

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20170526002

黄健, 姜辉, 曲蒙蒙, 等. 36种典型除草剂对绿藻的毒性研究[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(4): 193-201

Huang J, Jiang H, Qu M M, et al. The toxic effects of thirty-six typical herbicides on green algae growth [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(4): 193-201 (in Chinese)

## 36种典型除草剂对绿藻的毒性研究

黄健<sup>1</sup>, 姜辉<sup>1,\*</sup>, 曲蒙蒙<sup>1</sup>, 袁善奎<sup>1</sup>, 许秋瑾<sup>2</sup>

1. 农业部农药检定所, 北京 100125

2. 中国环境科学研究院, 北京 100012

收稿日期: 2017-05-26 录用日期: 2017-08-09

**摘要:** 近年来, 农药对生态系统的初级生产者——藻类的毒性及其生态毒理学研究引起了国内外学者的广泛关注。除草剂在生产中广泛应用, 对藻类的毒性作用最强, 其毒性效应远高于杀虫剂和杀菌剂。论文选择市场上具有典型代表性的36种除草剂原药, 分析解读除草剂在国内的登记情况, 以及在作物、旱田和水田的使用情况; 明晰对藻类生长抑制急性毒性效应。结果表明: 1) 除草剂的作用方式和化学类别对绿藻毒性影响显著; 对于抑制植物细胞分裂和作用于植物叶绿体的除草剂对绿藻毒性均较高, 以人工合成植物生长素为代表的除草剂对绿藻毒性均较低; 2) 相同作用方式, 不同化学类别的除草剂, 对单一绿藻的毒性差异明显。在水稻上获得登记的除草剂对藻类毒性整体低于在旱田获得登记的除草剂对藻类的毒性。开展多种农药对水生生态毒性的研究, 为农药的合理安全使用、农药在淡水环境中的生态效应评价以及保护淡水生态系统提供科学依据。

**关键词:** 除草剂; 绿藻; 生长抑制; 毒性效应; 作用机理; 化学类别

文章编号: 1673-5897(2017)4-193-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

## The Toxic Effects of Thirty-Six Typical Herbicides on Green Algae Growth

Huang Jian<sup>1</sup>, Jiang Hui<sup>1,\*</sup>, Qu Mengmeng<sup>1</sup>, Yuan Shankui<sup>1</sup>, Xu Qiujin<sup>2</sup>

1. Institute for the Control of Agrochemicals, MOA, Beijing 100125, China

2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

Received 26 May 2017 accepted 9 August 2017

**Abstract:** The impacts of pesticides on primary producers (i.e., algae) have raised global concerns. However, the toxic effects of herbicides on algae have been hypothesized to be much severe than those of insecticides and fungicides. To verify this hypothesis, this paper selected 36-brands herbicides to document their uses in China for crops of dry and paddy farmlands, and to investigate their effects on algae growth. The results showed that: 1) the effects of the herbicides on algae growth were dependent on their functional mechanisms and chemical composites. The herbicides that inhibit plant cell division and are applied on plant leaves were found to be more toxic than the herbicides that are made of artificially synthetic plant growth hormone; 2) for a given functional mechanism, the herbicides with different chemical composites had different-level toxicities on green algae. The herbicides were less

基金项目: 我国典型湖泊病原微生物的分布特征与环境行为(41673122)

作者简介: 黄健(1985-), 女, 农艺师, 研究方向为湖泊富营养化和农药生态环境, E-mail: huangjian225@sina.com;

\* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: cabet@vip.sina.com

toxic on the paddy farmlands (e.g., rice) than the dry farmlands (e.g., wheat and corn). The results can be the important scientific information for better use of pesticides/herbicides, evaluation of their ecological effects, and protection of freshwater environment.

**Keywords:** herbicides; green algae; algal growth inhibition; toxic effect; mechanism action; chemical structure

农药在田间使用过程中,部分停留在作物上发生效用,其余部分残留在土壤或漂浮在大气中,通过降雨、淋溶、流域排水或偶然溢出而直接或间接地污染地表水或地下水<sup>[1]</sup>。农药对水体产生严重污染,进而对水体生态系统中的非靶标生物产生不同程度的影响。在无数受危害的非靶标生物中,藻类占有很大比例,而且敏感度高。作为初级生产者,藻类的大量繁殖不仅为(浮游)无脊椎动物提供了丰富的食物资源,而且通过叶绿素光合作用释放出氧气,促进(浮游)无脊椎动物生长<sup>[2]</sup>。藻类的多样性直接影响水生生态系统的结果和功能<sup>[3]</sup>。藻类具有个体小、繁殖快、易获得等特点,而且对有毒物质敏感度高,短时间内就可以得到化学物质对藻类的影响效果<sup>[4]</sup>。在水生生态系统中,藻类的种类组成依赖于不同藻种的敏感性。当水体受到有毒物质污染时,较敏感的藻种首先受到影响,导致数量减少<sup>[5]</sup>。所以,利用水体中藻类的组成,就可以预测水体受污染的程度。而且如果在生态系统的测试中包含这些藻类,则可以提高系统预测最敏感生态系统的反应能力<sup>[6-7]</sup>。

