

NY

中华人民共和国农业行业标准

NY/T xxxx—xxxx

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

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

××××-××-××发布

××××-××-××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。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利。本标准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种植业管理司提出并归口。

本部分负责起草单位：农业部农药检定所。

本部分主要起草人：

农药登记 环境降解动力学评估及计算指南

1 范围

本标准规定了农药在环境介质中降解动力学的评估及计算方法。

本部分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 XXXX 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、植物吸收和淋溶，在水体中包括水解、水中光解和吸附到沉积物中。

3.3

结合残留 bound residues

农药按良好农业规范使用后形成的，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

50%供试物消失所需的时间，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

50%供试物降解所需的时间，用 $DegT_{50}$ 表示。

3.6

50%消散时间 50% dissipation time

50%供试物消散所需的时间，用 $DisT_{50}$ 表示。

3.7

90%消失时间 90% disappearance time

90%供试物消失所需的时间，用 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 DT_{50} 或 DT_{90} ，转化为一级动力学模型下的 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

土壤降解过程由两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

基质中的待测物在>90%的情况下可被可靠的检测出的最低水平，用 *LOD* 表示。*LOD* 一般可设为基线噪音的 3 倍，并以 *LOQ* 下的平均回收率折算。

3.14

定量限 limit of quantification

经添加回收试验验证的，平均回收率为 70%-110%、相对标准偏差 (*RSD*) $\leq 20\%$ 时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在回归分析中计算忽略的部分物质，通常代表二氧化碳、结合残留物及少量未定性鉴别的代谢物，也包括拟合分析中未包含的所有代谢物。

4 数据处理

4.1 试验数据来源

用于评估降解机理的试验数据应符合 GB/T 31270.1、GB/T 31270.2、GB/T 31270.3、GB/T 31270.8、NY/T XXXX 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物质的量的百分比；对于使用 ^{14}C 放射性标记物的

试验，可以添加的放射量（%AR）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 的数据应设为实测值，若未给出实测值，设为 LOQ 与 LOD 之和的 1/2；

——低于 LOD 的数据设为 LOD 的 1/2；

——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，应保留高于 LOQ 之前的数据。

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（例如添加的供试物中含有代谢物杂质）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第 1 组低于 LOD 的数据应设为 LOD 的 1/2，检测结果为低于 LOQ 且未给出实测值的数据设为 LOQ 与 LOD 之和的 1/2；

——代谢物首次检测之前的第 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：

- 首先使用全部检测数据；
- 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，剔除异常值并重新拟合；
- 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；
- 所有剔除的异常值均应记录并在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 模型的数学模型可以式（1）表示，示意图见图 1， DT_{50} 和 DT_{90} 的计算见式（2）、式（3）。

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C ——时间为 t 时供试物的量；

t ——时间，单位为天（d）；

k ——降解速率常数。

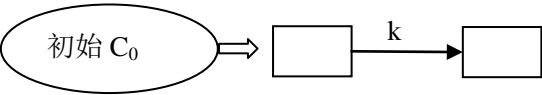


图 1 一级动力学模型示意图

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

式中：

DT_{50} ——50% 供试物消失所需的时间，单位为天（d）。

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

式中：

DT_{90} ——90%供试物消失所需的时间，单位为天（d）。

5.2 多组分一级动力学模型（FOMC）

FOMC 模型的数学模型可以式（4）表示，示意图见图 2， DT_{50} 和 DT_{90} 的计算见式（5）、式（6）。

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{\alpha}{\beta} C \left(\frac{t}{\beta} + 1 \right)^{-1}$$

..... (4)

