



中华人民共和国国家标准

GB/T 31270.3—2014

化学农药环境安全评价试验准则 第3部分：光解试验

Test guidelines on environmental safety assessment for chemical
pesticides—Part 3: Phototransformation

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 3 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：石利利、周艳明、许静、单正军、桂文君、董丰收、赵华。

化学农药环境安全评价试验准则

第3部分：光解试验

1 范围

GB/T 31270 的本部分规定了化学农药光解试验的材料、条件、操作、质量控制、数据处理、试验报告等的基本要求,包括水中光解和土壤表面光解。

本部分适用于为化学农药登记而进行的光解试验,其他类型的农药可参照使用。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

2.1

光解作用 photodecomposition

光诱导下,农药分解成小分子化合物的过程。常用光解半衰期 $t_{0.5}$ 表示。

[NY/T 1667.5—2008,定义 3.4.2.1]

2.2

光解半衰期 half-life time of phototransformation

供试物浓度经光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

光解作用试验是将供试物溶解于水中或将其均匀加至土壤表面后,置于一定强度光照条件下,定期

取水样或土壤样品,分析供试物的含量,以得到供试物的降解曲线与降解半衰期。

4 试验方法

4.1 材料和条件

4.1.1 供试物

供试物应使用农药纯品、原药或制剂。

4.1.2 供试水体

纯水或蒸馏水,适用于可溶于水且不易水解的农药供试物。缓冲溶液,用于水中易离子化的农药供试物,缓冲溶液使用试剂级化学品和蒸馏水制备,灭菌并校正 pH, pH 范围为 4~9。

4.1.3 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 1 种农田耕层土壤,经风干、过 0.25 mm 筛,室温下保存备用,并测定土壤 pH、有机质、阳离子代换量和机械组成。

4.1.4 主要仪器设备

主要仪器设备如下:

- 光化学反应装置;
- 光源(氙灯);
- 气相色谱仪或液相色谱仪等分析仪器;
- 紫外强度计;
- 照度计等。

4.2 试验操作

4.2.1 供试物溶液配制

将供试物溶于水中,对难溶于水的农药可加少量对测定无影响的有机溶剂(如乙腈)助溶,加量不超过 1%,且不应使用光敏性有机溶剂。

4.2.2 农药在水中的光解试验

配制浓度为 1 mg/L~10 mg/L 农药水溶液,分别装满石英光解反应管若干个,盖紧塞子,保持管外壁洁净,将光解反应管置于光化学反应装置中进行光解试验(参见附录 A)。光源可采用人工光源氙灯(波长范围为 290 nm~800 nm),保证试样接受紫外强度 $(100 \pm 10) \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (紫外强度测定波长为 365 nm),反应温度为 $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。

对于在水中易于离子化的供试物,应选择在最稳定 pH 缓冲溶液中进行光解试验,缓冲溶液应在试验波长下无吸收,制备方法参见附录 B。

试验过程中定期取水样至少 7 次,测定水样中供试物浓度的变化,记录光照强度和紫外强度,至光解率达 90%以上时终止(最长 7 d)。同时设黑暗条件下的对照试验。整个光解试验期内隔离其他光源,以减少对试验结果的影响。

4.2.3 农药在土壤表面的光解试验

分别称取经预处理的土壤,加适量的水,使其均匀展布于玻璃平板上,室温下阴干,制成土壤薄层系列,使土层厚度约为1 mm~2 mm。将供试物溶液均匀滴加于各土壤薄层表面,使土壤中供试物浓度为1 mg/kg~10 mg/kg,盖上石英玻璃盖,然后将其置于光化学反应装置中进行光解试验(参见附录A)。光照条件同4.2.2 供试物在水中的光解试验。

试验过程中定期取样至少7次,测定土样中供试物浓度的变化,记录紫外强度,试验周期为至光解率达90%以上或最长7d时终止。同时设黑暗条件下的对照试验。光解试验期内隔离其他光源,以减少对试验结果的影响。

4.3 数据处理

降解规律遵循一级动力学方程的农药,可按式(1)与式(2)计算光解半衰期($t_{0.5}$);降解规律不遵循一级动力学方程的农药,无需计算光解半衰期。

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

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

式中:

C_t —— t 时供试物质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 —— 供试物起始质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

k —— 光解速率常数;

t —— 反应时间,单位为小时(h)或天(d);

