

Analysis on Toxicity of Persistent Organic Pollutants in Marine Organisms

Fengping Zhan

Guangdong Hailantu Environmental Technology Research Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong, 510000, China

Abstract

Persistent organic pollutants (POPs) including polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine pesticides (OCPs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). POPs resistant to biodegradation and present in the environment for a long time, with high toxicity to organisms; they are transported over large distances through air and water and can be found worldwide. Long term direct or indirect exposure of marine organisms to POPs can lead to certain adverse effects, like reproductive defects, cancer, neurobehavioral abnormalities, endocrine and immune toxicity, etc. This review summarized the reported results of the POPs and evaluated the hazard of POPs in organisms. We mainly study the toxicity of POPs and their metabolites and homologue.

Keywords

persistent organic pollutants; toxicity of marine organisms; biological risk

海洋生物体内持久性有机污染物毒性的影响研究

詹凤婷

广东海兰图环境技术研究有限公司, 中国·广东广州 510000

摘要

持久性有机污染物 (Persistent organic pollutants, POPs) 主要包括多氯联苯 (Polychlorinated biphenyls, PCBs)、有机氯农药 (Organochlorine pesticides, OCPs)、多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 等。POPs难以降解且在环境中长期存在, 对生物体具有高毒性; POPs具有远距离迁移性, 可以通过空气和水等介质长距离迁移到世界各地。海洋生物长期直接或间接接触POPs会导致生殖缺陷、癌症、神经行为异常, 内分泌和免疫毒性等影响。论文通过海洋生物体内POPs毒性机制的研究, 评价POPs对生物体造成的危害, 旨在为揭示此类化合物的生态风险提供参考。论文的研究主要是POPs及其相关代谢物和同系物的毒性研究。

关键词

持久性有机污染物; 海洋生物体毒性; 生物体风险

1 引言

POPs为亲脂性环境污染物, 具有高毒性、持久性、生物累积性和远距离迁移性, 可通过环境介质传播并不断在食物链中富集, 营养等级越高体内POP含量越高。研究发现在空气、水质、土壤和生物体中均能检测出POP的存在^[1]。鱼类是海洋哺乳动物主要捕食对象, POPs通过食物链传递和富集效应, 在顶级捕食者体内高浓度蓄积。Tanabe等^[2]发现条纹海豚 (*Stenella caeruleoalba*) 体内DDTs含量是水体的1000万倍。研究证明POP对海洋生物的内分泌系统、免疫系统和生殖系统等会造成极大的危害^[3-5]。近年来研究POP毒性风险评估较多, 但很多只是针对某个污染物对生物体毒性研究, 全面分析不同POP对生物体影响的综述较少, 许多毒性机制仍不清楚。论文研究近年来POP的概况及毒性作用, 为生物体POP

毒性机制的了解和研究奠定一定基础, 为POP的防治和处理以及保护环境、保护生物等提供基础科研资料。

1.1 POPs定义和来源

2001年5月《斯德哥尔摩持久性有机污染物 (POPs) 公约》第一批受控POP名单共12种; 2009年POP名单增加9种化合物。POP名单主要为三类: 有机氯农药类、工业化学品非故意生产的副产物。

POP来源主要为工业来源和自然来源, 工业来源指工业活动产生的POP; 自然来源指自然灾害、生物质代谢、环境化学等作用产生的化合物。中国近海POP主要通过入海河流或沿岸直接排放输送, 还包括船舶、海上采矿、海洋倾废废弃物等海上活动以及大气输送方式, 通过物理迁移、多种媒介传递和生物地球化学循环等作用影响POP归宿, 引发多种环境污染问题, 对生物体产生毒性作用。

1.2 POPs分类及分布

目前已发现的POP种类很多, 近年来不断检测出的新型污染物。综合考虑论文选取OCPs、PCBs和PFOS对海洋

【作者简介】詹凤婷 (1991-), 女, 中国广东潮州人, 硕士, 工程师, 从事海洋研究。

生物体毒性影响分析。

OCPs 是一类含有 C、H、CL 元素，具有多种异构体结构的化合物。OCPs 在农业上曾被广泛使用，如滴滴涕 (DDTs) 和六六六 (HCHs)。相关研究表明中国主要水域中 DDTs 含量在未检出 ~975.9ng/L 之间^[1]。2005—2013 年珠江三角洲采集的梅童鱼 (*Collichthys lucidus*) 和鲮鱼 (*Mugil cephalus*) 体内 DDTs、HCHs 的含量分别为 (150~8100、1.4~120、22~560、2.2~280) ng/g lw; 2005 年 DDTs、HCHs 的含量远高于 2013 年^[6]，表明三大类 POPs 被禁用或限制使用后，可从源控制上减少 POPs 输入，从而降低海洋生物体内有毒物质的富集作用。

