

◆ 残留与环境 ◆

不同配方环磺酮可分散油悬浮剂对水生生物的急性毒性研究

宋伟华^{1,2}, 刘晓晨³, 王永江^{1,2}, 陈红英^{1,2}, 刘琼^{1,2}

(1. 农业农村部农药检定所, 北京 100125; 2. 农业农村部农药评价重点实验室, 北京 100125; 3. 安徽久易农业股份有限公司, 合肥 230088)

摘要: 在室内采用静态法分别测定了环磺酮、3种溶剂油、2种乳化剂及制备的环磺酮可分散油悬浮剂(OD)对水生非靶标生物的急性毒性。结果表明, 环磺酮原药和油酸甲酯、大豆油、玉米油等3种溶剂油对斑马鱼和大型溞的急性毒性均为低毒。乳化剂VE-10和乳化剂OE-02对斑马鱼分别表现出低毒和中毒, LC_{50} (96 h)分别为14.50 mg/L、8.88 mg/L; 对大型溞均为中毒, EC_{50} (48 h)分别为6.78 mg/L和7.06 mg/L。环磺酮与3种溶剂油、2种乳化剂配制的可分散油悬浮剂对斑马鱼和大型溞的急性毒性相比环磺酮原药, 毒性有所增加(以有效成分计), 但制剂的整体毒性仍然较低。本研究旨在为环磺酮可分散油悬浮剂环境安全性的控制提供参考。

关键词: 环磺酮; 农药助剂; 水生非靶标生物; 急性毒性

中图分类号: TQ 450.2⁺6 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1671-5284.2025.03.010

Toxicity study of different formulations of tembotrione OD on aquatic organisms

SONG Weihua^{1,2}, LIU Xiaochen³, WANG Yongjiang^{1,2}, CHEN Hongying^{1,2}, LIU Qiong^{1,2}

(1. Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China; 2. Key Laboratory of Pesticide Evaluation, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China; 3. Anhui Jiuyi Agriculture Co., Ltd., Hefei 230088, China)

Abstract: The acute toxicities of tembotrione TC, 3 kinds of solvent oils, 2 kinds of emulsifiers and the prepared tembotrione OD to aquatic non-target organisms were determined by static method in laboratory. The results showed that tembotrione TC, methyl oleate, soybean oil and corn oil were low toxicity to zebrafish and *Daphnia magna*. Emulsifier VE-10 and OE-02 showed low and median toxicity to zebrafish, with the LC_{50} (96 h) of 14.50 mg/L and 8.88 mg/L, respectively. And the emulsifiers both showed median toxicities to *Daphnia magna*, with the EC_{50} (48 h) of 6.78 mg/L and 7.06 mg/L, respectively. The acute toxicities of tembotrione OD to zebrafish and *Daphnia magna* were increased compared to the toxicity of tembotrione TC (measured by active ingredient), but the overall toxicity of the formulation was still relatively low. The purpose of this study was to provide reference for the control of environmental safety of tembotrione OD.

Key words: tembotrione; adjuvant; aquatic non target organism; acute toxicity

环磺酮(tembotrione)是德国拜耳公司研发的三酮类除草剂,其通过抑制杂草对羟基苯基丙酮酸双氧化酶(HPPD)发挥除草活性。环磺酮可以防除多种阔叶杂草和禾本科杂草,具有广谱、作用快速等优点,对草甘膦、麦草畏和ALS(乙酰乳酸合成酶)抑

制剂类除草剂抗性杂草有效^[1]。与同类品种硝磺草酮相比,环磺酮活性更高,对硝磺草酮难防杂草如狗尾草、马齿苋等也具有较好的效果^[2];其更耐雨水冲刷,持效期更长^[2]。2007年,环磺酮由拜耳公司首先在奥地利登记和上市。上市后其销量一路攀升,

