

# 中华人民共和国农业行业标准

NY/T 3150—2017

---

## 农药登记 环境降解动力学评估及计算指南

Guidance for evaluating and calculating degradation kinetics in  
environmental media for pesticide registration

2017-12-22 发布

2018-06-01 实施

---



中华人民共和国农业部 发布

## 前 言

本标准按照 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。

本标准由农业部种植业管理司提出并归口。

本标准起草单位：农业部农药检定所。

本标准主要起草人：周艳明、曲蕊蕊、周欣欣、姜辉、瞿唯刚、张燕、黄健。

# 农药登记 环境降解动力学评估及计算指南

## 1 范围

本标准规定了化学农药在土壤、水和水-沉积物系统中降解动力学的评估及计算方法。  
本标准适用于化学农药及其代谢物在土壤、水和水-沉积物系统中降解动力学的评估和计算。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 3358.1—2009 统计学词汇及符号 第1部分:一般统计学术语与用于概率的术语  
GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定  
GB/T 31270.1 化学农药环境安全评价试验准则 第1部分:土壤降解试验  
GB/T 31270.2 化学农药环境安全评价试验准则 第2部分:水解试验  
GB/T 31270.3 化学农药环境安全评价试验准则 第3部分:光解试验  
GB/T 31270.8 化学农药环境安全评价试验准则 第8部分:水-沉积物系统降解试验  
NY/T 2882.2 农药登记 环境风险评估指南 第2部分:水生生态系统  
NY/T 2882.6 农药登记 环境风险评估指南 第6部分:地下水  
NY/T 3149 化学农药 旱田田间消散试验准则

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

#### 降解 degradation

在环境介质中因化学或生物的作用由一种化合物转化为另一种或几种化合物的过程。该过程包括将农药分解为更小分子的微生物降解、水解和光解,也包括形成更大分子的微生物合成和聚合反应,以及形成结合残留的过程。

### 3.2

#### 消散 dissipation

在环境介质中导致化合物消失的过程,在土壤包括土壤降解、土壤表面光解、挥发、植物吸收、淋溶以及随地表径流流失,在水体中包括水解、水中光解、吸附到沉积物中以及随地表径流外溢。

### 3.3

#### 结合残留 bound residues

用不改变其化学结构的方法不能萃取出的残留物。

### 3.4

#### 50%消失时间 50% disappearance time

供试物消失至初始物质质量的50%所需的时间,用 $DT_{50}$ 表示。当明确消失的过程仅为降解时,可表示为 $DegT_{50}$ ;当消失的过程为消散时,可表示为 $DisT_{50}$ 。

### 3.5

#### 50%降解时间 50% degradation time

供试物降解至初始物质质量的 50% 所需的时间,用  $\text{Deg}T_{50}$  表示。

3.6

**50% 消散时间 50% dissipation time**

供试物消散至初始物质质量的 50% 所需的时间,用  $\text{Dis}T_{50}$  表示。

3.7

**90% 消失时间 90% disappearance time**

供试物消失至初始物质质量的 90% 所需的时间,用  $\text{DT}_{90}$  表示。

3.8

**代表性半衰期 representative half-life**

经评估选择适当的降解动力学模型得出  $\text{DT}_{50}$  或  $\text{DT}_{90}$ , 转化为一级动力学模型下的  $\text{DT}_{50}$  并作为环境暴露模型输入参数的半衰期,以  $t_R$  表示。

3.9

**降解动力学模型 degradation kinetics models**

描述供试物在某一环境介质中降解、消散过程的数学公式或数学公式的组合。

3.10

**一级动力学模型 single first order**

降解速率与供试物浓度成正比的动力学模型,用 *SFO* 表示。

3.11

**多组分一级动力学模型 first order multi-compartment**

降解过程含多个子过程,每个子过程的降解速率不同但都遵循一级动力学模型,这些子过程的降解速率可用伽玛分布密度函数描述,用 *FOMC* 表示。

3.12

**平行双一级动力学模型 double first-order in parallel**

土壤降解过程由 2 个平行的子过程组成,每个子过程的降解速率不同但都遵循一级动力学模型,用 *DFOP* 表示。

3.13

**检出限 limit of detection**

基质中的待测物可被可靠的检测出的最低水平,用 *LOD* 表示。*LOD* 一般可设为基线噪声的 3 倍,以前处理方法的浓缩倍数和 *LOQ* 水平的平均回收率折算为待测物在基质中的浓度水平。

