

专栏:新污染物的环境行为与健康效应

【特约主持人】:陈联国:“国家青年海外人才计划”和中科院“百人计划”入选者

【主持人按语】新污染物是指新近发现或被关注,具有生物毒性、环境持久性或生物累积性等特性,易引发生态环境或人体健康风险,但尚未纳入管理或现有管理措施不足以有效防控其风险的污染物。目前,新污染物的暴露风险和毒性危害是威胁我国生态和人群健康的重大安全问题。我国“十四五”规划和2035年远景目标纲要明确要求“重视新污染物治理”、“健全有毒有害化学物质环境风险管理体系”;2022年5月,国务院办公厅印发了《新污染物治理行动方案》,生态环境部也将多种新污染物纳入重点管控范围。因此,现阶段亟须开展新污染物的筛查识别、分析监测、毒理学效应和机制以及风险评价工作,从而有效防范其生态与健康风险。本专栏以“新污染物的环境行为与健康效应”为主题,围绕水环境典型新污染物的迁移转化、毒性效应、危害机制和风险评估等核心问题,在“one health”框架下解析新污染物与健康的内在关联,探讨新污染物研究领域的现状、挑战和发展趋势,为深入打好污染防治攻坚战提供基础科学支撑。

水生态系统典型新污染物的特征与生态风险评估

陈联国¹,陈青弟²,胡陈艳²

(1.中国科学院水生生物研究所,武汉 430072;2.武汉工程大学 化学与环境工程学院,武汉 430205)

摘要:过去几十年,我国在传统污染物治理和管控方面取得显著成效,但随着化学品生产和使用规模的不断加大,新污染物引起的环境问题不断凸显。以内分泌干扰物、全氟和多氟烷基化合物(PFASs)、抗生素和微塑料为代表的典型新污染物在各种水体环境中被频繁检出,且种类逐渐增多,对水生态安全和人体健康构成极大威胁。这些新污染物在水体中普遍具有持久性或“伪持久性”,生物蓄积性和毒性,且就毒性而言,其多具有器官、神经、发育和生殖、免疫等多种毒性效应及复杂作用机制。然而,目前我国在新污染物研究的广度和深度上还有很多局限,毒性效应的全面了解及机制的深入探索亟待加强。基于此,重点介绍目前国际上研究较多的4类典型环境新污染物(内分泌干扰物、PFASs、抗生素和微塑料)的特征、来源以及毒性测试和评价方法,为未来新污染物的毒性研究提出建议,旨在为水体新污染物的管控提供有益参考。

关键词:环境新污染物;毒性测试;生态风险评估

中图分类号:X52

文献标志码:A

文章编号:1000-2367(2024)04-0022-14

工业革命以来,全球经济和社会迅速发展,大量有毒有害物质在人们生产生活过程中被有意或无意带入

收稿日期:2024-04-22;**修回日期**:2024-05-12.

基金项目:国家自然科学基金(31971236);武汉工程大学科学研究基金(K202251);湖北省杰出青年基金(2021CFA086).

作者简介:陈联国(1986-),男,山东潍坊人,中国科学院水生生物研究所研究员,博士,研究方向为环境毒理,E-mail:lchenam@ihb.ac.cn.

通信作者:胡陈艳,武汉工程大学特聘教授,E-mail:huchenyan1984@wit.edu.cn.

引用本文:陈联国,陈青弟,胡陈艳.水生态系统典型新污染物的特征与生态风险评估[J].河南师范大学学报(自然科学版),2024,52(4):22-35.(Chen Lianguo,Chen Qingdi,Hu Chenyan.Characteristics and ecological risk assessment of typical emerging pollutants in aquatic ecosystems[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2024,52(4):22-35.DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2024.04.22.0002.)

环境,使得环境质量大幅下降,严重威胁着人类健康和生态安全.环境污染也与生物多样性丧失、气候变化一起,在第五届联合国环境大会上被确定为人类面临的三重环境危机之一^[1].随着环境安全警钟的敲响,我国也采取了一系列措施来提高环境管控要求,增加治理能力.经过近二三十年的努力,目前人们对一些常规污染物,如化学需氧量(COD)、生化需氧量(BOD)、细颗粒物(PM_{2.5})、挥发性有机物(VOC)、氮氧化物(NO_x)、硫氧化物(SO_x)等的环境影响已经有了比较深入的了解,也较早地将其纳入环境监管体系,加大对其污染防治等方面的投入,环境质量得到有效改善,也有望相对较快地控制和解决由这些常规污染物导致的环境问题.与此同时,一些不易察觉、不易降解、不易代谢、具有多种毒性效应的新污染物(emerging pollutant 或 emerging contaminant)不断进入环境并累积,逐步呈现出对居民健康和生态系统安全的危害,成为新的重大环境隐患.

相对于常规污染物,新污染物被界定为由人类活动造成的、目前已明确存在、但尚无法律法规和标准予以规定或规定不完善、危害生活和生态环境的所有在生产建设或者其他活动中产生的污染物^[2].其来源主要有:(1)合成化学品,即地球上原本不存在或含量很少、经人类有意合成而具有某种功能和商品属性的化学物质^[3].其中一些因具有持久性、生物蓄积性和毒性(persistence, bioaccumulation, and toxicity),即PBT特性,进入环境后对人类和生态健康造成危害,成为新污染物,如全氟和多氟烷基化合物(PFASs)^[4]、溴系及有机磷类阻燃剂^[5]、增塑剂类化学品(如双酚A(BPA)及其同类替代品、邻苯二甲酸酯(PAEs))^[6]、船舶防污涂料中的有机锡^[7]等;(2)人类活动中无意排放的有毒有害物质,如工业生产过程中的二噁英、化石燃料不完全燃烧产生的多环芳烃(PAHs)、燃煤释放的汞等重金属^[3].另外,有些新污染物既来源于化学合成,也来源于人类活动副产物,如多氯联苯(PCBs),其主要来自于阻燃剂的生产制造过程,但在一些含氯有机物高温燃烧过程中也可产生.我国是化学品生产和消费大国,年均生产总量占全球1/3以上.根据《中国现有化学物质名录(2023年版)》,目前记录在案的化学物质已有4.6万余种,并且还在持续增补中,很多与新污染物相关的化学品生产和使用量都居世界前列.由此造成的结果是我国地表水、地下水、大气和土壤等不同环境介质均不同程度检出新污染物,局部区域污染浓度惊人.另一方面,由于目前缺乏针对这些新污染物的严格监管,传统的废水及污水处理系统也无法有效去除甚至还可能增加这些新污染物的污染水平,使得这一情况更加严重^[8].已有调查表明,我国很多城市的自来水中含有较高浓度的全氟化合物,部分地区人体摄入量已超过欧盟规定的耐受标准值^[9].而2015年6月由中国科学院广州地球化学研究所公布的“中国河流抗生素污染地图”则显示抗生素污染在我国主要河流中普遍存在,其平均质量浓度为303 ng/L,分别是美国和德国的3和15倍,其中京津地区及东部沿海地区污染最为严重^[10].

从污染特性上来说,新污染物环境浓度相对较低(往往为微量或痕量),空间分布差异大,治理复杂;在环境中往往不易降解,呈现持久性或者由于持续输入而呈现“伪持久性”^[11],且许多新污染物容易被生物蓄积,并可能通过食物链传给人类,长期暴露对生物机体的生长发育、内分泌、神经以及免疫系统等表现出一种或多种毒性效应,环境风险大.因而,近年来对新污染物日益增长的关注已成为环境研究的热点.在web of science(WOS)数据库中以“emerging pollutant *” OR “emerging contaminant *” OR “contaminant * of emerging concern *”为关键词进行检索可发现,从2001年出现第一篇关于新污染物的报道以来,每年发表的关于新污染物的论文数量呈快速增长趋势,且以2021年增加最为明显(图1(a)).这些研究分布于environmental sciences ecology(环境生态学),public environmental occupational health(公共环境职业健康),toxicology(毒理学),water resources(水处理),chemistry(化学),engineering(工程)等方向(图1(b)),呈现出多学科关注和跨学科研究属性.然而,由于过往重视程度不够和技术欠缺等原因,对新污染物的研究仍面临底数不清、环境风险了解不足、管控措施不成熟等问题.

