物门类群敏感度最低。盐度对上述门类生物

铜毒性影响相关性分析如表 4,相比软体动物门和脊索动物门,藻类与节肢动物门的铜急性毒性与盐度正相关程度较高,即盐度增加减缓了二者的铜毒性效应,软体动物门与脊索动物门相关程度较低,这可能是由于二者的类群敏感度相对较低。

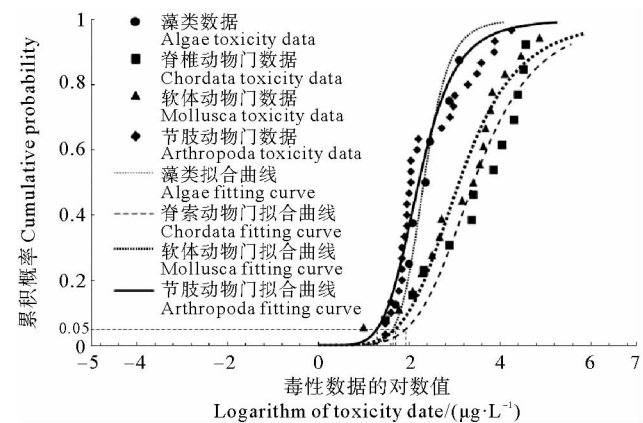


图 2 铜毒性的生物类群特异性敏感曲线拟合图
Fig.2 Fitting diagram of taxon-specific species sensitivity distribution for copper toxicity

表 3 对数逻辑斯蒂模型拟合信息				
Table 3 Fitting information for Log-Logistic model				
门类 Phylum	HC ₅ /(μg · L ⁻¹)	R ²	RMSE	P(K-S)
藻类 Algae	44.11	0.931	0.065	>0.05
脊索动物门 Chordata	85.49	0.913	0.078	>0.05
软体动物门 Mollusca	49.97	0.957	0.056	>0.05
节肢动物门 Arthropoda	19.71	0.908	0.084	>0.05

表 4 盐度对不同门类生物铜毒性影响的相关性分析					
Table 4 Correlation analysis on the effect of water salinity on copper toxicity of different species of Phyla					
门类 Phylum	相关性 Correlation	相关系数(P) Correlation coefficient (P)	急性毒性值均值 Mean acute toxicity /(mg · L ⁻¹)	显著性 Significance	相关程度 Relevance
藻类 Algae	正相关	0.768	0.404	0.590	较高
节肢动物门 Arthropoda	正相关	0.765	1.575	0.585	较高
软体动物门 Mollusca	负相关	-0.373	8.246	0.139	较低
脊索动物门 Chordata	负相关	-0.453	11.723	0.206	较低

2.3 盐度校正

选择以下 12 种符合拟合要求的急性数据进行拟合分析,拟合方程如表 5 所示,参考《淡水水生生物水

质基准技术报告—镉(2020 版)》^[30]中的校正方式,进行盐度拟合校正,得到拟合斜率为 1.678,R²=0.193。回归分析如图 3。

表 5 盐度对不同物种铜毒性的影响
Table 5 Effects of salinity on copper toxicity in different species

物种 Species	拟合方程 Fitted equation	R^2
厚壳贻贝 <i>Mytilus coruscus</i>	$\lg(\text{Actue toxicity date}) = -11.210 + 7.254 \times \lg(\text{Salinity})$	1
菲律宾蛤仔 <i>R. philippinarum</i>	$\lg(\text{Actue toxicity date}) = -3.155 + 2.843 \times \lg(\text{Salinity})$	0.954
盐卤虫 <i>Artemia salina</i>	$\lg(\text{Actue toxicity date}) = -2.675 + 1.685 \times \lg(\text{Salinity})$	0.208
细基江蓠 <i>Gracilaria tenuistipitata</i>	$\lg(\text{Actue toxicity date}) = -1.783 + 0.624 \times \lg(\text{Salinity})$	0.977
汤氏纺锤水蚤 <i>Acartiatonsa</i>	$\lg(\text{Actue toxicity date}) = -1.757 + 0.524 \times \lg(\text{Salinity})$	1
斑节对虾 <i>Penaeus monodon</i>	$\lg(\text{Actue toxicity date}) = -1.586 + 1.770 \times \lg(\text{Salinity})$	1
鲮鱼 <i>M. cephalus</i>	$\lg(\text{Actue toxicity date}) = -0.051 + 1.096 \times \lg(\text{Salinity})$	0.958
近亲真宽水蚤 <i>Eurytemora affinis</i>	$\lg(\text{Actue toxicity date}) = -1.048 - 0.176 \times \lg(\text{Salinity})$	0.123
蒙古裸腹水蚤 <i>Monia mongolica</i> Daday	$\lg(\text{Actue toxicity date}) = -1.498 + 0.242 \times \lg(\text{Salinity})$	0.036
日本虎斑猛水蚤 <i>Tigriopus japonicus</i>	$\lg(\text{Actue toxicity date}) = 7.449 - 4.822 \times \lg(\text{Salinity})$	0.226
总体 Total	$\lg(\text{Actue toxicity date}) = -2.285 + 1.678 \times \lg(\text{Salinity})$	0.193

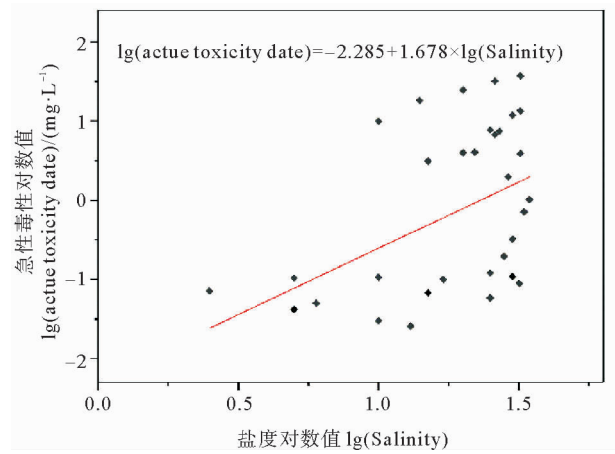


图 3 水体盐度对水生生物铜毒性影响的回归分析
Fig.3 Regression analysis of the effect of water salinity on copper toxicity in aquatic organisms

2.4 收集的毒性数据

毒性数据搜集截止于 2021 年 6 月,如表 6、7 所示。急性数据共收集了 72 条,来自 10 门 40 科 46 种,主要为 96 h-LC₅₀ 或 96h-EC₅₀。慢性数据共收集了 20 条数据,来自 6 门 14 科 16 种,采用暴露时间不小于 14 d 的 NOEC 或 LOEC。试剂主要为 CuSO₄ · 5H₂O、CuCl₂ · 2H₂O、CuSO₄ · 7H₂O 等。将急性数据的盐度校正为 25,用于推导河口短期水质基准(Short-term

water quality criteria,SWQC)。慢性数据不足,无法校正盐度,因此直接推导河口长期水质基准(Long-term water quality criteria,LWQC)。

2.5 基准推导

数据进行对数化处理符合正态分布,采用数据处理软件 EEC-SSD 内置的 4 种模型(正态分布模型、逻辑斯蒂模型、对数逻辑斯蒂分布模型、对数正态分布模型)进行基准推导, $R^2 > 0.6$ 具有统计学意义, R^2 越接近 1,说明毒性数据的拟合优度越大,模型拟合越精准。RMSE 是回归系统的拟合标准差,RMSE 越接近于 0,说明模型拟合的精密度越高; $P(K-S)$ 是一种拟合优度检验, $P(K-S) > 0.05$ 表明模型符合理论分布。急性毒性值拟合结果如表 8 所示,正态分布模型、逻辑斯蒂模型、对数正态分布模型均能拟合出基准曲线,其中逻辑斯蒂模型拟合效果最好,拟合曲线如图 4,HC₅ = 5.37 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,由于本研究的有效毒性数据数量大于 15 并涵盖足够营养级时,评价因子取 2,得到短期水质基准 SWQC = 3.69 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;慢性毒性值的拟合结果如表 9 所示,对数正态分布模型拟合效果最好,拟合曲线如图 5,HC₅ = 6.02 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,评价因子取 2,得到长期水质基准 LWQC = 3.01 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表 6 不同盐度条件下铜对中国河口水生生物急性毒性数据
Table 6 Acute toxicity data of copper to aquatic organisms in Chinese estuaries under different salinity conditions