3.14

**定量限 limit of quantification**

经添加回收试验验证的,待测物在基质中浓度的最低水平,用 *LOQ* 表示。

3.15

**消失部分 sink compartment**

在降解动力学评估中,所有被忽略的物质,通常为二氧化碳、结合残留物及少量未定性鉴别的代谢物,也包括拟合中未包含的所有代谢物。

3.16

**次级代谢物 secondary metabolites**

在水、土壤和水-沉积物系统的降解试验中,以初级代谢产物为前体产生的代谢物。

## 4 数据处理

### 4.1 试验数据来源

用于评估环境降解动力学的试验数据应符合 GB/T 31270.1、GB/T 31270.2、GB/T 31270.3、GB/T 31270.8、NY/T 3149 或其他适用的试验准则的规定。

#### 4.2 平行数据

对于同一采样时间的平行数据,应遵循以下处理方法:

- 同一培养体系的平行数据应取平均值;
- 不同培养体系的平行数据,应分别计算。

#### 4.3 数值修约

用于降解动力学评估的数据应表示为初始供试物质量的百分比;对于使用<sup>14</sup>C 放射性标记物的试验,可用占添加放射性(AR)的百分比表示。数据的修约应符合 GB/T 8170 的要求。

#### 4.4 低于定量限的数据

##### 4.4.1 供试物母体

对于低于定量限的供试物母体数据,应遵循以下处理方法:

- 介于 LOD 和 LOQ 之间的数据应设为实测值;若未给出实测值,则设为 LOQ 与 LOD 之和的 1/2。
- 检测中首次低于 LOD 的数据时,应设为 LOD 的 1/2。
- 检测中仅保留首次低于 LOD 的数据,其后数据应舍去;若其后有高于 LOQ 的数据出现时,应保留至此数据。
- 当初始样品中有结合残留物或未鉴别的代谢物时,应将其物质质量或放射量数据计入母体的初始值;以物质质量表示时,代谢物数据应根据分子量折算为母体的物质质量。

示例:

母体 1 实测值	母体 1 设置值	母体 2 实测值	母体 2 设置值	母体 3 实测值	母体 3 设置值
0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
<LOD	0.01	<LOD	0.01	<LOD	0.01
<LOD	—	<LOD	—	<LOD	0.01
<LOD	—	0.03	—	0.06	0.06
<LOD	—	<LOD	—	<LOD	0.01
<LOD	—	<LOD	—	<LOD	—
<LOD	—	<LOD	—	<LOD	—

注:LOQ=0.05,LOD=0.02。

##### 4.4.2 代谢物

对于低于定量限的农药代谢物数据,应遵循以下处理方法:

- 当没有其他合理的数据(如添加的供试物中含有代谢物)时,应将初始值设定为 0,并将初始时代谢物的数据计入母体的数据中。
- 代谢物首次检出之前的首次低于 LOD 数据时,应设为 LOD 的 1/2;检测结果为低于 LOQ 且未给出实测值的数据,则设为 LOQ 与 LOD 之和的 1/2。
- 代谢物首次检出之前的第 2 组及之前的数据应舍去。
- 其他数据处理同 4.4.1 的要求。

示例:

代谢物实测值	代谢物设置值
<LOD	0.00
<LOD	—
<LOD	0.01
0.03	0.03
0.06	0.06
0.10	0.10
0.11	0.11
0.10	0.10
0.09	0.09
0.05	0.05
注:LOQ=0.05,LOD=0.02。	

