

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

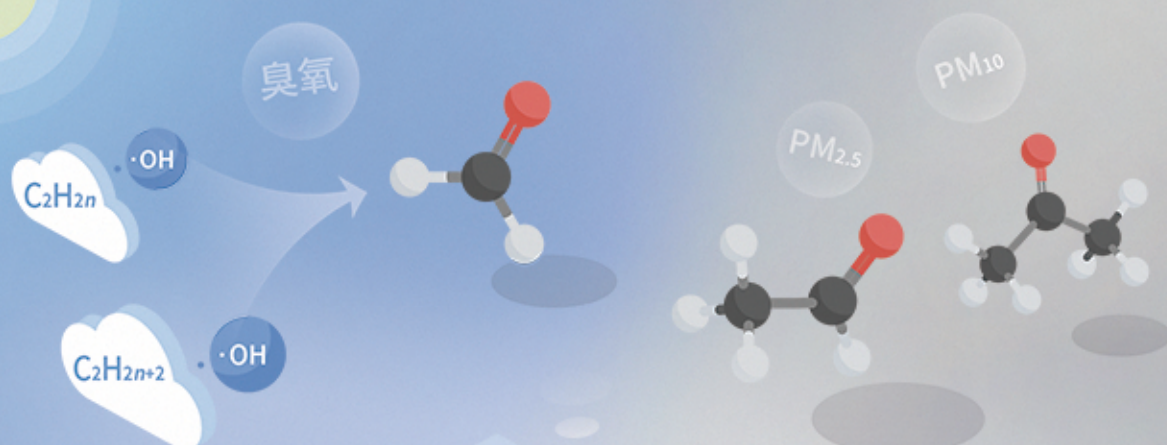
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

基于PMF和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析：以南京市观测为例
胡崑，王鸣，王红丽，景盛翱，陈文泰，卢兴东



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年1月

第42卷 第1期
Vol.42 No.1

目次

2019年国庆节前后北京气态氨和气溶胶铵盐浓度的同步观测	顾梦娜, 潘月鹏, 宋琳琳, 李萍, 田世丽, 武岳洋, 杨婷婷, 李浩洋, 石生伟, 吐莉尼沙, 吕雪梅, 孙倩, 方运霆 (1)
基于无人机探空和数值模拟天津一次重污染过程分析	杨旭, 蔡子颖, 韩素芹, 史静, 唐颖潇, 姜明, 邱晓滨 (9)
中原城市群典型城市秋冬季大气 PM _{2.5} 污染特征及溯源	苗青青, 姜楠, 张瑞芹, 赵孝因, 齐静文 (19)
沈阳市冬季大气 PM _{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源解析	王国祯, 任万辉, 于兴娜, 侯思宇, 张毓秀 (30)
保定地区 PM _{2.5} 中重金属元素的污染特征及健康风险评价	雷文凯, 李杏茹, 张兰, 徐静, 赵文吉, 刘子锐 (38)
基于 PMF 和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析: 以南京市观测为例	胡崑, 王鸣, 王红丽, 景盛翔, 陈文泰, 卢兴东 (45)
2019年天津市挥发性有机物污染特征及来源	高璟贇, 肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 唐邈, 杨宁, 李源, 毕温凯, 陈魁 (55)
柳州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析	刘齐, 卢星林, 曾鹏, 于爽 (65)
天津市郊夏季的臭氧变化特征及其前体物 VOCs 的来源解析	罗瑞雪, 刘保双, 梁丹妮, 毕晓辉, 张裕芬, 冯银厂 (75)
2017年春夏期间南京地区臭氧污染输送影响及潜在源区	谢放尖, 陆晓波, 杨峰, 李文青, 李洁, 谢轶嵩, 王艳, 刘益和, 王庆九, 胡建林 (88)
2006~2019年珠三角地区臭氧污染趋势	赵伟, 高博, 卢清, 钟志强, 梁小明, 刘明, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳 (97)
大型石化企业邻近区域大气沉降中多环芳烃赋存特征及源解析	李大雁, 齐晓宝, 吴健, 黄沈发, 王敏, 沙晨燕, 沈城 (106)
叶片大气颗粒物滞纳能力评估方法的定量对比	岳晨, 李广德, 席本野, 曹治国 (114)
东江流域敌敌畏的排放量估算及归趋模拟	张冰, 张芊芊, 应光国 (127)
松花江哈尔滨段及阿什河抗生素的分布规律与生态风险评估	杨尚乐, 王旭明, 王伟华, 胡雪莹, 高立伟, 孙兴滨 (136)
东北小兴凯湖沉积物 POPs 污染特征及生态风险评估	李慧, 李捷, 宋鹏, 程云轩, 焦立新, 杨亚铮 (147)
河南省地表水源中 PPCPs 分布及生态风险评估	周颖, 吴东海, 陆光华, 姚晶晶, 魏磊, 韩枫 (159)
无锡-常州地下水中内分泌干扰物的赋存特征和健康风险评估	王淑婷, 饶竹, 郭峰, 刘成海, 战楠, 王娅南, 彭洁, 杨鸿波 (166)
清江流域地表水重金属季节性分布特征及健康风险评估	刘昭, 周宏, 曹文佳, 刘伟, 兰圣涛 (175)
会仙岩溶湿地丰平枯时期地下水金属元素污染与健康风险	李军, 赵一, 邹胜章, 蓝美宁, 樊连杰, 谢浩, 秦月, 朱丹尼 (184)
三峡库区城镇化影响下河流 DOM 光谱特征季节变化	陈昭宇, 李思悦 (195)
不同植物覆盖下黄河三角洲湿地土壤中微塑料的分布	岳俊杰, 赵爽, 程昊东, 段鑫越, 石洪华, 汪磊, 端正花 (204)
基于宏基因组学探讨东平湖水库的菌群结构、耐药基因谱及其公共健康风险	张红娜, 崔娜, 申红妙 (211)
分层型水库藻类季相演替的细菌种群驱动机制	闫苗苗, 张海涵, 黄廷林, 宗容容, 刘凯文, 苗雨甜, 杨尚业, 黄鑫, 王娜 (221)
丹江口库区浮游真菌组成与功能及其影响因素	郑保海, 王晓宇, 李英军, 陈彦, 李百炼, 李玉英, 陈兆进 (234)
太湖出流河道藻颗粒变化及其水质效应	郭宇龙, 许海, 陈旭清, 郑建中, 詹旭, 朱广伟, 朱梦圆 (242)
石盘丘小流域不同土地利用方式下土壤氮磷流失形态及通量	邓华, 高明, 龙翼, 黎嘉成, 王莹燕, 王子芳 (251)
前期干旱天数对生物滞留系统除氮性能的影响	陈焱, 李欣芮, 郑爽, 刘臻, 余雪花, 程启洪 (263)
浒苔生物炭对雨水径流中氨氮的吸附特性及吸附机制	陈友媛, 李培强, 李闲驰, 孙萍, 赵新月, 李洁, 李晋, 辛至然 (274)
填料对潮汐流人工湿地中 CANON 作用强化的影响	刘冰, 郑煜铭, 秦会安, 古励 (283)
FeMnNi-LDHs 对水中 As(Ⅲ) 的吸附性能与机制	廖玉梅, 余杰, 魏世强, 蒋珍茂 (293)
硝酸钙添加和铅改性膨润土覆盖联用控制底泥中磷释放的效果及机制	张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 俞阳, 张志斌 (305)
某市污水厂抗生素和抗生素抗性基因的分布特征	颜亚玮, 於驰晟, 李菲菲, 姚鹏城, 刘宏远 (315)
不同污泥在微波预处理-厌氧消化过程中抗性基因分布及菌群结构演替	李慧莉, 武彩云, 唐安平, 佟娟, 魏源送 (323)
天然富硒土地划定的富硒阈值	王惠艳, 曾道明, 郭志娟, 成晓梦, 彭敏, 孙跃 (333)
融合自然-人为因子改进回归克里格对土壤镉空间分布预测	高中原, 肖荣波, 王鹏, 邓一荣, 戴伟杰, 刘楚藩 (343)
南方典型水稻土镉(Cd)累积规律模拟	戴雅婷, 傅开道, 杨阳, 王美娥, 陈卫平 (353)
闽西南土壤-水稻系统重金属生物可给性及健康风险	林承奇, 蔡宇豪, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 黄华斌 (359)
干湿交替灌溉制度下纳米修复材料对杂交水稻籽粒 Cd 累积及产量的影响	杨茹, 陈馨睿, 张颖, 崔俊义, 武立权, 马友华, 廖江, 何海兵 (368)
三元复合调理剂对土壤镉赋存形态和糙米镉累积的调控效应	蒋毅, 刘雅, 辜娇峰, 杨世童, 曾雄, 王轩宁, 周航, 廖柏寒 (378)
风化煤组配改良剂结合水分管理对水稻根际土壤与稻米甲基汞含量的影响	郑顺安, 吴泽赢, 杜兆林, 倪润祥, 姚启星 (386)
不同施肥措施对水稻土壤微生物拮抗性的影响	郑开凯, 马志远, 孙波, 梁玉婷 (394)
氮添加影响下新疆天山雪岭云杉林土壤酶活性及其与环境因子的相关性	张涵, 贡璐, 刘旭, 邵康, 李昕竹, 李蕊希 (403)
黄土丘陵区撂荒农田土壤酶活性及酶化学计量变化特征	钟泽坤, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (411)
生物炭对土壤酶活性和细菌群落的影响及其作用机制	冯慧琳, 徐辰生, 何欢辉, 曾强, 陈楠, 李小龙, 任天宝, 姬小明, 刘国顺 (422)
植被恢复对刺萼龙葵根际土壤细菌群落结构与功能的影响	张瑞海, 宋振, 付卫东, 郭玲玲, 高金会, 王然, 王忠辉, 张国良 (433)
黄壤稻田土壤微生物量碳氮及水稻品质对生物炭配施氮肥的响应	史登林, 王小利, 刘安凯, 侯再芬, 梁国太 (443)
等碳量添加秸秆和生物炭对土壤呼吸及微生物量碳氮的影响	何甜甜, 王静, 符云鹏, 符新妍, 刘天, 李亚坤, 李建华 (450)
秸秆与氮肥配比对农田土壤内外源碳释放的影响	孙昭安, 张轩, 胡正江, 王开永, 陈清, 孟凡乔 (459)
生物炭与化肥混合对氨挥发和磷固定的影响	杨文娜, 邓正昕, 李娇, 郑杰炳, 王子芳, 高明 (467)
氮肥减投条件下膜材料使用对稻田氨挥发排放的影响	俞映惊, 王梦凡, 杨根, 何世颖, 段婧婧, 杨林章, 薛利红 (477)
微塑料对斑马鱼胚胎孵化影响及其在幼鱼肠道中的积累	赵佳, 饶本强, 郭秀梅, 高进勇 (485)
无人机热红外支持下的城市微尺度热环境模拟	阳少奇, 冯莉, 田慧慧, 刘艳霞 (492)
基于人居尺度的中国城市热岛强度时空变化及其驱动因子解析	孙艳伟, 王润, 郭青海, 高超 (501)