门 Phylum	科 Family	学名 Species	拉丁名 Latin name	盐度 Salinity	急性毒性数据 Acute toxicity raw values/(mg · L ⁻¹)	参考文献 References
脊索动物门 Chordata	海鲇科 Ariidae	海鲇	<i>Arius thalassinus</i>	30	2.4	[37]
	石首鱼科 Sciaenidae	日本黄姑鱼	<i>Nibea japonica</i>	31	2.62	[38]
	牙鲆科 Paralichthyidae	褐牙鲆	<i>Paralichthys olivaceus</i>	33	0.12	[39]
	青鲙科 Adrianichthyidae	海水青鲙鱼	<i>Oryzias melastigma</i>	33	7.3	[40]
	虾虎鱼科 Gobiidae	矛尾复虾虎鱼	<i>Synechogobius hasta</i>	31	0.769	[41]
	文昌鱼科 Branchiostoma	文昌鱼	<i>Branchiostoma belcheri</i>	31.4	0.211	[42]
	鲻科 Mugilidae	鲻鱼	<i>M. cephalus</i>	10	9.963	本研究 This study
				14	18.261	
				20	24.633	
				26	31.885	
				32	37.188	
	舌鳎科 Cynoglossidae	半滑舌鳎	<i>Cynoglossus semilaevis Günther</i>	31	0.025	[43]
软体动物门 Mollusca	蜃螺科 Nerita	渔舟蜃蛸	<i>Nerita albicilla Linné</i>	32	1.48	[44]
		泥蚶	<i>Tegillarca granosa</i>	21	6.189	[45]
	蛾螺科 Babylonia	方斑东风螺	<i>Babylonia areolata</i>	35	29.22	[46]
	汇螺科 Cerithidea	珠带拟蟹守螺	<i>Cerithidea cingulata</i>	30	0.521	[47]
		西施舌	<i>Coelomactra antiquata</i>	31.9	4.839	[48]
	蛤蜊科 Mactridae	菲律宾蛤仔	<i>R. philippinarum</i>	20	3.992	本研究 This study
				22	4.037	
				26	6.783	
				30	11.906	
				32	13.497	
		四角蛤蜊	<i>Mactra quadrangularis</i>	27	4.32	[49]
	石磺科 Onchidiidae	瘤背石磺	<i>Onchidium struma</i>	11.5	74.8	[50]
	贻贝科 Mytilidae	厚壳贻贝	<i>M. coruscus</i>	30	0.32	[51]
				28	0.194	[52]
	螺赢蜚科 Corophiidae	隐居螺赢蜚	<i>Corophium insidiosum</i>	36	0.47	[53]
	樱蛤科 Tellinidae	彩虹明樱蛤	<i>Moerella iridescens Benson</i>	28	0.055	[54]
	帘蛤科 Veneridae	文蛤	<i>Meretrix meretrix Linmaeu</i>	32	0.12	[55]
	阿地螺科 Atyidae	泥螺	<i>Bullacta exarata (Philippi)</i>	28	0.001	[56]
	扇贝科 Pectinidae	栉孔扇贝	<i>Chlamys farreri</i>	31	0.007	[57]
	牡蛎科 Ostreidae	褶牡蛎	<i>Crassostrea plicatul</i>	27	2.59	[58]

续表 6

门 Phylum	科 Family	学名 Species	拉丁名 Latin name	盐度 Salinity	急性毒性数据 Acute toxicity raw values/(mg · L ⁻¹)	参考文献 References
硅藻门 Diatomeae	骨条藻科 Skeletonemaceae	中肋骨条藻	<i>Skeletonema costatum</i>	33	0.29	[40]
	海链藻科 Thalassiosiraceae	假微型海链藻	<i>Thalassiosira pseudonana</i>	33	0.77	[40]
	褐指藻科 Phaeodactylaceae	三角褐指藻	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	35	0.231	[59]
红藻门 Rhodophyta	江蓠科 Gracilariaceae	细基江蓠	<i>G. tenuistipitata</i>	25	0.12	[60]
				6	0.05	
				17	0.1	
蓝藻门 Cyanophyta	聚球藻科 Synechococcaceae	聚球藻	<i>Synechococcus</i> .sp	33	1.271	[40]
棘皮动物门 Echinodermata	刺参科 Stichopodidae	刺参	<i>A. japonicus</i>	31	0.05	[61]
				30.7	0.12	[62]
节肢动物门 Arthropoda	哲水蚤科 Calanidae	中华哲水蚤	<i>Calanus sinicus</i>	32	0.085	[63]
				29	1.97	[64]
				32	3.9	[65]
	锰水蚤科 Harpacticidae	日本虎斑 猛水蚤	<i>T. japonicus</i>	33	0.58	[40]
					0.499	[66]
					0.953	[67]
					0.953	[68]
					34.5	[69]
	裸腹溞科 Moinidae	蒙古裸腹溞	<i>M. mongolica Daday</i>	10	0.106	[70]
				13	0.026	[71]
				31.7	0.089	[72]
	伪镖水蚤科 Pseudodiaptomidae	安氏伪镖水蚤	<i>Pseudodiaptomus annandalei</i>	20	0.158	[73]
	长臂虾科 Palaemonidae	脊尾白虾	<i>Palaemon carincauda</i>	29	18.07	[38]
	纺锤水蚤科 Acartiidae	汤氏纺锤水蚤	<i>A. tonsa</i>	5	0.042	[74]
				15	0.067	
				30	0.109	
	宽水蚤科 Temoridae	近亲真宽水蚤	<i>E. affinis</i>	2.5	0.071	[75]
				5	0.104	
				10	0.03	[76]
				15	0.068	
				25	0.058	
	卤虫科 Artemia	盐卤虫	<i>A. salina</i>	5	0.042	[77]
				15	0.067	
				27	7.5	[77]
				30	0.109	[78]
	沙蟹科 Ocypodidae	悦目大眼蟹	<i>Macrophthalmus erato</i>	25	0.09	[79]
	马尔他钩虾科 Melitidae	凶猛片钩虾	<i>Elasmopus rapax</i>	33	0.077	[40]
				33	0.078	[80]
	长臂虾科 Palaemonidae	罗氏沼虾	<i>Macrobrachium rosenbergii</i>	12	0.149	[81]
	对虾科 Penaeidae	南美白对虾	<i>Penaeus vannamei</i>	26	0.8	[82]
		斑节对虾	<i>Penaeus. monodon</i>	15	3.13	[83]
				25	7.73	

续表 6

门 Phylum	科 Family	学名 Species	拉丁名 Latin name	盐度 Salinity	急性毒性数据 Acute toxicity raw values/(mg • L ⁻¹)	参考文献 References
轮虫门 Rotifera	臂尾轮虫科 Brachionidae	褶皱臂尾轮虫	<i>Brachionus plicatilis</i>	32	0.12	[84]
螯虫动物门 Echiurioidea	刺螯科 Urchidae	单环刺螯	<i>Urechis unicinctus</i>	30	0.675	[85]
环节动物门 Annelida	沙蚕科 Nereidi- dae	多齿围沙蚕	<i>Perinereis nuntia</i>	31	1.091	[86]
		双齿围沙蚕	<i>Perinereis aibuhitensis</i> G rube	16	1.15	[87]

表 7 不同盐度条件下铜对中国河口水生生物慢性毒性数据
Table 7 Chronic toxicity data of copper to aquatic organisms in Chinese estuaries under different salinityconditions

