

气候变化耦合海洋污染的生态毒理学研究进展

董芳^{1,2,3}, 朱小山^{3*}, 王江新^{1*}, 林光辉^{3,4}

1. 深圳大学生命与海洋科学学院, 深圳 518060;
2. 深圳大学光电工程学院, 光电子器件与系统(教育部/广东省)重点实验室, 深圳 518060;
3. 清华大学深圳研究生院, 深圳 518055;
4. 清华大学地球系统科学系, 地球系统数值模拟教育部重点实验室, 北京 100084

* 联系人, E-mail: zhu.xiaoshan@sz.tsinghua.edu.cn; jxwang@szu.edu.cn

2017-10-10 收稿, 2017-11-24 修回, 2017-11-27 接受, 2018-01-29 网络版发表

国家自然科学基金(41573094)、国家重点研发计划科技基础资源调查专项(2017FY100703)、深圳市学科布局项目(JCYJ20150529164918736)和国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室开放基金(201512)资助

摘要 工业化以来, 海洋污染已成为全球性环境问题; CO₂浓度持续增加下, 气候变化也给海洋环境带来了显著改变. 目前, 大量的研究集中在气候变化或者环境污染各自单独对海洋生物及生态系统的影响, 并已取得一些广泛认可的结论. 然而, 现实环境中, 生物实际处在气候变化与海洋污染的双重胁迫下, 生物与生态系统受到的影响极有可能更加复杂和严峻. 因此, 气候变化耦合海洋污染的生态毒理学研究越来越受到关注. 本文在概述气候变化与海洋污染的基础上, 总结了气候变化下海洋环境的改变, 特别是海水升温、酸化、低氧等对典型海洋污染物如重金属和持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)等的生物毒性的影响, 分析了气候变化与海洋污染的交互作用, 提出当前研究所面临的问题并展望未来的研究前景, 为准确评估全球气候变化下的海洋生态风险以及促进我国全球气候变化应对提供基础.

关键词 气候变化, 海洋污染, 耦合胁迫, 重金属, 持久性有机污染物(POPs), 生物毒性

海洋在维持地球生态系统和调节气候上起着重要作用. 海洋中的浮游植物提供了地球上大约50%的净初级生产力和50%的氧气^[1]; 海洋作为重要碳库吸收了至少1/3人为活动排放的CO₂^[2]. 海洋与人类生活密切相关, 全球超过一半的人口居住在沿海区域^[3]. 然而自工业革命以来, 由于化石燃料燃烧等人为活动的影响, 大气中的CO₂浓度从280 ppm(1 ppm=10⁻⁶ L/L, 余同)增加到了400 ppm^[4]. 气候变化给海洋环境带来了不可忽略的改变^[5]. 如全球表层海水pH降低了大约0.1^[6]; 海洋上层(0~700 m)已经变暖, 全球海表到21世纪末升温大约1~3℃^[7]; 南北极海冰融化, 全球海平面上升^[4,8], 如1980~2016年, 我国沿海海平面上升速率为3.2 mm/a, 高于同期全球平均水平

(国家海洋局/2016年中国海平面公报: http://www.soa.gov.cn/zwgk/hygb/zghpmb/201703/t20170322_55304.html); 海洋低氧区的数量和面积自1960年以来不断增加, 总数已超过40个, 总面积高达24500 km²^[9]; 氟氯代烃(CFCs), CH₄和N₂O的增多使臭氧层变薄, 到达海表的UV-B(280~320 nm)辐射增强^[10]. 同时, 人类活动(如污染物排放等)引起的海洋污染日益严峻. 例如, 2011~2016年, 我国历年均有78%以上的排污口邻近海域水质等级为第四类和劣于四类(国家海洋局/2016年中国海洋环境情况公报: http://www.soa.gov.cn/zwgk/hygb/zghyhjzlgbl/hyhjzlgbl/2016_nzghyhjzkgb); 香港、广东等经济发达的沿海区域重金属污染严重, 该区域水生生物体内的Cu, Zn, Cd,

引用格式: 董芳, 朱小山, 王江新, 等. 气候变化耦合海洋污染的生态毒理学研究进展. 科学通报, 2018, 63: 521~534

Dong F, Zhu X S, Wang J X, et al. Research progress in ecotoxicology of climate change coupled with marine pollutions (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 521~534, doi: 10.1360/N972017-00824

As浓度最高可分别达1979, 239, 4.8和40 mg/kg(湿重)^[11], 均高于或属于国家海洋沉积物质量标准(GB18668-2002)中的二类标准, 其中Cu的最高浓度值约为国家海洋沉积物质量标准中三类标准的9倍. 除了我们通常关注的易受到人类活动影响的近海区域, 甚至在远离人烟的深海和远洋也检测到了持久性有机物(persistent organic pollutants, POPs)等人为污染物的存在^[12].

气候变化与海洋污染将在相当长的一段时间内同时存在, 两者间的相互作用, 及其两者耦合下对海洋生态系统的影响已受到各国政府和科学家的关注^[13]. 气候变化与人类活动造成海洋生境的改变, 不可避免会影响污染物在海水中的迁移、转化及其生物毒性, 并可能通过食物链传递影响人类自身甚至整个生态系统的健康^[14]. 当前的研究集中在气候变化或者环境污染物各自单独对海洋生物及生态系统的影响, 并已取得一些广泛认可的结论. 如海洋酸化阻碍珊瑚礁形成和浮游生物等钙质外壳形成^[15,16]; 海水升温加剧珊瑚退化速率, 改变鱼类迁徙及影响渔业资源^[17]; CO₂升高(海水酸化)、温度升高以及低氧的条件下, 底栖生物幼体变小^[18]. 而对于海洋污染而言, Cd²⁺和Pb²⁺等重金属可使藻类可溶性蛋白含量及抗氧化酶活性降低^[19]; Cu²⁺在一定浓度下会抑制藻类的生长和光合作用, 影响原生质膜的渗透性, 使K⁺从藻细胞内丧失^[20]; 草甘磷、乐果、苯酚等有机污染物在较低浓度(<EC₅₀)时刺激藻类生长, 在较高浓度时因过氧化升高却反而抑制藻类生长^[21]; 漂浮在海洋中的微塑料为各种微生物提供生存和繁殖场所, 同时富集重金属、POPs等有毒化学物质, 并通过食物链传递和洋流迁徙, 影响海洋生物的摄食及健康^[22]; 人工纳米材料(如纳米氧化钛和富勒烯等)的尺寸很小, 主要分布在海洋表层和沉积物中, 可对浮游生物和底栖生物造成物理伤害和氧化胁迫^[23]. 需要指出, 在现实环境中, 海洋生物实际暴露于气候变化与海洋污染的双重胁迫下, 海洋生物与生态系统受到的影响极有可能比它们暴露于单独条件下时更加复杂和严峻. 因此, 研究气候变化与海洋污染的耦合对海洋生态系统尤其是近海生态环境的影响, 已成为当前海洋环境科学与全球气候变化研究的热点问题. 政府间气候变化专门委员会(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)和联合国环境署(United Nations Environment Programme, UNEP)均先后发表

报告强调气候变化背景下的环境污染问题^[4,24]. 基于此, 本文结合国内外研究现状, 对气候变化-海洋污染生态毒理学研究进行综述与讨论, 在总结现有研究成果的基础上展望未来的研究前景, 为准确评估全球气候变化下的海洋生态风险提供参考依据.

1 气候变化与海洋污染概述

当前的全球气候变化主要指自工业革命以来, 在自然变化的基础上, 由于人类向大气中排入的CO₂等温室气体逐年增加而引起的全球范围内气候变暖等一系列的气候平均状态在统计学意义上的巨大改变^[25]. 海水独特的物理和化学性质(热容量巨大, 可溶解CO₂, O₂等), 以及海水在液-固-气三相之间相互转换的重要作用, 使得海洋成为全球变化中的一个重要因素^[26,27]. 气候变化引发海洋生境的改变主要体现在海水酸化、升温、溶解氧(O₂)变化、洋流变化、海表UV-B辐射变化、海冰融化和海平面上升以及由于温盐和密度改变导致的水体层结改变^[9,28,29](图1). 海洋污染主要指由于人类活动产生的废弃物进入海洋, 造成的损害海洋环境及生物、甚至危害人体健康等有害影响^[31,32]. 人为过程产生的一切废弃物, 无论是进入大气、流入江河, 还是沉淀在陆地, 除少部分自然分解掉的以外, 其他的都将通过不同渠道, 最后归入大海. 随着现代工农业的快速发展和城市人口的增多, 越来越多的重金属、无机营养盐、有机污染物等通过各种途径最终进入海洋, 使得近海污染成为全球性的环境问题^[33~35]. 无论是气候变化还是海洋污染, 都会在一定程度上改变海洋原来的状态. 气

