

文章编号: 1674-5566(2024)01-0150-11

DOI: 10.12024/jsou.20220303798

## 长江口上海近岸海域敌草隆空间分布特征及生态风险评估

罗大松<sup>1</sup>, 杨红<sup>1,2</sup>, 王春峰<sup>1,2</sup>, 焦俊鹏<sup>1,2</sup>

(1. 上海海洋大学 海洋生态与环境学院, 上海 201306; 2. 上海海洋大学 海洋环境监测与评价中心, 上海 201306)

**摘要:** 为研究长江口上海近岸海域敌草隆(Diuron)的来源、空间分布特征及生态风险,于2021年10—11月间采集上海长江口沿岸海域、横沙岛(内陆)水域、长江口中华鲟保护区附近海域24个站位水样并通过固相萃取结合高效液相色谱串联质谱法对各站位表层水样中的敌草隆分析测定。结果表明,3个不同区域24个站位水样均有敌草隆检出。其中,上海长江口沿岸10个站位敌草隆质量浓度检测范围为182.43~439.38 ng/L,检出率为100%;横沙岛(内陆)水域9个站位敌草隆质量浓度检测范围为83.48~369.25 ng/L,检出率100%;中华鲟保护区附近海域5个站位敌草隆质量浓度检测范围为1.97~2.85 ng/L,检出率100%。敌草隆的空间分布主要与船舶防污涂料在船舶停靠港口及航运中释放、农业活动、海洋水动力学扩散作用等相关。生态风险评估结果显示,上海长江口沿岸海域具有潜在中风险;横沙岛(内陆)水域农田耕作区具有潜在中风险;中华鲟保护区附近海域具有潜在低风险。研究表明,长江口上海近岸海域环境正遭受敌草隆的威胁,尤其是在上海长江口沿岸主要的港口和码头以及横沙岛海域农耕区和河流交汇处。虽然暂时未威胁到中华鲟保护区等生态敏感区域,依旧需要对敌草隆在长江河口及近海海域的环境影响引起重视。

**关键词:** 敌草隆; 长江口近岸海域; 水体; 风险评估

**中图分类号:** X 821 **文献标志码:** A

敌草隆[N-(3,4-二氯苯基)-N,N-二甲基-脲]是一种抑制植物光合作用的除草剂,其化学性质稳定,有环境持久性。我国每年敌草隆在农业除草用量达到1 500 t<sup>[1-2]</sup>,此外敌草隆作为抗藻防污涂料添加剂在船舶防污方面得到应用<sup>[3]</sup>。根据国家发布的《涂料中生物杀伤剂含量的测定第2部分:敌草隆含量的测定》(GB/T 37363.2—2019),我国船舶防污涂料、抗藻涂料的年产量超过了400万t,涂料中敌草隆的添加量约为0.3%~1.0%,若按30%敌草隆进入水体中进行估算,每年至少有3 600 t敌草隆作为防污涂料进入水体。研究发现<sup>[4-5]</sup>敌草隆及其代谢产物有一定的致癌性,对公众健康会造成负面影响,同时敌草隆渗入水生环境会对许多非目标生物产生影响<sup>[6]</sup>,而浮游植物藻类会直接面临危害<sup>[7]</sup>。JUNG

等<sup>[8]</sup>2017年通过生态风险评估发现敌草隆在环境相关质量浓度(586.00 ng/L)下会对菱形藻(*Nitzschia*)产生负面影响风险;DINIZ等<sup>[9]</sup>在为期21 d试验中发现敌草隆对大型蚤的慢性毒性浓度(NOEC)为57 μg/L;NEBEKER等<sup>[10]</sup>在一项观察黑头呆鱼(*Pimephales promelas*)鱼卵出膜率以及出膜60 d内存活率的研究中发现敌草隆的慢性毒性浓度(NOEC)<78 μg/L。

随着我国造船维修业的迅猛发展,船舶航运量的增加,海洋防污涂料的产量和用量也必将随之大幅度增加,特别是坐落在长江口的上海港,拥有各类大型码头、港口,造成包括敌草隆在内的船舶防污剂中活性物质进入水体中的风险也在加大。但目前国内关于长江口海域敌草隆浓度水平的研究缺乏,邓芸芸等<sup>[11]</sup>参照《环境标志产品技术

收稿日期: 2022-03-29

修回日期: 2022-12-27

基金项目: 上海市长江口水域重金属监测项目(D-8006-20-0029);上海市滨海典型海域生态环境质量提升技术研究项目(沪海科2015-02)

作者简介: 罗大松(1998—),男,硕士研究生,研究方向为海洋环境科学。E-mail: 18781847440@163.com

通信作者: 王春峰, E-mail: cfwang@shou.edu.cn

版权所有 ©《上海海洋大学学报》编辑部(CC BY-NC-ND 4.0)

Copyright © Editorial Office of Journal of Shanghai Ocean University (CC BY-NC-ND 4.0)

<http://www.shhydx.com>

要求船舶防污漆》(HJ2515—2012),选择中国市场含有敌草隆作为防污漆活性物质的9种产品,采用质量守恒法以及MAMPEC模型对洋山港港区、码头船舶涂料中敌草隆进入港口水域的释放率进行预测,估算得出敌草隆的质量浓度范围为2.32~30.2 ng/L,因海洋理、化及生物环境条件变化,估算值与实际环境中敌草隆的质量浓度分布水平间仍会存在较大差异。此外,由于船舶防污涂料涂装的工艺不同、不同涂装导致敌草隆向水体中释放速率也存在不同,因此对单一船舶防污涂料的采集以及模拟敌草隆向水体中的释放速率并不能全面描述水体环境中敌草隆的质量浓度水平,由此对实际环境中敌草隆的质量浓度水平监测显得尤为重要。本研究通过对长江口上海近岸海域主要港口或码头、农业岛屿以及长江口中华鲟保护

区附近海域的敌草隆质量浓度水平进行调查分析,同时分析水体中敌草隆的来源、空间分布特征及其生态风险水平,以为长江口敌草隆的环境生态风险管理提供科学依据和支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域及样品采集

2021年10—11月间,在长江口上海近岸海域 $121^{\circ}29'10.32''\text{E}\sim 122^{\circ}10'59.88''\text{E}$ ,  $30^{\circ}59'30.12''\text{N}\sim 31^{\circ}36'59.76''\text{N}$ 范围内,按上海长江口沿海岸域、横沙岛(内陆)水域、中华鲟保护区附近海域3个不同研究区域,共设置了24个站位(图1),采集表层水域样品。利用棕色广口瓶采集每个采样站点的表层水2个平行样品,密封带回实验室冷冻保存。