收稿日期:2024-10-28

作者简介:宋伟华(1983—),女,河北邯郸人,硕士,主要从事农药环境毒理学研究。E-mail: 158686965@qq.com

成为拜耳十大畅销产品之一^[1]。2019年10月环磷酮化合物专利保护期满后,国内农药企业陆续对该化合物进行了开发和登记注册。截至2024年10月,已有13个环磷酮原药和24个可分散油悬浮剂产品在我国取得登记^[3]。

可分散油悬浮剂是将原药有效成分以固体微粒的形式分散在非水介质中形成的稳定悬浮制剂。常用的非水介质有植物油类(如玉米油、大豆油等),酯化植物油类,矿物油及其复配混合物^[4]。

农药助剂本身虽不具有对靶标生物的杀灭作用,但并不意味着其对环境生物不具有危害性。袁善奎等^[5]比较了59种表面活性剂对非靶标生物的急性毒性,其中不乏对鱼、蚤的毒性为高毒甚至剧毒者。一些助剂及其降解产物,如烷基酚聚氧乙烯醚类,也会对水生生物产生内分泌干扰效应^[6]。此外,赵帅等^[7]研究发现,对于相同有效成分的不同制剂,由于有效成分含量、助剂、剂型及加工工艺等存在差异,对蜜蜂的毒性出现差异,表明农药助剂也会对农药有效成分的环境安全性产生影响。本文拟以斑马鱼、大型蚤为试验生物,研究3种加工可分散油悬浮剂的常用油性介质油酸甲酯、玉米油、大豆油,以及乳化剂VE-10和OE-02对环磷酮水生生物毒性的影响,旨在为环保型环磷酮可分散油悬浮剂的开发提供参考。

1 材料和方法

1.1 材料

1.1.1 供试药剂

95.9%环磷酮(tembotrione)原药、油酸甲酯、大豆油、玉米油,由安徽久易农业股份有限公司提供;乳化剂OE-02、乳化剂VE-10为农药可分散油悬浮剂加工常用乳化剂,由中农立华生物科技有限公司提供。8%环磷酮可分散油悬浮剂,分别由环磷酮原药与上述3种溶剂油、2种乳化剂配制加工制成,其中环磷酮质量分数为8%,乳化剂用量为15%,溶剂油用量为77%。

1.1.2 供试生物

斑马鱼(*Brachydanio rerio*),购自北京宏大高峰水族用品经营部。体长2.0~3.0 cm,体重0.2~0.4 g,健康无病。正式试验前将斑马鱼在与试验相同的环境条件下预养7~14 d,预养期间斑马鱼死亡率<5%。预养时每天喂食1次,曝气充氧,正式试验前24 h停止喂食。

大型蚤(*Daphnia magna*),由中国科学院水生

生物研究所提供。经室内饲养1年以上,繁殖超过30代,饲养水温(20±2)℃,自然光照。

1.1.3 仪器设备

分析天平BSA124S,德国赛多利斯公司;多参数水质测定仪SG98-ELK,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;智能人工气候箱PRX-350B,宁波海曙赛福实验仪器厂。

1.2 试验方法

1.2.1 环磷酮原药及助剂对水生生物的毒性试验

将环磷酮原药、油酸甲酯、大豆油、玉米油,用丙酮进行预溶,再加入蒸馏水制备成高浓度的药液,稀释使用。乳化剂OE-02、乳化剂VE-10用蒸馏水制备成高浓度药液,稀释使用。

鱼类急性毒性试验参照GB/T 31270.12—2014方法^[8]。将上述药液稀释成一系列浓度,同时设置空白对照和溶剂对照。95.9%环磷酮原药、油酸甲酯、大豆油、玉米油质量浓度均设为100 mg/L;乳化剂VE-10质量浓度设为11.3、12.4、13.6、15.0、16.5、18.2 mg/L;乳化剂OE-02质量浓度设为2.63、3.95、5.92、8.89、13.3、20.2 mg/L。每个处理10尾鱼,分别于24 h、48 h、72 h和96 h时观察、记录斑马鱼的中毒症状及死亡数。