2018年,习近平总书记在全国生态环境保护大会上提出“对臭氧、挥发性有机物以及新的污染物治理开展专项研究和前瞻研究”.2021年,“十四五规划”再次提出要“重视新污染物治理”.2022年5月4日,国务院办公厅印发《新污染物治理行动方案》,同年10月,党的二十大报告进一步要求“深入推进污染防治”以及“开展新污染物治理”.这些举措表明党和国家对新污染物问题的高度重视,对新污染物的研究、治理及管控也将成为进一步深化环境保护和污染防治,以及在更高水平上建设我国生态文明的必然要求.为了更好地开展关于新污染物的防治工作,对其污染特性和复杂危害机制的深入研究就显得尤为必要.由此,本文对水

环境系统中典型新污染物种类、特征、来源以及毒性研究过程中应用的主要方式进行了概述,旨在通过整合最新的研究成果为未来的研究提供信息,有助于提高对新污染物环境风险的科学评估和精准把控。

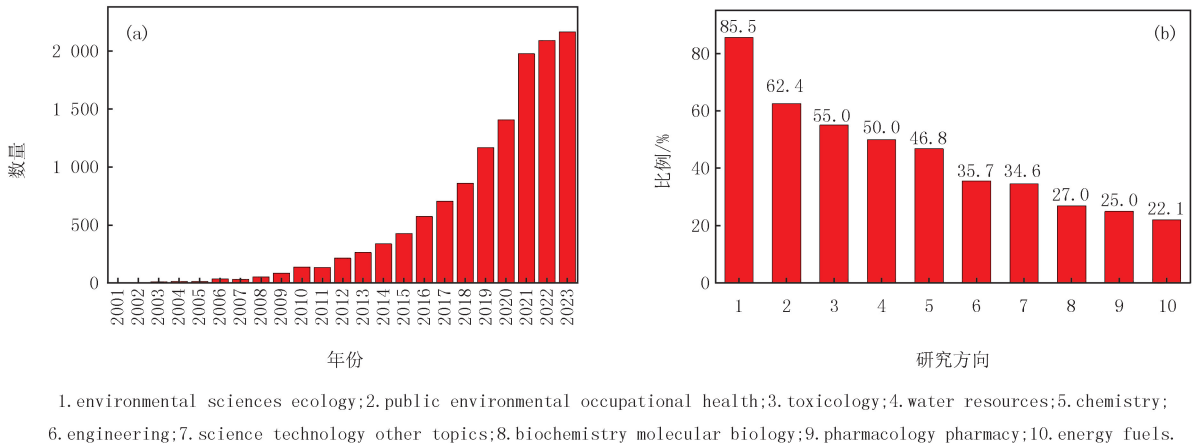


图1 WOS数据库中2001至2023年关于新污染物的论文

Fig.1 WOS database articles on emerging pollutants from 2001 to 2023

1 典型新污染物的种类和特征

水体新污染物主要产生于人类生产和生活过程中使用的各类化学物质,来源广泛且种类繁多.目前,国际上主要关注的新污染物包括环境内分泌干扰物(environmental endocrine disruptors, EEDs)、全氟和多氟烷基类化合物(PFASs)、抗生素和微塑料 4 大类。

1.1 环境内分泌干扰物(EEDs)

EEDs 又称环境激素,是指能通过干扰生物体内激素的合成、分泌、运输和调节等过程,引起母体和(或)其后代发生不利变化,如生殖、发育、神经和免疫系统紊乱等的外源性物质^[12].日常生活中常见的 EEDs 如图 2 所示,有广泛用作工业制造塑料和食品罐头包装原料的双酚类^[6],燃料或废物燃烧过程、杀虫剂和农药生产过程中产生的二噁英类(dioxins)^[13],用作增塑剂的邻苯二甲酸酯类(phthalates),高氯酸盐(perchlorate)^[14],有机磷酸酯类阻燃剂(organophosphates)^[15], PFASs^[16]; 雌激素类^[17],溴系阻燃剂多溴联苯醚类(PBDE)^[18],多氯联苯类(PCB)^[19],用作防腐剂的对羟基苯甲酸酯类(parabens)^[20],农药以及杀虫剂等^[21].另外,随着发展需求的不断升级,新近发现的具有潜在内分泌干扰效应的物质清单还在持续增加。



图2 日常生活中常接触到的内分泌干扰物^[35]

Fig.2 Commonly contacted endocrine disruptors in daily life^[35]

双酚 A(BPA)是迄今为止研究最多的 EEDs.从 1891 年被合成出来开始^[22],BPA 就无处不在地存在于全球人们的日常生活中,主要应用于聚碳酸酯塑料、环氧树脂、医疗产品和与食品接触的材料制造以及其他各种用途.BPA 的环境暴露途径主要有经口摄入、皮肤接触以及吸入等.随着 BPA 的大量且广泛应用,人们注意到其对生物和人类健康的严重影响,包括致癌性、表观遗传和心血管紊乱和神经毒性等,其中最显著

的是其具有类雌激素的效应,能严重干扰生物体正常的内分泌系统^[23].从 2015 年开始全球各国陆续采取措施限制 BPA 的使用,也由此促使一些塑料制造商探索 BPA 的替代产品,如双酚 B(BPB)、双酚 F(BPF)、双酚 S(BPS)和双酚 AF(BPAF).然而,研究表明,这些 BPA 类似物也具有相当甚至更大的生态毒性以及潜在的内分泌干扰效应^[24].

目前对医药类产品的环境行为和风险缺乏较全面的了解,且水体中经常出现大量对非目标生物有不利影响的药物及代谢物^[25],这也是其成为环境新污染物的重要原因.医药类产品普遍具有持久的物理化学特性、亲脂性和生物蓄积性,易对生物机体的正常繁殖、生长和发育等造成影响,并通过生物累积作用以及食物链的传播导致人体暴露,从而给环境和人类健康带来潜在风险,引起人们的担忧.尤其是,这些物质大多对生物降解具有抗性,因此很难通过传统的污水处理工艺有效去除^[26].

邻苯二甲酸酯类物质是全球工业中最常用的增塑剂之一,对于提高塑料的延展性和弹性至关重要^[27].这类化合物存在于多个行业众多塑料产品中,如汽车、建筑和装饰材料、玩具、鞋类、食品包装、润滑剂、洗涤剂、药品和个人护理用品、驱虫剂、防腐剂 and 杀虫剂等,其中以邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)使用最为广泛.然而,邻苯二甲酸酯类在环境中不易降解、半衰期长、容易累积,在土壤和沉积物等介质中都可被检测到.其暴露途径多样,如吸入、皮肤接触或医源性暴露,但通过饮食摄入被认为是主要途径.研究表明,邻苯二甲酸酯类化合物在人体和动物体内发挥着类雌激素作用,可干扰内分泌系统,同时具有致畸和致癌效应,其相关风险还包括损害肝脏、肾脏和生殖器官.此外,某些邻苯二甲酸酯代谢物也与心脏代谢疾病的增加有关^[28].

对羟基苯甲酸酯类化合物(parabens)是对羟基苯甲酸的烷基或芳基酯类物质,因具有广谱抗菌效果,常作为防腐剂被广泛添加到食品、药品和个人护理用品中^[29].例如,美国规定在食品中可以添加质量分数 0.1% 的对羟基苯甲酸酯,而在药品中可以添加质量分数 0.1% 的单一对羟基苯甲酸酯,或者质量分数 0.3% 的对羟基苯甲酸酯混合物^[30].大量生产以及使用的对羟基苯甲酸酯类化合物,如对羟基苯甲酸甲酯(MeP)、对羟基苯甲酸乙酯(EtP)、对羟基苯甲酸丙酯(PrP)和对羟基苯甲酸丁酯(BuP)等通过人类活动进入环境,表现出雌激素效应,对人类、动物和生态系统健康产生潜在的不利影响^[31].就人类而言,对羟基苯甲酸酯还与多种人体健康风险有关,包括可能破坏内分泌系统以及参与致癌作用^[32].鉴于这些发现,人们必须认真对待对羟基苯甲酸酯的使用和环境残留问题,并对其潜在的影响进一步研究.

农药广泛应用于农业,包括多种化学物质,如除草剂、杀虫剂和杀菌剂等,在预防、控制或消除可能干扰食品生产、加工、储存、运输和保存过程中不良物种引起的各种影响方面起着至关重要的作用^[33].多年来,持续和广泛的使用农药,以及较低的利用率,导致大量农药残留在环境中,而接触这些污染物对生物体健康构成一系列威胁,包括癌症、荷尔蒙失调、哮喘、过敏、出生缺陷等^[34].值得注意的是,杀虫剂可以与雌激素受体相互作用,因而将它们分类为具有内分泌干扰效应的化学物质^[21].

