

广灭灵生理机制与安全性评价*

李莲芳 杨仁斌 郭正元

李国学**

(湖南农业大学农业环境保护研究所 长沙 410128) (中国农业大学资源与环境学院 北京 100094)

摘要 简介了除草剂广灭灵基本特点和应用现状及其除草活性的相关作用机理(主要包括选择性机理、除草机制、代谢降解机理),并对施用广灭灵所产生的生态环境安全性进行评价,展望其研究及应用前景。

关键词 广灭灵 生理机制 安全性评价

The physiological mechanism and security assessment of Clomazone. LI Lian-Fang, YANG Ren-Bin, GUO Zheng-Yuan (Institute of Agriculture Environmental Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128), LI Guo-Xue (College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100094), *CJEA*, 2004, 12(4): 156~159

Abstract The basic characteristics and the application situation of *clomazone* are introduced. The selectivity mechanism, the weeding mechanism and the metabolism degradation mechanism are also illustrated. The security of eco-environment are assessed after applying *clomazone*. Simultaneously, the application outlook and research emphasis of *clomazone* are prospected.

Key words *Clomazone*, Physiological mechanism, Security assessment

1 广灭灵基本特性与应用现状

广灭灵是美国FMC公司于20世纪80年代开发的一种噁唑酮类选择性芽前除草剂,也可做萌后除莠剂使用^[8],主要用于防除1年生禾本科杂草和阔叶杂草,随蒸腾作用由根部向上运输到植物各部分,阻碍植物光合作用,使敏感植物短期内死亡^[8,9]。广灭灵原药为淡棕色黏稠液体,有效成分含量为92%~96%,相对密度(20℃)1.192,蒸气压19.2mPa(25℃),熔点25℃,溶于水为1.1g/L,易溶于丙酮、氯仿、环己酮、二氯甲烷、二甲基甲酰胺、庚烷、甲醇、甲苯、二甲苯、己烷等有机溶剂。室温下1年或50℃下90d原药无损失,其水溶液在日光下 $DT_{50} > 30d$,在土壤中 DT_{50} 为10~137d,在酸、碱性介质(pH4.5~9.25)中稳定,对碳钢、不锈钢和聚乙烯无腐蚀性,其化学持效期 $> 180d^{[1,2]}$ 。广灭灵毒理反应特性为雄大鼠急性经口 $LD_{50} 2077mg_{原药}/kg$,雌大鼠为 $1369mg_{原药}/kg$,兔急性经皮 $LC_{50}(4h)$ 为4.8mg/kg,狗1年饲喂试验的无作用饲料剂量为500mg/kg,鹌鹑和野鸭急性经口 $LD_{50} > 2150mg/kg$,虹鳟鱼毒 $LC_{50}(96h)$ 19mg/kg,蓝鳃太阳鱼34mg/kg。广灭灵对眼睛有刺激,对皮肤有轻微刺激,对试验动物无三致作用^[2],对水生生物如藻类、大型植物及枝角目和饶足类动物异噁草酮的半数效应剂量 EC_{50} 为14.5~32.2mg/L,属低毒除草剂^[1,2,10]。

广灭灵在发达国家的施用已相当普遍,先后被用于大豆、花生、马铃薯、棉花、木薯、玉米、油菜、甘蔗和烟草等作物田除草剂。目前将其试用于西红柿、小白菜、花菜、椰菜、甜菜、罂粟和水稻等作物田的研究也获得突破性进展^[11~15]。为获得最佳除草效果,国内外正在开发试用于不同作物的混配制剂,Foloni I.I. 将敌草隆与广灭灵共同作用于免耕棉田中,其除草效果明显优于草甘磷或草甘磷+2,4-D,且获棉花高产^[16]。广灭灵+阿特拉津、广灭灵+乙草胺混剂用于甘蔗田除草效果达99%以上,较单施广灭灵具有用量少、高效、广谱的特点,王险峰等和周国民等报道了类似研究结果^[3,4]。广灭灵在我国尚未大规模应用,目前正将其推广应用于大豆、甘蔗、油菜、花生、烟草和棉花等作物田,现已成功进行了广灭灵的合成^[5]。

