

农药非点源模拟研究进展:流失、传输及归趋

颜小曼, 陈磊, 郭晨茜, 朱凯航, 王怡雯, 沈珍瑶

引用本文:

颜小曼, 陈磊, 郭晨茜, 朱凯航, 王怡雯, 沈珍瑶. 农药非点源模拟研究进展:流失、传输及归趋[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(11): 2338-2351.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0801>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

长江流域农药面源多介质归趋评估

颜小曼, 焦聪, 陈磊, 张芊芊, 齐莎莎, 沈珍瑶

农业环境科学学报. 2022, 41(11): 2395-2404 <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0327>

流域非点源磷污染的遗留效应研究进展

吴昊, 陈丁江

农业环境科学学报. 2022, 41(11): 2352-2364 <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0896>

土壤微塑料和农药污染及其对土壤动物毒性效应的研究进展

薛颖昊, 黄宏坤, 靳拓, 陈思, 徐湘博, 李少华, 宝哲, 居学海, 刁斌

农业环境科学学报. 2021, 40(2): 242-251 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1248>

岔口小流域非点源污染模型AnnAGNPS不确定性分析

娄永才, 郭青霞

农业环境科学学报. 2018, 37(5): 956-964 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1272>

土壤中对硝基酚迁移转化和去除技术研究进展

刘星邑, 温玉娟, 刘欢, 杨悦锁

农业环境科学学报. 2017, 36(11): 2161-2170 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0608>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

颜小曼, 陈磊, 郭晨茜, 等. 农药非点源模拟研究进展: 流失、传输及归趋[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(11): 2338–2351.

YAN X M, CHEN L, GUO C X, et al. Research progress on pesticide non-point source simulation: Loss, transport, and fate[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(11): 2338–2351.



开放科学 OSID

农药非点源模拟研究进展: 流失、传输及归趋

颜小曼, 陈磊*, 郭晨茜, 朱凯航, 王怡雯, 沈珍瑶

(北京师范大学环境学院, 北京 100875)

摘要: 农药非点源污染指农药自田块流失产生经水沙传输到水体, 并通过迁移转化最终进入并残留在各个环境介质中, 从而对生态环境产生不利影响的污染, 非点源模拟模型能为农药污染防控和管理提供更科学的理论和技术支撑。本文通过对国内外研究进行梳理, 从农药环境流失、传输、归趋的角度, 综述了各类模型的方法、特点和应用。对代表性模型进行综合分析, 总结出有模型存在的问题, 即对农药环境行为考虑不完善、结果存在不确定性以及对决策和管理支持不足等, 并从多方面对模型进行了展望, 未来农药非点源模拟将向机理化、精准化、动态化和决策支撑等方向发展。

关键词: 农药非点源; 非点源污染; 模型; 流失; 传输; 归趋

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2022)11-2338-14 doi:10.11654/jaes.2022-0801

Research progress on pesticide non-point source simulation: Loss, transport, and fate

YAN Xiaoman, CHEN Lei*, GUO Chenxi, ZHU Kaihang, WANG Yiwen, SHEN Zhenyao

(School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Pesticide non-point source pollution refers to pesticides generated from the field, which are transported into waterbodies by runoff and erosion and enter and remain in various environmental media, thereby adversely affecting the ecological environment. Pesticide non-point source models can provide a more scientific basis and technical support for pesticide pollution prevention and management. In this study, the methods, characteristics, and applications of the respective models based on different simulation methods of pesticide loss, transport, and fate were assessed through a review of domestic and international studies. A comprehensive analysis of the three types of representative models concluded that the limitations of the models were as follows: imperfect consideration of pesticide environmental behavior, uncertainty of results, and insufficient support for decision making and management. We discussed the future outlook of the models from various aspects to provide a comprehensive reference for the selection of pesticide non-point source simulation tools, which will facilitate the mechanization, precision, dynamics, and decision of using pesticide non-point source simulation.

Keywords: pesticide non-point source; non-point source pollution; model; loss; transport; fate

农药的广泛使用为满足全球持续增长的粮食生产需求作出了巨大贡献^[1-2], 我国作为世界上最大的农药使用国, 以占全球约9%的耕地面积消耗了全球约43%的农药^[3]。过量施用的农药从田块通过流域

水文过程进入水体, 部分挥发进入大气后可通过远距离传输扩散至各个区域, 最终在各环境介质中达到动态迁移转化的状态并持续累积, 进而对非靶向物种、环境以及人类健康造成不利影响。例如, 新烟碱类杀

收稿日期: 2022-08-09 录用日期: 2022-09-26

作者简介: 颜小曼(1999—), 女, 重庆人, 硕士研究生, 从事农业面源污染物模拟研究。E-mail: 202121180016@mail.bnu.edu.cn

*通信作者: 陈磊 E-mail: chenlei1982bnu@bnu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金创新研究群体科学基金项目(52221003); 国家自然科学基金项目(42277044); 北京师范大学学科交叉研究基金项目

Project supported: The Science Fund for Creative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China(52221003); The National Natural Science Foundation of China(42277044); The Interdiscipline Research Funds of the Beijing Normal University

虫剂威胁蜜蜂种群生存从而影响其在自然界的授粉作用^[4],水体农药污染降低大型无脊椎动物多样性^[5],暴露在杀虫剂环境中可能会提高人类神经系统疾病发生率^[6]。

农药性质多样性和环境变异性导致农药环境行为为十分复杂,且时空分布尺度大。常规的监测工作对人力、物力、资源要求较高,尤其在大尺度流域开展长期监测工作更为困难。模型通过对复杂的环境条件和污染物环境行为进行合理概化,能够有效预测污染物在环境介质中的归趋。因此,利用模型精准描述农药非点源在各环境介质中的迁移转化以及分布具有重要意义。目前,针对农药流失^[7]、传输^[8]以及归趋^[9]等问题已经开展了一系列农药非点源模拟技术的研究,并开发了农药对生态环境和人体健康的风险评价体系,这些为农药的安全使用、统一管理和科学防控提供了重要手段。

本文将着重介绍农药非点源模拟的理论、模拟方法、典型模型特点和应用现状,并在此基础上针对现有农药非点源模拟存在的问题进行综合分析,提出展望,以期农药非点源污染综合评价和管理提供理论和技术参考。

1 农药非点源过程机理及模拟框架

施用农药是农业活动中防治病虫害、调节植物生

长从而提高作物收成的一种有效手段。施用的农药部分附着于作物、杂草和害虫表面达到除草、杀虫目的,部分直接附着在土壤,或者通过挥发进入大气(图1)。植被冠层上的农药不易被叶片吸收^[10],除通过消解和挥发进入环境外,还可通过降水和灌溉水的冲刷进入土壤,其冲刷量受到农药水溶性、植物叶片形态、降水历时和强度等因素的显著影响^[11]。土壤中的农药以水相和颗粒相的形式存在。其中,溶解态农药随土壤水分的运动而迁移,通过地表径流、下渗流和侧流离开农田系统,吸附态农药在土壤侵蚀的作用下被泥沙携带到其他土壤或进入附近水体。农药特性以及土壤pH值、有机质含量、阳离子交换量等理化性质是影响农药在土壤中淋溶及迁移的重要因素^[12]。

在降水冲刷的作用下,大量携带农药的径流和泥沙输移至河流或湖泊中,形成农药非点源污染。农药污染的空间分布在初期时主要取决于施药点位和施药量的分布,而随着时间的推移,农药非点源污染空间分布主要与地表径流相关^[13]。在降水产生径流的过程中,溶解态农药的传输直接受到流域降雨强度、排水系统和土壤水力特性的影响^[14],吸附态农药的传输则与泥沙运动密切相关,易受坡度、植被和传输距离等因素的影响^[15]。进入河道的农药再次被分配到河流水分和悬浮颗粒两相中,并向下游输移最终汇聚到流域出口,该过程还伴随着悬浮颗粒的沉降和再悬浮过