目前世界上生产和使用的农药种类繁多,因此许多研究学者综合考虑农药联合毒性,或者选取几种、甚至几十种农药开展对藻类毒性研究。但是,很多研究学者选择的除草剂大部分是制剂,而不是农药原药。农药制剂由于包含很多助剂和杂质,而杂质对藻类的影响未知,导致有效成分对藻类毒性的影响结果不准确。所以,很多学者的研究在农药原药的选择上受到很大限制。许多典型的农药原药不易获取,农药登记和使用信息不详,导致农药对藻类的毒性数据不具备代表性。另外,前人的研究文献中,化学农药无论按作用机理还是化学结构分类,很难全面涵盖其主要类别。农药在市场上的流通,与农药的登记状况息息相关。近年来我国农药市场变化日新月异,高效低毒的农药逐渐占领市场。所以,只有跟踪的了解农药的登记情况,选取市场上正在生产、销售和使用的农药,才能准确分析农药对淡水生态环境初级生产者的现实影响。

随着我国农药登记管理制度不断完善,农药产

品登记数量、品种结构和生产能力都得到飞速发展。近年来,除草剂的登记数量和生产量均高于其他类型化学农药。2015年农药登记产品共计3 295个,其中除草剂934个,占比28.3%,同比增加了1.7%。2015年全国年农药总产量为132.8万吨,其中除草剂82.7万吨,占全年农药产量的62.3%。笔者研究了除草剂农药对水生生态环境的影响。因为除草剂对藻类的毒性作用最强,其毒性效应远高于杀虫剂和杀菌剂。另外,除草剂在农业生产中广泛应用。除草剂的登记数量、生产、销售和使用量约占农药产品的1/3以上。作为初级生产者绿藻是我国淡水湖泊中的优势种和敏感性较高的藻种,由于氮磷营养盐超标我国长江中下游湖泊频繁爆发蓝绿藻水华。所以,研究除草剂对淡水生态环境初级生产者的影响是迫在眉睫的重大问题。论文的研究目的:1)选择市场上具有典型代表性的36种除草剂原药,阐明除草剂在国内的登记及在作物、旱田和水田的使用情况;2)按除草剂的作用机理和化学结构分类,明晰对藻类生长抑制急性毒性效应;从而为农药的合理使用、农药在淡水环境中的生态效应评价以及保护淡水生态系统提供科学依据。

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 除草剂

研究选取的36种除草剂原药中,有12种可以在水田使用和22种可以在旱田使用,目的是对比水田和旱田除草剂对藻类毒性的差异性。表1详细介绍了36种除草剂原药的中文、英文名称、有效成分含量、所属的化学类别和作用机理。有效成分含量代表生产配方,目的是记录化学成分对藻类抑制率的影响。对于难溶于水的农药,用少量对藻毒性小的有机溶剂、乳化剂或分散剂助溶。

#### 1.1.2 藻种

根据OECD导则,选择处于对数生长期的2种绿藻——斜生栅藻(*Scenedesmus obliquus*)或羊角月牙藻(*Selenastrum capricornutum*)作为72 h藻类生长抑制试验用藻<sup>[8-11]</sup>。藻种购自中国科学院水生生物研究所。

## 1.2 实验方法

## 1.2.1 藻细胞的预培养

选用 BG11 培养基培养斜生栅藻 (*Scenedesmus obliquus*) 或羊角月牙藻 (*Selenastrum capricornutum*)<sup>[8-11]</sup>。按无菌操作法将试验用藻接种到装有培

养基的锥形瓶内,放入智能光照培养箱(上海比朗仪器制造有限公司,中国)进行预培养。每隔 96 h 接种一次,反复接种 2~3 次,经检查藻类基本达到同步生长阶段,并处于对数生长期时,作为试验用藻。每次接种时在显微镜(Olympus,日本)下观察,检查