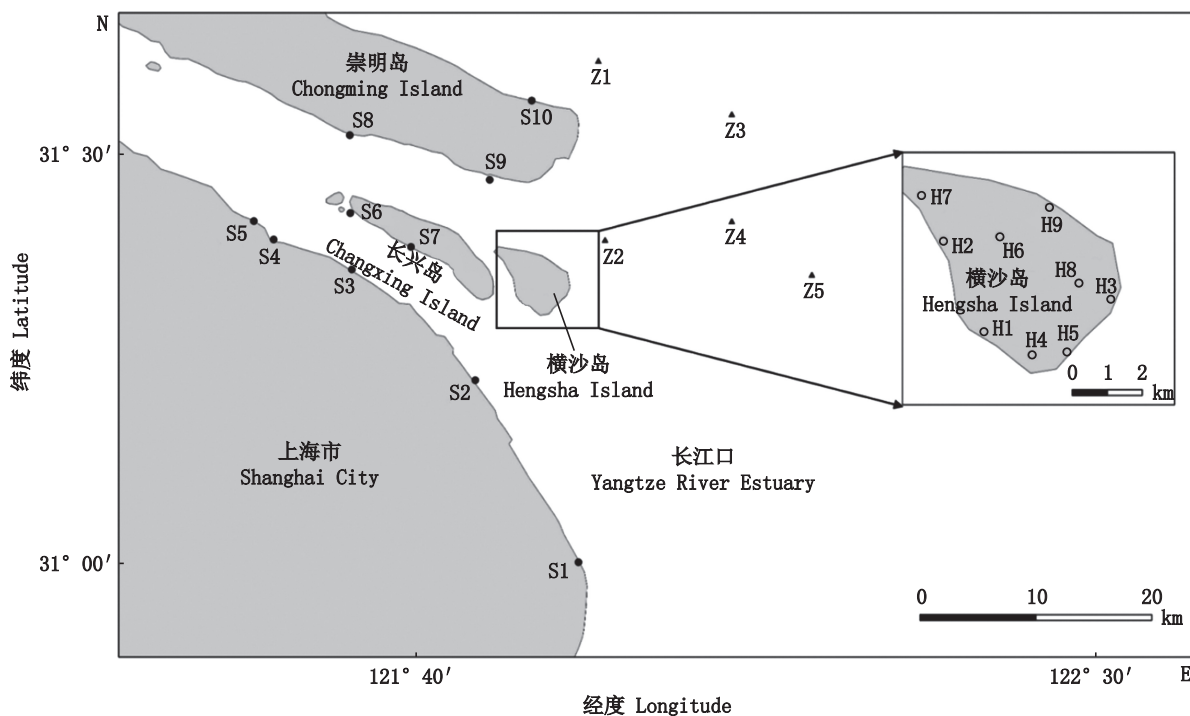


图1 长江口上海近岸海域采样站位图

Fig. 1 Location map of sampling stations in Shanghai coastal waters of the Yangtze River Estuary

### 1.2 分析方法

采集后的水样先过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜,然后量取处理后的水样500 mL,参照GATIDOU等<sup>[12]</sup>样品预处理方法。预处理后的样品参照《涂料中生物杀伤剂含量的测定第2部分:敌草隆含量的测定》(GB/T 37363.2—2019)采用液相色谱-串联四极杆质谱联用仪进行测定<sup>[13]</sup>。

#### 1.2.1 仪器与试剂

仪器包括液相色谱-串联四极杆质谱联用仪(Waters\_TQS)、SPE固相萃取仪、超纯水机、SPE小柱(C18, CNWBOND)。

试剂包括敌草隆标准品[(质量分数99%)购于迈瑞尔公司]、乙腈(色谱纯)、甲醇(色谱纯)、乙酸乙酯(色谱纯)。

表1 长江口上海近岸海域采样站位表  
Tab. 1 Sampling stations in Shanghai coastal waters of the Yangtze River Estuary

上海长江口沿岸海域 (S) Shanghai Yangtze River Estuary coastal waters(S)	横沙岛(内陆)水 域(H) Hengsha Island (inland) waters(H)	中华鲟保护区及附 近海域(Z) Chinese sturgeon reserve(Z)
S1(大治河)	H1(农耕区)	Z1(保护区)
S2(三甲港)	H2(红星河)	Z2(保护区)
S3(外高桥码头)	H3(河流交汇处)	Z3(保护区)
S4(吴淞炮台 湿地森林公园)	H4(农耕区)	Z4(保护区)
S5(宝山港区)	H5(河流交汇处)	Z5(附近海域)
S6(潘家沙港口)	H6(河流交汇处)	
S7(长兴岛客运站)	H7(支流)	
S8(堡镇码头)	H8(村镇区)	
S9(陈家镇奚渔村 渔船停泊区域)	H9(支流)	
S10(崇明岛东旺沙)		

### 1.2.2 分析条件

样品采用检测范围广、灵敏度高和性能较好的液相色谱-串联四极杆质谱联用仪进行分析。高效液相色谱测定条件:色谱柱(2.1 × 100 mm, 1.8 μm);流动相A:超纯水;流动相B:甲醇;流速0.35 mL/min;柱温35 °C;进样量20 μL;采用梯度洗脱程序,程序为0~1 min, 30%B;1~4 min, 30%~100%B;4~5 min, 100%B;5~5.1min, 100%~30%B;5.1~7 min, 30%B。质谱条件:采用电喷雾离子源(ESI),正离子扫描;质谱扫描方式:母离子扫描、子离子扫描;毛细管电压:3.06 kV;锥孔电压:93 V;定性离子对质量/电荷(m/z)为233/72,碰撞电压为15 V;定量离子对质量/电荷(m/z)为233/160,碰撞电压为25 V。按照上述的分析条件可得到目标化合物出峰时间在3.66 min。

### 1.2.3 质量控制

为保证数据的准确性,每批样品做一个方法空白以及进行样品平行实验,同时定量分析采用外标法分析。配置质量浓度为0.1、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、500.0 μg/L系列敌草隆标准浓度在分析方法下进行检测,以质量浓度(M)、对峰面积(A)进行线性回归分析,得到敌草隆标准曲线线性回归方程为 $A=953.98M+1954.7$ ,相关系数 $R^2=0.9995$ ,表明在(0.1~500.0 μg/L)的质量浓度范围内,线性关系良好。

为了检验方法的准确性,在空白样品中分别添加一定量的标准物质,利用上述的预处理方法

对样品进行处理,采用分析方法进行检测,测定敌草隆含量( $n=6$ ),标准偏差为1.24%~3.28%,加标回收率为77.6%~105.3%。检出限和定量限分别用3倍(0.002 μg/L)和10倍(0.006 6 μg/L)信噪比(S/N)计算获得。