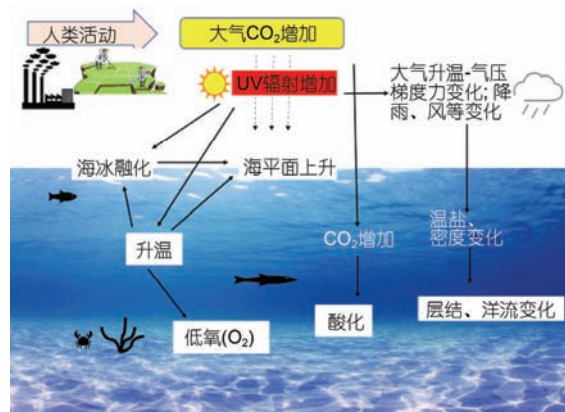


图1 (网络版彩色)气候变化对海洋环境的影响. 根据文献[30]修改
Figure 1 (Color online) Influences of climate change on marine environment. Modified from Ref. [30]

候变化与海洋污染的耦合对污染物的环境行为及其生物毒性带来怎样的影响,难以预料。

2 气候变化对海洋污染物环境行为及其生物毒性的影响

2.1 海水升温对污染物环境行为及其生物毒性的影响

IPCC最近一次的评估报告(第五次)指出,1971~2010年间海洋上层(75 m深以上)升温幅度为每10年 0.11°C ^[4]。海水升温对整个海洋体系产生广泛而复杂的影响,特别是海水升温耦合海洋污染情景下,污染物的环境行为及其生物毒性将发生显著的改变。对海洋生物而言,温度变化能显著影响它们的生理活动,尤其是代谢活动及免疫力,进而影响其对污染物的抵抗能力^[36]。研究表明,高温胁迫(27°C)是导致海洋红藻(*Delisea pulchra*)分泌抗病化学物质的量降低的原因之一^[37];加州贻贝(*Mytilus californianus*)和紫贻贝(*Mytilus galloprovincialis*)在受到高温胁迫(28°C 和 32°C)后,总血细胞数在0.5~0.8 h内均逐渐显著减少,并在 32°C 下暴露8 h时达到最低值(加州贻贝:约为对照组的10.6%;紫贻贝:约为对照组的44.9%)^[38]。海水升温导致水中病原体(细菌、真菌和病毒等)的传播扩散,加剧海洋生物受到的压力^[39]。有研究指出,美国切萨皮克湾弧菌的存在状况与海水温度的升高有一定的关系^[40],已经证实包括珊瑚、海胆、海龟以及某些软体动物和哺乳动物在内的许多海洋生物由弧菌导致的疾病爆发率随着海表温度的升高而增加^[41,42]。

对海洋污染物而言,温度直接影响它们在海水中的理化性质与环境行为。如海水升温将显著影响POPs的相分配,描述POPs的饱和蒸汽压、亨利定律常数、气-水分配常数等均为温度依赖性常数,随温度升高而增大。海水升温将显著改变POPs在水-气间的分配,并可通过蚱蜢效应使POPs迁移至高纬度地区,增加其对极区生物的暴露风险^[13,43]。升温往往对应着更高的间隙水有机污染物浓度,如 25°C 下间隙水沉积10 h,秦淮河底泥系统的 COD_{Mn} (高锰酸盐指数)可从 8.24 mg/L 提高到 38.24 mg/L ^[44],然而升温对海水底泥间隙水中有机污染物的含量、形态及分布如何影响我们尚未清楚。此外,温度升高可加速沉积物中汞的甲基化速率和通风过程,进而加速汞的迁移

和释放^[45];温度升高增加海水中重金属离子的溶解度,但也会因化学反应速率加快而增加金属氧化物和氢氧化物的沉淀(减少金属离子溶解度),这一矛盾是当前定量研究海水升温对金属溶解度影响的难点所在^[46]。值得注意的是,温度还可影响海洋污染物的生物可利用性。如海水温度升高加速有机碳的分解^[47],使更多与有机碳结合的POPs从悬浮颗粒物、沉积物中释放,可能导致POPs的毒性动力学效应增大,进而体现为POPs的生物可利用性增加^[48,49]。

可见,海水升温对海洋污染物生物毒性的影响相当复杂。一方面,海水升温导致生物对污染物的抵抗力降低或增强其对污染物的敏感性;另一方面,通过直接影响污染物的理化性质、环境行为及其生物可利用性,从而间接改变其生物毒性。因此,当两者耦合作用时,污染物表现出来的毒性效应,既可能是两者单独效应的相加,也可能是更加复杂的协同作用。已经证实,对于鱼类、两栖类动物等缺乏调节自身温度能力的冷血动物而言,海水升温通过增强其鳃和肠对有机物的内在吸收和新陈代谢影响其在体内的毒代动力学。如虹鳟(*Oncorhynchus mykiss*)体内多氯联苯(PCBs)的生物转化已被证实与水温有关,随着水温的升高($8, 12, 16^{\circ}\text{C}$)其体内具有更强毒性的羟基代谢产物的浓度也增加^[50]。还有研究表明,海水升温提高了海洋生物对重金属的吸收率或改变金属在海洋生物不同部位的累积量,使其毒性上升^[36,51]。如 10°C 时贻贝(*Mytilus edulis*)吸收的海水中溶解态Cu在其肝胰腺的积累量大于在其腮部的积累量;而在 20°C 时Cu在其腮部的积累量却大于在肝胰腺的积累量。这说明海水升温的情景下,很可能Cu更易通过呼吸作用在贻贝体内扩散和输送^[52,53]。然而,当前有关海水升温与海洋污染物的耦合作用研究还十分有限,无论受试生物还是污染物种类都很少,更缺乏耦合作用的类型及其机制研究,尚难获得耦合作用下对污染物影响的确定性结论。此外,海水升温的间接影响还会导致各种十分复杂的生态后果。如海冰融化、海平面上升、海水层化加剧-深水向真光层的营养盐补给减少、海水中溶解氧降低和区域气候异常的频率增加等,并随之带来对从微生物、藻类到顶级掠食者所有生态系统组成部分以及整个海洋生态系统的影响,包括对污染物在海洋中的迁移和在食物链/网上的传递影响。上述问题,也是未来考察海水升温的生态效应时应予以关注的方向。

2.2 海洋酸化对污染物环境行为及其生物毒性的影响

除了海水升温,海洋酸化也是气候变化影响下海洋生境的一个重要改变. Caldeira和Wickett^[54]2003年在*Nature*提出“海洋酸化”(ocean acidification),认为工业革命之后,大气CO₂浓度持续增加,更多的大气CO₂被表层海水吸收以维持海-气界面的CO₂分压平衡,溶解在海水中的CO₂一部分保持为溶解态CO₂,一部分与水反应生成碳酸(H₂CO₃),产生的H₂CO₃在水环境中离解出H⁺,进而导致海水酸度增加,形成海洋酸化现象. 目前,与工业革命时期相比,全球表层海水pH降低了0.1个单位,即H⁺浓度增加约30%;据估计(常规排放情景下)到2100年全球海水平均pH可能降低0.3~0.4^[55]. 海水酸化对海洋生物、生态的影响引起了世界各国学者的广泛关注^[56,57]. 海水酸化耦合环境污染物对海洋生物的胁迫可归纳为两个方面.

一方面,海水酸化造成海洋生物生理功能、形态、行为和生长特征的改变,从而导致海洋生物抵御外界污染的能力降低. 如酸化显著影响甲壳类、贝类、鱼类及棘皮动物幼体发育,降低成体的钙化率和呼吸活动,改变机体能量代谢方式,干扰感知和运动行为,抑制免疫防御系统的活性^[58];腐蚀对足目等海洋生物的钙质外壳,使其外壳更难形成或维持,促进其表皮对污染物的吸收^[59];降低甲壳类海洋生物体内的酚氧化酶活性,降低其抵抗外来污染物的能力^[60];溶解贻贝的碳酸钙外壳,改变其体内Ca²⁺浓度,导致依赖Ca²⁺的细胞信号传导通路受到扰乱,进而抑制贻贝的免疫反应^[56,61]. 中等浓度水平CO₂(600, 700, 900 μatm)暴露下,小丑鱼(*Amphiprion percula*)幼鱼失去听力、视力、嗅觉,无法发现敌害,丧失相应的逃逸和生存能力^[62]. 海水酸化(pH 7.30; 砂质样品)56 d后,桡足类及线虫类的种类组成发生明显变化,线虫类幼体比例上升至超过73.44%,桡足类幼体比例下降至12.33%^[63],表明酸化可引起桡足类和线虫类群落中优势种的更替. 还有研究发现,当Cu和中等浓度水平CO₂(800 μatm CO₂)暴露同时存在时,硬壳蛤(*Mercenaria mercenaria*)体内糖原、三磷酸腺苷(ATP)和二磷酸腺苷(ADP)水平减弱,而表征能量不足的一磷酸腺苷(AMP)则增加,证实一定程度的酸化可以调节某些重金属对双壳类生物的生理效应进而影响其生物毒性^[64]. 酸化也可能通过改变生物对污染物的吸收特征、代谢途径影响其生物毒性. 例