2 广灭灵生理学机制与安全性评价

2.1 选择性机制

不同植物对广灭灵耐性表现不同,这种耐性植物与敏感植物间的耐性差异与除草剂的选择性有关。

* 农业部中美合作项目资助

** 通讯作者

收稿日期:2003-07-13 改回日期:2003-08-22

Weston L. A. 等田间试验发现,西红柿和灯笼椒对广灭灵表现出不同耐性,灯笼椒对广灭灵耐性极强,而西红柿则对广灭灵表现极敏感,并认为植物间的耐性与广灭灵在植物体内的吸附、迁移和代谢差异有关。研究表明广灭灵与还原性谷胱甘肽(GSH)及其他硫醇类化合物发生作用,生成能被 TLC、HPLC 和质谱测定的结合物,且外源谷胱甘肽和半胱氨酸可大大减轻对广灭灵敏感的杂草苘麻(Velvetleaf)叶片的白化影响,但乙硫醇则无此功效,广灭灵这种选择性地与硫醇类化合物发生反应的特性,被认为与其在耐性植物体内的解毒作用有关,由此推断该解毒作用与广灭灵的选择性相联系。但 Weimer M. R. 和 Weston L.^[17,18] 的研究否定了这一推理,指出广灭灵可能有一种待发现的过程或代谢产物,此代谢物活性在敏感植物体内高于耐性植物体内。另有研究表明^[19-21],植物对广灭灵的吸收、降解以及广灭灵在植物体内的分布与广灭灵的选择性机制无关,并提出引起广灭灵在植物体内行为的酶的作用位点差异可能导致广灭灵对植物的选择性机制假说。有学者提出广灭灵的抑制作用位点可能是异戊烯基二磷酸(IPP)异构酶。Scott J.^[17] 研究证明广灭灵对异戊烯基二磷酸异构酶和异戊二烯基转移酶活性无直接影响,但未找到广灭灵的具体作用酶靶标。广灭灵选择性及有关酶的作用位点问题尚待进一步深入探讨。

2.2 除草机理

一般而言广灭灵除草机理是通过抑制敏感植物叶绿素和类胡萝卜素的生物合成,导致植物变白、变黄或失绿,且能选择性地抑制杂草中双萜的合成。研究表明广灭灵破坏棉花子叶白色质体亚显微结构,细胞内呈现不规则的质体膜,并有形态各异的基质泡,暴露于光下其破坏力更强;广灭灵能减缓棉花脱植基叶绿素向叶绿素转化,影响叶绿醇合成,抑制类胡萝卜素合成的同时,造成倍半萜烯半棉酚和二聚倍半萜烯棉子酚的大量累积,在焦磷酸法尼基酯形成后,抑制萜类化合物的合成^[22]。目前认为广灭灵通过植物根和幼苗吸收,木质部传导,在抗性作物体内通过氧化、羟基化与缀和作用而丧失活性;对敏感植物通过抑制类异戊二烯合成途径中甲羟戊酸与牻牛儿基牻牛儿基二磷之间一种或多种酶的活性,阻碍叶绿素的生成与质体色素的积累,产生白化现象^[6]。

2.3 代谢降解机理

广灭灵代谢包括在作物体内代谢、微生物降解作用和在土壤中的降解行为。Shaaban 研究广灭灵在大豆体内的代谢得到 5-酮基广灭灵、5-羟基广灭灵、2-氯苯甲醇、5'-羟基广灭灵和羟甲基广灭灵 5 种代谢体,其中 2-氯苯甲醇为主要代谢体^[20]。有学者研究广灭灵的微生物降解作用^[23],得到 13 种代谢体(见图 1),且其主要微生物转化作用在于异噁唑烷酮 5-亚甲基碳原子的羟基化作用,噁唑烷酮环上 1 组甲基的羟基化以及芳香环上 3-碳位置上的羟基化作用。其他降解途径包括芳香环的二羟基化作用以及异噁唑烷酮 C-N 键的断裂或异噁唑烷酮彻底支解成 2-氯苯甲醇。研究还发现降解广灭灵的主要微生物包括曲霉菌属、芽孢杆菌属、念珠菌属、链霉菌属、假单胞菌属、诺卡氏菌属、根霉菌属等多种类型。广灭灵在土壤中的降解受土壤温度、湿度以及微生物活动多种因素的影响,一般不易发生光化学降解或热分解,其降解主要依靠微生物。温