蚤类急性活动抑制试验参照GB/T 31270.13—2014方法^[9]。将供试药剂配制成高浓度药液后,再稀释成一系列浓度,同时设置空白对照和溶剂对照。95.9%环磷酮原药、油酸甲酯质量浓度均设为6.25、12.5、25、50、100、200 mg/L;大豆油、玉米油质量浓度均设为100 mg/L;乳化剂VE-10质量浓度设为1.58、2.37、3.55、5.33、8.00 mg/L;乳化剂OE-02质量浓度设为4.34、5.21、6.25、7.50、9.00 mg/L。每个处理4次重复,每次重复5只幼蚤。分别于24 h和48 h时观察、记录试验蚤中毒症状及活动受抑制蚤数。

1.2.2 环磷酮可分散油悬浮剂毒性试验

8%环磷酮可分散油悬浮剂A(OD-A)由环磷酮原药、油酸甲酯、乳化剂OE-02按质量比1:9.5:1.9配制而成;8%环磷酮可分散油悬浮剂B(OD-B)由环磷酮原药、大豆油、乳化剂VE-10按质量比1:9.5:1.9配制而成;8%环磷酮可分散油悬浮剂C(OD-C)由环磷酮原药、玉米油、乳化剂VE-10按质量比1:9.5:1.9配制而成。上述制剂加工配比均参考了制剂生产企业实际情况。

分别测定上述3种环磷酮可分散油悬浮剂对斑马鱼和大型蚤的急性毒性,测定方法同1.2.1。

1.3 数据统计分析及毒性评价

使用SPSS 22.0软件对上述各试验毒性终点数

据进行统计分析,计算致死(抑制)中浓度和毒力回归方程。毒性等级根据GB/T 31270—2014《化学农药环境安全评价试验准则》^[8-9]进行划分。

2 结果与分析

2.1 中毒症状

供试药剂处理后,环磷酮原药、油酸甲酯、大豆油、玉米油各处理组中的斑马鱼均无明显中毒症状。乳化剂VE-10和乳化剂OE-02分别从质量浓度13.6 mg/L和3.95 mg/L开始,斑马鱼出现异常反应,表现出侧翻、沉底、窜动等中毒症状;随着时间的延长,部分中毒斑马鱼游动减少,反应迟钝,并逐渐丧失运动能力,最后死亡。随着处理组质量浓度的降低,斑马鱼出现中毒症状的时间推迟,中毒症状减轻。

3种可分散油悬浮剂出现的中毒症状相似,斑马鱼均出现侧翻、沉底,最后死亡等中毒症状。

供试药剂处理后,大豆油、玉米油处理组的大型蚤无明显中毒症状。环磷酮原药和油酸甲酯从质量浓度25 mg/L开始,大型蚤出现体色发白、沉底等中毒症状。乳化剂VE-10和乳化剂OE-02处理组的中毒大型蚤出现体色发白、游动迟缓、沉底死亡等症状;处理浓度越低,大型蚤出现中毒症状的时间越迟,中毒症状越轻。

3种可分散油悬浮剂的中毒大型蚤均出现体色发白、沉底、死亡等症状。

2.2 环磷酮原药及助剂对水生生物的毒性试验结果

由试验结果可知,95.9%环磷酮原药及油酸甲酯、大豆油、玉米油等3种溶剂油对斑马鱼的急性毒性较低,LC₅₀(96 h)均大于100 mg/L。乳化剂VE-10和乳化剂OE-02对斑马鱼的LC₅₀(96 h)分别为14.50 mg/L、8.88 mg/L。根据《化学农药环境安全评价试验准则》中农药对鱼类的毒性分级标准,环磷酮原药、油酸甲酯、大豆油、玉米油、乳化剂VE-10毒性分级为低毒,乳化剂OE-02为中毒。具体结果见表1。

95.9%环磷酮原药对大型蚤急性活动抑制毒性较低,其EC₅₀(48 h)为41.90 mg/L。3种溶剂油中,大豆油、玉米油对大型蚤的毒性较低,EC₅₀(48 h)均大