### 1.3 生态风险评价方法

商值法<sup>[14]</sup>是判定某一浓度化学污染物是否具有潜在有害影响的半定量生态风险评价方法,其计算公式如下:

$$R_Q = M_{EC} / P_{NEC} \quad (1)$$

式中: $R_Q$ 表示风险商值,根据 $R_Q$ 商值大小可以划分水体中敌草隆生态风险等级(表2),判断敌草隆生态风险水平。 $M_{EC}$ 表示水体中各站位敌草隆的实测值。 $P_{NEC}$ 为敌草隆生态风险评价标准值,可根据相关物种慢性毒性浓度(NOEC)与安全系数(AF)的比值来获得。采取农药属性数据库(PPDB)<sup>[15]</sup>中敌草隆对鱼类,水生无脊椎动物和藻类等三类物种的慢性毒性浓度(NOEC)410 μg/L、96 μg/L、2.7 μg/L,安全系数分别取100、50、10,可分别得到单一物种的生态风险评价分标准值为4.1 μg/L、1.72 μg/L、0.27 μg/L。根据长江口物种特点以及敌草隆的毒性效应,鱼类、水生无脊椎动物和藻类的权重系数分别选择0.3、0.2、0.5,可得到敌草隆在长江口的总生态风险标准值为1.71 μg/L,此标准值接近新西兰环保署(EPA)规定敌草隆在水环境的暴露限制标准海水为1.8 μg/L、联合国规划署保护水生生物淡水中敌草隆的最大允许浓度为1.6 μg/L,比较合理。

根据上述公式以实际环境中不同站位的敌草隆质量浓度值与上述得到的长江口生态风险标准的比值可以求得敌草隆风险商值(RQ)。依据风险商值(RQ)大小划分了长江口近岸海域生态风险不同等级及其生态风险毒性效应,见表2。

表2 长江口近岸海域生态风险评价等级划分  
Tab. 2 Classification of ecological risk assessment in Shanghai coastal area of the Yangtze Estuary

风险商值 Risk quotient	等级 <sup>[16]</sup> Grade	毒性效应大小描述 Describe
$RQ > 1.0$	高风险	对水生生物有毒性效应
$0.2 < RQ \leq 1.0$	中风险	对水生生物有潜在毒性效应
$0.1 < RQ \leq 0.2$	中低风险	对水生生物有较低潜在毒性效应
$RQ \leq 0.1$	低风险	对水生生物无毒性效应

### 1.4 统计分析

利用SPSS 25软件进行统计学分析,比较相

同区域不同站位、不同区域之间的相关性差异, $P<0.05$ 表示差异显著。

## 2 结果与分析

### 2.1 长江口上海近岸敌草隆的空间分布特征

上海长江口沿岸敌草隆分布结果如图 2a 所示。从图中可以看出,上海长江口沿岸调查区域内敌草隆质量浓度范围为 182.43~439.38 ng/L,平均值为  $334.25\pm 91.69$  ng/L。上海长江口沿岸 10 个站位敌草隆质量浓度水平从高到低依次为  $S9>S8>S5>S3>S2>S7>S6>S4>S10>S1$ 。其中 S9 敌草隆质量浓度水平最高,此站位附近为渔船停泊码头,位于长江口向内陆延伸支流内,从现场采样调查来看,该区域水交换率低,同时采样期是长江禁渔期,大量的渔船停泊在该水域,造成在 S9 站位附近水域敌草隆质量浓度达到最大值,这与 ALI<sup>[17]</sup>和 CRESSWELL<sup>[18]</sup>分别对马来西亚沿岸水域和英国沿

岸水域敌草隆使用量调查结果类似,在船只密度高、水交换率低的港口和码头,敌草隆达到高质量浓度。S8 站位邻近 S9,同时码头停靠大量船只,平均质量浓度仅次于 S9 站位。S5 和 S3 是长江口重要的港区和码头,大量来往的船只导致敌草隆不断向水体中释放,造成这些站位质量浓度水平较高。S2 站位处于三甲港水闸工作桥,闸口内船只停泊时间较长,海水交换率低,导致该区域敌草隆质量浓度较高。S7 站位是长兴岛客运码头,来往的船只主要承担客运功能,通行量与船只大小比货运港口或码头均小,因此该区域内的敌草隆质量浓度处于中等水平。S6 站位是潘家沙港口,该区域属于开放型区域,海水交互频繁,导致敌草隆质量浓度低于宝山港区。S1、S4、S10 分别位于大治河、吴淞炮台湿地森林公园、崇明岛北支,船舶通行量显著低于其他区域,来往的船只活动较少,因此在调查站位中敌草隆质量浓度水平排列最低。