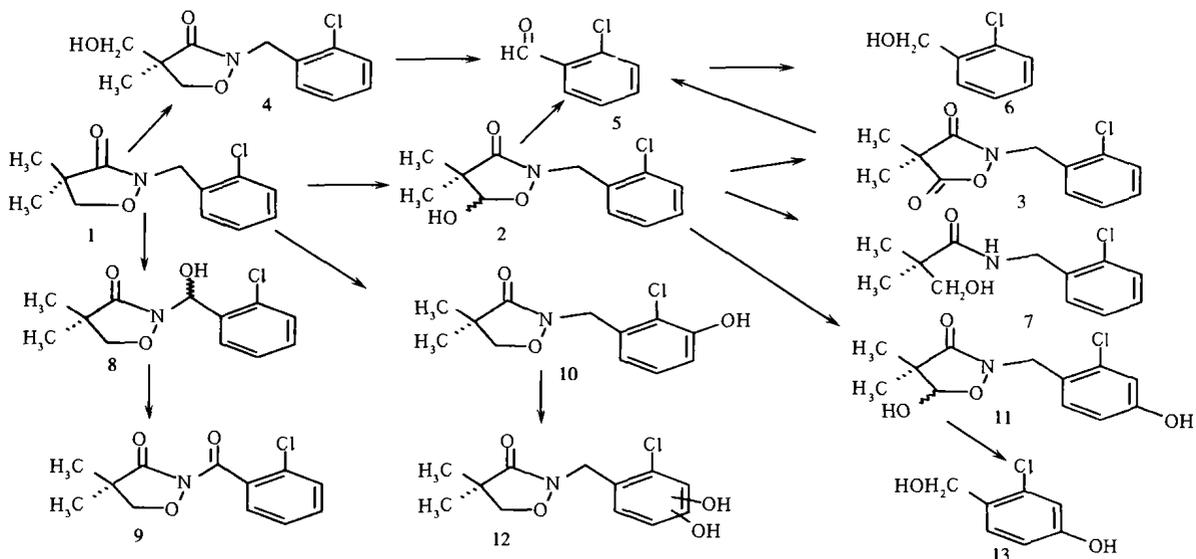


图 1 广灭灵的微生物降解

Fig. 1 Degradation of Clomazone by microorganism

度越高,土壤湿度越大,微生物呼吸作用和矿化作用越强,降解作用也越强^[24]。笔者研究广灭灵在湖南省几种水稻土中的迁移降解发现,广灭灵在灭菌水稻土中降解速率远小于未灭菌水稻土,证明广灭灵的降解以微生物作用为主,并发现广灭灵降解与土壤性质、土壤温度、湿度、pH值等因素有一定相关性^[7]。

2.4 安全性评价

广灭灵的安全性包括对作物而言的安全性和对人体健康及环境而言的安全性。作物安全性以作物耐受性体现,不同作物对广灭灵的耐受性不同,植物受害中毒的广灭灵剂量存在差异。适宜的剂量虽能有效控制杂草,甚至可以增产,但使用不当却可能带来严重后果^[25],甚至因土壤中的残留而危害当季和后茬作物,即产生残留药害问题。有研究报道广灭灵在推荐剂量下使用只导致春小麦染上轻微萎黄病,而在翻耕后土壤中种植小麦,萎黄病明显加重,并使小麦严重减产。因该除草剂在土壤中的生物活性可持续180d以上,施用广灭灵的当年秋天(施用后4~5个月)或次年春天(即施用后6~10个月)均不宜种植小麦、大麦、燕麦、黑麦、谷子和苜蓿,施用广灭灵后的次年春季可种植水稻、玉米、棉花、花生和向日葵等作物。为避免广灭灵对后茬作物的残留药害,应注意种植后茬作物的所需安全间隔期^[1~3]。故寻求能缓解植物受害症状药剂的研究已成为当前热点。York A. C.^[26]发现乙拌磷或甲拌磷可减轻广灭灵对棉花的伤害,Keifer D. W.^[27]发现萘二甲酸酐可使玉米免受广灭灵伤害。广灭灵与多种农药混合后还能表现克服杂草抗性以及药害等优良特性。但农药混合使用不当也会带来严重的负效应。Orbovic B.^[28]田间试验表明,广灭灵+立克除与广灭灵+利谷隆较立克除、利谷隆单用时对大豆的伤害加重,使大豆芽干物质和叶面积协同减少,且在低有机质含量土壤中反应更强烈。广灭灵对人体健康的安全性可通过人体所能承受的广灭灵最大剂量来体现。美国医药食品联邦法规规定,冬南瓜允许的广灭灵最大浓度为0.1mg/kg,甜马铃薯为0.05mg/kg,棉籽为0.05mg/kg,胡椒为0.05mg/kg,西瓜为0.1mg/kg^[29,30]。广灭灵每人每日允许摄入量值为0.043mg/kg^[3]。施用广灭灵可导致土壤氨化菌、固N菌和放线菌数量减少,脱氢酶活性降低以及真菌数量不稳定,因而可用微生物作为土壤生态毒性及污染评价的指示生物,通过测定土壤的呼吸作用、矿化作用以C、N变化及酶活性测定微生物多样性的变化,判断其对环境的安全性^[31,32]。广灭灵因其经济、高效、应用的广泛性已愈来愈受到国际社会的重视和欢迎,是一种市场前景看好的除草剂。但其选择性机理及作用具体靶酶、生态环境安全及代谢体方面尚待进一步研究。