东江流域敌敌畏的排放量估算及归趋模拟

张冰^{1,2,3,4}, 张芊芊^{2,3*}, 应光国^{2,3}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 华南师范大学环境研究院, 广东省化学品污染与环境安全重点实验室, 环境理论化学教育部重点实验室, 广州 510006; 3. 华南师范大学环境学院, 广州 510006; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 农药的持续使用,使流域环境污染十分普遍,对其污染水平进行评估很有必要. 相比传统的监测手段,与 GIS 结合的模型作为评估手段具有显著的优势,但是由于农药应用情景及相关排放量的数据不易获得,对流域农药的模拟评估造成了阻碍. 本研究建立了一种农药排放量估算的方法,基于流域内作物种植情况及农药施用标准,通过使用情境分析和数学推演,可获得不同子流域单元的输入量;并以此为源输入数据,使用半分布式流域水文模型——SWAT (soil and water assessment tool) 模型,以敌敌畏在东江流域为例进行模拟. 模型的验证结果显示,模拟浓度与监测结果的差异值绝大多数在一个数量级以内,表明基于源输入估算的 SWAT 模型可有效评估流域农药的环境归趋. 模拟结果表明,流域敌敌畏每年的排放量占到使用量的 3.72%,河道内的降解等反应损失达 2.35%. 东江流域多数河段敌敌畏的质量浓度超过 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,其污染需引起关注.

关键词: 敌敌畏; 排放量; SWAT 模型; 归趋; 模拟; 东江流域

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)01-0127-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202005160

Emission Estimation and Fate Simulation of Dichlorvos in the Dongjiang River Watershed

ZHANG Bing^{1,2,3,4}, ZHANG Qian-qian^{2,3*}, YING Guang-guo^{2,3}

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Environmental Research Institute, Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Pollution and Environmental Safety, Ministry of Education Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 3. School of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The application of pesticides and their constant inputs have resulted in the universal contamination of the environments within watersheds, and it is essential to assess the level of contamination. Compared with traditional monitoring methods, models coupled with GIS show more obvious advantages. However, the difficult access to application scenarios and emission data of pesticides hinder the modeling and assessment of the pesticides used in watersheds. We established an emission estimation method of pesticides, which was based on the planting scenarios and pesticide application standards of different crops in administered regions and by situational analysis and mathematical deduction, the usage of each sub-basin was able to be derived. Then, by using the aforementioned results as source input data, a semi-distributed watershed hydrological, SWAT (soil and water assessment tool) model, was used to simulate the fate of dichlorvos in the Dongjiang River watershed as an example. The verification results show that the comparisons of magnitude between the simulation and the observations were almost within 1, indicating that the SWAT model, which is based on a source input estimation, was able to assess the environmental fate of pesticides in watershed effectively. Also, the modeling results indicated that the annual emission load of the dichlorvos in the watershed accounted for 3.72% of the usage. Moreover, the losses due to degradation and other reactions within the channels reach 2.35%. Most reaches of the Dongjiang River watershed have mass concentrations over $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, demonstrating that certain safety concerns exist.

Key words: dichlorvos; emission; SWAT model; fate; modeling; Dongjiang River watershed

有机磷农药是目前应用最为广泛的农药类型,种类达三百余种. 其中,敌敌畏由于广谱和速效,对害虫具有触杀、胃毒和熏蒸作用,在粮食和果蔬害虫防治中被广泛使用^[1]. 根据束放等^[2]的调研,2005年我国的敌敌畏产量高达27 000 t,在有机磷农药中排行第二. 虽然近年来,敌敌畏逐步被毒性更低的双酰胺类和新烟碱类农药取代,需求量有所下降,但其作为传统农药的重要地位依然难以撼动. 在 2017 ~ 2018 年的使用量中,敌敌畏持续排名前五,每年需求量可达 1 万 t 以上^[3]. 庞大数量的敌敌畏经过喷

施后,少量进入目标生物体内^[1],其余部分进入空气和土壤,并随降水迁移至径流,或经土壤下渗进入地下水,造成大范围的面源污染. 较高的溶解度和较长的降解周期促进了敌敌畏在水体中的迁移和累

收稿日期: 2020-05-15; 修订日期: 2020-07-17

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41603105, U1701242); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2014ZX07206-005)

作者简介: 张冰 (1994 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境污染物的归趋与模拟, E-mail: zhangbing166@ mails.ucas.ac.cn

* 通信作者, E-mail: qianqian.zhang@ m. scnu. edu. cn

积,最终进入水生生物体内并通过食物链对人体健康产生威胁^[4,5]。然而,由于缺乏相应的手段和方法,大量敌敌畏使用后进入环境的水平尚无法评估,从而阻碍了敌敌畏源排放管理和污染评价。

目前,我国流域敌敌畏污染十分普遍,尤其是农业发达且人口密集的珠三角地区,大量农药的使用产生了不同程度的生态风险。为了研究流域内的污染状况和面临的风险,不同团队开展了监测工作。郭强等^[6]的研究表明,甲拌磷、敌敌畏和乙拌磷作为主要检测污染物,丰水期含量可高达 $9.48 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;周慈等^[7]对珠江河口的监测表明,河网内检测到的污染物种类涉及毒死蜱、敌敌畏、乐果和马拉硫磷等多种常见有机磷农药,其中丰水期的平均浓度远高于枯水期。监测数据对污染防控起到了指导作用,但由于监测手段需要大量人力物力,并集中在河口等高浓度或采集难度低的地点开展,监测工作受到了一定程度的时空限制,无法全面反映污染现状。利用面源模型能够较好地弥补这一缺陷,在农药等面源污染物的环境归趋方面的研究优势明显。SWAT(soil and water assessment tool)模型是应用最广泛的农业面源污染模型之一,具有农业管理操作数据库完善与研究对象多样及拟合效果好等优势,被诸多学者用于农业面源污染方面的研究^[8,9]。然而,受限于农药施用量和施用情境等数据的缺乏,源输入水平不能有效表征,SWAT模型在面源污染的研究大多局限在可获取源排放量水平的氮磷等常规污染物方面,对于农药的污染研究十分缺乏^[10~12]。

东江流域拥有丰富的水资源,是广州、香港和深圳等地的饮用水源地,并承担着调洪、发电和航运的重要任务。近年来,由于农业的发展和人口的激增,大量农药被输入到环境中,导致流域内环境日渐恶化,不仅给流域内的生物带来风险,还对供水地区造成安全隐患^[13]。因此,本文选取东江流域为研究区域,以广泛使用的有机磷农药敌敌畏为目标物质,在通过市场调查获取的流域使用总量的基础上,建立了基于流域内不同区域种植作物类型与数量的排放量估算方法,为 SWAT 模型的农业管理情景提供了更为详细的喷施数据,并根据模拟结果对流域内敌敌畏的源汇和分布情况及污染程度进行评价,以期东江流域的农业面源污染控制提供重要参考依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

