

溢油在海洋生态系统中的风化、生态学效应及环境风险评价

张 晖^{1,2}, 母清林³, 韩锡锡⁴, 王 悠^{1,2}

(1. 中国海洋大学 海洋生命学院, 山东 青岛 266003; 2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室, 山东 青岛 266237; 3. 浙江省舟山海洋生态环境监测站, 浙江 舟山 316000; 4. 国家海洋局 北海环境监测中心, 山东 青岛 266003)

摘要: 海洋石油污染是全球性的海洋环境问题之一, 对海洋生态系统影响极大。本文综述了溢油入海后降解、转化及其随食物链的传递过程, 分析其对海洋三大生物类群的毒性效应及可能的作用机制, 探讨评价溢油环境风险的方法, 并对今后的研究进行展望, 为深入研究溢油的生态学效应、科学评价溢油的环境生态风险提供参考。

关键词: 海洋溢油; 风化过程; 生态学效应; 环境风险评估

中图分类号: X55 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-3096(2023)1-0099-09

DOI: 10.11759/hyxx20201102001

溢油是近海石油污染的主要原因之一。溢油中的有害物质不仅能够沿海洋食物链逐级传递、富集, 还能通过洋流以及迁徙动物迁移到其他生态系统中, 导致近海生态系统结构失衡、生态功能退化、生态服务价值下降^[1], 最终影响人类健康。以国内外几次大的溢油事件为例: 2010 年英国石油公司 (BP p.l.c.) 在墨西哥湾原油泄漏导致超过 20 万公顷的墨西哥湾渔场被迫关闭, 大量海洋生物受到影响; 2011 年美国康菲石油公司在中国渤海接连发生两起溢油事故, 造成 840 km² 的海水被污染, 对渤海溢油区附近及周边区域生态系统造成了毁灭性损害; 2018 年初发生在长江口的巴拿马籍油轮“桑吉”号原油泄漏对东海海域的生态环境造成极大的负担; 2020 年日本货轮“若潮”在毛里求斯触礁, 上千吨燃油倾泻, 危及众多海洋生物, 造成严重生态灾难。海洋石油污染俨然已成为近海生态系统最大的污染源之一^[2]。

1 溢油在海洋环境中的风化过程

“风化”是一个地质学术语, 原意是指在大气条件下, 使岩石发生破坏和改变的各种物理、化学和生物作用。而溢油在潮汐、海浪、洋流等海洋环境因子的催化下也可以发生复杂的风化过程, 导致其数量、分布及化学性质等发生一系列变化, 最终以不同形式存在或者消失降解于海洋中。

溢油初始以油膜扩展为主, 并在海面水平和垂

直方向迅速扩散致使溢油泄漏区域增加。油膜不仅阻碍阳光射入、阻隔海水与大气之间的气体交换、导致水温和水体溶氧下降、造成海洋生物缺氧死亡, 而且严重破坏海洋自然景观、降低近海服务功能^[3]。油膜扩散的同时伴随着化学风化过程, 包括蒸发、溶解、乳化以及吸附沉降等。石油不同组分在风化过程的归宿各有不同: 碳原子含量较低的易挥发烃类主要通过蒸发以气态的形式回归大气, 残留在海洋中的数量极少^[4]; 可溶性组分如质量分数较小的极性物质和一些液态芳烃等, 在风浪与海流的影响下溶于海水, 被称石油水溶性组分 (water-accommodated fraction, WAF), 是对海洋生物产生直接危害的形式^[5], 其中萘、菲、蒽、荧蒽、芘等多环芳烃类化合物的毒性较强^[6], 被认为是石油组分中对海洋生物危害最大的成分之一^[7]。乳化作用是另一项重要的风化过程, 该过程能够驱动油滴凝集变成黏稠状的油块并

收稿日期: 2020-11-02; 修回日期: 2021-03-18

基金项目: 中央高校基本科研业务经费重大项目培育项目(201822005); 浙江省环保科研课题经费(2019A002); 国家自然科学基金-山东省联合基金重点项目(U1606404)

[Foundation: The Cultivation Project of Major Projects of Fundamental Scientific Research Funds for Central Universities, No. 201822005; Zhejiang Environmental Protection Research Project Funds, No. 2019A002; National Natural Science Foundation of China-Shandong Province Joint Fund Key Project, No. U1606404]

作者简介: 张晖(1994—), 女, 汉族, 山东济南人, 硕士研究生, 主要研究方向海洋生态学, E-mail: wzshang123@163.com; 王悠(1972—), 通信作者, 山东烟台人, 研究方向为环境生态学, E-mail: wangyou@ouc.edu.cn

包裹海洋生物的分泌物或残骸及悬浮物质而形成难降解的焦油球沉降^[8],影响底栖环境。此外,光氧化作用也是溢油风化的重要影响因素,不仅可以影响油品颜色、黏度、表面张力等物理性质,还可通过氧化作用改变溢油毒性^[9]。

进入到海洋环境中的溢油还可发生一系列复杂的富集、转化、降解等生物过程。

1)生物富集。石油烃生物富集可通过摄食、皮肤吸附等方式进行,该过程存在明显的种间、种内差异。如贝类对石油烃的富集系数超鱼类、甲壳类百倍之多^[10],这与海洋软体类有限的石油烃代谢能力相关。而生态位不同的贝类其富集能力也有区别,这种差异可能与其在底质中的生存环境及摄食方式密切相关^[11]。再者,同种生物的不同组织对石油烃富集也有差异,脂质含量高的组织生物富集系数相对较高。另外,石油烃的成分以及溢油时节也影响生物富集,质量分数高的芳香烃类化合物更容易被富集,夏季因水温高会加速石油烃溶解而增加其富集量。