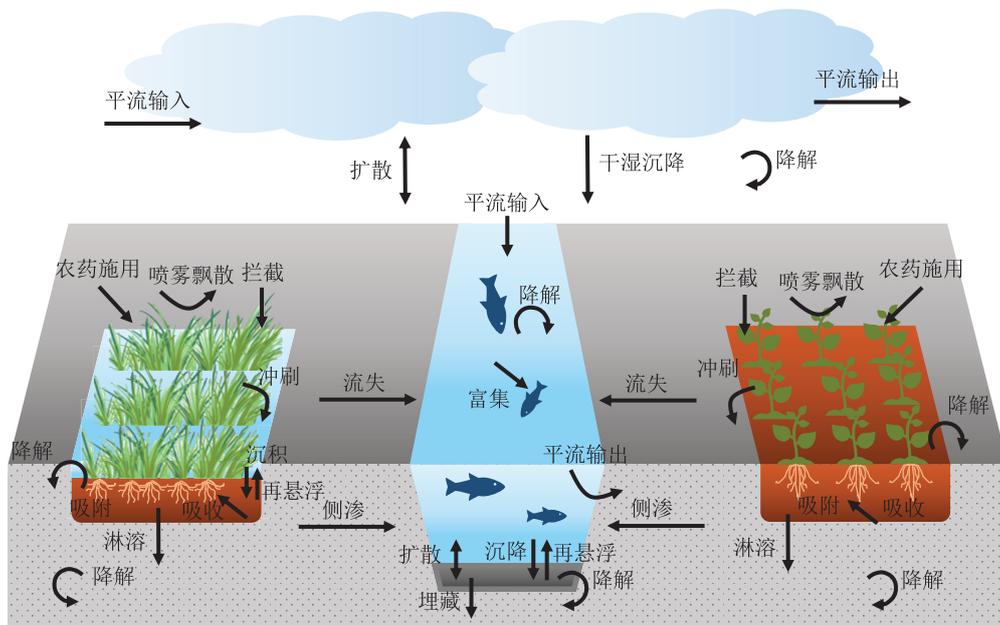


图1 农药环境行为过程概念模型

Figure 1 Conceptual model depicting the environmental behavior of pesticides

程(图1)。

环境中的农药在水、土、气和沉积物等介质中保持物质分配、转化和交换的动态平衡,并产生一系列环境效应(图1)。由于化学性质的不同,农药可在土壤和沉积物环境中残留数天至数年^[16],因此深层土壤和沉积物中历史残留农药的释放也是重要的农药污染源之一^[17]。受季风和大气环流的影响,青藏高原^[18]、极地地区^[19]以及海洋^[20]等区域上空亦检测到难降解且低水溶性的有机氯农药(Organochlorine pesticides, OCPs)的存在。残留在环境介质中的农药被生物体不断富集,如土壤中的农药可通过根系进入作物,同时对蜜蜂、蚯蚓等非靶向生物产生毒害,水体中的农药会在甲壳类和鱼类体内富集,最终沿着食物链进入人体,对人体健康构成威胁^[5]。

为实现农药非点源污染的有效管理和评价,通常利用模型对农药的环境行为过程进行模拟,鉴于农药环境过程涉及流失、传输、环境多介质归趋,基于源-流-汇理念,将相关模拟方法分为农田流失模拟、基于水文过程的传输模拟以及环境多介质归趋模拟。

2 农药非点源污染模拟研究趋势

一般来说,田块流失模拟强调农药在作物-土壤系统中的纵向迁移转化,基于水文过程的农药传输模拟主要以水沙运动为基础模拟农药非点源从陆面产生和传输再到河道的迁移转化过程,环境多介质归趋模拟强调污染物在不同介质中的归趋以及介质间的动态分配,常用于生态风险评价。本章重点介绍农药非点源各经典模拟方法的特点及其应用。

2.1 农药田块流失模型

农药田块流失模型主要描述农药在田间农作物、土壤和地下水介质的纵向淋溶流失和地表径流流失,重点考虑土壤性质、气象条件、农事操作等影响因素,代表性模型有以稻田环境为主的TOP-RICE模型、RICEWQ模型等以及其他农田环境下的PRZM模型、PEARL模型等。

2.1.1 TOP-RICE模型

TOP-RICE模型是由我国原农业部农药检定所与荷兰瓦赫宁根大学阿尔特拉研究所合作开发的中国南方稻田水体暴露评估模型,该模型集成了SWAP水文模型、Paddy-PEARL水田农药归趋模型和TOX-SWA天然池塘农药归趋模型,详细描述了农药从施用到作物-土壤系统、淋溶至地下水、溢流至附近池塘的水文过程^[21],被我国农业行业标准《农药登记环

境风险评估指南第2部分:水生生态系统》(NY/T 2882.2—2016)和《农药登记 环境风险评估指南 第6部分:地下水》(NY/T 2882.6—2016)推荐为稻田水生生态系统农药暴露风险评估模型。TOP-RICE模型考虑了农药被作物叶面截留并在叶面消解、挥发、冲刷以及被根系吸收,在土壤水分中包括对流和扩散迁移过程,考虑好氧和厌氧降解,且受土壤条件的影响。稻田农药随水分漫出后,流入附近天然池塘发生吸附、降解行为。模型内含南昌和连平两个固定场景,所需参数包括农药的理化性质、施药参数,输出结果为日尺度稻田地下1 m深水体农药浓度和附近池塘水体农药浓度。

2.1.2 RICEWQ模型

RICEWQ(Rice Water Quality)水质数值模拟模型由美国Waterborne Environmental公司(WEI)研发,用于描述稻田水生系统淹水和溢流条件下的农药消散和径流过程。模型基于质量平衡的原则,分别建立水稻叶片表面、稻田水体和沉积物各介质农药输入和输出动态平衡关系(公式1~公式3)^[22]。在叶片上,考虑农药截留、降解、代谢、冲刷过程;在稻田水体中,考虑农药降解和代谢,以及气-水界面挥发过程、水-沉积物界面扩散过程、颗粒物沉降、再悬浮和溢流或排水等农药迁移转化过程;沉积物中的农药来自水体农药沉降和扩散过程,并可通过再悬浮回到水体。模型所需数据包括稻田基本特性、农药性质及其施用、农业管理数据和气象数据,最终可模拟得到水稻叶片表面、稻田水体和沉积物三相中日尺度农药迁移转化和残留量。RICEWQ模型在欧洲被认为是最可靠的高水平稻田农药暴露模型,但在国内尚处于起步阶段,其推广性还需进一步探究^[23]。

$$\frac{\partial M_w}{\partial t} = M_{wapp} + M_{wash} - M_{wdeg} + M_{wtran} - M_{volat} - M_{out} - M_{seep} - M_{bed} - M_{setl} + M_{resus} \pm M_{difu} \quad (1)$$

$$\frac{\partial M_s}{\partial t} = -M_{Sdeg} + M_{Stran} + M_{bed} + M_{setl} - M_{resus} \pm M_{difu} \quad (2)$$

$$\frac{\partial M_f}{\partial t} = M_{Fapp} - M_{Fdeg} + M_{Ftran} - M_{wash} - M_{harv} \quad (3)$$

式中: ∂M_w 、 ∂M_s 和 ∂M_f 分别表示稻田水体、沉积物和水稻叶片上农药质量随时间(∂t)的变化量, μg ; M_{Fapp} 表示被水稻叶片拦截的农药量, $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$; M_{wapp} 表示实际施用到水体表面的农药量, $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$; M_{wash} 表示从叶片冲刷掉的农药量, $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$; M_{wdeg} 、 M_{Sdeg} 和 M_{Fdeg} 分别表示稻田水体、沉积物和水稻叶片中农药降解量, $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$;

M_{Wtran} 、 M_{Stran} 和 M_{Ftran} 分别表示稻田水体、沉积物和水稻叶片介质中农药母体的代谢产物, $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$; M_{volat} 表示挥发的农药量, $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$; M_{out} 表示通过溢流或排水输出的农药量, $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$; M_{seep} 表示农药渗漏量, $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$; M_{bed} 表示分配到沉积物的农药量, $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$; M_{setl} 表示通过悬浮颗粒沉降到沉积物的农药量, $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$; M_{resus} 表示沉积物再悬浮到水体的农药量, $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$; M_{diff} 表示水-沉积物界面农药扩散量, $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$; M_{harv} 表示通过收获水稻去除的农药量, $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2.1.3 PRZM模型

PRZM模型(Pesticide Root Zone Model)是模拟作物-土壤系统中农药随着水分纵向一维运动的模型,由美国环保署开发用于评估土壤中农药淋溶对地下水造成的风险^[24]。模型详细描述了水分在土壤表层、土壤根区、土壤根区以下3个分区的垂向运动,包括土壤表层的降水、作物截留、蒸发蒸腾、径流和下渗过程,根区作物根系吸收、蒸发和渗透过程,根区以下主要考虑上下渗透过程,农药随着水分运动并在各界面扩散,模型同时考虑了吸附和降解过程,并综合了土壤性质、气象、作物、农事操作等多方面因素。在该模型基础上,由美国环保署和加拿大农药管理机构改进得到的PRZM-GW模型,可输出日尺度地下水农药浓度与农药污染地下水的流动率,是农药登记阶段重要的地下水风险评估工具^[25]。

2.1.4 PEARL模型

PEARL(Pesticide Emission Assessment at Regional and Local scales)农药地下水风险评估模型由荷兰瓦赫宁根大学、荷兰国立公共卫生与环境研究所和荷兰环境评估署开发,用于欧盟农药登记管理^[26]。该模型同样应用于农药在作物-土壤系统中随着水分的垂直迁移转化,与PRZM-GW模型不同的是,PEARL模型将SWAP水文模型作为水分运动和热量流动的基础,对农药的环境行为描述更加细致,考虑了包括土壤瞬时水流、作物根系吸收、土壤表面水分蒸发、横向排水、热量流等在内的多种因素^[27]。模型将农药在土壤系统中的过程分为平衡和非平衡状态(公式4、公式5):

$$\frac{\partial c_{eq}}{\partial t} = -R_s - \frac{\partial J_{p,l}}{\partial z} - \frac{\partial J_{p,g}}{\partial z} - R_t + R_f - R_u - R_d \quad (4)$$

$$\frac{\partial c_{ne}}{\partial t} = R_s \quad (5)$$

式中: ∂c_{eq} 和 ∂c_{ne} 分别表示土壤系统平衡和非平衡状态的农药浓度随时间(∂t)的变化量, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; R_s 表示单