表 1 36 种除草剂名称和分类

Table 1 List of 36 herbicides used in this study

作用机理 Mechanism of action	化学类别 Chemical group	农药名称 Herbicide	英文名称 English name	有效成分含量/% Technical grade (a.i.)/%
乙酰辅酶 A 羧化酶抑制剂	芳氧苯氧丙酸类	氰氟草酯	Cyhalofop-butyl	97.4
	环乙炔酮类	烯草酮	Clethodim	37
乙酰乳酸合酶(ALS)抑制剂	磺酰胺类	砒嘧磺隆	Rimsulfuron	99
	磺酰胺类	氟磺隆	Prosulfuron	95
	磺酰胺类	氟唑磺隆	Flucarbazone-Na	95
	磺酰胺类	五氟磺草胺	Penoxsulam	98
	嘧啶水杨酸类	嘧啶肟草醚	Pyribenzoxim	95
	三唑嘧啶类	氯酯磺草胺	Cloransulam-methyl	98
	三唑嘧啶类	双氟磺草胺	Florasulam	98
光合作用光合系统 II 抑制剂	氨基甲酸酯类	甜菜宁	Phenmedipham	97.8
	三嗪类	特丁津	Terbuthylazine	95
	三嗪酮类	苯嗪草酮	Metamitron	98
	三嗪酮类	噻草酮	Metribuzin	97
	三唑啉酮类	氨唑草酮	Amicarbazone	97
	芳氧乙酰胺类	氟噻草胺	Flufenacet	98
	苯并噻唑类	灭草松	Bentazone	98
	苯腈类	溴苯腈	Bromoxynil	97
原卟啉原氧化酶抑制剂	吡唑类	吡草醚	Pyraflufen-ethyl	95
对羟基苯基丙酮酸双氧化酶抑制剂	三酮类	硝磺草酮	Mesotrione	95
	异噁唑类	异噁唑草酮	Isoxaflutole	96
烯醇丙酮酰莽草酸-3-磷抑制剂	有机磷类	草甘膦	Glyphosate	96
	有机磷类	草甘膦钾盐	Glyphosate potassium salt	95
	有机磷类	草甘膦异丙胺盐	Glyphosate-isopropylammonium	95
	有机磷类	莎稗磷	Anilofos	97.3
微管组织抑制剂	吡啶类	氯氟吡氧乙酸异辛酯	Fluroxypyr-metyl	97
	二硝基苯胺类	二甲戊灵	Pendimethalin	98
	二硝基苯胺类	氟乐灵	Trifluralin	96
极长链脂肪酸抑制剂	氯乙酰胺类	吡唑草胺	Metazachlor	98
	氯乙酰胺类	精异丙甲草胺	S-metolachlor	98
脂类合成抑制剂	硫代氨基甲酸酯类	苄草丹	Prosulfocarb	98
	硫代氨基甲酸酯类	禾草丹	Thiobencarb	97
人工合成植物生长素	苯氧羧酸类	2,4-滴丁酯	2,4-D butylate	98
	苯氧羧酸类	2,4-滴异辛酯	2,4-D isooctyl ester	96
	苯氧羧酸类	2 甲 4 氯	4-Chloro-2-methylphenoxy)acetic acid (MCPA)	95
	苯甲酸类	麦草畏	Dicamba	96.5
其他	二硫代氨基甲酸酯类	噁嗪草酮	Oxaziclomefone	97

藻种的生长情况。试验环境温度控制在 $(21\pm 3)$ ℃;连续均匀光照,光照强度差异应保持在 $\pm 15\%$ ,光强 $4\ 440\sim 8\ 880\ \text{Lux}^{[11]}$ 。

### 1.2.2 藻类毒性试验

首先,采用细胞计数法测定藻原液的细胞浓度。第二,用供试物配制一系列不同浓度的试验药液,放入高压灭菌锅(Hirayama,日本)中在 $121\ ^\circ\text{C}$ 条件下灭菌 $0.5\ \text{h}$ 。第三,分别取 $50\ \text{mL}$ 配制好的试验药液(对照组加等量试验用水)和 $50\ \text{mL}$ 藻液,放入 $250\ \text{mL}$ 三角瓶中;摇匀后用封口膜封口,使得初始藻种控制在 $5\times 10^4\ \text{个}\cdot\text{mL}^{-1}$ 左右;随机放入智能光照培养箱,每天定时人工摇动 $4\sim 5$ 次。试验药液按一定比例间距确定(几何级差控制在 $3.2$ 倍以内),设置 $5\sim 7$ 个浓度组,并设置一个空白对照组,当使用助溶剂时增设溶剂对照组。每个浓度组设置 $3$ 个重复。实验观察期为 $72\ \text{h}$ ,每隔 $24\ \text{h}$ 取样。分别在 $0\ \text{h}$ 、 $24\ \text{h}$ 、 $48\ \text{h}$ 和 $72\ \text{h}$ 对藻类生长状况进行测定。从三角瓶中取少量体积的藻液,采用细胞计数法,在显微镜下用血球计数板准确计数藻细胞数,同时检查藻细胞颜色、形态以及是否粘连或聚结等生长情况,每个样品计数 $2$ 次。所有与藻类相关的试验步骤,均在无菌操作台(苏净安泰,中国)内完成。试验环境温度控制在 $(21\pm 3)$ ℃;连续均匀光照,光照强度差异应保持在 $\pm 15\%$ ,光强 $4\ 440\sim 8\ 880\ \text{Lux}$ 。

### 1.2.3 数据处理与分析

根据 OECD、USEPA 和我国农药登记机构制订的化学农药环境安全评价试验准则:藻类生长抑制试验<sup>[8-11]</sup>。藻生物量增长的抑制百分率按式(1)计算:

$$I_y = \frac{Y_c - Y_t}{Y_c} \quad (1)$$

式中: $I_y$ 为处理组生物量增长的抑制百分率,%; $Y_c$ 为空白对照组测定的藻类单位生物量,用细胞数表示时单位为个每毫升( $\text{个}\cdot\text{mL}^{-1}$ ); $Y_t$ 为处理组测定的藻类单位生物量,用细胞数表示时单位为个每毫升( $\text{个}\cdot\text{mL}^{-1}$ )。

