

农田土壤中农药的环境行为浓度预测

宋卫国^{1,2}, 李宝聚¹, 叶志华³, 赵志辉², 石延霞¹

(1. 中国农科院蔬菜花卉研究所, 北京 100081; 2. 上海农业科学院农产品质量标准与检测技术研究所, 上海 201106; 3. 中国农科院农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100081)

摘要:根据农药的理化参数和环境参数预测农药在田间土壤中的分布浓度是进行农药管理的重要手段。以 Freundlich 等式衍生出来的线性吸附曲线 $X = K_f \times C$ 和农药指数降解动力学 $C(t) = C_0 \times \exp(-kt)$ 为基础, 根据农药有机碳吸附常数(K_{oc})、辛醇/水比常数(K_{ow})、半衰期(DT_{50})等重要参数和土壤理化性质参数, 建立了一段时间后田间土壤中农药的残留浓度、渗漏在地下水中的浓度、蒸发在空气中浓度和吸收在植物体内的浓度的预测方法, 为农药管理、使用和风险评价提供了一种工具, 以降低农药污染。该方法被应用于预测 42 种喷雾用杀菌剂和 7 种土壤施用杀菌剂的环境浓度。结果表明, 喷雾施用丙森锌渗漏在地下水中的浓度最高, 超过欧盟标准 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 两倍多; 土壤残留浓度较大的为硫酸铜($0.039 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、多菌灵($0.023 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)和甲霜灵($0.24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。土壤施用 90 d 后, 噁霉灵渗漏在地下水中的浓度约为 $1.11 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 五氯硝基苯土壤中残留浓度更是达到 $1.78 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。浓度预测结果可以与毒理学数据相结合用于农药风险评价。

关键词:农药; 参数; 土壤环境; 不同行为; 浓度预测

中图分类号: X53; X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)04-1574-08

Concentration Prediction of Pesticides with Different Transformation Fate in Agricultural Soil Environment

SONG Wei-guo^{1,2}, LI Bao-ju¹, YE Zhi-hua³, ZHAO Zhi-hui², SHI Yan-xia¹

(1. Institute of Vegetables and Flowers, Chinese Academy of Agricultural Science, Beijing 100081, China; 2. Institute of Agro-product Quality Standards and Testing Technologies, Shanghai Academy of Agricultural Sciences, Shanghai 201106, China; 3. Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technologies, Chinese Academy of Agricultural Science, Beijing 100081, China)

Abstract: Excessive or improper use of pesticides will bring pollutions into the environment. Prediction of pesticides concentration is an important instrument to manage pesticide use. In this study, based on pesticide parameters and soil parameters, a method was used to estimate the concentrations of pesticides that persist in soil, leach into groundwater, volatilize into air and enter to plant tissues. After depositing and being incorporated into the field soil, the pesticide was bound to soil solids following linear absorption kinetics $X = K_f \times C$ or dissolved in the soil water, K_f being the function of K_{oc} (organic carbon-water partition coefficient). Degradation by biological activities occurred to absorptive pesticide and followed exponential kinetics $C(t) = C_0 \times \exp(-kt)$, in which the degradation rate k was affected by reciprocal of pesticide dissipation half-life (DT_{50}) in the field. However, pesticide potential of leaching into groundwater relied on the soil property and soil water flux (q), by which the leaching concentration was calculated. The volatilization of pesticide with high vapor pressure from soil into air depended on pesticide Henry's law constant ($HENRY$) or air-water partition coefficient ($K_{air-water}$). We estimated pesticide concentration in plant tissues uptake from soil through transpiration stream concentration factor ($TSCF$), the ratio between the concentration in the transpiration stream and the concentration in soil water. According to the calibration equations developed, the environmental concentrations of 42 spray and 7 soil-applied fungicides were predicted with their scientific default parameters being used. The results showed that after spraying, propineb concentration in groundwater was two times higher than $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Copper sulfate, carbendazim and metalaxyl had greater residual concentration in soil than other fungicides. If mixed with soil, hymexazol concentration in groundwater was $1.11 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and quintozene in soil

收稿日期: 2007-08-15

基金项目: 农业部引进国际先进技术项目[2006-G13(A)]; 科研院所社会公益项目研究专(2004DIB4J153); 上海农科院院发基金(农科发 200709)

作者简介: 宋卫国(1979—), 男, 山东菏泽人, 助理研究员, 主要从事农产品质量安全过程控制和农药安全性评价技术研究。

E-mail: sunvego@yahoo.com.cn

通讯作者: 李宝聚 E-mail: libj@mail.caas.net.cn

was $1.78 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ after 90 days. The prediction results could serve the management and use of pesticides and be helpful for developing pesticide risk assessment if combined with toxicity studies.