位体积农药吸附率, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$; $\partial J_{p,l}$ 和 $\partial J_{p,g}$ 分别表示土壤系统中水分和气体中农药质量流量随深度(∂z)的变化, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$; R_t 、 R_f 、 R_u 和 R_d 分别为农药转移率、形成率、作物根系吸收率和侧流率, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 。

其中,土壤系统中农药在水分中的运动包括对流、分散和扩散过程(公式6):

$$J_{p,l} = q \cdot c_L - D_{dis,l} \cdot \frac{\partial c_L}{\partial z} - D_{dif,l} \cdot \frac{\partial c_L}{\partial z} \quad (6)$$

式中: $J_{p,l}$ 表示农药在水分中的质量流量, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$; q 为土壤水分通量, $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$; c_L 为农药水分浓度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $D_{dis,l}$ 为土壤水分中农药分散系数, $\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}$,与土壤水通量成比例; $D_{dif,l}$ 为土壤水分中农药扩散系数, $\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}$; z 为垂直位置, m 。

China-PEARL模型是在PEARL模型的基础上嵌入了我国地下水农药污染风险的标准场景,包括6个典型的旱作地区地下水场景,其代表了我国99%百分位的地下水脆弱性,考虑了玉米、苹果和棉花在内的11种作物^[28]。China-PEARL模型被我国农业行业标准《农药登记 环境风险评估指南 第6部分:地下水》(NY/T 2882.6—2016)规定为北方旱作作物使用农药时的地下水暴露分析工具。

2.1.5 STICS-Pest模型

STICS模型(Multidisciplinary Simulator for Standard Crops)被广泛用于气候变化和农业实践背景下作物的生产潜力研究分析,法国农业科学院在此基础上补充农药归趋模块得到了STICS-Pest模型^[29-30]。该模型的农药归趋模块主要考虑了农药在土壤中的吸附解吸和降解过程,并且参考PEARL模型将农药降解的温度和时间因素考虑在内。该模型的优势在于其能够详细模拟逐日气象背景和农事操作下农作物的种类、生长、各部位生物量等,以及其对土壤农药残留的影响。

2.2 基于水文过程的农药传输模拟

流域水文模型基于水沙输移过程,模拟氮、磷、农药等非点源从陆面向水体传输,以及水体之间的平流传输。20世纪70年代初期,学者们利用因果分析和统计分析的方法,研究非点源污染与流域土地利用或径流之间的经验关系,未考虑污染物的迁移路径与传输机理,结构单一,多用于平均负荷计算。该阶段产生的SCS径流曲线数法、通用土壤流失方程USLE、Horton入渗方程、Green-Ampt入渗方程等为后来的模型发展奠定了基础。20世纪80、90年代涌现出的大量流域水文模型,考虑了流域内的地形、土地利用、

土壤以及气象条件等因素。发展至今流域水文模型包含了降雨径流模型、土壤侵蚀模型和污染物迁移转化模型,基于流域产汇流模拟污染物的迁移转化,其中的SWAT(Soil Assessment Water Tool)模型、AnnAG-NPS模型(Annual Agricultural Non-point Source Pollution Model)和HSPF(Hydrologic Simulation Program-FORTRAN)模型是模拟农药非点源污染的典型模型。SWAT模型涵盖了流域农药环境行为过程,并综合描述了水文和农药循环过程的流域尺度模型^[8],基于不同地形、土地利用、土壤类型和气象因素将目标流域划分为多个子流域,以水文响应单元(Hydrological Response Unit,HRU)为模拟单元,可以详细地日尺度描述农药田块流失、从陆地向河道传输以及河道内的迁移转化过程^[31],田间施用的农药被植被截留后进入土壤表面,并通过核心公式(公式7、公式8)分配到土壤水-固两相:

$$pst_{flow} = pst_{s,ly,t} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-w_{mobile}}{SAT_{ly} + K_p \cdot \rho_b \cdot depth_{ly}}\right) \right] \quad (7)$$

式中: pst_{flow} 为土壤水中农药含量, $kg \cdot hm^{-2}$; $pst_{s,ly,t}$ 为土壤层中经一级动力学降解 t 时间的农药总量, $kg \cdot hm^{-2}$; w_{mobile} 为土壤自由水, mm ; SAT_{ly} 为土壤饱和水分, mm ; K_p 为土壤吸附系数, $m^3 \cdot t^{-1}$; ρ_b 为土壤密度, $Mg \cdot m^{-3}$; $depth_{ly}$ 为土壤层深度, mm 。

$$pst'_{sed} = 0.001 \cdot \frac{100 \cdot K_p \cdot pst_{s,ly,t}}{SAT_{ly} + K_p \cdot \rho_b \cdot depth_{ly}} \cdot \frac{sed}{area_{hru}} \cdot \varepsilon_{pst,sed} \quad (8)$$

式中: pst'_{sed} 为将要随土壤侵蚀迁移的吸附态农药含量, $kg \cdot hm^{-2}$; sed 为日泥沙负荷, t ; $area_{hru}$ 为HRU面积, hm^2 ; $\varepsilon_{pst,sed}$ 为农药富集比。

分配在土壤水固两相的农药会随着地表径流、侧流和土壤侵蚀向主河道运输,对于集水超过1d的大型流域,当日产生的径流和泥沙只有部分运输到主河道中,这也意味着农药迁移的滞后,其核心公式为公式9~公式11:

$$pst_{surf} = (pst'_{surf} + pst_{surstor,i-1}) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-surlag}{t_{conc}}\right) \right] \quad (9)$$

$$pst_{lat} = (pst'_{lat} + pst_{latstor,i-1}) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-1}{TT_{lat}}\right) \right] \quad (10)$$

$$pst_{sed} = (pst'_{sed} + pst_{sedstor,i-1}) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-surlag}{t_{conc}}\right) \right] \quad (11)$$

式中: pst_{surf} 和 pst_{lat} 分别表示某日随着地表径流和侧流

迁移到主河道的溶解态农药量, t ; pst_{sed} 表示随着土壤侵蚀迁移到主河道的吸附在泥沙上的农药量, t ; $pst_{surstor,i-1}$ 、 $pst_{latstor,i-1}$ 和 $pst_{sedstor,i-1}$ 分别表示前1d随着地表径流、侧流和泥沙贮存或滞留的农药量, t ; $surlag$ 为地表径流滞留系数; TT_{lat} 为侧流运输时间, d ; t_{conc} 为HRU集水时间, h 。

进入河道后农药会分配在水-河床沉积物两相,并从上游运输到下游,期间会经历沉降、再悬浮、降解和扩散多个过程,农药在各相间的变化量则由输入和输出决定,见公式12、公式13:

$$\Delta pst_{rchwtr} = pst_{in} - pst_{sol,o} - pst_{sorb,o} - pst_{deg,wtr} - pst_{vol,wtr} - pst_{sil,wtr} + pst_{rsp,wtr} \pm pst_{diff} \quad (12)$$

$$\Delta pst_{rchsed} = pst_{sil,wtr} - pst_{deg,sed} - pst_{rsp,wtr} - pst_{bur} \pm pst_{diff} \quad (13)$$

式中: Δpst_{rchwtr} 和 Δpst_{rchsed} 分别表示河段水体和沉积物中农药质量变化, mg ; pst_{in} 为流入河道的农药总量, mg ; $pst_{sol,o}$ 和 $pst_{sorb,o}$ 分别表示流出河道的溶解态和吸附态农药量, mg ; $pst_{deg,wtr}$ 和 $pst_{deg,sed}$ 分别为水体和沉积物中降解去除的农药量, mg ; $pst_{vol,wtr}$ 为水面挥发的农药量, mg ; $pst_{sil,wtr}$ 为水体向沉积物沉降的农药量, mg ; $pst_{rsp,wtr}$ 为沉积物再悬浮进入水体的农药量, mg ; pst_{diff} 为水-沉积相界面扩散的农药量, mg ; pst_{bur} 为沉积相中埋藏到深层不活跃沉积层的农药量, mg 。

SWAT模型在农药非点源模拟领域应用广泛。OUYANG等^[32]运用SWAT模型模拟了我国北方中高纬度流域中3种农药(阿特拉津、恶草灵和稻瘟灵)的污染程度。张冰等^[33]使用SWAT模型模拟了敌敌畏在东江流域的归趋,在划分HRUs时设置敌敌畏重点施用的水田、旱地和园地,土地利用类型不受集水区面积阈值的限制,充分考虑了流域下垫面的异质性。

2.3 农药环境多介质归趋模拟

环境多介质模拟方法在农药风险归趋及风险评价中应用较广,多用于量化农药非点源在多个环境介质中的迁移转化和动态分布。环境多介质模型模拟的核心是建立介质中质量平衡关系,污染物在整个环境系统中的归趋取决于环境介质的性质和污染物的内在属性^[34]。环境多介质模型应用空间尺度较大,可从河湖系统到洲际尺度^[35],被广泛应用于模拟农药、内分泌干扰物、药物、护理用品等化学污染物在大气、土壤、水体(地表水、地下水、海洋等)、沉积物和生物等环境介质中的分布浓度和迁移转化通量。在开展农药暴露风险评价时,由于实际监测难度大,研究常基于环境介质预测浓度(Predicted Environmental Con-

centration, PEC)评价农药人体健康风险和生态风险,以评判农药污染的严重程度。目前发展的多介质模型可基于逸度、浓度和活度来模拟污染物在多个环境介质中的行为,其中逸度模型具有所需参数少、结构简单和计算高效的特点,在应用上具有显著的优越性^[36]。