采用 SPSS<sup>®</sup> 16.0 统计学软件分析藻类数据,通过藻类生物量增长的抑制百分率计算得到 $72\ \text{h}$ 半效应浓度(median effective concentration,  $72\ \text{h-EC}_{50}$ )和 $95\%$ 置信区间。

### 1.2.4 除草剂对绿藻的毒性评价

根据《化学农药环境安全评价试验准则-第14部分:藻类生长抑制试验》<sup>[11]</sup>中农药对藻类的毒性等级划分, $72\ \text{h-EC}_{50}\leq 0.3$ 为高毒; $0.3 < 72\ \text{h-EC}_{50}\leq$

$3.0$ 为中毒; $72\ \text{h-EC}_{50} > 3.0$ 为低毒。研究中 $36$ 种除草剂对绿藻毒性等级见表2。

## 2 结果 (Results)

### 2.1 不同作用机理和化学类别除草剂对绿藻的毒性研究

分别按作用机理和化学组成对 $36$ 种除草剂进行分类,并深入分析对绿藻毒性数据。 $36$ 种除草剂按作用机理分为乙酰辅酶 A 羧化酶抑制剂、乙酰乳酸合酶、光合作用光合系统 II 抑制剂等 $11$ 类;按化学类别分为芳氧苯氧丙酸类、环乙炔酮类、磺酰胺类等 $24$ 个类别(表1)。不同类型的除草剂对单一绿藻的毒性变动范围较大( $72\ \text{h-EC}_{50}$ : $0.00101\sim 143\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), $72\ \text{h-EC}_{50}$ 最小值是氯乙酰胺类除草剂吡唑草胺对斜生栅藻的,其 $72\ \text{h-EC}_{50}$ 值仅为 $0.00101\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;而苯氧羧酸类除草剂2甲4氯对斜生栅藻的 $72\ \text{h-EC}_{50}$ 值达到 $143\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 $36$ 种除草剂原药对绿藻毒性研究表明,对绿藻毒性为低毒的除草剂占到一半以上;有 $19$ 种除草剂对绿藻表现为低毒,涉及 $9$ 种不同作用方式和 $15$ 种化学类别,占比 $51\%$ ;有 $5$ 种除草剂对绿藻表现为中毒,涉及 $3$ 种不同作用方式和 $5$ 种化学类别,占比 $14\%$ ;另外,有 $12$ 种除草剂对绿藻表现为高毒,涉及 $5$ 种不同作用方式和 $8$ 种化学类别,占比 $35\%$ 。

除草剂的作用方式对绿藻毒性影响显著。对于抑制植物细胞分裂和作用于植物叶绿体的除草剂对绿藻毒性均较高,以人工合成植物生长素为代表的除草剂对绿藻毒性均较低(表2)。对绿藻表现为高毒和中毒的除草剂共 $17$ 种,约占总数的 $1/2$ , $72\ \text{h-EC}_{50}$ 值从 $1.01\times 10^{-3}\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 到 $2.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这 $17$ 种除草剂主要以乙酰乳酸合酶、光合作用光合系统 II 抑制剂、极长链脂肪酸抑制剂和脂类合成抑制剂作用方式为主,化学类别主要涉及磺酰胺类(氟磺隆和五氟磺隆)、三唑嘧啶类(氯酯磺草胺和双氟磺草胺)、三嗪类(特丁津)、三嗪酮类(嗪草酮)、芳氧乙酰胺类除草剂(氟噻草胺)、三唑啉酮类(氨唑草酮)、芳氧乙酰胺类(氟噻草胺)、二硝基苯胺类(二甲戊灵)、氯乙酰胺类(吡唑草胺和精异丙甲草胺)和硫代氨基甲酸酯类(苄草丹和禾草丹)(表2)。

对绿藻毒性为低毒的除草剂共 $19$ 种,约占总数的 $1/2$ , $72\ \text{h-EC}_{50}$ 值从 $3.34\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 到 $143\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 $19$ 种对绿藻低毒的除草剂主要以原卟啉原氧化酶抑制剂、对羟苯基丙酮酸双氧化酶抑制剂、烯醇丙酮酰莽

表 2 36 种除草剂登记情况和藻类急性毒性  
Table 2 Registration information and detailed results for the acute toxicity of 36 herbicides to algae