Keywords: pesticide; parameters; soil environment; different transformation fate; concentration prediction

我国是一个农业大国,农药不合理使用造成农药土壤残留、向地下水渗漏,对土壤、水源和农产品造成污染。残留、渗漏等行为引起污染的程度主要由施用剂量、施药次数、农药本身的理化性质(溶解度、蒸气压、有机碳吸附常数、半衰期等)及土壤性质(含水量、有机碳含量等)等参数决定。分析我国农药污染严重的原因主要是由于某些农药使用缺乏科学指导,没有合理利用农药的参数展开研究并建立起农药污染确定和风险评价方法^[1]。目前,国外已经建立多个农药环境浓度预测和风险评价的模型,如 GLEAMS、PELMO、PRZM、POCER、PESTLA^[2-6],评价农药在环境中的行为对环境的潜在影响。国内也开展了相关的研究^[7-9],但真正应用于我国农药风险评价中的很少。开展农药环境行为动向的研究,有利于评价农药使用的安全性与合理性,减少农药的负面影响。本研究拟根据农药进入土壤后的环境行为,建立土壤农药动态变化的计算方法,预测土壤中不同动向(分配、挥发、降解、渗漏和吸收)的农药浓度,并应用于目前登记主要杀菌剂的浓度预测,为农药风险评价提供依据。

1 农药相关参数数据来源

农药有效成分推荐剂量和物理化学性质相关数据主要从我国农业部农药检定所的《农药电子手册——管理版》获得,选择登记用于防治黄瓜病害的主要杀菌剂,取登记剂量范围的平均值作为推荐剂量。获得农药有效成分信息的来源还包括:(1)英国作物保护委员会的《农药手册 A》;(2)加利福尼亚大学戴维斯分校、俄勒冈州立大学、密歇根州立大学、卡耐尔大学和爱达荷州大学联合开发的美国农药扩展毒理网络信息库 EXTOTNET (The EXTension TOXicology NETwork);(3)国际化学安全组织(IPCS)和加拿大职业健康与安全中心(CCOHS)协作创建的国际政府间化学品安全信息资源系统 IPCS INCHEM;(4)康奈尔大学农药资源教育项目 PMP (Pesticide Management Education Program at Cornell University);(5)英国杀虫剂安全理事会 PSD(Pesticides Safety Directorate)官方网站 <http://www.pesticides.gov.uk>;(6)欧盟委员会健康和消费者保护董事会网站 <http://ec.europa.eu/dgs/>

health_consumer/index_en.htm;(7)加拿大联邦机构有害物管理法规局 PMRA(Pest Management Regulatory Agency)官方网站 <http://www.pmra-arla.gc.ca/english/index-e.html>;(8)美国国家环境保护局 EPA(Environmental Protection Agency)官方网站 <http://www.epa.gov/>。

2 农药环境行为浓度预测方法建立

2.1 基本公式

2.1.1 Freundlich 等式和线性吸附曲线

Freundlich 等式和线性吸附曲线都可以说明农药吸附的情况。Freundlich 等式被广泛应用于化学吸收和环境研究,其通用式为:

$$X = K_p \times C_{ref} \times (C/C_{ref})^N \quad (1)$$

式中: X 为吸附量, $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$; K_p 为 Freundlich 吸附系数, $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$,又名固液分配系数,是物质一定空间内在固相和液相中的分配比例系数,以单位空间内吸附于固相中的物质浓度除以水相中该物质的浓度来表示; C_{ref} 和 C 分别为参考温度下和环境温度下液相中农药的浓度 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; N 为 Freundlich 指数。实际上,大部分化合物的 N 值接近于 1^[10]。Freundlich 等式在 $N=1$ 情况下的吸附可以转化为线性吸附曲线表达:

$$X = K_f \times C \quad (2)$$

当 $N=1$ 时, K_p 等于 K_f 的值。

2.1.2 农药降解规律

许多农药有效成分进入土壤后,被微生物降解一般比较充分,最后生成二氧化碳、水和其他无机成分。有的农药施用后很难被降解或降解很慢,造成土壤中的积累,称之为持久性农药。持久性农药施用后,直到下一个生长季节的作物开始播种前,在土壤中的残留量仍非常高。农药持久性可以用该物质在实验室条件降解或田间消解 50% 剂量所需要的时间(DT_{50})即传统意义上的“半衰期”来衡量^[11]。半衰期越长,代表这种农药越容易在土壤中长期积累而不分解,对环境造成的污染风险会越高。农药残留一般情况下呈指数降低,符合一级动力学方程^[12,13]:

$$C(t) = C_0 \times \exp(-kt) \quad (3)$$

式中: $C(t)$ 为 t 时间的农药浓度, $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{soil}$; C_0 为农药的初始浓度, $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{soil}$; k 为降解速率, d^{-1} ; t 为持续

时间,d。

2.2 农药相关参数计算

2.2.1 物质在土壤固相和液相中的分配常数($K_{p\text{ soil}}$)和有机碳吸附常数(K_{oc})