2)生物转化与降解。进入生物体的石油烃能在不同功能生物酶的作用下转化成小分子或可溶性物质,其中细胞色素 P450 系统是参与该过程的重要功能酶。以多环芳烃(PAHs)为例:其在细胞色素 P450(CYP)系统介导下产生的环氧化是生物转化的第一步,羟基化产生活性代谢物(PAH-二醇)并通过亲核攻击形成 DNA 加合物^[12]。PAHs 也可以在过氧化物酶和某些 CYP450 酶催化下进行单电子氧化,产生有毒自由基并进一步氧化为醌^[13];或者氧化芳烃中间体在 CYP450 单加氧酶作用下与分子氧结合,再通过环氧水解酶进一步代谢形成反式二氢二醇,或进行非酶重排形成苯酚,产生不同的 I 相产物参与降解^[14]。II 相代谢物随后与硫酸盐、甲基、葡萄糖、木糖或葡萄糖醛酸基等结合,该过程由转移酶介导^[15],关键的酶包括葡萄糖醛酸糖基转移酶(UDPGTs)、磺基转移酶(STs)以及谷胱甘肽 S-转移酶(GST)等。Szczybelski^[16]等发现几种北极和温带底栖无脊椎动物在对芘的转化过程中 UDPGTs 比 STs 的活性高,更倾向于将羟基化后的芘转化为芘-1-葡萄糖醛酸盐、芘-1-葡萄糖苷。另外,烷烃也可以在相关酶的作用下转化^[17],如可溶性甲烷单加氧酶(sMMO)以及颗粒状 MMO 的含铜膜结合酶(pMMO)氧化气态短链烷烃,非亚铁血红素烷烃羟化酶和 CYP450 烷烃羟化酶氧化中长链烷烃,黄素结合单加

氧酶和长链烷烃单加氧酶参与长链烷烃降解等。这些代谢产物被释放到环境中,进一步由其他微生物降解,达到最终消除石油烃的目的。

微生物是溢油降解的主要途径,它可将一部分石油烃分解为 H_2O 和 CO_2 归还到无机环境中,从根本上消除油污影响。自 100 年前第一株石油烃降解菌被发现以来,至今已发现包括细菌、蓝细菌、藻类和真菌在内的 200 多个菌属、近 500 多种菌种和菌株^[18],主要分为好氧和厌氧两大类:好氧降解菌利用一些加氧酶类启动石油降解,过程中还伴随着生物体内的能量代谢,这主要由好氧的化能异养降解菌完成^[19]。厌氧微生物大多数是细菌,主要包括硝酸盐还原菌和硫酸盐还原菌,目前其降解机制尚不明确,现今接受度较高的是微生物通过延胡索酸形成琥珀酸衍生物活化石油烃、进而激活大分子烃类进行转化降解^[20]。

2 溢油对海洋三大生态类群的毒性效应

2.1 溢油对浮游生物的毒性效应

溢油最初以油膜以及溶解分散的形式存在于表层海水,浮游生物首先受到影响。作为海洋生态系统初级生产力的基础,浮游植物群落结构、种群动态及关键生理过程均可受溢油的显著影响,且两者的相互作用是一个长期复杂的过程。短期溢油污染对浮游植物生长影响明显,并表现出“双相剂量效应”^[21],即低促高抑。这种现象可能与石油烃中 PAHs 种类和含量有关。PAHs 种类和含量少不足以对微藻造成伤害^[22],反而为微藻的生长提供了碳源促进微藻生长,产生“兴奋效应”(Hormesis);当 PAHs 浓度超过微藻的耐受阈值时则抑制其生长,同时对光合作用以及大分子物质合成等关键生理过程产生显著影响^[23-24]。再者,不同浮游植物类群对石油烃的敏感性、耐受性存在差异。Pedro 等^[25]研究发现,PAHs 对浮游植物的致死水平与其细胞大小密切相关,小型细胞较高的表面积与体积之比会增加污染物的摄入,因此对 PAHs 更为敏感,这种敏感性差异能够导致在溢油初期微藻种群的演替和丰度变化。但是长期暴露于石油烃污染的浮游植物群落表现出较强的自我修复能力,种群动态与群落结构变化并不明显。蓬莱 19-3 油田溢油事故后莱州湾和辽东湾浮游植物群落调查(2012—2014 年)结果显

示,溢油未明显改变浮游植物的自然习性,虽然群落中微藻种类数目上下浮动,但生物多样性变化不大,优势种与关键种未出现较大变化,群落结构稳定^[26-27]。这可能与水中碳氢化合物在长期环境条件下浓度变化有关。本课题组的最新研究结果表明(未发表),在室温条件下放置 24 h 后海水中石油水溶液(WAF)的浓度可下降至大约初始浓度的 50%,之后在较低浓度下保持稳定不变。这可能是溢油海域浮游植物群落保持稳定的主要原因。

浮游动物是影响海洋生态系统物质循环与能量流动的关键环节。浮游动物运动能力较弱,且体表多生毛、刺等结构,易被石油及其他化工产品附着和污染。有关溢油海域对浮游动物的影响研究表明,在现场条件下短时间的溢油污染并不能造成当地浮游动物生物量和群落结构显著变化^[28]。Carassou 等^[29]对比了墨西哥湾溢油事故前后浮游动物群落变化,发现事故海域的浮游动物总丰度在短时间(2 个月)内显著上升,但在之后的一段时间内又恢复至正常水平;但在实验生态条件下的研究结果却恰恰相反:浮游动物尤其是其幼虫阶段对石油污染极为敏感,主要表现为幼体生长发育缓慢甚至畸形,成体生殖效率、卵孵化率降低等^[30-32]。究其原因发现石油中的有害成分如蒎、萘等不仅能在浮游动物体内积累并沿食物网逐级放大,还能在短时间内影响浮游动物多种生理过程。如 Norregaard 等^[33]发现萘的浓度增加会降低极北哲水蚤(*Calanus hyperboreus*)的繁殖能力、摄食能力及代谢能力;Miljeteig 等^[34]发现油污染能影响浮游动物的行为和生理功能,促进飞马哲水蚤(*Calanus finmarchicus*)幼虫的趋光行为,改变其分布的深度,使食物场发生移动,影响索饵生物的生活习性,造成生态系统的联动影响,最终导致污染海域浮游动物功能群的演替变化。除此之外,不同功能群对溢油污染的响应策略及机制的差异也是导致群落演替变化的重要原因。海洋生态系统是一个有等级划分的复杂系统,在不同的生物组织层次上均存在代偿机制,因此溢油污染可能不能在短时间内从群落或种群等宏观方面对浮游动物产生可见的影响,但却能在微观的细胞或分子水平上产生渐变过程,并诱导产生适应性的应对策略或机制,这种过程将最终导致功能群的变化。系统阐释溢油胁迫对浮游动物功能群的影响及途径、分析不同功能群对溢油胁迫的响应策略及适应机制对于深入分析溢油的生