1.2 全氟和多氟烷基化合物(PFASs)

PFASs 是一类以烷基碳链为骨架、氢原子被氟原子部分或全部取代的人工合成化合物.由于多个强键能 C—F 键的存在使得 PFASs 具有很好的(热、化学和生物)稳定性,并且疏水疏油,因而自 20 世纪 30 年代末开始被广泛应用于泡沫灭火剂、表面活性剂、厨具不粘涂层、速食品包装、杀虫剂等多种工业和生活用品^[36].然而,由于 PFASs 类化合物能够经受住强的紫外光照、加热、化学作用,并且由于没有 C—H 键供生物降解利用使得其在环境中具有持久性和很强的可迁移性,且易生物累积^[37].目前,PFASs 已经造成了非常严重的环境污染,在不同环境介质(如空气、表层水、饮用水和土壤等)和生物样品中都可以检测到 PFASs^[9,38-40],甚至在青藏高原的冰川、北极地区的空气和东格陵兰岛的北极熊大脑中都发现了 PFASs 的存在^[41-42].在湖北省武汉市汤逊湖的表层水中全氟丁烷磺酸(PFBS)质量浓度已高达 8.0 $\mu\text{g/L}$,而全氟丁烷羧酸(PFBA)的水体蓄积质量浓度更高至 16.5 $\mu\text{g/L}$ ^[43].环境中的 PFASs 可以通过饮食、接触或者吸入等多种途径进入生物体,诱导产生一系列不利效应,如内分泌干扰效应、神经毒性、肝毒性、代谢紊乱、免疫毒性等.其中,以全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)及其盐类为代表的 PFASs 因其严重的环境危害而被列入《斯德哥尔摩公约》控制名单,我国也将其纳入了《重点管控新污染物清单(2023 年版)》,对其进行严格管控.为了应对市场需求,多种结构各异的替代品被大量生产并投入使用,如 6:2 氯代多氟醚基磺酸盐

(6:2 Cl-PFAEs)、全氟壬烯氧基苯磺酸钠(OBS)、六氟环氧丙烷二聚酸(GenX)、全氟丁烷磺酸(PFBS)、全氟丁酸(PFBA)等^[8]。然而,研究发现这些 PFASs 替代物(也称新 PFASs)同样具有 PBT 特性,且在环境介质中有可能进一步转化为 PFOA 或 PFOS^[44]。总体而言,人们对这些新 PFASs 的毒理学效应、作用机制和环境健康风险的了解甚少,因而成为当前重点关注的一类新污染物。

1.3 抗生素类

抗生素是 20 世纪最重要的医学发现之一,可以通过抑制细菌生长,有效治疗多种细菌感染的疾病。抗生素按类型可主要分为 5 类:① 喹诺酮类,全部由人工合成,包括环丙沙星、左氧氟沙星、氧氟沙星、诺氟沙星等;② 磺胺类,包括磺胺嘧啶、磺胺甲基噁、磺胺甲噁唑等;③ 四环素类,包括金霉素、土霉素、四环素等;④ β 内酰胺类,包括青霉素、头孢菌素等;⑤ 大环内酯类,包括红霉素、罗红霉素、阿奇霉素、乙酰螺旋霉素等^[45]。近年来,越来越多的抗生素在全球各国被授权用于临床医疗。与此同时,一些养殖场将亚治疗剂量抗生素添加于动物饲料,目的在于增加动物体质量,提高产量,以及预防动物疾病。然而,这些滥用行为不仅使得抗生素的生产和消费量不断增加,还导致更多未被人体和动物代谢利用的抗生素随粪便尿液排放至环境,污染地表水、饮用水以及地下水等水生生态系统,并沉积于底泥和土壤中^[46]。其中,制药企业的工业废水、医疗废水及污水处理厂尾水、畜牧业以及水产养殖和农业面源径流是抗生素类污染物进入环境的主要途径。调查发现,目前中国水环境抗生素残留水平处于 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 至 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围,土壤与沉积物抗生素残留水平处于 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 至 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围^[47]。除了抗生素母体外,其代谢产物在环境中也常有检出,某些质量浓度甚至可能高于母体^[48]。环境中的抗生素类污染物可以诱导细菌产生抗性,导致耐抗生素细菌和基因的出现,进而通过各种途径感染人体和其他生物,对其健康构成威胁^[49]。与此同时,抗生素残留也会改变人和动物体内肠道菌群的微生态环境,增加条件性致病菌感染的风险。因此,抗生素在水生环境中的普遍存在已经引起了世界各国领导人和科学界的高度关注,亟须采取必要的行动,开发对其具有有效去除的工艺和技术来减小其环境危害。

1.4 微塑料

自 20 世纪 50 年代以来,全球塑料的产量呈指数级增长,目前每年生产约 3.59 亿 t 原生塑料^[50]。塑料产品使用的增加无意中导致了—种环境新污染物——“微塑料”的出现,并且从 2004 年 THOMPSON 等^[51]首次提出这一概念以来,逐渐成为全球研究热点。微塑料通常指由高分子聚合物构成、粒径小于 5 mm 的塑料纤维、碎片或颗粒,主要成分包括聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯等,分为初级微塑料和次生微塑料两大类^[52]。初级微塑料指经污水处理厂等排入水环境,在生产时就是微小尺寸的塑料颗粒工业产品,如药品、化妆品等含有的微塑料颗粒或作为工业原料的塑料颗粒和树脂颗粒;次生微塑料是大型塑料垃圾经过物理、化学和生物过程等使其体积减小而成的塑料颗粒。总体而言,微塑料具有粒径小、比表面积大、数量多、不溶于水、易迁移、难以降解(降解需要经历数百年乃至数千年)、分布广、吸附富集污染物能力强等特性。其潜在毒性来自于未反应的单体、低聚物和从塑料中泄漏的化学添加剂,当浓度达到一定限度时可能通过不同途径进入人体^[53]。

我国是塑料制品生产和消费大国,自 2008 年实施“限塑令”以来,一次性塑料袋的使用大幅减少,但快递包装废弃物却随着电商行业的快速发展呈爆发式增长,其中 40% 是各类塑料废弃物。与此同时,农用塑料薄膜的年使用量也大幅增长,相较于 2000 年,2020 年使用量提高了 1.8 倍。由巨量塑料生产使用所带来的与日俱增的微塑料污染也越来越严重。调查显示,三峡库区表层水中微塑料含量已高达 $1\ 597 \sim 12\ 611$ 个/ m^3 ,沉积物中也含有 $25 \sim 300$ 个/ kg (湿质量)^[54]。这些塑料垃圾由陆地蔓延到海洋,构成了海滩垃圾、海面漂浮垃圾和海底垃圾的主体,给生态环境和人民健康带来巨大威胁。

2 典型新污染物的毒性测试及评价方法

随着化学品在全球生产生活各领域的广泛应用,稳定且难分解的新污染物不断进入环境,进而不可避免地通过各种途径进入人体和其他生物。目前,已在多种水生生物,包括浮游植物、浮游动物、鱼类等体内检测出内分泌干扰物^[55]、PFASs^[56]、抗生素^[57]及微塑料^[58]等。这些污染物能够在生物体内富积,并随着食物链传

递,产生生物放大效应(微塑料在水生生态食物链中的累积传递和放大目前还尚存争议)^[59],同时还可能通过不同的作用机制干扰关键基因的调控和表达、引起氧化应激、DNA 损伤、免疫失调、生殖障碍、发育毒性、神经毒性等不利影响^[60]。然而,目前对环境新污染的毒性效应还缺乏较全面了解,对其致毒机制的研究还不够深入。因而,借助多种研究方式,如传统的生物体内测定到先进的体外和计算机技术,开展对其毒性作用的鉴定和生态风险评价,进而提供新污染物相关的剂量-效应关系、作用方式和机制以及潜在风险等提供宝贵信息^[61]。表 1 列举了一些已报道的在典型新污染物研究中运用到的毒性测试及评估方法。

表 1 已报道的典型新污染物的毒性测试和评估方法举例

Tab. 1 Examples of reported toxicity test and evaluation methods for typical emerging pollutants

| 毒性测试或评估方法 | 目标污染物 | 受试生物 | 测试指标 | 参考文献 |
|------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|---------|
| 急性毒性试验 | MeP、三氯生、药物(文拉法辛和卡马西平)、杀虫剂、PFAAs | 长牡蛎、羊角月牙藻、大型蚤、斑马鱼(胚胎、成鱼) | 藻类生长抑制、胚胎毒性、变形、畸形率、孵化率、心跳、体重、体长、蛋白质组等 | [62-63] |
| 亚慢性和慢性毒性试验 | PFASs、MeP、4,5-二氯-2-正辛基-3-异噻唑啉酮(DCOIT) | 斑马鱼、海洋青鳉、藻类 | 繁殖、生长、发育、多种生化指标(酶活性、激素含量、基因表达)等 | [64] |
| 基因毒性实验 | 重金属、多环芳烃、遗传毒性化合物 | 细菌、重组酵母、人体细胞 | 突变、染色体畸变、DNA 损伤 | [65] |
| 细胞毒性试验 | 药物、纳米颗粒、DCOIT | H295R、PC12、GH3 等各种细胞 | 细胞活力、细胞形态、细胞增殖等 | [66-67] |
| “组学”技术 | 药物(去氢黄体酮)、PFASs、内分泌干扰物 | 斑马鱼胚胎 | 基因组、转录组、蛋白质组、代谢组 | [68-70] |
| QSAR 模型 | Parabens 同系物 | 重组酵母、计算机模型 | 预测无效应浓度、生物活性 | [71] |
| 风险商值法 | 药物和个人护理用品(PPCPs)、抗生素类 | 水生生物(藻类、大型蚤、鱼类) | 环境真实浓度、预测无效应浓度 | [72-73] |
| 物种敏感度分布 | 农药、杀虫剂等持久性有机污染物 | 水生生物 | 质量浓度阈值 | [74] |

