

基于 RICEWQ - EXAMS 模型的东苕溪流域稻田用药的水生生态及健康风险评价

程 燕^①, 周军英, 单正军 (环境保护部南京环境科学研究所, 江苏 南京 210042)

摘要: 构建了东苕溪流域水稻-地表水暴露场景, 对国外已广泛应用的稻田-地表水暴露评价模型(RICEWQ - EXAMS)进行二次开发, 并应用构建的场景和开发的模型对东苕溪流域稻田常用农药品种进行水生生态风险评价和健康风险评价。结果表明, 在所评价的 10 种东苕溪流域常用农药品种中, 除草剂氟乐灵对藻具有急性高风险, 杀虫剂硫丹对鱼既具有急性高风险, 又具有慢性风险, 阿维菌素对蚤具有急性高风险, 氟铃脲对蚤既具有急性高风险, 又具有慢性风险, 其余品种对鱼、蚤和藻的急慢性风险均较低。运用传统评价法和风险评价模型计算法得出了相一致的结论, 即所评价的 10 个农药品种对人体健康均无风险, 该评价结果与所评价农药的实际风险表现较吻合。认为所构建的场景、模型能较好地用于东苕溪流域稻田农药品种的风险评价。

关键词: 东苕溪; 稻田; 农药; 风险评价; 模型; 场景

中图分类号: X820.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673 - 4831(2012)05 - 0579 - 08

Aquatic Eco-Risk and Health Risk Assessment of Application of Pesticide in Rice Paddy in Dongtiaozi Watershed Based on Modified RICEWQ - EXAMS Model. CHENG Yan, ZHOU Jun-ying, SHAN Zheng-jun (Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China)

Abstract: The scenario of exposure of paddy fields and surface water in Dongtiaozi watershed was developed for test of a modified RICEWQ - EXAMS model in aquatic eco-risk assessment and healthy risk assessment of the application of pesticides in rice paddy fields in Dongtiaozi Watershed. RICEWQ-EXAMS model has been extensively adopted in assessment of exposure of paddy field-surface water in countries the world over. Now it is independently modified by the research group and tested in this project. Results show that among the ten kinds of pesticides commonly used in paddy fields of this region, herbicide trifluralin showed a high risk of acute toxicity to green algae, insecticide endosulfan, both a high risk of acute toxicity and a risk of chronic toxicity to fish, avermectins a high risk of acute toxicity to daphnia, and hexaflumuron both a high risk of acute toxicity and a risk of chronic toxicity to daphnia, the other pesticides are quite low in risk of either acute or chronic toxicity to fish, daphnia and algae. As to the health risk assessment of the 10 pesticides, identical conclusions are reached whether using the traditional method or the risk assessment model that the 10 pesticides do not pose risk to human health when used properly in paddy fields. The results of the assessment tally quite well with the actual situation. Therefore, it could be concluded that the developed scenario and the modified model can quite effectively be used in risk assessment of the application of pesticides in paddy fields in Dongtiaozi watershed.

Key words: Dongtiaozi River; rice paddy; pesticide; risk assessment; model; scenario

东苕溪是太湖的重要支流, 干流长 165 km, 流域面积 4 533 km², 流域中稻田面积占约 30%^[1], 稻田用药对流域水体污染的贡献不容忽视, 为有效地控制、削减流域农药面源污染, 有必要积极开展稻田用药对流域水体的污染评价。目前, 流域水体污染评价最常用的方法主要有模型预测和实际监测 2 种。模型预测在国外较为常用^[2-8], 而在我国应用较少, 主要原因是我国目前还没有开发出可用的评价模型, 在模型模拟场景的构建方面也鲜有研究。目前我国大多采用实际监测的方法进行水体污染

评价。与模型预测相比, 实际监测不仅耗费较大而且并非都能获得理想的结果, 因为实际监测容易受各种环境因素的影响。由于可控性差, 实际监测往往需要长期开展, 只有长时间的实际监测数据才能更好地说明问题。

为解决模型模拟在我国水体污染评价及风险

收稿日期: 2012 - 02 - 20

基金项目: 环保公益性行业科研专项(201009033)

① 通信作者 E-mail: njuchy@yahoo.com.cn

评价中的应用问题,笔者在对国外场景建立的方法、原则进行深入调研的基础上,结合东苕溪流域气候、土壤、水体等各方面条件及作物种植情况,构建了东苕溪流域水稻-地表水暴露场景,对目前在国内外广泛应用的稻田-地表水暴露评价模型进行二次开发,并应用构建的场景和开发的模型对东苕溪流域常用的稻田农药品种进行水生生态和健康风险评价,期望为这些农药的科学使用提供参考,为我国农药面源污染评价工作的开展提供有益借鉴。

1 研究方法

1.1 东苕溪流域暴露评价场景的构建^[9-11]

在高层次农药生态风险评价中,因采用的模型更精细,模型需要的参数也相对较多,除农药理化特性方面的信息,还需要农药使用方面的数据,以及农药使用地的气候数据、土壤数据、农作物数据、作物种植管理信息等,这些信息的综合构成了暴露场景。与暴露模型一样,暴露场景是帮助评估者估计暴露风险的工具,美国等国家和欧盟均将暴露评价模型与暴露场景结合起来进行暴露评价。