2.3.1 逸度模型

1979年, MACKAY^[37]首次将逸度概念应用至有机化学品环境归趋模型,不同于常用的浓度概念,逸度被作为判断化学品在环境介质间是否达到平衡的依据,其结构相对简单、所需参数相对较少且灵活性强。逸度与浓度的关系为:

$$c = f \cdot Z \quad (14)$$

式中: c 表示污染物浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; f 表示污染物的逸度, Pa ; Z 表示逸度容量, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ (表1), 由环境属性和污染物性质共同决定。

结合系统的开放程度、平衡状态以及稳态或非稳态,从简到繁依次建立了 Level I ~ IV 级逸度模型^[34]。Level III、IV 级逸度模型将环境介质划分为大气、水、土壤、沉积物等环境主相,各个主相内包含气、水、固和生物子相,模型考虑了各环境相中污染物的直接排放、平流输入/输出、介质间迁移以及环境相内的降解作用。质量平衡方程为:

$$\frac{df_i}{dt} \cdot Z_i \cdot V_i = E_i + G_i \cdot c_i + \sum D_{ij} \cdot f_j - (\sum D_{ij} + D_{Ri} + D_{Ai}) \cdot f_i \quad (15)$$

式中: $\frac{df_i}{dt}$ 表示环境介质 i 的逸度 f_i (Pa) 的变化率, Level III 级逸度模型中该值为 0, 即各环境介质逸度不随时间变化; Z_i 代表环境介质 i 的逸度容量, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$; V_i 代表环境介质 i 的体积, m^3 ; E_i 是污染物向环境介质 i 的排放速率, $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$; G_i 是含有污染物的环境介质 i 的平流输入速率, $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; c_i 是平流输入介质 i 中污染物的浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; D_{ij} 和 D_{ji} 是介质 i 与 j 间的迁移系数, $\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; D_{Ri} 是环境介质 i 中污染物的降解系

数, $\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; D_{Ai} 是污染物随介质 i 的平流输出系数, $\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

Level I、II 级逸度模型较为理想化,相比之下 Level III、IV 级逸度模型能更加详细和真实地描述化学品在环境介质中的多种过程,因此得到广泛应用和二次开发。面对真实环境系统和污染物的复杂性,学者们基于通用的 Level I ~ IV 级逸度模型方法改进得到许多适用于不同环境系统、时空尺度以及污染物环境行为的逸度模型,如 QWASI 模型^[38]、BETR 模型^[39]、Globo-POP 模型^[40]等。

(1) QWASI 模型

QWASI (Quantitative Water Air Sediment Interaction) 模型是以气-水模型和水-沉积物交换模型为基础,增加了降解和平流输入输出过程而得到的适用于湖泊系统的多介质模型^[38],重点考虑直接排放、大气沉降和平流输入的污染物在湖泊颗粒物沉降和再悬浮系统中的迁移转化,模型具有稳态和非稳态两个版本。QWASI 模型还可以修改为适用于河流系统的多介质模型:一种方法是将河流看作多个河段,每个河段内部均匀混合,各看作“湖泊”,再通过平流过程将多个河段串联起来;另一种方法是为水柱建立水流距离或时间的微分方程函数,但未详细描述水动力学变化,只适合理想条件下的模拟^[34]。QWASI 模型首次在加拿大安大略湖多氯联苯模拟中得到成功应用^[41],此后便得到了广泛应用。DI GUARDO 等^[42]对 QWASI 模型中环境参数的时间变异性进行了改进,得到的 DynA 模型能更加准确地反映真实环境,并用其探究了意大利马焦雷湖中 DDT 的污染情况。ABBASI 等^[43]利用 QWASI 模型模拟肯尼亚内瓦沙大湖中农药甲氧氯、 α -HCH 和硫丹的归趋,并认为该模型能够深入考虑持久性有机氯农药的归趋(即最终的归趋可能不随环境条件而波动),因此有助于持久性农药的环境暴露风险评价。

(2) EQC 模型

EQC (Equilibrium Criterion) 模型包含了 Level I ~

表 1 各环境介质逸度容量 Z 值^[38]

Table 1 Z values of the fugacity capacity of environmental media^[38]

环境介质 Environmental medium	Z 值 Z Value	符号含义 Definition
空气	$1/(R \cdot T)$	R 为 $8.314 (\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$, T 为温度 (K)
水	$1/H$ 或 C^s/p^s	H 为亨利常数 ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), C^s 为液相溶解度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), p^s 为蒸气压 (Pa)
固体吸附剂(土壤、沉积物、悬浮物等)	$K_p \cdot \rho_s / H$	K_p 为分配系数 ($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$), ρ_s 为密度 ($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$)
生物	$K_b \cdot \rho_b / H$	K_b 为生物浓缩因子 ($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$), ρ_b 为密度 ($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$)
纯溶质	$1/(p^s \cdot v)$	v 为溶质摩尔体积 ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Ⅲ级逸度模型,用于模拟理想条件下污染物在多个环境介质中的迁移转化行为,模型将污染物分为3类,即分配于各个环境介质、不挥发的和不溶于水的物质,因此除逸度方法外,模型还使用了等量浓度以模拟不具挥发性的污染物,适用于区域乃至全球范围内的风险评估^[44]。吴磊等^[45]应用EQC模型模拟了平衡和非平衡设定下持久性有机氯杀虫剂十氯酮在各环境介质中的归趋,发现平衡状态对十氯酮仅排放到水体的情况影响较大,而对于直接排放到土壤和大气的情况无明显影响。BATIHA等^[46]利用EQC-2V模型等量浓度方法代替生态相对风险方法(EcoRR)中的逸度方法,实现非挥发性农药环境多介质预测浓度的计算和生态风险评价,并开发计算机程序得到农业多介质归趋和风险评估模型(MAFRAM),为农业系统中高效且易降解的非挥发性农药的选择提供了方便有效的决策工具。

(3) BETR模型

BETR(Berkeley-Trent)模型基于通用逸度方法模拟区域甚至洲际尺度污染物的稳态或非稳态归趋,模型包含上层大气、下层大气、淡水、淡水沉积物、土壤、沿海水域和植物共7种环境介质,其特点在于借助GIS技术结合地理特征和政治边界将研究区域划分为多个区域(或直接划分栅格),并将多个相邻区域污染物归趋相联系,适用于更大的、空间异质性更高的区域和具有远距离传输的挥发/半挥发性有机污染物^[39]。BETR模型首先应用于北美地区杀虫剂毒杀芬污染的模拟,按照流域和土壤类型划分为24个相互联系的区域,各区域间污染物依靠大气、水体平流传输,最终识别了各环境介质中的毒杀芬污染热点地区^[39]。BETR-UR模型(Berkeley-Trent-Urban-Rural Fate Model)^[47]是在原模型的基础上考虑了污染物在城市和农业用地间的归趋差异,将下层大气和土壤介质分割为城市和农业用地两种类型,以我国环渤海地区多环芳烃(PAHs)模拟为案例研究,发现改进后的模型相对误差从37%降到3%,并且发现城市PAHs污染要明显重于农业用地,但城市模拟结果的不确定性也高于农业用地结果。由于BETR模型根据地理条件对大尺度区域进行分区模拟,因此数据需求量较大,但在评估大尺度有机污染物的远距离迁移潜力和制定相关管理策略方面该模型提供了有力的工具,是逸度模型空间分异发展领域的一大进步。

(4) G-CIEMS模型

G-CIEMS模型(Grid-Catchment Integrated Model-

ing System)可模拟污染物在大气、淡水及沉积物(河流和湖泊)、土壤(具有7种土地利用类型)、林冠、海水及沉积物多种环境介质中的稳态或非稳态归趋过程,模型基于GIS技术结合地理参考的河流模型和空间分异的多介质模型而开发,具有空间分辨率,提高了空间上归趋和暴露分析水平,适用于更加复杂的环境条件下更多种类的污染物归趋模拟和风险评估^[48]。G-CIEMS模型可基于河流、土壤、湖泊等介质的投影面积或投影长度对栅格进行分割和整合,可在同一区域内实现不同空间分辨率的模拟,既可满足污染物暴露分布评估对高分辨率的要求,又可降低分辨率以便于模拟污染物传输^[36,48]。IMAIZUMI等^[49]利用农药高分辨率评估方法PeCHREM估算日本除草剂日排放并输入G-CIEMS模型,对25种除草剂日尺度环境归趋进行了模拟,66%的河流除草剂浓度峰值模拟结果与实测值相差在1个数量级以内,两种模型的结合提高了对污染物浓度峰值及日模拟的效率和准确性。

