



中华人民共和国国家标准

GB/T 31270.2—2014

化学农药环境安全评价试验准则 第2部分：水解试验

Test guidelines on environmental safety assessment for chemical
pesticides—Part 2: Hydrolysis

2014-10-10 发布

2015-03-11 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 31270《化学农药环境安全评价试验准则》分为 21 个部分：

- 第 1 部分：土壤降解试验；
- 第 2 部分：水解试验；
- 第 3 部分：光解试验；
- 第 4 部分：土壤吸附/解吸试验；
- 第 5 部分：土壤淋溶试验；
- 第 6 部分：挥发性试验；
- 第 7 部分：生物富集试验；
- 第 8 部分：水-沉积物系统降解试验；
- 第 9 部分：鸟类急性毒性试验；
- 第 10 部分：蜜蜂急性毒性试验；
- 第 11 部分：家蚕急性毒性试验；
- 第 12 部分：鱼类急性毒性试验；
- 第 13 部分：溞类急性活动抑制试验；
- 第 14 部分：藻类生长抑制试验；
- 第 15 部分：蚯蚓急性毒性试验；
- 第 16 部分：土壤微生物毒性试验；
- 第 17 部分：天敌赤眼蜂急性毒性试验；
- 第 18 部分：天敌两栖类急性毒性试验；
- 第 19 部分：非靶标植物影响试验；
- 第 20 部分：家畜短期饲喂毒性试验；
- 第 21 部分：大型甲壳类生物毒性试验。

本部分是 GB/T 31270 的第 2 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本部分由中华人民共和国农业部提出并归口。

本部分负责起草单位：农业部农药检定所、环保部南京环境科学研究所。

本部分主要起草人：蔡磊明、朴秀英、吴珉、单正军、王娜、刘新刚、桂文君、平立凤。

化学农药环境安全评价试验准则

第 2 部分:水解试验

1 范围

GB/T 31270 的本部分规定了化学农药水解试验的材料、条件、操作、质量控制、数据处理、试验报告等的基本要求。

本部分适用于为化学农药登记而进行的水解试验,其他类型的农药可参照使用。

本部分不适用于高挥发性农药的水解特性测定。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

2.1

水解作用 hydrolysis

农药在水中进行的化学分解现象。常用水解半衰期($t_{0.5}$)表示。

[NY/T 1667.5—2008,定义 3.4.2.2]

2.2

水解半衰期 half-life time of hydrolysis

供试物浓度经水解减少至初始浓度的 1/2 时所需的时间,用 $t_{0.5}$ 表示。

2.3

供试物 test substance

试验中需要测试的物质。

2.4

化学农药 chemical pesticide

利用化学物质人工合成的农药。其中有些以天然产品中的活性物质为母体,进行仿制、结构改造,创新而成,为仿生合成农药。

同义词:有机合成农药 synthetic organic pesticide。

[NY/T 1667.1—2008,定义 2.3.1]

2.5

原药 technical material

在制造过程中得到的有效成分及杂质组成的最终产品,不能含有可见的外来物质和任何添加物,必要时可加入少量的稳定剂。

[NY/T 1667.2—2008,定义 2.5.1]

2.6

有效成分 active ingredient; a. i.

农药产品中具有生物活性的特定化学结构成分。

[NY/T 1667.2—2008,定义 3.1]

3 试验概述

水解作用试验是在不同温度条件、不同 pH 的缓冲液中无菌培养供试物,定期取样,分析水中供试物含量,以得到供试物的水解曲线。

4 试验方法

4.1 材料和条件

4.1.1 供试物

供试物使用农药纯品、原药或制剂。

4.1.2 缓冲溶液

使用试剂级化学品和蒸馏水制备缓冲溶液,pH 值为 4、7 和 9,缓冲溶液的配制参见附录 A。缓冲溶液及试验器皿均应高温高压灭菌,灭菌后的溶液应重新校正 pH。整个试验过程中应避免光、避免氧化作用。

4.1.3 主要仪器设备

主要仪器设备如下:

- 气相色谱仪;
- 液相色谱仪;
- 培养箱;
- pH 计;
- 灭菌设备等。

4.2 试验操作

4.2.1 预试验

分别用 pH 4、7 和 9 的缓冲溶液配制供试物水溶液。若供试物的水中饱和溶解度 >0.02 mol/L,则初始浓度 ≤ 0.01 mol/L;若供试物的水中饱和溶解度 ≤ 0.02 mol/L,则初始浓度 $\leq 50\%$ 饱和溶解度。难溶于水的供试物加助溶剂(如乙醇、乙腈和丙酮等)不超过 1%(体积分数)。供试物水溶液的配制、分装应在无菌条件下进行。配制好的供试物水溶液经 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后置于具塞容器中,在 $(50\pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温条件下培养 5 d 测定水样中供试物含量。如水解率 $<10\%$,可认为供试物具有化学稳定性(25 $^\circ\text{C}$ 时, $t_{0.5}>365$ d),不需继续进行正式试验;如水解率 $\geq 10\%$,则需进行正式试验。

