

NY

中华人民共和国农业行业标准

NY/T XXXX—XXXX

化学农药 高效液相色谱法估算土壤吸附 系数试验准则

Chemical pesticide—Guideline for estimation of the adsorption coefficient
(Koc) on soil using high performance liquid chromatography (HPLC)

(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。

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国农业农村部 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。

本部分由农业农村部种植业管理司提出并归口。

本部分负责起草单位：农业农村部农药检定所。

本部分主要起草人：

化学农药 高效液相色谱法估算土壤吸附系数试验准则

1 范围

本标准规定了高效液相色谱法估算化学农药土壤吸附系数试验的方法原理、仪器与试剂、试验方法和试验报告等的基本要求。

本标准适用的 $\lg K_{oc}$ 范围为1.5-5.0。

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 31270.4 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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

分配系数 Distribution coefficient

农药在固液两相间的分配达到平衡时,供试物在固液两相的浓度之比。以 K_d 表示,见式1。

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

K_d ——分配系数,单位为毫升每克(mL/g);

C_s ——平衡时固相中供试物的浓度,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

C_w ——平衡时液相中供试物的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)。

3.2

弗伦德利奇吸附系数 Freundlich adsorption coefficient

液相中平衡浓度为 $1\mu\text{g/mL}$ 时,固相中供试物的浓度。以 K_f 表示,见式2。

$$\lg C_s = \lg K_f + \frac{1}{n} \times \lg C_w \dots\dots\dots (2)$$

式中:

K_f ——弗伦德利奇吸附系数,无量纲;

$1/n$ ——弗伦德利奇吸附等温线的斜率,无量纲。

3.3

有机碳吸附系数 Organic carbon adsorption coefficient

将 K_d 或 K_f 按吸附剂的有机碳含量归一化，以 K_{OC} 表示。见式3

$$K_{OC} = \frac{K_d}{OC} \times 100 \text{ 或 } \frac{K_f}{OC} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中：

K_{OC} ——有机碳吸附系数，单位为毫升每克（mL/g）或无量纲；

OC ——土壤有机碳含量，%。

3.4

容量因子 capacity factor

在色谱平衡状态时，组分在固定相与流动相中的质量比。以 k' 表示，见式4。

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

k' ——容量因子，无量纲；

t_R ——保留时间，单位为分（min）；

t_0 ——死时间，单位为分（min）。

4 方法原理

利用氰基柱的固定相同时含有极性和非极性两种基团，可与被试物的极性和非极性基团相互作用，建立保留时间与吸附系数之间的关系。

首先建立一系列参照物的 $\lg K_{OC}$ 与 $\lg k'$ 之间的校准曲线，然后测定被试物的 k' ，并估算被试物的 K_{OC} 。

注：本方法用高效液相色谱法估算农药在土壤中的吸附系数 K_{OC} ，与定量构效关系方法（QSAR）相比，本方法具有更高的可靠性，但作为一种估算方法，本方法不能完全代替批平衡试验方法（GB/T 31270.4）。

5 仪器与试剂

5.1 仪器

配备氰基柱的高效液相色谱仪。

当使用甲醇-水流动相时，若 $\lg K_{OC}=3.0$ ， $\lg k'$ 应 >0.0 ；若 $\lg K_{OC}=2.0$ ， $\lg k'$ 应 >-0.4 。

5.2 流动相

流动相可采用甲醇-水（55+45，体积比）或甲醇-0.01 mol/L pH6.0 柠檬酸盐缓冲溶液（55+45，体积比），若不适用，可尝试其他有机溶剂-水体系。使用前应脱气，并采用等梯度洗脱。

对于离子型农药，宜使用甲醇-柠檬酸盐缓冲溶液，但应避免盐析出或柱效降低。

5.3 参照物

应至少选择 6 种参照物建立校准曲线，其中高于和低于被试物预期 K_{oc} 值的参照物各至少 1 个。宜选择与被试物结构相似的参照物。

6 试验方法

6.1 被试物与参照物配制

被试物与参照物均应用流动相配制。

6.2 死时间的测定

6.2.1 无保留物质法

通过不被液相色谱柱保留的惰性物质（如甲酰胺、尿素或硝酸钠）测定。测定时应至少重复进样 2 次。

6.2.2 同系物法

测定一系列同系物（如正烷基甲基酮）中，约 7 种化合物的保留时间。以保留时间 $t_{R(nC+1)}$ 对 $t_{R(nC)}$ 作图，将试验结果线性回归，并根据截距和斜率计算 t_0 ，见式（5）。