2.1 急性毒性试验

急性毒性试验旨在评估污染物对生物体的短期急性影响,通常在受试生物与目标污染物接触 48~96 h 时终止实验,以死亡率或抑制率等为主要终点指标,给出引起 50% 受试生物产生特定效应的浓度信息(例如半数致死浓度 LC_{50} 或半数效应浓度 EC_{50})^[75]。目前作为模式物种进行水体新污染物急性毒性试验的鱼类主要有斑马鱼(*Zebrafish*),海洋青鳉(*Oryzias melastigma*)、稀有鮡鲫(*Gobiocypris rarus*)、黑头呆鱼(*Fathead minnow*)等^[5];无脊椎动物类主要有大型蚤(*Daphnia magna*);藻类主要有羊角月牙藻(*Pseudokirchneriella subcapitata*),小球藻(*Chlorella vulgaris*),铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)等^[76]。例如,TERASAKI 等^[77]利用大型蚤为模式生物,研究了多种药物的急性毒性,发现一些化合物,如三氯生,具有高急性毒性,而其他化合物,如布洛芬,则急性毒性较低。Parabens 类物质对水生生物也表现出不同程度的致死效应,其中 MeP、EtP、PrP、BuP 对大型蚤、黑头呆鱼和青鳉 48 h 的 LC_{50} 分别在 4.0~24.6 mg/L, 4.2~160.0 mg/L, 和 9.5~80.0 mg/L 范围内^[78-79]。随着 Paraben 侧链碳原子的增加,亲脂性增加,毒性效应增加,表现出 BuP>PrP>EtP>MeP 的急性毒性。另外,这 4 种 Parabens 对大型蚤的生长和繁殖表现出的最低观察效应浓度(LOEC)分别在 0.12~9.00 mg/L 和 1.5~6.0 mg/L 范围内。MIHAICH 等^[80]以摇蚊(*Chironomus tentan*)和蜗牛(*Marisa cornaritis*)为代表,评估 BPA 对无脊椎动物的急性毒性(96 h)。结果显示 BPA 暴露对摇蚊的毒性较强, EC_{50} 为 2.7 mg/L,对在 2 种不同水温(22 °C 和 25 °C)中生活的蜗牛毒性相对来说弱些, EC_{50} 数据分别表现为 >4.03 和 2.24 mg/L。MORALES 等^[81]将淡水蜗牛(*Physa acuta*)暴露于 100 μ g/L 和 500 μ g/L BPA 溶液中 5~96 h,发现其生长、繁殖和存活均表现异常,其致毒机制与 BPA 的雌激素效应有关。CHOI 等^[82]评估了不同尺寸微塑料分别暴露海洋桡足动物日本虎斑猛水蚤(*Tigriopus japonicus*) 24 h 和 48 h 后,其繁殖和摄食行为改变,并认为这些改变可能归咎于微塑料作为物理胁迫和污染

物的潜在载体,破坏了日本虎斑猛水蚤体内的激素平衡,干扰了其负责摄食和繁殖的神经功能。

2.2 (亚)慢性毒性试验

(亚)慢性毒性试验主要评估污染物对水生生物较长时期的影响,通常跨越生物体生命周期很长一段时间,可以提供比急性毒性终点更敏感的由污染物亚致死浓度暴露引起的一些毒性效应^[83]。(亚)慢性毒性试验的研究对象也为各种营养级的水生生物,包括藻类、无脊椎动物和鱼类等。例如,舒燕等^[84]将受精后2 h斑马鱼胚胎暴露在环境相关浓度的2-乙基己基二苯基磷酸酯(EHDPP)中120 d,并收集F1代胚胎于清水中培养至120 h,研究EHDPP长期暴露对斑马鱼母代和子代甲状腺内分泌系统的干扰效应及可能机制。KANG等^[85]将不同质量浓度(15和225 μg/L)BPA暴露雌性稀有鮕鲫21 d后发现,其子代受精率、受精卵大小和孵化率均显著降低。VERA-CHANG等^[86]研究了抗抑郁药氟西汀对斑马鱼繁殖和发育的慢性影响,发现氟西汀可以干扰斑马鱼5-羟色胺的摄取,扰乱其神经系统的发育以及生殖过程,导致繁殖率下降,胚胎畸形增加。此外,长期低剂量的四环素暴露能够增加斑马鱼的体重,并使其从幼鱼期开始在肝脏内部蓄积脂肪,并造成肠道菌群紊乱^[87]。本实验室前期也开展了PFBS慢性及长期暴露海洋青鲈的一些工作,为PFBS毒性的全面评估提供必要信息。结果发现,PFBS亚慢性暴露21 d能改变海洋青鲈成鱼的鳃组织结构,干扰血液离子浓度和腮部渗透压调节能力,使青鲈呼吸加快^[88]。将海洋青鲈胚胎暴露于环境真实剂量的PFBS一整个生命周期后,F0代血液的甲状腺激素含量下降,大脑甲状腺激素合成增多,脱碘酶基因表达上调;PFBS在F0代的甲状腺内分泌干扰效应可一直持续到F2代,尽管后代(从F1代开始)都是在清水中培养的^[89]。PFBS也可在神经系统蓄积,增加乙酰胆碱酯酶活性和神经递质含量(包括乙酰胆碱、谷氨酸、γ-氨基丁酸、肾上腺素、去甲肾上腺素等),并改变重要神经功能蛋白的表达^[90]。此外,PFBS长期暴露对生殖内分泌系统的干扰也非常明显,在雄鱼体内诱导雌激素活性,但在雌鱼体内诱导抗雌激素活性,导致海洋青鲈性别比例发生扭转,形成以雄鱼为主的鱼群,而雌鱼的卵巢高度甲基化、严重萎缩,产卵量下降^[91];母代PFBS暴露也损害F1代和F2代的配子质量和胚胎发育,通过表观遗传机制引起跨代毒性效应,使后代孵化率下降、死亡率上升、游泳行为兴奋等^[92]。

2.3 体外实验和转基因动物模型

体外模型,如细胞培养试验和酶抑制试验,已成为评估污染物对特定分子靶点或细胞过程毒性作用的宝贵工具。这些模型可以为污染物的作用模式提供机理分析,并有助于确定哪些化学物质需要进行进一步的生物分析^[93]。例如,FEN等^[94]使用雌激素受体酵母杂交系统,体外监测了多种药物和个人护理用品的雌激素活性,从机理上明晰了这些药物主要是通过雌激素受体结合,阻断了其与天然激素的作用,进而破坏正常的内分泌功能。CARR等^[95]使用Caco-2细胞发现微塑料暴露会破坏肠道上皮屏障的完整性,并且发现微塑料在Caco-2细胞中的传输受紧密连接和粘着链接的影响。TACHACHARTVAINICH等^[96]使用AR介导的荧光素酶报告基因检测系统,评估了多种新兴PFASs的雄激素和抗雄激素活性,探究了PFASs的内分泌干扰效应。发现PFASs在体外相对较低的浓度下就能表现出抗雄激素作用,并且通过竞争性抑制机制抑制AhR受体表达,从而破坏内分泌系统。AMORENA等^[97]使用金黄色葡萄球菌*Staphylococcus aureus*检测4种抗生素对细胞膜的影响,这有助于在活体生物中选择合适的治疗措施来对抗生物膜中的细菌。这些体外模型都有助于研究污染物的毒性效应。

同样,体内模型,如斑马鱼胚胎或转基因生物,可用于研究污染物对特定组织、器官或生理过程的影响^[98]。KIM等^[99]采用转基因斑马鱼为实验模型,重点关注杀菌剂啉菌酯对水生生物神经系统的有害影响。ZENG等^[100]观察并发现雌激素(E2)诱导转基因鱼中绿色荧光蛋白(GFP)表达,并且根据E2诱导GFP表达的剂量和时间效应,成功研发了监测环境内分泌干扰物的*mtgl:gfp*转基因青鲈。这些模型和测试方法的开发能够以非创伤性的方式开展污染物对活体生物潜在毒性效应的研究。

2.4 高通量筛选技术

高通量筛选(high-throughput screening, HTS)技术的出现极大地增强了对水生态系统中低剂量污染物的识别,以及通过快速有效的物质筛选,为污染物毒性机制的研究提供强有力的帮助^[101]。高通量技术的核心是现代生物“组学”技术,包括基因组、转录组、蛋白质组和代谢组,它们可以快速对复杂样品进行同步分析,在分子和细胞水平上深入探究污染物对生物体的毒性效应和机制^[102]。

基因组学是对生物体所有基因进行表征、定量研究及进行不同基因组的比较,可以研究污染物胁迫下机体遗传变异的过程和机理,包括发掘环境应激应答基因的多态性,探究这些多态性基因的功能及与毒性效应的关系^[103].例如在抗生素的毒性效应研究中,经常利用宏基因组鸟枪法测序和分析,表征它们对机体肠道微生物多样性和丰度、抗生素抗性基因和代谢途径的影响等^[104].HUANG 等^[105]则通过基因组微阵列分析证明了苯并芘(BaP)能够通过干扰光受体发育相关基因诱导视觉系统出现发育缺陷和功能障碍.