门 Phylum	科 Family	学名 Species	拉丁名 Latin name	盐度 Salinity	急性毒性数据 Acute toxicity raw values/(mg • L ⁻¹)	参考文献 References
脊索动物门 Chordata	鲈科 Serranidae	点带石斑鱼	<i>Epinephelus coioides</i>	27.5	0.040	[88]
		玛拉巴石斑鱼	<i>Epinephelus malabaricus</i>	32	20.840	[89]
	鲷科 Sparidae	黑棘鲷	<i>Acanthopagrus schlegeli</i>	33	0.010	[90]
	鳗鲡科 Anguillidae	欧洲鳗鲡	<i>Anguilla anguilla</i>	20	0.220	[91]
	虾虎鱼科 Gobiidae	矛尾刺虾虎鱼	<i>Acanthogobius hasta</i>	19.6	0.077	[92]
	慈鲷科 Cichlidae	尼罗罗非鱼	<i>Oreochromis niloticus</i>	8	1.00	[93]
	软体动物门 Mollusca	贻贝科 Mytilidae	贻贝 <i>M. edulis</i>	34	0.02	[94]
				25	0.015	[95]
				33	0.010	[96]
				36.3	0.010	[97]
			紫贻贝 <i>Mytilus galloprovincialis</i>	36.3	0.007	[98]
				36.3	0.010	[36]
	石磺科 Onchidiidae	瘤背石磺	<i>O. struma</i>	11.5	32.000	[99]
腔肠动物门 Coelenterata	鹿角珊瑚科 Acroporidae	鹿角杯形珊瑚	<i>Pocillopora damicornis</i>	36.1	0.012	[100]
节肢动物门 Arthropoda	梭子蟹科 Portunidae	日本蟳	<i>Charybdis japonica</i>	30	0.010	[101]
	卤虫科 Artemia	盐卤虫	<i>A. salina</i>	40	0.093	[102]
	剑水蚤科 Paracyclopina	矮小拟镖水蚤	<i>Paracyclopina nana</i>	15	0.400	[103]
	裸腹蚤科 Moinidae	蒙古裸腹蚤	<i>M. mongolica</i> Daday	10	0.007	[104]
褐藻门 Phaeophyta	墨角藻科 Fucaceae	墨角藻	<i>Fucus serratus</i>	/	0.056	[105]
红藻门 Rhodophyta	江蓠科 Gracilariaceae	龙须菜	<i>Gracilaria lemaneiformis</i>	32	0.050	[106]

表8 铜对中国河口生物急性毒性值的不同分布模型拟合结果

Table 8 Results of fitting different distribution models for acute toxicity values of copper to organisms in our estuaries

分布模型 Distribution model	$HC_5/(\mu g \cdot L^{-1})$	R^2	RMSE	$P(K-S)$
正态分布模型 Normal	11.39	0.986	0.037	>0.05
对数正态分布模型 Log-Normal	24.32	0.989	0.030	>0.05
逻辑斯蒂分布模型 Logistic	10.73	0.990	0.028	>0.05

表9 铜对中国河口生物慢性毒性值的不同分布模型拟合结果

Table 9 Results of fitting different distribution models for chronic toxicity values of copper to organisms in our estuaries

分布模型 Distribution model	$HC_5/(\mu g \cdot L^{-1})$	R^2	RMSE	$P(K-S)$
正态分布模型 Normal	3.20	0.872	0.097	>0.05
对数正态分布模型 Log-Normal	6.02	0.969	0.048	>0.05
逻辑斯蒂分布模型 Logistic	1.53	0.959	0.055	>0.05
对数逻辑斯蒂分布模型 Log-Logistic	5.72	0.966	0.050	>0.05

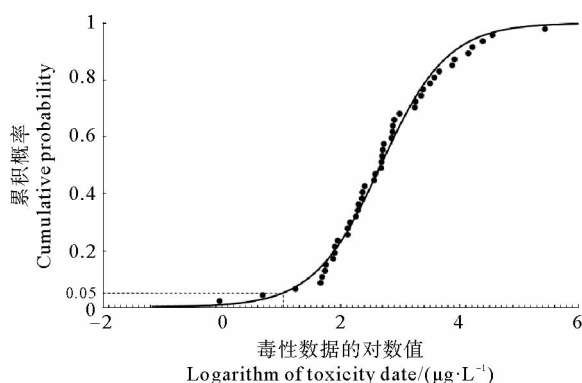


图4 铜对中国河口生物急性毒性值的物种敏感度分布曲线

Fig.4 Species sensitivity distribution curves of acute toxicity values of copper to organisms in Chinese estuaries

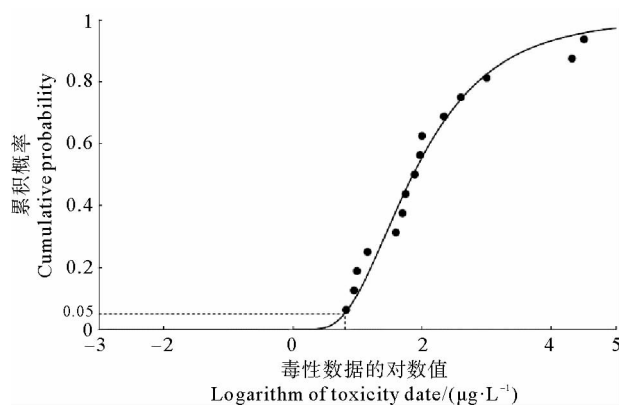


图5 铜对中国河口生物慢性毒性值的物种敏感度分布曲线

Fig.5 Species sensitivity distribution curves of chronic toxicity values of copper to organisms in Chinese estuaries

3 讨论

3.1 环境因子对铜毒性效应的影响

盐度对于毒性效应影响是复杂的。通常增加盐度有助于减缓重金属的生物毒性。Rao 等^[107]采用细鳞鲃研究了盐度为 22 和 32 时铜、锌及其混合物的毒性,结果表明:铜在低盐度下的 LC_{50} 值比在高盐度下的 LC_{50} 值小 2~3 倍,锌在低盐度下的 LC_{50} 值比在高盐度下的 LC_{50} 值小 1.1~1.7 倍。本文研究的两个物种的急性值也随着盐度的升高而变大,这主要是由于低盐度条件下, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等主要离子与铜的吸附性竞争作用增强,此时体液和环境之间的渗透压梯度也促进了溶解铜离子扩散进细胞,增加生物浓缩和富集能力,进而增加了生物毒性效应,因此高盐度可以作为一种保护因素用于抵御重金属毒性^[108-109]。但对某些水生生物而言,在某一盐度范围内,盐度增加可能不会减缓其重金属毒性。Hall 等^[75]测定了近亲真宽水蚤在盐度分别为 2.5、5、15、25 时的 96 h- LC_{50} 值,结果表明,盐度 5 的 96 h- LC_{50} 值高于盐度 15 和盐度 25 下的 96 h- LC_{50} 值,这是渗透胁迫最小化的作用,近亲真宽水蚤对等渗透盐度(5~10)条件下的有毒物质具有更强的抵抗力,因此生理特性也可能影响生物毒性。

在河口及海洋环境中,除了盐度之外,温度、pH、溶解性有机物、氧化还原电位、硬度和离子组成等均会对重金属的物理和化学行为造成影响。pH 升高可能导致游离态铜浓度下降,水合态铜浓度升高,降低生物毒性。在较高的温度下毒物的作用往往更明显,这是由

于温度对生物体的新陈代谢有刺激作用,较高的温度下生物代谢过程(如呼吸)的能量需求更大,产生生理应激反应,因此敏感程度增加;Wang 等^[110]发现,铜、铅、硒和银 4 种重金属的毒性值和 pH 存在正相关关系;DOM 含量可能影响重金属的联合毒性。Gabriella 等^[111]研究表明:在不添加 DOM 的情况下,铜镍混合物对小球藻具有协同毒性,在低 DOM 浓度下,生物毒性取决于重金属浓度。随着 DOM 浓度的增加,重金属形态发生变化,混合物相互作用由协同作用转变为不相互作用或拮抗作用。

3.2 国内外关于铜的海水水质基准值研究

国内外关于铜的河口及海水水质基准如表 10 所示,本文的河口铜水质基准值采用双值基准体系,采用 SSD 模型拟合推导出 SWQC 和 LWQC,保护中国河口 95% 以上的水生生物不受损害。SWQC 是指短期暴露下能够保护河口水生生物及其生态功能的水质基准, LWQC 是指长期暴露下能够保护河口水生生物及其生态功能的水质基准。SSD 假设在生态系统中随机取样,充分利用了搜集的毒性数据,可以代表整个生态系统。美国的铜海水水质基准采用双值基准体系,运用 SSR 模型推导出基准最大浓度(Criteria maximum concentration,CMC)和基准连续浓度(Criteira continuous concentration,CCC),CMC 是在水中短期暴露而不使水生生物受到显著影响的最大浓度估算值,CCC 是污染物在水中长期暴露而不使水生生物受到显著影响的最大浓度估计值。SSR 考虑了污染物对于生物的累积效应,为 95% 以上的水生生物提供保护。澳大利亚与新西兰关于铜的海水水质基准采用单值基准体系,定义了不同可靠性等级的 3 类触发值(Trigger value,TV),即高可靠性、中可靠性、低可靠性触发值,