PCBs 是联苯苯环上的氢原子被氯原子取代而形成的一类化合物，有 209 种同系物。1965—1974 年，中国 PCBs 总产量约 10000t^[1]。中国水域水体中 PCBs 含量为未检出 ~1355.3ng/L 之间; 通过对比全国近海海域水体 PCBs 含量，发现南部区域 PCBs 水平普遍高于北部区域，近海海域水体 PCBs 水平超过美国 EPA 标准 (30ng/L)，以东部沿海工农业发达地区最高，污染较严重^[7]。何闪闪等^[8]发现浙江沿海海洋生物体内 PCBs 检出率为 100%，贝类 PCBs 含量最高，其次为鱼类和虾类，表明贝类对 POPs 有较强的积蓄能力，这可能与贝类生活习性有关。

PFCs 为一种环境新型污染物，具有不同长度疏水性碳链，碳链的氢原子被氟原子取代的一类化合物，在电镀、纺织、消防、食品包装和防水涂料等均有应用。目前对 PFCs 的研究主要集中在全氟辛酸 (Perfluorooctanoic acid, PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (Perfluorooctane sulfonates, PFOS)。白远慧等^[9]发现渤海海域海洋生物中检出率最高为 PFOS，其中黑鲫 (*Carassius carassius*) PFOS 水平最高，为 34.2~241.0ng/g。Guo 等^[10]发现胶州湾贝类 PFOA 检出率最高，为 98.3%。

1.3 POPs 毒性作用

多数 POPs 是潜在的内分泌干扰物，具有发挥类雌激素的作用，POPs 与相应受体结合会引发一系列生理化学效应，扰乱生物体内分泌系统。Lyche 等^[11]表明 POPs 会干扰斑马鱼正常的性腺功能，导致其发育迟缓，幼体质量下降。POPs 影响生物体免疫系统，导致生物体抵抗力下降。POPs 也会对生物种群产生影响，研究表明适当浓度 POPs 会加速浮游植物生长速率，随着浓度升高会使种群数量大幅降低^[12]。POPs 还具有致癌性，长期暴露于低剂量 POPs 环境中，癌症发生率显著提高；POPs 还能引起其他效应，如 PCBs 会引起海洋生物细胞不可逆的 DNA 损伤，引起癌变，且氯化程度越高致癌性越高。

2 不同 POPs 毒性作用

2.1 DDTs 毒性作用

DDTs 包括 DDT 及其主要代谢产物 DDE 和 DDD。穆希岩等^[1]对中国主要水域 POPs 检测得出 DDTs 的含量水平接近或高于慢性致死浓度，DDT 对生物体威胁较大。

Edmunds 等人^[13]将 o,p'-DD 注入青鱼的卵黄中，发现 o,p'-DDT 可引发性转变现象。因 DDTs 高亲脂性和高蓄积性，在海洋鲸类中蓄积过高浓度的 DDTs 会对其神经系统、免疫系统和内分泌系统造成影响，产生神经毒性、免疫毒性和内分泌紊乱等问题。Takeuchi 等人^[14]研究发现 p,p'-DDT、o,p'-DDT、 β -六六六 (β -Hch) 能与雌激素受体 ER α 和 ER β 结合。研究证明，DDTs 的类雌激素活性不仅可以通过激活 ER 途径起作用还可以通过 ER 非依赖性通路起到毒副作用。据报道，DDT 及其类似物能导致垂体促性腺激素分泌失调^[15-17]。DDTs 不仅会造成生物体生殖系统和内分泌系统的影响，研究发现 DDTs 暴露会影响细胞代谢能力，降低神经活性，导致肝功能受损，进而对生物体生长和繁育也会产生影响，甚至会减短生物体寿命^[18]。

2.2 PCBs 毒性作用

除致死作用外，PCBs 还能影响鱼类胚胎发育，鱼类胚胎经 PCB-126、PCB-77 和 Arochlor-1254 等暴露孵化后，与对照组相比，仔鱼体长明显缩短^[19]。斑马鱼胚胎经 PCB-126 (浓度为 16 μ g/L) 暴露后，受精后 96h 出现了心包水肿和卵黄囊水肿；当暴露浓度达到 128 μ g/L 时，斑马鱼胚胎心率下降，一定剂量的 PCB126 对斑马鱼胚胎发育具有致畸、致死的作用^[20]。