(5) Globo-POP模型

Globo-POP模型基于Level IV级逸度模型开发,将全球环境划分为9个气候区(北极、北寒带、北温带、北亚热带、北热带、南热带、南亚热带、南温带、南极),每个气候区内包括大气、淡水及沉积物、土壤(污染物直接排放/无污染物排放)和表层海洋多种介质^[40]。由于涉及全球区域,因此重点考虑大气和海洋传输过程,包括大气平流经向输运、海洋表层平流经向输运、海洋表层水向深海水体垂直平流、海洋表层悬浮颗粒沉降、气-水交换、干沉降、湿沉降、降水、淡水径流到海洋等过程。模型不仅将污染物排放速率视为动态变化量,而且还考虑了环境介质逸度容量 Z 值、平流传输系数 D 值以及温度与时间的函数关系,充分考虑了气候这一影响因素。WANIA等^[50]将原始Globo-POP模型中的南极区细分成了两个区域并将大气介质进行了垂直分层,将世界范围内的历史排放数据进行估算和汇编,模拟了全球 α -HCH在大规模使用期间(1947—1997年)的归趋,结果发现 α -HCH全球排放量的急剧下降主要反映在大气和海水中浓度的迅速下降,但北冰洋仍然是 α -HCH最终的归宿。

2.3.2 浓度和活度模型

(1) SimpleBox模型

SimpleBox模型是嵌套的多介质模型,是欧盟物质评价体系中的重要部分,其特点在于以浓度方法模拟,具有稳态和非稳态的版本,多应用于区域和洲际尺度,包含大气、淡水及沉积物、海水及沉积物、土壤

(农用、城市、自然)、植物几种介质。最初的 SimpleBox 1.0 是欧盟物质评估系统(EUSES)的一部分,后来的 SimpleBox 2.0^[51]在区域尺度上增加了更多的环境相并嵌套到洲际和全球尺度上,SimpleBox 3.0^[52]则在上一版本基础上细化了全球尺度中区域、洲际和中温带之间的海水运动和植物介质,SimpleBox 4.0^[53]秉持“Simple”的原则,去除了局地尺度和植物相,增加了湖泊和深海环境相,采用间歇性降雨代替连续降雨,提高了模型的简易性和实用性。THUNNISSEN 等^[54]验证了 SimpleBox 4.0 模型基于排放数据模拟农药环境浓度的可靠性,并结合 SSD 方法评估了吡虫啉对荷兰淡水生物的潜在风险。

(2) MAMI 模型

考虑到逸度方法在非挥发性、离子型有机化合物模拟上的局限性,FRANCO 等^[55]基于活度方法开发了 MAMI 模型(Multimedia Activity Model for Ionics),活度表征了分子或离子在理想溶液和非理想溶液中的自由运动能力。模型包含大气、土壤(自然土壤、农业土壤和其他土壤)、淡水及沉积物、海水及沉积物多种环境介质,污染物在水中的活度是参照状态,其他环境介质中的活度都与参照状态相关。MAMI 模型被用于测试农药 2,4-二氯苯氧乙酸、芳香胺类中的苯胺以及抗生素甲氧苄氨嘧啶在真实环境条件下的归趋模拟,发现模型结果受环境 pH、解离常数、空气湿度、离子强度和海水盐度等因素影响较大,与实测值、传统逸度模型模拟结果进行对比,揭示了以活度为基础的 MAMI 模型在离子型有机污染物的环境行为模拟上有着更强的优势^[55]。ZHU 等^[56]借鉴 SimpleBox 模型嵌套结构和 MAMI 模型活度算法开发了我国具有空间精度的可电离化学污染物多介质归趋模型 SES-AMe v3.3,该模型可进一步用于国家尺度人体暴露评估、环境风险评估和化学污染物管理。

3 农药非点源模拟存在的问题及面临的挑战

3.1 对农药环境行为过程考虑不完善

模型多是对现实环境的概化或简化,与氮磷等常规物质不同,目前农药污染模拟尚存在行为考虑不充分、不深入等问题,具体表现在:

(1) 农药降解/代谢过程的概化。农药在水体、土壤等环境介质中的降解是农药消纳的主要途径,因此针对降解过程的精准定量描述对农药归趋的研究十分重要。大部分模型仅考虑农药水解、光解等化学降解过程,且通常遵循一级动力学方程,而未将生物降

解考虑在内,因此会对富含微生物的土壤环境中农药降解的模拟精度影响较大。欧盟和美国发布了非一级动力学模型方法,考虑了多个降解过程平行发生以及随时间变化的降解速率^[57]。此外,多数模型没有考虑农药母体产生的代谢产物的归趋过程,这可能会低估农药在环境中的生物毒性,如新烟碱农药噻虫嗪对土壤蚯蚓的急性毒性很低,14 d 的 LC_{50} 大于 $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,但其代谢产物噻虫胺对蚯蚓急性毒性则相对较高,14 d 的 LC_{50} 仅为 $13.21\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[58]。稻田农药流失模型 RICEWQ 方程中加入了水稻叶面、稻田水体及沉积物的代谢物产生过程,但并未对代谢产物的后续传输过程进行描述^[59]。因此,有关农药的代谢过程机理及其代谢产物的环境行为过程还需要深入研究并嵌入模型。

(2) 农药传输过程的概化。实际环境中农药非点源从产生到传输至河道的过程中存在植被拦截、吸收和富集等过程,其输移过程存在较大的时空差异,且与区域环境条件和农药性质密切相关。但目前常用的水文模型多采用半分布式计算单元,通常假设农药在流域陆面的产生量即为入河量,多数环境多介质模型仅依靠固定的径流和土壤侵蚀经验传输系数计算传输通量,无法有效模拟实际传输过程。此外,大气沉降也是重要的陆面农药污染源之一,但水文模型未将大气与水体、土壤环境之间的交换过程考虑在内^[60],环境多介质模型则简化描述了大气、土壤、水体的传输过程,两类模型间的耦合可提升对农药环境行为的全面认识,但相关研究仍相对缺乏。

(3) 农药介质分配的概化。实际环境中,亲脂性农药可在水体、溶解态有机碳和颗粒态有机碳三相之间进行分配,对农药在环境中的生物可利用性和归趋有着重要影响^[60],但多数模型仅考虑了农药与水体和颗粒态有机碳两相之间的分配关系。LIGARAY 等^[61]将原始 SWAT 模型中的两相分配改进为三相分配,并将其运用到 Pagsanjan-Lumban 流域的马拉硫磷农药归趋模拟中,该模型与原始模型相比模拟效果更好,尤其是在农药施用后的峰值期。目前大多数田块模型和多介质模型并未考虑污染物的三相分配,部分原因与溶解态有机碳检测相对较难和数据缺乏有关。

(4) 未考虑农药混合物的环境行为。农业生产过程中常将不同功能的农药(杀虫剂、除草剂和杀菌剂)混合施用,全球超过 64% 的农田面临多种农药混合污染的风险^[9],河流面临多种新烟碱农药复合污染的情况^[62]。与单一农药相比,混合农药的环境行为和效

应更为复杂。例如,农业生产过程中使用的杀菌剂会降低土壤系统中放线菌、真菌和有机营养细菌的酶活性及其数量,抑制其他各类型农药在土壤中的降解速率^[63],从而加重农药非点源污染负荷。但现有农药非点源模型仅针对单一农药环境行为进行描述,未考虑不同农药间的相互作用,无法精准模拟混合农药的归趋与效应。

(5)未考虑新兴农药的环境行为。新烟碱农药具有水溶性高、挥发性弱、土壤解吸滞后的特点,因其杀虫高效、对哺乳动物低毒且在环境中低残留的特性而占据了目前大部分农药市场份额。但有研究表明新烟碱农药对非靶向昆虫蜜蜂具有毒害作用^[64]。目前的农药非点源模型还未针对新型农药特性进行改进。

3.2 结果存在不确定性

环境中的农药残留水平较低且影响因素众多,与生化需氧量、氮、磷等常规污染物相比,农药非点源的模拟对模型精度要求更高。由于受到输入数据、模型结构和参数不确定性的限制,目前农药模拟精度相对较低,模型结果的推广应用较为困难^[65]。

(1)数据存在误差或数据缺失。农药非点源模型输入的农药施用数据对模拟结果至关重要,农药施用种类、用量、面积、时间以及目标作物等数据可通过实地调研、统计年鉴或与有关部门合作获得,然而研究表明国家及各省市统计年鉴中农药使用量、作物种植面积等数据造成的误差范围约为 $\pm 5\%$ ^[66]。由于实际土地利用、农民文化水平、农事操作、农药有效成分等不确定因素,通常很难获取精确的农药排放清单,尤其对于资料缺乏地区。此外,水文模型以及部分高分辨率动态环境多介质模型所需数据性质复杂,要求大量的高分辨率地图、日尺度气象数据、土壤属性参数、农事管理措施等,模型的率定和验证也需要大量精细的实测数据,而农药测试技术难度高且费用昂贵,因此难以实现资料缺乏区域农药非点源污染模型的构建与模拟。数据分析方面,常要对多流域多时间段的气象、土壤、农业活动等大量数据进行处理分析,常规的数据处理方法通常效率低且精度低,与高效的大数据技术结合相对较少。

(2)模型对真实环境的简化存在不确定性。模型忽略的模块可能会根据应用目标、时间、区域和农药种类而不同程度影响农药的环境行为过程。例如:流域水文模型未考虑大气沉降过程,因此会对易挥发农药模拟结果造成较大误差;部分经典环境多介质模型将流域各环境介质的内部看作均质状态,未考虑介质