参 考 文 献

- 1 吴世昌. 新农药荟萃. 北京: 中国农业科技出版社, 1992. 256~257
- 2 薛光等编著. 化学除草实用技术手册. 北京: 中国农业科技出版社, 1995. 76~79
- 3 王险峰, 关成宏. 广灭灵使用技术进展. 农药, 2000, 39(9): 42~44
- 4 周国民, 刘才忠. 36%异噁草酮微胶囊悬浮剂防除免耕移栽油菜田杂草. 农药, 2000, 39(9): 41~42
- 5 刘登才等. 除草剂异噁草酮的合成. 农药, 2000, 39(5): 12~13
- 6 苏少泉, 宋顺祖. 中国农田杂草化学防治. 北京: 中国农业出版社, 1995. 22
- 7 李莲芳等. 广灭灵(Clomazone)在水稻土中残留动态及降解影响因子的研究. 中国生态农业学报, 2004, 12(3): 113~116
- 8 Macleod I. L. The use of clomazone as a postemergence herbicide in poppies. (*Papaver somniferum*). Weeds, 1997, 1: 27~32
- 9 Duke S. O., Paul R. N. Effects of dimethazone (FMC 57020) on chloroplast development I. Ultrastructural effects in cowpea (*Vigna unguiculata* L.) primary leaves. Pesticide Biochemistry and Physiology, 1986, 25(1): 1~9
- 10 Jonsson C. M., Maia A. H. N., Ribeiro E. O. Risk assessment of the herbicides clomazone to aquatic life. Verh. Int. Ver. Theor. Angew. Limnol, 1998, 26(4): 1724~1726
- 11 Earnest L. D., Webster E. P., Baldwin F. L., et al. Potential for command use in rice. Proc. South. Weed Sci. Soc., 1997, 50: 180
- 12 Jordan D. L. Rice (*Oryza sativa*) response to clomazone. Weed Sci., 1998, 46: 374~380
- 13 Jordan D. L., Miller D. K., Crawford S. H. Barnyard grass control in dry-seeded rice with soil-applied and postemergence herbicide programs. Weed Technol., 1998, 12: 69~73
- 14 Jordan D. L., Miller D., Burns A., et al. Evaluations of clomazone in dry-seeded rice. Proc. South. Weed Sci. Soc., 1996, 47: 49
- 15 Kendig J. A., Jordan D. L., Burns A. B., et al. Clomazone efficacy and phytotoxicity in rice. Proc. Twenty-sixth Rice Tech. Working Group, 1996, 26: 191~192
- 16 Fologi I. I. Evaluation of pre-plant and pre- and post-emergence herbicides for no-till cotton in Cerradog areas. Weeds, 1997, 2: 863~868
- 17 Scott J., Weston L., Chappell J., et al. Effects of clomazone on IPP isomerase and prenyl transferase activities in cell suspension cultures and cotyledons of solanaceous species. Weed Sci., 1994, 42(4): 509~516
- 18 Weimer M. R., Buhler D. D., Balke N. E. Clomazone selectivity: absence of differential uptake, translocation, or detoxication. Weed Sci., 1991, 39: 529~534