态学效应具有重要意义。

2.2 溢油对底栖生物的毒性效应

底栖动物具有分布区域性、迁移能力弱、对生活环境较为敏感等特性^[35],所以溢油污染区底栖动物通常存在分布不均匀的特点,优势种和优势种群发生变化,耐污型和清洁型底栖动物在群落中所占的比例发生改变^[35],这可能与生存位置和沉积物特征之间的相互作用有关。如在深水地平线漏油井口周围 172 km² 的区域,大型、小型底栖动物丰度和多样性严重降低^[36],而且沉积物中持久的还原条件和 PAHs 的增加降低了底栖有孔虫的多样性和密度^[37];Egres 等^[38]研究了 PAHs 对小型底栖动物线虫和大型底栖动物的潜在影响,发现在 PAHs 浓度较高的站点底栖动物组合更倾向于 r (内禀增长率)-对策者主导,大型和生命周期长的类群较少。另外,沉降于底栖环境中的石油有害成分还能对底栖生物的生殖、神经、免疫等诸多系统及生理过程产生影响。菲胁迫能够损伤海胆(*Psammechinus miliaris*)的性腺,使其生殖细胞数量减少、质量降低^[39]。Lister 等^[40]研究发现 PAHs 能够对南极海胆 *Sterechinus neumayeri* 卵和精子的 DNA 产生氧化损伤,降低卵的受精成功率,导致子代胚胎畸形率增加。由 DNA 氧化损伤诱发的基因表达变化所产生的生殖与遗传毒性是导致生殖损伤的根本原因之一^[41]。Szczybelski 等^[16]发现 PAHs 能抑制北极大型底栖动物代表物种 *Astarte borealis* 乙酰胆碱酯酶(AChE)的活性,AChE 作为神经传导中的关键酶,其表达异常会扰乱生物正常的神经活动,表明具有潜在的神经毒性。石油烃的免疫毒性主要包括免疫细胞破坏、炎症、白细胞和吞噬细胞减少以及吞噬功能受损等。如王晓艳等^[42]采用“彗星实验”(SCGE)方法检测贝类血淋巴细胞 DNA 损伤,发现在较短时间内低浓度石油烃就可以导致栉孔扇贝血淋巴细胞 DNA 损伤,且随着浓度增加,DNA 损伤程度加剧。

2.3 溢油对游泳生物的毒性效应

鱼类的早期生命期(ELS)对溢油胁迫非常敏感,部分原因是体表透明、运动能力有限、缺乏完备的排毒机制。受到石油胁迫的鱼类经常出现胚胎毒性、形态发育毒性以及心脏毒性。心脏毒性主要体现在心脏形态异常(心包、卵黄囊水肿)、功能缺陷两方面。Incardona 等^[43]发现原油对斑马鱼的心脏毒性表现为浓度依赖性心包水肿,导致心房返流、心室收缩力降

低以及不良心脏循环,而心脏功能异常被认为是引发形态异常的主要原因^[44]。再者,鱼类暴露于油污染沉积物中还会造成内脏机能衰退,脏器出现组织病理学变化。Wolf 等^[45]发现长期暴露于油中会导致鱼类肝脏充血以及大泡和微泡肝细胞空泡增多。游泳生物的神系统、免疫系统同样受到溢油污染的危害。神经系统损伤除外在表现出运动失衡、无序游动^[46]、学习能力下降、对惊吓刺激反应减弱^[47]等症状外,还体现在神经缺陷内部结构变化。如 Irie 等^[48]发现重油(HO)胁迫使硬骨鱼 *T.modestus* 三叉神经(V1)异常伸展,支配躯干后外侧线神经(PLLN)形态异常。鱼类的免疫系统对溢油的胁迫响应存在明显的种间差异:Ali 等^[49]在墨西哥石油泄露后收集了三种墨西哥湾鱼的外周血和组织,发现鳄嘴鱼(*Alligator gar*)的白细胞数目无明显变化,而墨西哥湾金枪鱼(*Grandulus grandis*)和海鳗(*Cynoscion nebulosus*)的淋巴细胞计数明显减少,脾脏黑素巨噬细胞中心(MMC)数量显著增加,处于免疫低下的状态。另外,实验室石油毒性模拟研究表明,性腺是石油烃作用的靶器官,石油烃不仅能直接作用于性腺而产生生殖毒性,还具有明显的生殖毒性传代效应,对其后代繁衍产生显著影响^[50-52]。