4.5 异常值

对于异常值,应遵循以下处理方法:

- a) 首先使用全部试验数据评估降解动力学;
- b) 当使用全部数据的拟合结果不符合 SFO 或其他降解机理模型的判定标准时,剔除异常值并重新评估;
- c) 对于田间消散试验,应同时提供全部数据的拟合结果和剔除异常值后的拟合结果;
- d) 所有剔除的异常值均应记录,并在试验报告中给出剔除的理由。

5 降解动力学模型

5.1 一级动力学模型(SFO)

SFO的数学模型可按式(1)表示,示意图见图1。DT<sub>50</sub>和DT<sub>90</sub>按式(2)、式(3)计算。

$$\frac{dM}{dt} = -kM \dots\dots\dots (1)$$

式中:

M——时间为 t 时供试物的质量,单位为毫克(mg)或微克(μg);

t ——时间,单位为天(d);

k ——降解速率常数。

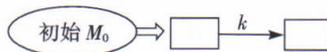


图1 一级动力学模型示意图

$$DT_{50} = \ln 2 / k \dots\dots\dots (2)$$

式中:

DT<sub>50</sub>——供试物消失至初始物质质量的 50%所需的时间,单位为天(d)。

$$DT_{90} = \ln 10 / k \dots\dots\dots (3)$$

式中:

DT<sub>90</sub>——供试物消失至初始物质质量的 90%所需的时间,单位为天(d)。

5.2 多组分一级动力学模型(FOMC)

FOMC的数学模型可按式(4)表示,示意图见图2。DT<sub>50</sub>和DT<sub>90</sub>按式(5)、式(6)计算。

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{\alpha}{\beta} M \left( \frac{t}{\beta} + 1 \right)^{-1} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$\alpha, \beta$ ——伽玛分布密度函数的参数，其定义按照 GB/T 3358.1—2009 中 2.56 伽玛分布的规定执行。

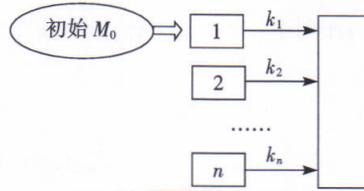


图2 多组分一级动力学模型示意图

$$DT_{50} = \beta(2^{1/\alpha} - 1) \dots\dots\dots (5)$$

$$DT_{90} = \beta(10^{1/\alpha} - 1) \dots\dots\dots (6)$$

5.3 平行双一级动力学模型(DFOP)

DFOP 的数学模型可按式(7)表示，示意图见图3。其  $DT_{50}$  和  $DT_{90}$  只能通过迭代得出。

$$\frac{dM}{dt} = \frac{k_{fast} g e^{-k_{fast} t} + k_{slow} (1-g) e^{-k_{slow} t}}{g e^{-k_{fast} t} + (1-g) e^{-k_{slow} t}} \times M \dots\dots\dots (7)$$

式中：

- $g$  ——降解较快的子过程的供试物所占的比例；
- $k_{fast}$  ——降解较快子过程的降解速率常数；
- $k_{slow}$  ——降解较慢子过程的降解速率常数。

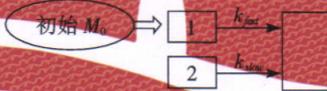


图3 平行双一级动力学模型示意图

5.4 其他降解动力学模型

当上述降解动力学模型不能满足需要时，可以采用其他降解动力学模型，如曲棍球棒模型(见附录A)。

6 降解动力学模型的判定标准及评估流程

6.1 判定标准

降解动力学模型应符合以下判定标准：

- a) 回归趋势线应与实测浓度相匹配，残差应较小且在  $x$  轴两侧随机分布；
- b) 卡方检验的测量误差百分比宜  $< 15\%$ ；
- c) 参数的置信区间合理，即 DFOP 模型的参数“ $g$ ”应在 0 和 1 之间、所有模型的降解速率常数应  $\geq 0$ 。