K_{oc} 即吸附状态下(结合在土壤颗粒中)与溶解状态(溶解在土壤水相中)下农药浓度的比值。在同一用量下,农药的 K_{oc} 值越低,溶解状态下的农药浓度越大,农药渗漏的风险越大。大部分农用化学品属于溶于非极性溶剂(有机溶剂)的非离子化合物,其在土壤中的固液分配系数($K_{p\text{ soil}}, \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)可以从标准的碳吸附系数($K_{oc}, \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)和土壤中有机碳的重量比($F_{oc\text{ soil}}, \text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$)计算:

$$K_{p\text{ soil}} = F_{oc\text{ soil}} \times K_{oc} \quad (4)$$

疏水作用是非极性有机化合物和土壤有机碳的主要作用。大部分农用化学品更易于溶于非极性溶剂(有机溶剂)而非水中^[14]。对于有机的非离子化合物(大部分农药属于这一类),碳吸附系数(K_{oc})可以通过该化合物的正辛醇-水分配常数(K_{ow})进行计算^[15]:

$$K_{oc} = 1.26 \times K_{ow}^{0.81} / 1\ 000 \quad (5)$$

$K_{ow}(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$ 表示一种物质在亲脂性物质(正辛醇)和水相中的分布情况。它可以表征一种物质在生物体脂肪组织内和植物亲脂性组织内的生物蓄积能力,或者在土壤有机物质中的吸附能力。如果一种物质 K_{ow} 值很高,这种物质将会在整个食物链中的各个生物体中大量积累^[16]。

2.2.2 液相和气相中物质的分配常数

某种物质在其气体和液体中相互转移实质是在气相和液相间的分配,用 Henry's 定理来解释^[17]。Henry's 定理常数 $HENRY$ (物质由水相中向气相中的转移能力)和水-气分配系数 $K_{air\text{-}water}$ (又称为无量纲 Henry's 定理常数)可通过物质的物理性质估算:

$$HENRY = \frac{VP \times MW}{SOL} \quad (6)$$

$$K_{air\text{-}water} = \frac{HENRY}{R \times TEMP} \quad (7)$$

式中: $HENRY$ 为 Henry's 定理常数 $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; VP 为 25℃下蒸气压,Pa; MW 为物质分子质量, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; SOL 为该物质中性水中溶解度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $K_{air\text{-}water}$ 为该物质水-气分配系数, $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$; R 为气体常数, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $TEMP$ 为环境温度, K。

2.2.3 农药的降解速率(k)和半衰期(DT_{50})

一定环境条件下,农药降解半衰期越长,说明农药降低的速度越慢。农药的降解速率 $k(\text{d}^{-1})$ 可以根据农药半衰期(DT_{50}, d)的自然对数计算^[18]:

$$k = \ln 2 / DT_{50} \quad (8)$$

农药降解受温度、湿度、pH 值等影响。降解速率随环境温度和湿度变化的规律如下^[19,20]:

$$k = k_{ref} \times (Q_{10})^{\Delta T} \times f_{\theta} \quad (9)$$

式中: k_{ref} 为默认温度下的降解速率, d^{-1} ; Q_{10} 为一个参数,默认值为 2.2^[21]; ΔT 为温度变量,其值为(环境温度-默认温度)/10; f_{θ} 为环境湿度影响因子^[4]。实验条件下的默认温度为 20℃,默认湿度为土壤最大持水量($MWHC$)的 50%。

2.2.4 土壤中农药的分布与扩散

农药在土壤一般向深层分布和横向扩散,扩散速率主要与土壤结构和水分变化有关。土壤液相中的深层分布系数与土壤水的变化通量相关:

$$D_{dis,L} = L_{dis,L} \times |q| \quad (10)$$

式中: $L_{dis,L}$ 是农药在土壤中分布的深度距离, m, 默认值为 0.05; q 为土壤系统某一深度的土壤水分变化量, $\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[22]。农药在土壤中的横向扩散系数是土壤液相体积比和农药醇水分布系数的函数^[23,24]。

2.3 农药在土壤环境中的行为浓度预测

农田施用的农药在土壤表面沉积或进入土壤之后,主要有以下几种环境行为:(1)农药在土壤固体与土壤水之间进行分配,一部分农药吸收于固体颗粒中。(2)挥发。这实际上是土壤中的农药在水相和气相之间的分配,在一定环境条件下,蒸气压较大的农药从土表挥发到空气中,造成大气污染。(3)农药降解。大部分农药在土壤中消解的最重要因素是土壤中微生物的降解作用,除此之外农药还发生化学反应、光解等降解过程^[25,26]。(4)农药向深层地下水的渗漏。土壤吸附能力差,灌溉水不断冲刷,造成土壤中的农药渗漏,首先污染浅层地下水。(5)植物吸收。随着植物体对土壤中水分的需求,农药被吸收进入植物体内。

2.3.1 农药施用后在土壤表面的沉积

农药在喷雾后,除停留在植物表面外,一部分由于空中悬浮颗粒的吸附或者农药蒸发作用而滞留在空中,其余部分则沉积在土壤表面。农药在喷洒后沉积在土壤表面的比例可通过下式计算:

$$F_{\text{soil}} = (1 - F_{\text{int}}) \times (1 - F_{\text{air}}) \quad (11)$$

式中: F_{soil} 为农药施用后分布于土壤中的比例; F_{int} 为农药施用后被作物持留部分的比例,作物生长不同时期持留农药的能力是不同的,蔬菜生长的成株期持留农药比例的平均值为 0.7; F_{air} 为农药施用后进入附近空中的比例。当农药直接施入土壤中时, F_{int} 和 F_{air} 的值均为 0。农药喷雾后释放到附近空气部分的比例

(又称作释放因子)根据农药的蒸气压不同而有所不同(表 1)^[36]。

表 1 农药喷雾后不同蒸气压下的释放因子

Table 1 Pesticide emission factors according to different vapor pressure after spraying