PCBs 会影响生物体原始生殖细胞的增殖，致受精率大幅度下降，严重影响胚胎发育和器官形成^[21]。PCBs 也会影响生物体发育早期，如胚胎的形成、胎儿的生长及器官的形成等^[22]。某些 PCBs 会抑制甾体激素的分泌，经 PCBs 暴露后会引发生物体下丘脑-垂体-卵巢轴紊乱，增加动物不孕和流产率等，造成生殖障碍^[23]。Zhang 等^[24]研究表明 POPs 可以通过胎盘屏障被胎儿吸收并富集于体内，POPs 脂肪内含量呈现胎儿高于母体，表明 POPs 在胎儿体内积累得更多，也证明了低氯化 PCBs 同系物显示出更高效的转移。

2.3 PFOS 毒性作用

有学者利用 PFOS 暴露黑点青鳉胚胎进行毒性试验，表明 PFOS 具有雌激素活性，会干扰内分泌系统^[25]。PFOS 会影响青鳉胚胎内激素、能量和血脂之间的平衡，PFOS 以阶段特异性的方式通过相关途径诱导转录反应。PFOS 暴露对免疫系统功能有一定影响，Wu 等^[26]利用 PFOS 暴露黑点青鳉胚胎后发现，黑点青鳉胚胎的孵化速率加快，平均孵化时间变短，幼虫成活率明显降低。罗非鱼肝细胞培养液的毒性实验显示，肝细胞在 24h 下存活能力显著降低，并呈剂量-效应关系，PFOS 可诱导生物机体产生过氧化应激效应，升高超氧化物歧化酶、过氧化氢酶、谷胱甘肽还原酶的活性，降低谷胱甘肽过氧化物酶和谷胱甘肽 S 转移酶的活性，并通过激活 caspases 凋亡蛋白促进细胞凋亡^[27]。

3 总结与展望

虽然三大类 POPs 已陆续停止生产和使用，但仍能在环境介质中检测出来，同时近年来不同的新型污染物不断被检测出来，POPs 对海洋生物、人类健康造成持续威胁，因此加强 POPs 监测至关重要。未来应进一步研究生物体内

POPs的毒理机制,也可为POPs防治提供理论依据。POPs毒性机制是多方面的、复杂的,其影响海洋生物体内分泌系统,对神经系统、生殖系统、免疫系统等,具有毒性作用,会引发一系列健康风险。近年来越来越多的学者关注并致力于POPs的毒性研究,但POPs对生物体毒性作用机制还处于研究阶段,某些毒理机制仍无法解释清楚。论文通过总结前人的研究和调查,可为后续的实验提供基础条件,进一步研究生物体POPs毒性机制,为保护环境、保护动物以及人类安全问题提供理论基础。