如,海水酸化促进威氏海链藻(*Thalassiosira weissflogii*)对重金属的释放(如Cu, Cd)或吸收(如Zn),进而影响其在海洋食物网中的暴露风险^[65];促进Cu和Cd在硬壳蛤和美洲牡蛎(*Crassostrea virginica*)外套膜组织中的积累,并伴随着金属硫蛋白和铁蛋白mRNA的表达上调;促进藻类β-氧化、柠檬酸循环、糖酵解等代谢途径,提高浮游植物苯酚类物质含量,并通过食物链传递使该物质在次级生产者浮游动物体内的含量升高^[66]. 上述研究表明海水酸化可能导致海洋生物在暴露于污染物时受到更大的毒性效应,甚至可促进污染物通过食物链向整个生态系统扩散,带来难以预料的生态风险.

另一方面,海水酸化可通过影响污染物在海水中的水解平衡、氧化平衡、络合、吸附等过程改变污染物的存在形态与生物有效性,最终影响污染物的生物毒性. 例如,酸化影响金属氢氧化物的共沉淀以及生物表面吸附,使毒性更强的游离态金属离子浓度增加^[67]. 已有报道,海水酸化促进水中以碳酸盐复合物形式存在的Cu向游离Cu²⁺释放,或使游离态Cd²⁺, Hg²⁺从其在海水中的复合物形式解离,而游离态重金属对海洋生物毒性普遍高于复合物形态,从而加剧重金属的海洋生物毒性^[59]. 例如,随着pH的降低(6.5~0.5),纳米银(AgNPs)的团聚性逐渐降低^[68],而增加零价态的AgNPs释放毒性更强的Ag⁺的风险. 酸化显著增强Cd²⁺和Hg²⁺对斧文蛤幼贝(*Meretrix lamarckii*)、Cu²⁺和Cd²⁺对猛水蚤(*Tigriopus japonicus*)的急性毒性,其原因也是游离态金属离子浓度升高所致^[19,69,70]. 此类研究意味着酸化可能使近岸沉积物中重金属毒性和不稳定比率上升,同时促进重金属向间隙水和上层水体的释放,进而增加二次污染的风险^[71,72]. 酸化还可通过改变海水中痕量金属的存在形态/含量而影响有机污染物的降解. 例如,酸化增加铁离子(Fe³⁺)与有机配位体的结合使海水中生物可利用的Fe³⁺量降低10%~20%^[73]. 因为Fe³⁺的存在与否对多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs)和石油的微生物降解至关重要(有机污染物(如PAHs)和石油的催化裂解酶需要的金属辅因子通常为Fe³⁺^[74,75]),因此酸化使生物可利用的Fe³⁺的量降低很可能不利于有机污染物和石油的降解而加重海洋生态、生物受到的威胁.

目前海洋酸化速度已达3亿年来的最高值,海水酸性增加会改变海洋碳酸盐体系的化学平衡,使多

种海洋生物乃至生态系统面临巨大威胁^[76,77]。尤其需要注意的是,海水酸化可能导致污染物产生更大的生物毒性,甚至可促进污染物通过食物链向整个生态系统扩散,还可造成生物种群数量的显著下降,势必对整个海洋生态系统的结构与功能带来难以想象的后果。当前,世界范围内对海洋酸化的研究尚处起步阶段,已经评估的物种还不到海洋生物总数的2%。海洋酸化-环境污染耦合胁迫的对海洋生物、海洋生态以及渔业资源的短期和长期效应、个体和种群效应亟需深入研究。

2.3 海洋低氧对污染物环境行为与生物毒性的影响

溶解氧是大部分海洋生物不可缺少的物质,也是海洋生物地球化学循环中的重要参数。一般将海水中溶解氧浓度低于2 mg/L时定为“低氧”,在这个值上底栖动物显示出异常行为,如离开洞穴;当溶解氧浓度低于0.5 mg/L时,底栖生物大量死亡^[9,78]。由于环境污染(如入海污染物分解对溶解氧的消耗作用;因赤潮而死亡的大量藻类等生物分解对溶解氧的消耗作用等)和气候变化的影响(如海水升温对氧气在海水中的溶解度的减少作用;上层海水温盐跃层增强对氧气通风过程的阻碍作用)^[9,78,79],海洋中低氧区域近年来一直在增加。研究表明过去50年海水中溶解氧含量下降了2%以上^[80]。值得注意的是,低氧区大多分布在沿岸上升流区及河口区,而这些地区一般恰是经济较为发达、污染较为严重的地方,如美国墨西哥湾北部、我国长江口区域等^[81-83]。污染物近海排放后在海水中的分解对氧气的消耗,进一步加剧这些海区的低氧现象。实际上,污染耦合低氧情形下,可能不仅仅简单地加剧低氧,低氧同样也会作用于污染物并加剧其毒性作用。但目前,各国专家广泛关注的仅是低氧或缺氧对海洋生态系统的影响^[28],而低氧或缺氧条件下,污染物的环境行为与生物毒性研究仍较为缺乏。

对海洋生物而言,低氧抑制其生理及代谢活动;中度缺氧时,无脊椎动物将不得不通过增强通气作用(滤清率)维持血液中氧气浓度的相对稳定^[84,85];重度缺氧时,机体代谢几乎完全受到抑制,ATP生产减少^[86]。海洋生物生理和代谢活动的改变,无疑会影响其对污染物暴露的响应,可能加剧污染物对生物的毒害效应。如低氧与多溴联苯醚(PBDEs)的耦合胁迫

可改变海洋底栖生态系统中多毛类的种群特征及沉积物表层的细菌群落结构^[87,88]。

对海洋污染物而言,低氧会通过影响氧化还原环境而影响沉积物中微量元素、重金属等的物理化学特性。在低氧/缺氧的状态下,铁、砷、锰氧化物和氢氧化物等被还原为低价态,重金属离子被释放出来。如砷可从五价态还原为三价态,三价态的砷会与海洋生物体内的含巯基蛋白结合,使乙酰胆碱(AChE)酶等失活而产生毒性^[89]。除了因氧化还原条件发生改变而产生的重金属形态改变外,海洋低氧/缺氧还可通过影响生物活动使一些毒性很强的重金属形态显著增加,如厌氧/缺氧环境下细菌对汞的甲基化过程。厌氧环境是无机汞向甲基汞转化的重要因素,无机汞在厌氧微生物作用下发生甲基化^[90],因此,厌氧的沉积物-水界面是水环境中甲基汞产生的主要场所,也是上覆水体甲基汞的主要来源。甲基汞是汞毒性最强的存在形态,具有强烈的亲脂性,生物蓄积性强,可对海洋动物和人体中枢神经产生损害^[91,92]。此外,低氧还可促进厌氧性细菌繁殖,引起有机污染物的发酵,产生有机酸、硝酸盐、硫化氢等有害物质^[93]。

海洋低氧区的大范围增加,尤其是经济发达、人口众多的近海区域低氧区的增加,极有可能会显著改变或促进污染物在海洋生境包括海洋生物体内的存在形态、生物富集与生物毒性,其可能的环境与生态后果值得研究与重视。

2.4 其他类型气候变化对海洋污染物环境行为与生物毒性的影响

海表UV-B辐射增强会加重叶绿体质膜和叶绿素分子损伤,抑制核酮糖二磷酸(RuBP)羧化酶活性,从而抑制希尔反应,破坏光系统Ⅱ,表现为藻光合作用产量减少^[94,95],生长受到抑制而降低对污染物的抵御能力。如UV-B辐射(1.25 J/m²)可加剧蕹(浓度大于0.02 mg/L)对三角褐指藻的DNA损伤^[96]。UV-B辐射增强还会促进POPs等光敏有机污染物的裂解,如促进PAHs向毒性更强的次级代谢产物的生成^[96];加快海洋微表层塑料裂解成具有大的比表面积的微塑料,促进塑料在海洋中的扩散及微塑料对海水污染物的吸附^[97]。微塑料可富集高浓度的POPs(如多氯联苯(PCBs)和双对氯苯基三氯乙烷(DDT))^[98,99]、烃类^[100,101]、重金属等^[102],并增加海洋生物对其的吸收。

海水层化加剧、洋流改变等一方面影响营养盐的

分布,从而引起浮游植物和浮游动物的时空分布和群落结构的变化,并进一步引发海洋食物链与食物网的改变,最终不仅影响污染物在生物体内的富集、浓缩,也影响了污染物在生态系统不同营养级生物中的分布格局;另一方面可直接地影响污染物在海洋中的迁移与分布,甚至将污染物从近海带到远海、从上层海洋带到深海.在全球变暖、北极海冰消融加快的背景下,有着强烈海洋颗粒动力学过程的楚科奇陆架区存在生物泵增强趋势^[103],这可能会加强 POPs 等有机物在该区生物体内的存积,从而增大 POPs 毒性在该区食物链/网的传递风险.海冰融化可改变 POPs 在大气和海洋中的再分配,并通过食物链效应增加其对海洋生物及人体的暴露风险^[13].