蒸气压 Vapor Pressure/10 ⁻³ Pa	释放因子 Emission factor
大于 10	0.4
1~10(不含 1)	0.32
0.1~1(不含 0.1)	0.15
0.01~0.1(不含 0.01)	0.08
小于或等于 0.01	0.02

喷洒的农药往往沉积在土壤表层 0~5 cm 的土面上,而通过与土壤混合施用的农药分布在土壤表层的 0~20 cm 的范围内。土壤中沉积的农药浓度 $C_{\text{soil(initial)}}$ ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{soil}$),可通过以下公式计算:

$$C_{\text{soil(initial)}} = \frac{F_{\text{soil}} \times \text{DOSE}}{\text{DEPTH} \times \text{RHO}_{\text{pest}}} \quad (12)$$

式中: F_{soil} 为农药施用后分布于土壤中的比例; DOSE 为农药喷洒的剂量, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$; DEPTH 是农药在土壤中分布的深度, m, 默认为 0.05(喷雾)或 0.2(拌土); RHO_{pest} 为药土体积密度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。农药进入土壤后,土壤体积密度发生一定变化,此时, RHO_{pest} 用下式计算:

$$\text{RHO}_{\text{pest}} = F_{\text{solid}} \times \text{RHO}_{\text{solid}} + F_{\text{water}} \times \text{RHO}_{\text{water}} + F_{\text{air}} \times \text{RHO}_{\text{air}} \quad (13)$$

式中各参数默认值见表 2。

2.3.2 土壤中固相和液相中的农药分配

沉积在整个土壤中的农药一部分被土壤固体颗粒吸附,一部分仍然溶解在土壤中的水中^[22]:

$$C_{\text{soil(initial)}} = \frac{F_{\text{water}} \times C_L}{\text{RHO}_{\text{wet-soil}}} + \frac{\text{RHO}_{\text{solid}} \times C_{\text{adsorb}}}{\text{RHO}_{\text{wet-soil}}} \quad (14)$$

式中: F_{water} 为土壤中水相的体积比, $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}$; C_L 为液相中农药的浓度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; C_{adsorb} 为吸附到土壤中的农药浓度, $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-3}$ 。

2.3.3 土壤中农药的消解

在田间条件下,农药在土壤的消解要比实验室条件下农药的降解更为复杂,90 d 后,土壤中残余农药浓度 $C_{\text{soilremain}}$ ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$)按照公式(3)预测。田间实际田间环境湿度为 100%土壤最大持水量($MWHC$)。

2.3.4 土壤中农药的渗漏

假设农药向地下水中的渗漏是在一种最坏的条件下,忽略地下水中浓度的变化和在深层地下水中的稀释,土壤和渗透水之间是一种平衡状态^[27]。在土壤

的水层中,农药可以通过横向流动和纵向扩散进行转移,农药的沉积也包括在纵向扩散中。转移速度受水解、光解和生物降解的影响,暂不考虑物质的代谢。经过转移后,深层水中农药的浓度为:

$$C_{\text{leaching}} = J_{PL} \times t / H \quad (15)$$

式中: J_{PL} 为液相中某一点农药的质量变化通量, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$; H 为某一点距地面的高度, m, 默认值为 5; t 为施药后农药进行变化的时间, d, 默认为 90。液相中某一点农药的质量变化通量可以用水平对流、分布和扩散的动态进行表达:

$$J_{PL} = q \times C_L - \frac{D_{\text{dis,L}} \times C_L}{H} - \frac{D_{\text{dif,L}} \times C_L}{H} \quad (16)$$

式中: C_L 为土壤液相中的农药浓度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; J_{PL} 为液相中农药的质量变化量, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$; q 为某一深度的土壤水分变化量, $\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[28]; $D_{\text{dis,L}}$ 为农药在土壤液相中纵向分布系数, $\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}$ ^[7]; H 为某一点的垂直深度, m; $D_{\text{dif,L}}$ 为农药在土壤液相中的横向扩散系数, $\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}$ 。

2.3.5 作物对土壤中农药的吸收

植物的蒸腾作用是植物吸收水分的动力。随着植物体内水分的蒸发,植物需要从土壤中补充大量的水分,而溶解在土壤水中的农药也随之被吸收进入植物体内,运转到各个部分。植物组织经过水分吸收而从土壤中吸收的农药浓度为^[29]:

$$C_{\text{pest-uptake}} = \frac{C_L \times \text{TSCF} \times R_{\text{water uptake}}}{\text{RHO}_{\text{plant}}} \quad (17)$$

式中: $C_{\text{pest-uptake}}$ 为植物组织摄取的土壤中农药的浓度, $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$; $R_{\text{water uptake}}$ 为植物对土壤中水分单位体积的吸收率, $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}$,默认值设为 0.005 7^[30]; $\text{RHO}_{\text{plant}}$ 为植物组织的湿密度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; TSCF (transpiration-stream concentration factor)为蒸腾流浓度因子,可以通过经验公式进行计算^[31]。

2.3.6 土壤表面挥发到空气中的浓度

Andre Wolters^[32]用一种简单的模型预测了农药在土壤表面的挥发。假设地表空气中农药的浓度非常低,可忽略不计。从地表农药转移到空气中的农药浓度($C_{\text{soil-air}}$)为:

$$C_{\text{soil-air}} = K_{\text{air-water}} \times C_L \times h / H_{\text{plant}} \quad (18)$$