式中：

α, β ——伽玛分布密度函数的参数，其定义参见 GB/T 3358.1-2009 中 2.56 伽玛分布。

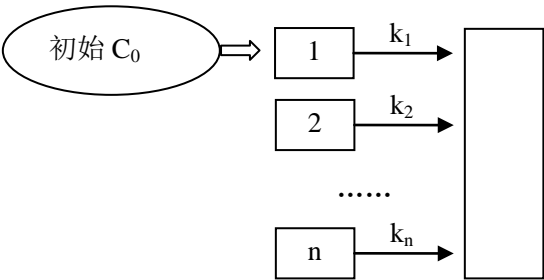


图 2 多组分一级动力学模型示意图

$$DT_{50} = \beta \left(2^{\left(\frac{1}{\alpha} \right)} - 1 \right)$$

..... (5)

$$DT_{90} = \beta \left(10^{\left(\frac{1}{\alpha} \right)} - 1 \right)$$

..... (6)

5.3 平行双一级动力学模型（DFOP）

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

$$\frac{dC}{dt} = \frac{k_{fast} g e^{-k_{fast} t} + k_{slow} (1-g) e^{-k_{slow} t}}{g e^{-k_{fast} t} + (1-g) e^{-k_{slow} t}} C$$

..... (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。

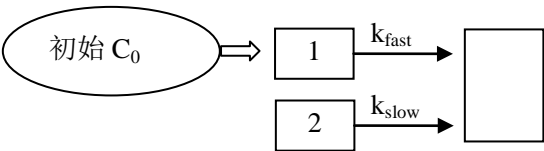


图 3 平行双一级动力学模型示意图

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，附录 A 给出了曲棍球棒模型的数学模型和示意图。

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：

- 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；
- 卡方检验的测量误差百分比 $<15\%$ ；
- 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 ≥ 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) 初步猜测所选模型的各项参数；
- 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：

- 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两个组分；
- 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或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

母体应首先按 *SFO* 模型拟合,当符合 *SFO* 模型时选择 *SFO* 模型;若不符合 *SFO* 模型,且降解率超过 90%应选择 *FOMC* 模型,若降解率未超过 90%应选择 *DFOP* 模型;若不符合 *SFO*、*FOMC* 和 *DFOP* 模型,应尝试运行其他模型或个案处理。其选择流程遵照附录 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

应选择 *SFO* 模型计算母体和代谢物在整个系统中的 $DegT_{50}$ 和在水层中的 $DisT_{50}$ 。

6.2.2.4 田间消散试验

6.2.2.4.1 降解模块

遵照附录 C 将数据标准化后,计算供试物在土壤中的 $DegT_{50}$,降解动力学模型的选择流程遵照附录 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,否则可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,可参照附录 D。

6.2.2.4.2 基本模块

遵照附录 B 的流程计算供试物的 $DisT_{50}$ 。

当施药后累积降雨量达到 10mm (或相当于 10mm 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,可将数据标准化后遵照附录 E 计算供试物在土壤中的 $DegT_{50}$,数据标准化方法同 6.2.2.4.1。

7 DT_{50} 的使用

7.1 用于风险评估环境暴露模型的输入参数

当 NY/T 2882.2、NY/T 2882.6 有明确规定时,遵照规定执行,否则按以下方法计算 t_{rep} :

——对于 *SFO* 模型, $t_R = DT_{50}$;

——对于 *FOMC* 模型, $t_R = DT_{90}/3.32$;

——对于 *DFOP* 模型, $t_R=DT_{50,slow}$ 。

7.2 用于确定是否需要进行高级阶段试验

遵照附录 B 的流程计算出 DT_{50} 和 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:

——降解动力学模型为 *SFO* 的, 比较 DT_{50} ;

——降解动力学模型为其他模型的, 比较 DT_{90} ;

——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 并取几何平均值后再与设定阈值的 DT_{50} 比较。

附录 A

(规范性附录)

曲棍球棒模型

曲棍球棒模型 (hockey-stick, *HS*) 由两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 , 其数学模型可以式 (A.1) 表示, 示意图见图 A.1, 用式 (A.2) 和 (A.3) 计算 DT_{50} 和 DT_{90} 。