转录组学是在整体水平上研究细胞中基因转录的情况及转录调控的规律,关注从 DNA 到 RNA 的转录过程以及 RNA 的处理并最终表达为蛋白质的过程,可以提供当机体暴露于污染物时基因被表达或抑制的实时信息,是特定环境条件下功能基因组的快照.如 TANG 等^[106]将年轻斑马鱼粪便移植给老龄斑马鱼,然后将老龄斑马鱼暴露于 PFBS 中 14 d.暴露结束后,利用高通量测序分析了性腺转录组指纹图谱的变化,探讨了健康粪便移植在对抗由衰老和 PFBS 污染暴露引起的性腺功能损害方面的潜力.当较高含量的微塑料(5, 20 mg/L)暴露斑马鱼胚胎和幼鱼 14 d 时,尽管没有观察到对机体发育、生长或者代谢的明显影响,但转录组数据显示,在微塑料暴露 48 h 时已引起了幼鱼基因表达短暂但普遍的变化,而这种变化在 14 d 内基本消失.由于这些转录变化发生在幼鱼发育的关键时期,研究者建议非常有必要对这些微塑料的潜在长期影响进行评估^[107].

蛋白质组学技术以整体、动态和定量的原则来研究各种蛋白质的功能、包含生物体内全部蛋白质的鉴定与定量,系统地分析生物体内蛋白质表达、细胞定位、蛋白-蛋白互作、翻译后修饰及不同时间、空间和细胞类型间的蛋白质周转等,可从蛋白水平上研究外源污染物对机体的毒性作用机制,并从中筛选出具有较高特异性和灵敏度的蛋白标志物,为污染物的生态风险评估提供先进的技术手段.例如,LE 等^[108]以大型蚤(*Daphnia magna*)为模式生物研究了 Pb^{2+} 和阿特拉津对水生生物的影响.通过对比处理组和对照组大型蚤的蛋白图谱,发现 Pb^{2+} 和阿特拉津的影响几乎相反,具体表现为 Pb^{2+} 下调了大部分差异表达蛋白的表达,而阿特拉津上调了大部分差异表达蛋白的表达.DONG 等^[109]将斑马鱼胚胎暴露于环境相关质量浓度的 BPA(10 $\mu\text{g/L}$)和邻苯二甲酸二丁酯(50 $\mu\text{g/L}$)中 96 h.通过 iTRAQ 定量蛋白质组,分别在 BPA 和邻苯二甲酸二丁酯暴露的斑马鱼胚胎中鉴定出 26 和 41 个差异表达蛋白.结合毒性效应结果,推断这些蛋白在与斑马鱼发育和代谢紊乱相关的调节网络中起显著作用.

代谢组在基因组、转录组和蛋白质组的下游,代谢物的变化是生物行为最直接全面的表现.因此,代谢组通过研究生物细胞内相对分子质量小于 1 000 的内源性小分子,给出整个组织中可观察到的代谢物化学特征或指纹图谱,进而灵敏地指示和确认污染物在组织和器官水平的毒性效应、以及毒性作用靶点,能够为毒性作用机制与生物表观形态之间的联系提供一个深入观察视角.例如,本实验室利用代谢组学探究了 PFBS 和益生菌(*Lactobacillus rhamnosus*)对斑马鱼幼鱼代谢动力学的单独及联合影响,并在此基础上进一步研究了基因转录、酶活性和终点行为指标.结果表明,在共暴露组,益生菌添加剂是斑马鱼幼鱼代谢组图谱的主要塑造者,具有保护斑马鱼幼鱼免受 PFBS 引起的代谢紊乱的功效^[110].在研究粪便移植作用时,发现年轻和老龄斑马鱼粪便代谢组图谱差异明显,主要集中在神经活性配体和受体相互作用途径上.PFBS 暴露对老龄斑马鱼粪便的代谢组结构也有明显影响,但移植年轻斑马鱼粪便则能有效地减弱老龄斑马鱼受体由 PFBS 引起的代谢紊乱^[111].这一研究凸显了无创的粪便代谢组学在生理和毒理学早期诊断和毒性预测方面的巨大优势.

总的来说,这些具有高灵敏度和选择性的 HTS 技术有利于研究者探索全面了解新污染物毒性作用的分子途径和机制,从而描绘其毒理效应的整体图谱^[112].

2.5 生态风险评估

生态风险评估是利用污染物浓度和效应数据,评估其对生态系统的潜在不利影响,进而有助于指导决策者制定相应环境法律法规、监测方案和处置办法等^[113].其评估过程包括污染识别和浓度检测、剂量效应测试和风险鉴定^[114].物种敏感度分布(species sensitivity distributions, SSDs)和风险熵值法(risk quotients, RQs)是常用的评估污染物对水生生态系统风险的方法.其中,SSDs 是基于不同物种对某一环境胁迫的敏感度服从一定累积概率分布假设,以统计分布模型来描述不同物种对胁迫因素的敏感性差异,实现将单一物种的测试结果外推至生物群落甚至生态系统的风险评估方法.例如,GUO 等^[115]使用 SSDs 法对欧洲地表水中

的药用类物质进行了生态风险评估,发现包括双氯芬酸在内的几种化合物对水生态系统构成重大风险.进一步分析发现,双氯芬酸是常用的非甾体抗炎药,由于其在水中具有持久性和生物积累而生态风险较大.相较于 SSDs, RQs 应用更为广泛,其通过环境中污染物的真实浓度(measured environment concentration, MEC)或预测环境浓度(predicted environmental concentration, PEC)与预测无效应浓度(predicted no-effect concentration, PNEC)的比值计算得出.已有研究通过该方法评估了我国地表水中全氟烷基酸的生态风险,发现全氟辛烷磺酸(PFOS)等一些物质由于持久性更长、生物积累系数更高,以及干扰水生生物内分泌系统的巨大潜力而构成高风险^[116].RQs 法也曾用于评估海洋微塑料的生态风险,研究者根据全球过去、现在以及未来塑料的生产量,预估了 2100 年海洋微塑料的 PEC,发现其低于 PNEC,即无突出风险.然后,就目前微塑料污染严重区域,如沿海水域或狭窄的海峡等,其生态风险已然很高,可能已造成不利的环境影响^[117].在另一项研究中, GU 等^[118]采用 SSDs 和 RQs 相结合的方法评估了河口生态系统中微量金属的生态风险,铜、锌和铅被认定为首要污染物.

3 总 结

过去几十年,我国采取了一系列措施改善环境质量,但随着各类化学品的大量生产和使用,新污染物问题开始显现,已成为“十四五”时期危及我国生态安全、影响美丽中国建设的重要因素.然而,新污染物种类繁多,目前对其环境污染底数不清,毒性效应掌握不足,危害机理不清,这些将制约新污染物环境风险的科学评估和精准掌控.本文总结了以内分泌干扰物、PFASs、抗生素和微塑料为代表的典型水体新污染物的特征,来源,以及毒性测试和评价方法.未来对新污染物毒性效应的研究建议有:①进一步增强毒性测试的环境相关性,以更好地预测新污染物的生态危害.传统的实验室较高浓度或单一条件下的毒性测试往往无法体现真实世界的情景,容易造成实验结果与实际生态风险之间的差距.以后的研究应侧重于开发毒性测试方法,以结合现实世界的复杂性,如污染物真实环境浓度、不同环境因子的影响、多种污染物和物种间的相互作用等.②关注新污染物长期低剂量暴露导致的健康风险.目前虽然已经对新污染物的急性毒性有了一定的了解,但鉴于新污染物的 PBT 特性,其长期低剂量暴露对生态系统的影响更为重要,而且目前这方面数据还比较缺乏.③进一步深入毒性机制的研究.新污染物所致环境危害目前虽已获共识,但大多数毒性机制亟待阐明.如能充分利用现代生物组学技术,将有助于探索和识别污染物与受体蛋白等生物分子相互作用,明晰其毒性效应的分子机制,进而有助于开发更为敏感和专性的污染物监测技术等.