3 气候变化与海洋污染物的交互影响

值得注意的是,气候变化与海洋污染的耦合作用十分复杂.首先,自然环境中气候变化的各个层面(升温、酸化、低氧等)是同时存在的,它们往往并非单一起作用,而是同时影响污染物的存在形态、迁移转化与生物毒性.如在酸性和还原条件下,Fe和Mn以易溶解的 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的化合物形式存在,而在碱性和接近中性和氧化条件下,形成不溶性 Fe^{3+} 和 Mn^{4+} 的氧化物和氢氧化物;海水升温往往伴随着溶解氧浓度的下降,不仅显著降低生物的生理活性和抗污染能力,同时加剧底层海水低氧区形成,改变沉积物氧化还原环境,增加沉积物中有毒污染物质的释放风险;上层海洋升温还会造成海水层化加剧,不利于海洋污染物的垂直扩散以及营养物质的垂直输送;海水层化加剧阻碍海表氧气通风过程,同样会进一步加剧底层海水低氧区形成,影响沉积物中有毒污染物质的生物可利用性.沿海区低氧状态下,厌氧性细菌对有机物的异养降解会增加 CO_2 而加剧酸化^[104].其次,海洋污染物的存在形态、迁移转化与生物毒性受各种因素的共同影响,且非简单的线性叠加.如Cd在海洋中常以氯复合物的形式存在,由于 H^+ 和金属离子在吸附位点上的竞争而减少海洋生物对其总金属的吸收,然而这并不能说明海洋酸化一定会有效地缓解Cd对海洋生物的损伤,因为Cd自身以及有机污染物等会损伤海洋生物抗氧化体系、酸化和升温也会损伤海洋生物的代谢及免疫系统使生物对Cd的毒性抗御能力相对降低,这是否会抵消或超过因 H^+ 在吸附位点的竞争而发生的Cd生物毒性减缓效应?

汞的甲基化过程同时受到溶解氧、pH、营养条件、微生物的种群和数量的影响; POPs 的毒性和毒代动力学受盐度、海洋酸化、溶解氧含量、温度变化的共同影响.

除了被动地接受气候变化的影响,污染物也会通过对海洋生物的毒性效应,影响海洋初级生产力、碳酸盐体系,甚至海洋生态系统的结构与功能,最终对气候变化产生一定的反馈(图2).如大部分有机污染物超过其转折点浓度时会抑制或终止藻类生长,影响光合作用电子传递系统,导致光合色素受损及叶绿素含量下降^[105],最终影响海水溶解氧的含量以及海洋碳循环过程.已有研究发现当海水中醇、酮达到一定浓度后,藻类固碳能力开始下降,甚至分解并转化为无机碳,从而引起DIC, HCO_3^- 和海水 CO_2 分压含量的升高及pH的下降^[106].在气候变化与环境污染的耦合胁迫下,整体上极地海区初级生产力自19世纪80年代后显著减少^[107,108],这意味着极区生物泵作用的变弱会减少 POPs 的深海输送,使其在表层海水以及极地大气直接循环,显著增加极地生物被 POPs 暴露的风险,并增加海洋向大气的 POPs 输送.此外,海洋层化导致的污染物在上层海水中累积将加大对海洋浮游植物的毒性效应;而营养物质的输送阻碍也会削弱浮游植物的生长,及消减浮游植物的碳泵效率.这些由于污染物毒效应引起的初级生产力下降,可引起浮游动物固碳量下降,渔业资源锐减,食物网结构改变等生态反馈.

4 结语与展望

气候变化耦合海洋污染的生态毒理学研究是一个交叉性的科学命题.本文系统梳理了当前气候变化背景下,海水升温、酸化、低氧等对海洋污染物环境行为及生物毒性的影响.从文献统计报告上看,有关气候变化耦合海洋环境污染的研究在2003年之前鲜有报道.从2003年之后陆续受到关注.在表1中本文对此进行了归纳,以便于读者参考.从内容上看,研究主要集中在酸化-重金属(稍多)、酸化-纳米材料和有机物(较少)、低氧-重金属和有机物(少量)、升温-重金属(少量)对海洋生物的联合效应研究,酸化对海洋污染物在食物链上的传递影响研究(少量),以及气候变化背景下 POPs、汞等在极区海域的生态风险研究及食物网传递研究(稍多).近10多年的研究表明,气候变化确实在直接或者间接地影响海洋污染

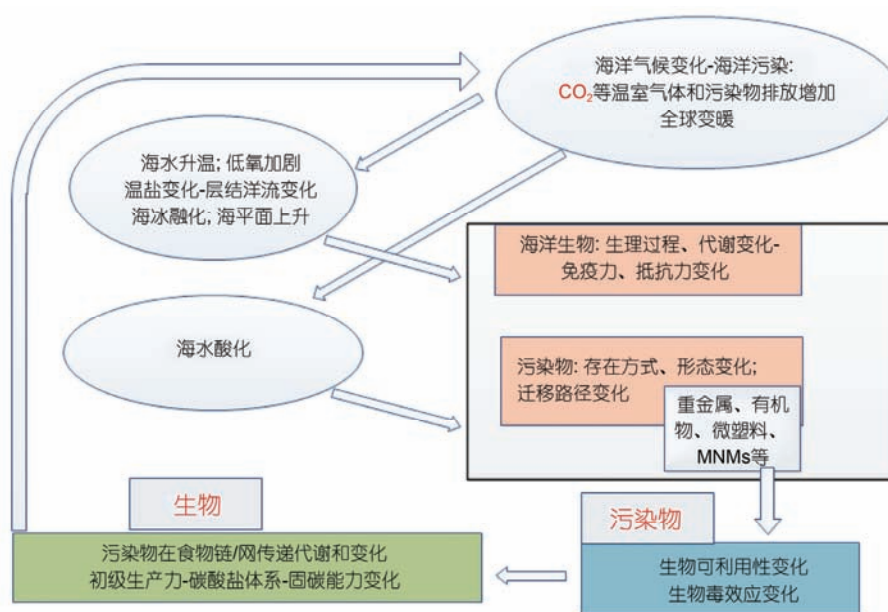


图2 (网络版彩色)气候变化与海洋污染物的耦合胁迫

Figure 2 (Color online) Coupled stress of climate change and marine pollutants

表1 气候变化-海洋污染耦合胁迫对污染物生物毒性的影响和机制

Table 1 The toxic effects and mechanisms of pollutants coupled stresses of climate change