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} &= -k_1 C (\text{当 } t \leq t_b \text{ 时}) \\ \frac{dC}{dt} &= -k_2 C (\text{当 } t > t_b \text{ 时}) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

t_b ——转变点, 即降解速率常数改变时的时间;

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。

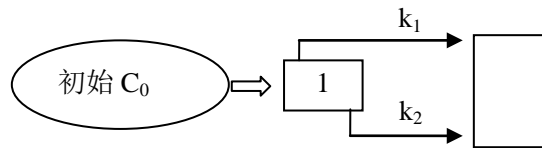


图 A. 1 曲棍球棒模型示意图

$$DT_x = \frac{\ln \frac{100}{100-x}}{k_1} \quad (\text{当 } DT_x \leq t_b) \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

$$DT_x = t_b + \frac{\left[\ln \frac{100}{100-x} - k_1 t_b \right]}{k_2} \quad (\text{当 } DT_x > t_b) \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

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。

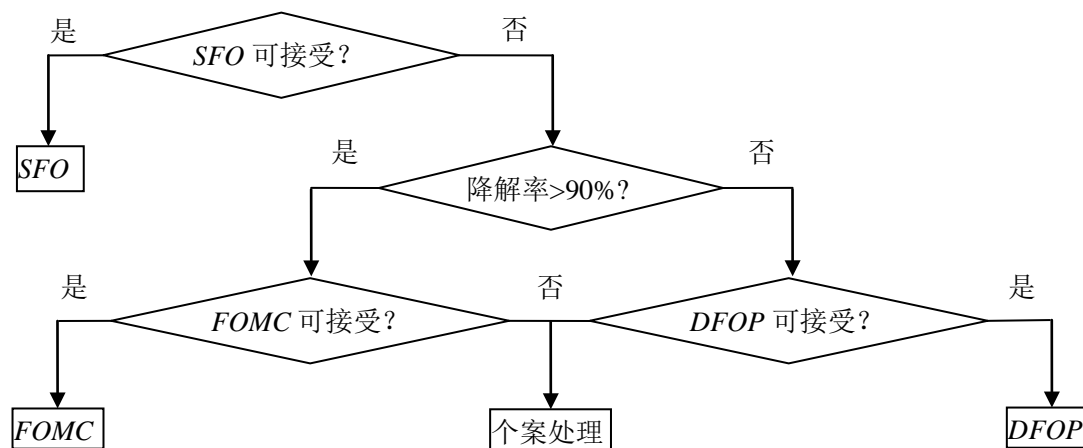


图 B.1 供试物母体的实验室土壤降解试验降解动力学模型选择流程

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 天折算为标准条件下的天数。用式（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。

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

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 天；

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。

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

式中：

Q_{10} ——温度 20°C 和 10°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（例如 20°C ），单位为摄氏度（ $^{\circ}\text{C}$ ）。

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

式中：

θ_{act} ——试验时测得的土壤含水率；

θ_{ref} ——土壤的田间持水量（当土壤水势为 pF2（ $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ ）时的土壤含水率）。