3 溢油对海洋生物的毒性作用途径与解毒调控机制

抗氧化系统损伤被认为是石油烃诱导的生物毒性效应的主要原因之一。以 PAHs 为例,PAHs 进入生物体内后经过细胞色素 P450 酶系(CYP450s)代谢转化为更具极性的 I 相代谢中间产物,并与分子氧结合产生大量活性氧(ROS);过量的 ROS 可改变细胞内氧化还原状态,一方面使得抗氧化系统活性发生变化,另一方面可改变细胞内与 ROS 耦联的代谢途径及免疫相关基因表达变化、诱导胁迫-响应转录因子的表达、调控下游基因从而进一步影响细胞内氧化还原状态^[53]。ROS 还可直接作用于生物大分子导致膜脂过氧化加剧、遗传物质氧化损伤、酶活性降低甚至失活等,最终加速机体衰老和死亡;过量 ROS 还可通过诱导 Caspase-3 表达增加使细胞凋亡。ROS 介导的 Ca^{2+} 胞质稳态变化也是导致石油烃毒性效应的可能途径。 Ca^{2+} 稳态紊乱可能导致肌动蛋白细胞骨架的破坏,而肌动蛋白细胞骨架的损伤被认为是凋亡早期的标志^[54]。

在对 PAHs 的解毒代谢调控机制研究中发现,PAHs 进入细胞后先与核受体-芳烃受体(AhR)结合,结合了配体的 AhR 与核内芳烃受体核转位因子(ARNT)结合形成 AhR/ARNT 异二聚体,它将被识别并结合在位于 CYP1A1 等基因的 5'上游区域的外来化合物反应元件(XREs)上,从而激活 PAHs 解毒代谢相关基因的表达进而产生级联反应,主要表现为增强 CYP1A1、GST 等抗氧化基因的转录、同时调控 AhR 自身的转录。在海洋环境中,目前在贝类的解毒代谢酶基因研究方面取得一些新的突破,一些解毒代谢酶基因包括 CYP4、GST 和 P-gp 基因^[55-57]和抗氧化酶基因^[58-59]的 cDNA 序列已公布。其他受溢油污染的海洋生物解毒代谢基因的研究也取得了进展^[60]。PAHs 解毒反应是一个复杂的过程,不仅涉及 AhR-ARNT-XREs 信号通路的调控,还启动了 Keap1-Nrf2-AREs 抗氧化防御通路。I 相代谢产生的 ROS 改变细胞膜的电位差,被 Keap1 蛋白感知导致失去与 Nrf2 相互作用的活性,从而减少 Nrf2 的降解并转移到细胞核^[61]。Nrf2(nuclear factor E2-related factor 2)是一类重要的胁迫-响应转录因子,胁迫条件下能从细胞质转入细胞核与 ARE 启动子区域结合,上调一系列解毒酶和抗氧化酶的表达而影响细胞内的氧化还原状态,增强细胞存活率。Keap1-Nrf2-AREs 信号通路或直接由 ROS 激活,或间接由诸如蛋白激酶 C(PKC)、丝裂原活化蛋白激酶(MAPKs)等应激通路调控,在细胞防御中发挥重要作用。此外,AhR 可能通过 Keap1 基因和 MAPKs、PKC 信号通路调节 Nrf2-Keap1 信号通路,为 AhR-ARNT-XREs 和 Nrf2-Keap1-ARE 信号通路的共同作用提供了广阔思路。石油烃的毒性机制不仅表现在调控相关解毒代谢基因的表达水平,还会导致分子遗传损伤表现基因毒性。如王超^[62]研究结果发现参与海胆细胞分化增殖的 *SP-Runt* 基因在暴露 21 d 后出现基因突变,基因测序后显示其编码区第 986 位碱基 T 突变成碱基 C,氨基酸由缬氨酸变成丙氨酸。刚锰^[63]运用单链构象多态性分析技术(SNPS)研究石油烃对马粪海胆体内胚胎发育相关基因(*SPLOX*、*WNT8*、*HNF-6*)的损伤情况,发现 *SPLOX* 基因在编码区第 41 位上发生碱基 A-G 的变化,*WNT8* 基因在编码区 706 位上 T-C,*HNF-6* 基因在编码区 1 119 位上 G-C,且 DNA 甲基化与石油烃暴露时间成正比关系。

4 近海溢油生物监测和环境风险评价

4.1 溢油生物监测

在确定泄漏事件后,通常会进行溢油监测。传统的溢油监控通常采用物理、化学方法,虽然可以瞬时、同步检测溢油的变化,但缺少对生物体与生态系统综合效应的分析,无法提供溢油污染对海洋生态系统的损害程度以及海洋生物机体对溢油污染响应变化^[64]。在溢油污染监测分析中引入生物化学、细胞生物学、细胞遗传学和病理学等有关技术和方法,构建生物标志物(体系),通过分析和评价环境生物在胁迫初期的一些生理变化及病理学的改变来检测、预警和评价海洋溢油污染的环境损害,防止污染的进一步扩大以及环境生物疾病和死亡的发生,将会为海洋溢油防治领域提供一种有效的技术手段。作为环境污染物的评价方法,生物标志物已经在国际上得到日益广泛的研究和应用。该方法具有以下优点:首先是特异性,生物标志物能够直接以生物体内的靶细胞或靶分子为反应终点,对污染物的检测具有较强的特异性,且反应灵敏。比如采用细胞色素 P450 家族(CYP450)酶活性的变化(如 CYP450 1A1)、7-乙氧基异吩噻唑酮脱乙基酶(EROD)、谷胱甘肽硫转移酶(Glutathione S-transferase, GST)活性的变化来指示多环芳烃类化合物对环境和生物的胁迫作用。另外, DNA 断裂、DNA 加合物、溶酶体稳定性以及脂质过氧化(LPO)程度都可作为石油烃污染早期预警的生物标志物。再者,通过分子、细胞等直接检测手段,节省了繁杂的化学分析和模型计算,快速、灵敏、高预警性是其另一显著特点。污染物与生物体之间所有的相互作用都始于分子水平,分子生物标志物的产生是对污染物暴露的早期反应,因此可成为污染物暴露和环境损害发生早期预警的指示物。但迄今为止,生物标志物评价技术大都采用单一的分子生物标志物技术,尚未形成对溢油污染评价的生物标志物体系。