内部环境条件的异质性,只能用于平均水平或大致趋势的评判依据。

(3)模型中固化参数与真实条件存在差距。模型中的参数多采用统一经验值,或经率定后固定不变,但实际环境中的参数可能随时空变化,不同参数之间可能相互关联,如温度和土壤深度会影响农药半衰期,但部分农药模型只输出固定的半衰期值。此外,环境多介质逸度模型中的部分传输参数,如土壤水分和固体径流速率通常取固定经验值,因此不适用于水文条件时空差异大的大尺度流域。

(4)不同尺度模型衔接困难,难以系统评价农药全过程风险。农药非点源从田块产生,再通过集水区水文传输到河道,同时与大气、沉积物、生物等多介质相互迁移,但目前纳入我国农药管理的模型仅包括稻田水体和地下水模型,并未扩展到大尺度区域,因此亟需建立更为系统的模型体系。农药田块流失、集水区传输、环境多介质归趋模拟方法和侧重点有所不同(表2),但模拟过程又存在重合,如SWAT模型也包含田块流失过程,环境多介质模型也包含部分水文传输过程,因此集成不同方法的模型从而构建流域综合管理模型体系存在一定难度。

3.3 对决策和管理支持能力有待提升

模型是科学决策的基础,但受限于模型自身发展原因,其对决策和管理的支持能力有待提升。

(1)模型难以满足国家对新污染物防治的需求。新烟碱杀虫剂逐渐代替过去的高毒中毒农药,成为我国使用最广泛的杀虫剂种类。一方面,目前还未针对新烟碱农药的环境行为特性开发对应的模型,以筛选高环境风险的农药种类,为新型农药登记管理提供工具。另一方面,总体来看,新烟碱农药相比过去的农药毒性更低、药效更好且残留更少,已在全国各地推广使用,其使用与当今粮食安全和经济发展问题密切相关,仅考虑新型农药的环境风险无法满足科学防控策略需求,因此模型必须综合考虑环境风险、粮食安全、经济效益等因素,才能为新型农药污染最佳防治措施提供依据。

(2)模型场景固化,难以反映不同地区的客观情况。我国各地区的气象、土壤、作物、耕作条件多样,然而纳入我国农药登记管理决策的农田水环境和地下水风险评估模型通常自带固定场景,如TOP-RICE模型^[21]内含江西南昌和广东连平两个固定场景,所有的场景信息都已固化在模型中,用户不能修改。China-PEARL模型^[28]中的固定场景代表了我国99%地下水

表2 典型农药非点源模拟方法对比

Table 2 Comparison of typical simulation methods of pesticide non-point source

模拟方法 Simulation method	模型名称 Model name	方法 Method	时间精度 Time scale	主要环境介质 Main environmental media	输入参数 Input parameter	输出结果 Result	特点 Characteristic
农药田块流失模拟	TOP-RICE	集成SWAP水文模型、Paddy-PEARL水田农药归趋模型和TOXSWA天然池塘农药归趋模型	日	水稻、稻田水体及沉积物、地下水、天然池塘	农药的理化性质、施药参数	稻田地下水体农药浓度和附近池塘水体农药浓度	农药环境行为过程主要依赖水文过程;农药登记稻田农药暴露风险评估模型
	RICEWQ	质量平衡原则;建立输入和输出动态平衡关系	日	水稻叶片、稻田水体及沉积物	稻田基本特性、农药性质及其施用、农业管理数据和气象数据	水稻叶片表面、稻田水体和沉积物中农药迁移转化和残留量	考虑稻田淹水和溢流条件的农药环境行为
	PRZM	作物-土壤系统中农药随着水分纵向一维运动	日	作物、土壤(表层、根区及根区以下)	土壤性质、作物类型、农药参数、农事操作、气象数据	地下水农药浓度、农药污染地下水的流动率	强调农药对土壤和地下水的污染;改进得到的PRZM-GW是美国和加拿大农药登记时重要的地下水风险评估工具
	PEARL	以SWAP水文模型为水分运动、热量流动的基础,作物-土壤系统中农药垂直迁移转化	日	作物、土壤、地下水	作物类型、农药性质及施药参数	地下水农药浓度	以水分运动和热量流为基础;China-PEARL模型中的标准场景代表了我国99%百分位的地下水脆弱性,为北方旱地农药登记时的地下水暴露分析工具
	STICS-Pest	农药在土壤中的线性吸附解吸、一级动力学降解	日	作物、土壤	土壤性质、农药参数、作物类型、农事操作、气象数据	土壤农药含量	以作物模型STICS为基础,详细考虑农作物的种类、生长、各部位生物量等及其对土壤农药残留的影响
基于水文过程的农药传输模拟	SWAT	依赖流域水分、泥沙的产生和运动,从田块归趋到向河道传输再到河流水体内部归趋	日	作物、土壤、河流水体及沉积物	地形、土地利用类型、土壤类型图及土壤属性、气象数据,农药性质及农事操作参数	各子流域农药非点源负荷,河道水体及沉积物中农药残留	目标流域被划分为多个子流域,每个子流域内包含多个不同属性的水文响应单元(HRU);对数据要求较高
	AnnAGNPS	应用GLEAMS模型的养分子模块计算农药的迁移转化	日	作物、土壤、河流水体及沉积物	地形、土地利用类型、土壤类型图及土壤属性、气象数据,农药性质及农事操作参数	各分室农药非点源负荷,流域出口水体农药浓度	按水文特征并结合地形、土地利用和土壤类型等的相似性来划分任意形状的分室单元,并以河网连接;应用流域尺度较小
	HSFP	结合水动力学模拟农药随水沙运动而迁移转化	日	土壤、地下水、河流水体及沉积物	地形、土地利用类型、土壤类型图、土壤属性、航拍图、气象数据,农药性质及施用参数	流域出口水体农药浓度	农药在土壤中的迁移分为4层;透水地区、不透水地区、河流、水库;应用流域尺度较大
农药环境多介质归趋模拟	QWASI	逸度方法	稳态/非稳态	大气、水体和沉积物	环境特性、农药理化性质以及排放速率	农药在各介质中的浓度及迁移转化量	适用于直接排放、大气沉降和平流输入的污染物在湖泊系统中的迁移转化
	EQC	逸度/等量浓度方法	非稳态	大气、水体、土壤和沉积物	环境特性、农药理化性质以及排放速率	农药在各介质中的浓度及迁移转化量	包含Level I~III级逸度模型,可考虑平衡或非平衡条件
	BETR	逸度方法	稳态/非稳态	上/下层大气、淡水及沉积物、土壤、沿海水域和植物	各个区划环境特性、农药理化性质以及排放速率	农药在各个区划介质中的浓度及迁移转化量	借助GIS技术结合地理特征和政治边界将研究区域划分为多个区域(或直接划分栅格);适用于远距离传输的挥发/半挥发性有机污染物
	G-CIEMS	逸度方法	稳态/非稳态	大气、淡水及沉积物(河流和湖泊)、7种土壤、林冠、海水及沉积物	具有空间分辨率的环境、水文和气象资料,农药理化性质以及排放速率	具有空间分辨率的各介质农药浓度及迁移转化量	基于河流、土壤、湖泊等介质的投影面积或投影长度对栅格进行分割和整合,可在同一区域内实现不同空间分辨率的模拟
	Globo-POP	逸度方法	非稳态	大气、淡水及沉积物、2种土壤和表层海洋	各个气候带不同季节环境特性、农药理化性质以及排放速率	不同气候带各介质中农药浓度及迁移转化量	划分为9个气候区(北极、北寒带、北温带、北亚热带、北热带、南热带、南温带、南极);适用于全球模拟
	SimpleBox	浓度方法	稳态/非稳态	大气、淡水及沉积物、海水及沉积物、3种土壤、植物	环境特性、农药理化性质以及排放速率	农药在各介质中的浓度及迁移转化量	适用非离子型有机微型污染物;将植物介质分为地上部分和地下部分,考虑植物的生长、凋落和收割过程
MAMI	活度方法	非稳态	大气、3种土壤、淡水及沉积物、海水及沉积物	环境特性、农药理化性质以及排放速率	农药在各介质中的浓度及迁移转化量	适用于不挥发、离子型的污染物;模型结果受环境pH、解离常数、空气湿度、离子强度和海水盐度等影响较大	

的脆弱性,在应用时不考虑当地地下水的实际情况,可能会对农药地下水风险造成高估,过于保守的暴露

分析可能会限制农业发展,难以被大众接受。一些发达国家则充分考虑了模型对不同地区的适用性,美国

环保署在利用 PRZM-GW 模型进行地下水农药风险评估之前,会根据实际情况对模型进行灵活调整,如开发适合目标区域的场景、增加必要的迁移转化过程、考虑农药多年重复使用的情况等^[25]。

(3)模型不支持动态评估农药暴露风险,难以提供精确的风险阈值。毒性实验时间从 24、96 h 到 7、14、28 d 不等,模型模拟浓度以小时、日或年为单位,稳态逸度模型以长期稳定条件下的平均浓度为主。然而,现有模型通常利用农药环境预测浓度(PEC)与生态目标的预测无效应浓度(PNEC)进行比较来确定浓度阈值,未考虑模拟与实际暴露时间的吻合程度,不能真实反映特定时间下的农药风险,因此根据现有暴露评价方法得到的风险阈值难以对农药使用限制作出准确的决策。