参 考 文 献

- [1] The United Nations Environment Assembly. For people and planet: The United Nations environment programme strategy for 2022 - 2025 to tackle climate change, loss of nature and pollution. In Fifth Session of the UN Environment Assembly (UNEA-5). [EB/OL]. (2021-02-22)[2024-01-18]. <https://www.unep.org/environmentassembly/unea5>.
- [2] 韦正峰, 向月皎, 郭云, 等. 国内外新污染物环境管理政策分析与建议[J]. 环境科学研究, 2022, 35(2): 443-451. WEI Z Z, XIANG Y J, GUO Y, et al. Analysis and suggestions of environmental management policies of new pollutants at home and abroad[J]. Research of Environmental Sciences, 2022, 35(2): 443-451.
- [3] 王佳钰, 王中钰, 陈景文, 等. 环境新污染物治理与化学品环境风险防控的系统工程[J]. 科学通报, 2022, 67(3): 267-277. WANG J Y, WANG Z Y, CHEN J W, et al. Environmental systems engineering consideration on treatment of emerging pollutants and risk prevention and control of chemicals[J]. Chinese Science Bulletin, 2022, 67(3): 267-277.
- [4] MA D H, LU Y, LIANG Y, et al. A critical review on transplacental transfer of per- and polyfluoroalkyl substances: prenatal exposure levels, characteristics, and mechanisms[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(10): 6014-6026.
- [5] SHI Q P, TSUI M M P, HU C Y, et al. Acute exposure to triphenyl phosphate (TPhP) disturbs ocular development and muscular organization in zebrafish larvae[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 179: 119-126.
- [6] MICHAŁOWICZ J. Bisphenol A: sources, toxicity and biotransformation[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2014, 37(2): 738-758.
- [7] OMAE I. Organotin antifouling paints and their alternatives[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2003, 17(2): 81-105.
- [8] ZHANG Y Q, ZHOU Y Q, DONG R C, et al. Emerging and legacy per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in fluorochemical wastewater along full-scale treatment processes: source, fate, and ecological risk[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 465: 133270.

- [9] GAO Y, LIANG Y, GAO K, et al. Levels, spatial distribution and isomer profiles of perfluoroalkyl acids in soil, groundwater and tap water around a manufactory in China[J]. *Chemosphere*, 2019, 227: 305-314.
- [10] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China; source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6772-6782.
- [11] MACKAY D, HUGHES D M, ROMANO M L, et al. The role of persistence in chemical evaluations[J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2014, 10(4): 588-594.
- [12] US Environmental Protection Agency EPA. Special report on environmental endocrine disruption: An effects assessment and analysis[R/OL]. (1997-02-01)[2024-01-18]. <https://acpo.org.br/arquivos/pagina-biblioteca/agenda-marrom/interferentes-hormonais/5-epa.pdf>.
- [13] SCHECTER A J, COLACINO J A, BIRNBAUM L S. Dioxins; Health Effects[M]. *Encyclopedia of Environmental Health (Second Edition)*. Oxford: Elsevier, 2019.
- [14] CAMPBELL D E K, MONTGOMERIE R D, LANGLOIS V S. Lifecycle exposure to perchlorate differentially alters morphology, biochemistry, and transcription as well as sperm motility in *Silurana tropicalis* frogs[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237: 196-204.
- [15] ALVES A, COVACI A, VOORSPOELS S. Method development for assessing the human exposure to organophosphate flame retardants in hair and nails[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 692-698.
- [16] CUI Q Q, PAN Y T, WANG J H, et al. Exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in serum versus semen and their association with male reproductive hormones[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266(Pt 2): 115330.
- [17] SUEN A A, KENAN A C, WILLIAMS C J. Developmental exposure to phytoestrogens found in soy: new findings and clinical implications[J]. *Biochemical Pharmacology*, 2022, 195: 114848.
- [18] SHI X L, WANG X, PENG L, et al. Associations between polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) levels in adipose tissues and female menstrual cycle and menstrual bleeding duration in Shantou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 301: 119025.
- [19] WU C R, DU X D, LIU H H, et al. Advances in polychlorinated biphenyls-induced female reproductive toxicity[J]. *The Science of the Total Environment*, 2024, 918: 170543.
- [20] KANG H M, KIM M S, HWANG U K, et al. Effects of methylparaben, ethylparaben, and propylparaben on life parameters and sex ratio in the marine copepod *Tigriopus japonicus*[J]. *Chemosphere*, 2019, 226: 388-394.
- [21] JUNG D W, JEONG D H, LEE H S. Endocrine disrupting potential of selected azole and organophosphorus pesticide products through suppressing the dimerization of human androgen receptor in genomic pathway[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 247: 114246.
- [22] TYL R W. Abbreviated assessment of bisphenol A toxicology literature[J]. *Seminars in Fetal & Neonatal Medicine*, 2014, 19(3): 195-202.
- [23] FLINT S, MARKLE T, THOMPSON S, et al. Bisphenol A exposure, effects, and policy: a wildlife perspective[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 104: 19-34.
- [24] ROSENMAI A K, DYBDAHL M, PEDERSEN M, et al. Are structural analogues to bisphenol A safe alternatives? [J]. *Toxicological Sciences*, 2014, 139(1): 35-47.
- [25] OROURKE K, VIRGILIOU C, THEODORIDIS G, et al. The impact of pharmaceutical pollutants on daphnids-A metabolomic approach [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2023, 100: 104157.
- [26] CHOUDHARY V, PHILIP L. Sustainability assessment of acid-modified biochar as adsorbent for the removal of pharmaceuticals and personal care products from secondary treated wastewater[J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10(3): 107592.
- [27] GIULIANI A, ZUCCARINI M, CICHELLI A, et al. Critical review on the presence of phthalates in food and evidence of their biological impact[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(16): 5655.
- [28] MÉRIDA D M, MORENO-FRANCO B, MARQUÈS M, et al. Phthalate exposure and the metabolic syndrome: a systematic review and meta-analysis[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 333: 121957.
- [29] GUO Y, KANNAN K. A survey of phthalates and parabens in personal care products from the United States and its implications for human exposure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(24): 14442-14449.
- [30] NOWAK K, RATAJCZAK-WRONA W, GÓRSKA M, et al. Parabens and their effects on the endocrine system[J]. *Molecular and Cellular Endocrinology*, 2018, 474: 238-251.
- [31] WEI F, MORTIMER M, CHENG H F, et al. Parabens as chemicals of emerging concern in the environment and humans: a review[J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 778: 146150.
- [32] WU N X, DENG L J, XIONG F, et al. Risk of thyroid cancer and benign nodules associated with exposure to parabens among Chinese adults in Wuhan, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2022, 29(46): 70125-70134.
- [33] SILVA V, MOL H G J, ZOMER P, et al. Pesticide residues in European agricultural soils-A hidden reality unfolded[J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 653: 1532-1545.
- [34] LI J, LI N, MA M, et al. *In vitro* profiling of the endocrine disrupting potency of organochlorine pesticides[J]. *Toxicology Letters*, 2008, 183(1/2/3): 65-71.

- [35] MOFIJUR M, HASAN M M, AHMED S F, et al. Advances in identifying and managing emerging contaminants in aquatic ecosystems: analytical approaches, toxicity assessment, transformation pathways, environmental fate, and remediation strategies[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 341: 122889.
- [36] LU Y T, GAO J F, NGUYEN H T, et al. Occurrence of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in wastewater of major cities across China in 2014 and 2016[J]. *Chemosphere*, 2021, 279: 130590.
- [37] RYU H, LI B K, DE GUISE S, et al. Recent progress in the detection of emerging contaminants PFASs[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124437.
- [38] LAM J C W, LYU J L, KWOK K Y, et al. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in marine mammals from the South China Sea and their temporal changes 2002-2014: concern for alternatives of PFOS? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(13): 6728-6736.
- [39] LI J, LIANG E H, XU X M, et al. Occurrence, mass loading, and post-control temporal trend of legacy perfluoroalkyl substances (PFASs) in the middle and Lower Yangtze River[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2024, 199: 115966.
- [40] JIAO Z Y, YU N Y, MAO J D, et al. The occurrence, tissue distribution, and PBT potential of per- and polyfluoroalkyl substances in the freshwater organisms from the Yangtze River via nontarget analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 458: 131868.
- [41] EGGERS PEDERSEN K, BASU N, LETCHER R, et al. Brain region-specific perfluoroalkylated sulfonate (PFSA) and carboxylic acid (PFCA) accumulation and neurochemical biomarker responses in East Greenland polar bears (*Ursus maritimus*) [J]. *Environmental Research*, 2015, 138: 22-31.
- [42] WANG X P, WANG C F, ZHU T T, et al. Persistent organic pollutants in the polar regions and the Tibetan Plateau: a review of current knowledge and future prospects[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 248: 191-208.
- [43] SHI Y L, VESTERGREN R, NOST T H, et al. Probing the differential tissue distribution and bioaccumulation behavior of per- and polyfluoroalkyl substances of varying chain-lengths, isomeric structures and functional groups in crucian carp[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(8): 4592-4600.
- [44] HAMID N, JUNAID M, SULTAN M, et al. The untold story of PFAS alternatives: insights into the occurrence, ecotoxicological impacts, and removal strategies in the aquatic environment[J]. *Water Research*, 2024, 250: 121044.
- [45] YAN F, AN L L, XU X, et al. A review of antibiotics in surface water and their removal by advanced electrocoagulation technologies[J]. *The Science of the Total Environment*, 2024, 906: 167737.
- [46] LI J P, LI W, LIU K, et al. Global review of macrolide antibiotics in the aquatic environment: sources, occurrence, fate, ecotoxicity, and risk assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 439: 129628.
- [47] 于娇, 金凯馨, 吴玲玲. 浅谈抗生素在中国多介质中污染现状研究进展[EB/OL]. (2024-03-27)[2024-03-30]. <https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=5UWSHjGZiHuDor5rMrv86vVmfolTpT2YwSzcUOWKdXv8rDi95xyKOs1VFuA0tV60b132krU8c-PCDU-sLk0Eg1EBiZfd92TXvWaA-ygbbnOW03xj82UIQ==&-uniplatform=NZKPT&-language=gb>.
- [48] ZHONG S F, YANG B, LEI H J, et al. Transformation products of tetracyclines in three typical municipal wastewater treatment plants [J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 830: 154647.
- [49] KUMAR A, PAL D. Antibiotic resistance and wastewater: Correlation, impact and critical human health challenges[J]. *J Environ Chem Eng*, 2018, 6(1): 52-58.
- [50] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. *Science advances*, 2017, 3(7): e1700782.
- [51] THOMPSON R C, OLSEN Y, MITCHELL R P, et al. Lost at sea; where is all the plastic? [J]. *Science*, 2004, 304(5672): 838.
- [52] 李林云, 段宇婧, 侯捷. 饮用水中新污染物的来源、风险评估和防控治理的研究进展[J]. *应用生态学报*, 2023, 34(12): 3447-3456.
- LI L Y, DUAN Y J, HOU J. Research progress on source, risk assessment, and management of emerging pollutants in drinking water[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2023, 34(12): 3447-3456.
- [53] 许婧, 余丽, 李卫华, 等. 水环境中新污染物研究进展[J]. *环境科学与管理*, 2023, 48(2): 65-70.
- XU J, YU L, LI W H, et al. Research progress of emerging contaminants in water[J]. *Environmental Science and Management*, 2023, 48(2): 65-70.
- [54] DI M X, WANG J. Microplastics in surface waters and sediments of the Three Gorges Reservoir, China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 616/617: 1620-1627.
- [55] XUE J C, KANNAN K. Accumulation profiles of parabens and their metabolites in fish, black bear, and birds, including bald eagles and albatrosses[J]. *Environment International*, 2016, 94: 546-553.
- [56] IVANTSOVA E, LU A, MARTYNIUK C J. Occurrence and toxicity mechanisms of perfluorobutanoic acid (PFBA) and perfluorobutane sulfonic acid (PFBS) in fish[J]. *Chemosphere*, 2024, 349: 140815.
- [57] SHEN M N, HU Y, ZHAO K, et al. Occurrence, bioaccumulation, metabolism and ecotoxicity of fluoroquinolones in the aquatic environment: a review[J]. *Toxics*, 2023, 11(12): 966.
- [58] STAPLETON M J, HAI F I. Microplastics as an emerging contaminant of concern to our environment: a brief overview of the sources and implications[J]. *Bioengineered*, 2023, 14(1): 2244754.