4.2 生态环境风险评估

环境风险(environmental risk)是指“由自然活动或某种自然原因所导致的不利后果或不利事件,以概率和后果为表现方式,具有鲜明的不确定性”。不确定性问题在溢油风险评估中非常重要,因为预测溢油的轨迹、命运和影响取决于包括溢油位置在内的大量概率变量。基于空间数据收集以及溢油模拟

的研究,概率风险评估第一批模型已在 20 世纪初建立,至今已开发多种模型,是一种较为有效的评估方法^[65]。Guo^[66]建立了概率溢油风险评估的统计模型,模拟了在不同环境条件下的大量溢油轨迹,获得综合指数表征风险度的空间分布,该模型已成功应用于比较和选择邻近海洋保护区的适当油港建设地点。另外,区别于立足探索溢油的轨迹和危害区域的溢油模型,研究者尝试根据生物指标建立模型,对石油烃进行生态风险评估(ecological risk assessment, ERA)。ERA 可分为三种级别类型:物种、群落、系统。物种级别的 ERA 通常是揭示化学物质对物种的毒性机制,促进对敏感物种的保护。相比之下,群落级别 ERA 能够有效利用物种层面的毒性数据,评估化学物质对群落的不同影响^[67]。物种敏感度分布(SSD)是应用较为广泛的群落级别的剂量效应 ERA 模型,可用以进行多种污染物的联合生态风险评估^[68]。He 等^[67]基于 SSD 和热力学理论并引入了不同营养水平(TLs)的群落的火用能和生物量指标建立生态系统级别的 ERA,评估包括 PAHs 在内的 10 种典型污染物的群落和系统级生态风险,标志着生态系统级 ERA 进一步发展。Nevalainen 等^[69]还建立了基于北极生态系统食物网络的生态系统风险评价模型,并使用贝叶斯网络将定性描述转变为定量风险评估,对该区域溢油风险评估夯实技术储备,为溢油风险管理服务。随着各类模型的不断研发,有效获取信息成为模型成功运转的关键因素,仍需大量基于不同生物类群的胁迫-响应毒性数据,石油烃生态毒理学的研究依旧任重道远。

5 展望

海洋是地球上各种污染物的最终归宿。海洋环境中存在的多种污染物使得各污染因子之间的相互作用成为研究的重点。比如,溢油与分散剂的联合作用、溢油与微塑料的联合作用等,均受到一定的关注。但更进一步的关于多因子联合作用的效应、机制与途径的研究还知之甚少,这也是该领域未来的关注热点之一。再者,石油烃对海洋生物的毒性作为量化因子监测评估其对生态环境的危害仍不够精确与系统。目前的研究大多停留在基于单一反应终点的毒性研究方面,研究比较零散且不成体系,不能精准查实石油烃毒性作用的机制与途径。生态毒理基因组学(ecotoxicogenomics)是污染条件下精准研究免疫-应答响应途径的最佳手段,已广泛应用于环境毒理学领域,

尤其适用于分子毒理机制的挖掘,但多集中于陆地的高等生物,在水生生物中的研究较少,尤其对于,如浮游生物、底栖生物等这样基因组背景不清楚的海洋低营养级生物而言该方法具有一定的局限性,但该方法也为进一步阐明溢油污染的作用机制与途径提供了新的研究思路与手段,可为全面深入分析溢油污染的分子毒性机制提供依据。

参考文献:

- [1] JOYDAS T V, QURBAN M A, AL-SUWAILEM A, et al. Macrobenthic community structure in the northern Saudi waters of the Gulf, 14 years after the 1991 oil spill[J]. Marine Pollution Bulletin, 2012, 64(2): 325-335.
- [2] CHEN J H, DI Z J, SHI J, et al. Marine oil spill pollution causes and governance: A case study of Sanchi tanker collision and explosion[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 273: 122978.
- [3] RODRIGUES R V, MIRANDA-FILHO K C, GUSM AO E P, et al. Deleterious effects of water-soluble fraction of petroleum, diesel and gasoline on marine pejerrey *Odontesthes argentinensis* larvae[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(9): 2054-2059.
- [4] GOVERNMENT. RSC Expert Panel: The behaviour and environmental impacts of crude oil released into aqueous environments[R]. Canada, The Royal Society of Canada, 2015.
- [5] 田立杰, 张瑞安. 海洋油污染对海洋生态环境的影响[J]. 海洋湖沼通报, 1999, 23(2): 15-19.
TIAN Lijie, ZHANG Ruian. The impact of marine oil pollution on the marine ecological environment[J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 1999, 23(2): 15-19.
- [6] PEREZ P, FEMANDEZ E, BEIRAS R. Fuel toxicity on *Isochrysis galbana* and a coastal phytoplankton assemblage: growth rate vs. variable fluorescence[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2010, 73(3): 254-261.
- [7] NEFF J M, STUBBLEFIELD W A. Chemical and toxicological evaluation of water quality following the Exxon Valdez oil spill[C]//WELLS P G, BUTLER J N, HUGHES J S. Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaskan Waters. Philadelphia, USA: American Society for Testing and Materials, 1995: 141-177.
- [8] 于占国. 日本海洋溢油迁移与转化研究概况——II. 海洋溢油的乳化[J]. 海洋环境科学, 1988(3): 61-66.
YU Zhanguo. Survey of research on migration and conversion of marine oil spill in Japan—II. emulsification of marine oil spill[J]. Marine Environmental Science, 1988(3): 61-66.
- [9] 赵云英, 杨庆霄. 溢油在海洋环境中的风化过程[J]. 海洋环境科学, 1997(1): 49-56.
- [10] ZHAO Yunying, YANG Qingxiao. Weathering process of oil spill in marine environment[J]. Marine Environmental Science, 1997(1): 49-56.
- [10] 孙珊, 刘霞, 谷伟丽, 等. 口虾蛄对石油烃的生物富集动力学及安全限量[J]. 海洋环境科学, 2014, 33(3): 356-359, 365.
- [11] SUN Shan, LIU Xia, GU Weili, et al. Kinetic on the bioconcentration and safety level of petroleum hydrocarbons in *Oratosquilla oratoria*[J]. Marine Environmental Science, 2014, 33(3): 356-359, 365.
- [11] 李永仁, 张超, 梁健, 等. 毛蚶对石油烃的生物富集与释放规律研究[J]. 水产科学, 2018, 37(2): 259-262.
- [12] LI Yongren, ZHANG Chao, LIANG Jian, et al. Accumulation and elimination of petroleum hydrocarbon by clam *Scapharca subrenata* Lischke[J]. Fisheries Science, 2018, 37(2): 259-262.
- [12] PIRSAHEB M, IRANDOST M, ASADI F, et al. Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fish: a review and meta-analysis[J]. Toxin Reviews, 2020, 39(3): 205-213.
- [13] IBOR O R, ADEOGUN A O, REGOLI F, et al. Xenobiotic biotransformation, oxidative stress and obesogenic molecular biomarker responses in *Tilapia guineensis* from Eleyele Lake, Nigeria[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 169: 255-265.
- [14] 雷安平, 胡章立, 黄玉山, 等. 藻类对多环芳香烃(PAHs)的富集和代谢(英文)[J]. 武汉植物学研究, 2005(3): 291-298.
- [14] LEI Anping, HU Zhangli, HUANG Yushan, et al. Bioconcentration and metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by algae[J]. Wuhan Botany Research, 2005(3): 291-298.
- [15] ARANDA E. Promising approaches towards biotransformation of polycyclic aromatic hydrocarbons with *Ascomycota* fungi[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2016, 38: 1-8.
- [16] SZCZYBELSKI A S, HEUVEL-GREVE M J V D, KOELMANS A A, et al. Biomarker responses and biotransformation capacity in Arctic and temperate benthic species exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Science of the Total Environment, 2019, 662: 631-638.
- [17] 李红, 李小康, 鱼涛, 等. 嗜盐微生物降解石油烃污染物研究进展[J]. 现代化工, 2019, 39(4): 49-52, 54.
- [17] LI Hong, LI Xiaokang, YU Tao, et al. Research progress on degradation of petroleum hydrocarbon pollutants by halophilic microorganisms[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(4): 49-52, 54.
- [18] PRINCE R C. Bioremediation of marine oil spills[J]. Introduction to Petroleum Biotechnology, 2010, 15(5): 2617-2630.

- [19] 张一梦, 郑泽旭, 段继周. 海洋中石油烃类降解与微生物腐蚀关系研究[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 211-219.
ZHANG Yimeng, ZHENG Zexu, DUAN Jizhou. Relationship between hydrocarbon degradation and biocorrosion in marine environment[J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 211-219.
- [20] NZILA A. Biodegradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons under anaerobic conditions: Overview of studies, proposed pathways and future perspectives[J]. Environmental Pollution, 2018, 239: 788-802.
- [21] 姚敬元. 溢油对微藻脂肪酸稳定同位素组成的影响[D]. 大连: 大连海事大学, 2017.
YAO Jingyuan. Effect of oil spill on stable isotopic composition of fatty acids in microalgae[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2017.
- [22] 高祥, 石晓勇, 韩秀荣, 等. 石油烃类污染物对中肋骨条藻和微型原甲藻的毒性效应研究[J]. 海洋环境科学, 2017, 36(6): 918-923.
GAO Xiang, SHI Xiaoyong, HAN Xiurong, et al. Toxicity of petroleum hydrocarbon pollutants on *Skeletonema Costatum* and *Prorocentrum Minimum*[J]. Marine Environmental Science, 2017, 36(6): 918-923.
- [23] 陈中伟. 不同水温、光照条件下东海轻质原油对浮游植物生长及叶绿素的影响[D]. 上海: 上海海洋大学, 2015.
CHEN Zhongwei. Effect of east China Sea light crude oil on phytoplankton growth and chlorophyll under different water temperature and light conditions[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2015.
- [24] LI N, LIU Y, LIU Y X, et al. Effect of oil spill on compound-specific stable carbon isotope composition of amino acid in *Nitzschia closterium* and *Heterosigma akashiwo*[J]. Science of the Total Environment, 2019, 653: 1095-1104.
- [25] PEDRO E, SUSANA A, JORDI D. Cell size dependent toxicity thresholds of polycyclic aromatic hydrocarbons to natural and cultured phytoplankton populations[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(1): 299-307.
- [26] 程玲, 王月霞, 马元庆, 等. 蓬莱 19-3 溢油后莱州湾浮游植物群落结构[J]. 渔业科学进展, 2016, 37(4): 67-73.
CHENG Ling, WANG Yuexia, MA Yuanqing, et al. The Structure of the phytoplankton community in the Laizhou bay after the oil spills in penglai 19-3 Oilfield[J]. Progress in Fishery Sciences, 2016, 37(4): 67-73.
- [27] 宋广军, 李爱, 吴金浩, 等. 19-3 油田溢油对辽东湾浮游植物群落的影响[J]. 渔业科学进展, 2016, 37(4): 60-66.
SONG Guangjun, LI Ai, WU Jinhao, et al. Influence of 19-3 oil spill accident on phytoplankton community in Liaodong Bay[J]. Progress in Fishery Sciences, 2016, 37(4): 60-66.
- [28] VARELA M, BODE A, LORENZO J, et al. The effect of the "Prestige" oil spill on the plankton of the N-NW Spanish coast[J]. Marine Pollution Bulletin, 2006, 53(5): 272-286.
- [29] CARASSOU L, HEMANDEZ F J, GRAHAM W M. Change and recovery of coastal mesozooplankton community structure during the Deepwater Horizon oil spill[J]. Environmental Research Letters, 2014, 9(12): 124003.
- [30] HENRIK H B, IURGI S, ANDERS J O, et al. Reproduction dynamics in copepods following exposure to chemically and mechanically dispersed crude oil[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(6): 3822-3829.
- [31] HAN J, WON E J, KANG H M, et al. Marine copepod cytochrome P450 genes and their applications for molecular ecotoxicological studies in response to oil pollution[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 124(2): 953-961.
- [32] RICO-MARTINEZ R, SNELL T W, SHEARER T L. Synergistic toxicity of Macondo crude oil and dispersant Corexit 9500A[®] to the *Brachionus plicatilis* species complex (Rotifera)[J]. Environmental Pollution, 2013, 173: 5-10.
- [33] NORREGAARD R D, GUSTAVSON K, MOLLER E F, et al. Ecotoxicological investigation of the effect of accumulation of PAH and possible impact of dispersant in resting high arctic copepod *Calanus hyperboreus*[J]. Aquatic Toxicology, 2015, 167: 1-11.
- [34] MILJETEIG C, OLSEN A J, NORDTUG T, et al. Sub lethal exposure to crude oil enhances positive phototaxis in the calanoid copepod *Calanus finmarchicus*[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(24): 14426-14433.
- [35] 徐志豪, 吴健, 王敏, 等. 溢油事故对河口滩涂大型底栖动物群落的影响[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(4): 207-213.
XU Zhihao, WU Jian, WANG Min, et al. Stress of oil spill on community structure of benthic macroinvertebrate in the estuarine tidal marshes[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(4): 207-213.
- [36] MONTAGNA P M, BAGULEY J G, COOKSEY C, et al. Deep-sea benthic footprint of the deepwater horizon blowout[J]. PLoS ONE, 2017, 8(8): e70540.
- [37] SCHWING P T, O'MALLEY B G, ROMERO R C, et al. Characterizing the variability of benthic foraminifera in the northeastern Gulf of Mexico following the deepwater horizon event (2010-2012)[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(3): 2754-2769.
- [38] EGRES A G, HATJE V, MIRANDA D A, et al. Func-