(4)模型的可拓展性有待加强,以适应不同政策影响研究的需求。随着新冠疫情防控的常态化,消毒杀菌工作也在大规模地进行,地面大面积的杀菌剂在降雨冲刷的作用下也会形成潜在的城市农药污染。与产生于田间的农业农药污染不同,现有模型还未充分考虑新冠疫情背景和防疫政策下的杀菌剂的城市非点源污染。此外,田间农药废弃包装物也是潜在的农药非点源污染源之一,包装物的回收和处理是目前国家农药非点源污染防治政策中的热点问题,但目前还缺乏对农药废弃包装物的定量模拟工具。

4 结论与研究展望

本文基于农药在环境中的迁移转化机理过程,从农药的环境流失、传输及归趋等角度综述了典型模型方法的发展、特点和应用。当前农药模拟方法发展可在一定程度上量化农药非点源污染在何时、何地发生并导致何种生态环境问题,但受限于理论体系、基础数据和时空尺度等因素,目前农药非点源模拟仍需要不断整合新的理论、开发新的模块并开展大量的案例研究。未来的农药模拟将朝着机理化、精准化、动态化和决策支撑的方向发展。

(1)深化对农药环境行为过程机理的认识。科学认知并概化农药环境行为过程机理是实现农药非点源模拟精度提升的根本,但现有模型中对于农药在介质中的降解、代谢、传输、分配和混合机理的薄弱,以及对新型农药环境行为机制的理论研究缺失,还需要大量真实环境下的实验数据。近年来,不断有研究聚焦农药环境行为过程机理,这将有希望通过数据挖掘将微观机理公式化或参数化,并根据模型结构特点嵌入

到不同类型的模型中去;针对宏观环境,需要挖掘农药流失与环境因素、人类活动因素的关系,明确农药环境长时间累积、地下水/空气传输造成的生态健康风险,从时空协同的角度明确农药流失与生态环境的互馈方程,为流域尺度农药模型改进奠定理论基础。

(2)强化农药高精度基础数据库的构建。未来新型污染物的管理为模型发展提出了精细化、动态化的需求,这也势必对数据源、数据精度及其评价方法提出更高要求。当前处于信息技术发展的新阶段,应充分利用遥感、大数据、物联网等信息技术,为不同地区建立从田块尺度到流域尺度,同时涵盖气象水文条件、农药施用方式、作物类型、农事操作等的基础数据库,通过可靠的源排放估算方法,得到多尺度、高精度的农药排放清单,并为资料缺乏地区匹配相应的估算方法和数据库。

(3)构建农药非点源综合评价及决策支持系统。当前模型发展为农药管理提供了数据支持,但受限于模型公开和数据误差等问题,模型对决策的支撑尚有不足。需要在现有模型基础上,进一步强化农药定量方法体系,同时针对国家、农户特征开发基于模型的决策支持工具,例如:针对国家政策等宏观因素,可集成田块流失、集水区传输和环境多介质归趋的模型体系并嵌入风险评估程序,耦合粮食产量和经济模型,提供适用于用户研究对象和目标的模型程序,服务于农药非点源综合管理决策;针对农户行为特征,可开发线上模拟平台,通过指导、调整农户行为过程,促进其建立科学、可持续的农药使用观。

参考文献:

- [1] TILMAN D, CASSMAN K G, MATSON P A, et al. Agricultural sustainability and intensive production practices[J]. *Nature*, 2002, 418(6898): 671-677.
- [2] POPP J, PETO K, NAGY J. Pesticide productivity and food security: A review[J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2013, 33(1): 243-255.
- [3] LI C J, ZHU H M, LI C Y, et al. The present situation of pesticide residues in China and their removal and transformation during food processing[J]. *Food Chemistry*, 2021, 354: 129552.
- [4] SIVITER H, BAILES E J, MARTIN C D, et al. Agrochemicals interact synergistically to increase bee mortality[J]. *Nature*, 2021, 596(7872): 389-392.
- [5] STEHLE S, SCHULZ R. Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(18): 5750-5755.
- [6] PARRON T, REQUENA M, HERNANDEZ A F, et al. Association between environmental exposure to pesticides and neurodegenerative dis-

- eases[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2011, 256(3): 379–385.
- [7] NAKANO Y, YOSHIDA T, INOUE T. A study on pesticide runoff from paddy fields to a river in rural region – 2: Development and application of a mathematical model[J]. *Water Research*, 2004, 38(13): 3023–3030.
- [8] WANG R Y, YUAN Y P, YEN H, et al. A review of pesticide fate and transport simulation at watershed level using swat: Current status and research concerns[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 669: 512–526.
- [9] TANG F, LENZEN M, MCBRATNEY A, et al. Risk of pesticide pollution at the global scale[J]. *Nature Geoscience*, 2021, 14(4): 206–210.
- [10] 娄权, 董丰收, 徐军, 等. 作物从土壤中吸收、传递和累积农药的研究进展[J]. *植物保护*, 2021, 47(2): 1–5. LOU Q, DONG F S, XU J, et al. Advance in the uptake, translocation and accumulation of pesticides in food crops[J]. *Plant Protection*, 2021, 47(2): 1–5.
- [11] 梅立永, 赵智杰, 尹璇, 等. 拟除虫菊酯类农药环境行为与归趋模拟[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(6): 2316–2322. MEI L Y, ZHAO Z J, YIN X, et al. Simulating the environment behavior and fate of synthetic pyrethroids[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(6): 2316–2322.
- [12] 孔德洋, 许静, 韩志华, 等. 七种农药在3种不同类型土壤中的吸附及淋溶特性[J]. *农药学学报*, 2012, 14(5): 545–550. KONG D Y, XU J, HAN Z H, et al. Adsorption and leaching behavior of seven pesticides in three different soils[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2012, 14(5): 545–550.
- [13] 刘瑞娟, 张艳红. 基于分布式非点源有毒污染物模型的农药输移研究[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(12): 2480–2487. LIU R J, ZHANG Y H. Simulation of pesticide transportation with a distributed non-point pesticide pollution model[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(12): 2480–2487.
- [14] OGBEIDE O, CHUKWUKA A, TONGO I, et al. Relationship between geosorbent properties and field-based partition coefficients for pesticides in surface water and sediments of selected agrarian catchments: Implications for risk assessment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 217: 23–37.
- [15] SUN C, CHEN L, ZHAI L M, et al. National assessment of spatiotemporal loss in agricultural pesticides and related potential exposure risks to water quality in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 677: 98–107.
- [16] CARVALHO F P. Pesticides, environment, and food safety[J]. *Food and Energy Security*, 2017, 6(2): 48–60.
- [17] GARDES T, PORTET-KOLTALO F, DEBRET M, et al. Historical and post-ban releases of organochlorine pesticides recorded in sediment deposits in an agricultural watershed, France[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 288: 117769.
- [18] 李秋旭, 何畅, 马召辉, 等. 青海省西宁市和天峻县大气颗粒物中有机氯农药和类二噁英多氯联苯的水平与分布[J]. *环境科学*, 2015, 36(2): 402–407. LI Q X, HE C, MA Z H, et al. Levels and distribution of organochlorine pesticides and dioxin-like polychlorinated biphenyls in atmospheric particulates in Xining and Tianjun, Qinghai Province, China[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(2): 402–407.
- [19] BAEK S Y, CHOI S D, CHANG Y S. Three-year atmospheric monitoring of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in polar regions and the South Pacific[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(10): 4475–4482.
- [20] 劳齐斌, 卜德志, 张可欣, 等. 秋冬季台湾海峡西部海域大气颗粒物中有机氯农药的污染特征及入海通量[J]. *海洋环境科学*, 2019, 38(4): 602–607. LAO Q B, BU D Z, ZHANG K X, et al. Characteristics and dry deposition fluxes of organochlorine pesticides (OCPs) in atmospheric particulate matters in Western Taiwan Strait during autumn and winter[J]. *Marine Environmental Science*, 2019, 38(4): 602–607.
- [21] 农业部农药检定所. TOP-RICE 模型操作手册[R]. 北京: 农业部农药检定所, 2014. Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture. TOP-RICE user manual[R]. Beijing: Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture. 2014.
- [22] WILLIAMS W M, RITTER A M, ZDINAK C E, et al. Ricewq: Pesticide runoff model for rice crops—user’s manual and program documents version 1.9.2[R]. Leesburg, USA: Waterborne Environmental, 2014.
- [23] 贺文艳, 毛萌. 稻田水质模型研究和应用进展[J]. *应用生态学报*, 2019, 30(11): 3963–3970. HE W Y, MAO M. Research and application progresses on rice water quality (RICEWQ) model[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2019, 30(11): 3963–3970.
- [24] CARSEL R F, MULKEY L A, LORBER M N, et al. The pesticide root zone model (PRZM): A procedure for evaluate pesticide leaching threats to groundwater[J]. *Ecological Modelling*, 1985, 30: 49–69.
- [25] 文伯健, 李文娟, 程敏. 美国环保署农药地下水风险评估模型[J]. *农业资源与环境学报*, 2013, 30(6): 68–73. WEN B J, LI W J, CHENG M. The groundwater risk assessment models for pesticide for USEPA[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2013, 30(6): 68–73.
- [26] TIKTAK A, VAN KRAALINGEN D, VAN DEN BERG E, et al. Pesticidemodels: Pearl[EB/OL]. [2022-09-05]. <https://www.pesticidemodels.eu/pearl/home>.
- [27] 文伯健. 不同农药地下水暴露模型比较研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2014. WEN B J. A comparative study on different models for groundwater pesticide exposure – taking SCI-GROW, PRZM-GW and China-PEARL as examples[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2014.
- [28] 农业部农药检定所. China-PEARL 模型操作手册[R]. 北京: 农业部农药检定所, 2020. Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture. China-PEARL user manual[R]. Beijing: Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, 2020.
- [29] QUEYREL W, HABETS F, BLANCHOUH H, et al. Pesticide fate modeling in soils with the crop model stics: Feasibility for assessment of agricultural practices[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 542: 787–802.
- [30] BRISSON N, GARY C, JUSTES E, et al. An overview of the crop model STICS[J]. *European Journal of Agronomy*, 2003, 18(3/4): 309–332.