1.1.1 场景构建原则

场景构建的原则指在确定场景所包含的各种因素的特征时需要遵循的原则。在构建场景时需要考虑的因素包括作物类型、作物种植面积、土壤特性、气候特征和水体特性等。在农药生态风险评价中,为保护绝大多数环境生物和环境介质,需要通过暴露模型和场景得到一个或一系列相对保守的暴露值,因此,在构建暴露场景时,其总体原则为“现实中最坏条件”原则,即在确定场景包含的各因素的特征时要尽可能地选择一些现实中存在的、“最坏”的特征,即最有利于造成农药污染的特征,但需要注意的是,此处的“最坏”并不是指极恶劣的条件,而是现实中存在的相对恶劣的条件,只有这样,得到的暴露值才不至于过度保守,高层次评价才能体现出其意义。

但因研究构建的是较小尺度区域内的场景,区域内气候条件差异不大,而且作物类型(水稻)、水体类型均已确定,因此不再考虑作物类型、作物种植面积、气候、水体等方面因素,而只考虑土壤这一主要因素。在构建地表水场景时,土壤的选择原则是尽可能地选择有机质含量较低的黏土或中等程度的壤土(在有机质含量较低的土壤中农药不易降解;黏土或中等程度壤土中农药不易淋溶进入地下水)。

1.1.2 场景构建方法

首先确定场景点,因东苕溪干流有近60%在杭

州境内,而在东苕溪流经的各縣市(临安、杭州、德清、湖州)中,只有杭州是气象站分布位点,因此选择杭州作为东苕溪流域范围内小尺度上的地表水场景点。其后收集杭州境内稻田土壤的相关信息,包括所属土种、土壤质地、有机质含量和面积等(表1)^[12-13]。将所有土种按有机质含量由高到低顺序排列,选取有机质含量在第10百分位(10th percentile)处的土种作为该区域内“最坏”的土种。确定此处土种为黄松田,黄松田属渗育水稻土亚类、渗潮泥田土属,以嘉兴市海盐、海宁和杭州市江干、半山区面积最大,典型剖面采自余杭县翁梅乡联盟村王家畈。

表1 杭州境内稻田土壤的相关信息

Table 1 Characteristics of the paddy soils in Hangzhou

土种名	土壤质地	w(有机质)/ (g·kg ⁻¹)	面积/ 万 hm ²
黄粉泥田	粉砂质黏壤土	47.0	3.59
焦砾塌黄泥砂田	黏壤土	35.8	2.65
泥质田	壤土	19.0	5.68
泥砂田	黏壤土	24.8	10.05
黄泥砂田	壤质黏土	33.4	21.73
黄松田	黏壤土	15.6	0.74
培泥砂田	砂质黏壤土	20.3	7.73

场景点确定之后,收集模型模拟所需的场景相关参数,包括气象参数、土壤参数、作物参数、水体和流域参数。

(1)气象参数。模型运行需要场景点30 a间5个气象要素的每日数据,即每日平均温度、每日降水量、每日平均风速、每日平均蒸发量和每日平均云量。前3个要素30 a(1971—2000年)的历史数据从中国气象科学数据共享服务网^[14]上获得,后2个要素的数据从国家气象中心购买得到。

(2)土壤参数。包括典型土壤剖面不同土层的厚度、土壤质地、pH值、砂粒含量、黏粒含量、有机质含量和容重等。这些数据主要从《中国土种志》^[12]和《中国土壤数据库》^[13]得到。

(3)作物参数。包括作物(水稻)的萌芽、成熟、收获日期,灌溉方式,成熟期作物冠层的最大高度等。这些参数主要通过资料查询结合实地调查得到。

(4)水体和流域参数。水体参数包括水体的长、宽、深、pH值,底泥的容重、有机质含量,平均流速和每月的平均温度等;流域参数包括接纳水体周围作物(水稻)的种植面积、农药处理的农田面积等。这些参数主要通过实地调查结合专家判断

得到。

在场景参数收集完成之后,分别将各类场景数据按照一定的格式输入,生成模型可以调用的文件。

1.2 模型及外壳程序的二次开发

1.2.1 RICEWQ-EXAMS^[15-19]

稻田水质(rice water quality, RICEWQ)模型由美国 Waterborne 环境咨询公司开发,在水和农药物量平衡的基础上该模型可用于模拟农药从稻田的转运。水平衡主要考虑降水、蒸发、渗滤、溢流、灌溉、排水等过程;农药物量平衡则包括稀释、水平对流、挥发、在水和沉积物中降解、在水和沉积物之间进行分配等过程。

模型所需的输入参数包括农药的理化性质、农药施用情况、农药行为参数、水稻种植管理情况、稻田物理参数、底泥性质、气象数据等。模型模拟输出水力和农药 2 个方面的数据,水力数据包括水平衡方面的信息,即每日的降水、挥发、渗滤、灌溉、溢流等。农药输出数据包括农药物量平衡方面的信息,即农药的施用、溢流、在水中的降解、挥发、沉淀、重悬、在水和沉积物之间的扩散、在沉积物中的降解等。