	海洋生物	重金属	有机物	其他污染物
海水升温	病原体: 促进传播 ^[15] , 降低生物抵抗力. 动物: 促进鳃、肠对有机物的内在吸收和新陈代谢. 藻: 增强呼吸作用, 促进对污染物的吸收 ^[17,109]	Cu, Cd, Pb, Gr等: 增大溶解度; 促进化学反应速率 ^[36,110] ; Hg: 促进甲基化和析出 ^[45] ——增强生物毒效应	影响相分配. 加速有机碳分解, 与有机碳结合的POPs等有机物从悬浮颗粒物、沉积物中释放 ^[48,49] ——增强污染物的生物毒效应. 虹鳟鱼: 温度升高加快其体内PCBs向毒性更强的羟基代谢产物的转化 ^[50]	微塑料: 加快裂解, 促进扩散及微塑料对海水污染物的吸附 ^[111] . 纳米银: Ag ⁺ 释放随温度升高而增加 ^[112]
海洋酸化	影响行为、生长特征、免疫、呼吸、代谢、钙化等 ^[18,113] ——缓解或增强污染物的生物毒效应	促进从不溶性碳酸盐、硫酸盐、氧化物及氢氧化物沉淀向游离离子态的转化——增强生物毒效应/增加生物可利用性 ^[114~116]	影响降解程度——增强或缓解污染物的生物毒效应. 提高污染物体含量及其食物链传递效应 ^[66]	微塑料: 低pH下对某些POPs的吸附性提高 ^[117,118] . 纳米银: 低pH下很快改变颗粒大小; 促进Ag ⁺ 的释放 ^[68,112] . 纳米Fe ₂ O ₃ : 酸化促进其团聚, 缓解酸化对紫贻贝的损害 ^[76]
海洋低氧、缺氧	抑制生理及代谢活动 ^[60,85] . 促进致病菌繁殖, 导致大面积流行病爆发——降低对污染物的抵抗力	促进沉积物中的重金属等释放, 加快沉积物中汞的甲基化过程等 ^[90,119] ——增强污染物的生物毒效应/生物可利用性	促进厌氧性细菌繁殖, 引起有机物发酵, 产生有害物质(如有机酸、H ₂ S等) ^[93] ——增强污染物的生物毒效应	
UV-B辐射增加	影响藻蓝蛋白的结构和含量、光合作用, 抑制生长 ^[120] ——降低对污染物的抵抗力. 如: 加剧对三角褐指藻的DNA损伤 ^[96]		促进POPs光解和光氧化作用, 如促进PAH向毒性更强的次级产物的生成 ^[96]	纳米银: 促进尺寸快速增加并形成团聚体, 使Ag ⁺ 释放减少, 显著减小纳米银的毒性 ^[121,122] . 塑料: 光氧化改变其表面结构, 促进老化/裂解而更易吸收污染物 ^[97]
海水层化加剧		阻碍污染物的垂直扩散和营养物质的垂直输送; 阻碍氧气从海表向下层的通风过程, 加剧低氧现象 ^[123]		
洋流变化: 海冰融化		改变污染物迁移路径: 从近海到远洋; 从海表到深海		

物的环境行为及生物毒性. 这使国内外研究者们愈加重视气候变化耦合海洋环境污染的生态毒理学研究, 并在最近基于优先污染物PCBs和甲基汞提出了气候变化-海洋污染物在食物网尺度上的交互作用概念框架^[13]. 第一本专门概述气候变化-海洋污染的专著也于2017年8月由CRC出版社发行, 未来或可形成专门的气候变化生态毒理学研究领域. 尽管如此, 目前仅有针对少数重金属污染物(Cd, Gr, Cu, Zn, Pb, Hg等)、有机污染物(PCBs, PAH, PBDEs, 石油等)和少数海洋生物种属(硅藻、桡足类、蛤、牡蛎等)展开了气候变化-海洋污染简单耦合对海洋生物的联合效应研究, 其中很多机理尚不明确. 毒理学研究领域尚十分缺乏将生态系统层面的以及生理/生物化学层面的研究结果联系起来, 及其可用于评估生物对自然环境中温度、pH或氧化反应变化响应的研究结果. 海洋在维持地球系统、调节气候上发挥着重要作用, 从如何在气候变化与海洋污染耦合胁迫下, 科学地保护海洋、合理地开发及利用海洋资源的角度, 以下几个方面的研究值得重视:

(i) 气候变化耦合海洋污染的交互作用机制. 海洋酸化、低氧等气候变化与海洋污染在相当长的时间内仍呈加剧趋势, 两者的耦合作用亦趋向复杂^[77],

目前对气候变化与海洋污染耦合胁迫对海洋生态及生物的影响途径和机理等关键问题仍缺乏了解. 对气候变化耦合海洋污染的交互作用机制研究, 以及对气候变化-海洋污染耦合胁迫对海洋食物网、沿海居民、人类消费者的潜在影响研究, 有助于我们更加科学全面地进行海洋适应性和脆弱性评估、海洋生态风险评价、海洋环境监测方案制定、海洋水质及海洋保护基准建立.

(ii) 气候变化与环境污染耦合胁迫对海洋初级生产力及碳酸盐体系的影响. 气候变化与环境污染耦合胁迫可直接或通过食物链/网间接影响海洋初级生产力和碳酸盐体^[13]. 海洋作为地球系统中的重要物质和能量提供者, 其初级生产力的改变可能给整个生态系统及人类带来巨大的消极影响; 海洋作为巨大的碳库, 其碳酸盐体系的微小改变很可能对大气CO₂浓度造成不可忽视的扰动, 而加剧整个地球气候系统的变化.

(iii) 近海生态风险问题. 大量的污染物通过陆地径流、地下水和大气通道进入海洋, 给近海带来严重的隐患. 而沿海区域聚集了地球上超过一半的居民. 气候变化背景下, 环境污染物在近海的迁移转化及其对生物的风险与评价是当前亟待解决的一个问题.

致谢 非常感谢两位审稿人对文章的修改建议; 特别感谢清华大学地球系统科学系王斌教授对论文的修改意见和细致审阅.

参考文献

- 1 Abida H, Ruchaud S, Rios L, et al. Bioprospecting marine plankton. *Mar Drugs*, 2013, 11: 4594–4611
- 2 Sarmiento J L, Gloor M, Gruber N, et al. Trends and regional distributions of land and ocean carbon sinks. *Biogeosciences*, 2009, 7: 2351–2367
- 3 Suarez J M D, Cicin-Sain B, Wowk K, et al. Ensuring survival: Oceans, climate and security. *Ocean Coast Manage*, 2014, 90: 27–37
- 4 Pachauri R K, Meyer L A, Team C W. IPCC 2014, Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *J Rom Stud*, 2015, 4: 85–88
- 5 Allison E H, Bassett H R. Climate change in the oceans: Human impacts and responses. *Science*, 2015, 350: 778–782
- 6 Doney S C, Fabry V J, Feely R A, et al. Ocean acidification: The other CO₂ problem. *Annu Rev Mar Sci*, 2009, 1: 169–192
- 7 Collins M, Knutti R, Arblaster J M, et al. Long-term Climate Change: Projections, Commitments and Irreversibility. In: *Climate Change 2013—the Physical Science Basis: Working Group 1 Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report*. Cambridge: Cambridge University Press, 2013
- 8 Deconto R M, Pollard D. Contribution of Antarctica to past and future sea-level rise. *Nature*, 2016, 531: 591–597
- 9 Diaz R J, Rosenberg R. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science*, 2008, 321: 926–929
- 10 McKenzie R, Madronich S. Surface ultraviolet radiation. *Atmosphere-Ocean*, 2008, 46: 159–184
- 11 Wang S L, Xu X R, Sun Y X, et al. Heavy metal pollution in coastal areas of South China: A review. *Mar Pollut Bull*, 2013, 76: 7–14
- 12 Qiu J. Man-made pollutants found in Earth's deepest ocean trenches. *Nature*, 2016, doi:10.1038/nature.2016.20118