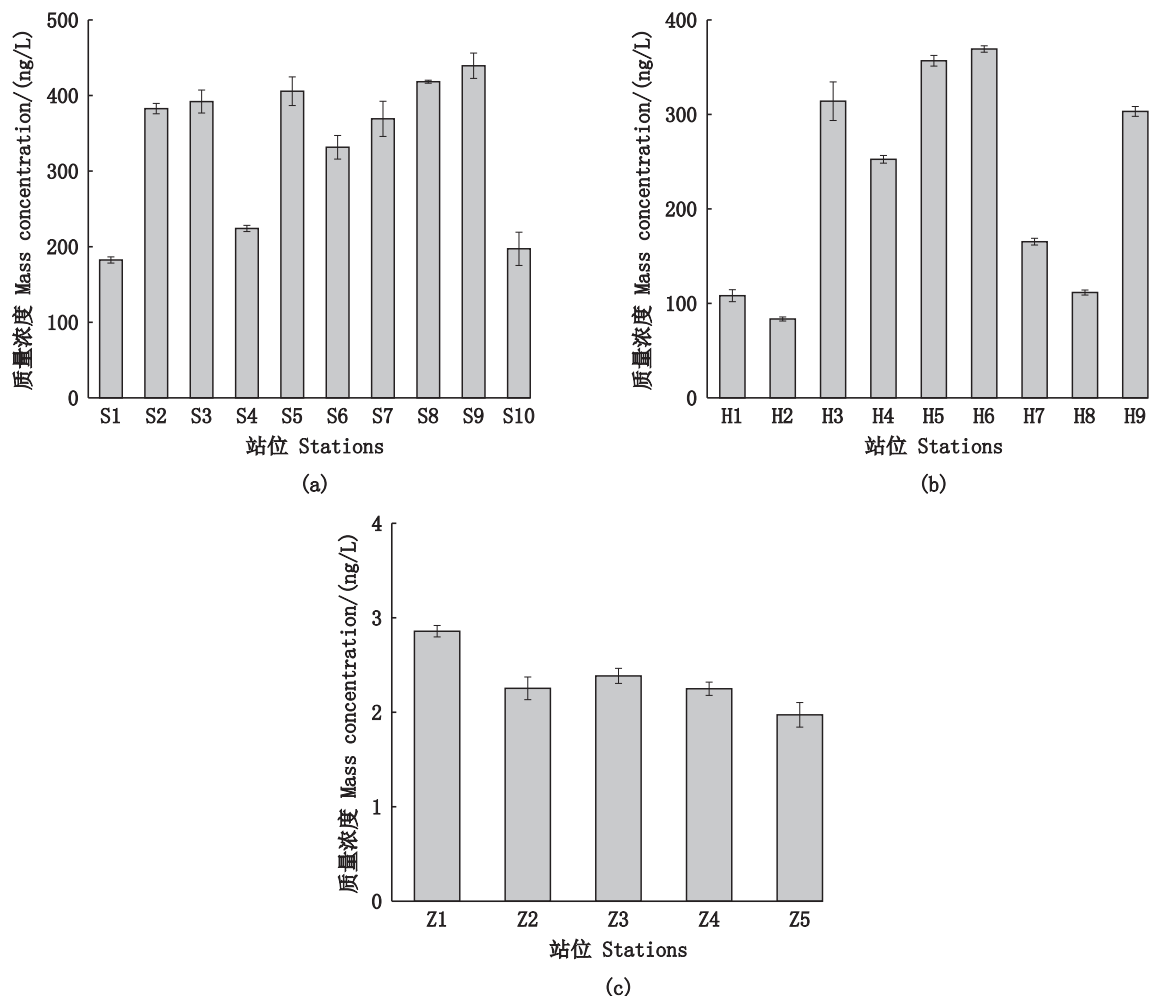


图 2 长江口上海近岸不同研究区域敌草隆的分布

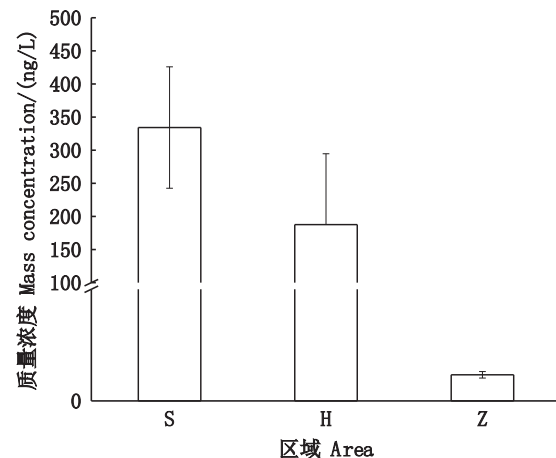
Fig. 2 Distribution of diuron in different study areas near the Shanghai coast of the Yangtze River Estuary

横沙岛(内陆)水域敌草隆分布结果如图2b所示。从图中可以看出,9个调查站位的敌草隆质量浓度范围为83.48~369.25 ng/L,平均值为 $187.64 \pm 131.06$  ng/L。最高质量浓度在H6,最低质量浓度在H2。横沙岛内主要农作物有水稻、小麦、油菜籽等,岛内主要河流分布为三横一纵,H6站位主要位于东西流向与南北流向的内陆径流上,可以发现敌草隆质量浓度在河流交汇处显著高于其他站位( $P < 0.05$ ),主要是由于农药施用农田后,10%~20%进入空气和被植物吸收外剩下的大约80%~90%进入土壤中并以不同途径分配到其他环境介质中,农药从土壤和水体表面向空气中的挥发、在土壤中的吸附、在土壤中的移动以及农药通过降雨和农业径流进入水体,在一些河流交汇区达到较高的质量浓度<sup>[19]</sup>。根据横沙岛的基本功能区划,H3、H4及H5质量浓度较高的站位属于基本农田保护区,按《2020横沙乡农业概况》,全乡可耕地面积为2940 hm<sup>2</sup>,水稻与果林种植面积达到总耕地面积三分之一以上,而敌草隆主要在水稻和果树等除草方面有一定的应用<sup>[20]</sup>。H8站位处于村镇区,该区域农业活动低,敌草隆质量浓度显著低于农业区(H4、H5)( $P < 0.05$ ),表明在横沙岛内敌草隆主要来源于在农田耕作区除草的使用。沈路遥等研究草甘膦农药残留时<sup>[21]</sup>,发现农药可以通过地表径流等方式进入周围环境,甚至可能在远离施用点出现,这与本文的研究是一致的,高质量浓度敌草隆大都位于农业耕作区或河流交汇处。

中华鲟保护区附近海域敌草隆分布结果如图2c所示。在中华鲟保护区附近海域5个采样站位均检测出敌草隆,其质量浓度范围为1.97~2.85 ng/L,平均值为 $(2.34 \pm 0.29)$  ng/L。中华鲟保护区附近海域敌草隆分布特征呈现由近岸向外海逐渐降低的趋势,同时中华鲟保护区附近海域敌草隆整体质量浓度是远低于在沿岸海域和横沙岛(内陆)水域的。由于此区域处于咸淡水交汇处,径流具有明显的季节性,春夏季的丰水期径流量大,会带来大量的污染物<sup>[22]</sup>,因此敌草隆质量浓度分布特征受长江径流下泄、水动力扩散稀释作用和海洋潮汐作用等综合影响,同时与河口稀释效应有关<sup>[23-24]</sup>。

3个不同调查水域敌草隆平均质量浓度水平如图3所示。上海长江口沿岸敌草隆质量浓度水

平最高,其次是横沙岛(内陆)水域,说明敌草隆在船舶防污方面的贡献更大,而影响敌草隆分布的因素有很多,在沿岸海域、中华鲟保护区附近海域主要是船舶的停泊与维修、航运量以及海水动力学等因素<sup>[25]</sup>;而在横沙岛(内陆)水域主要受到内陆径流以及农业活动的影响<sup>[26]</sup>。与国内外相同类型海域比较见表3,英国肖勒姆港、布赖顿码头(366.00 ng/L)、日本大阪湾(350.00 ng/L)与本文调查水域敌草隆最大质量浓度(439.38 ng/L)相近,低于荷兰停泊港水域敌草隆质量浓度水平(1129.00 ng/L)。而在浙江省舟山主岛西部近岸和巴西圣马科斯湾的最大质量浓度远低于本研究区域。巴西圣马科斯湾停靠的主要是一些休闲划船以及自主性捕鱼等船舶,船只尺寸较少以及停泊时间短<sup>[25]</sup>,而在长江口上海近岸主要的港口或码头承担着大量货轮的停靠,虽然海域类型是开放性,但是来往的船只大都属于大型船只,造成船舶防污漆在水体中释放,导致在长江口上海近岸的敌草隆质量浓度高于国外相同类型海域。



S. 上海长江口沿岸海域;H. 横沙岛(内陆)水域;Z. 中华鲟保护区附近海域。

S. Shanghai Yangtze River Estuary coastal waters; H. the Hengsha Island (inland) area; Z. The area near the *Acipenser sinensis* reserve.