东江属于珠江水系干流之一,发源于江西省寻乌县桎髻钵山,流经河源、惠州和深圳等行政区,最

终注入南海。全长 562 km,流域总面积达 35 636 km^2 。流域具有东北高西南低的地势特点,属于典型的亚热带季风气候,具有明显的干湿季。年平均气温是 20.4°C ,年均降水为 1 800 mm,主要集中在 4~9 月,期间降水量约占全年的 80%^[14]。流域主要的土地利用类型为耕地、园地、林地和城镇,耕地则以旱地和水田为主。种植作物为水稻、甘薯和花生等,水果以荔枝、龙眼及香蕉为主^[15]。多种经济作物与果蔬的广泛种植,也因此产生了庞大数目的农药需求。

1.2 排放量估算方法

农药的排放量估算方法,是以研究区域的种植情境、农药的使用现状和施用标准为依据,通过不同的施用情境,将区域公布的农药总使用量分配到不同的作物、地区和小流域,并结合 SWAT 模型进行排放过程描述,从而实现排放量估算模拟。考虑到现实情况的复杂性,排放量估算过程中遵循一些基本假设:①不同作物各自种植的间距是固定的;②流域内不同作物农药的使用量遵循国家标准或地方规范或市场登记的推荐用量;③研究期间同一地区的种植作物种类并未发生变化。在此基础上,提出的排放量估算方法步骤如下。

1.2.1 作物的敌敌畏农药标准推荐用量及其分布面积的获取

鉴于同种作物的农药施用量通常处于稳定范围,本研究查阅年鉴了解流域内县区 a、b、c... 的种植的作物类型 A、B、C... 及其各自种植面积 $^{\text{A}}_{\text{a}}\text{area}$ 、 $^{\text{B}}_{\text{a}}\text{area}$ 、 $^{\text{C}}_{\text{a}}\text{area}$... (县区 a 内的种植作物)和 $^{\text{A}}_{\text{b}}\text{area}$ 、 $^{\text{B}}_{\text{b}}\text{area}$ 、 $^{\text{C}}_{\text{b}}\text{area}$... (县区 b 内的种植作物)等,参考标准文件获得作物用量 dosage_{A} 、 dosage_{B} 和 dosage_{C} 等。

1.2.2 分配额度系数 R 的计算

以行政区为单位,所有区域内各种种植作物的标准用量与相应种植面积乘积的总和,称为标准总用量。调研获取的实际使用量与标准总量的相对关系,以分配额度系数 R 表示。计算方程如下所示:

$$\begin{aligned} \text{Sum} &= {}^{\text{A}}_{\text{a}}f + {}^{\text{B}}_{\text{a}}f + {}^{\text{C}}_{\text{a}}f + \cdots \\ &= {}^{\text{A}}_{\text{a}}f + {}^{\text{A}}_{\text{b}}f + {}^{\text{A}}_{\text{c}}f + \cdots + {}^{\text{B}}_{\text{a}}f + {}^{\text{B}}_{\text{b}}f + {}^{\text{B}}_{\text{c}}f + \cdots + \\ &\quad {}^{\text{C}}_{\text{a}}f + {}^{\text{C}}_{\text{b}}f + {}^{\text{C}}_{\text{c}}f + \cdots \\ &= ({}^{\text{A}}_{\text{a}}\text{area} \times \text{dosage}_{\text{A}} + {}^{\text{A}}_{\text{b}}\text{area} \times \text{dosage}_{\text{A}} + \\ &\quad {}^{\text{A}}_{\text{c}}\text{area} \times \text{dosage}_{\text{A}} + \cdots + \\ &\quad {}^{\text{B}}_{\text{a}}\text{area} \times \text{dosage}_{\text{B}} + {}^{\text{B}}_{\text{b}}\text{area} \times \text{dosage}_{\text{B}} + \\ &\quad {}^{\text{B}}_{\text{c}}\text{area} \times \text{dosage}_{\text{B}} + \cdots + \\ &\quad {}^{\text{C}}_{\text{a}}\text{area} \times \text{dosage}_{\text{C}} + {}^{\text{C}}_{\text{b}}\text{area} \times \text{dosage}_{\text{C}} + \\ &\quad {}^{\text{C}}_{\text{c}}\text{area} \times \text{dosage}_{\text{C}} + \cdots) \times R \end{aligned}$$

$$R = \text{Sum} / (\overset{A}{a} \text{area} \times \text{dosage A} + \overset{A}{b} \text{area} \times \text{dosage A} + \overset{A}{c} \text{area} \times \text{dosage A} + \cdots + \overset{B}{a} \text{area} \times \text{dosage B} + \overset{B}{b} \text{area} \times \text{dosage B} + \overset{B}{c} \text{area} \times \text{dosage B} + \cdots + \overset{C}{a} \text{area} \times \text{dosage C} + \overset{C}{b} \text{area} \times \text{dosage C} + \overset{C}{c} \text{area} \times \text{dosage C} + \cdots)$$

1.2.3 作物用量与地区用量

采用同种作物在不同行政区划的对应项之和与 R 相乘可获得该作物的分配量:

$$\begin{aligned} {}^A f &= {}^A_a f + {}^A_b f + {}^A_c f + \cdots \\ &= (\overset{A}{a} \text{area} \times \text{dosage A} + \overset{A}{b} \text{area} \times \text{dosage A} + \overset{A}{c} \text{area} \times \text{dosage A} + \cdots) \times R \end{aligned}$$

采用同一行政区划的所有作物的对应项之和与 R 相乘可获得该行政区划的分配量:

$$\begin{aligned} {}_a f &= {}^A_a f + {}^B_a f + {}^C_a f + \cdots \\ &= (\overset{A}{a} \text{area} \times \text{dosage A} + \overset{B}{a} \text{area} \times \text{dosage B} + \overset{C}{a} \text{area} \times \text{dosage C} + \cdots) \times R \end{aligned}$$

1.2.4 地区与子流域空间关系划分

使用 ArcGIS 将含种植地类型属性(包括旱地、水田和园地)的子流域图层与行政区划图层进行叠加运算,获得东江流域 25 个行政区各自内部包含的子流域及其相应的种植地类型.

1.2.5 子流域用量评估

将每个行政区的总量根据面积比分配到内部不同子流域的各类种植地块上,完成地区与子流域空间用量转换,数学描述如下:

总量分配:

$$\begin{aligned} {}^A_a f + {}^B_a f + {}^C_a f + \cdots &= {}^A_a f(x) + {}^A_a f(y) + {}^A_a f(z) + {}^B_a f(x) + {}^B_a f(y) + {}^B_a f(z) + {}^C_a f(x) + {}^C_a f(y) + {}^C_a f(z) + \cdots \\ &= {}^A_a f(x_1) + {}^A_a f(x_2) + {}^A_a f(x_3) + \cdots + {}^A_a f(y_1) + {}^A_a f(y_2) + {}^A_a f(y_3) + \cdots + {}^A_a f(z_1) + {}^A_a f(z_2) + {}^A_a f(z_3) + \cdots \\ f(n) &= f(x_n) + f(y_n) + f(z_n) \\ &= {}_a f(x_n) + {}_b f(x_n) + \cdots + {}_a f(y_n) + {}_b f(y_n) + \cdots + {}_a f(z_n) + {}_b f(z_n) + \cdots \end{aligned}$$

完整分配过程:

$$\begin{aligned} \text{Sum} &= {}^A f + {}^B f + {}^C f + \cdots \\ &= {}^A_a f + {}^A_b f + {}^A_c f + \cdots + {}^B_a f + {}^B_b f + {}^B_c f + \cdots + {}^C_a f + {}^C_b f + {}^C_c f + \cdots \\ &= {}^A_a f(x) + {}^A_a f(y) + {}^A_a f(z) + {}^A_b f(x) + {}^A_b f(y) + {}^A_b f(z) + {}^A_c f(x) + {}^A_c f(y) + {}^A_c f(z) + \cdots + {}^B_a f(x) + {}^B_a f(y) + {}^B_a f(z) + {}^B_b f(x) + {}^B_b f(y) + {}^B_b f(z) + \cdots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ {}^B_b f(z) + {}^B_c f(x) + {}^B_c f(y) + {}^B_c f(z) + \cdots + {}^C_a f(x) + {}^C_a f(y) + {}^C_a f(z) + {}^C_b f(x) + {}^C_b f(y) + {}^C_b f(z) + {}^C_c f(x) + {}^C_c f(y) + {}^C_c f(z) + \cdots \\ &= {}^A_a f(x_1) + {}^A_a f(x_2) + \cdots + {}^A_a f(y_1) + {}^A_a f(y_2) + \cdots + {}^A_a f(z_1) + {}^A_a f(z_2) + \cdots + {}^A_b f(x_1) + {}^A_b f(x_2) + \cdots + {}^A_b f(y_1) + {}^A_b f(y_2) + \cdots + {}^A_b f(z_1) + {}^A_b f(z_2) + \cdots + {}^A_c f(x_1) + {}^A_c f(x_2) + \cdots + {}^A_c f(y_1) + {}^A_c f(y_2) + \cdots + {}^A_c f(z_1) + {}^A_c f(z_2) + \cdots \\ &= \sum_{\text{III}} f(x_1) + \sum_{\text{III}} f(y_1) + \sum_{\text{III}} f(z_1) \end{aligned}$$

数据整理:

$$\begin{aligned} f(n) &= f(x_n) + f(y_n) + f(z_n) \\ &= {}_a f(x_n) + {}_b f(x_n) + \cdots + {}_a f(y_n) + {}_b f(y_n) + \cdots + {}_a f(z_n) + {}_b f(z_n) + \cdots \end{aligned}$$

式中, dosage 表示作物的标准单位用量 ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$); I 表示流域编号 ($1, 2, 3 \cdots n$); II 表示作物类型(包括水果和蔬菜, $A, B, C \cdots$); III 表示流域内的行政区 ($a, b, c \cdots$); x 、 y 和 z 分别代表旱地、水田和园地.