6.2 评估流程

6.2.1 总体评估流程

6.2.1.1 降解动力学模型的参数选择流程

按以下步骤估计降解试验的降解动力学模型的参数：

- a) 输入每次采样的检测数据；
- b) 选择降解动力学模型；
- c) 设定所选模型各项参数的初始值；

- d) 用所选模型计算每次采样的估计浓度；
- e) 比较估计浓度与检测浓度；
- f) 调整参数直至估计浓度与检测浓度之间的差异最小。

其中 d)、e)、f) 宜由计算机软件自动完成,可用于环境降解动力学评估的计算机软件包括 CAKE 和 KinGUII,也可使用其他经验证的计算机软件。使用计算机软件时,宜使用迭代加权最小二乘法(iteratively reweighted least squares, IRLS)。

### 6.2.1.2 供试物母体和代谢物降解动力学评估流程

按以下步骤评估供试物母体和代谢物的降解动力学,当已知代谢途径且代谢途径较简单时,可以不分步进行评估:

- a) 仅使用母体的检测数据评估母体的降解动力学,评估中仅考虑母体和消失部分 2 个组分;
- b) 加入代谢物的检测数据,评估中应考虑母体降解为代谢物和消失部分以及代谢物降解为消失部分,但当估算出的母体降解为消失部分的降解速率为负值、不显著或估算出的消失部分生成比例不显著时,可不考虑母体降解为消失部分并重新评估;
- c) 加入次级代谢物的检测数据,并按 b) 的要求评估。

### 6.2.2 不同类型试验降解动力学模型选择

#### 6.2.2.1 水解、光解试验

母体和代谢物均应选择 SFO 模型。

#### 6.2.2.2 实验室土壤降解试验

母体选择流程见附录 B。

代谢物应选择 SFO 模型。

#### 6.2.2.3 实验室水—沉积物系统降解试验

宜选择 SFO 模型计算母体和代谢物在整个系统中的  $\text{Deg}T_{50}$  和在水层中的  $\text{Dis}T_{50}$ 。

#### 6.2.2.4 田间消散试验

##### 6.2.2.4.1 降解模块

按附录 C 将数据标准化后,计算供试物在土壤中的  $\text{Deg}T_{50}$ ,降解动力学模型的选择流程见附录 B。标准化过程中,当有试验期间的土壤温度、土壤含水率等实测数据时,应采用实测数据,否则应使用环境暴露模型,根据气象、土壤性质等数据估算试验期间的土壤温度和土壤含水率。当缺少土壤田间持水量的数据时,可参见附录 D。

##### 6.2.2.4.2 基本模块

按附录 B 的流程计算供试物的  $\text{Dis}T_{50}$ 。

当施药后累积降雨量达到 10 mm(或相当于 10 mm 降雨量的灌溉),且后续的采样时间仍满足降解动力学评估的要求时,根据风险评估的需要,可将数据标准化后,按附录 E 计算供试物在土壤中的  $\text{Deg}T_{50}$ ,数据标准化方法同 6.2.2.4.1。

## 7 $\text{DT}_{50}$ 的使用

### 7.1 用于环境风险评估暴露模型的输入参数

当 NY/T 2882.2、NY/T 2882.6 有明确规定时,按照规定执行,否则按以下方法计算  $t_R$ :

- a) 对于 SFO 模型,  $t_R = \text{DT}_{50}$ ;
- b) 对于 FOMC 模型,  $t_R = \text{DT}_{90} / 3.32$ ;
- c) 对于 DFOP 模型,  $t_R = \text{DT}_{50,slow}$ 。

### 7.2 用于确定是否需要高级阶段试验

按附录 B 的流程计算出  $\text{DT}_{50}$  和  $\text{DT}_{90}$  后,与农药管理法规及其他规定给出的阈值比较,并遵循以下

原则：

- a) 降解动力学模型为 *SFO* 的, 当  $DT_{50}$  大于阈值时, 应进行高级阶段试验;
- b) 降解动力学模型为其他模型的, 当  $DT_{90}$  大于阈值时, 应进行高级阶段试验;
- c) 当多个试验遵循不同的降解动力学模型时, 先按 7.1 计算  $t_R$  并取几何平均值, 当  $t_R$  的几何平均值大于阈值时, 应进行高级阶段试验。