图3 不同调查水域敌草隆平均质量浓度水平

Fig. 3 Average mass concentration levels of diuron in different survey waters

## 2.2 长江口上海近岸敌草隆的来源分析

通过对3个不同的调查水域敌草隆质量浓度进行显著性分析,发现上海长江口沿岸、横沙岛(内陆)水域、中华鲟保护区附近海域敌草隆质量浓度存在显著性差异( $P < 0.05$ ),说明3个不同区

域敌草隆的来源存在一定的差异,在上海长江口沿岸,船舶防污漆内敌草隆不断向水体中释放是该区域主要的来源。同时在船只休闲时期,船只擦洗和重新喷漆活动的维护也会造成敌草隆向水体中转移<sup>[31]</sup>,上海长江口沿岸存在众多的港口和码头,在主要的港口、码头区域(S9、S8、S5、S3),敌草隆向水体中转移量更多,造成该区域敌草隆质量浓度水平高。横沙岛地理位置三面环江,一面临海,经济主要以农业为主,其中水稻与果林种植面积达到总耕地面积三分之一以上,敌草隆在水稻和果树等除草方面有一定的应用,农业除草是岛内敌草隆主要来源,这些农药通过农

业径流在岛内流动,造成在岛内不同区域均检测出敌草隆。以横沙岛不同乡镇粮田、林地面积和不同站位敌草隆质量浓度为对象进行 Pearson 相关性分析(表4),结果表明敌草隆与粮田、林地面积成正相关,相关系数为 0.543 和 0.113,说明水稻除草与果林杀虫是横沙岛敌草隆的主要来源,其中水稻除草方面应用得更加广泛。在中华鲟保护区附近海域船只活动相对较少,但受长江径流、河口水动力作用导致敌草隆的迁移,这是中华鲟保护区及附近海域敌草隆的主要来源,这与 VIANA 等<sup>[25]</sup>关于巴西圣马科斯湾敌草隆的调查研究一致。

表3 国内外不同海域水体中敌草隆含量调查结果比较

Tab. 3 Comparison of diuron content in sediments of different sea areas at home and abroad

调查海域 Survey sea area	调查时间 Survey time	敌草隆质量浓度 Diuron concentration/(ng/L)	数据来源 Data sources
长江口上海近岸海域 Shanghai coastal waters of the Yangtze River Estuary	2021	1.97~439.38	本文
英国肖勒姆港、布赖顿码头 British port of Shalom, Brighton Wharf	2004	7.00~366.00	[27]
荷兰停泊港 Dutch berthing port	2004	<1.00~1 129.00	[28]
英国停泊港 British port of call	2004	<1.00~685.00	[28]
日本大阪湾 Osaka Bay, Japan	2007	13.00~350.00	[29]
浙江省舟山主岛西部近岸 The west coast of Zhoushan main island, Zhejiang Province	2012	4.00~52.10	[30]
巴西圣马科斯湾 San Marcos Bay, Brazil	2018	2.80~22.00	[25]

表4 横沙岛敌草隆、粮田面积以及林地面积相关矩阵

Tab. 4 Correlation matrix of diuron, grain field area and forest land area in Hengsha Island

	敌草隆 Diuron	粮田面积 Grain field area	林地面积 Forest land area
敌草隆 Diuron	1		
粮田面积 Grain field area	0.543	1	
林地面积 Forest land area	0.113	-0.242	1

### 2.3 长江口上海近岸海域敌草隆的生态风险评估

根据 1.3 节的评价方法,分别计算得到不同站位敌草隆的风险商值及 3 个调查水域总的风险商值,按照上述评价方法分别对不同站位和 3 个调查区域的生态风险等级进行划定,其生态风险评估结果见表 5。由表 5 中可知,上海长江口沿岸站位大多属于潜在中风险,但是不同站位之间生态风险等级还是存在一定的差别,其中 60% 的站位属于中风险,剩下的都属于中低风险。这与不同站位船舶通行量、船舶停靠时间等有一定的

关联,大多数中风险站位整体的船舶通行量是高于中低风险站位的,这与 ANSANELLI 等<sup>[32]</sup>关于意大利第勒尼安海沿岸敌草隆生态风险评估结果类似。在上海长江口沿岸调查区域航运发达的南岸敌草隆生态风险水平高于航运较低的北岸,因此对于一些重要的港口码头,需要对水环境进行重点监测,防止敌草隆污染物的迁移对一些重要水源地造成污染。同时需要建立绿色船舶防污剂使用的法律规范,使用更环保、危害更小的船舶防污防藻涂料。横沙岛(内陆)水域敌草隆的生态风险低于上海长江口沿岸,55% 的站位都属于低风险,这些站位大多位于村镇区,农业活动较少,敌草隆主要通过径流进行迁移,但是在横沙岛河流汇集地以及一些农耕区,属于中风险或中低风险,因此应加强农药使用的管理,防止过多农药的施用对水环境造成威胁。中华鲟保护区附近海域不同站位敌草隆的生态风险都属于低风险,风险程度远低于沿岸海域和横沙岛(内陆)水域。

根据表 5 风险区域等级划分结果,可以给出

长江口上海近岸海域敌草隆风险区域分布图(图4)。总体靠近长江口内侧水域敌草隆生态风险高于长江口外侧海域。上海长江口沿岸和横沙岛(内陆)水体敌草隆整体都属于中低风险,表明敌草隆在船舶防污和农业除草两方面的应用都

值得引起注意,应该加强对这些区域水环境敌草隆的监测。中华鲟保护区及附近海域虽然整体属于低风险,考虑到敌草隆在环境的蓄积性,也要时刻注意对水环境的监测,保持警惕,从而更好地利用保护区,保护长江口的生态环境价值。

表5 不同站位敌草隆生态风险值及生态风险评估结果

Tab. 5 Ecological risk value and ecological risk assessment results of diuron in different regions