- 13 Alava J J, Cheung W W L, Ross P S, et al. Climate change-contaminant interactions in marine food webs: Toward a conceptual framework. *Glob Change Biol*, 2017, 23: 3984–4001
- 14 Balbus J M, Boxall A B, Fenske R A, et al. Implications of global climate change for the assessment and management of human health risks of chemicals in the natural environment. *Environ Toxicol Chem*, 2013, 32: 62–78
- 15 Ainsworth T D, Heron S F, Ortiz J C, et al. Climate change disables coral bleaching protection on the Great Barrier Reef. *Science*, 2016, 352: 338–342
- 16 Iglesias-Rodriguez M D, Halloran P R, Rickaby R E M, et al. Phytoplankton calcification in a high-CO₂ world. *Science*, 2008, 320: 336–340
- 17 Potts W M, Romina H, Santos C V, et al. Ocean warming, a rapid distributional shift, and the hybridization of a coastal fish species. *Glob Change Biol*, 2014, 20: 2765–2777
- 18 Cole V J, Parker L M, O'Connor S J, et al. Effects of multiple climate change stressors: Ocean acidification interacts with warming, hyposalinity, and low food supply on the larvae of the brooding flat oyster *Ostrea angasi*. *Mar Biol*, 2016, 163: 1–17
- 19 Wei X H. Effect of simulated ocean acidification condition and heavy metals of Cu and Cd on the development, breeding and SOD activity of *Tigriopus japonicus* (in Chinese). Master Dissertation. Qingdao: Ocean University of China, 2013 [韦晓慧. 海洋酸化条件下铜、镉对日本虎斑猛水蚤(*Tigriopus japonicus*)发育、繁殖和超氧化物歧化酶活性的影响. 硕士学位论文. 青岛: 中国海洋大学, 2013]
- 20 Kuang Q J, Xia Y, Hui Y. Toxic effects of heavy metals on algae (in Chinese). *Acta Hydrob Sin*, 1996, 20: 277–283 [况琪军, 夏宜, 惠阳. 重金属对藻类的致毒效应. 水生生物学报, 1996, 20: 277–283]
- 21 Shen H, Zhou P J. Advance in the studies on effect of environmental organic pollutants on the algae growth (in Chinese). *Acta Hydrob Sin*, 2002, 26: 529–535 [沈宏, 周培疆. 环境有机污染物对藻类生长作用的研究进展. 水生生物学报, 2002, 26: 529–535]
- 22 Avio C G, Gorbi S, Regoli F. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. *Mar Environ Res*, 2017, 128: 2–11
- 23 Holden P A, Gardeatorresdey J L, Klaessig F, et al. Considerations of environmentally relevant test conditions for improved evaluation of ecological hazards of engineered nanomaterials. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 6124–6145
- 24 UNEP. UNEP year book 2010: New science and developments in our changing environment. Environmental Policy Collection, Kenya: Division of Early Warning and Assessment, United Nations Environment Programme, 2009
- 25 Karl T R, Trenberth K E. Modern global climate change. *Science*, 2004, 302: 1719–1723
- 26 Parmesan C, Yohe G. A globally coherent fingerprint of climate change impacts across natural systems. *Nature*, 2003, 421: 37–42
- 27 Rosenzweig C, Karoly D, Vicarelli M, et al. Attributing physical and biological impacts to anthropogenic climate change. *Nature*, 2008, 453: 353–357
- 28 Diaz R J. Anoxia, Hypoxia, and Dead Zones. Berlin: Springer Netherlands, 2016
- 29 Feely R A, Doney S C, Cooley S R. Ocean acidification: Present conditions and future changes in a high-CO₂ world. *Oceanography*, 2009, 22: 36–47
- 30 Harley C D, Randall H A, Hultgren K M, et al. The impacts of climate change in coastal marine systems. *Ecol Lett*, 2006, 9: 228–241
- 31 Zhou Q X. Advance in the effects of climate change on environment and health (in Chinese). *J Meteorol Environ*, 2006, 22: 38–44 [周启星. 气候变化对环境与健康影响研究进展. 气象与环境学报, 2006, 22: 38–44]
- 32 Elliott J E, Elliott K H. Tracking marine pollution. *Science*, 2013, 340: 556–558
- 33 Zhou Q X, Kong F X, Zhu L. Ecotoxicology (in Chinese). Beijing: Science Press, 2004 [周启星, 孔繁翔, 朱琳. 生态毒理学. 北京: 科学出版社, 2004]
- 34 Tan Y, Zhou Q X. Economic and Environmental Problems in China (in Chinese). Tianjin: Naikai University Press, 2008 [覃晏, 周启星. 中国经济与环境问题研究. 天津: 南开大学出版社, 2008]
- 35 Gu J D, Wang Y S. Coastal and marine pollution and ecotoxicology. *Ecotoxicology*, 2015, 24: 1407–1410
- 36 Ali M, Taylor A. The effect of salinity and temperature on the uptake of cadmium and zinc by the common blue mussel, *Mytilus edulis* with some notes on their survival. *Mesopot J Mar Sci*, 2010, 25: 11–30
- 37 Zozaya-Valdés E, Roth-Schulze A J, Thomas T. Effects of temperature stress and aquarium conditions on the red macroalga *Delisea pulchra* and its associated microbial community. *Front Microbiol*, 2016, 7: 161
- 38 Yao C L, Somero G N. Thermal stress and cellular signaling processes in hemocytes of native (*Mytilus californianus*) and invasive (*M. galloprovincialis*) mussels: Cell cycle regulation and DNA repair. *Comp Biochem Phys (Part A)*, 2013, 165: 159–168
- 39 Harvell C D, Kim K, Burkholder J M, et al. Emerging marine diseases—Climate links and anthropogenic factors. *Science*, 1999, 285: 1505–1510
- 40 Najjar R G, Pyke C R, Adams M B, et al. Potential climate-change impacts on the Chesapeake Bay. *Estuar Coast Shelf Sci*, 2010, 86: 1–20
- 41 Burge C A, Eakin C M, Friedman C S, et al. Climate change influences on marine infectious diseases: Implications for management and society. *Annu Rev Mar Sci*, 2014, 6: 1.1–1.29

- 42 Ming H X, Fan J F. The review of the relationship between climate change and marine vibrio diseases (in Chinese). *Mar Environ Sci*, 2015, 34: 792–800 [明红霞, 樊景凤. 气候变化与海洋弧菌疾病的关系. *海洋环境科学*, 2015, 34: 792–800]
- 43 Noyes P D, McElwee M K, Miller H D, et al. The toxicology of climate change: Environmental contaminants in a warming world. *Environ Int*, 2009, 35: 971–986
- 44 Li J C, Zhu G C, Liu W S, et al. Effect of formation time and environmental temperature on organic contaminant in pore water of bottom sediment (in Chinese). *J Agro-Environ Sci*, 2004, 23: 723–726 [李剑超, 朱光灿, 刘伟生, 等. 沉积时间和温度对底泥间隙水有机污染物的影响. *农业环境科学学报*, 2004, 23: 723–726]
- 45 Futsaeter G, Wilson S. The UNEP Global mercury assessment: Sources, emissions and transport. *E3S Web Conf*, 2013, 1: 36001
- 46 Hoffmann L J, Breitbarth E, Boyd P W, et al. Influence of ocean warming and acidification on trace metal biogeochemistry. *Mar Ecol Prog*, 2012, 470: 191–205
- 47 Wang X P, Sun D C, Yao T D. Climate change and global cycling of persistent organic pollutants: A critical reviews. *Sci China Earth Sci*, 2016, 59: 1899–1911 [王小萍, 孙殿超, 姚檀栋. 气候变化与持久性有机污染物全球循环. *中国科学: 地球科学*, 2016, 46: 1301–1316]
- 48 Maruya K A, Smalling K L, Vetter W. Temperature and congener structure affect the enantioselectivity of toxaphene elimination by fish. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 3999–4004
- 49 Patra R W, Chapman J C, Lim R P, et al. The effects of three organic chemicals on the upper thermal tolerances of four freshwater fishes. *Environ Sci Technol*, 2007, 26: 1454–1459
- 50 Buckman A H, Brown S B, Small J, et al. Role of temperature and enzyme induction in the biotransformation of polychlorinated biphenyls and bioformation of hydroxylated polychlorinated biphenyls by rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 3856–3863
- 51 Cossins A R, Bowler K. *Temperature Biology of Animals*. Berlin: Springer Netherlands, 1987
- 52 Watkins B, Simkiss K. The effect of oscillating temperatures on the metal ion metabolism of *Mytilus edulis*. *J Mar Biol Assoc UK*, 1988, 68: 93–100
- 53 Chelomin V P, Lukjanova O N, Bobkova E A. Effects of Temperature and Cadmium on the Accumulation of Copper by Mussel Tissues/ Oceanic and Anthropogenic Controls of Life in the Pacific Ocean. Berlin: Springer Netherlands, 1992. 287–296
- 54 Caldeira K, Wickett M E. Oceanography: Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*, 2003, 425: 365
- 55 Orr J C, Fabry V J, Aumont O, et al. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, 2005, 437: 681–686
- 56 Figueiredo D A L, Branco P C, Santos D A D, et al. Ocean acidification affects parameters of immune response and extracellular pH in tropical sea urchins *Lytechinus variegatus* and *Echinometra luccunter*. *Aquat Toxicol*, 2016, 180: 84–94
- 57 Mélançon J, Levasseur M, Lizotte M, et al. Impact of ocean acidification on phytoplankton assemblage, growth, and DMS production following Fe-dust additions in the NE Pacific high-nutrient, low-chlorophyll waters. *Biogeosciences*, 2016, 13: 1677–1692
- 58 Zeng X F, Chen X J, Zhuang J. The positive relationship between ocean acidification and pollution. *Mar Pollut Bull*, 2015, 91: 14–21
- 59 Yang S C. Toxicity of copper, cadmium and seawater acidification to the benthic harpacticoid (in Chinese). Master Dissertation. Qingdao: Ocean University of China, 2010 [杨世超. 重金属铜、镉及海水酸化对底栖猛水蚤的毒性研究. 硕士学位论文. 青岛: 中国海洋大学, 2010]
- 60 Tanner C A, Burnett L E, Burnett K G. The effects of hypoxia and pH on phenoloxidase activity in the Atlantic blue crab, *Callinectes sapidus*. *Comp Biochem Phys (Part A)*, 2006, 144: 218–223
- 61 Bibby R, Widdicombe S, Parry H, et al. Effect of ocean acidification on the immune response of the blue mussel, *Mytilus edulis*. *Aquat Biol*, 2008, 2: 67–74
- 62 Simpson S D, Munday P L, Wittenrich M L, et al. Ocean acidification erodes crucial auditory behaviour in a marine fish. *Biol Lett*, 2011, 7: 917–920
- 63 Sun Y T. Effect of seawater acidification on community of meiofauna and ingestion rate, development and reproduction of harpacticoid (in Chinese). Master Dissertation. Qingdao: Ocean University of China, 2014 [孙艳桃. 海水酸化对小型底栖生物群落及猛水蚤摄食、发育和繁殖的影响. 硕士学位论文. 青岛: 中国海洋大学, 2014]
- 64 Götze S, Matoo O B, Benias E, et al. Interactive effects of CO₂ and trace metals on the proteasome activity and cellular stress response of marine bivalves *Crassostrea virginica* and *Mercenaria mercenaria*. *Aquat Toxicol*, 2014, 149: 65–82
- 65 Liu F, Li S, Zheng F, et al. Risk assessment of excessive CO₂ emission on diatom heavy metal consumption. *Sci Total Environ*, 2016, 566–567: 1349–1354
- 66 Jin P, Wang T F, Liu N N, et al. Ocean acidification increases the accumulation of toxic phenolic compounds across trophic levels. *Nat Commun*, 2015, 6: 8714