- [59] PREVIŠIĆA, VILENICA M, VUČKOVIĆN, et al. Aquatic insects transfer pharmaceuticals and endocrine disruptors from aquatic to terrestrial ecosystems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(6): 3736-3746.
- [60] ANAND U, REDDY B, SINGH V K, et al. Potential environmental and human health risks caused by antibiotic-resistant bacteria (ARB), antibiotic resistance genes (ARGs) and emerging contaminants (ECs) from municipal solid waste (MSW) landfill[J]. *Antibiotics*, 2021, 10(4): 374.
- [61] ESCHER B I, ÄIT-ÄISSA S, BEHNISCH P A, et al. Effect-based trigger values for *in vitro* and *in vivo* bioassays performed on surface water extracts supporting the environmental quality standards (EQS) of the European Water Framework Directive[J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 628/629: 748-765.
- [62] DI POI C, COSTIL K, BOUCHARTE V, et al. Toxicity assessment of five emerging pollutants, alone and in binary or ternary mixtures, towards three aquatic organisms[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(7): 6122-6134.
- [63] LI J, HU C Y, ZHAO B, et al. Proteomic and cardiac dysregulation by representative perfluoroalkyl acids of different chemical speciation during early embryogenesis of zebrafish[J]. *The Science of the Total Environment*, 2024, 926: 172000.
- [64] SUN B L, LI J, BAI Y C, et al. Hypoxic and temporal variation in the endocrine disrupting toxicity of perfluorobutanesulfonate in marine medaka (*Oryzias melastigma*) [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2024, 136: 279-291.
- [65] NUGNES R, RUSSO C, LAVORIGNA M, et al. Polystyrene microplastic particles in combination with pesticides and antiviral drugs: Toxicity and genotoxicity in *Ceriodaphnia dubia* [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 313: 120088.
- [66] TANG L Z, LI J, HU C Y, et al. Isothiazolinone dysregulates the pattern of miRNA secretion; endocrine implications for neurogenesis[J]. *Environment International*, 2023, 181: 108308.
- [67] LIANG J F, YANG X X, LIU Q S, et al. Assessment of thyroid endocrine disruption effects of parabens using *in vivo*, *in vitro*, and *in silico* approaches[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(1): 460-469.
- [68] ULHAQ Z S, BONCAN D A T, CHAN T F, et al. Insights from metabolomics and transcriptomics studies on Perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS) exposed zebrafish embryos[J]. *The Science of the Total Environment*, 2023, 904: 166833.
- [69] JIANG Y X, SHI W J, MA D D, et al. Male-biased zebrafish sex differentiation and metabolomics profile changes caused by hydrogesterone [J]. *Aquatic Toxicology*, 2019, 214: 105242.
- [70] AYOBAN S U, ALVINCZ J, REINWALD H, et al. Comprehensive identification of gene expression fingerprints and biomarkers of sexual endocrine disruption in zebrafish embryo[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2023, 250: 114514.
- [71] DING K K, KONG X T, WANG J P, et al. Side chains of parabens modulate antiandrogenic activity; *in vitro* and molecular docking studies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(11): 6452-6460.
- [72] WANG N, KANG G D, HU G J, et al. Spatiotemporal distribution and ecological risk assessment of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from Luoma Lake, an important node of the South-to-North Water Diversion Project[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2023, 195(11): 1330.
- [73] DENG W J, LI N, ZHENG H L, et al. Occurrence and risk assessment of antibiotics in river water in Hong Kong[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 125: 121-127.
- [74] ZHANG X, YUAN X, CHEN H, et al. The aquatic ecological risk thresholds of persistent organic pollutants based on species sensitivity distribution[J]. *Ecologic Science*, 2016, 35(3): 85-91.
- [75] BESSER J M, WANG N, DWYER F J, et al. Assessing contaminant sensitivity of endangered and threatened aquatic species; part II. Chronic toxicity of copper and pentachlorophenol to two endangered species and two surrogate species[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005, 48(2): 155-165.
- [76] ZHENG Q Z, WU H R, YAN L, et al. Effects of polystyrene nanoplastics and PCB-44 exposure on growth and physiological biochemistry of *Chlorella vulgaris* [J]. *The Science of the Total Environment*, 2024, 918: 170366.
- [77] TERASAKI M, MAKINO M, TATARAZAKO N. Acute toxicity of parabens and their chlorinated by-products with *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* bioassays[J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2009, 29(3): 242-247.
- [78] YAMAMOTO H, TAMURA I, HIRATA Y, et al. Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens; individual and additive approach[J]. *The Science of the Total Environment*, 2011, 410: 102-111.
- [79] DOBBINS L L, USENKO S, BRAIN R A, et al. Probabilistic ecological hazard assessment of parabens using *Daphnia magna* and *Pimephales promelas* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, 28(12): 2744-2753.
- [80] MIHAICH E M, FRIEDERICH U, CASPERS N, et al. Acute and chronic toxicity testing of bisphenol A with aquatic invertebrates and plants[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, 72(5): 1392-1399.
- [81] MORALES M, MARTÍNEZ-PAZ P, SÁNCHEZ-ARGÜELLO P, et al. Bisphenol A (BPA) modulates the expression of endocrine and stress response genes in the freshwater snail *Physa acuta* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 152: 132-138.
- [82] CHOI J S, HONG S H, PARK J W. Evaluation of microplastic toxicity in accordance with different sizes and exposure times in the marine copepod *Tigriopus japonicus* [J]. *Marine Environmental Research*, 2020, 153: 104838.