站位 Station	商值 Quotient	等级 Grade	站位 Station	商值 Quotient	等级 Grade	站位 Station	商值 Quotient	等级 Grade
S1	0.11	中低风险	H1	0.06	低风险	Z1	<0.01	低风险
S2	0.22	中风险	H2	0.05	低风险	Z2	<0.01	低风险
S3	0.23	中风险	H3	0.18	中低风险	Z3	<0.01	低风险
S4	0.13	中低风险	H4	0.15	中低风险	Z4	<0.01	低风险
S5	0.24	中风险	H5	0.21	中风险	Z5	<0.01	低风险
S6	0.19	中低风险	H6	0.22	中风险			
S7	0.22	中风险	H7	0.09	低风险			
S8	0.24	中风险	H8	0.06	低风险			
S9	0.26	中风险	H9	0.18	中低风险			
S10	0.12	中低风险						
S总	0.20	中低风险	H总	0.12	中低风险	Z总	<0.01	低风险

敌草隆的生态毒性数据表明藻类是其最为敏感的物种<sup>[33]</sup>,一般而言,敌草隆对藻类的毒性比其他营养级的生物大,前者的毒性效应浓度较后者低几个数量级。在对长江口海域连续15年浮游植物优势种调查中发现<sup>[34]</sup>,中肋骨条藻(*Skeletonema costatum*),尖刺菱形藻(*Nitzschia pungens*)等藻类常年处于优势种,已经有研究证明<sup>[35]</sup>,长期处于敌草隆环境下,藻类的生长以及光合作用会受到一定的抑制作用。同时藻类会随着食物链的传递在鱼类和甲壳类生物体内蓄积<sup>[36]</sup>,对这些物种生长产生威胁。在沿岸海域水体中均检测出敌草隆,说明该区域水生生物正面临着长期接触,产生的生态风险不容忽视。其次在横沙岛(内陆)水域,主要的河流交汇区以及农田耕作区属于中风险,而一些村镇活动区属低风险,横沙岛属于居民生活岛屿,敌草隆在食物链的传递带来的健康危害需要引起注意。中华鲟保护区附近海域敌草隆浓度水平属潜在低风险,但是这片水域是中华鲟重要的栖息地,敌草隆长期存在也会使其面临一定的生态风险。

### 3 结论

长江口上海近岸海域敌草隆质量浓度水平为1.97~439.38 ng/L,上海长江口沿岸敌草隆分布

在主要的港口和码头,在横沙岛(内陆)海域,敌草隆分布在农田耕作区和河流交汇处,敌草隆质量浓度水平与当地的粮田和林地面积存在一定关联,其中敌草隆在粮田除草方面贡献更大,在中华鲟保护区附近海域检测出敌草隆,潮汐与海水动力学占据主导因素。

敌草隆在上海长江口近岸,60%的站位属于中风险,剩下的都属于中低风险,整体的生态风险水平是最高的。横沙岛范围内55%的站位属于低风险,在一些农田耕作区和河流交汇地属于中风险,表明横沙岛内敌草隆主要应用于农业除草。而中华鲟保护区及附近海域均属于低风险区,作为中华鲟重要的栖息地,生态保护价值高,依旧需要对保护区内的生态环境保持警惕,避免环境与生物受到威胁。

关于敌草隆作为船舶防污剂的使用,在我国并没有明确的管理措施,这与发达国家之间存在一定的差距,在英语、荷兰<sup>[37]</sup>等国已经禁止敌草隆在防污涂料中使用。长江口敌草隆质量浓度水平虽没达到生物暴露水平,但是相较于其他的港口或码头,敌草隆的质量浓度是偏高的,需要制定相应的法律法规来规范其在船舶防污和农业除草方面的应用,防止其对海洋环境产生持续的生态威胁。

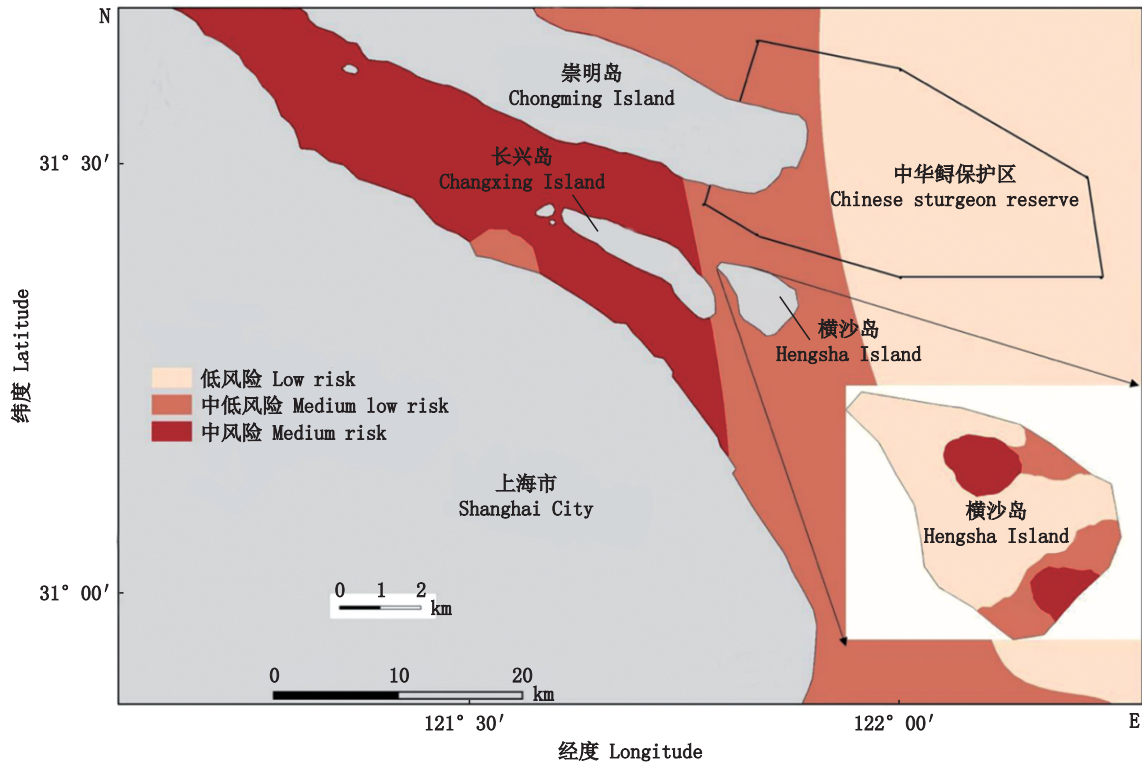


图4 长江口上海近岸海域敌草隆风险区域分布

Fig. 4 Risk distribution of diuron in Shanghai coastal area of the Yangtze River Estuary

参考文献:

[1] 梁艺怀, 刘敏, 邓芸芸, 等. 船舶防污漆杀生活性物质敌草隆的上海港区环境风险评价[C]//中国毒理学会第四届中青年学者科技论坛论文集. 银川: 中国毒理学会, 2014: 19-20.  
LIANG Y H, LIU M, DENG Y Y, et al. Environmental risk assessment of Shanghai port area where antifouling paint on ships kills the living substance diuron [C]// Proceedings of the 4th science and technology forum of young and middle-aged scholars of Chinese Society of Toxicology. Yinchuan: Chinese Society of Toxicology, 2014: 19-20.