参考文献

- [1] 穆希岩,黄瑛,李学锋,等.中国水体中持久性有机污染物的分布及其对鱼类的风险综述[J].农药学学报,2016,18(1):12-27.
- [2] Tanabe S, Iwata H, Tatsukawa R. Global contamination by persistent organochlorines and their ecotoxicological impact on marine mammals[J]. Science of the Total Environment,1994,154(154):163-77.
- [3] Tanabe, S. Contamination and toxic effects of persistent endocrine disrupters in marine mammals and birds. Mar[J]. Pollut. Bull, 2002(45):69-77.
- [4] Debier, C., Ylitalo, G.M., et al. PCBs and DDT in the serum of juvenile California sea lions: associations with vitamins A and E and thyroid hormones. Environ[J]. Pollut,2013(134):323-332.
- [5] Desforges, J.-P.W., Sonne, C., et al. Immunotoxic effects of environmental pollutants in marine mammals[J]. Environ. Int,2016(86):126-139.
- [6] Sun R X, Luo X J, Tan X X, et al. An eight year (2005-2013) temporal trend of halogenated organic pollutants in fish from the Pearl River Estuary, South China[J]. Marine Pollution Bulletin,2015,93(1-2):61-67.
- [7] 刘敏霞,杨玉义,李庆孝,等.中国近海海洋环境多氯联苯(PCBs)污染现状及影响因素[J].环境科学,2013,34(8):3309-3315.
- [8] 何闪闪,何闪英,王晓宇.浙江沿海海洋水产动物的多氯联苯检测分析[J].水生生态学杂志,2010,3(4):99-104.
- [9] 白远慧,许思思,陈飞勇,等.中国近海全氟化合物分布现状研究进展[J/OL].海洋渔业,2024-06-20.
- [10] Mengmeng G, Guanchao Z, Jixing P, et al. Distribution of perfluorinated alkyl substances in marine shellfish along the Chinese Bohai Sea coast[J]. Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes,2019,54(4):1-10.
- [11] Lyche, Jan L., et al. Parental exposure to natural mixtures of POPs reduced embryo production and altered gene transcription in zebrafish embryos[J]. Aquatic toxicology, 2013(126):424-434.
- [12] 李萍.海水有机污染物对海洋生物种群变化的影响研究[J].环境科学与管理,2023,48(12):157-161.
- [13] Edmunds J S, Mccarthy R A, Ramsdell J S. Permanent and functional male-to-female sex reversal in d-rR strain medaka (*Oryzias latipes*) following egg microinjection of o,p'-DDT.[J]. Environmental Health Perspectives,2000,108(3):219-224.
- [14] Takeuchi S. Screening for estrogen and androgen receptor activities in 200 pesticides by in vitro reporter gene assays using Chinese hamster ovary cells[J]. Environmental Health Perspectives,2004,112(5):524-531.
- [15] Ben R K, Tébourbi O, Krichah R, et al. Reproductive toxicity of DDT in adult male rats[J]. Human & Experimental Toxicology,2001,20(8):393-397.
- [16] Armenti A E, Zama A M, Passantino L, et al. Developmental Methoxychlor Exposure Affects Multiple Reproductive Parameters and Ovarian: Folliculogenesis and Gene Expression in Adult Rats[J]. Toxicology & Applied Pharmacology,2008,233(2):286.
- [17] Ozen S, Darcan S, Bayindir P, et al. Effects of pesticides used in agriculture on the development of precocious puberty.[J]. Environmental Monitoring & Assessment,2012,184(7):4223-4232.
- [18] 苏海磊,冯承莲,常红,等.DDTs对水生哺乳动物的组织残留基准初步研究[J].生态毒理学报,2015,10(1):110-118.
- [19] Rigaud, Cyril. Applicability of the TCDD-TEQ approach to predict sublethal embryotoxicity in *Fundulus heteroclitus*[J]. Aquatic toxicology,2014(149):133-144.
- [20] 刘寒,聂芳红,林红英,等.类二噁英多氯联苯生殖毒性的研究进展[J].生态毒理学报,2011,6(4):337-344.
- [21] Ishihara K, Ohsako S, Tasaka K, et al. When does the sex ratio of offspring of the paternal 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) exposure decrease: in the spermatozoa stage or at fertilization?[J]. Reproductive Toxicology,2010,29(1):68-73.
- [22] Vasseur P, Cossu-Leguille C. Linking molecular interactions to consequent effects of persistent organic pollutants (POPs) upon populations[J]. Chemosphere, 2006,62(7):1033-1042.
- [23] Lyche J L, Oskam I C, Skaare J U, et al. Effects of gestational and lactational exposure to low doses of PCBs 126 and 153 on anterior pituitary and gonadal hormones and on puberty in female goats[J]. Reproductive Toxicology,2004,19(1):87-95.
- [24] Zhang, X., Zhan, F., Yu, R.Q. Bioaccumulation of legacy organic contaminants in pregnant Indo-Pacific humpback dolphins (*Sousa chinensis*): Unique features on the transplacental transfer[J]. Science of The Total Environment,2021(785):147287.
- [25] Fang C, Wu X, Huang Q, et al. PFOS elicits transcriptional responses of the ER, AHR and PPAR pathways in *Oryzias melastigma* in a stage-specific manner[J]. Aquatic Toxicology,2012,106-107(1):9-19.
- [26] Wu X, Huang Q, Chao F, et al. PFOS induced precocious hatching of *Oryzias melastigma*—From molecular level to individual level[J]. Chemosphere, 2012,87(7):703-708.
- [27] Liu, C., Yu, rt al. Induction of oxidative stress and apoptosis by PFOS and PFOA in primary cultured hepatocytes of freshwater tilapia (*Oreochromis niloticus*)[J]. Aquatic toxicology,2007,82(2):135-143.