- 67 Millero F J, Woosley R, Ditrollo B, et al. Effect of ocean acidification on the speciation of metals in seawater. *Oceanography*, 2009, 22: 72–85
- 68 Elzey S, Grassian V H. Agglomeration, isolation and dissolution of commercially manufactured silver nanoparticles in aqueous environments. *J Nanopart Res*, 2010, 12: 1945–1958
- 69 Pascal P Y, Fleeger J W, Galvez F, et al. The toxicological interaction between ocean acidity and metals in coastal meiobenthic copepods. *Mar Pollut Bull*, 2010, 60: 2201–2208
- 70 Jiang G P, Xiao G Q, Zhang J M, et al. Effects of ocean acidification on the acute toxicity of Cd^{2+} and Hg^{2+} to juvenile *Meretrix Lamarckii* (in Chinese). *Acta Hydrob Sin*, 2016, 40: 294–300 [蒋国萍, 肖国强, 张炯明, 等. 海洋酸化条件下 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 对斧文蛤幼贝急性毒性效应. *水生生物学报*, 2016, 40: 294–300]
- 71 Roberts D A, Birchenough S N, Lewis C, et al. Ocean acidification increases the toxicity of contaminated sediments. *Glob Change Biol*, 2013, 19: 340–351
- 72 Wang Z S, Wang Y S, Zhao P H, et al. Metal release from contaminated coastal sediments under changing pH conditions: Implications for metal mobilization in acidified oceans. *Mar Pollut Bull*, 2015, 101: 707–715
- 73 Shi D L, Xu Y, Hopkinson B M, et al. Effect of ocean acidification on iron availability to marine phytoplankton. *Science*, 2010, 327: 676–679
- 74 Bugg T D H. Dioxygenase enzymes: Catalytic mechanisms and chemical models. *Tetrahedron*, 2003, 59: 7075–7101
- 75 Santos E C, Jacques R J S, Bento F M, et al. Anthracene biodegradation and surface activity by an iron-stimulated *Pseudomonas* sp. *Bioresour Technol*, 2008, 99: 2644–2649
- 76 Kadar E, Simmance F, Martin O, et al. The influence of engineered Fe_2O_3 nanoparticles and soluble (FeCl_3) iron on the developmental toxicity caused by CO_2 -induced seawater acidification. *Environ Pollut*, 2010, 158: 3490–3497
- 77 Doney S. The consequences of human-driven ocean acidification for marine life. *F1000 Biol Rep*, 2009, 1: 36
- 78 Rabalais N N, Turner R E. Coastal Hypoxia: Consequences for Living Resources and Ecosystems. Washington DC: American Geophysical Union, 2001
- 79 Deutsch C, Brix H, Ito T, et al. Climate-forced variability of ocean hypoxia. *Science*, 2011, 333: 336–339
- 80 Schmidtko S, Stramma L, Visbeck M. Decline in global oceanic oxygen content during the past five decades. *Nature*, 2017, 7641: 335–339
- 81 Li D J, Zhang J, Huang D J, et al. Oxygen deficit outside the Yangtze River estuary (in Chinese). *Sci China Ser D: Earth Sci*, 2002, 32: 686–694 [李道季, 张经, 黄大吉, 等. 长江口外氧的亏损. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2002, 32: 686–694]
- 82 Rabalais N N, Turner R E, Wiseman W J. Gulf of Mexico Hypoxia, aka “The Dead Zone”. *Annu Rev Ecol Syst*, 2002, 33: 235–263
- 83 Chen C C, Gong G C, Shiah F K. Hypoxia in the East China Sea: One of the largest coastal low-oxygen areas in the world. *Mar Environ Res*, 2007, 64: 399–408
- 84 Tran D, Boudou A, Massabuau J C. Massabuau, mechanism for maintaining oxygen consumption under varying oxygenation levels in the freshwater clam *Corbicula fluminea*. *Can J Zool*, 2000, 78: 2027–2036
- 85 Routley M H, Nilsson G E, Renshaw G M. Renshaw, exposure to hypoxia primes the respiratory and metabolic responses of the epaulette shark to progressive hypoxia. *Comp Biochem Phys (Part A)*, 2002, 131: 313–321
- 86 Wang W X, Widdows J. Metabolic responses of the common mussel *Mytilus edulis* to hypoxia and anoxia. *Mar Ecol Prog*, 1993, 95: 205–214
- 87 Shin P K, Gopalakrishnan S, Chan A K, et al. Interactive effects of hypoxia and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) on microbial community assembly in surface marine sediments. *Mar Pollut Bull*, 2014, 85: 400–409
- 88 Shin P K, Gopalakrishnan S, Chan A K, et al. Interactive effects of hypoxia and PBDE on larval settlement of a marine benthic polychaete. *Mar Pollut Bull*, 2014, 85: 425–432
- 89 Sedak M, Bilandžić N, Čalopek B, et al. Toxic metals-bioindicators of pollution in the marine environment-Part II: Arsenic and mercury. *Veterinarska Stanica: Znanstveno-Stručni Veterinarski Časopis*, 2016, 1: 35–49
- 90 Whalin L, Kim E H, Mason R. Factors influencing the oxidation, reduction, methylation and demethylation of mercury species in coastal waters. *Mar Chem*, 2007, 107: 278–294
- 91 Dietz R, Sonne C, Basu N, et al. What are the toxicological effects of mercury in Arctic biota? *Sci Total Environ*, 2013, 443: 775–790
- 92 Scheuhammer A, Braune B, Chan H M, et al. Recent progress on our understanding of the biological effects of mercury in fish and wildlife in the Canadian Arctic. *Sci Total Environ*, 2015, 509-510: 91–103
- 93 Zhao J, Feng X W, Shi X L, et al. Sedimentary organic and inorganic records of eutrophication and hypoxia in and off the Changjiang Estuary over the last century. *Mar Pollut Bull*, 2015, 99: 76–84
- 94 Wu H Y, Gao K S. Ultraviolet radiation stimulated activity of extracellular carbonic anhydrase in the marine diatom *Skeletonema costatum*. *Funct Plant Biol*, 2009, 36: 137–143