优先采用高可靠性触发值(High reliability trigger value,HRTV)作为水质基准。TV 是长期接触条件下造成低生态风险的阈值,保护 95% 物种不受影响。

美国采用 19 种水生生物急性毒性数据获得最终急性值(Final acute value,FAV),除以评估因子 2 得到 CMC。由于慢性水生生物毒性数据和急慢性比数据均仅有 1 条,因此无法计算最终慢性值(Final chronic value,FCV)。由于无重要的海水水生植物毒性数据,无法计算最终植物值(Final plant value,FPV)。由于最大允许组织浓度数据缺失,最终残留值(Final residue value,FRV)无法计算,因此最终 CCC 采用 CMC 的数值。本文直接采用慢性毒性数据推导的 LWQC 与 CCC 的数值接近,经盐度校正推导的 SWQC 的数值约为 CMC 的两倍。CMC 推导过程并未考虑硬度等水质因子进行校正,而本文采用了盐度校正,一定程度上降低了盐度对毒性效应的影响。CMC 的推导采用的物种均为美国本土的海水生物,本文推导的物种为中国本土或引进后广泛分布的中国河口水生生物,不同区系生物的组成结构及生理功能不同,对铜毒性敏感程度不同,导致毒性数据存在差距,因此基准值略有不同。本文推导的 LWQC 约是澳大利亚与新西兰推导的 HRTV 的两倍,原因可能为:澳大利亚与新西兰采用至少 4 科 5 种(3 种物种野外 NOEC 和至少 5 种慢性 NOEC)物种,本文用于推导基准的物种均为实验室内成功驯化养殖的河口生物,不包括物种的野外 NOEC 数据。澳大利亚与新西兰采用 SSD 中的 Burr III 模型拟合,结合评价因子 10 推导出 HRTV,本文采用 SSD 中的对数正态分布模型直接拟合出 LWQC,模型不同导致推导出的基准值存在差异。

表 10 国内外关于铜的河口及海水水生生物水质基准比较
Table 10 Comparison of domestic and international estuarine and marine aquatic water quality criteria for copper

类别 Category	项目 Projects	推导方式 Derivation method	基准或标准 Criteria or standard /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	参考文献 References
美国海水 American seawater	基准最大浓度 基准连续浓度	SSR	2.92 2.92	[112]
澳大利亚、新西兰海水 Australian and New Zealand guidelines for marine water	高可靠性触发值	SSD	1.39	[113]
中国河口 Chinese estuarine water	短期水质基准值 长期水质基准值	SSD	5.37 3.01	本研究 This study

4 结语

增加盐度有利于减缓水生生物的铜毒性效应。随

着盐度的增加,菲律宾蛤仔与鲮鱼的 96 h-LC₅₀ 随之增加。不同门类生物类群的敏感程度不同,毒性效应受盐度影响程度不同。相比软体动物门和脊索动物门,

藻类与节肢动物门的铜类群敏感度相对较高,二者的盐度与急性毒性值的正相关程度相对较高,即盐度增加有利于减缓二者的铜毒性效应。本文获得的盐度校正斜率为 1.678。采用 SSD 方式结合盐度校正法推导出标准盐度水平下 ($S=25$) 中国河口水质基准值: $SWQC=5.37 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $LWQC=3.01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 与 EPA、澳大利亚等国的海水水质基准值数值处于同一数量级,本文经盐度校正推导的 $SWQC$ 的数值约为 CMC 的两倍,可能是由于本文采用了盐度校正,一定程度上降低了盐度对铜毒性效应的影响。本文推导的 $LWQC$ 约是澳大利亚与新西兰推导的 $HRTV$ 的两倍,可能是用于推导基准的物种来源不同,用于拟合基准值的模型也略有不同。本文仅对 $SWQC$ 进行盐度校正,一定程度上减少了盐度对水质基准的影响,研究结果可以为后续开展 BLM 相关研究提供一定的理论支持。

每个河口都有独特的地貌特征和生态系统,因此需要针对不同的区域特征及主要环境问题制定不同的河口水质基准值,保障水体的服务功能。入海河口区铜的循环过程与近岸水体存在明显差异,因此制定其水质基准需要根据指定河口区域的水质特征进行修正,制定符合特定区域特征的基准值并时常更新。铜离子具有高度的活性,与水体中的碳酸盐、磷酸盐和腐殖酸盐等形成络合物沉淀,吸附于悬浮物及水体沉积物。加拿大等国制定了保护铜水生生物的沉积物质量指南,而中国的基准体系主要针对水体而言,因此后续应该开展沉积物基准研究,形成完整的河口及海洋基准体系。

参考文献:

- [1] 程兴华. 长江靖江段沿岸鱼类群聚的物种多样性及生态特征的时间格局[D]. 上海: 上海海洋大学, 2011.
Cheng X H. Temporal Pattern of Ecological Character and Species Diversity of Fish Assemblage in Jingjiang Section of the Yangtze-river[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2011.
- [2] 王丽平, 刘录三, 郑丙辉, 等. 我国入海河口区水质标准制定初探: 环境安全与生态学基准[C]. 南京: 标准国际研讨会、中国环境科学学会环境标准与基准专业委员会 2013 年学术研讨会、中国毒理学会环境与生态毒理专业委员会第三届学术研讨会, 2013.
Wang L P, Liu L S, Zheng B H, et al. A Preliminary Study on the Development of Water Quality Standards in China's Estuaries: International Symposium on Environmental Safety and Ecological Benchmarks/Standards[C]. Nanjing: Symposium of the Environmental Standards and Benchmarks Committee of the Chinese Society of Environmental Sciences, and the Third Symposium of the Environmental and Ecotoxicology Committee of the Chinese Society of Toxicology, 2013.
- [3] 艾灵. 河口重金属污染物的迁移分布与去除[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- Ai L. Transportation, Distribution and Removal of Heavy Metal Pollutants in Estuaries[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015.
- [4] 龙爱民, 陈绍勇, 刘胜. 珠江河口及近海水体中铜的水平和形态分布[J]. 海洋通报, 2004, 23(3): 35-40.
Long A M, Chen S Y, Liu S. Horizontal and morphological distribution of copper in estuarine and offshore waters of the Pearl River [J]. Marine Science Bulletin, 2004, 23(3): 35-40.
- [5] 贾钧博, 张嘉成, 张浩楠, 等. 珠江口水体中重金属含量及其生态风险评价[J]. 东莞理工学院学报, 2021, 28(1): 54-60.
Jia J B, Zhang J C, Zhang H N, et al. Evaluation of heavy metals and their ecological risks in the water bodies of the pearl river estuary[J]. Journal of Dongguan University of Technology, 2021, 28(1): 54-60.
- [6] 李华栋, 宋颖, 王倩倩, 等. 黄河山东段水体重金属特征及生态风险评价[J]. 人民黄河, 2019, 41(4): 51-57.
Li H D, Song Y, Wang Q Q, et al. Contents and ecological risk assessment of heavy metals in shandongsection of the Yellow River [J]. Yellow River, 2019, 41(4): 51-57.
- [7] 崔衍波, 冯永亮, 刘群群, 等. 东营市三个河口区域表层海水重金属的分布与生态风险评价[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2019, 49(1): 93-101.
Cui Y B, Feng Y L, Liu Q Q, et al. Distribution and ecological risk evaluation of heavy metals in surface seawater in three estuarine areas of dongyingcity[J]. Journal of GreenScience and Technology, 2019, 49(1): 93-101.
- [8] 刘培渊, 徐夕博, 邢凯旋, 等. 胶州湾典型河口区沉积物重金属来源解析与潜在生态风险评价[J]. 绿色科技, 2018(6): 43-45.
Liu P Y, Xu X B, Xing K X, et al. Sources of heavy metal in sediments and evaluation of potential ecological risks in Dagou Estuaries of Jiaozhou Bay[J]. Green Technology, 2018(6): 43-45.
- [9] 李平, 郭晓娟, 杨清书, 等. 珠江磨刀门河口表层沉积物中重金属的分布特征及生态风险评价[J]. 海洋环境科学, 2017, 36(5): 746-753.
Li P, Guo X J, Yang Q S, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in surfacesediments in Modaomen distributary mouth of Pearl River Estuary[J]. Marine Environmental Science, 2017, 36(5): 746-753.
- [10] 王毅, 王璐, 李师. 近海环境重金属污染研究进展[J]. 东莞理工学院学报, 2020, 27(5): 95-103.
Wang Y, Wang L, Li S. Research progress on heavy metal pollution in offshore environment[J]. Journal of Dongguan University of Technology, 2020, 27(5): 95-103.
- [11] 于小娣. 重金属胁迫对海洋微藻的影响: 基于整合生物学的毒性效应研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
Yu X D. Toxic Effects Ofthree Kinds Ofheavy Metal Irons on Four Speciesofmarine Microalgae: Studies Basing on Integrated Biology[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.
- [12] Park J, Kim S, Yoo J, et al. Effect of salinity on acute copper and zinc toxicity to *Tigriopus japonicus*: The difference between metal ions and nanoparticles[J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 85(2): 526-531.
- [13] Wang Z, Kong H, Wu D. Acute and chronic copper toxicity to a saltwater cladoceran *Moina monogolica* Daday[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2007, 53(1): 50-