式中: $C_{\text{soil-air}}$ 为地表农药转移到空气中的农药浓度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $K_{\text{air-water}}$ 为农药在空气和水之间的分配系数, $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}$; H 为空气与土壤之间临界层的厚度, m; C_L 为土壤水相中农药浓度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; H_{plant} 为作物生长高度, m。在 PELMO 模型中,默认的土层为离土表 0.05 m 内的土壤,挥发空间为土表以上 0.001 m 内

的空间。

3 预测方法在几种杀菌剂上的应用和实际预测结果分析

3.1 预测方法应用

农药浓度预测过程中,相关环境参数默认值设定如表 2。对于不同类型土壤中有机碳含量、固相液相体积比不同,不同植物体积密度也不一样。其他人可根据实际情况实验测得或者根据统计资料设定实际参数值,应用到该预测方法中。在计算过程中,设定田间的季节平均温度为 293.16 K(即 20 ℃),土壤实际含水量为土壤最大持水量,土壤 pH 值为 7.0。

根据第 1 节介绍的各数据库搜集获得的农药理化性质参数,按照公式(4)~(10)首先计算出农药分布相关的重要参数(固液分配系数 K_p 、吸附常数 K_{oc} 、水-气分配系数 $K_{air-water}$ 和残留降解速率 k),再按照公式(11)~(18),结合环境温度、湿度条件和水分条件(默认值在公式中已设定)进行计算,预测推荐剂量下 47 种田间喷雾施用的杀菌剂和 7 种土壤处理施用杀菌剂的土壤环境浓度,为进一步的风险评估提供数据。

3.2 实际预测结果分析

预测结果见表 3、表 4。从表 3 中可以看出,相同环境下,由于不同农药的各个参数值不同,造成某一环境行为浓度(如渗漏)相差较大。在 42 种喷雾杀菌剂中,以欧盟地下水中的农药浓度限值 $0.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 为标准^[33],喷雾施用丙森锌的渗漏浓度最高,达到 $0.32\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,超标两倍多,硫酸铜、烯唑醇和噁唑菌酮渗漏到地下水中的浓度则小于或等于 $1.0\times10^{-5}\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;90

d 后土壤残留浓度较大的为硫酸铜($0.039\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、多菌灵($0.023\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)和甲霜灵($0.24\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),霜脲氰等 18 种药剂在土壤中基本无残留;对喷雾施用的大部分药剂来说,植物通过根部从土壤中吸收的农药浓度很少,沉积农药挥发的浓度也很小,只有 7 种药剂植物吸收浓度大于 $1.0\times10^{-4}\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,4 种农药挥发到空气中的浓度大于 $1.0\times10^{-6}\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在 7 种土壤施用的杀菌剂中,土壤施用噁霉灵渗漏在地下水中的浓度最高,为 $1.11\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;90 d 后五氯硝基苯土中残留浓度较大,达到 $1.78\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;噁霉灵施入土壤后,吸收到植物体内的浓度达到 $0.18\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 4)。使用剂量影响农药环境浓度,农药在环境中的存留时间决定了农药污染的方向和程度。各农药的预测结果相差较大,利用该预测结果可以有效剔出环境残留浓度较高的农药,从而选择相对来说浓度较低的药剂用于田间病害防治。此处定量预测了农药浓度,如果要对药剂的安全危害风险进行评价,需要结合药剂的毒理学数据,在预测浓度的基础上根据暴露量对药剂进行风险评价。

4 总结与讨论

农药在土壤中的残留和转移是造成农业土壤污染和地下水污染的重要原因。本文探讨了农药从田间土壤中向各种方向(地下水、大气和植物体)的分布情况,利用数学公式估算不同去向的农药在土壤中的残留浓度、渗漏在地下水中的浓度、吸收在植物体内的浓度和挥发在空气中的浓度,建立了农药不同土壤环境行为浓度的预测方法。农药的环境分布浓度主要与农药参数如有效成分用量、正辛醇/水比常数,有机碳

表 2 相关参数默认值^[36]
Table 2 Default values of relative parameters

变量 Variable	含义 Content	单位 Unit	默认值 Default value
$F_{oc-soil}$	土壤有机碳含量 wight fraction of organic carbon in soil	$\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.02
F_{solid}	土壤药土中固体体积比 volume fraction of solid in soil after pesticide application	$\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}$	0.6
F_{water}	土壤中水的体积比 volume fraction of water in soil	$\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}$	0.2
F_{air}	土壤中气体的体积比 volume fraction of air in soil	$\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}$	0.2
$RHO_{wet-soil}$	土壤湿重密度 wet bulk density of soil	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1 700
RHO_{solid}	土壤中固体的密度 bulk density of solid in soil	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	2 500
RHO_{water}	土壤中水的密度 bulk density of water in soil	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1 000
RHO_{air}	土壤中空气的密度 bulk density of air in soil	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.3
RHO_{plant}	植物组织的湿密度 bulk density of plant	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	700
H_{plant}	作物生长高度 height of crop	m	1.0
θ_{ref}	默认土壤环境湿度含量 reference volume fraction of liquid in soil environment	—	50%
T_{ref}	默认环境温度 reference environmental temerature	K	293.16
h	地下水河床和土壤表面的距离 distance between groundwater and soil surface	m	

