



中华人民共和国国家标准

GB/T 31270.4—2014

化学农药环境安全评价试验准则 第4部分：土壤吸附/解吸试验

Test guidelines on environmental safety assessment for chemical
pesticides—Part 4: Adsorption/desorption in soils

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 4 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：宋宁慧、周艳明、单正军、孔德洋、秦曙、李少南、贾福艳、蔡晓明。

化学农药环境安全评价试验准则

第4部分：土壤吸附/解吸试验

1 范围

GB/T 31270 的本部分规定了农药土壤吸附/解析试验的材料、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土壤吸附试验,其他类型的农药可参照使用。

本部分不适用于易降解及易挥发的农药。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

2.1

土壤吸附作用 soil adsorption

农药于土壤在固、液两相间分配达到平衡时的吸附性能。

[NY/T 1667.5—2008,定义 3.3.4]

2.2

吸附常数 adsorption coefficient

K_d

农药在固液两相间的分配达到平衡时的比值。

[NY/T 1667.5—2008,定义 3.3.4.2]

2.3

土壤吸附系数 soil adsorption coefficient

K_{oc}

吸附常数 K_d 与土壤中有机质的百分比。

[NY/T 1667.5—2008,定义 3.3.4.3]

2.4

供试物 test substance

试验中需要测试的物质。

2.5

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]

2.6

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]

2.7

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

土壤吸附作用与解吸作用试验是选用 3 种在阳离子交换能力、黏土含量、有机物含量及 pH 等方面有显著差异的土壤,用振荡平衡法测定土壤的吸附系数和解吸系数。采用 CaCl_2 (0.01 mol/L) 作为水溶剂相,以增进离心分离作用并使阳离子交换量的影响降至最低程度。

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 供试土壤

推荐红壤土、水稻土、黑土、潮土、褐土等 5 类土壤为供试土壤,其中,红壤土 pH 4.5~5.5,有机质含量为 0.8%~1.5%;水稻土 pH 5.5~7.0,有机质含量为 1.5%~2.0%;黑土 pH 6.5~7.5,有机质含量为 2.0%~3.0%;潮土 pH 7.5~8.5,有机质含量为 1.0%~2.0%;褐土 pH 6.5~8.5,有机质含量为 0.8%~1.5%。在代表性地区采集上述土壤中的 3 种农田耕层土壤,经风干、过 0.25 mm 筛,室温下贮存,并测定土壤含水率、pH、有机质、阳离子代换量和机械组成。若土壤保存期超过 3 年时,应重新测定 pH、有机质、阳离子代换量等参数。

4.1.3 主要仪器设备

主要仪器设备如下:

- 恒温振荡器;
- 高速离心机;
- 气相色谱仪或液相色谱仪等。

4.2 试验方法

4.2.1 供试物溶液配制

将供试物溶于 0.01 mol/L CaCl_2 溶液中,配成不同浓度的药液,对难溶于水的供试物,可用少量有机溶剂助溶(如乙腈、丙酮),助溶剂加量不超过 1%。

4.2.2 预试验

称取 2 g~5 g 土壤(准确到 0.01 g)样品若干份,置于 250 mL 具塞锥形瓶中,加入 5 mL 浓度不大于 5 mg/L 的供试物水溶液(0.01 mol/L CaCl_2 介质),调节水分含量,以保持水土比为 1:1 或 5:1 或

10 : 1 或 100 : 1 (水相体积 V , mL)。塞紧瓶塞,置于恒温振荡器中,于 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下,振摇达到平衡后 (24 h~72 h),将土壤悬浮液转移至离心管中,高速离心(离心力大于 3 000 g),测定上清液或土壤中供试物含量,计算吸附率。其中,水土比的选择,视供试物水溶解度大小而定。对于水溶解度较大的供试物,应采用较小的水土比;而对于水溶性较弱的供试物,则应选择较大的水土比。

水土比为 1 : 1 时吸附率 $< 25\%$, 试验终止。

同时分别设置未加土壤的供试物水溶液 (0.01 mol/L CaCl_2 介质) 与加入土壤、不加供试物的水溶液 (0.01 mol/L CaCl_2 介质) 的对照处理,以验证农药在 0.01 mol/L CaCl_2 溶液中的稳定性与土壤背景干扰物的影响。所有处理至少应设置两个平行。

4.2.3 解吸试验

分离出上清液后,在土壤固相中加入与分离出的上清液相同体积的 0.01 mol/L CaCl_2 溶液,振摇 24 h 后离心分离,测定上清液中供试物含量。重复操作 1 次,合计 2 次清液中供试物含量,求得供试物解吸率。若解吸率小于 75%,需进行质量平衡试验。