农药被喷施到叶面或地表后,通常会伴随着降解、吸附于土壤、向大气蒸发以及向地下水渗透等过程,并随降水冲刷或地下水迁移进入河道^[16]. 本方法通过流域调查,获得不同种植地类型的作物管理日程,并根据该日程中的喷药时间和次数,将子流域的使用量进行分配,计算获得的单次施用数据填入 SWAT 模型后运行,即可对整个东江流域及不同子流域的排放量进行预测.

1.3 SWAT 模型构建及验证

1.3.1 模型描述

SWAT 模型是 1994 年由美国农业部开发的半分布式半水文模型,主要用于预测气候变化和管理措施对流域水、泥沙和污染物的影响^[17],其核心是根据土壤类型、土地利用类型和坡度将流域划分为多个水文响应单元(HRU),以此为基础进行降雨后的汇流演算. SWAT 模型对农药的模拟包括 3 个过程:陆地上的运移过程(叶面冲洗、叶面和土壤中的降解);从陆地到河网的运移过程(相分配、随地表径流迁移、下渗)及河网内的运移过程(相分配、降解、挥发、扩散等),其对应的演算基础分别为:GLEAMS 模型^[18]、EPIC 模型^[19]和 Chapra^[20]的物料守恒方程与模拟水质的 QUAL2E 模型^[21]. 本研究中采用的是 SWAT 2012 版本,基于 ArcGIS 10.2 的平台进行建模与运算. 以上文获取的基础 HRU 中目标农药施用量和施用情境为输入参数,运行 SWAT 模型,并将模拟浓度与监测值进行比较,实现模型验

证,并对与 SWAT 模型模拟结合的排放量估算方法进行评价.

1.3.2 模型参数来源及其数据库构建

模型所需数据主要包括数字高程模型 (DEM)、土地利用类型、土壤类型、气象数据和农药归趋模拟相关数据集. 各数据用途及来源如表 1 所示,其中

DEM、土地利用类型和土壤类型用于构建水文模型. 农药归趋模拟数据集包含农业管理数据和农药的物理化学性质,用以描述农药的施用模式;农药的物理化学性质主要包含吸附和降解等参数,如表 2 所示. 本文还收集的东江流域 4 个水文站的流量和悬移质数据,用于模型参数的率定和验证.

表 1 SWAT 模型参数具体描述及其来源、用途

Table 1 Detailed descriptions, sources, and purposes of the different parameters in SWAT model				
数据类型	数据名称	数据描述	获取途径	数据用途
空间数据	DEM 数据	90 m × 90 m	地理空间数据云	建立空间数据库
	土壤类型图	1:1 000 000	世界粮农卫生组织的 HWSD 数据库	
	土地利用类型图	1 km × 1 km	中国科学院资源环境数据中心	
属性数据	气象数据	2004 ~ 2013 年	中国科学院资源环境数据中心	建立属性数据库
	农业管理操作		流域农民问卷调查	
	农药的物理化学性质		美国 PPDB 农药数据库	
监测数据	日流量和悬移质数据	2006 ~ 2013 年	珠江水文年鉴	水文模拟的率定和验证

表 2 敌敌畏的物理化学性质参数

Table 2 Physico-chemical properties of the dichlorvos			
定义	参数名	单位	值
通过土壤有机碳含量标准化的土壤吸附系数	SKOC	$(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$	50
农药在叶片上的半衰期	HLIFE_F	d	1.4
农药在土壤中的半衰期	HLIFE_S	d	2
水中农药的溶解度	WSOL	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	18 000
农药在水中的降解速率	CHPST_REA	d^{-1}	0.15
农药在沉积物中的降解速率	SEDPST_REA	d^{-1}	3.15

1.3.3 模型空间离散化

本研究中,根据流域总面积将最小集水面积阈值设置为20 000 hm²,共划分了 90 个子流域. 根据设置的土地利用类型、土壤类型和坡度进行 HRU 的划分,三者对应的阈值分别设置为 10%、20% 和 20%. 依据敌敌畏的使用对象,本研究中水田、旱地和园地是主要土地利用类型,因此划分 HRU 时将其设置为集水面积不受阈值限制的类型. 最终将流域划分为1 220个 HRU.

1.3.4 模型敏感性分析与率定、验证

本研究中选取 SWAT-CUP 软件作为敏感性参数分析和模型参数优化的手段,根据其内置的 SUFI-2^[22] 算法对流量和悬移质进行前期的率定和验证,以保证敌敌畏模拟的准确性. 在 SWAT-CUP 进行敏感性分析的基础上,结合研究区的实际情况和已有研究的参数选取情况^[8,23],选择了径流曲线数 (CN2)、水土保持因子 (USLE_P) 和土壤侵蚀因子 (USLE_K) 等较为敏感的参数进行率定与调整. 根据收集的 2004 ~ 2013 年的河源站、岭下站、博罗站和龙川站的水文站数据,对建立的 SWAT 初始模型进行上中下游的局部参数和其他全局参数的率定. 其中,前两年为预热期,以月步长和迭代次数 500 次的方式进行拟合. 模型的表现评估主要依据决定系

数 R^2 和纳什系数 E_{ns} , R^2 用于比较模拟值与监测值的整体拟合水平, E_{ns} 用于评价模拟和观测结果的趋势变化差异. R^2 不低于 0.5^[24], E_{ns} 不低于 0.36^[25] 则视为结果相对较好. 本模型对于流量和悬移质的相对误差分别被设置为 10% 和 15%. 最终, E_{ns} 和 R^2 都达到了 0.5 以上的参数集,确定为模型最优参数集.

1.4 监测水样采集与分析

监测水样用于模型验证,采样时间是 2008 年 12 月和 2009 年的 7 月,具体位置见图 1. 水中敌敌畏的浓度主要由颗粒相吸附量和水中溶解量两部分组成. 采集水样经玻璃纤维素滤膜过滤后对二者分别进行提取. 水相:向水样加入 250 μL 的 4 种回收率指示物 (2 mg·L⁻¹ 的 4,4'-二溴联苯、2,4,5,6-四氯间二甲苯、磷酸三丁酯和 2-硝基-1,3-二甲苯) 的混合溶液. 水样以一定速度通过活化后的固相萃取小柱后,抽干并用 5 mL 二氯甲烷洗脱两次. 洗脱液缓慢氮吹至近干,残渣用 0.95 mL 甲醇溶解并加入 50 μL 10 mg·L⁻¹ 的内标物 (2,4-二氯苯乙酸和五氯硝基苯) 混合溶液. 过 0.45 μm 滤膜转入 2 mL 进样小瓶中,并于 -18℃ 保存待测. 颗粒相:滤膜冷冻干燥后,称重,加入一定量的回收率指示物后,用 20 mL 乙腈进行超声波辅助提取 15 min,重复两次并合

并提取液. 提取液氮吹至近干, 残渣用 0.95 mL 甲醇溶解并加入 50 μL 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的内标物(2,4-二氯苯乙酸和五氯硝基苯)混合溶液. 过 0.45 μm 滤膜转入 2 mL 进样小瓶中, 并于 -18°C 保存, 备用. 测定时将甲醇吹干并用 1 mL 二氯甲烷定容后进行 GC-MS 检测. 上述方法的敌敌畏的检测限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantization, LOQ)分别为: 水相 (LOD: 8.66 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; LOQ: 28.90 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 颗粒相 (LOD: 3.00 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; LOQ: 9.90 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 具体检测方法参考文献[26].