表 3 42 种杀菌剂喷雾施用的土壤环境预测浓度

Table 3 Predicted concentrations of forty two fungicides in soil environment after spraying

中文通用名 Chinese general name	英文通用名 English general name	$C_{leaching}/10^{-3} \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_{soil_{remain}}/10^{-3} \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$C_{plant}/10^{-5} \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$C_{air}/10^{-6} \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
敌菌灵	Anilazine	0.01	0.00	0.03	0.00
啉菌酯	Azoxystrobin	0.60	0.11	1.66	0.00
苯霜灵	Benalaxyl	0.02	0.31	0.02	0.01
克菌丹	Captan	3.90	0.00	8.70	0.28
多菌灵	Carbendazim	1.17	23.27	3.86	0.00
百菌清	Chlorothalonil	0.19	14.66	0.37	0.46
硫酸铜	Copper sulfate	0.00	39.36	50.27	0.00
氰霜唑	Cyazofamid	0.03	0.00	0.05	0.14
霜脲氰	Cymoxanil	0.44	0.00	0.90	0.00
乙霉威	Diethofencarb	0.13	0.00	0.24	1.26
烯酰吗啉	Dimethomorph	0.33	5.61	0.85	0.00
烯炀菌酯	Enestroburin	13.60	0.58	12.67	3.50
噁唑菌酮	Famoxadone	0.01	0.07	0.00	0.00
敌磺钠	Fenaminsulf	45.56	0.00	42.46	0.00
氟吗啉	Flumorph	0.89	0.00	2.83	0.00
氟硅唑	Flusilazole	3.29	0.72	2.29	0.10
三乙膦酸铝	Fosetyl-aluminium	51.53	0.00	0.14	0.19
己唑醇	Hexaconazole	0.01	0.93	0.00	0.00
噁霉灵	Hymexazol	2.14	0.00	3.65	0.07
异菌脲	Iprodione	0.54	0.05	0.90	0.02
醚菌酯	Kresoxim-methyl	0.23	0.00	0.27	0.01
代森锰锌	Mancozeb	0.85	0.00	1.12	0.06
代森锰	Maneb	1.16	5.80	1.08	0.00
甲霜灵	Metalaxyl	5.01	24.71	17.11	0.01
精甲霜灵	Metalaxyl-M	0.93	0.05	3.18	0.00
腈菌唑	Myclobutanil	0.05	0.66	0.10	0.00
噁霜灵	Oxadixyl	15.49	5.74	33.51	0.00
啉啉铜	Oxine-copper	1.52	0.00	4.28	0.04
多抗霉素	Polyoxin	9.16	0.00	0.80	0.00
咪鲜胺锰盐	Prochloraz-manganese chloride complex	0.03	7.48	0.01	0.01
腐霉利	Procymidone	0.13	0.04	0.20	288.18
霜霉威	Propamocarb	0.96	0.00	0.08	0.02
丙森锌	Propineb	324.64	0.00	201.36	0.00
吡唑醚菌酯	Pyraclostrobin	15.46	0.00	7.13	0.01
啉霉胺	Pirimethanil	0.55	8.24	1.54	0.22
甲基硫菌灵	Thiophanate-methyl	0.14	0.00	0.46	0.01
福美双	Thiram	0.50	0.08	1.70	0.34
三唑酮	Triadimefon	0.28	1.67	0.44	0.00
氟菌唑	Triflumizole	0.03	0.01	0.00	0.00
乙烯菌核利	Vinclozolin	3.26	0.05	6.04	0.49
代森锌	Zineb	1.27	6.38	3.95	0.04
福美锌	Ziram	1.17	2.34	3.27	141.69

注: $C_{leaching}$ 渗漏到地下水中的预测浓度 predicted pesticide concentration in groundwater for leaching; $C_{soil_{remain}}$ 土中残留预测浓度 predicted pesticide concentration in soil; C_{plant} 植株吸收预测浓度 predicted pesticide concentration for plant uptake; C_{air} 空气中预测浓度 predicted pesticide concentration for volatilization.

吸附常数、蒸气压、溶解度、分子量和环境参数如土壤有机碳含量、土壤类型、土壤湿度及地下水位有关。将预测方法应用于 42 种喷雾施用的杀菌剂和 7 种土壤施用杀菌剂,得到了它们施用后在环境中的分布浓度,为进一步的农药风险评价提供技术支撑。根据本方法的预测结果,噁霉灵在地下水中和植物体内的浓度较高,存在较大的安全风险,这与 Orme 的结论是一致的^[37]。五氯硝基苯、多菌灵等药剂在土壤中残留

浓度较其他药剂大,可减少其使用量。在欧盟美国等一些国家已经禁用(撤销)了多菌灵杀菌剂在部分作物的登记^[34]。

目前,我国农药风险预测和评价技术薄弱,在我国财力和人力有限的情况下,利用科学公式,根据农药的理化性质参数和当地的气候条件预测土壤中农药的分布浓度,是进行农药安全性评价和农药管理的重要手段,在一定程度上能促进风险评价技术的提