- 56.
- [14] 刘香江. 重金属铜和镉(Cu 和 Cd)及乙酰甲胺磷对矛尾复虾虎鱼毒性效应的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010.
Liu X J. Toxic Effects of Waterborne Heavy Metal (Copper and Cadmium) and Acephate exposure on *Synechogobius hasta* [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2010.
- [15] Festa R A, Thiele D J. Copper: An essential metal in biology[J]. *Current Biology*, 2011, 21(21): 877-883.
- [16] 中华人民共和国环境保护部. 淡水水生生物水质基准制定技术指南[S]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Technical Guidelines for the Development of Water Quality Benchmarks for Freshwater Aquatic Organisms[S]. Beijing: Ecological Environment Research Center, Chinese Academy of Sciences.
- [17] 侯俊, 赵芊渊, 王超, 等. 应用概率物种敏感度分布法研究太湖铜水生生物水质基准[J]. *生态毒理学报*, 2015, 10(1): 191-203.
Hou J, Zhao Q Y, Wang C, et al. Deriving aquatic water quality criteria for copper in Taihu Lake by probabilistic species sensitivity distributions[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(1): 191-203.
- [18] 吴丰昌, 冯承莲, 曹宇静, 等. 我国铜的淡水生物水质基准研究[J]. *生态毒理学报*, 2011, 6(6): 617-628.
Wu F C, Feng C L, Cao Y J, et al. Aquatic life ambient freshwater quality criteria for copper in China[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2011, 6(6): 617-628.
- [19] 张旭, 付卫强, 冯承莲, 等. 我国淡水中铜的水质基准及生态风险评估研究[J]. *环境工程*, 2016, 34(5): 156-160.
Zhang X, Fu W Q, Feng C L, et al. Water quality criteria and ecological risk assessment of copper in Chinese fresh waters[J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(5): 156-160.
- [20] 陈莎. 澜沧江铜的水质基准与生态风险评价研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
Chen S. Water Quality Criteria and Ecological Risk Assessment of Copper in Lancang River[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.
- [21] 胡释尹, 李非里, 方小满. 溶解性有机质对自然水体中重金属生物有效性评价的影响[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(1): 27-31.
Hu S Y, Li F L, Fang X M. Effect of dissolved organic matter in evaluating heavy metals bioavailability in natural water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(1): 27-31.
- [22] 赵全举. 重金属毒性的影响因素分析[J]. *新疆环境保护*, 2002(4): 38-40.
Zhao Q J. Analysis of influence factors of heavy metal's toxicity. [J]. *Environmental Protection of Xinjiang*, 2002(4): 38-40.
- [23] 王伟莉, 焦聪颖, 闫振广, 等. 水体硬度对铜和镉生物毒性的影响[J]. *环境工程技术学报*, 2013, 3(3): 272-278.
Wang W L, Jiao C Y, Yan Z G, et al. Effects of water hardness on ecotoxicity of cadmium and copper to aquatic organisms[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2013, 3(3): 272-278.
- [24] 石明珠. 大辽河口盐淡水混合与水交换特性数值研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
Shi M Z. Numerical Study on Fresh and Salt Water Mixing and Water Exchange in Daliaohe Estuary[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.
- [25] 严鑫. 河口盐水入侵规律的数值模拟分析及经验模型[D]. 武汉: 武汉大学, 2018.
Yan X. Simplified Numerical Simulation of Saltwater Intrusion in Estuary And Its Empirical Model[D]. Wuhan: Wuhan University, 2018.
- [26] Boyle E A, Edmond J M, Sholkovitz E R. The mechanism of iron removal in estuaries[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, 41(9): 1313-1324.
- [27] Denton G R W, Burdon-Jones C. The influence of temperature and salinity upon the acute toxicity of heavy metals to the banana prawn (*Penaeus merguensis* de Man)[J]. *Chemistry in Ecology*, 1982, 1(2): 131-143.
- [28] Glover C N, Urbina M A, Harley R A, et al. Salinity-dependent mechanisms of copper toxicity in the galaxiid fish, *Galaxias maculatus*[J]. *Aquatic Toxicology*, 2016, 174: 199-207.
- [29] Bugenyi F W B U, Lutalo-Bosa A J. Likely effects of salinity on acute copper toxicity to the fisheries of the lake George-Edward basin[J]. *Hydrobiologia*, 1990, 208(1): 39-44.
- [30] 生态环境部. 淡水水生生物水质基准技术报告-铜(2020 年版)[S]. 北京: 中国环境科学研究院, 2020.
Ministry of Ecology and Environment. Technical Report on Freshwater Aquatic Life Water Quality Baseline-Cadmium (2020 Edition)[S]. Beijing: China Academy of Environmental Sciences, 2020.
- [31] 张兴国, 张英, 徐宗平. 菲律宾蛤仔养殖技术[J]. *科学养鱼*, 2009(8): 26-27.
Zhang X G, Zhang Y, Xu Z P. Clam culture technology in *Ruditapes philippinarum*[J]. *Scientific Fish Farming*, 2009(8): 26-27.
- [32] 车向庆, 冷忠业, 吴庆东, 等. 菲律宾蛤仔浅海养殖技术[J]. *科学养鱼*, 2015(11): 44-50.
Che X Q, Leng Z Y, Wu Q D, et al. Shallow sea culture technology of *Ruditapes philippinarum*[J]. *Scientific Fish Farming*, 2015(11): 44-50.
- [33] 于娜, 李加儿, 区又君, 等. 不同盐度下鲢鱼幼鱼鳃和肾组织结构变化[J]. *生态科学*, 2012, 31(4): 424-428.
Yu N, Li J E, Au Y J, et al. Structural changes in gill and kidney of juvenile grey mullet under different salinity[J]. *Ecological Science*, 2012, 31(4): 424-428.
- [34] 吴庆元. 低盐胁迫对鲢鱼(*Mugil cephalus*)幼鱼生理生化的影响[D]. 上海: 上海海洋大学, 2014.
Wu Q Y. Effects of Low Salinity on Physiology and Biochemical of Juvenile Mullet (*Mugil cephalus*) [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2014.
- [35] Zitoun R, Clearwater S J, Hassler C, et al. Copper toxicity to blue mussel embryos (*Mytilus galloprovincialis*): The effect of natural dissolved organic matter on copper toxicity in estuarine waters[J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 653: 300-314.
- [36] Chen W, Chen T, Hsieh N, et al. Site-specific water quality criteria for lethal/sublethal protection of freshwater fish exposed to zinc in southern Taiwan[J]. *Chemosphere (Oxford)*, 2016, 159: 412-419.
- [37] Steele C W. Acute toxicity of copper to sea catfish[J]. *Marine*