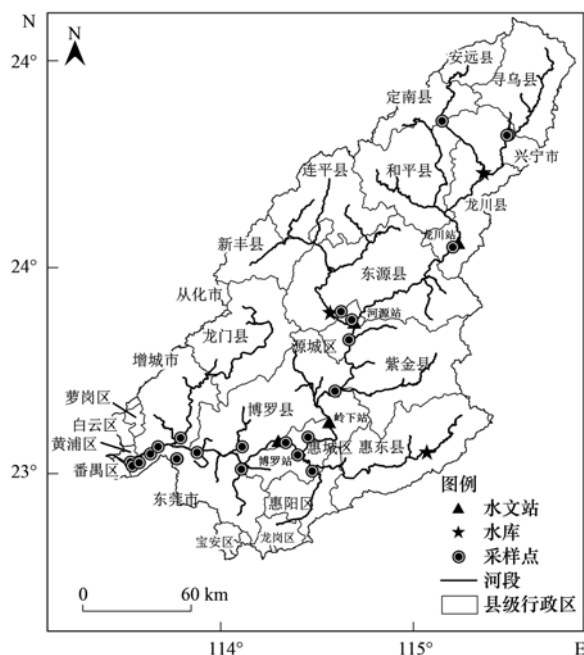


图1 东江流域内行政区、水库、水文站和采样点的分布示意

Fig. 1 Locations of the administrative regions, reservoirs, hydrological stations, and sampling sites in the Dongjiang River watershed

2 结果与讨论

2.1 敌敌畏的使用量与排放量

2.1.1 使用量水平

东江流域 2012 年敌敌畏使用量为 212 690 kg, 不同作物敌敌畏使用量如表 3 所示. 结果显示, 使用敌敌畏最多的是水稻、蔬菜以及柑桔橙和荔枝等水果, 占到总使用量的 37.71%、24.44% 和 12.86%, 用量最少的是小麦、麻类和梨子等, 低于前者 1~2 个数量级. 这些差异的产生主要是由于小麦和梨子等不属于南方的典型种植类型, 种植范围较小, 相较而言, 水稻和柑桔橙等不仅具有更适宜的种植条件, 又具有巨大的市场需求, 种植广泛而具有较高的农药使用水平. 因此, 作为南方水果和粮食的重要产地, 东江流域农药使用量巨大. 东江各子流域敌敌畏使用量如图 2 所示(其中数字为该子流域编号), 呈现显著的空间性差异. 各子流域的使用量集中在

1 000 ~ 5 000 $\text{kg}\cdot\text{a}^{-1}$, 其中使用量较多的分布于增城市(编号: 64, 12 496 kg)和惠东县(编号: 87, 11 042 kg), 使用量较少的地区分布在源城区(编号: 32、38 和 39)和东莞市(编号: 83 和 88), 二者使用量差异可达数百倍. 这些差异的形成主要与城市的产业与定位相关. 增城市作为“荔枝之乡”, 每年都为周边的广州以及深圳等城市提供大量荔枝和龙眼等水果, 而惠东县农业与种植业比较发达. 源城区和东莞市的产业结构以工业和服务业为主, 因此农业相关的需求较少. 此外, 东江流域的三大水库所在地(编号: 12、38 和 77)及其周边的农药使用量也处于较低水平, 这与其作为重要水源地的地位而受到关注与保护的情形相一致.

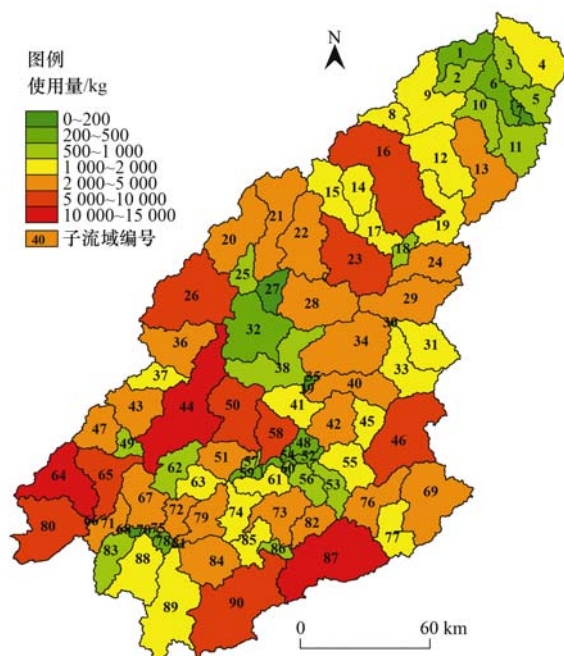


图2 东江各子流域敌敌畏的年使用量

Fig. 2 Usages of the dichlorvos in sub-basins of the Dongjiang River watershed within a year

2.1.2 排放量水平

农药喷洒后, 经植物吸收、叶表降解、土壤淋滤和降雨冲刷等作用后排入河流网络, 东江流域敌敌畏排放总量为 7 915.61 kg, 占其原使用量的 3.72%, 其中上游、中游和下游河段的贡献分别占 33.71%、3.41% 和 62.88%. 整体排放水平与其他有机磷农药如毒死蜱和双硫磷等相比偏高^[27,28]. 东江各个子流域年排放量的分布如图 3 所示, 表现出与使用量不同的空间分布模式. 其中, 排放量最大的子流域位于上游的和平县(编号: 16), 而最小的则主要分布于中游区域. 可以看出, 使用量较大而环境排放量偏小的中游地区, 敌敌畏的流失率最小. 此外, 各子流域间农药流失率存在较大差异, 其中最高的可达 15.41% (编号: 38), 最低的仅为 0.02% (编号: 55),

表 3 东江流域不同种植类型的敌敌畏标准用量和年使用量

Table 3 Standard dosage and distributive annual usage of the dichlorvos of different cultivated types in the Dongjiang River watershed

作物类型	标准用量/kg·hm ⁻²	年使用量/kg
水稻	0.68	80 213.09
小麦	0.60	2.30
旱粮	0.60	7 963.78
薯类	0.26	2 659.54
花生	0.90	19 508.09
大豆	0.72	4 543.16
甘蔗	0.80	1 244.06
麻类	0.90	0.07
花卉	0.48	599.96
蔬菜	0.60	51 979.19
果用瓜	0.15	84.37
茶叶	0.60	1 682.98
柑桔橙	0.96	15 069.80
香(大)蕉	0.80	3 036.75
菠萝	0.72	102.24
荔枝	0.72	12 288.36
龙眼	0.80	4 310.58
梨	0.80	4.12
柿子	0.80	1 068.17
李子	0.80	4 063.75
番石榴	0.90	197.85
芒果	0.80	473.00
柚子	0.72	45.84
杨桃	0.41	22.45
其他杂果	0.80	918.72
水蜜桃	0.80	600.42
桑叶	0.60	7.32

均值约为 4.07%。整体看来,流域范围内敌敌畏具有较大的河道排放量,且主要由下游贡献。这一方面是由于敌敌畏具有中等的 SK_{OC} 值和较大的水溶性,容易溶入水中并随之进行迁移;另一方面,由于下游地势平坦,人为活动对地表改造更多,使得农药更易被冲刷。相对于其他有机磷农药而言,敌敌畏具有更大的入河量和迁移量,也主要归因于其水溶性。在各个子流域中,不同河段间的差异除了受到使用量、地形、地貌等因素的影响,还受到以降水为主的气象因素等驱动力的影响。中游地区虽然具有较高使用量(图 2),但降水量低于上游和下游地区,因而排放量并不显著。敌敌畏进入河道后,在河网中进行一系列物理化学反应,河道口流出的敌敌畏的量为 4 984.34 kg,占到使用量的 2.34%,占排放量的 62.97%,这与其他国家的相关研究范围基本相似^[29~31]。

2.2 敌敌畏模拟浓度与模型验证

根据模拟结果中敌敌畏的负荷与河道流量,计算获得了采样期间不同子流域的敌敌畏浓度。结果表明,不同子流域流入河道的浓度范围波动较大,模拟的质量浓度范围在丰水期为 0.04 ~ 2 252.29

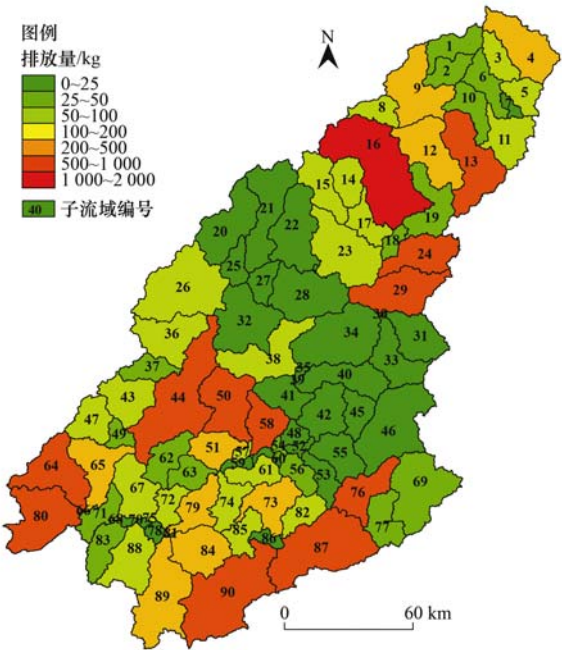


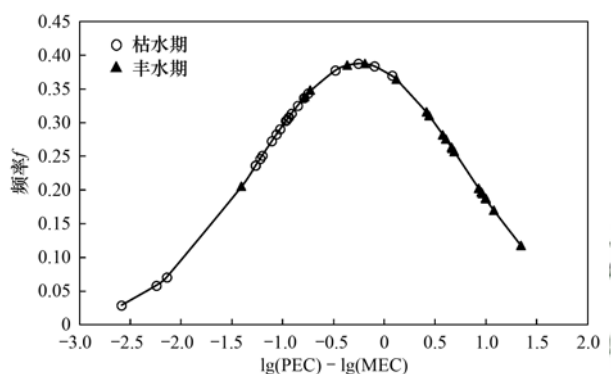
图 3 东江各子流域的敌敌畏的年排放量

Fig. 3 Emissions of the dichlorvos in sub-basins of the Dongjiang River watershed within a year

ng·L⁻¹,枯水期为 7.45 × 10⁻¹² ~ 201.46 ng·L⁻¹,流域的整体浓度水平略高于其他相关研究^[32,33]。其中中游由于排放量偏低,浓度也最低,平均质量浓度为 64.16 ng·L⁻¹,上游和下游的平均质量浓度则分别为 125.64 ng·L⁻¹和 199.90 ng·L⁻¹。最大质量浓度出现在下游的惠东县(图 3,编号:76),其作为果树及蔬菜等的种植密集区,附近的子流域质量浓度范围可达 63.23 ~ 2 252.29 ng·L⁻¹;最小质量浓度则出现在中游的连平县(图 3,编号:22),其附近的质量浓度整体都偏小,归因于农业所占产业结构偏低,而农业化程度更低的深圳和东莞等城市区域,模拟的质量浓度却最高可达 188.58 ng·L⁻¹,可能是由于处于下游河口区附近,较大的径流量搬运了流域内较多污染物并在此堆积所致。可以看出,流域中的敌敌畏浓度在很大程度上受到使用量和排放量的影响,其次还有径流作用的复杂影响。根据美国 EPA 的水质标准,超过 0.1 μg·L⁻¹的河段存在污染风险^[34],需要引起重视。