农药名称 Herbicide	目前登记作物数 Registration species of crops in China	主要登记作物 Example application in China	藻品种 Algal species	72 h-EC <sub>50</sub> (mg a.i.·L <sup>-1</sup> )	置信区间/(mg a.i.·L <sup>-1</sup> ) Confidence interval	毒性等级 Toxic grade
氟氯草酯	1	水稻	斜生栅藻 <i>Scenedesmus obliquus</i>	5.15	2.65~15.96	低毒
烯草酮	8	大豆,油菜等	羊角月牙藻 <i>Selenastrum capricornutum</i>	2.5	2.0~3.2	中毒
砒啶磺隆	5	玉米,马铃薯等	斜生栅藻 <i>Scenedesmus obliquus</i>	0.71	0.57~0.85	中毒
氟磺隆	出口 Export	—	羊角月牙藻 <i>Selenastrum capricornutum</i>	3.50×10 <sup>-2</sup>	2.70×10 <sup>-2</sup> ~4.70×10 <sup>-2</sup>	高毒
氟唑磺隆	1	小麦	羊角月牙藻 <i>Selenastrum capricornutum</i>	7.4	5.4~10	低毒
五氟磺草胺	1	水稻	斜生栅藻 <i>Scenedesmus obliquus</i>	0.184	0.156~0.218	高毒
啶啉除草醚	1	水稻	斜生栅藻 <i>Scenedesmus obliquus</i>	24.6		低毒
氯喹磺草胺	1	大豆	羊角月牙藻 <i>Selenastrum capricornutum</i>	3.00×10 <sup>-3</sup>	2.00×10 <sup>-3</sup> ~4.00×10 <sup>-3</sup>	高毒
双氟磺草胺	2	小麦,高羊茅草坪	斜生栅藻 <i>Scenedesmus obliquus</i>	2.43×10 <sup>-2</sup>	2.13×10 <sup>-2</sup> ~2.77×10 <sup>-2</sup>	高毒
甜菜宁	1	甜菜田	羊角月牙藻 <i>Selenastrum capricornutum</i>	7.20	6.45~8.23	低毒
特丁津	出口 Export	—	斜生栅藻 <i>Scenedesmus obliquus</i>	4.4×10 <sup>-3</sup>	2.1×10 <sup>-3</sup> ~9.4×10 <sup>-3</sup>	高毒
苯噻草酮	1	甜菜	斜生栅藻 <i>Scenedesmus obliquus</i>	2.31	2.08~2.64	中毒
喹草酮	4	大豆,玉米等	羊角月牙藻 <i>Selenastrum capricornutum</i>	7.1×10 <sup>-3</sup>	6.3×10 <sup>-3</sup> ~8.1×10 <sup>-3</sup>	高毒
氨基草酮	1	玉米	斜生栅藻 <i>Scenedesmus obliquus</i>	0.487	0.364~0.653	中毒
氟噻草胺	1	小麦	羊角月牙藻 <i>Selenastrum capricornutum</i>	4.1×10 <sup>-3</sup>	3.3×10 <sup>-3</sup> ~5×10 <sup>-3</sup>	高毒
灭草松	12	水稻,大豆	斜生栅藻 <i>Scenedesmus obliquus</i>	9.45	3.22~48.05	低毒
溴苯腈	4	小麦,甘蔗等	羊角月牙藻 <i>Selenastrum capricornutum</i>	4.4	3.8~5.1	低毒
吡草醚	4	小麦,棉花等	斜生栅藻 <i>Scenedesmus obliquus</i>	8.22	5.31~12.7	低毒

续表2

农药名称 Herbicide	目前登记作物数 Registration species of crops in China	主要登记作物 Example application in China	藻品种	Algal species	72 h-EC <sub>50</sub> (mg a.i.·L <sup>-1</sup> )	置信区间/(mg a.i.·L <sup>-1</sup> ) Confidence interval (mg a.i.·L <sup>-1</sup> )	毒性等级 Toxic grade
硝磺草酮	4	水稻, 玉米等	斜生栅藻	<i>Scenedesmus obliquus</i>	18.6	9.93~34.7	低毒
异噁唑草酮	1	玉米田	斜生栅藻	<i>Scenedesmus obliquus</i>	3.34	3.19~3.49	低毒
草甘膦	28	水稻, 玉米等	斜生栅藻	<i>Scenedesmus obliquus</i>	29.11	25.55~33.22	低毒
草甘膦钾盐	7	晚稻, 油菜田等	斜生栅藻	<i>Scenedesmus obliquus</i>	46.319	39.478~54.345	低毒
草甘膦异丙胺盐	16	水稻, 玉米田	斜生栅藻	<i>Scenedesmus obliquus</i>	54.701	50.799~58.902	低毒
莎稗磷	1	水稻	斜生栅藻	<i>Scenedesmus obliquus</i>	0.59	0.407~0.854	中毒
氯氟吡氧乙酸异辛酯	10	水稻, 小麦等	羊角月牙藻	<i>Selenastrum capricornutum</i>	>22	—	低毒
二甲戊灵	32	水稻, 白菜等	斜生栅藻	<i>Scenedesmus obliquus</i>	8.94×10 <sup>-3</sup>	3.3×10 <sup>-3</sup> ~5×10 <sup>-3</sup>	高毒
氟乐灵	8	大豆, 棉花等	斜生栅藻	<i>Scenedesmus obliquus</i>	5.14	4.26~6.62	低毒
吡啶草胺	1	冬油菜田	斜生栅藻	<i>Scenedesmus obliquus</i>	1.01×10 <sup>-3</sup>	0.5×10 <sup>-3</sup> ~1.8×10 <sup>-3</sup>	高毒
精异丙甲草胺	18	大豆, 玉米等	斜生栅藻	<i>Scenedesmus obliquus</i>	3.47×10 <sup>-2</sup>	2.88×10 <sup>-2</sup> ~4.15×10 <sup>-2</sup>	高毒
苄草丹	出口 Export	—	斜生栅藻	<i>Scenedesmus obliquus</i>	0.195	—	高毒
禾草丹	1	水稻	羊角月牙藻	<i>Selenastrum capricornutum</i>	6.60×10 <sup>-2</sup>	3×10 <sup>-2</sup> ~0.602	高毒
2,4-滴丁酯	8	水稻, 小麦等	斜生栅藻	<i>Scenedesmus obliquus</i>	86.09	43.03~192	低毒
2,4-滴异辛酯	3	大豆, 小麦等	斜生栅藻	<i>Scenedesmus obliquus</i>	4.78	3.67~6.39	低毒
2甲4氯	8	水稻, 小麦等	斜生栅藻	<i>Scenedesmus obliquus</i>	143	129~159	低毒
麦草畏	9	小麦, 玉米	斜生栅藻	<i>Scenedesmus obliquus</i>	>96.5	—	低毒
噁嗪草酮	1	水稻	羊角月牙藻	<i>Selenastrum capricornutum</i>	>30	—	低毒