于100 mg/L;油酸甲酯对大型蚤表现出一定的毒性效应,EC₅₀(48 h)为14.70 mg/L。乳化剂VE-10和乳化剂OE-02对大型蚤具有毒性,EC₅₀(48 h)分别为6.78 mg/L和7.06 mg/L。根据《化学农药环境安全评价试验准则》中农药对蚤类的毒性分级标准,环磷酮原药、油酸甲酯、大豆油、玉米油毒性分级为低毒,乳化剂VE-10和乳化剂OE-02为中毒。具体结果见表2。

表 1 环磷酮、助剂及乳化剂对斑马鱼的急性毒性试验结果					
药剂名称	LC ₅₀ / (mg/L)	95%置信限/ (mg/L)	回归方程 y=a+bx	毒性等级	
95.9%环磷酮原药	>100			低	
油酸甲酯	>100			低	
大豆油	>100			低	
玉米油	>100			低	
乳化剂VE-10	14.50	14.10~14.90	y=-30.730+26.473x	低	
乳化剂OE-02	8.88	7.73~10.30	y=-3.577+3.772x	中	

表 2 环磷酮、助剂及乳化剂对大型蚤的急性活动抑制毒性试验结果					
药剂名称	EC ₅₀ / (mg/L)	95%置信限/ (mg/L)	回归方程 y=a+bx	毒性等级	
95.9%环磷酮原药	41.90	30.20~56.60	y=-3.661+2.256x	低	
油酸甲酯	14.70	9.33~20.60	y=-2.219+1.902x	低	
大豆油	>100			低	
玉米油	>100			低	
乳化剂VE-10	6.78	5.10~15.20	y=-2.027+2.438x	中	
乳化剂OE-02	7.06	6.22~15.20	y=-5.140+6.055x	中	

2.3 8%环磷酮可分散油悬浮剂的毒性试验结果

OD-A对斑马鱼的急性毒性LC₅₀(96 h)为71.0 mg/L(以总成分计);OD-B对斑马鱼急性毒性LC₅₀(96 h)为7 052.0 mg/L(以总成分计);OD-C对斑马鱼的急性毒性LC₅₀(96 h)为1 077.0 mg/L(以总成分计)。3种可分散油悬浮剂产品对斑马鱼的急性毒性均为低毒,其中环磷酮与油酸甲酯、乳化剂OE-02配制的可分散油悬浮剂产品OD-A对斑马鱼的急性毒性最高(以总成分计)。具体结果见表3。

表 3 8%环磷酮可分散油悬浮剂对斑马鱼的毒性					
药剂	LC ₅₀ (有效成分)/(mg/L)	LC ₅₀ (总成分)/(mg/L)	95%置信限/(mg/L)	回归方程	毒性等级
OD-A(环磷酮+油酸甲酯+OE-02)	2.49	71.0	68.3~73.4	y=-33.019+17.833x	低
OD-B(环磷酮+大豆油+VE-10)	246.00	7 052.0	5 032.0~10 375.0	y=-5.767+1.498x	低
OD-C(环磷酮+玉米油+VE-10)	37.70	1 077.0	1 051.0~1 103.0	y=-86.877+28.653x	低

环磷酮可分散油悬浮剂对大型蚤的急性活动抑制毒性结果表明:以总成分计,OD-A对大型蚤的急性活动抑制毒性 EC_{50} (48 h)为21.5 mg/L,OD-B对大型蚤的急性活动抑制毒性 EC_{50} (48 h)为218.0 mg/L,OD-C对大型蚤的急性活动抑制毒性 EC_{50} (48 h)为

106.0 mg/L。3种混配组合的毒性等级均为低毒。

环磷酮与油酸甲酯、乳化剂OE-02配制的可分散油悬浮剂产品OD-A对大型蚤的急性活动抑制毒性最高,与对鱼类急性毒性的研究结果一致。具体试验结果见表4。

表 4 8%环磷酮可分散油悬浮剂对大型蚤的毒性

药剂	EC_{50} (有效成分)/(mg/L)	EC_{50} (总成分)/(mg/L)	95%置信限/(mg/L)	回归方程	毒性等级
OD-A(环磷酮+油酸甲酯+OE-02)	1.73	21.5	17.0~26.0	$y=-4.577+3.438x$	低
OD-B(环磷酮+大豆油+VE-10)	17.60	218.0	179.0~264.0	$y=-8.267+3.536x$	低
OD-C(环磷酮+玉米油+VE-10)	8.52	106.0	87.0~134.0	$y=-6.728+3.324x$	低