表 4 施用于土壤中 7 种杀菌剂的土壤环境预测浓度

Table 4 Predicted concentrations of seven fungicides in soil environment after being incorporated into soil					
中文通用名 Chinese General Name	英文通用名 English General Name	$C_{leaching}/10^{-3} \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_{soil_{remain}}/10^{-3} \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$C_{plant}/10^{-5} \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$C_{air}/10^{-6} \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
敌磺钠	Fenaminosulf	154.98	0.00	144.41	0.00
噁霉灵	Hymexazol	1 108.37	0.41	1893.09	34.36
春雷霉素	Kasugamycin	14.54	0.02	38.70	0.00
甲霜灵	Metalaxyl	3.20	15.79	10.94	0.01
五氯硝基苯	Quintozene	5.74	1784.64	0.21	0.03
甲基硫菌灵	Thiophanate-methyl	0.11	0.00	0.37	0.01
福美双	Thiram	2.26	0.36	7.62	1.52

注: $C_{leaching}$ 渗漏到地下水中的预测浓度 predicted pesticide concentration in groundwater for leaching; $C_{soil_{remain}}$ 土中残留预测浓度 predicted pesticide concentration in soil; C_{plant} 植株吸收预测浓度 predicted pesticide concentration for plant uptake; C_{air} 空气中预测浓度 predicted pesticide concentration for volatilization.

高,提高农药使用的安全性。在我国农药选择仍主要依靠在防治效果评价结果的背景下,农药浓度预测可以作为农药筛选的依据,增加农药选择的科学性。比如在欧盟,农药登记很大一部分数据来自农药在土壤、水中的环境浓度预测^[35]。而且,该预测方法建立在试验数据支持的基础下,具有较强的灵活性,不同人可根据不同地域、不同环境中实际的土壤环境条件和农药性质进行环境浓度测算。

目前相关的研究在国外开展较多,在国内较少。农药安全性评价旨在为农药的预测提供一种工具性的方法。作为风险评估的方法,仍有一定的局限性:由于我国有针对性地试验数据较少,获得农药理化参数的途径较少,得出的结果并不适用于所有药剂,尤其是代谢产物较多的农药,需要考虑多级动力学计算才能获得更为准确的评价结果。因此,加强我国农药风险评估,今后要着重从以下几个方面出发:(1)加强我国农药基础参数数据和毒理学数据的研究和积累;(2)健全农药登记制度和扩大农药基本参数数据资源共享,农药登记资料严格审查,确保资料齐全,数据充分,共享非保密基础数据,多方面为广大科研工作者和农药使用者提供资源,以提高农药施用的科学性和合理性;(3)合理利用试验数据,将评价方法与检测试验相结合,验证安全性评价的可靠性,在此基础上建立真正适合我国农药风险评价的预测方法和评价模型。

参考文献:

[1] Dore T, Bail M le, Verger P. Cropping systems and food safety[J]. *Cahiers Agricultures*, 2002, 11(3):177-185.
[2] Boesten J J T I, Gottesbüren B. Testing PESTLA by two modellers for bentazone, ethoprophos in a sandy soil [J]. *Agricultural Water Management*, 2000, 44:283-305.
[3] Fangio Vercruysse, Walter Steurbaut. POCER, the pesticide occupation-

al and environmental riskindicator [J]. *Crop Protection*, 2002, 21:307-315.
[4] Klein M, Hosang J, Schaefer H, et al. Comparing and evaluating pesticide leaching models: results of simulations with PELMO [J]. *Agricultural Water Management*, 2000, 44:263-281.
[5] Leonard R A, Knisel W G, Still D A. GLEAMS: groundwater loading effects of agricultural management systems [J]. *Transactions of American Society of Agricultural Engineers*, 1987, 30(5):1403-1418.
[6] Mullins J A, Carsel R F, Scarbrough J E, et al. PRZM-2, a Model for Predicting Pesticide Fate in the Crop Root and Unsaturated Soil Zones, Users Manual for Release 2.0[M]. Athens, GA: USEPA, 1993.
[7] 黄国强, 李 凌, 李鑫钢. 农药在土壤中迁移转化及模型方法研究进展[J]. *农业环境保护*, 2002. 21(4):375-377, 380.
HUANG G-Q, LI L, LI X-G. Development of study on pesticide transformation in soil and relative model[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2002, 21(4):375-377, 380.
[8] 刘刚才, Wu Laosheng, 张建辉, 等. 4 种农药在草坪中的消解特征及其 2 种模型模拟的效果比较[J]. *环境科学学报*, 2002, 22(2):261-266.
LIU G-C, WU Laosheng, ZHANG J-H, et al. Four pesticides partitioning features in turf grass and comparison between two simulation models [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(2):261-266.
[9] 熊文兰, 陈一兵, 林超文. 利用 PEARL 模型评价农药渗透对地下水的污染[J]. *中国水土保持科学*, 2004. 2(4):58-65.
XIONG W-L, CHEN Y-B, LIN C-W. Estimating pesticide leaching contamination for groundwater by PEARL model [J]. *Science of Soil and Water Conservation*, 2004, 2(4):58-65.
[10] Green R E, Karickhoff S W. Sorption estimates for modeling[M]. // Cheng HH ed. *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impact, and Modeling*. Madison, WI: Soil Science Society of America, 1990. 79-102.
[11] Andrew Craven, Simon Hoy. Pesticide persistence and bound residues in soil-regulatory significance[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 133: 5-9.
[12] Carsel R F, Imhoff J C, Hummel P R, et al. PRZM-3, a model for predicting pesticide and nitrogen fate in the crop root and unsaturated soil zones: Users manual for release 3.0 [M]. Athens, GA: US-EPA, 1998. 420.