暴露分析模拟系统(exposure analysis modeling system, EXAMS)主要用于模拟预测农药等有机化学物质在水体中的环境行为和浓度。

将 RICEWQ 与 EXAMS 偶联在一起,其中 RICEWQ 用于模拟农药在典型的水稻种植条件下通过地表径流、人工排水等途径进入邻近水体,EXAMS 则用于模拟农药在受纳水体中的行为。RICEWQ 的输出数据作为 EXAMS 的输入数据,最终输出农药在水体中的峰值浓度、短期(96 h、21 d)浓度和长期(60 d、90 d、1 a)浓度。

1.2.2 暴露模拟外壳程序

外壳程序是为方便模型的输入而设计的一种程序。设计者首先将模型所需的气象数据、作物参数、土壤参数、水体参数等场景参数编辑成固定格式的文件,然后将这些文件和模型一起固化在外壳中,外壳以图形界面的形式展现,运行时用户只需在界面上输入农药相关信息,选择所需模拟的场景,外壳会自动创建输入文件、调用并运行模型,最后以图表形式输出模拟结果^[20]。

该研究中场景的构建、模型及外壳程序的二次开发是与美国 Waterborne 环境咨询公司合作完成的,中方负责典型场景点的选择、场景相关参数的收集等工作,而 Waterborne 公司则负责模型、场景的整合及外壳功能的设置等工作。

1.3 东苕溪流域稻田常用农药品种的水生生态风险评价

应用构建的模型、场景对东苕溪流域稻田常用农药品种在流域水体中的浓度进行预测,再根据预测浓度对这些农药的水生生态风险进行评价。东苕溪流域稻田常用农药品种见表 2。

表 2 东苕溪流域常用稻田农药品种

Table 2 Pesticides commonly used in paddy fields in Dongtiaoxi watershed

农药类型	农药中文名称	农药英文名称	防治对象
杀虫剂	噻嗪酮	buprofezin	稻飞虱
	吡蚜酮	pymetrozine	稻飞虱
	吡虫啉	imidacloprid	稻飞虱
	氟铃脲	hexaflumuron	稻纵卷叶螟
	阿维菌素	avermectins	稻纵卷叶螟
	硫丹	endosulfan	稻纵卷叶螟
杀菌剂	三环唑	tricyclazole	稻瘟病
	丙环唑	propiconazol	水稻纹枯病
	苯醚甲环唑	difenoconazole	水稻纹枯病
除草剂	氟乐灵	trifluralin	稗草

农药水生生态风险评价主要分为暴露评价、效应评价和风险表征 3 个步骤^[21]。暴露评价采用模型预测的方法,模型需要的参数除前文所述场景参数外,还包括农药基本理化特性、行为特性、使用特性等。其中,农药使用特性由实地调查获得,农药基本理化特性、行为特性数据则从《农药电子手册》^[22]、《农药行为数据库》^[23]及《农药特性数据库》^[24]查得。效应评价数据从《农药电子手册》^[22]、《生态毒性数据库》^[25]、《农药特性数据库》^[24]查得。各待评价农药品种的基本理化特性、行为特性及使用特性参数见表 3。各待评价农药品种对鱼和溞的毒性终点值见表 4。

采用商值法进行风险表征。将模型预测得到的不同时段农药浓度值与对应的毒性效应终点值相比,得到风险商值(I_{RQ}),将 I_{RQ} 值与风险关注标准进行比较,得到风险表征结果。风险关注标准见表 5^[26]。

1.4 东苕溪流域稻田常用农药品种的健康风险评价

综合污染指数评价法是环境保护部门沿用多年的环境质量评价方法,主要基于污染物浓度与环境质量标准限值的比较。对于农药水环境健康风险评价来说,方法的应用主要体现在将模型预测或实际监测得到的水中农药浓度与水质量标准限值进行比较,确定有无风险,因此,综合污染指数评价

法只能回答风险有无的问题,无法确定风险的程度 及风险发生的概率。

表3 各待评价农药品种的基本理化特性、行为特性及使用特性参数

Table 3 Parameters of the basic physico-chemical properties, behavior traits and utilization characteristics of the pesticides to be assessed