- tional response of tropical estuarine benthic assemblages to perturbation by polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Ecological Indicators*, 2019, 96: 229-240.
- [39] SCHAFER S, KOHLER A. Gonadal lesions of female sea urchin (*Psammechinus miliaris*) after exposure to the polycyclic aromatic hydrocarbon phenanthrene[J]. *Marine Environmental Research*, 2009, 68(3): 128-136.
- [40] LISTER K N, LAMARE M D, BURRITT D J. Pollutant resilience in embryos of the Antarctic sea urchin *Sterechinus neumayeri* reflects maternal antioxidant status[J]. *Aquatic Toxicology*, 2015, 161(4): 61-72.
- [41] 吕昕璐, 高亚丽, 熊德琪, 等. 应用 SCGE 技术检测石油烃对马粪海胆性腺细胞的 DNA 损伤效应[J]. *海洋环境科学*, 2014, 33(1): 14-18.
- LV Xinlu, GAO Yali, XIONG Deqi, et al. Detection of DNA damages in gonadal cells of *Hemicentrotus Pulcherrimus* induced by petroleum hydrocarbons with single cell gel electrophoresis assay[J]. *Marine Environmental Science*, 2014, 33(1): 14-18.
- [42] 王晓艳, 蒋凤华, 冯丽娟, 等. 石油烃对栉孔扇贝血淋巴细胞 DNA 损伤的初步研究[J]. *生态毒理学报*, 2012, 7(3): 305-311.
- WANG Xiaoyan, JIANG Fenghua, FENG Lijuan, et al. Effect of petroleum hydrocarbons on DNA damage of hemolymph cells in scallop *Chlamys farreri*: A preliminary research[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2012, 7(3): 305-311.
- [43] INCARDONA J P, SWARTS T L, EDMUNDS R C, et al. Exxon valdez to deepwater horizon: comparable toxicity of both crude oils to fish early life stages[J]. *Aquatic Toxicology*, 2013, 142/143: 303-316.
- [44] PASPARAKIS C, ESBAUGH A J, BURGGREN W, et al. Physiological impacts of deepwater horizon oil on fish[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, 2019, 224: 108558.
- [45] WOLF J C, BAUMGARTNER W A, BLAZER V S, et al. Nonlesions, misdiagnoses, missed diagnoses, and other interpretive challenges in fish histopathology studies: a guide for investigators, authors, reviewers, and readers[J]. *Toxicologic Pathology*, 2015, 43(3): 297-325.
- [46] 郑秀瑾, 李懿儒, 包木太, 等. 几种石油烃对斑马鱼的急性毒性效应研究[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2014, 44(6): 67-71.
- ZHENG Xiuji, LI Yiru, BAO Mutai, et al. Acute toxic effect of some petroleum hydrocarbons on *brachydanio rerio*[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2014, 44(6): 67-71.
- [47] GEIER M C, JAMES M D, TRUONG L, et al. Systematic developmental neurotoxicity assessment of a representative PAH Superfund mixture using zebrafish[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2018, 354: 115-125.
- [48] IRIE K, KAWAGUCHI M, MIZUNO K, et al. Effect of heavy oil on the development of the nervous system of floating and sinking teleost eggs[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 63(5/12): 297-302.
- [49] ALI A O, HOHN C, ALLEN P J, et al. The effects of oil exposure on peripheral blood leukocytes and splenic melano-macrophage centers of Gulf of Mexico fishes[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 79(1/2): 87-93.
- [50] 段美娜. 沉底重燃油污染对底栖生物海胆的跨代毒性效应及机制研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2018.
- DUAN Meina. Study on the transgenerational toxic effect and mechanism of heavy fuel oil pollution on bottom-dwelling sea urchin[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2018.
- [51] WEST J E, ONEILL S M, YLITALO G M, et al. An evaluation of background levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in naturally spawned embryos of Pacific herring (*Clupea pallasit*) from Puget Sound, Washington, USA[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 499(1): 114-124.
- [52] SUN L, ZUO Z, CHEN M, et al. Reproductive and transgenerational toxicities of phenanthrene on female marine medaka (*Oryzias medastigma*)[J]. *Aquatic Toxicology*, 2015, 162(1): 109-116.
- [53] MA Q. Role of Nrf2 in oxidative stress and toxicity[J]. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 2013, 53: 401-426.
- [54] CHUANG H C, JONES T, CHEN T T, et al. Cytotoxic effects of incense particles in relation to oxidative stress, the cell cycle and F-actin assembly[J]. *Toxicology Letters*, 2013, 220(3): 229-237.
- [55] CHATY S, RODIUS F, VASSEUR P. A comparative study of the expression of CYP1A and CYP4 genes in aquatic invertebrate (freshwater mussel, *Unio tumidus*) and vertebrate (rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*) [J]. *Aquatic Toxicology*, 2004, 69(1): 81-94.
- [56] DOYEN P, VASSEUR P, RODIUS F. cDNA cloning and expression pattern of pi-class glutathione s-transferase in the freshwater bivalves *Unio tumidus* and *Corbicula fluminea*[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 2005, 140(3): 300-308.
- [57] LUEDEKING A, KOEHLER A. Regulation of expression of multixenobiotic resistance (MXR) genes by environmental factors in the blue mussel *Mytilus edulis*[J]. *Aquatic Toxicology*, 2004, 69(1): 1-10.
- [58] NI D, SONG L, GAO Q, et al. The cDNA cloning and mRNA expression of cytoplasmic Cu, Zn superoxide dismutase (SOD) gene in scallop *Chlamys farreri*[J].