- 19 Monte R. W., Douglas D. B., Balke N. E. Clomazone selectivity: absence of differential uptake, translocation, or detoxication. *Weed Sci.*, 1991, 39:529~534
- 20 Liebl R. A., Norman M. A. Mechanism of clomazone selectivity in corn (*Zea mays*), soybean (*Glycine max*), smooth pigweed (*Amaranthus hybridus*), and velvetleaf (*Abutilon theophrasti*). *Weed Sci.*, 1991, 39(3):329~332
- 21 Shaaban F. E. Metabolism of clomazone herbicide in soybean. *J. Agric. Food Chem.*, 1992, 40:880~883
- 22 Stephen O. D., Paul R. N., Becerril J. M. Clomazone causes accumulation of sesquiterpenoids in cotton (*Gossypium hirsutum* L.). *Weed Sci.*, 1991, 39:339~343
- 23 Liu S. Y., Shocken M., Rosazza J. P. N. Microbial transformations of clomazone. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, 44(1):313~319
- 24 Merrosh T. L., Sims G. K., Stoller E. W. Clomazone fate in soil as affected by microbial activity, temperature, and soil moisture. *Agric. Food Chem.*, 1995, 43(2):537~543
- 25 Richard E. P. Sugarcane (*Saccharum* spp. Hybrids) tolerance to clomazone. *Weed Technol.*, 1996, 10(1):90~94
- 26 York A. C. Cotton (*Gossypium hirsutum*) reponse to clomazone and insecticide combinations. *Weed Technol.*, 1992, 6(4):796~800
- 27 Keifer D. W. Safening of corn against clomazone injury with naphthalic anhydride: examination of possible hybrid effects. *Acta Phytopathol. Entomol. Hug.*, 1993, 28(2):481~484
- 28 Orbovic B., Zea Mays L., Avena Sativa L. In bioassay of imazethapyr, clomazone, bentazone + acifluorfen. *Zb. Rad. Kongr. Korovima*, 1996, 5:6189~6201
- 29 Environmental Protection Agency (USA). Clomazone: extension of tolerance for emergency exemptions. *Fed. Regist.*, 1998, 63(52):13129
- 30 Environmental Protection Agency. Pesticide tolerance for 2-(2-chlorophenyl) methyl-4, 4-dimethyl-3-isoxazolidinone. *Fed. Regist.*, 1993, 58(55):15803~15804
- 31 Milosevic N. Effect of herbicides on biological activity in chernozem. *Zb. Rad. Kongr. Korovima*, 1996, 5:563~569
- 32 Van B. P., Doelman P. Significance and application of microbial toxicity tests in assessing ecotoxicological risks of contaminants in soil and sediment. *Chemosphere*, 1997, 34(3):455~499

吉林省白山市建设生态经济强市初见成效

近年来吉林省白山市依托资源优势,致力于发展生态经济,确立了建设资源型城市,发展接续产业示范基地建设目标,从抓矿产、森林、水利、牧业、旅游和经济动植物6大资源体系入手,已形成新型的资源产业链条雏形。一是为配合全市生态市建设工作,全面启动了农村可再生能源示范工程,截至2003年已新建北方“四位一体”可再生能源生态示范户99户,安装太阳灶216台,节能地坑141间,高效节能吊炕1万余铺,每年可节约木材12万 m^3 ,有效地保护了生态环境。二是充分发挥林业资源优势,大力发展林地经济,林下栽参、林蛙规范化养殖、山野菜和中草药栽培等先进技术得以迅速发展,目前全市已建成林地综合开发基地16个,示范村106个,示范户1202户,重点开发户1.5503万个,并创出一批国家和省级名牌农产品。三是绿色品牌基地建设取得明显成效,截至2003年底全市共申报认证绿色食品、有机食品、无公害农产品基地和龙头加工企业14个,有效使用标志产品42个,占全省的21%,总产量8.011万t,实现产值1.37亿元。四是全面实施了“中国·白山长白山天然矿泉水资源开发利用保护工程”,该工程一期投资为7.08亿元,建设规模为年产矿泉水100万t。截至目前该工程共投资4.6亿元建成泉阳泉、农夫山泉、娃哈哈、吉源和德亚等矿泉水生产企业7家,全市矿泉水生产能力已达年产量90.5万t。2001年国土资源部批准白山市为国家级矿泉水可持续开发基地,2002年6月国际饮用水资源保护组织命名白山市为“中国·白山长白山矿泉水可持续示范区”,今年8月国际饮用水资源保护组织将授予白山市“国际矿泉水城”称号。矿泉水产业的发展将成为拉动白山市生态经济发展的主导产业。五是生态水电经济迅速崛起,白山市水资源十分丰富,水资源人均占有量为全国人均占有量的2.7倍,水能理论蕴藏量为106.1万kW,可开发水能资源量为84.2kW,目前全市已建成地方小水电站55座,装机容量达9.44kW,年发电量达2.3亿kW·h,产值达1.9亿元,成为拉动相关产业发展的支柱产业和新的经济增长点。六是重视开发生态旅游,大力发展生态旅游经济,2003年全市共接待国内外旅游者99.5万人次,实现旅游社会总收入2.52亿元人民币,旅游业收入占全市国内生产总值的2.78%,生态旅游带动了诸多行业的快速发展。