4.2.2 正式试验

根据预试验结果,配制两组相同 pH 值的供试物水溶液若干瓶,分别置于 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 、 $(50\pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温条件下培养。从开始培养起,定期取样至少 7 次,每次两个平行样,测定水样中供试物含量。

试验进行至水解率达 90%以上时终止,但试验最长进行至第 120 d。

4.3 数据处理

降解规律遵循一级动力学方程的农药,按式(1)与式(2)求得水解半衰期 $t_{0.5}$;降解规律不遵循一级

动力学方程的农药无需计算水解半衰期。

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C_t —— t 时的供试物质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 —— 供试物的起始质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

k —— 水解速率常数;

t —— 反应时间,单位为小时(h) 或天(d);

$$t_{0.5} = \frac{\ln 2}{k} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$t_{0.5}$ —— 水解半衰期,单位为小时(h) 或天(d);

k —— 水解速率常数。

4.4 质量控制

质量控制条件包括：

- 水中农药残留量测定方法回收率为 70%~110%，最低检测浓度应低于初始浓度的 1%，添加回收浓度应至少包括试验初始浓度和 10% 试验初始浓度，每个浓度重复 5 次；
- 降解动态曲线至少 7 个点，其中 5 个点的浓度值为实测初始浓度的 20%~80%。

5 试验报告

试验报告至少应包括下列内容：

- 供试物的信息,包括供试农药的通用名、化学名称、结构式、CAS 号、纯度、基本理化性质、来源等；
- 缓冲溶液的信息,包括 pH 4、7 和 9 缓冲溶液的制备(若使用附录 A 以外的缓冲溶液应在报告中注明配方来源)；
- 主要仪器设备；
- 试验条件,包括供试物水溶液配制方法、初始浓度、灭菌条件、pH、温度和取样时间等；
- 水中农药残留量分析方法描述,包括样品前处理、测定条件、线性范围、添加回收率、相对标准偏差、方法定量限和典型谱图等；
- 试验结果,包括测定结果、水解曲线、水解半衰期、相关系数和实测典型谱图等；
- 水解特性等级划分参见附录 B。

附 录 A
(资料性附录)
缓冲溶液的配制

缓冲溶液的配制参见表 A.1。

表 A.1 缓冲溶液的配制

| 缓冲溶液名称 | 组分与配制方法 | pH 值 |
|---|---|------|
| Clark-Lubs 缓冲溶液 (20 ℃) | 50 mL 0.1 mol/L 邻苯二甲酸氢钾溶液加 0.40 mL 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液,再用纯水稀释至 100 mL | 4.0 |
| | 50 mL 0.1 mol/L 磷酸二氢钾溶液加 29.63 mL 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液,再用纯水稀释至 100 mL | 7.0 |
| | 50 mL 0.1 mol/L 硼酸-0.1 mol/L 氯化钾混合溶液中,加 21.30 mL 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液,用纯水稀释至 100 mL | 9.0 |
| Kolthoff -Vleesehouwer 柠檬酸盐缓冲液(18 ℃) | 50 mL 0.1 mol/L 柠檬酸二氢钾溶液中,加 0.1 mol/L 9.0 mL 氢氧化钠溶液,再用纯水稀释至 100 mL | 4.0 |
| SÖRENSEN 磷酸盐 缓冲液(20 ℃) | 41.3 mL 0.066 7 mol/L 磷酸二氢钾溶液,加 58.7 mL 0.066 7 mol/L磷酸氢二钠溶液,混匀至 100 mL | 7.0 |
| SÖRENSEN 硼砂 缓冲液(18 ℃) | 85.0 mL 0.05 mol/L 硼砂溶液,加 15.0 mL 0.10 mol/L 盐酸溶液,混匀至 100 mL | 9.0 |

附录 B
(资料性附录)
农药水解特性等级划分

按农药水解半衰期 $t_{0.5}$, 将农药水解特性分为四级, 见表 B.1。

表 B.1 农药水解特性等级划分(25 ℃)

| 等级 | 半衰期 $t_{0.5}/d$ | 降解性 |
|-----|-------------------------|------|
| I | $t_{0.5} \leq 30$ | 易降解 |
| II | $30 < t_{0.5} \leq 90$ | 中等降解 |
| III | $90 < t_{0.5} \leq 180$ | 较难降解 |
| IV | $t_{0.5} > 180$ | 难降解 |

参 考 文 献

- [1] NY/T 1667.1—2008 农药登记管理术语 第1部分:基本术语
 - [2] NY/T 1667.2—2008 农药登记管理术语 第2部分:产品化学
 - [3] FAO (1989). Guidelines on environmental criteria for the registration of pesticides.
 - [4] OECD (2004). Guideline 111: Hydrolysis as a function of pH, OECD Guidelines for the testing of chemicals.
 - [5] US EPA (2008). Hydrolysis (OPPTS 835.4100). Fate, Transport and Transformation Test Guidelines.
 - [6] NY/T 1860.9—2010 农药理化性质测定试验导则 第9部分:水解
 - [7] 蔡道基. 农药环境毒理学研究. 北京:中国环境科学出版社. 1999.
-