草酸-3-磷抑制剂、人工合成植物生长素作用方式为主,化学类别主要涉及吡啶类(吡草醚)、三酮类(硝磺草酮)、异噁唑类(异噁唑草酮)、有机磷类(草甘膦、草甘膦钾盐、草甘膦异丙胺盐)、吡啶类(氯氟吡氧乙酸异辛酯)、苯氧羧酸类(2,4-滴丁酯、2,4-滴异辛酯、2甲4氯)、苯甲酸类(麦草畏)、二硫代氨基甲酸酯类(噁嗪草酮)(表2)。

绿藻毒性不仅受到除草剂作用方式的影响,化学类别对绿藻的影响也非常显著。相同作用方式,不同化学类别的除草剂,对单一绿藻的毒性差异明显。比如,作用方式同为乙酰乳酸合酶的磺酰脲类和水杨酸类除草剂,磺酰脲类除草剂五氟磺草胺对斜生栅藻高毒(72 h-EC<sub>50</sub> = 0.184 mg·L<sup>-1</sup>),而噻啉水杨酸类除草剂噻啉肟草醚对斜生栅藻低毒(72 h-EC<sub>50</sub> = 24.6 mg·L<sup>-1</sup>)。同样,作用方式同为光合作用光合系统 II 抑制剂三嗪类和苯并噻唑类,三嗪类除草剂特丁津对斜生栅藻高毒(72 h-EC<sub>50</sub> = 4.4×10<sup>-3</sup> mg·L<sup>-1</sup>),而苯并噻唑类除草剂灭草松对斜生栅藻低毒(72 h-EC<sub>50</sub> = 9.54 mg·L<sup>-1</sup>)。

### 3 讨论(Discussion)

近年来有机磷类、三酮类和芳氧苯氧丙酸类除草剂登记数量较多(表2)。研究的除草剂中,有机磷类除草剂草甘膦异丙胺盐和草甘膦、三酮类除草剂硝磺草酮和芳氧苯氧丙酸类除草剂氟氯草酯截止到2015年度登记数量远高于其他类型除草剂,登记数量分别为328、305、294和203个。论文中36种除草剂均已在国内登记,主要集中在登记作物为水稻、小麦和玉米等,其中有6种除草剂登记作物超过10种,有14种除草剂登记作物只有1种。二硝基苯胺类除草剂二甲戊灵在国内登记作物最多,作用机理为微管组织抑制剂,在水稻、白菜等32种作物上获得登记;其次是有机磷类除草剂草甘膦,作用机理为烯醇丙酮酰莽草酸-3-磷抑制剂,分别在水稻、玉米等28种作物上获得登记;第三是氯乙酰胺类除草剂精异丙甲草胺,作用机理为极长链脂肪酸抑制剂,分别在大豆、玉米等18种作物上获得登记。

2015年农药产品在水稻上登记的最多,共计692种,占农药产品23%。研究的36种除草剂中,在水稻上获得登记的除草剂有14种,超过1/3的除草剂可以在水田使用,比如氟氯草酯、五氟磺草胺、莎稗磷等。在水稻上获得登记的除草剂对藻类毒性整体低于在旱田获得登记的除草剂对藻类的毒性。在水稻上获得的14种除草剂中,10种除草剂对绿