$t_{0.5}$ —— 光解半衰期,单位为小时(h)或天(d)。

4.4 质量控制

质量控制条件包括:

- 水与土壤中农药残留量测定中回收率为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初始浓度的10%和初始添加浓度,每个浓度5次重复。
- 水与土壤中光解动态曲线至少7个点,其中5点浓度值为初始浓度的20%~80%。
- 对于有离子化或质子化反应的物质,用两级pH缓冲溶液做试验。

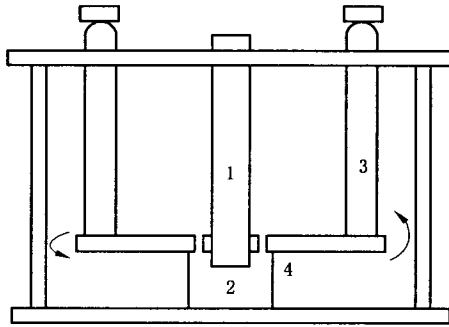
5 试验报告

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,包括光源、紫外强度、试验温度、取样时间;
- 水与土壤中农药残留量分析方法,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、最小检测量;
- 试验结果,包括光解曲线、半衰期、相关系数等;
- 光解特性等级划分参见附录C。

附录 A
(资料性附录)
光解装置剖面示意图

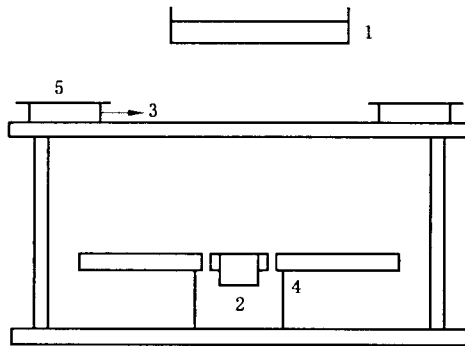
水中光解装置和土壤表面光解装置示意图分别参见图 A.1 和图 A.2。



说明：

- 1——光源；
- 2——马达；
- 3——光解池；
- 4——齿轮。

图 A.1 水中光解装置内部剖面示意图



说明：

- 1——光源；
- 2——马达；
- 3——光解池；
- 4——齿轮；
- 5——石英玻璃盖板。

图 A.2 土壤表面光解装置内部剖面示意图

附 录 B

(资料性附录)

试验水体缓冲溶液选择

- B.1 缓冲溶液配制温度条件为 25 ℃。
- B.2 使用无光敏剂杂质的试剂级化学品配制缓冲溶液。
- B.3 pH 范围在 3~6 之间,使用 $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{HCl}$ 配制。
- B.4 pH 范围在 6~8 之间,使用 $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$ 配制。
- B.5 pH 范围在 8~10 之间,使用 $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NaOH}$ 配制。
- B.6 缓冲溶液浓度误差不大于 0.002 5 mol/L,且即时校正缓冲溶液的 pH。

附 录 C
(资料性附录)
农药光解性评价标准

按农药光解半衰期 $t_{0.5}$, 将农药光解特性分为四级, 见表 C.1。

表 C.1 农药光解性等级划分表

等级	$t_{0.5}/\text{h}$	水解性
I	$t_{0.5} < 3$	易光解
II	$3 \leq t_{0.5} < 6$	较易光解
III	$6 \leq t_{0.5} < 12$	中等光解
IV	$12 \leq t_{0.5} < 24$	较难光解
V	$t_{0.5} \geq 24$	难光解

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] NY/T 1667.5—2008 农药登记管理术语 第5部分:环境影响
 - [4] OECD (2008). Guidelines 316: Phototransformation of Chemicals in Water-Direct Photolysis. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals.
 - [5] US EPA(2008). Photodegradation on Soil(OPPTS 835. 2410). Fate, transport and transformation test Guidelines.
 - [6] US EPA(1998). Direct Photolysis Rate in Water By Sunlight(OPPTS 835.2210).Fate, transport and transformation test Guidelines.
 - [7] USEPA(2008). Photodegradation in Water(OPPTS 835.2240) .Fate, transport and transformation test Guidelines.
 - [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.
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
化学农药环境安全评价试验准则
第 3 部分：光解试验
GB/T 31270.3—2014

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室：(010)64275323 发行中心：(010)51780235
读者服务部：(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 13 千字
2014 年 10 月第一版 2014 年 10 月第一次印刷

*

书号：155066·1-50218 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话：(010)68510107



GB/T 31270.3—2014