[2] 杨益军. 敌草隆市场现状和未来预测分析[J]. 营销界, 2014(2): 74-76.  
YANG Y J. Analysis on the current situation and future forecast of diuron market [J]. Marketing, 2014 (2) : 74-76.

[3] 虞子森, 扈伟杰, 秦秀敏. 国外船舶防污涂料的研究及其发展趋势[J]. 造船技术, 2011(4): 46-49.  
YU Z S, HU W J, QIN X M. Research and development trend of antifouling coatings for ships abroad [J]. Shipbuilding Technology, 2011(4): 46-49.

[4] 狄兰兰, 蔺存国, 郑纪勇, 等. HPLC在海洋船舶涂料防污剂检测中的应用[J]. 涂料工业, 2008, 38(12): 56-59.  
DI L L, LIN C G, ZHENG J Y, et al. Application of high-

performance liquid chromatography in test of antifouling compounds of marine coatings [J]. Paint & Coatings Industry, 2008, 38(12): 56-59.

[5] CLIMENT M J, HERRERO-HERNÁNDEZ E, SÁNCHEZ-MARTÍN M J, et al. Residues of pesticides and some metabolites in dissolved and particulate phase in surface stream water of Cachapoal River basin, central Chile [J]. Environmental Pollution, 2019, 251: 90-101.

[6] 薛秋红, 陶琳, 叶曦雯, 等. 高效液相色谱法测定海洋涂料中敌草隆和吡啶硫酮铜[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(5): 558-560.  
XUE Q H, TAO L, YE X W, et al. HPLC determination of diuron and copper pyrithione in marine paint [J]. Physical and Chemical Inspection (Chemical Volume) , 2014, 50(5): 558-560.

[7] BACKHAUS T, FAUST M, SCHOLZE M, et al. Joint algal toxicity of phenylurea herbicides is equally predictable by concentration addition and independent action [J]. Environmental toxicology and chemistry, 2004, 23(2): 258-264.

[8] JUNG S M, BAE J S, KANG S G, et al. Acute toxicity of organic antifouling biocides to phytoplankton *Nitzschia pungens* and zooplankton *Artemia* larvae [J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 124(2): 811-818.

[9] DINIZ L G R, JESUS M S, DOMINGUEZ L A E, et al. First appraisal of water contamination by antifouling booster biocide of 3rd generation at Itaqui Harbor (São Luiz -



- Maranhão - Brazil [J]. Sociedade Brasileira de Quimica, 2014, 25(2): 380-388.
- [10] NEBEKER A V, SCHUYTEMA G S. Chronic effects of the herbicide diuron on freshwater cladocerans, amphipods, midges, minnows, worms, and snails [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1998, 35(3): 441-446.
- [11] 邓芸芸, 梁艺怀, 刘敏, 等. 防污漆活性物质 DDT 替代品敌草隆在典型港区的环境风险评估 [C]//2014 中国环境科学学会学术年组技术年会(第四章). 成都: 中国环境科学学会, 2014: 1025-1029.
- DENG Y Y, LIANG Y H, LIU M, et al. Environmental risk assessment of DDT substitute for antifouling paint in typical port areas [C]//2014 Academic annual report of Chinese Society of Environmental Sciences. Chengdu: Chinese Society for Environmental Sciences, 2014: 1025-1029.
- [12] GATIDOU G, KOTRIKLA A, THOMAIDIS N S, et al. Determination of the antifouling booster biocides Irgarol 1051 and diuron and their metabolites in seawater by high performance liquid chromatography-diode array detector [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 528(1): 89-99.
- [13] 谢文, 史颖珠, 侯建波, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定棉花中乙烯利、噁草隆和敌草隆药物的残留量 [J]. 色谱, 2014, 32(2): 179-183.
- XIE W, SHI Y Z, HOU J B, et al. Simultaneous determination of ethephon, thidiazuron, diuron residues in cotton by using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(2): 179-183.
- [14] PALMA P, KÖCK-SCHULMEYER M, ALVARENGA P, et al. Risk assessment of pesticides detected in surface water of the Alqueva reservoir (Guadiana basin, southern of Portugal) [J]. Science of the Total Environment, 2014, 488-489: 208-219.
- [15] PAPADAKIS E N, TSABOULA A, KOTOPOULOU A, et al. Pesticides in the surface waters of Lake Vistonis Basin, Greece: Occurrence and environmental risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2015, 536: 793-802.
- [16] CHEN Y H, YU K F, HASSAN M, et al. Occurrence, distribution and risk assessment of pesticides in a river-reservoir system [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 166: 320-327.
- [17] ALI H R, ARIFIN M M, SHEIKH M A, et al. Occurrence and distribution of antifouling biocide Irgarol-1051 in coastal waters of Peninsular Malaysia [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 70(1/2): 253-257.
- [18] CRESSWELL T, RICHARDS J P, GLEGG G A, et al. The impact of legislation on the usage and environmental concentrations of Irgarol 1051 in UK coastal waters [J]. Marine Pollution Bulletin, 2006, 52(10): 1169-1175.
- [19] 胡启山. 农作物农药污染的综合防控 [J]. 科学种养, 2012(10): 53.
- HU Q S. Comprehensive prevention and control of crop pesticide pollution [J]. Scientific Planting and Breeding, 2012(10): 53.
- [20] 武菊英, 江国镗, 贾春虹, 等. 森草净防除果园杂草应用技术研究 [J]. 林业科技通讯, 2000(10): 30-48.
- WU J Y, JIANG G K, JIA C H, et al. Study on application technology of Sencaojin in controlling weeds in orchard [J]. Forestry Science and Technology Communication, 2000(10): 30-48.
- [21] 沈路遥, 彭自然, 何文辉, 等. 罗氏沼虾养殖塘草甘膦残留特征及生态风险评估 [J]. 上海海洋大学学报, 2021, 30(5): 821-827.
- SHEN L Y, PENG Z R, HE W H, et al. Residual characteristics and ecological risk assessment of glyphosate in *Macrobrachium rosenbergii* culture ponds [J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2021, 30(5): 821-827.
- [22] 张建坤, 杨红, 王春峰, 等. 长江口中华鲟保护区附近海域重金属分布特征及生态风险评估 [J]. 上海海洋大学学报, 2020, 29(5): 720-733.
- ZHANG J K, YANG H, WANG C F, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in the adjacent sea area of *Acipenser sinensis* reserve in the Yangtze River Estuary [J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2020, 29(5): 720-733.
- [23] CAVALCANTI L F, DE AZEVEDO-CUTRIM A C G, OLIVEIRA A L L, et al. Structure of microphytoplankton community and environmental variables in a macrotidal estuarine complex, São Marcos Bay, Maranhão-Brazil [J]. Brazilian Journal of Oceanography, 2018, 66(3): 283-300.
- [24] 袁小婷. 近 40 年长江河口潮汐动力变化特征 [D]. 上海: 华东师范大学, 2019.
- YUAN X T. Variation character of tidal dynamics along Yangtze River estuary for the past four decades [D]. Shanghai: East China Normal University, 2019.
- [25] VIANA J L M, DINIZ M D S, SANTOS S R V D, et al. Antifouling biocides as a continuous threat to the aquatic environment: Sources, temporal trends and ecological risk assessment in an impacted region of Brazil [J]. Science of the Total Environment, 2020, 730: 139026.
- [26] DE GERÓNIMO E, APARICIO V C, BÁRBARO S, et al. Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina [J]. Chemosphere, 2014, 107: 423-431.
- [27] SAPOZHNIKOVA Y, WIRTH E, SCHIFF K, et al. Antifouling biocides in water and sediments from California marinas [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 69(1/2): 189-194.
- [28] KONSTANTINOOU I K, ALBANIS T A. Worldwide

- occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: a review [J]. *Environment International*, 2004, 30(2): 235-248.
- [29] EGUCHI S, HARINO H, YAMAMOTO Y. Assessment of antifouling biocides contaminations in Maizuru Bay, Japan [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 58(3): 684-693.
- [30] 徐焕志, 于灏, 陆阿定, 等. 舟山西部近岸海域沉积物中敌草隆的含量[J]. *海洋环境科学*, 2014, 33(1): 42-45, 77.
- XU H Z, YU H, LU A D, et al. Contents of diuron pollution in marine sediments from west coastal sea area of Zhoushan Island [J]. *Marine Environmental Science*, 2014, 33(1): 42-45, 77.
- [31] BOWMAN J C, READMAN J W, ZHOU J L. Seasonal variability in the concentrations of Irgarol 1051 in Brighton Marina, UK; including the impact of dredging[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46(4): 444-451.
- [32] ANSANELLI G, MANZO S, PARRELLA L, et al. Antifouling biocides (Irgarol, Diuron and dichlofluanid) along the Italian Tyrrhenian coast: Temporal, seasonal and spatial threats [J]. *Regional Studies in Marine Science*, 2017, 16: 254-266.
- [33] SHIELDS B M. The challenge of screening for Glaucoma [J]. *American Journal of Ophthalmology*, 1995, 120(6): 793-795.
- [34] 杨颖, 刘鹏霞, 周红宏, 等. 近15年长江口海域海洋生物变化趋势及健康状况评价[J]. *生态学报*, 2020, 40(24): 8892-8904.
- YANG Y, LIU P X, ZHOU H H, et al. Evaluation of the biodiversity variation and ecosystem health assessment in Changjiang estuary during the past 15 years [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2020, 40(24): 8892-8904.
- [35] SCHREIBER U, MÜLLER J F, HAUGG A, et al. New type of dual-channel PAM chlorophyll fluorometer for highly sensitive water toxicity biotests [J]. *Photosynthesis Research*, 2002, 74(3): 317-330.
- [36] 刘亚楠, 陈晓倩, 刘敏, 等. 防污漆活性物质敌草隆对两代摇蚊的生命周期毒性[J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(1): 193-200.
- LIU Y N, CHEN X Q, LIU M, et al. Life-cycle toxicity of two generation *Chironomus kiiensis* induced by diuron used in antifouling paints [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(1): 193-200.
- [37] 王健. 船舶防污涂料的现状和发展趋势[J]. *中国涂料*, 2012, 27(5): 6-10.
- WANG J. Present situation and development trend of marine antifouling coatings [J]. *China Coatings*, 2012, 27(5): 6-10.

## Spatial distribution characteristics and ecological risk assessment of diuron in Shanghai coastal area of the Yangtze River Estuary

LUO Dasong<sup>1</sup>, YANG Hong<sup>1,2</sup>, WANG Chunfeng<sup>1,2</sup>, JIAO Junpeng<sup>1,2</sup>

(1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Marine Environment Monitoring & Assessment Centre, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** This research aims to study the source, spatial distribution characteristics and ecological risks of diuron in the coastal waters of the Yangtze River Estuary and Shanghai, water samples from 24 stations in the coastal waters of the Yangtze River Estuary, Hengsha Island (inland) waters and the waters near the Yangtze River Estuary Chinese sturgeon reserve were collected from October to November 2021, and the content of diuron in the surface water samples of each station was analyzed by solid phase extraction and high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. According to the test results, the mass concentration of diuron was detected in the water samples of 24 stations in three different regions. Among them, the detection range of diuron mass concentration at 10 stations along the Yangtze River Estuary in Shanghai was 182.43–439.38 ng/L, and the detection rate was 100%. The detection range of diuron mass concentration at 9 stations in Hengsha Island (inland) water area is 83.48–369.25 ng/L, and the detection rate is 100%. The detection range of diuron mass concentration at 5 stations near the Chinese sturgeon reserve is 1.97–2.85 ng/L, and the detection rate is 100%. The spatial distribution of diuron is mainly affected by factors like water transport, ship maintenance, agricultural activities, tides and seawater dynamics. Besides, the ecological risk assessment shows that the coastal waters along the Yangtze River Estuary in Shanghai are potentially at medium risk. Farming areas in Hengsha inland waters are at medium risk, and the nearby waters of the Nature Reserve are at low risk. The results show that the environment in the coastal waters of the Yangtze River Estuary in Shanghai is being threatened by the diuron, especially in the major ports and docks along the Yangtze River Estuary in Shanghai as well as the agricultural areas and river intersections in the Hengsha Island area. Although it will not threaten the Chinese sturgeon reserve in the short run, it still deserves attention.

**Key words:** diuron; coastal waters of the Yangtze River Estuary; waters; risk evaluation