藻毒性为低毒(72 h-EC<sub>50</sub>:5.15~143 mg·L<sup>-1</sup>),1种除草剂为中毒(72 h-EC<sub>50</sub>:0.59 mg·L<sup>-1</sup>),3种除草剂表现为高毒(72 h-EC<sub>50</sub>:8.94×10<sup>-3</sup>~0.184 mg·L<sup>-1</sup>)。另外有18种除草剂在旱田使用,比如烯草酮、麦草畏、氟乐灵等;其中8种除草剂对绿藻毒性为低毒(72 h-EC<sub>50</sub>:3.34~96.5 mg·L<sup>-1</sup>),4种除草剂为中毒(72 h-EC<sub>50</sub>:0.487~2.5 mg·L<sup>-1</sup>),6种除草剂表现为高毒(72 h-EC<sub>50</sub>:1.01×10<sup>-3</sup>~3.47×10<sup>-3</sup> mg·L<sup>-1</sup>)。

有毒化学品污染已成为全球性的环境问题。世界各国对危险化学品,尤其是农药的登记、生产和销售都实行严格的管理制度。论文主要研究除草剂农药对水生生态环境的影响,而对水体产生污染的农药主要是水污染型农药。这种农药是指施于作物后,经环境因素的作用进入水体后,在一定的气象、地形等自然条件下,对水生动植物能产生明显危害,能引起公用水域污染,并且对使用这种污染水的人畜产生危害。研究中对绿藻毒性为高毒且水中溶解度较大的农药,比如五氟磺草胺(溶解度0.41 g·L<sup>-1</sup>,19℃)、双氟磺草胺(溶解度6.36 g·L<sup>-1</sup>,20℃)、苯噻草酮(溶解度1.7 g·L<sup>-1</sup>,25℃)、噻草酮(溶解度1.2 g·L<sup>-1</sup>,20℃)和氨唑草酮(溶解度4.6 g·L<sup>-1</sup>,20℃)等,很容易受到雨水冲刷和淋溶从而污染地表水和地下水。地下水水温较低、微生物活动弱,渗透进来的农药分解缓慢,如五氟磺草胺和双氟磺草胺属于高活性除草剂,残存在土壤中的微量农药可能对后茬作物产生药害。磺酰脲和三唑嘧啶类除草剂在土壤中残留时间很长,有的品种可达2~3年,若连年使用会在土壤中累积,极易对后茬敏感作物产生要害,在自然条件作用下污染地表水或地下水。

化学农药的主要施用方式包括喷雾、拌种、浸种、饵剂、土壤处理法等。喷洒的农药除部分落到作物或杂草上,大部分是落入田土中或漂移落至施药区以外的土壤或水域中。对于挥发性强的化学农药,在风力的作用下发生漂移,对植物和环境造成危害。例如,本研究中的2,4-D丁酯是一种挥发性很强的激素型内吸除草剂,主要防除小麦、玉米、谷子等作物田间阔叶杂草。2,4-D丁酯在植物表面附着性好,渗透性强。在气温达到15℃就挥发成气态。喷雾时粗大的雾滴落在地面、但直径小于100 μm的细小雾滴可顺风飘移一定距离,在细雾飘移过程中,雾滴的水分很快蒸发,剩下气态除草剂便随风向更远的距离飘移;3~4级风可飘移近百米,风力达6~7级时,飘移距离可达1500~2000 m。2,4-D丁

酯除了喷药时产生第一次飘移外,喷药后的 12 d 内自行挥发成气态向下风向发生二次飘移。近年来,由于 2,4-D 丁酯除草剂飘移造成双子叶敏感植物,如:棉花、小麦、玉米、山葡萄等药害事件不断发生<sup>[12-13]</sup>。根据农业部 2445 公告,2016 年 9 月国家已经不再受理、批准 2,4-D 丁酯(原药、母药、单剂、复配制剂)的田间试验和登记申请;不再受理、批准 2,4-D 丁酯境内使用的续展登记申请。

研究表明抑制植物细胞分裂和作用于植物叶绿体的除草剂对绿藻毒性均较高。首先,植物本身具有增殖生长的能力,以植物的细胞分裂过程为靶标的除草剂,可以有效地抑制植物生长。研究中氯乙酰胺类除草剂就是抑制细胞分裂,通过抑制长链脂肪酸的合成从而影响细胞生长。其次,植物自身的生长离不开光合作用。光合作用是植物生命活动中非常重要的生理反应,它能消耗 CO<sub>2</sub>,生成 O<sub>2</sub> 和能量供各种生命活动使用。ALS 和光合作用光合系统 II 抑制剂的除草剂均是作用于植物叶绿体,影响叶绿体的功能,从而抑制植物的生长。ALS 存在植物叶绿体的基质中,是多种除草剂的作用靶标。当 ALS 除草剂作用于植物,使得植物叶绿体基质中的 ALS 活性降低,会导致支链氨基酸缬氨酸、亮氨酸和异亮氨酸的合成受阻,从而影响蛋白质的合成,进一步抑制细胞分裂,使有丝分裂指数下降,同时组织失绿、黄化,植株逐渐死亡。论文中 ALS 抑制剂磺酰脲类和三唑嘧啶类除草剂,光合作用光合系统 II 抑制剂的三嗪类、三嗪酮类和芳氧乙酰胺类除草剂,都属于“超高效”、选择性强的除草剂,在小麦、水稻、大豆等作物及不同地区广泛使用。