- Pollution Bulletin, 1983, 14(5): 168-170.
- [38] 张彩明. 几种常见重金属对日本黄姑鱼和脊尾白虾的毒性效应研究[D]. 舟山: 浙江海洋学院, 2013.
- Zhang C M. Toxic Effects of Common Heavy Metals on *Nibea japonica* and *Palaemon carinicauda* [D]. Zhoushan: Zhejiang Institute of Oceanography, 2013.
- [39] 曹亮. 铜、镉对褐牙鲈(*Paralichthys olivaceus*)早期发育阶段的毒理效应研究[D]. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2010.
- Cao L. Toxic Effects of Cadmium and Copper to Early Life Stages of Flounder (*Paralichthys olivaceus*) [D]. Qingdao: Graduate School of Chinese Academy of Sciences (Institute of Oceanography), 2010.
- [40] Bao V W W, Leung K M Y, Qiu J, et al. Acute toxicities of five commonly used antifouling booster biocides to selected subtropical and cosmopolitan marine species[J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(5): 1147-1151.
- [41] 刘香江. 重金属铜和镉(Cu 和 Cd)及乙酰甲胺磷对矛尾复虾虎鱼毒性效应的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010.
- Liu X J. Study on the Toxic Effects of Heavy Metals Cu and Cd and Acetylmetamidophos on Spear-Tailed Goby [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2010.
- [42] 韩莉, 郭斌, Haimanti B. 亚致死剂量铜对文昌鱼和玫瑰无须鲷的组织病理学影响[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2008(1): 95-102.
- Han L, Guo B, Haimanti B. Histopathological effects of sublethal doses of copper on *Branchiostoma belcheri* and *Puntius conchotinus* [J]. Periodical of Ocean University of China, 2008(1): 95-102.
- [43] 柳学周, 徐永江, 兰功刚. 几种重金属离子对半滑舌鳎胚胎发育和仔稚鱼的毒性效应[J]. 海洋水产研究, 2006(2): 33-42.
- Liu X Z, Xu Y J, Lan G G. Toxic effects of several heavy metals on the embryos, larvae of *Cynoglossus semilaevis* Günther [J]. Marine Fisheries Research, 2006(2): 33-42.
- [44] Kumar K P, Devi V U. Effect of heavy metals on toxicity and oxygen consumption of intertidal gastropods *Nerita albicilla* and *Nerita chamaeleon* [J]. Journal of Ecotoxicology & Environmental Monitoring, 1995, 5(1): 1-5.
- [45] 王召根. 重金属镉和铜对泥蚶的毒性效应研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2013.
- Wang Z G. The Research of Toxic Effects of Heavy Metal Cadmium and Copper on *Tegillarca granosa* [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2013.
- [46] Hajimad T, Vedamanikam V J. Temperature effects on the toxicity of four trace metals to adult spotted *Babylonia snails* (*Babylonia areolata*) [J]. Toxicological and Environmental Chemistry, 2013, 95(8): 1380-1387.
- [47] Ramakritinan C M, Chandurvelan R, Kumaraguru A K. Acute toxicity of metals: Cu, Pb, Cd, Hg and Zn on marine molluscs, *Cerithedia cingulata* G., and *Modiolus philippinarum* H. [J]. Indian Journal of Geo-Marine Sciences, 2012, 41(2): 141-145.
- [48] 李鹏. 福建西施舌遗传多样性研究及铜对西施舌的急性毒性[D]. 福州: 福建师范大学, 2015.
- Li P. The Research of Genetic Diversity and Acute Toxicity of Cu on *Coelomactra antiquata* in Fujian [D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2015.
- [49] 宫春光, 殷蕊, 孙桂清, 等. 重金属 Cu²⁺ 对四角蛤蜊的急性毒性及肝脏组织结构的影响[J]. 河北渔业, 2016(7): 1-4.
- Gong C G, Yin R, Sun G Q, et al. Effects of heavy metal Cu²⁺ on the acute toxicity and liver tissue structure of *Macra quadrangularis* [J]. Hebei Fishery, 2016(7): 1-4.
- [50] Li X B, Hou X L, Mao Q, et al. Toxic effects of copper on antioxidative and metabolic enzymes of the marine gastropod, *Onchidium struma* [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, 56(4): 776-784.
- [51] Li Y, Gu Z, Liu H, et al. Biochemical response of the mussel *Mytilus coruscus* (Mytiloida: Mytilidae) exposed to in vivo sublethal copper concentrations[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2012, 30(5): 738-745.
- [52] 周光锋, 王志铮, 杨阳, 等. 4 种重金属离子对厚壳贻贝幼贝的急性毒性[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2007(4): 391-394.
- Zhou G F, Wang Z Z, Yang Y, et al. Acute toxic effects of four heavy metal ions on juveniles of *Mytilus coruscus* Gould [J]. Journal of Zhejiang Ocean College (Natural Science), 2007(4): 391-394.
- [53] Prato E, Biandolino F, Scardicchio C. Test for acute toxicity of copper, cadmium, and mercury in five marine species[J]. Turkish Journal of Zoology, 2006, 30(3): 285-290.
- [54] 王志铮, 王伟定, 杨阳, 等. 4 种重金属离子对彩虹明樱蛤(*Moerella iridescens*)的急性致毒效应[J]. 海洋与湖沼, 2007, 38(4): 373-378.
- Wang Z Z, Wang W D, Yang Y, et al. Acute toxic effects of four heavy metal ions on *Moerella iridescens* [J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2007, 38(4): 373-378.
- [55] 张宜奎. 铜、镉对文蛤急性毒性及其抗氧化酶活性和脂质过氧化的影响[D]. 上海: 上海海洋大学, 2011.
- Zhang Y K. The Effect of Cadmium and Copper on Antioxidant Enzymes activities and Lipid Peroxidation in *Meretrix meretrix* Linnaeus and Acute Toxicity of Cadmium and Copper on *Meretrix meretrix* Linnaeus [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2011.
- [56] 包坚敏, 王志铮, 陈启恒, 等. 4 种重金属对泥螺的急性毒性和联合毒性研究[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2007(3): 252-256.
- Bao J M, Wang Z Z, Chen Q H, et al. Acute toxic effects of four heavy metals on *Bullacta exarata* [J]. Journal of Zhejiang Ocean University (Natural Science), 2007(3): 252-256.
- [57] 李国基, 刘明星, 张首临, 等. Zn 等金属离子对栉孔稚贝成活的毒性影响[J]. 海洋环境科学, 1994(2): 13-16.
- Li G J, Liu X X, Zhang S L, et al. Toxic effects of Zn and other metal ions on the survival of ctenophores [J]. Marine Environmental Science, 1994(2): 13-16.
- [58] 李诗逸, 孙继鹏, 洪专, 等. Zn²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺、Cr⁶⁺ 和 Se⁴⁺ 对褶牡蛎急性毒性效应研究[J]. 海洋环境科学, 2015, 34(6): 813-818.
- Li S Y, Sun J P, Hong Z, et al. Acute toxic effects of zinc, cadmium, copper, chromium, selenium on *Crassostrea plicatula* [J]. Marine Environmental Science, 2015, 34(6): 813-818.
- [59] Cid A, Fidalgo P, Herrero C, et al. Toxic action of copper on the membrane system of a marine diatom measured by flow cytometry[J]. Cytometry, 1996, 25(1): 32-36.