- 95 Gao K S, Xu J T, Gao G, et al. Rising CO₂ and increased light exposure synergistically reduce marine primary productivity. *Nat Clim Change*, 2012, 2: 519–523
- 96 Tang X X, Huang J, Wang Y L, et al. Interaction of UV-B radiation and anthracene on DNA damage of *Phaeodactylum tricornutum* (in Chinese). *Acta Ecol Sin*, 2002, 22: 375–378 [唐学玺, 黄健, 王艳玲, 等. UV-B辐射和蒽对三角褐指藻DNA伤害的相互作用. *生态学报*, 2002, 22: 375–378]
- 97 Rochman C M, Browne M A, Halpern B S, et al. Policy: Classify plastic waste as hazardous. *Nature*, 2013, 494: 169–171
- 98 Mato Y, Isobe T, Takada H, et al. Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 318–324
- 99 Frias J P G L, Sobral P, Ferreira A M. Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast. *Mar Pollut Bull*, 2010, 60: 1988–1992
- 100 Hirai H, Takada H, Ogata Y, et al. Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches. *Mar Pollut Bull*, 2011, 62: 1683–1692
- 101 Rochman C M, Flores E M, Hill K L, et al. Persistent organic pollutants in plastic marine debris found on beaches in San Diego, California. *Chemosphere*, 2012, 86: 258–263
- 102 Ashton K, Holmes L, Turner A. Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. *Mar Pollut Bull*, 2010, 60: 2050–2055
- 103 Lin W H. Marine biological carbon pumps and their tracing using multi-isotope in the high latitude marginal seas (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: Tsinghua University, 2015 [林武辉. 高纬度边缘海海洋生物泵的多同位素示踪研究. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2015]
- 104 Hoppe C J M, Langer G, Rokitta S D, et al. Implications of observed inconsistencies in carbonate chemistry measurements for ocean acidification studies. *Biogeosciences*, 2012, 9: 2401–2405
- 105 Petersen D G, Reichenberg F, Dahllöf I. Phototoxicity of pyrene affects benthic algae and bacteria from the Arctic. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 1371–1376
- 106 Zheng G X, Song J M, Wang Y H. Effects of typical organic pollutants on marine dioxide carbon system in simulated experiments (in Chinese). *Environ Sci*, 2009, 30: 1306–1314 [郑国侠, 宋金明, 王云华. 典型有机污染物影响下海水二氧化碳体系变化的室内模拟研究. *环境科学*, 2009, 30: 1306–1314]
- 107 Hoegh-Guldberg O, Bruno J F. The impact of climate change on the world's marine ecosystems. *Science*, 2010, 328: 1523–1528
- 108 Galbán-Malagón C, Berrojalbiz N, Ojeda M J, et al. The oceanic biological pump modulates the atmospheric transport of persistent organic pollutants to the Arctic. *Nat Commun*, 2012, 3: 862
- 109 Pereira K C, Costa P M, Costa M H, et al. Effects of the increase of temperature and CO₂ concentration on polychaetae *Nereis diversicolor*: Simulating extreme scenarios of climate change in marine sediments. *Hydrobiologia*, 2016, 772: 161–174
- 110 Ivanina A V, Taylor C, Sokolova I M. Effects of elevated temperature and cadmium exposure on stress protein response in eastern oysters *Crassostrea virginica* (Gmelin). *Aquat Toxicol*, 2009, 91: 245–254
- 111 Meeker J D, Sathyanarayana S, Swan S H. Phthalates and other additives in plastics: Human exposure and associated health outcomes. *Philos Trans Biol Sci*, 2009, 364: 2097–2113
- 112 Kittler S, Greulich C, Diendorf J, et al. Toxicity of silver nanoparticles increases during storage because of slow dissolution under release of silver ions. *Chem Mater*, 2010, 22: 1060–1073
- 113 Hennige S J, Roberts J M, Williamson P. An updated synthesis of the impacts of ocean acidification on marine biodiversity. Technical Series No.75. Montreal: Secretariat of the Convention on Biological Diversity, 2014
- 114 De Orte M R, Lombardi A T, Sarmiento A M, et al. Metal mobility and toxicity to microalgae associated with acidification of sediments: CO₂ and acid comparison. *Mar Environ Res*, 2014, 96: 136–144
- 115 Uter M C. The impact of ocean acidification on metal contaminated marine sediment. Master Dissertation. New Hampshire: University of New Hampshire, 2014
- 116 Campbell A L, Mangan S, Ellis R P, et al. Ocean acidification increases copper toxicity to the early life history stages of the polychaete *Arenicola marina* in Artificial Seawater. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 9745–9753
- 117 Basallote M D, Orte M R D, Delvalls T Á, et al. Studying the effect of CO₂-induced acidification on sediment toxicity using acute amphipod toxicity test. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 8864–8872
- 118 Bakir A, Rowland S J, Thompson R C. Transport of persistent organic pollutants by microplastics in estuarine conditions. *Estuar Coast Shelf Sci*, 2014, 140: 14–21
- 119 Ivanina A V, Froelich B, Williams T, et al. Interactive effects of cadmium and hypoxia on metabolic responses and bacterial loads of eastern oysters *Crassostrea virginica* Gmelin. *Chemosphere*, 2011, 82: 377–389

- 120 Gao K S. Positive and negative effects of ocean acidification: Physiological response of algae (in Chinese). J Xiamen Univ (Nat Sci), 2011, 50: 411–417 [高坤山. 海洋酸化正负效应: 藻类的生理学响应. 厦门大学学报(自然科学版), 2011, 50: 411–417]
- 121 Angel B M, Batley G E, Jarolimek C V, et al. The impact of size on the fate and toxicity of nanoparticulate silver in aquatic systems. Chemosphere, 2013, 93: 359–365
- 122 Shi J P, Xu B, Sun X, et al. Light induced toxicity reduction of silver nanoparticles to Tetrahymena Pyriformis: Effect of particle size. Aquat Toxicol, 2013, 132–133: 53–60
- 123 Meire L, Soetaert K E R, Meysman F J R. Impact of global change on coastal oxygen dynamics and risk of hypoxia. Biogeosciences, 2013, 10: 2633–2653

Summary for “气候变化耦合海洋污染的生态毒理学研究进展”

Research progress in ecotoxicology of climate change coupled with marine pollutions

Fang Dong^{1,2,3}, Xiaoshan Zhu^{3*}, Jiangxin Wang^{1*} & Guanghui Lin^{3,4}¹ College of Life Sciences and Oceanography, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;² Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems of Ministry of Education and Guangdong Province, College of Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;³ Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China;⁴ Ministry of Education Key Laboratory for Earth System Modeling, Department of Earth System Science, Tsinghua University, Beijing 100084, China

* Corresponding authors, E-mail: zhu.xiaoshan@sz.tsinghua.edu.cn; jxwang@szu.edu.cn

Marine pollution has become a global problem since industrialization. Global climate change has also brought significant changes to the marine environment, especially with the continuously increasing atmospheric CO₂ concentration. Lots of studies have solely focused on the influences of climate change or environmental pollutants on marine biota and ecosystem, and made some widely-accepted conclusions. However, in the real environment, marine ecosystem is likely suffering more complex impacts than that exposed to either marine pollution or climate change only. Thus research of climate change coupled with marine pollution is being more and more concerned by the government and scientists, and becomes a hotspot in the field of marine environmental science and global climate change. In the present research, effects of climate change (especially rising sea water temperature, acidification and hypoxia) on the biotoxicity of typical marine pollutants (e.g., heavy metals, POPs), as well as the interactions between climate change and marine pollution were summarized. On the one hand, ocean warming, acidification and hypoxia affect the resistance of marine organisms on pollutants, and further affect their sensitivity to pollutants; on the other hand, ocean warming, acidification and hypoxia affect the physical and chemical properties, environmental behaviors and bioavailability of marine pollutants directly, and thus change pollutants' toxicity indirectly. Therefore, under the coupled stress of climate change and marine pollution, toxic effects of pollutants may not only be the simple superposition of the two alone, but also more complex synergies. For example, ocean warming changes the distribution of POPs between the water-gas phase significantly, which makes POPs migrate to higher latitudes through the grasshopper effect and increases the exposure risk of polar organisms to POPs. Warming increases the solubility of heavy metals in seawater, but also increases the precipitation of metal oxides and hydroxides (reducing the solubility of metal ions) due to the increased rate of chemical reactions. This paradox is a difficulty in the current quantitative study for effects of ocean warming on metal solubility. Ocean acidification promotes the releasing of Cu²⁺ in forms of carbonate compound, or makes Cd²⁺ and Hg²⁺ dissociate from their compounds in the sea water, while heavy metals in forms of free state are generally more toxic to marine organisms than those in forms of compounds, thus exacerbating the toxicity of heavy metals to marine organisms. Hypoxia promotes the reduction of arsenic from the pentavalent state to the trivalent state. The arsenic in the trivalent state binds to the thiol-containing protein in the marine organism and inactivates the acetylcholine (AChE) enzyme. According to the statistical report of literatures, studies related to climate change coupled with marine pollution had been rarely reported before 2003, and have been receiving more and more attentions since 2003. In terms of content, the studies mainly focus on combined effects of acidification-heavy metals (slightly more), acidification-nanomaterials as well as organic matters (less), hypoxia-heavy metals as well as organic matters (small amounts), and warming-heavy metals (small amounts) on marine organisms; focused on the effects of acidification on the transport of marine pollutants in food chains (small amounts); focused on the ecological risk of POPs and mercury in the polar region under the background of climate change (slightly more). These studies have shown that climate change does affect the environmental behavior and biological toxicity of marine pollutants directly or indirectly. Ocean plays an important role in maintaining the Earth's system and climate regulation. From the perspective of how to protect the ocean scientifically and utilize marine resources reasonably under coupled stress of climate change and marine pollution, authors proposed that following fields should be considered seriously in future: (1) mechanisms underlying the interaction between climate change and marine pollution; (2) effects of coupled stresses between climate change and environmental pollution on ocean primary productivity and carbonate system; (3) problems related to coastal ecological risks.

climate change, marine pollution, coupled stress, heavy metal, persistent organic pollutants (POPs), biotoxicity

doi: 10.1360/N972017-00824