$$t_{R(nC+1)} = A \times t_{R(nC)} + (1 - A) \times t_0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

nC ——碳原子数目；

$t_{R(nC+1)}$ ——碳原子数目为 $nC+1$ 的化合物的保留时间；

$t_{R(nC)}$ ——碳原子数目为 nC 的化合物的保留时间；

A ——常数。

6.3 保留时间的测定

如确定参照物的保留时间不受其他参照物的影响，可将参照物混合后进样并测定各参照物的保留时间。用于建立校准曲线的参照物的保留时间应当天测定，并至少测定两次。宜在被试物进样前后各进样一次。被试物应单独进样。

6.4 数据处理

根据式（4），使用死时间 t_0 和保留时间计算各参照物 t_R 和被试物的容量因子 k' 。

用参照物的 $\lg K_{oc}$ （批平衡法得到，参见附录 A 中的表 A.1）与 $\lg k'$ 作图并线性回归，建立校准曲线，见式（6）。

$$\lg K_{oc} = a \times \lg k' + b \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

a ——校准曲线的斜率；

b ——校准曲线的截距。

根据式（7），用被试物的 k' 计算其 $\lg K_{OC}$ 。

7 试验报告

试验报告至少应包括下列内容：

——被试物和参照物的标识和纯度，如果相关，还应提供 pK_a 值；

——试验仪器和操作条件的描述，如：分析柱和保护柱的类型和规格、检测方法、流动相（包括组成比例和 pH 值）、测试过程的温度范围；

——死时间及其测定方法；

——被试物和参照物的进样量；

——用于建立校准曲线的参照物的保留时间；

——校准曲线的详情；

——被试物的平均保留时间和估算的 $\lg K_{OC}$ ；

——色谱图。

附录 A
(资料性附录)

可作为参照物的化合物及其土壤吸附系数

部分可作为参照物的化合物及其土壤吸附系数（批平衡法）的数据见表 A.1。

表 A.1 可作为参照物的化合物及其土壤吸附数据

名称	英文名称	化学文摘登录号	lgK _{oc}
乙酰苯胺	Acetanilide	103-84-4	1.25
苯酚	Phenol	108-95-2	1.32
2-硝基苯甲酰胺	2-Nitrobenzamide	610-15-1	1.45
N,N-二甲基甲酰胺	N,N-dimethylbenzamide	611-74-5	1.52
4-甲基苯甲酰胺	4-Methylbenzamide	619-55-6	1.78
苯甲酸甲酯	Methylbenzoate	93-58-3	1.8
莠去津	Atrazine	1912-24-9	1.81
异丙隆	Isoproturon	34123-59-6	1.86
3-硝基苯甲酰胺	3-Nitrobenzamide	645-09-0	1.95
苯胺	Aniline	62-53-3	2.07
3,5-二硝基苯甲酰胺	3,5-Dinitrobenzamide	121-81-3	2.31
多菌灵	Carbendazim	10605-21-7	2.35
三唑醇	Triadimenol	55219-65-3	2.4
咪唑嗪	Triazoxide	72459-58-6	2.44
三唑磷	Triazophos	24017-47-8	2.55
利谷隆	Linuron	330-55-2	2.59
萘	Naphthalene	91-20-3	2.75
硫丹二醇	Endosulfan-diol	2157-19-9	3.02
甲硫威	Methiocarb	2032-65-7	3.1
酸性黄 219	Acid Yellow 219	63405-85-6	3.16
1,2,3-三氯苯	1,2,3-Trichlorobenzene	87-61-6	3.16
林丹	γ-HCH	58-89-9	3.23
倍硫磷	Fenthion	55-38-9	3.31
直接红 81	Direct Red 81	2610/11/9	3.43
吡菌磷	Pyrazophos	13457-18-6	3.65
α-硫丹	α-Endosulfan	959-98-8	4.09
禾草灵	Diclofop-methyl	51338-27-3	4.2
菲	Phenanthrene	1985/1/8	4.09
碱性蓝 41 (混合物)	Basic Blue 41 (mix)	26850-47-5 12270-13-2	4.89
滴滴涕	DDT	50-29-3	5.63

参考文献

- [1] OECD (2001) Testing Guideline 121: Estimation of the Adsorption Coefficient (K_{oc}) on Soil and on Sewage Sludge using High Performance Liquid Chromatography (HPLC), OECD Guidelines for the Testing of Chemicals
-