- [31] NETTSCH S L, ARNOLD J G, KINIRY J R, et al. Soil and water assessment tool theoretical documentation version 2001[R]. Texas, USA: Texas Water Resources Institute, 2001.
- [32] OUYANG W, CAI G Q, TYSKLIND M, et al. Temporal-spatial patterns of three types of pesticide loadings in a middle-high latitude agricultural watershed[J]. *Water Research*, 2017, 122:377-386.
- [33] 张冰, 张芊芊, 应光国. 东江流域敌敌畏的排放量估算及归趋模拟[J]. *环境科学*, 2021, 42(1): 127-135. ZHANG B, ZHANG Q Q, YING G G. Emission estimation and fate simulation of dichlorvos in the Dongjiang River watershed[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(1): 127-135.
- [34] MACKAY D. Multimedia environmental models: The fugacity approach[M]. Boca Raton: Lewis Publisher, 2001.
- [35] SU C, ZHANG H, CRIDGE C, et al. A review of multimedia transport and fate models for chemicals: Principles, features and applicability[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 668:881-892.
- [36] 覃一帆, 孔祥臻, 李一龙, 等. 逸度模型在湖泊流域农药多介质归趋研究中的应用与展望[J]. *湖泊科学*, 2020, 32(4): 1212-1226. QIN Y F, KONG X Z, LI Y L, et al. Application and prospects of fugacity models in the fate of pesticides in lake watershed[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2020, 32(4): 1212-1226.
- [37] MACKAY D. Finding fugacity feasible[J]. *Environmental Science & Technology*, 1979, 13(10): 1218-1223.
- [38] MACKAY D, JOY M, PATERSON S. A quantitative water, air, sediment, interaction (QWASI) fugacity model for describing the fate of chemicals in lakes[J]. *Chemosphere*, 1983, 12(7/8): 981-997.
- [39] MACLEOD M, WOODFINE D G, MACKAY D, et al. Betr north america: A regionally segmented multimedia contaminant fate model for north America[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 8(3): 156-163.
- [40] WANIA F, MACKAY D. A global distribution model for persistent organic chemicals[J]. *A Global Distribution Model for Persistent Organic Chemicals*, 1995, 15:211-232.
- [41] MACKAY D, DIAMOND M. Application of the QWASI (Quantitative Water Air Sediment Interaction) fugacity model of the dynamics of organic and inorganic chemicals in lakes[J]. *Chemosphere*, 1989, 18(7/8): 1343-1365.
- [42] DI GUARDO A, FERRARI C, INFANTINO A. Development of a Dynamic Aquatic model (DynA model): Estimating temporal emissions of DDT to Lake Maggiore (N. Italy)[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2006, 13(1): 50-58.
- [43] ABBASI Y, MANNAERTS C M. Exploring the environmental exposure to methoxychlor, α -HCH and endosulfan-sulfate residues in Lake Naivasha (Kenya) using a multimedia fate modeling approach[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(8): 2727.
- [44] MACKAY D, DI GUARDO A, PATERSON S, et al. Evaluating the environmental fate of a variety of types of chemicals using the EQC model[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, 15(9): 1627-1637.
- [45] 吴磊, 谢绍东. 杀虫剂十氯酮的多介质环境行为模拟[J]. *环境污染与防治*, 2007, 29(8): 583-587. WU L, XIE S D. Simulation of transport and degradation of pesticide chlordecone in air, water, sediments, and soil[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2007, 29(8): 583-587.
- [46] BATIHA M A, KADHUM A A H, BATIHA M M, et al. Mafram: A new fate and risk assessment methodology for non-volatile organic chemicals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/2/3): 1080-1087.
- [47] SONG S, SU C, LU Y L, et al. Urban and rural transport of semivolatile organic compounds at regional scale: A multimedia model approach[J]. *Journal of Environmental Science*, 2016, 39: 228-241.
- [48] SUZUKI N, MURASAWA K, SAKURAI T, et al. Geo-referenced multimedia environmental fate model (G-CIEMS): Model formulation and comparison to the generic model and monitoring approaches[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(21): 5682-5693.
- [49] IMAIZUMI Y, SUZUKI N, SHIRAIISHI F, et al. Development and validation of a simulation method, pechrem, for evaluating spatio-temporal concentration changes of paddy herbicides in rivers[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2018, 20(1): 120-132.
- [50] WANIA F, MACKAY D, LI Y F, et al. Global chemical fate of α -hexachlorocyclohexane. 1. Evaluation of a global distribution model[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1999, 18(7): 1390-1399.
- [51] BRANDES L J, DEN HOLLANDER H, VAN DE MEENT D. Simplebox 2.0: A nested multimedia fate model for evaluating the environmental fate of chemicals[R]. Netherlands: National Institute of Public Health and the Environment, 1996.
- [52] DEN HOLLANDER H A, VAN EIJKEREN J C H, VAN DE MEENT D. Simplebox 3.0: Multimedia mass balance model for evaluating the fate of chemicals in the environment[R]. Netherlands: National Institute of Public Health and the Environment, 2004.
- [53] HOLLANDER A, SCHOORL M, VAN DE MEENT D. Simplebox 4.0: Improving the model while keeping it simple[J]. *Chemosphere*, 2016, 148: 99-107.
- [54] THUNNISSEN N W, LAUTZ L S, VAN SCHAIK T W G, et al. Ecological risks of imidacloprid to aquatic species in the Netherlands: Measured and estimated concentrations compared to species sensitivity distributions[J]. *Chemosphere*, 2020, 254: 126604.
- [55] FRANCO A, TRAPP S. A multimedia activity model for ionizable compounds: Validation study with 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid, aniline, and trimethoprim[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(4): 789-799.
- [56] ZHU Y, PRICE O R, KILGALLON J, et al. A multimedia fate model to support chemical management in China: A case study for selected trace organics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(13): 7001-7009.
- [57] 周艳明, 曲莹莹, 姜辉, 等. 欧美农药环境降解动力学评估方法比较[J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(4): 59-64. ZHOU Y M, QU M M, JIANG H, et al. Comparison of evaluation method of pesticide environment degradation kinetics used in EU and NAFTA[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(4): 59-64.
- [58] 潘莉璇, 毛连纲, 张兰, 等. 噻虫嗪及其代谢物噻虫胺在土壤中的

- 环境归趋及对非靶标生物的毒性效应研究进展[J]. 现代农药, 2022, 21(3): 20-24. PAN L X, MAO L G, ZHANG L, et al. Research progress on environmental fate of thiamethoxam and its metabolites clothianidin in soil and toxic effects on non-target organisms[J]. *Modern Agrochemicals*, 2022, 21(3): 20-24.
- [59] MIAO Z, PADOVANI L, RIPARBELLI C, et al. Prediction of the environmental concentration of pesticide in paddy field and surrounding surface water bodies[J]. *Paddy and Water Environment*, 2003, 1(3): 121-132.
- [60] BURKHARD L P. Estimating dissolved organic carbon partition coefficients for nonionic organic chemicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(22): 4663-4668.
- [61] LIGARAY M, KIM M, BAEK S, et al. Modeling the fate and transport of malathion in the Pagsanjan-Lumban basin, Philippines[J]. *Water*, 2017, 9(7): 451.
- [62] SCHMIDT T S, MILLER J L, MAHLER B J, et al. Ecological consequences of neonicotinoid mixtures in streams[J]. *Science Advances*, 2022, 8(15): eabj8182.
- [63] SCHAEFFER A, WIJNTJES C. Changed degradation behavior of pesticides when present in mixtures[J]. *Eco-Environment & Health*, 2022, 1(1): 23-30.
- [64] 程浩森, 成凌, 朱腾义, 等. 新烟碱类农药在土壤中环境行为的研究进展[J]. 中国环境科学, 2020, 40(2): 736-747. CHENG H M, CHENG L, ZHU T Y, et al. Research progress on environmental behaviors of neonicotinoids in the soil[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(2): 736-747.
- [65] 张京, 马金锋, 梅马. 流域水文模型不确定性研究进展[J]. 人民黄河, 2022, 44(7): 30-36. ZHANG J, MA J F, MEI M. Research progress on uncertainty of watershed hydrological model[J]. *Yellow River*, 2022, 44(7): 30-36.
- [66] GU B J, DONG X L, PENG C H, et al. The long-term impact of urbanization on nitrogen patterns and dynamics in Shanghai, China[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 171: 30-37.

(责任编辑:李丹)