- [60] Haglund K, Bjorklund M, Gunnare S, et al. New method for toxicity assessment in marine and brackish environments using the macroalga *Gracilaria tenuistipitata* (Gracilariales, Rhodophyta) [J]. *Hydrobiologia*, 1996, 326-327: 317-325.
- [61] 秦华伟, 刘爱英, 谷伟丽, 等. 6 种重金属对 3 种海水养殖生物的急性毒性效应[J]. *生态毒理学报*, 2015, 10(6): 287-296.
- Qin H W, Liu A Y, Gu W L, et al. Acute toxic effects of six heavy metals on three species of aquaculture organisms[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(6): 287-296.
- [62] 孙振兴, 陈书秀, 陈静, 等. 四种重金属对刺参幼参的急性致毒效应[J]. *海洋通报*, 2007(5): 80-85.
- Sun Z X, Chen S X, Chen J, et al. Acute toxicity of four heavy metals acting on *Apostichopus japonicus* juvenile[J]. *Marine Science Bulletin*, 2007(5): 80-85.
- [63] 周浩, 朱丽岩, 陈志鑫, 等. 几种环境因子影响下铜和 TBT 对中华哲水蚤的毒性效应[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2010, 40(S1): 131-136.
- Zhou H, Zhu L Y, Chen Z X, et al. Toxic of copper and TBT to the copepod *Calanus sinicus* (Crustacea, Copepoda): Effects of acidity, temperature and salinity[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2010, 40(S1): 131-136.
- [64] 韦晓慧, 慕芳红, 孙艳桃, 等. 海洋酸化条件下铜、镉对日本虎斑猛水蚤的急性毒性效应[J]. *生态学报*, 2014, 34(14): 3879-3884.
- Wei X H, Mu F H, Sun Y T, et al. Effect of simulated ocean acidification on the acute toxicity of Cu and Cd to *Tigriopus japonicus* [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2014, 34(14): 3879-3884.
- [65] Lee K W, Raisuddin S, Hwang D S, et al. Acute toxicities of trace metals and common xenobiotics to the marine copepod *Tigriopus japonicus*: Evaluation of its use as a benchmark species for routine ecotoxicity tests in Western Pacific coastal regions[J]. *Environmental Toxicology*, 2007, 22(5): 532-538.
- [66] Bao V W, Leung K M, Lui G C, et al. Acute and chronic toxicities of Irgarol alone and in combination with copper to the marine copepod *Tigriopus japonicus* [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(3): 1140-1148.
- [67] Bao V W W, Lui G C S, Leung K M Y. Acute and chronic toxicities of zinc pyriithione alone and in combination with copper to the marine copepod *Tigriopus japonicus* [J]. *Aquatic Toxicology*, 2014, 157: 81-93.
- [68] Kwok K W, Leung K M, Bao V W, et al. Copper toxicity in the marine copepod *Tigriopus japonicus*: Low variability and high reproducibility of repeated acute and life-cycle tests[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 57(6-12): 632-636.
- [69] Kwok K W, Leung K M. Toxicity of antifouling biocides to the intertidal harpacticoid copepod *Tigriopus japonicus* (Crustacea, Copepoda): Effects of temperature and salinity[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 51(8-12): 830-837.
- [70] Wang Z, Kong H, Wu D. Acute and chronic copper toxicity to a saltwater Cladoceran *Moina monogolica* Daday [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, 53(1): 50-56.
- [71] 万力勤. 铜、镉沿罗氏沼虾仔虾食物链的传递及毒性效应[D]. 上海: 上海水产大学, 2003.
- Wan L Q. The Transportation and Toxicity Effect of Cu^{2+} , Cd^{2+} Through the Food Chain of *Macrobrachium rosenbergii* Postlarva [D]. Shanghai: Shanghai Fisheries University, 2003.
- [72] 安育新, 何志辉. 海水中四种重金属对蒙古裸腹蚤的毒性[J]. *水产学报*, 1991, 15(4): 273-282.
- An Y X, He Z H. Toxicity of four heavy metals in seawater to *Daphnia magna* [J]. *Journal of Fisheries of China*, 1991, 15(4): 273-282.
- [73] 石琛, 张君纲, 何学佳, 等. 重金属对安氏伪镖水蚤的急性毒性及摄食的影响[J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(12): 7265-7269.
- Shi C, Zhang J G, He X J, et al. The acute toxicity of heavy metals to *Pseudodiaptomus amandalei* and the effect on ingestion[J]. *Journal of Anhui Agricultural Science*, 2011, 39(12): 7265-7269.
- [74] Monteiro S C, Pinho G L, Hoffmann K, et al. Acute waterborne copper toxicity to the euryhaline copepod *Acartiatonsa* at different salinities: Influence of natural freshwater and marine dissolved organic matter[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, 32(6): 1412-1419.
- [75] Hall L J, Anderson R D, Lewis B L, et al. The influence of salinity and dissolved organic carbon on the toxicity of copper to the estuarine copepod, *Eurytemora affinis* [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, 54(1): 44-56.
- [76] Sullivan B K, Buskey E, Miller D C, et al. Effects of copper and cadmium on growth, swimming and predator avoidance in *Eurytemora affinis* (Copepoda) [J]. *Marine Biology*, 1983, 77(3): 299-306.
- [77] Monteiro S C R, Pinho G L L, Hoffmann K, et al. Acute waterborne copper toxicity to the euryhaline copepod *Acartiatonsa* at different salinities: Influence of natural freshwater and marine dissolved organic matter[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, 32(6): 1412-1419.
- [78] 宫春光, 殷蕊, 孙桂清, 等. 重金属 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 对渤海湾卤虫无节幼体的急性毒性[J]. *河北渔业*, 2016(6): 9-11.
- Gong C G, Yin R, Sun G Q, et al. Acute toxicity of heavy metals Hg^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} to thenodeless larvae of the brine shrimp Bohai Bay [J]. *Hebei Fishery*, 2016(6): 9-11.
- [79] Kannupandi T, Pasupathi K, Soundarapandian P. Acute toxicity bioassay of endosulfan, HCH, copper and zinc on larva of mangrove crab *Macroplthfthalmus erafo (de Man)* [J]. *Journal of the Marine Biological Association of India*, 2000: 173-177.
- [80] Bao V W, Leung K M, Kwok K W, et al. Synergistic toxic effects of zinc pyriithione and copper to three marine species: Implications on setting appropriate water quality criteria[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 57(6-12): 616-623.
- [81] Ismail P, Mohamed M N, Cheah S H. Toxicity of Copper to Larval and Postlarval Stages of *Macrobrachium rosenbergii* [C]. [s.l.]: Proceedings of the 2nd Asian Fisheries Forum, 1990: 927-930.
- [82] 姚庆祯, 臧维玲, 戴习林, 等. 铜、镉、敌敌畏和甲胺磷对南美白对虾幼虾的急性致毒及相互关系[J]. *上海水产大学学报*, 2003(2): 117-122.
- Yao Q J, Zang W L, Dai X L, et al. Acute toxicity and interrelationship of copper, cadmium, dichlorvos and methamidophos in juvenile *Penaeus chinensis* [J]. *Journal of Shanghai Fisheries University*, 2003(2): 117-122.
- [83] Chen J, Lin C. Toxicity of copper sulfate for survival, growth,