附录 A  
(规范性附录)  
曲棍球棒模型

曲棍球棒模型(hockey-stick, HS)由 2 个连续的一级动力学模型构成,供试物在土壤中的降解先按速率常数  $k_1$  遵循一级动力学模型,在特定的时间点( $t_b$ )其降解速率常数变为  $k_2$ ,其数学模型可按式(A.1)表示,示意图见图 A.1。按式(A.2)和式(A.3)计算  $DT_{50}$ ,按式(A.4)和式(A.5)计算  $DT_{90}$ 。

$$\frac{dM}{dt} = -k_1 M (\text{当 } t \leq t_b \text{ 时}) \dots\dots\dots (A.1)$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_2 M (\text{当 } t > t_b \text{ 时})$$

式中:

- $t_b$  —— 转变点,即降解速率常数改变时的时间,单位为天(d);
- $k_1$  —— 转变点之前的降解速率常数;
- $k_2$  —— 转变点之后的降解速率常数。

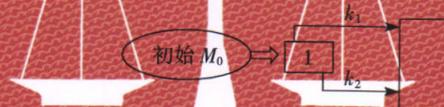


图 A.1 曲棍球棒模型示意图

$$DT_{50} = \frac{\ln 2}{k_1} (\text{当 } DT_{50} \leq t_b \text{ 时}) \dots\dots\dots (A.2)$$

$$DT_{50} = t_b + \frac{\ln 2 - k_1 t_b}{k_2} (\text{当 } DT_{50} > t_b \text{ 时}) \dots\dots\dots (A.3)$$

$$DT_{90} = \frac{\ln 10}{k_1} (\text{当 } DT_{90} \leq t_b \text{ 时}) \dots\dots\dots (A.4)$$

$$DT_{90} = t_b + \frac{\ln 10 - k_1 t_b}{k_2} (\text{当 } DT_{90} > t_b \text{ 时}) \dots\dots\dots (A.5)$$

对于 HS 模型,用于风险评估环境暴露模型的输入参数时, $t_R$  = 较慢子过程的  $DT_{50}$ 。

附录 B  
(规范性附录)

实验室土壤降解试验降解动力学模型选择流程

供试物母体的实验室土壤降解试验降解动力学模型选择流程见图 B.1。

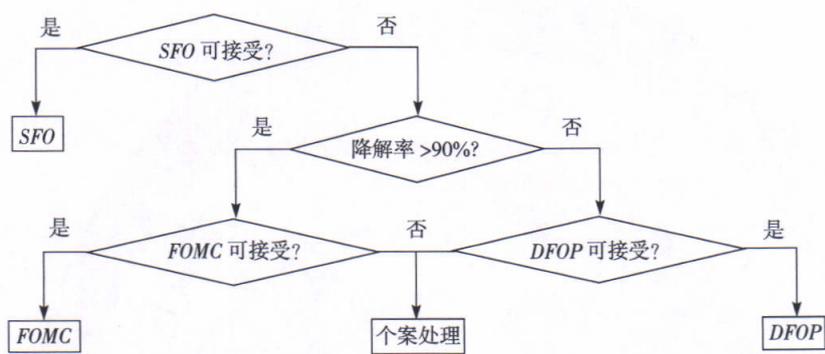


图 B.1 供试物母体的实验室土壤降解试验降解动力学模型选择流程

附录 C

(规范性附录)

田间消散试验数据的标准化(时间步长标准化法)

时间步长标准化法是根据土壤温度和含水率校正因子将试验时的 1 d 折算为标准条件下的天数。按式(C. 1)及试验中测定的土壤温度和土壤含水率计算田间消散试验每个采样间隔的标准化时间,并与测定的供试物母体及其代谢物的数据一起用于降解动力学评估。

$$D_{Norm} = D \times f_{Temp} \times f_{Moisture} \dots\dots\dots (C. 1)$$

式中:

- $D_{Norm}$  ——标准条件下的时间,单位为天(d);
- $D$  ——田间消散试验条件下的 1 d;
- $f_{Temp}$  ——土壤温度校正因子,当土壤温度 $>0^{\circ}\text{C}$ 时按式(C. 2)计算,当土壤温度 $\leq 0^{\circ}\text{C}$ 时=0;
- $f_{Moisture}$  ——土壤含水率校正因子,当土壤含水率 $<$ 田间持水量时按式(C. 3)计算,当土壤含水率 $\geq$ 田间持水量时=1。

$$f_{Temp} = Q_{10}^{(T_{act} - T_{ref})/10} \dots\dots\dots (C. 2)$$

式中:

- $Q_{10}$  ——温度  $20^{\circ}\text{C}$  和  $10^{\circ}\text{C}$  时降解速率的倍数,默认值为 2.58;
- $T_{act}$  ——试验时测得的土壤温度,单位为摄氏度( $^{\circ}\text{C}$ );
- $T_{ref}$  ——标准的温度(如  $20^{\circ}\text{C}$ ),单位为摄氏度( $^{\circ}\text{C}$ )。

$$f_{Moisture} = \left( \frac{\theta_{act}}{\theta_{ref}} \right)^{0.7} \dots\dots\dots (C. 3)$$

式中:

- $\theta_{act}$  ——试验时测得的土壤含水率,单位为克每 100 克干土(g/100 g 干土);
- $\theta_{ref}$  ——土壤的田间持水量[当土壤水势为  $pF_2(1 \times 10^4 \text{ Pa})$  时的土壤含水率],单位为克每 100 克干土(g/100 g 干土)。

**附录 D**  
(资料性附录)  
不同类型土壤的田间持水量

不同类型土壤的田间持水量见表 D.1。

**表 D.1 不同类型土壤的田间持水量**

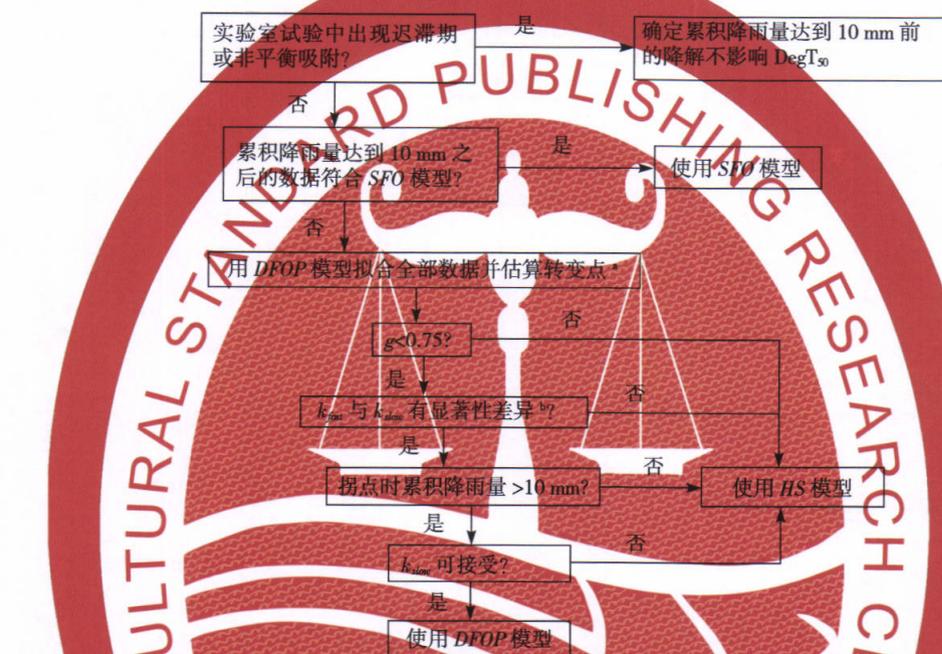
土壤质地 <sup>a</sup>	土壤田间持水量 %
沙土	12
壤沙土	14
沙壤土	19
沙黏壤土	22
黏壤土	28
壤土	25
粉壤土	26
粉黏壤土	30
粉土	27
沙黏土	35
粉黏土	40
黏土	48