农药名称	基本理化特性				行为特性					使用特性			
	相对分子质量	溶解度/ (mg · L ⁻¹)	K _{oc} / (mL · g ⁻¹)	蒸汽压/ mPa	稻田土	稻田水	河水	河泥	水生光解	次数	时间或日期	使用量/ (kg · hm ⁻²)	方法
噻嗪酮	305.4	0.46	2 722	0.042	50	16.8	16.8	49	33	4	萌芽后 25、40、60 和 75 d	0.285	喷雾
吡蚜酮	217.2	270	1 510	0.004 2	14	6	6	83	6.8	4	萌芽后 25、40、60 和 75 d	0.09	喷雾
吡虫啉	255.6	610	225	4.0 × 10 ⁻⁷	191	30	30	129	0.2	1	萌芽后 25 d	0.075	喷雾
氟铃脲	461.1	0.027	10 391	0.059	170	12	12	170	6.3	3	萌芽后 25、40 和 60 d	0.081	喷雾
阿维菌素	866.6	1.21	5 638	0.003 7	30	2.4	2.4	89	1.5	5	07-25、08-15、08-30、09-15、09-30	0.03	喷雾
硫丹	406.9	0.325	11 500	0.83	50	30	30	50	20	1	萌芽后 30 d	0.367 5	喷雾
三环唑	189.2	596	169	0.027	450	92	92	453	稳定	2	09-15、09-30	0.12	喷雾
丙环唑	342.2	150	1 086	0.056	214	6	6	636	稳定	2	萌芽后 60、75 d	0.034	喷雾
苯醚甲环唑	406.3	15	3 760	3.33 × 10 ⁻⁵	120	3	3	1 053	稳定	3	08-15、08-30、09-15	0.034	喷雾
氟乐灵	335.3	0.221	8 765	9.5	181	13	13	5.5	0.4	1	萌芽后 7 d	4.68	喷雾

K_{oc}为土壤有机碳吸附系数。

表4 各待评价农药品种对水生生物的毒性终点值

Table 4 Toxicity endpoint values of the assessed pesticides to aquatic organisms

农药名称	鱼		溞		藻	
	ρ(96 h, LC ₅₀)/ (mg · L ⁻¹)	ρ(21 d, NOEC)/ (mg · L ⁻¹)	ρ(48 h, EC ₅₀)/ (mg · L ⁻¹)	ρ(21 d, NOEC)/ (mg · L ⁻¹)	ρ(72 h, EC ₅₀)/ (mg · L ⁻¹)	ρ(96 h, NOEC)/ (mg · L ⁻¹)
噻嗪酮	2.7	0.052	2.14	0.08	2.1	0.21
吡蚜酮	100	11.7	87	0.025	47.1	0.471
吡虫啉	211	9.02	85	1.8	21.6	0.216
氟铃脲	100	10	0.1 × 10 ⁻³	0.01 × 10 ⁻³	3.2	0.032
阿维菌素	0.003 6	0.36 × 10 ⁻³	0.12 × 10 ⁻³	0.012 × 10 ⁻³	100	21.3
硫丹	0.002	0.1 × 10 ⁻⁶	0.44	0.004 4	2.15	0.021 5
三环唑	7.3	0.081	34	0.96	8.2	0.082
丙环唑	2.6	0.068	4.8	0.31	0.32	0.093
苯醚甲环唑	1.1	0.023	0.77	0.005 6	1.2	0.032
氟乐灵	0.088	0.000 88	0.245	0.051	0.012 2	0.005

LC₅₀、EC₅₀为半致死浓度; NOEC为无可观察效应浓度。

表5 水生生物风险关注标准与对应的风险等级

Table 5 Level of concerns and corresponding risk grades of aquatic organisms

保护物种	风险类别	风险商值(I _{RQ})	标准	风险等级
鱼、虾、蟹、溞	急性	ρ(EEC)/ρ(LC ₅₀)	I _{RQ} ≥ 0.5	高风险
			0.1 ≤ I _{RQ} < 0.5	中风险
			I _{RQ} < 0.1	低风险
藻类	急性	ρ(EEC)/ρ(EC ₅₀)	I _{RQ} ≥ 0.5	高风险
			0.1 ≤ I _{RQ} < 0.5	中风险
			I _{RQ} < 0.1	低风险
水生生物	慢性	ρ(EEC)/ρ(NOEC)	I _{RQ} ≥ 1.0	有风险
			I _{RQ} < 1.0	无风险

EEC为估计环境浓度; LC₅₀、EC₅₀为半致死浓度; NOEC为无可观察效应浓度。

与该经典评价方法不同的是,现行水环境健康风险评估法可以将水环境质量和公众的健康危害

定量地联系起来,并定量地描述环境污染对公众健康危害的程度。该方法将水环境中对人体有害的物质分为基因毒物质和躯体毒物质2大类,前者包括放射性污染物和化学致癌物,后者则指非致癌物。与此同时,建立了不同的风险评估数学模型。

(1) 基因毒物质对健康危害的风险模型

在一般水体中,尤其是作为水源地水体,基因毒物质中的放射性污染物的污染程度很轻,一般检测不出。因此,通常仅考虑化学致癌物。对于化学致癌物,风险模型为

$$R^c = \sum_{i=1}^k R_{ig}^c, \tag{1}$$

$$R_{ig}^c = [1 - \exp(-D_{ig}Q_{ig})]/70. \tag{2}$$

式(1)~(2)中,R_{ig}^c为化学致癌物i经食入途径的平

均个人致癌年风险, a^{-1} ; D_{ig} 为化学致癌物 i 经食入途径的单位体质量日均暴露剂量, $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$; Q_{ig} 为化学致癌物 i 经食入途径的致癌强度系数, $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$; 70 为人类平均寿命, a 。