- molting and feeding of juveniles of the tiger shrimp, *Penaeus monodon*[J]. *Aquaculture*, 2001, 192(1): 55-65.
- [84] 周浩. 环境因子影响下铜和三丁基锡对3种浮游动物的致毒效应[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- Zhou H. Toxicogenic Effects of Copper and Tributyltin on Three Zooplankton Species Under the Influence of Environmental Factors[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2010.
- [85] 李金龙, 秦贞奎, 史晓丽, 等. 铜离子对单环刺螠的毒性及对体壁抗氧化酶活性的影响[J]. 海洋湖沼通报, 2012(2): 77-82.
- Li J L, Qin Z K, Shi X L, et al. Acute toxicity of Cu^{2+} and effects of antioxidant enzyme on *Urechis unicinctus* body wall[J]. *Marine Lakes and Marshes Bulletin*, 2012(2): 77-82.
- [86] 赵圆圆. Cu^{2+} 胁迫对多齿围沙蚕毒性效应的研究[D]. 厦门: 集美大学, 2013.
- Zhao Y Y. A Study on the Toxic Effect of Cu^{2+} on *Periereis nun-tia savigny*[D]. Xiamen: University of Jimei, 2013.
- [87] 王晶. 沙蚕暴露于镉、铜和石油烃单一与复合污染的生态毒理学研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2007.
- Wang J. Ecotoxicological of Nereis Diversicolor Exposed to Single and Combined Pollution of Cd, Cu and Petroleum Hydrocarbons [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2007.
- [88] Wang T, Long X, Cheng Y, et al. The potential toxicity of copper nanoparticles and copper sulphate on juvenile *Epinephelus coioides*[J]. *Aquatic Toxicology*, 2014, 152: 96-104.
- [89] Lin Y, Shiao S. The effects of dietary selenium on the oxidative stress of grouper, *Epinephelus malabaricus*, fed high copper[J]. *Aquaculture*, 2007, 267(1): 38-43.
- [90] Dang F, Wang W X, Rainbow P S. Unifying prolonged copper exposure, accumulation, and toxicity from food and water in a marine fish[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2012, 46(6): 3465-3471.
- [91] Nunes B, Capela R C, Sergio T, et al. Effects of chronic exposure to lead, copper, zinc, and cadmium on biomarkers of the European eel, *Anguilla anguilla*[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, 21(8): 5689-5700.
- [92] Song Y F, Luo Z, Pan Y X, et al. Effects of copper and cadmium on lipogenic metabolism and metal element composition in the javelin goby (*Synechogobius hasta*) after single and combined exposure[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2014, 67(2): 167-180.
- [93] Kulac B, Atli G, Canli M. Response of ATPases in the osmoregulatory tissues of freshwater fish *Oreochromis niloticus* exposed to copper in increased salinity[J]. *Fish Physiology and Biochemistry*, 2013, 39(2): 391-401.
- [94] Moore M N, Viarengo A, Donkin P, et al. Autophagic and lysosomal reactions to stress in the hepatopancreas of blue mussels[J]. *Aquatic Toxicology*, 2007, 84(1): 80-91.
- [95] Amiard-Triquet C, Berthet B, Metayer C, et al. Contribution to the ecotoxicological study of cadmium, copper and zinc in the mussel *Mytilus edulis*[J]. *Marine Biology*, 1986, 92(1): 1-13.
- [96] Brooks S J, Farmen E, Heier L S, et al. Differences in copper bioaccumulation and biological responses in three *Mytilus* species[J]. *Aquatic Toxicology*, 2015, 160: 1-12.
- [97] Gomes T, Pereira C G, Cardoso C, et al. Accumulation and toxicity of copper oxide nanoparticles in the digestive gland of *Mytilus galloprovincialis*[J]. *Aquatic Toxicology*, 2012(118-119): 72-79.
- [98] Gomes T, Pinheiro J P, Cancio I, et al. Effects of copper nanoparticles exposure in the Mussel *mytilus galloprovincialis*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(21): 9356-9362.
- [99] Li X, Hou X, Mao Q, et al. Toxic effects of copper on antioxidant and metabolic enzymes of the marine gastropod, *Onchidium struma*[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 56(4): 776-784.
- [100] Bielmyer G K, Grosell M, Bhagooli R, et al. Differential effects of copper on three species of *Scleractinian corals* and their *Algal symbionts* (*Symbiodinium* spp.)[J]. *Aquatic Toxicology*, 2010, 97(2): 125-133.
- [101] Pan L, Liu N, Zhang H, et al. Effects of heavy metal ions (Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+}) on DNA damage of the gills, hemocytes and hepatopancreas of marine crab, *Charybdis japonica*[J]. *Journal of Ocean University of China*, 2011, 10(2): 177-184.
- [102] Umarani R, Kumaraguru A K, Nagarani N. Investigation of acute toxicity of heavy metals in *Artemia salina* acclimated to different salinity[J]. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 2012, 94(8): 1547-1556.
- [103] Hwang D, Lee K, Han J, et al. Molecular characterization and expression of vitellogenin (Vg) genes from the cyclopoid copepod, *Paracyclops nana* exposed to heavy metals[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 2010, 151(3): 360-368.
- [104] Wang Z, Kong H, Wu D. Acute and chronic copper toxicity to a saltwater cladoceran *Moina monogolica* Daday[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, 53(1): 50-56.
- [105] Nielsen H D, Burrige T R, Brownlee C, et al. Prior exposure to Cu contamination influences the outcome of toxicological testing of *Fucus serratus* embryos[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50(12): 1675-1680.
- [106] 朱喜锋. 重金属汞、铜和镉对三种大型经济海藻毒性效应的研究[D]. 汕头: 汕头大学, 2010.
- Zhu X F. Study on the Toxic Effects of Heavy Metals Hg, Cu and Cd on three Species of Macroeconomic Algae[D]. Shantou: Shantou University, 2010.
- [107] Nair A J R A. Effects of salinity on the toxicity of copper and zinc to the fish *Therapon jarbua* (forsskal)[J]. *Nature Environment and Pollution Technology*, 2008, 7(2): 303-306.
- [108] Park J, Kim S, Yoo J, et al. Effect of salinity on acute copper and zinc toxicity to *Tigriopus japonicus*: The difference between metal ions and nanoparticles[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 85(2): 526-531.
- [109] Ramirez-Rochin J, Campa-Cordova A I, Frias-Espicueta M G, et al. Effect of low salinity on acute arsenic toxicity and bioconcentration in shrimp *Litopenaeus vannamei* juveniles[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology. Toxicology & Pharmacology*, 2019, 218: 1-7.
- [110] Wang Z, Meador J P, Leung K M Y. Metal toxicity to freshwater organisms as a function of pH: A meta-analysis[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1544-1552.

- [111] Macoustra G K, Koppel D J, Jolley D F, et al. Effect of dissolved organic matter concentration and source on the chronic toxicity of copper and nickel mixtures to *Chlorella* sp[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2021, 40(7): 1908-1918.
- [112] United States Environmental Protection Agency (US EPA). National Recommended Water Quality Criteria[S]. Washington D C: Office of Water: Office of Science and Technology, 2009.
- [113] Australian and New Zealand Environment and Conservation Council. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality[S]. [s.l.]: Australian and New Zealand Environment and Conservation Council; Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand, 2000.
- [114] 王春艳. 生物配体模型预测中国典型河流水体铜毒性及其水质基准指标应用研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2012.
- Wang C Y. Application Research of Cu Toxicity and WQC Predicted by BLM in Typical Chinese Rivers[D]. Wuhan: Wuhan University, 2012.
- [115] 王万宾. 铜对典型鲤科鱼类及小球藻的毒性预测模型—生物配体模型研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- Wang W B. Application of Biotic Ligand Model in Predicting Copper Acute Toxicity to Carp(Cyprinidae) and *Chlorella*(*Chlorella vulgaris*) [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.
- [116] 吕怡兵, 李国刚, 宫正宇, 等. 应用 BLM 模型预测我国主要河流中 Cu 的生物毒性[J]. 环境科学学报, 2006(12): 2080-2085.
- Ly Y B, Li G G, Gong Z Y, et al. To predict copper toxicity in China main rivers by using biotic ligand model(BLM)[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006(12): 2080-2085.

Study of Water Quality Criteria of Copper for the Protection of Chinese Estuarine Species Based on Salinity Correction Method

Ma Chaoqun¹, Li Zhengyan^{1,2}, Hu Hong^{1,2}, Wang Xiuhai¹, Zhao Xiaoming¹, Shen Jiafeng¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. The Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: As an ecological intersection between rivers and oceans, estuaries are characterized by drastic changes in environmental factors and sensitive and fragile ecosystems. Land-derived materials are mainly transported into the ocean through estuaries, so estuaries are vulnerable to heavy metals and other pollutants, yet there is a lack of water quality benchmark studies on heavy metals in estuaries, which affects the ecological risk assessment of heavy metals in estuaries. In this paper, we collected data on the toxicity of copper to estuarine organisms in China, analyzed the effect of estuarine water salinity on the toxicity effect of copper, and used the species sensitivity distribution method to derive a water quality benchmark for copper in Chinese estuaries. The results showed that the toxicity effect of copper on estuarine organisms slowed down with increasing salinity, the sensitivity of different phyla to copper varied, and the correlation between salinity and toxicity values also varied, with algae and arthropods showing the highest sensitivity to copper and a significant positive correlation between copper toxicity values and salinity. Under the standard Salinity (Salinity=20), the short-term and long-term water quality criteria for copper in China estuary were derived to be 58.74 and 3.01 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. The results of this study are expected to provide scientific support for the development of water quality standards and ecological risk assessment of copper in Chinese estuaries.

Key words: copper; salinity; estuarine; water quality criteria; species sensitivity distribution

责任编辑 庞 旻