对流域的监测结果显示,敌敌畏的质量浓度在丰水期为 < LOQ ~ 51.68 ng·L⁻¹,平均值为 25.52 ng·L⁻¹;枯水期的质量浓度范围是 < LOQ ~ 54.61 ng·L⁻¹,平均值为 25.44 ng·L⁻¹。各采样点丰水期和枯水期的浓度水平整体差别不大,主要是因为无论在丰水期还是枯水期,吸附于颗粒相的敌敌畏均具有较高含量,尤其在枯水期。监测结果中,小于定量限的数据,取其 1/2 数值,作为与模拟结果进行比对的数据^[35]。监测浓度和模拟浓度的对比如图 4 所

示. 可以看出, 监测值和模拟值的数量级差值大多保持在 0~1 的范围内, 占到总差异数值的 80% 以上. 整体来看, 丰水期预测值略高于观测值, 而枯水期则以低于观测值为主. 其中, 丰水期差异值大于 1 个数量级的样点, 均分布在东江流域上游的新丰江和枫树坝水库区域. 由于水库调蓄作用, 流量的率定结果影响较大, 使得这些点的预测值与观测值存在误差. 而枯水期的预测值偏低, 很大程度上归因于其较低的水流量. 由于敌敌畏的浓度主要来自颗粒相, 而悬浮颗粒由于上游缺少控制站点, 率定结果存在一定偏差. 另外, 冬春之际温度低, 光照弱, 农药不易降解, 水体自净能力差^[36], 同时河流枯竭, 径流量减少, 通过监测获得的主要是水体中未降解部分及沉



PEC: 预测环境浓度 (predicted environmental concentration);
MEC: 监测环境浓度 (measured environmental concentration)

图 4 观测值与模拟值量级差的正态频率分布

Fig. 4 Normal frequency distribution of the magnitude differences between the simulation and the observation

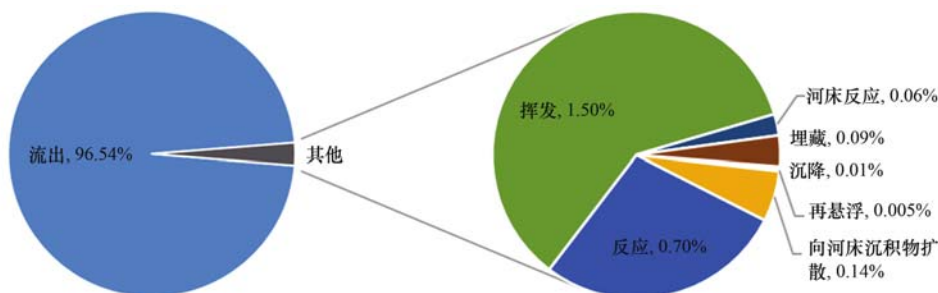


图 5 东江流域内农药各类通量占流入量的比例

Fig. 5 Percentages of different physicochemical reactions against the inflow flux in the Dongjiang River watershed

3 结论

(1) 本研究建立了一种基于农药总使用量和流域内作物种植特征的区域农药排放量估算方法, 并得到了满意的验证结果. 该方法为人们认识农药的环境排放量提供了技术支撑, 同时为 SWAT 模型等农业面源模型提供必要的源输入数据, 在流域面积较大或农药施用数据不易获得的区域具有重要意义.

积物中解析与脱附出来的农药^[6], 导致整体监测水平偏高.

2.3 东江流域敌敌畏的环境归趋

敌敌畏进入环境后, 通过降水冲刷作用和河段汇流方式进行物质迁移与流通, 在各个子流域间及主干道进行输送, 直至最终到达流域出口. 在模拟期间, 流入整个东江流域的敌敌畏的年通量达 79 307.46 kg. 图 5 展示了各个反应的量占整个流域年流入通量的比例, 可以看出, 径流输送进入珠江三角洲区域, 是敌敌畏主要的输出过程, 所占比例达到总输出量的 96.54%, 其余部分主要经挥发、水中与河床反应和埋藏损失, 占流入量的 2.35%, 剩余的少量敌敌畏通过沉降、再悬浮和扩散的过程在水相与沉积相进行再分配. 敌敌畏的挥发性特点导致挥发部分在所有行为中占据了比较大比例^[37]. 同时, 对旱季和雨季的通量计算结果显示, 虽然无论旱季还是雨季挥发量所占比例均仅次于流出量, 但旱季由于降水减少, 流出量有所减少, 更多敌敌畏会在原径流中以挥发的形式散失到大气中. 由于最多的农药量依然是子流域流出量, 下游和干流河段可能会接受更多污染物的输出, 呈现出较高的风险. 储量计算显示, 东江流域水相和沉积物相储量可达 925.44 kg 和 148.23 kg, 远大于已报道的国内外流域中性质相似的农药储量^[38,39]. 因此, 即使近年来敌敌畏被更多低毒农药代替^[40], 由于长年累月的使用, 流域内较高的敌敌畏储量对东江流域的水生生物仍具有很大的威胁, 需加强风险评估和污染治理.

(2) 对东江流域敌敌畏的排放量估算可知, 不同区域使用量和排放量主要与当地产业结构和种植类型有关. 以农业作为主导产业的区域和种植面积更多或种植用量较大作物的地区通常具有更多的使用量和排放量. 此外, 下游河道由于输入量大和开发力度强, 对排放量贡献较大.

(3) 通过 SWAT 模型模拟, 获得了敌敌畏的环境污染水平和迁移通量. 东江流域各河段浓度范围变化较大, 且有大量河段敌敌畏浓度超过饮用水标

准,污染亟待关注.

(4)敌敌畏进入河道后,主要通过平流输出作用汇入下游子流域,部分通过挥发、降解以及底泥埋藏等作用损失,极少部分会通过再悬浮、扩散和沉降等在水中与沉积物中进行交换.

参考文献:

- [1] 刘亚莉. 模拟巢湖敌敌畏和氯菊酯的迁移转化和生态风险[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017. 1-2.
Liu Y L. Modeling the environmental behaviors and ecological risks of Dichlorvos and Permethrin in Chaohu Lake[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017. 1-2.
- [2] 束放, 王强, 韩梅. 2013 年我国农药生产与使用概况[J]. 中国植保导刊, 2014, **34**(12): 49-52.
- [3] 李永平. 最新发布: 2018 年农药使用量略有下降 预计 2019 年农药需求形势好于今年[EB/OL]. <http://cn.agropages.com/News/NewsDetail---17464.htm>, 2018-11-22.
- [4] Okoroiwu H U, Iwara I A. Dichlorvos toxicity: a public health perspective[J]. *Interdisciplinary Toxicology*, 2018, **11**(2): 129-137.
- [5] 丁浩东, 万红友, 秦攀, 等. 环境中有机磷农药污染状况、来源及风险评价[J]. 环境化学, 2019, **38**(3): 463-479.
Ding H D, Wan H Y, Qin P, *et al.* Occurrence, sources and risk assessment of organophosphorus pesticides in the environment, China[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, **38**(3): 463-479.
- [6] 郭强, 田慧, 毛潇萱, 等. 珠江河口水域有机磷农药水生生态系统风险评价[J]. 环境科学, 2014, **35**(3): 1029-1034.
Guo Q, Tian H, Mao X X, *et al.* Ecological risk assessment of organophosphorus pesticides in aquatic ecosystems of Pearl River estuary[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(3): 1029-1034.
- [7] 周愁, 石雷, 李取生, 等. 珠江河口水体有机磷农药的含量与季节变化[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(2): 312-318.
Zhou M, Shi L, Li Q S, *et al.* The concentration and seasonal variation of organophosphorus pesticide residues in the Pearl River estuary[J]. *China Environmental Science*, 2013, **33**(2): 312-318.
- [8] 杨宝林, 崔远来, 赵树君, 等. 基于 SWAT 模型的莲塘口流域农业面源污染模拟[J]. 武汉大学学报(工学版), 2016, **49**(3): 359-364.
Yang B L, Cui Y L, Zhao S J, *et al.* Simulation and application of agricultural non-point source pollution in Liantangkou watershed based on SWAT model[J]. *Engineering Journal of Wuhan University*, 2016, **49**(3): 359-364.
- [9] 欧阳威, 鞠欣妍, 高翔, 等. 考虑面源污染的农业开发流域生态安全评价研究[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(3): 1194-1200.
Ouyang W, Ju X Y, Gao X, *et al.* Ecological security assessment of agricultural development watershed considering non-point source pollution[J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(3): 1194-1200.
- [10] 秦耀民, 胥彦玲, 李怀恩. 基于 SWAT 模型的黑河流域不同土地利用情景的非点源污染研究[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(2): 440-448.
Qin Y M, Xu Y L, Li H E. SWAT model of non-point source pollution under different land use scenarios in the Heihe River Basin[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, **29**(2): 440-448.
- [11] 李爽, 张祖陆, 孙媛媛. 基于 SWAT 模型的南四湖流域非点源氮磷污染模拟[J]. 湖泊科学, 2013, **25**(2): 236-242.
- Li S, Zhang Z L, Sun Y Y. Simulation of non-point source pollution of nitrogen and phosphorus in Lake Nansi watershed using SWAT model[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2013, **25**(2): 236-242.
- [12] 徐燕, 孙小银, 刘飞, 等. 基于 SWAT 模型的泗河流域除草剂迁移模拟[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(10): 3959-3966.
Xu Y, Sun X Y, Liu F, *et al.* Simulation of herbicide transportation in Sihe watershed by SWAT model[J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(10): 3959-3966.
- [13] 刘芳文, 颜文. 珠江口及其邻近水域的化学污染研究进展[J]. 海洋科学, 2002, **26**(6): 27-30.
Liu F W, Yan W. Advances of the studies on chemical pollution in Pearl River mouth and its adjacent water areas[J]. *Marine Sciences*, 2002, **26**(6): 27-30.
- [14] 陈晓宏, 王兆礼. 东江流域土地利用变化对水资源的影响[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2010, **46**(3): 311-316.
Chen X H, Wang Z L. Land use change and its impact on water resources in East River basin, South China[J]. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)*, 2010, **46**(3): 311-316.
- [15] 应光国, 彭平安, 赵建亮, 等. 流域化学品生态风险评价: 以东江流域为例[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [16] 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.
- [17] Arnold J G, Srinivasan R, Muttiah R S, *et al.* Large area hydrologic modeling and assessment Part I: model development[J]. *Journal of the American Water Resources Association*, 1998, **34**(1): 73-89.
- [18] Leonard R A, Knisel W G, Still D A. GLEAMS: Groundwater loading effects of agricultural management systems[J]. *Transactions of the ASAE*, 1987, **30**(5): 1403-1418.
- [19] Williams J R, Jones C A, Dyke P T. A modeling approach to determining the relationship between erosion and soil productivity[J]. *Transactions of the ASAE*, 1984, **27**(1): 129-144.
- [20] Chapra S C. Surface water-quality modeling[M]. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc, 1997.
- [21] Brown L C, Barnwell Jr T O. The enhanced stream water quality models QUAL2E and QUAL2E-UNCAS: documentation and user manual[R]. Athens, Georgia: US Environmental Protection Agency, Environmental Research Laboratory, 1987.
- [22] Abbaspour K C, Johnson C A, van Genuchten M T. Estimating uncertain flow and transport parameters using a sequential uncertainty fitting procedure[J]. *Vadose Zone Journal*, 2004, **3**(4): 1340-1352.
- [23] White K L, Chaubey I. Sensitivity analysis, calibration, and validations for a multisite and multivariable SWAT model[J]. *Journal of the American Water Resources Association*, 2005, **41**(5): 1077-1089.
- [24] Green C H, Tomer M D, Di Luzio M, *et al.* Hydrologic evaluation of the Soil and Water Assessment Tool for a large tile-drained watershed in Iowa[J]. *Transactions of the ASABE*, 2006, **49**(2): 413-422.
- [25] van Griensven A, Meixner T, Grunwald S, *et al.* A global sensitivity analysis tool for the parameters of multi-variable catchment models[J]. *Journal of Hydrology*, 2006, **324**(1-4): 10-23.
- [26] Yang X B, Ying G G, Kookana R S. Rapid multiresidue determination for currently used pesticides in agricultural drainage

- waters and soils using gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2010, **45** (2): 152-161.
- [27] Schulz R. Rainfall-induced sediment and pesticide input from orchards into the Lourens River, Western Cape, South Africa: importance of a single event[J]. *Water Research*, 2001, **35** (8): 1869-1876.
- [28] Berenzen N, Lentzen-Godding A, Probst M, *et al.* A comparison of predicted and measured levels of runoff-related pesticide concentrations in small lowland streams on a landscape level[J]. *Chemosphere*, 2005, **58**(5): 683-691.
- [29] Boithias L, Sauvage S, Taghavi L, *et al.* Occurrence of metolachlor and trifluralin losses in the Save river agricultural catchment during floods[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **196**: 210-219.
- [30] Chen H J, Luo Y Z, Potter C, *et al.* Modeling pesticide diuron loading from the San Joaquin watershed into the Sacramento-San Joaquin Delta using SWAT[J]. *Water Research*, 2017, **121**: 374-385.
- [31] Jaynes D B, Hatfield J L, Meek D W. Water quality in Walnut Creek watershed: Herbicides and nitrate in surface waters[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1999, **28**(1): 45-59.
- [32] 徐雄, 李春梅, 孙静, 等. 我国重点流域地表水中 29 种农药污染及其生态风险评价[J]. *生态毒理学报*, 2016, **11**(2): 347-354.
- Xu X, Li C M, Sun J, *et al.* Residue characteristics and ecological risk assessment of twenty-nine pesticides in surface water of major river-basin in China[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, **11**(2): 347-354.
- [33] Zhang Z, Dai M, Hong H. Dissolved insecticides and polychlorinated biphenyls in the Pearl River Estuary and South China Sea[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2002, **4** (6): 922-928.
- [34] California Regional Water Quality Control Board, Central Valley Region. Amendment to the Water Quality Control Plan for the Sacramento River and San Joaquin River Basins for the Control of Diazinon and Chlorpyrifos Runoff into the Sacramento-San Joaquin Delta. Resolution No. R5-2006-0061 [R]. California: California Environmental Protection Agency, 2006.
- [35] US EPA. Assigning values to non-detected/non-quantified pesticide residues in human health food exposure assessments [M]. Washington, DC: Office of Pesticide Programs, U. S. Environmental Protection Agency, 2000.
- [36] 何义亮, 陈奕涵. 典型新兴污染物在“源-河-库”系统中的赋存特征及生态风险——以东江水源区为例(二)[J]. *净水技术*, 2018, **37**(8): 1-8.
- [37] Chaskopoulou A, Pereira R M, Scharf M E, *et al.* Vapor toxicity of three prototype volatile insecticidal compounds to house fly (Diptera: Muscidae) [J]. *Journal of Medical Entomology*, 2009, **46**(6): 1400-1406.
- [38] Guo L, Nordmark C E, Spurlock F C, *et al.* Characterizing dependence of pesticide load in surface water on precipitation and pesticide use for the Sacramento River watershed [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(14): 3842-3852.
- [39] 杨丹. 福建晋江流域对泉州湾有机氯农药的传输通量研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2012. 55-57.
- Yang D. Transport fluxes of organochlorine pesticides from Jinjiang River watershed to Quanzhou Bay, Fujian, China[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2012. 55-57.
- [40] 吴金慧. 高效低毒-农药开发的大方向[J]. *化工管理*, 2002, (1): 24-25.