饮水途径的单位体质量日均暴露剂量 D_{ig} 计算公式为

$$D_{ig} = 2.2 C_i / 70. \quad (3)$$

式(3)中, 2.2 为成人日均饮水量, L; C_i 为化学致癌物或躯体毒物质的质量浓度, $mg \cdot L^{-1}$; 70 为人体质量, kg。

(2) 躯体毒物质对健康危害的风险模型

$$R^n = \sum_{i=1}^l R_{ig}^n, \quad (4)$$

$$R_{ig}^n = (10^{-6} D_{ig} / f_{ig}) / 70. \quad (5)$$

式(4)~(5)中, R_{ig}^n 为躯体毒物质 i 经食入途径的平均个人致癌年风险, a^{-1} ; f_{ig} 为躯体毒物质 i 经食入途径的参考剂量, $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$; 70 为人类平均寿命, a ; D_{ig} 算法同式(3)。

式(2)中的致癌强度系数和式(5)中的参考剂量可从国外相关资料(如美国环保署制定的区域筛查水平表)中查得。对于不同地区的不同评价对象, 可以根据污染物浓度及类型、成人日均饮水量、人均体质量以及人均寿命等因素变化来校正模型。

(3) 水环境健康风险评价总体模型

目前, 在评价水体中有毒物质所引起的整体健康风险时, 通常假设各有毒物质对人体健康危害的

毒性呈相加关系, 而不是协同或拮抗关系, 因此水环境总的健康危害风险(R_t)可表示为 $R_t = R^c + R^n$ 。在进行风险表征时, 通常将总风险与国外各相关组织机构(如国际辐射防护委员会、英国皇家协会等)推荐的最大可接受风险水平相比较, 得出风险高低的结论^[27-32]。

笔者分别采用传统评价法和现行风险评价模型计算方法对各农药品种的健康风险进行评价。

2 结果与分析

2.1 东苕溪流域暴露评价场景构建结果

根据流域地表水场景的构建原则和方法, 针对东苕溪流域构建了一个典型的稻田-地表水场景, 场景相关参数列于表6~9。

表6 杭州水稻-地表水场景的基本特性

Table 6 Basic properties of the paddy field-surface water scenario of Hangzhou

参数名称	参数单位	参数取值
位点		浙江杭州
多年平均温度	℃	17.2
多年平均降水量	mm	1 482.7
土壤质地		黏壤土
土壤有机质含量	$g \cdot kg^{-1}$	15.6
作物		水稻
田块面积	hm^2	1 500
水体体积	m^3	$5\,000 \times 20 \times 2$
农药处理过的农田占农田总面积的比例	%	60

表7 杭州水稻-地表水场景的土壤参数

Table 7 Soil parameter of the paddy field-surface water scenario of Hangzhou

剖面代码	土层深度/cm	质地	pH 值	w (砂粒)/%	w (黏粒)/%	w (有机质)/%	容重/ $(g \cdot cm^{-3})$
Aa	0~15	黏壤土	6.0	48.4	16.4	1.56	1.38
Ap	>15~23	壤土	6.8	47.2	14.6	1.39	1.38
P	>23~60	黏壤土	7.7	34.0	21.5	0.64	1.38
C	>60~100	壤砂土	8.0	86.5	3.0	0.17	1.38

砂粒粒径 0.02~2.0 mm; 黏粒粒径 <0.002 mm。

2.2 模型及外壳程序二次开发结果

合作开发的农药环境风险评价暴露模拟外壳(pesticide risk assessment exposure simulation shell, PRAESS)包含 PRZM-EXAMS、RICEWQ-EXAMS、PRZM-ADAM 3 套模拟模型, 分别模拟旱地作物-地表水、水稻-地表水、旱地作物-地下水 3 种不同类型场景。经模型模拟后可分别得到旱地、水稻田附近水体以及地下水中的农药浓度, 可用于农药在旱地作物、水稻上使用后对水生生物和地下水的风险评价。

目前, PRAESS 已经过程序编码验证及部分适用性分析, 应用结果表明, PRAESS 使用方便, 运行流畅, 其所包含的稻田-地表水模型(RICEWQ-EXAMS)及场景预测结果与实测数据吻合度较高, 具有较强的适用性。

2.3 东苕溪流域常用农药品种的水生生态风险评价结果

将表3中各待评价农药品种的基本理化特性、行为特性及使用特性参数输入 PRAESS, 选择浙江杭州水稻-地表水场景, 模拟得到河流中各农药品种

不同时段的浓度值(表10)。

表8 杭州水稻-地表水场景作物(水稻)参数

Table 8 Crop (rice) parameters of the paddy field-surface water scenario of Hangzhou

参数名称	参数单位	参数取值
作物萌芽日期		06-10
作物成熟日期		10-28
作物收获日期		11-18
作物冠层最大覆盖度		0.8
初次灌溉的日期		06-01
初次排水的日期		09-10
二次灌溉的日期		09-20
二次排水的日期		10-28
最大排水速率	cm · d ⁻¹	5
灌溉速率	cm · d ⁻¹	2
稻田出水口的深度	cm	15
稻田初始水深	cm	0
田水多浅时需开始灌溉	cm	3
田水多深时需停止灌溉	cm	5