- [13] Hutson J L, Wagenet R J. Leaching Estimation and Chemistry Model, Version 3 [M]. Ithaca, NY: New York State College of Agriculture and Life Sciences, Cornell University, 1992. 142.
- [14] Alister C, Kogan M. ERI: Environmental Risk Index – a simple proposal to select agrochemicals for agricultural use[J]. *Crop Protection*, 2006, 25:202–211.
- [15] Sabljic A, Gusten H, Verhaar H, et al. QSAR modeling of soil sorption –improvements and systematics of logKoc vs. logKow correlations[J]. *Chemosphere*, 1995, 31:4489–4514.
- [16] Lewis K A, Newbold M J, Broom C E. Eco-rating system for optimizing pesticide use at farm level, Part 2: Evaluation, Examples and Piloting [J]. *Journal of Agricultural Engineer Research*, 1997, 68:281–289.
- [17] Bamford H A, Poster D L, Baker J E. Temperature dependence of Henry's law constants of thirteen polycyclic aromatic hydrocarbons between 4 degrees C and 31 degrees C[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, 18:1905–1912.
- [18] Sabine Beulke, Igor G D, Colin D B, et al. Simulation of pesticide persistence in the field on the basis of laboratory data—a review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2000, 29(5):1371–1380.
- [19] BJ van Alphen, Stoorvogel J J. Effects of soil variability and weather conditions on pesticide leaching — a farm-level evaluation[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31:797–805.
- [20] Jarvis N, Brown C D, Granitz E. Sources of error in model predictions of pesticide leaching: a case study using the MACRO model[J]. *Agricultural Water Management*, 2000, 44:247–262.
- [21] FOCUS Soil Group. Soil persistence models and EU registration, European Commission Document 7617/VI/96[A]. Brussels: Commission of the European Communities, 1996. 77.
- [22] Boesten J J T I. Modeller subjectivity in estimating pesticide parameters for leaching models using the same laboratory data set[J]. *Agricultural Water Management*, 2000, 44:389–409.
- [23] Jin Y, Jury W A. Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 60:66–71.
- [24] Jury W A, Spencer W F, Farmer W J. Behavior assessment model for trace organics in soil—I. Model description[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1983, 12:558–564.
- [25] Torstensson L. Role of microorganisms in decomposition [M]. //Hance RJ ed. Interactions between herbicides and the soil. London: Academic Press, 1980. 159–178.
- [26] Wolfe N L, Mingelgrin U I, Miller G C. Abiotic transformations in water, sediments, and soil[M]. //Cheng H H ed. Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling. Madison, WI:SSSA, 1990. 103–168.
- [27] Craven A. Bound residues of organic compounds in the soil: the significance of pesticide persistence in soil and water: a European regulatory view[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 108:15–18.
- [28] Van Ommen H C, MTH van Genuchten, WH van der Molen, et al. Experimental and theoretical analysis of solute transport from a diffuse source of pollution[J]. *Journal of Hydrology*, 1989, 105:225–251.
- [29] Ragab R, Beese F, Elalers W. A soil water balance and dry matter production model: I. Soil Water Balance of Oat [J]. *Agronomy Journal*, 1990, 82:152–156.
- [30] Behrendt H, Briggemann R, Morgenstem M. Numerical and analytical model of pesticide root uptake model comparison and sensitivities[J]. *Chemosphere*, 1995, 30(10):1905–1920.
- [31] Briggs G G, Bromilow R H, Evans A A. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionized chemicals by barley[J]. *Pesticide Science*, 1982, 13:495–504.
- [32] Andre Wolters, Michael Klein, Harry Vereecken. An improved description of pesticide volatilization: refinement of the pesticide leaching model (PELMO)[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33:1629–1637.
- [33] CEC. Council Directive 94/43/EC. Establishing Annex VI to Directive 91/414/EEC [J]. *Official Journal of the European Communities*, 1994, L227:31.
- [34] EC. Council Directive of 15 July 1991 concerning the placing of plant protection products on the market, 91/414/EEC [J]. *Official Journal of the European Communities*, 1991, L230:1–195.
- [35] STET. Amending Council Directive 91/414/EC Concerning the Placing of Plant Protection Products on the Market, Council Directive 95/36/EC[J]. *Official Journal of the European Communities*, 1995, L172:8–20.
- [36] Linders J B H J, Rikken M G J, Bakker J, et al. Uniform System for the Evaluation of Substances (USES), version 4.0, rivm report 601450012. BA[G]. Bilthoven: RIVM, 2002.616.
- [37] Orme S, Kegley S. PAN Pesticide Database. San Francisco, CA: Pesticide Action Network, North America, 2006 [EB/OL]. <http://www.pesticideinfo.org>