- Fish & Shellfish Immunology, 2007, 23(5): 1032-1042.
- [59] LI H, PARISI M G, TOUBIANA M, et al. Lysozyme gene expression and hemocyte behaviour in the Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis*, after injection of various bacteria or temperature stresses[J]. Fish & Shellfish Immunology, 2008, 25(1): 143-152.
- [60] STURVE J, HASSELBERG L, FALTH H, et al. Effect of north sea oil and alkylphenols on biomarker responses in juvenile Atlantic cod(*Gadus morhua*)[J]. Aquatic Toxicology, 2006, 78(1): 3-8.
- [61] GIULIANI M E, BENEDETTI M, NIGRO M, et al. Nrf2 and regulation of the antioxidant system in the Antarctic silverfish, *Pleuragramma antarctica*: Adaptation to environmental changes of pro-oxidant pressure[J]. Marine Environmental Research, 2017, 129: 1-13.
- [62] 王超. 石油乳液对海胆基因突变和甲基化的影响[D]. 大连: 大连海事大学, 2013.
WANG Chao. Effect of petroleum emulsion on gene mutation and methylation of sea urchin[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2013.
- [63] 刚锰. 石油烃污染对海洋模式生物海胆的分子毒理效应及机制研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2012.
GANG Meng. Research on molecular toxicological effects and mechanism of petroleum hydrocarbon pollution on marine model sea urchin[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2012.
- [64] 沙婧婧, 李耀如, 王春晖, 等. 基于生物标志物的海洋溢油污染评价方法研究[J]. 海洋通报, 2018, 37(5): 506-514.
SHA Jingjing, LI Yaoru, WANG Chunhui, et al. Study on the environmental assessment approaches of marine oil spill pollution based on biomarkers[J]. Marine Science Bulletin, 2018, 37(5): 506-514.
- [65] PAYAM A H, MOHAMMAD R. Probabilistic risk assessment of oil spill from offshore oil wells in Persian Gulf[J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 136: 291-299.
- [66] GUO W J. Development of a statistical oil spill model for risk assessment[J]. Environmental Pollution, 2017, 230: 945-953.
- [67] HE W, KONG X Z, QIN N, et al. Combining species sensitivity distribution (SSD) model and thermodynamic index (exergy) for system-level ecological risk assessment of contaminants in aquatic ecosystems[J]. Environment International, 2019, 133: 105275.
- [68] XU F L, LI Y L, WANG Y, et al. Key issues for the development and application of the species sensitivity distribution (SSD) model for ecological risk assessment[J]. Ecological Indicators, 2015, 54: 227-237.
- [69] NEVALAINEN M, HELLE I, VANHATALO J. Preparing for the unprecedented-towards quantitative oil risk assessment in the Arctic marine areas[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 114(1): 90-101.

Weathering, ecological impacts and environmental risk assessment of oil spills in marine ecosystem

ZHANG Hui^{1, 2}, MU Qing-lin³, HAN Xi-xi⁴, WANG You^{1, 2}

(1. College of Marine Life Sciences, Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 2. Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China; 3. Zhejiang Provincial Zhoushan Marine Ecological Environmental Monitoring Station, Zhoushan 316000, China; 4. North China Sea Environmental Monitoring Center, Qingdao 266003, China)

Received: Nov. 2, 2020

Key words: marine oil spills; weathering process; ecological impacts; environmental risk assessment

Abstract: Oil spill is one of the global marine environmental problems that is documented to exert serious impacts on marine ecosystem. In this paper, the degradation, bio-transformation of spilled oil after entering marine ecosystem and its transferring process along the food chain are reviewed, and its toxic effects on three marine ecological biota and the possible mechanism involved in the process are discussed. Besides, the bio-monitoring methodology and ecological risk assessments are presented. The present review would shed light on the further research of oil spill in coastal ecosystem and on the studies of marine protection and sustainability.

(本文编辑: 杨 悦)