2008年9月至2009年8月期间,3次采集苕溪水样进行分析,结果表明,水样中硫丹和苯醚甲环唑的检出率较高,最高检出浓度分别为2.296和0.259 μg · L⁻¹,平均检出浓度分别为0.015和0.004 μg · L⁻¹。硫丹和苯醚甲环唑的预测峰值浓度比实际检出的最大浓度分别约高2倍和8倍;而2种农药的预测年均浓度与实际年均浓度之间吻合度均较高。

将表10中各农药品种在不同时段的浓度值与对应时段的毒性效应终点值(表4)相比,得到I_{RQ}值(表11),将I_{RQ}值与风险关注标准(表5)进行比较,得到风险表征结果(表12)。

表11 10种农药对水生生物的风险商值

Table 11 Risk quotients of the 10 pesticides to aquatic organism

农药名称	风险商值 I _{RQ}					
	鱼		溞		藻	
	急性	慢性	急性	慢性	急性	慢性
噻嗪酮	0.012	0.120	0.074	0.078	0.076	0.150
吡蚜酮	0.000 08	0.000 15	0.000 5	0.070	0.001 0	0.018
吡虫啉	0.000 003	0.000 01	0.000 05	0.000 06	0.000 2	0.003
氟铃脲	0.000 04	0.000 10	230	97.1	0.007	0.131
阿维菌素	0.012	0.025	2.808	0.750	0.000 003	0.000 002
硫丹	0.965	4 060	0.015	0.092	0.003	0.090
三环唑	0.000 3	0.010	0.000 5	0.000 9	0.002	0.029
丙环唑	0.000 3	0.004	0.001	0.000 9	0.019	0.009
苯醚甲环唑	0.000 3	0.004	0.003	0.016	0.002	0.010
氟乐灵	0.020	0.389	0.040	0.007	0.801	0.358

由表12可知,在所评价的10种东苕流域稻田常用农药品种中,3种杀菌剂(三环唑、丙环唑及

表9 杭州水稻-地表水场景地表水体(河流)参数

Table 9 Surface water body parameters of the paddy field-surface water scenario of Hangzhou

参数名称	参数单位	参数取值
pH值		7.0~7.5
底泥的容重	g · cm ⁻³	1.30
底泥有机质含量	g · kg ⁻¹	36.80
悬沙浓度	mg · L ⁻¹	30
平均流量	m ³ · h ⁻¹	12 286.8
1月温度	℃	5.3
2月温度	℃	4.1
3月温度	℃	9.9
4月温度	℃	18.6
5月温度	℃	22.0
6月温度	℃	24.6
7月温度	℃	27.5
8月温度	℃	26.2
9月温度	℃	25.0
10月温度	℃	23.1
11月温度	℃	17.6
12月温度	℃	5.0

表10 10种农药的模型预测结果

Table 10 Prediction of the assessment of the 10 pesticides

农药名称	预测质量浓度/(μg · L ⁻¹)			
	峰值	96 h	21 d	年均值
噻嗪酮	159.0	31.4	6.26	0.446
吡蚜酮	45.0	8.28	1.74	0.101
吡虫啉	4.40	0.58	0.111	0.006
氟铃脲	23.0	4.20	0.971	0.057
阿维菌素	0.337	0.043	0.009	0.000 6
硫丹	6.80	1.93	0.406	0.024
三环唑	15.4	2.37	0.825	0.094
丙环唑	5.93	0.869	0.267	0.016
苯醚甲环唑	2.23	0.311	0.087	0.005
氟乐灵	9.77	1.79	0.342	0.020

苯醚甲环唑)对鱼、溞和藻的急性风险均为低风险,且均无慢性风险。除草剂氟乐灵对鱼和溞的急性

风险均为低风险,且不具有慢性风险,对藻有急性高风险,但无慢性风险。6种杀虫剂中,硫丹对鱼既具有急性高风险,又具有慢性风险,对蚤、藻的急性风险均为低风险,且无慢性风险;阿维菌素对鱼和藻的急性风险均为低风险,且无慢性风险,对蚤具有急性高风险,但无慢性风险;氟铃脲对鱼和藻的急性风险均为低风险,且无慢性风险,对蚤既具有急性高风险,又具有慢性风险;噻嗪酮、吡蚜酮、吡虫啉对鱼、蚤和藻的急性风险均为低风险,且无慢性风险。

表 12 10 种农药的水生生态风险评价结果

Table 12 Aquatic ecological risk assessment of the 10 pesticides

农药名称	鱼		蚤		藻	
	急性	慢性	急性	慢性	急性	慢性
噻嗪酮	低	无	低	无	低	无
吡蚜酮	低	无	低	无	低	无
吡虫啉	低	无	低	无	低	无
氟铃脲	低	无	高	有	低	无
阿维菌素	低	无	高	无	低	无
硫丹	高	有	低	无	低	无
三环唑	低	无	低	无	低	无
丙环唑	低	无	低	无	低	无
苯醚甲环唑	低	无	低	无	低	无
氟乐灵	低	无	低	无	高	无