CONTENTS

Concurrent Collection of Ammonia Gas and Aerosol Ammonium in Urban Beijing During National Celebration Days Utilizing an Acid-Coated Honeycomb Denuder in Combination with a Filter System	GU Meng-na, PAN Yue-peng, SONG Lin-lin, <i>et al.</i>	(1)
Heavy Pollution Episode in Tianjin Based on UAV Meteorological Sounding and Numerical Model	YANG Xu, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i>	(9)
Characteristics and Sources of PM _{2.5} Pollution in Typical Cities of the Central Plains Urban Agglomeration in Autumn and Winter	MIAO Qing-qing, JIANG Nan, ZHANG Rui-qin, <i>et al.</i>	(19)
Characteristics and Sources of Water-soluble Ion Pollution in PM _{2.5} in Winter in Shenyang	WANG Guo-zhen, REN Wan-hui, YU Xing-na, <i>et al.</i>	(30)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Collected in Baoding	LEI Wen-kai, LI Xing-ru, ZHANG Lan, <i>et al.</i>	(38)
Source Apportionment of Ambient Carbonyl Compounds Based on a PMF and Source Tracer Ratio Method: A Case Based on Observations in Nanjing	HU Kun, WANG Ming, WANG Hong-li, <i>et al.</i>	(45)
Characterization and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Tianjin in 2019	GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, XU Hong, <i>et al.</i>	(55)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Liuzhou	LIU Qi, LU Xing-lin, ZENG Peng, <i>et al.</i>	(65)
Characteristics of Ozone and Source Apportionment of the Precursor VOCs in Tianjin Suburbs in Summer	LUO Rui-xue, LIU Bao-shuang, LIANG Dan-ni, <i>et al.</i>	(75)
Transport Influence and Potential Sources of Ozone Pollution for Nanjing During Spring and Summer in 2017	XIE Fang-jian, LU Xiao-bo, YANG Feng, <i>et al.</i>	(88)
Ozone Pollution Trend in the Pearl River Delta Region During 2006-2019	ZHAO Wei, GAO Bo, LU Qing, <i>et al.</i>	(97)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Deposition in Areas Adjacent to a Large Petrochemical Enterprise	LI Da-yan, QI Xiao-bao, WU Jian, <i>et al.</i>	(106)
Quantitative Comparison of Methods to Assess the Airborne Particulate Matter Retention Capacity of Leaves	YUE Chen, LI Guang-de, XI Ben-ye, <i>et al.</i>	(114)
Emission Estimation and Fate Simulation of Dichlorvos in the Dongjiang River Watershed	ZHANG Bing, ZHANG Qian-qian, YING Guang-guo	(127)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in the Songhua River Basin of the Harbin Section and Ashe River	YANG Shang-le, WANG Xu-ming, WANG Wei-hua, <i>et al.</i>	(136)
Characteristics and Ecological Risk Assessment of POPs Pollution in Sediments of Xiaoxingkai Lake in the Northeast China	LI Hui, LI Jie, SONG Peng, <i>et al.</i>	(147)
Distribution and Ecological Risk Assessment of PPCPs in Drinking Water Sources of Henan Province	ZHOU Ying, WU Dong-hai, LU Guang-hua, <i>et al.</i>	(159)
Occurrence Characteristics and Health Risk Assessment of Endocrine Disrupting Chemicals in Groundwater in Wuxi-Changzhou	WANG Shu-ting, RAO Zhu, GUO Feng, <i>et al.</i>	(166)
Seasonal Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water of Qingjiang River	LIU Zhao, ZHOU Hong, CAO Wen-jia, <i>et al.</i>	(175)
Metal Pollutions and Human Health Risks in Groundwater from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZHAO Yi, ZOU Sheng-zhang, <i>et al.</i>	(184)
Seasonal Variation of DOM Spectral Characteristics of Rivers with Different Urbanization Levels in the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Zhao-yu, LI Si-yue	(195)
Distribution of Micro-plastics in the Soil Covered by Different Vegetation in Yellow River Delta Wetland	YUE Jun-jie, ZHAO Shuang, CHENG Hao-dong, <i>et al.</i>	(204)
Metagenomic Analysis Provides Insights into Bacterial Communities, Antibiotic Resistomes, and Public Health Risks in the Dongping Lake Reservoir	ZHANG Hong-na, CUI Na, SHEN Hong-miao	(211)
Mechanism of Algal Community Dynamics Driven by the Seasonal Water Bacterial Community in a Stratified Drinking Water Reservoir	YAN Miao-miao, ZHANG Hai-han, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(221)
Community Structure, Function, and Influencing Factors of Planktonic Fungi in the Danjiangkou Reservoir	ZHENG Bao-hai, WANG Xiao-yu, LI Ying-jun, <i>et al.</i>	(234)
Changes in Algal Particles and Their Water Quality Effects in the Outflow River of Taihu Lake	GUO Yu-long, XU Hai, CHEN Xu-qing, <i>et al.</i>	(242)
Characteristics of Soil Nitrogen and Phosphorus Losses Under Different Land-use Schemes in the Shipanqiu Watershed	DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i>	(251)
Influence of Antecedent Dry Days on Nitrogen Removal in Bioretention Systems	CHEN Yao, LI Xin-rui, ZHENG Shuang, <i>et al.</i>	(263)
Effect of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar on the Adsorption Characteristics and Adsorption Mechanisms of Ammonia Nitrogen in Rainfall Runoff	CHEN You-yuan, LI Pei-qiang, LI Xian-chi, <i>et al.</i>	(274)
Effect of Filter Medium on the Enhancement of Complete Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite Process in a Tidal Flow Constructed Wetland	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, QIN Hui-an, <i>et al.</i>	(283)
Adsorption Effect and Mechanism of Aqueous Arsenic on FeMnNi-LDHs	LIAO Yu-mei, YU Jie, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i>	(293)
Combined Use of Zirconium-Modified Bentonite Capping and Calcium Nitrate Addition to Control the Release of Phosphorus from Sediments	ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(305)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	XIE Ya-wei, YU Chi-sheng, LI Fei-fei, <i>et al.</i>	(315)
Occurrence of Antibiotic Resistance Genes and Bacterial Community Structure of Different Sludge Samples During Microwave Pretreatment-Anaerobic Digestion	LI Hui-li, WU Cai-yun, TANG An-ping, <i>et al.</i>	(323)
Selenium Threshold for the Delimitation of Natural Selenium-Enriched Land	WANG Hui-yan, ZENG Dao-ming, GUO Zhi-juan, <i>et al.</i>	(333)
Improved Regression Kriging Prediction of the Spatial Distribution of the Soil Cadmium by Integrating Natural and Human Factors	GAO Zhong-yuan, XIAO Rong-bo, WANG Peng, <i>et al.</i>	(343)
Simulation Cadmium (Cd) Accumulation in Typical Paddy Soils in South China	DAI Ya-ting, FU Kai-dao, YANG Yang, <i>et al.</i>	(353)
Bioaccessibility and Health Risks of the Heavy Metals in Soil-Rice System of Southwest Fujian Province	LIN Cheng-qi, CAI Yu-hao, HU Gong-ren, <i>et al.</i>	(359)
Effects of Nano Material on Cadmium Accumulation Capacity and Grain Yield of Indica Hybrid Rice Under Wetting-drying Alternation Irrigation	YANG Ru, CHEN Xin-rui, ZHANG Ying, <i>et al.</i>	(368)
Regulation Control of a Tribasic Amendment on the Chemical Fractions of Cd and As in Paddy Soil and Their Accumulation in Rice	JIANG Yi, LIU Ya, GU Jiao-feng, <i>et al.</i>	(378)
Combined Effect of Weathered Coal Based Amendments and Soil Water Management on Methylmercury Accumulation in Paddy Soil and Rice Grains	ZHENG Shun-an, WU Ze-ying, DU Zhao-ling, <i>et al.</i>	(386)
Effects of Fertilization Strategies on the Cadmium Resistance of Paddy Soil Microorganisms	ZHENG Kai-kai, MA Zhi-yuan, SUN Bo, <i>et al.</i>	(394)
Soil Enzyme Activity in <i>Picea schrenkiana</i> and Its Relationship with Environmental Factors in the Tianshan Mountains, Xinjiang	ZHANG Han, GONG Lu, LIU Xu, <i>et al.</i>	(403)
Effects of Farmland Abandonment on Soil Enzymatic Activity and Enzymatic Stoichiometry in the Loess Hilly Region, China	ZHONG Ze-kun, YANG Gai-he, REN Cheng-jie, <i>et al.</i>	(411)
Effect of Biochar on Soil Enzyme Activity & the Bacterial Community and Its Mechanism	FENG Hui-lin, XU Chen-sheng, HE Huan-hui, <i>et al.</i>	(422)
Effects of Vegetation Restoration on the Structure and Function of the Rhizosphere Soil Bacterial Community of <i>Solanum rostratum</i>	ZHANG Rui-hai, SONG Zhen, FU We-dong, <i>et al.</i>	(433)
Response of Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Rice Quality in a Yellow Soil Paddy Field to Biochar Combined with Nitrogen Fertilizer	SHI Deng-lin, WANG Xiao-li, LIU An-kai, <i>et al.</i>	(443)
Effects of Adding Straw and Biochar with Equal Carbon Content on Soil Respiration and Microbial Biomass Carbon and Nitrogen	HE Tian-tian, WANG Jing, FU Yun-peng, <i>et al.</i>	(450)
How Different Ratios of Straw Incorporation to Nitrogen Fertilization Influence Endogenous and Exogenous Carbon Release from Agricultural Soils	SUN Zhao-an, ZHANG Xuan, HU Zheng-jiang, <i>et al.</i>	(459)
Effect of Biochar and Chemical Fertilizer Mixture on Ammonia Volatilization and Phosphorus Fixation	YANG Wen-na, DENG Zhen-xin, LI Jiao, <i>et al.</i>	(467)
Effects of Film Materials on Ammonia Volatilization Emissions from a Paddy System After Reducing Nitrogen Fertilizer Application	YU Ying-liang, WANG Meng-fan, YANG Bei, <i>et al.</i>	(477)
Effects of Microplastics on Embryo Hatching and Intestinal Accumulation in Larval Zebrafish <i>Danio rerio</i>	ZHAO Jia, RAO Ben-qiang, GUO Xiu-mei, <i>et al.</i>	(485)
Urban Micro-Scale Thermal Environment Simulation Supported by UAV Thermal Infrared Data	YANG Shao-qi, FENG Li, TIAN Hui-hui, <i>et al.</i>	(492)
Estimation of the Urban Heat Island Intensity Change and Its Relationships with Driving Factors Across China Based on the Human Settlement Scale	SUN Yan-wei, WANG Run, GUO Qing-hai, <i>et al.</i>	(501)