4.2.4 质量平衡试验

选择适当的提取剂,提取并测定吸附在土壤中的供试物含量,以验证吸附试验过程中供试物质量的平衡。

4.2.5 正式试验

配制一系列质量浓度的供试物水溶液,试验至少设置 5 个浓度水平(浓度差异两个数量级),浓度不超过 5 mg/L (对低溶解度供试物,可降低试验浓度;或加适当的有机溶剂,如甲醇、乙腈,加量不超过 1% 水相体积)。按预试验操作方法进行正式试验,求出吸附常数。

4.3 数据处理

4.3.1 计算吸附率

按式(1)与式(2)计算吸附率(A , %)。

$$A = \frac{M - C_e \times V_0}{M} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

A —— 吸附率, %;

M —— 未加土壤的供试物水溶液中供试物质量,单位为微克(μg);

C_e —— 吸附平衡时水相中的供试物浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_0 —— 水相体积,单位为毫升(mL)。

$$A = \frac{x}{M} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

x —— 吸附于土壤中的供试物量,单位为微克(μg)。

4.3.2 解吸率

按式(3)计算解吸率(D , %)。

$$D = \frac{m_{ads}^{eq}}{x} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

m_{ads}^{eq} ——从土壤中解吸附的供试物质量,单位为微克每毫升(μg)。

4.3.3 土壤吸附系数

供试物的土壤吸附规律用弗仑德利奇(Freundlich)方程描述,即式(4)。

$$C_s = K_f \times C_e^{1/n} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

C_s ——土壤对供试物的吸附含量,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

K_f ——弗仑德利奇(Freundlich)土壤吸附系数;

$1/n$ —— C_s 与 C_e 关系曲线斜率。

C_e 可由式(5)计算求得。

$$C_s = x/m \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

m ——土壤质量,单位为克(g)。

分子型有机供试物的土壤吸附系数,可按式(6)计算。

$$K_d = C_s/C_e \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

K_d ——土壤吸附系数,单位为毫升每克(mL/g)。

C_e 可由式(5)计算求得。

土壤有机质对供试物吸附作用影响较大,供试物在土壤中的吸附作用,也可用以有机碳含量表示的土壤吸附系数 K_{oc} 表示,计算公式见式(7)。

$$K_{oc} = \frac{K_d}{OC} \times 100 \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

K_{oc} ——以有机碳含量表示的土壤吸附系数,单位为毫升每克(mL/g);

OC ——土壤有机碳含量, %。

4.4 质量控制

质量控制条件包括:

——土壤与水中农药残留量测定回收率为 70%~110%,最低检测浓度满足检测要求;

——质量平衡试验回收率大于 75%。

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;

——供试土壤的类型、pH、有机质含量、阳离子代换量、机械组成等基本理化性质;

——主要仪器设备;

——试验条件,包括温度、试验浓度、水土比、振荡速率、平衡时间、离心过滤条件;

- 水中农药残留量分析方法,包括水样前处理、测定条件、线性范围、回收率、相对标准偏差、最小检测量;
- 土壤中农药残留量分析方法,包括土样前处理、测定条件、线性范围、回收率、相对标准偏差、最小检测量;
- 试验结果,包括预试验结果(吸附率)、解吸率、质量回收率、吸附浓度、平衡浓度、吸附曲线与 Freundlich 吸附方程、 K_d 与 K_{oc} 、相关系数等;
- 吸附性能划分参见附录 A。

附 录 A
(资料性附录)
农药土壤吸附特性等级划分

按农药土壤吸附系数 K_{oc} , 将农药土壤吸附特性分为五级, 见表 A.1。

表 A.1 农药土壤吸附特性等级划分

等级	K_{oc}	土壤吸附性
I	$K_{oc} > 20\ 000$	易土壤吸附
II	$5\ 000 < K_{oc} \leq 20\ 000$	较易土壤吸附
III	$1\ 000 < K_{oc} \leq 5\ 000$	中等土壤吸附
IV	$200 < K_{oc} \leq 1\ 000$	较难土壤吸附
V	$K_{oc} \leq 200$	难土壤吸附

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] NY/T 1667.5—2008 农药登记管理术语 第5部分:环境影响
 - [4] FAO (1989). Guidelines on environmental criteria for the registration of pesticides. Part 2, Guidelines for Appropriate Test Procedures.
 - [5] OECD (2000). Guideline 106. Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method. Guidelines for Testing of Chemicals.
 - [6] US EPA (2008). Adsorption/desorption (Batch Equilibrium) (OPPTS 835.1230). Fate Transport and transformation test guidelines.
 - [7] EC (2001). Adsorption/desorption using a batch equilibrium method (Part C.18). Methods for the Determination of Ecotoxicity. Annex to Council Regulation (EC), L 225.
 - [8] 蔡道基. 农药环境毒理学研究. 北京:中国环境科学出版社,1999.
-