2.4 东苕溪流域稻田常用农药品种的水环境健康风险评价结果

传统评价法指将模型预测得到的年均浓度值与标准限值进行比较,确定有无风险。由表 13 可知,采用传统评价法评价,饮水暴露时,所评价的 10 个农药品种对人体健康均无风险。

表 13 10 种农药的预测年均浓度值、标准限值及健康风险评价结果

Table 13 Predicted annual average concentrations, standard threshold values and health risk assessment of the 10 pesticides

农药名称	预测年均质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	标准限值 ¹⁾ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	评价结果
噻嗪酮	0.446	0.1	无风险
吡蚜酮	0.101	0.3	无风险
吡虫啉	0.006	0.6	无风险
氟铃脲	0.057	0.2	无风险
阿维菌素	0.000 6	0.02	无风险
硫丹	0.024	0.06	无风险
三环唑	0.094	0.3	无风险
丙环唑	0.016	0.4	无风险
苯醚甲环唑	0.005	0.1	无风险
氟乐灵	0.020	0.15	无风险

1) ADI $\times 10$, ADI 为每日允许摄入量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

在由国际癌症研究所 (IARC) 编制的化学物质致癌性分类表中,只能查到 10 个品种中的氟乐灵,且其属于 3 类物质,不属于致癌物,因此采用式 (5) 进行风险评估。

由表 14 可知,在所评价的 10 个农药品种中,由饮水途径所致健康危害的个人年风险以噻嗪酮为最大,达 $2.003 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$,其次为硫丹,个人年风险为 $1.796 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$,其余品种个人年风险介于 $4.490 \times 10^{-14} \sim 1.512 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ 之间,但与国际最大可接受风险水平 (国际辐射防护委员会和英国皇家协会推荐的最大可接受风险水平分别为 5.0×10^{-5} 和 $1.0 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$) 相比,所有品种均未超标,因此,运用风险评价模型计算法进行评价,饮水暴露时,所评价的 10 个农药品种对人体健康均无风险。

表 14 各农药品种饮水途径参考剂量及个人年风险

Table 14 Reference doses through drinking water and person-year risks of the 10 pesticides

农药名称	预测年均质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	f_{ig} / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	个人年风险/ a^{-1}
噻嗪酮	0.446	0.01	2.003×10^{-11}
吡蚜酮	0.101	0.03	1.512×10^{-12}
吡虫啉	0.006	0.06	4.490×10^{-14}
氟铃脲	0.057	0.02	1.280×10^{-12}
阿维菌素	0.000 6	0.002	1.347×10^{-13}
硫丹	0.024	0.006	1.796×10^{-12}
三环唑	0.094	0.03	1.407×10^{-12}
丙环唑	0.016	0.04	1.796×10^{-13}
苯醚甲环唑	0.005	0.01	2.245×10^{-13}
氟乐灵	0.020	0.015	5.987×10^{-13}

f_{ig} 为躯体毒物质 i 经食入途径的参考剂量。

3 结语

运用传统评价法和风险评价模型计算法得出了较一致的结论:仅通过饮水途径暴露时,所评价的 10 个农药品种对人体健康均无风险。在多层次风险评价中,是否需要田间试验、实际监测等高层次研究,主要取决于模型预测的结果,因此,在构建模型场景及选择模型输入参数时,需充分考虑模型预测的保守性原则,但过分考虑保守性又会在一定程度上增加评价的不确定性。风险评价的不确定因素有很多,有模型模拟过程不能完全反映现实过程带来的不确定性,也有在选择输入参数值时因主观判断带来的不确定性,因此,在模型模拟时既要考虑预测的保守性,又要尽量减少评价的不确定性,从而增加评价的准确性。

应用构建的场景和开发的模型对东苕溪流域

稻田常用农药品种进行风险评价,评价结果与所评价农药的实际风险表现较吻合,因此,认为该研究中所构建的场景、模型能较好地用于东苕河流域稻田农药品种的风险评价。

参考文献:

[1] 孙海军,吴家森,姜培坤. 浙江山区典型小流域农村面源污染现状调查与治理对策[J]. 中国农学通报, 2011, 27(20): 258-264.

[2] KARPOUZAS D G, CAPRI E. Risk Analysis of Pesticides Applied to Rice Paddies Using RICEWQ 1.6.2v and RIVWQ 2.02[J]. Paddy and Water Environment, 2006, 4(1): 29-38.

[3] MIAO Z, CHEPLICK M J, WILLIAMS M W. Simulating Pesticide Leaching and Runoff in Rice Paddies With the RICEWQ-VADOFT Model[J]. Journal of Environmental Quality, 2003, 32(6): 2189-2199.

[4] KARPOUZAS D G, CAPRI E, EUPHEMIA P M. Basin-Scale Risk Assessment in Rice Paddies: An Example Based on the Axios River Basin in Greece[J]. Vadose Zone Journal, 2006, 5(1): 273-282.

[5] PALOMA S, KUBITZA J, DOHMEN G P. Aquatic Risk Assessment of the New Rice Herbicide Proxymidifen[J]. Environmental Pollution, 2006, 142(1): 181-189.

[6] CONNOLLY R D, KENNEDY I R, SILBURN D M. Simulating Endosulfan Transport in Runoff From Cotton Fields in Australia With the GLEAMS Model[J]. Journal of Environmental Quality, 2001, 30(3): 702-713.