<sup>a</sup> 基于联合国粮农组织和美国农业部的分类方法。

附录 E  
(规范性附录)

田间消散试验(基本模块)计算 DegT<sub>50</sub> 的流程

田间消散试验(基本模块)的试验数据按图 E.1 计算 DegT<sub>50</sub>,但当试验中累积降雨量达到 10 mm 前某一代谢物的摩尔分数达到 5%时,不能用该试验数据计算该代谢物的 DegT<sub>50</sub>。



- a 拟合时应包含累积降雨量 < 10 mm 的数据,并按式(E.1)计算 DFOP 模型的转变点。
- b 当  $k_{fast}$  与  $k_{slow}$  的 95% 置信区间没有重叠部分时,认为  $k_{fast}$  与  $k_{slow}$  有显著性差异。

图 E.1 田间消散试验(基本模块)计算 DegT<sub>50</sub> 的流程图

$$t_{b,DFOP} = \frac{3 \times \ln 2}{k_{fast}} \quad \text{(E.1)}$$

式中:

$t_{b,DFOP}$ ——DFOP 模型的转变点。

## 参 考 文 献

- [1] FOCUS, 2016. Generic guidance for estimating persistence and degradation kinetics from environmental fate studies on pesticides in EU registration[OL]. [http:// esdac. jrc. ec. europa. eu/ public\\_ path/ projects\\_ data/ focus/ dk/ docs/ FO- CUSkineticsv1. 1Dec2014. pdf](http://esdac.jrc.ec.europa.eu/public_path/projects_data/focus/dk/docs/FOCUSkineticsv1.1Dec2014.pdf).
- [2] European Food Safety Authority, 2014. EFSA guidance document for evaluating laboratory and field dissipation studies to obtain DegT<sub>50</sub> values of active substances of plant protection products and transformation products of these active substances in soil[J]. *EFSA Journal*, 12(5):3662.
- [3] NAFTA Technical Working Group on Pesticides, 2016. Guidance for evaluating and calculating degradation kinetics in environmental media[OL]. [https:// www. epa. gov/ sites/ production/ files/ 2015-09/ documents/ degradation-kin. pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/degradation-kin.pdf).
- [4] U. S. EPA, 2016. Standard operating procedure for using the NAFTA guidance to calculate representative half-life values and characterizing pesticide degradation, version 2[OL]. [https:// www. epa. gov/ pesticide-science-and- assess- ing-pesticide-risks/ standard-operating-procedure-using-nafta-guidance](https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/standard-operating-procedure-using-nafta-guidance).
- [5] FOCUS, 2016. Generic Guidance for Tier 1 FOCUS Ground Water Assessments[OL]. [http:// esdac. jrc. ec. euro- pa. eu/ public\\_ path/ projects\\_ data/ focus/ gw/ NewDocs/ GenericGuidance2\\_2. pdf](http://esdac.jrc.ec.europa.eu/public_path/projects_data/focus/gw/NewDocs/GenericGuidance2_2.pdf).
-

中华人民共和国  
农业行业标准  
农药登记  
环境降解动力学评估及计算指南

NY/T 3150—2017

\* \* \*

中国农业出版社出版  
(北京市朝阳区麦子店街18号楼)  
(邮政编码: 100125 网址: [www.ccap.com.cn](http://www.ccap.com.cn))

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

\* \* \*

开本 880mm×1230mm 1/16 印张 1.25 字数 25 千字  
2018年5月第1版 2018年5月北京第1次印刷

书号: 16109·4420

定价: 30.00 元



NY/T 3150—2017

版权专有 侵权必究  
举报电话: (010) 65005894