- [83] RODRIGUES N P, SCOTT-FORDSMAND J J, AMORIM M J B. Novel understanding of toxicity in a life cycle perspective-The mechanisms that lead to population effect-The case of Ag(nano) materials[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 262: 114277.
- [84] 舒燕, 于梓辰, 李涛, 等. 环境相关浓度 EHDPP 长期暴露对斑马鱼的甲状腺内分泌干扰效应[J]. *生态毒理学报*, 2023, 18(4): 279-292.
SHU Y, YU Z C, LI T, et al. Thyroid endocrine disruption of EHDPP at environmentally relevant concentrations on zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2023, 18(4): 279-292.
- [85] KANG J H, ASAI D, KATAYAMA Y. Bisphenol A in the aquatic environment and its endocrine-disruptive effects on aquatic organisms [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2007, 37(7): 607-625.
- [86] VERA-CHANG M N, ST-JACQUES A D, GAGNÉ R, et al. Transgenerational hypocortisolism and behavioral disruption are induced by the antidepressant fluoxetine in male zebrafish *Danio rerio* [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(52): E12435-E12442.
- [87] KEERTHISINGHE T P, WANG F, WANG M J, et al. Long-term exposure to TET increases body weight of juvenile zebrafish as indicated in host metabolism and gut microbiome [J]. *Environment International*, 2020, 139: 105705.
- [88] SUN B L, LI J, HU C Y, et al. Toxicity of perfluorobutanesulfonate on gill functions of marine medaka (*Oryzias melastigma*): a time course and hypoxia co-exposure study [J]. *The Science of the Total Environment*, 2023, 872: 162297.
- [89] CHEN L G, HU C Y, TSUI M M P, et al. Multigenerational disruption of the thyroid endocrine system in marine medaka after a life-cycle exposure to perfluorobutanesulfonate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(7): 4432-4439.
- [90] CHEN L G, TSUI M M P, SHI Q P, et al. Accumulation of perfluorobutane sulfonate (PFBS) and impairment of visual function in the eyes of marine medaka after a life-cycle exposure [J]. *Aquatic Toxicology*, 2018, 201: 1-10.
- [91] CHEN L G, LAM J C W, HU C Y, et al. Perfluorobutanesulfonate exposure skews sex ratio in fish and transgenerationally impairs reproduction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(14): 8389-8397.
- [92] CHEN L G, TSUI M M P, HU C Y, et al. Parental exposure to perfluorobutanesulfonate impairs offspring development through inheritance of paternal methylome [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(20): 12018-12025.
- [93] SCHMIDT B Z, LEHMANN M, GUTBIER S, et al. *In vitro* acute and developmental neurotoxicity screening: an overview of cellular platforms and high-throughput technical possibilities [J]. *Archives of Toxicology*, 2017, 91(1): 1-33.
- [94] FENT K, ESCHER C, CAMINADA D. Estrogenic activity of pharmaceuticals and pharmaceutical mixtures in a yeast reporter gene system [J]. *Reproductive Toxicology*, 2006, 22(2): 175-185.
- [95] CARR K E, SMYTH S H, MCCULLOUGH M T, et al. Morphological aspects of interactions between microparticles and mammalian cells: intestinal uptake and onward movement [J]. *Progress in Histochemistry and Cytochemistry*, 2012, 46(4): 185-252.
- [96] TACHACHARTVANICH P, SINGAM E R A, DURKIN K A, et al. In Vitro characterization of the endocrine disrupting effects of per- and poly-fluoroalkyl substances (PFASs) on the human androgen receptor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 429: 128243.
- [97] AMORENA B, GRACIA E, MONZÓN M, et al. Antibiotic susceptibility assay for *Staphylococcus aureus* in biofilms developed *in vitro* [J]. *The Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 1999, 44(1): 43-55.
- [98] RUCHIKA, SHARMA A, SANEJA A. Zebrafish as a powerful alternative model organism for preclinical investigation of nanomedicines [J]. *Drug Discovery Today*, 2022, 27(5): 1513-1522.
- [99] KIM C, CHOE H, PARK J, et al. Molecular mechanisms of developmental toxicities of azoxystrobin and pyraclostrobin toward zebrafish (*Danio rerio*) embryos: Visualization of abnormal development using two transgenic lines [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 270: 116087.
- [100] ZENG Z Q, SHAN T, TONG Y, et al. Development of estrogen-responsive transgenic medaka for environmental monitoring of endocrine disruptors [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(22): 9001-9008.
- [101] MEZENEC V, SUBRAMANIAM R. The use of evidence from high-throughput screening and transcriptomic data in human health risk assessments [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2019, 380: 114706.
- [102] DAI X F, SHEN L. Advances and trends in omics technology development [J]. *Frontiers in Medicine*, 2022, 9: 911861.
- [103] PARIDA D, KATARE K, GANGULY A, et al. Molecular docking and metagenomics assisted mitigation of microplastic pollution [J]. *Chemosphere*, 2024, 351: 141271.
- [104] KAYANI M U R, YU K, QIU Y S, et al. Environmental concentrations of antibiotics alter the zebrafish gut microbiome structure and potential functions [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 278: 116760.
- [105] HUANG L X, ZUO Z H, ZHANG Y Y, et al. Use of toxicogenomics to predict the potential toxic effect of Benzo(a) pyrene on zebrafish embryos: ocular developmental toxicity [J]. *Chemosphere*, 2014, 108: 55-61.
- [106] TANG L Z, LI J, SUN B L, et al. Transcriptomic interaction between young fecal transplantation and perfluorobutanesulfonate in aged zebrafish gonads [J]. *Toxics*, 2022, 10(11): 631.
- [107] LEMOINE C M R, KELLEHER B M, LAGARDE R, et al. Transcriptional effects of polyethylene microplastics ingestion in developing zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243(Pt A): 591-600.
- [108] LE V Q A, AHN J Y, HEO M Y, et al. Proteomic profiles of *Daphnia magna* exposed to lead(II) acetate trihydrate and atrazine [J].

Genes & Genomics, 2017, 39(8): 887-895.

- [109] DONG X, QIU X C, MENG S L, et al. Proteomic profile and toxicity pathway analysis in zebrafish embryos exposed to bisphenol A and di-n-butyl phthalate at environmentally relevant levels[J]. Chemosphere, 2018, 193: 313-320.
- [110] HU C Y, HUANG Z L, SUN B L, et al. Metabolomic profiles in zebrafish larvae following probiotic and perfluorobutanesulfonate coexposure[J]. Environmental Research, 2022, 204(Pt D): 112380.
- [111] SUN B L, LIU M Y, TANG L Z, et al. Variability in fecal metabolome depending on age, PFBS pollutant, and fecal transplantation in zebrafish: a non-invasive diagnosis of health[J]. Journal of Environmental Sciences(China), 2023, 127: 530-540.
- [112] SHARMA P, SINGH S P, IQBAL H M N, et al. Omics approaches in bioremediation of environmental contaminants: an integrated approach for environmental safety and sustainability[J]. Environmental Research, 2022, 211: 113102.
- [113] DALE V H, BIDDINGER G R, NEWMAN M C, et al. Enhancing the ecological risk assessment process[J]. Integrated Environmental Assessment and Management, 2008, 4(3): 306-313.
- [114] DE OLIVEIRA J F, FIA R, RODRIGUES F N, et al. Quantification, removal and potential ecological risk of emerging contaminants in different organic loads of swine wastewater treated by integrated biological reactors[J]. Chemosphere, 2020, 260: 127516.
- [115] GUO J H, SELBY K, BOXALL A B A. Assessment of the risks of mixtures of major use veterinary antibiotics in European surface waters [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(15): 8282-8289.
- [116] LI X T, WANG Y, QIAN C J, et al. Perfluoroalkyl acids (PFAAs) in urban surface water of Shijiazhuang, China: occurrence, distribution, sources and ecological risks[J]. Journal of Environmental Sciences(China), 2023, 125: 185-193.
- [117] EVERAERT G, VAN CAUWENBERGHE L, DE RIJCKE M, et al. Risk assessment of microplastics in the ocean: modelling approach and first conclusions[J]. Environmental Pollution, 2018, 242(Pt B): 1930-1938.
- [118] GU Y G, JIANG S J, JORDAN R W, et al. Nonmetric multidimensional scaling and probabilistic ecological risk assessment of trace metals in surface sediments of Daya Bay (China) using diffusive gradients in thin films[J]. The Science of the Total Environment, 2023, 867: 161433.

Characteristics and ecological risk assessment of typical emerging pollutants in aquatic ecosystems

Chen Lianguo¹, Chen Qingdi², Hu Chenyan²

(1. Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China; 2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: In the past few decades, China has obtained significant improvements in treating and controlling the traditional pollutants. However, with the increased use of numerous chemicals, emerging pollutants related environmental problems have become serious. Endocrine disruptors, perfluoroalkyl substances (PFASs), antibiotics, and microplastics are the typical emerging pollutants, which have been frequently detected in various water bodies, along with the increased species. Consequently, a great threat has been posed on aquatic ecosystems and human health. These emerging pollutants commonly exhibit persistence or "pseudo persistence", bioaccumulation, and toxicity. Especially, in terms of the toxicity, they often have multiple toxicological effects, such as organ toxicity, neurotoxicity, development and reproduction toxicity, immune toxicity, and so on. However, the breadth and depth of research on emerging pollutants are currently still limited in China. A more comprehensive understanding of their toxicological effects and in-depth exploration of the mechanisms are urgently needed. Therefore, this article focuses on introducing the properties, source, toxicity and risk assessment of the four types emerging pollutants (endocrine disruptors, PFASs, antibiotics, and microplastics) which are popularly investigated worldwide. The suggestions for future toxicology study in emerging pollutants are also mentioned, aiming to provide more useful information for their control in water bodies.

Keywords: environmental emerging pollutants; toxicity test; risk assessment

[责任编辑 刘洋 杨浦]