[7] MA Q L, RAHMAN A, JAMES T K, et al. Modeling the Fate of Acetochlor and Terbutylazine in the Field Using the Root Zone Water Quality Model[J]. Soil Science Society of America Journal, 2004, 68(5): 1491-1500.

[8] CARRIGER J F, RAND G M. Aquatic Risk Assessment of Pesticides in Surface Waters in and Adjacent to the Everglades and Biscayne National Parks: I. Hazard Assessment and Problem Formulation[J]. Ecotoxicology, 2008, 17(7): 660-679.

[9] RAMOS C, CARBONELL G, MA J. Ecological Risk Assessment of Pesticides in the Mediterranean Region: The Need for Crop-Specific Scenarios[J]. Science of the Total Environment, 2000, 247(2/3): 269-278.

[10] BOESTEN J, BUSINELLI M, DELMAS A. FOCUS Groundwater Scenarios in the EU Review of Active Substances[R]. Sanco/321/2000 rev. 2.

[11] LINDERS J, ADRIAANSE P, ALLEN R. FOCUS Surface Water Scenarios in the EU Evaluation Process Under 91/414/EEC[R]. SANCO/4802/2001 - rev. 2 final (May 2003).

[12] 全国土壤普查办公室. 中国土种志(第一卷)[M]. 北京: 农业出版社, 1993: 1-924.

[13] 中国土壤数据库[DB/OL]. [2009-06-18]. <http://www.soil.csdb.cn/page/showEntity.vpage?uri=en.csdb.soil.soiltype.locationName>.

[14] 中国气象科学数据共享服务网[DB/OL]. [2009-06-18].

<http://cdc.cma.gov.cn/>.

[15] 赵亮,周军英,程燕,等. 国内外农药生态风险评价暴露模拟外壳述评[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(1): 10-18.

[16] WILLIAMS M W, RITER A M, ZDINAK C E, et al. RICEWQ: Pesticide Runoff Model for Rice Crops, Users Manual and Program Documentation, Version 1.7.3[Z]. Waterborne Environmental, Inc., Leesburg, USA, 2008.

[17] KARPOUZAS D G, CAPRI E, EUPHEMIA P M. Application of the RICEWQ-VADOFT Model to Simulate Leaching of Propanil in Rice Paddies in Greece[J]. Agronomy Sustainable Development, 2005, 25(1): 35-44.

[18] KARPOUZAS D G, FERRERO A, CAPRI E. Application of the RICEWQ-VADOFT Model for Simulating the Environmental Fate of Pretilachlor in Rice Paddies[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2005, 24(4): 1007-1017.

[19] MIAO Z, CHEPLICK M J, WILLIAMS M W, et al. Simulating Pesticide Leaching and Runoff in Rice Paddies With RICEWQ-VADOFT Model[J]. Journal of Environmental Quality, 2003, 32(6): 2189-2199.

[20] USEPA. User Manual for EXPRESS, the "EXAMS-PRZM Exposure Simulation Shell"[R]. Athens, USA; US Environmental Protection Agency, 2007.

[21] USEPA. Guidelines for Ecological Risk Assessment[R]. Washington DC, USA; SEPA Risk Assessment Forum, 1998: 26846-26924.

[22] British Crop Protection Council. The E-Pesticide Manual[K/CD]. 2000-2001.

[23] USEPA. Pesticide Fate Database[DB/OL]. [2011-10-10]. <http://cfpub.epa.gov/pfate/home.cfm>.

[24] FOOTPRINT. Pesticide Properties Database[DB/OL]. [2011-10-10]. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>.

[25] USEPA. ECOTOX Database[DB/OL]. [2011-10-10]. http://cfpub.epa.gov/ecotox/advanced_query.htm.

[26] USEPA. Ecological Risk Assessment: Technical Overview[EB/OL]. [2011-10-10]. http://www.epa.gov/oppefed1/ecorisk_ders/.

[27] 黄娟, 邵超峰, 张余. 关于环境风险评价的若干问题探讨[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(3): 171-174.

[28] 刘桂友, 徐琳瑜, 李巍. 环境风险评价研究进展[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(2): 114-118.

[29] 黄磊, 李鹏程, 刘白薇. 长江三角洲地区地下水污染健康风险评估[J]. 安全与环境工程, 2008, 15(2): 26-29.

[30] 唐阵武, 程家丽, 张化永. 长江武汉段水体有机污染的健康风险评估[J]. 水科学报, 2009, 40(9): 1064-1069.

[31] 李政红, 毕二平, 张胜. 地下水污染健康风险评估方法[J]. 南水北调与水利科技, 2008, 6(6): 47-51.

[32] 倪彬, 王洪波, 李旭东. 湖泊饮水水源地水环境健康风险评估[J]. 环境科学研究, 2010, 23(1): 74-79.

作者简介: 程燕(1981—), 女, 安徽绩溪人, 助理研究员, 硕士, 主要从事农药环境毒理及农药生态风险评估研究。E-mail: njuchy@yahoo.com.cn