综上所述:(1)选择 36 种除草剂原药,综合分析除草剂的登记情况,近年来登记的除草剂以三酮类、有机磷类和芳氧苯氧丙酸类除草剂为主。截止到 2015 年度,有机磷类除草剂草甘膦异丙胺盐和草甘膦、三酮类除草剂硝磺草酮和芳氧苯氧丙酸类除草剂氰氟草酯的登记数量远高于其他类型除草剂。

(2)2015 年农药产品在水稻上登记的最多,共计 692 种,占农药产品 23%。在水稻上获得登记的除草剂对藻类毒性整体低于在旱田获得登记的除草剂对藻类的毒性。

(3)除草剂的作用方式对绿藻毒性影响显著。对于抑制植物细胞分裂和作用于植物叶绿体的除草剂对绿藻毒性均较高,以人工合成植物生长素为代表的除草剂对绿藻毒性均较低。

(4)绿藻毒性不仅受到除草剂作用方式的影响,化学类别对绿藻的影响也非常显著。相同作用方式,不同化学类别的除草剂,对单一绿藻的毒性差异明显。

致谢:感谢国家自然科学基金“我国典型湖泊病原微生物的分布特征与环境行为”(41673122)的资助。

通讯作者简介:姜辉(1962—),男,研究员,主要研究方向为环境风险评估与有害生物综合防治,发表学术论文 80 余篇。

#### 参考文献 (References):

- [1] 宋宁慧,卜元卿,单正军. 农药对地表水污染状况研究概述[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(增刊 1): 49-57  
Song N H, Bu Y Q, Shan Z J. A review of studies on pesticide pollution in surface water [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2010, 26(Suppl.1): 49-57 (in Chinese)
- [2] 李娜. 多氯联苯在水生食物链中的生物毒性及富集效应研究[D]. 广州:暨南大学, 2012: 15-18  
Li N. Toxicity effects and enrichment effects of PCBs in the aquatic food chain [D]. Guangzhou: Ji'nan University, 2012: 15-18 (in Chinese)
- [3] 董静,高云霓,李根保. 淡水湖泊浮游藻类对富营养化和气候变暖的响应[J]. 水生生物学报, 2016, 40(3): 615-623  
Dong J, Gao Y N, Li G B. A review: Responses of phytoplankton communities to eutrophication and climate warming in freshwater lakes [J]. Acta Hydrobiologica Sinica, 2016, 40(3): 615-623 (in Chinese)
- [4] 钱海丰,陈思,金瑜剑. 藻类在除草剂生物毒性安全评估中的应用[J]. 浙江工业大学学报, 2017, 45(1): 32-36  
Qian H F, Chen S, Jin Y J. Application of algae in evaluating the biological toxicity of herbicide [J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2017, 45(1): 32-36 (in Chinese)
- [5] Huang J, Xi B D, Xu Q J, et al. Experiment study of the effects of hydrodynamic disturbance on the interaction between the cyanobacterial growth and the nutrients [J]. Journal of Hydrodynamics, 2016, 28(3): 411-422
- [6] Kent R A, Currie D. Predicting algal sensitivity to a pesticide stress [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1995, 14: 983-991
- [7] 秦文弟. 应用蓝藻监测农药对环境污染的研究[D]. 兰州:甘肃农业大学, 2003: 14-16  
Qin W D. Monitoring pesticide pollution by blue-alga [D]. Lanzhou: Gansu Agricultural University, 2003: 14-16 (in

- Chinese)
- [ 8 ] OECD. Guideline 201: Freshwater alga and cyanobacteria, growth inhibition test [S]. Paris: OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, 2011
- [ 9 ] USEPA. Guidelines for Ecological Risk Assessment, USEPA Risk Assessment Forum [R]. Washington, DC: USEPA, 1998: 185-193
- [10] USEPA. Technical Report of the Implementation Plan for Probabilistic Ecological Assessment: Aquatic Systems [M]. Duluth, MN: USEPA, 2000: 83-92
- [11] 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. GB/T31270.14—2014 化学农药环境安全评价试验准则 第14部分:藻类生长抑制试验[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015
- [12] 宋润刚, 艾军, 李晓红, 等. 2,4-D 丁酯除草剂对山葡萄药害致因及补救措施[J]. 北方园艺, 2010, 12(12): 61-64
- [13] 刘延, 刘华招, 高增贵, 等. 几种缓解剂对玉米烟嘧磺隆与 2,4-D 丁酯药害的补救效果[J]. 现代化农业, 2015 (8): 7-9 ◆