3 结论与讨论

本研究结果表明,所选3种溶剂油对斑马鱼无明显急性毒性。玉米油、大豆油对大型蚤无明显急性毒性(测定的试验结果远低于低毒标准值),仅油酸甲酯对大型蚤显示出一定的毒性效应。农药可分散油悬浮剂加工常用乳化剂VE-10和OE-02对斑马鱼和大型蚤急性毒性为低至中等毒性,实际制剂加工过程中应对其用量进行控制。

农药制剂在开发应用过程中,在确保制剂的稳定性及对靶标生物防治效果的同时,还需关注原药在与多种助剂混配后对环境生物的安全性。已有研究表明,多种药剂共存时,可能会表现出增毒、相加或拮抗效应^[10-13]。在本研究中,制剂OD-B、OD-C含有相同的乳化剂和不同溶剂油(大豆油、玉米油),对水生生物表现出不同的毒性,是否存在增毒效应还需进一步研究来明确。与单一环磷酮原药相比,环磷酮原药与溶剂油及乳化剂配制加工成可分散油悬浮剂后,以制剂中有效成分含量来计算分析毒性时,对斑马鱼、大型蚤急性毒性均有所增加,这可能是因为乳化剂VE-10和OE-02对斑马鱼和大型蚤毒性较高。但由于乳化剂VE-10和OE-02在环磷酮可分散油悬浮剂制剂加工过程中的用量较少,对制剂的整体毒性未产生显著影响。本研究中的3种环磷酮可分散油悬浮剂在实际使用中对水生生物的潜在风险较低,均可用于田间开展进一步药效评价。

参考文献

[1] 顾林玲,汪徐生.除草剂环磷酮应用研究与开发进展[J].现代农药,2017,16(5):40-44.

[2] 高兴祥,李美,李健,等.环磷酮对八种杂草生物活性的室内测定及田间应用效果[J].植物保护学报,2019,46(3):719-720.

[3] 农业农村部农药检定所.农药登记数据[DB/OL].[2024-10-25].
<http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>.

[4] 王友定,熊国银,沈运河,等.30%丙硫菌唑可分散油悬浮剂的制备[J].世界农药,2021,43(11):26-39.

[5] 袁善奎,张小军,宋伟华,等.59种农药表面活性剂对5种环境非靶标有益生物的急性毒性[J].农药科学与管理,2022,43(4):39-47.

[6] 姜锦林,单正军,程燕,等.常用农药助剂类产品对水生生物效应研究进展[J].生态毒理学报,2017,12(4):45-58.

[7] 赵帅,袁善奎,才冰,等.300个农药制剂对蜜蜂的急性经口毒性[J].农药,2011,50(4):278-280.

[8] 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.化学农药环境安全评价试验准则 第12部分:鱼类急性毒性试验:GB/T 31270.12—2014[S].北京:中国标准出版社,2015.

[9] 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.化学农药环境安全评价试验准则 第13部分:藻类急性活动抑制试验:GB/T 31270.13—2014[S].北京:中国标准出版社,2015.

[10] 魏岑,刘乃炽.农药混剂研制及混剂品种[M].北京:化学工业出版社,1999.

[11] 李雪芹.扑草净和表面活性剂OT对蛋白核小球藻的联合毒性研究[D].杭州:浙江大学,2005.

[12] 吴声敢,吴长兴,陈丽萍,等.两种有机硅表面活性剂和3种农药对斑马鱼的急性毒性与联合毒性研究[J].农药学报,2009,11(1):145-148.

[13] 曾小梅,陈志刚.表面活性剂的联合毒性研究[J].云南环境科学,2005,24(1):7-9.

(编辑:顾林玲)