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参考表 D.1。

表 D.1 不同类型土壤的田间持水量

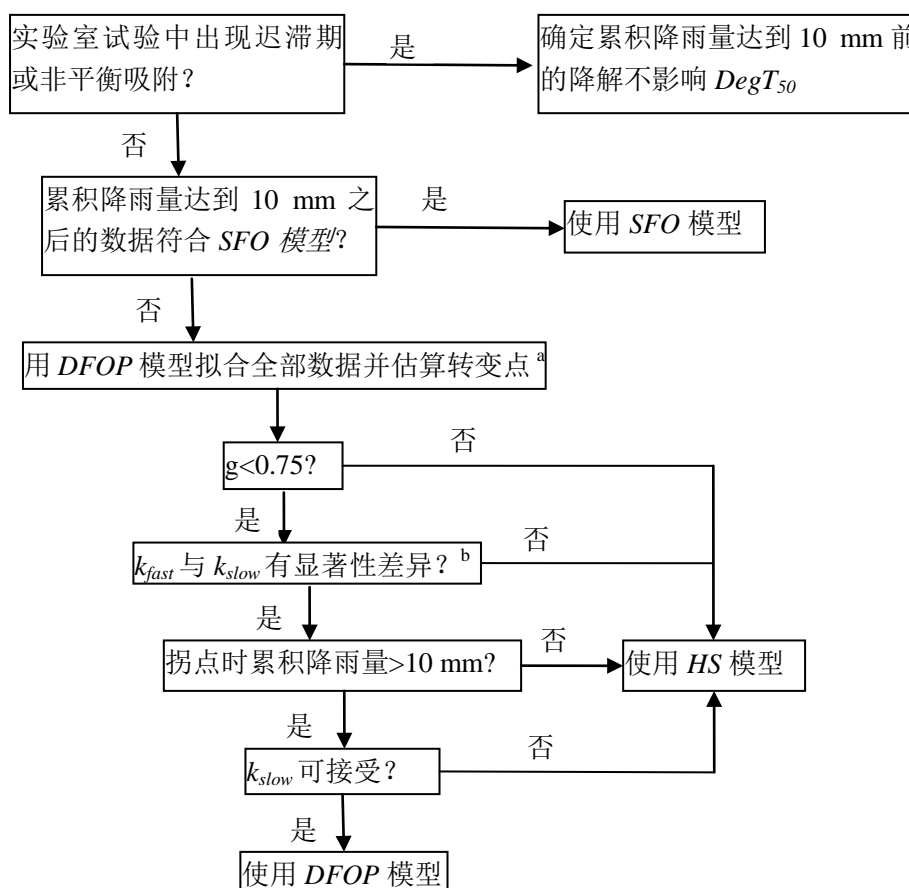
土壤质地 ^a	土壤田间持水量 %
砂土	12
壤砂土	14
砂壤土	19
砂粘壤土	22
粘壤土	28
壤土	25
粉壤土	26
粉粘壤土	30
粉土	27
砂粘土	35
粉粘土	40
粘土	48
a: 基于 FAO 和 USDA 的分类方法。	

附录 E

(规范性附录)

田间消散试验（基本模块）计算 $DegT_{50}$ 的流程

田间消散试验（基本模块）的试验数据按图 E.1 计算 $DegT_{50}$ ，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 $DegT_{50}$ 。



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 $DegT_{50}$ 的流程图

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

式中：

$t_{b,DFOP}$ —— $DFOP$ 模型的转变点。

参考文献

- [1] FOCUS. Generic guidance for estimating persistence and degradation kinetics from environmental fate studies on pesticides in EU registration. [2016-03-28].
http://esdac.jrc.ec.europa.eu/public_path/projects_data/focus/dk/docs/FOCUSkineticssc1.1Dec2014.pdf
- [2] European Food Safety Authority. EFSA guidance document for evaluating laboratory and field dissipation studies to obtain DegT50 values of active substances of plant protection products and transformation products of these active substances in soil. EFSA Journal, 2014; 12(5):3662
- [3] NAFTA Technical Working Group on Pesticides. Guidance for evaluating and calculating degradation kinetics in environmental media. [2016-01-14].
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/degradation-kin.pdf>
- [4] U.S. EPA. Standard operating procedure for using the NAFTA guidance to calculate representative half-life values and characterizing pesticide degradation, version 2. [2016-01-14].
<https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/standard-operating-procedure-using-nafta-guidance>
- [5] FOCUS. Generic Guidance for Tier 1 FOCUS Ground Water Assessments. [2016.9.12].
http://esdac.jrc.ec.europa.eu/public_path/projects_data/focus/gw/NewDocs/GenericGuidance2_2.pdf
-