

◆ 环境与残留 ◆

4种戊唑醇剂型对大型溞的急性毒性评价

主艳飞^{1,2},慕卫^{1*},刘峰¹,于伟丽²,左文静^{1,2},庄占兴^{2*},宋化稳²

(1. 山东农业大学 植物保护学院, 山东泰安 271018 2. 山东省农药科学研究院, 山东省化学重点实验室, 济南 250033)

摘要:为评价不同剂型戊唑醇对大型溞的急性毒性,筛选出环保剂型,减少农药对生态环境的影响。采用半静态法测定95%戊唑醇TC、50%戊唑醇SC、250 g/L戊唑醇EW、80%戊唑醇WP、85%戊唑醇WG对大型溞的急性毒性,并根据我国农药环境安全评价分级标准进行毒性分级。结果表明,95%戊唑醇TC、50%戊唑醇SC、250 g/L戊唑醇EW、80%戊唑醇WP、85%戊唑醇WG对大型溞的EC₅₀值(48 h)分别为8.396、1.374、3.587、5.989、2.067 mg/L,戊唑醇4种剂型产品对大型溞皆为中等毒。

关键词:戊唑醇; 大型溞; 急性毒性; 毒性分级; 剂型

中图分类号:TQ 450.2⁺⁶ 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2019.02.010

Evaluation of Acute Toxicity of Four Tebuconazole Formula to *Daphnia magna*

Zhu Yan-fei^{1,2}, Mu Wei^{1*}, Liu Feng¹, Yu Wei-li², Zuo Wen-jing^{1,2}, Zhuang Zhan-xing^{2*}, Song Hua-wen²

(1. College of Plant Protection, Shandong Agricultural University, Shandong Tai'an 271018, China; 2. Key Laboratory for Chemical Pesticide of Shandong Province, Shandong Academy of Pesticide Sciences, Jinan 250033, China)

Abstract: In order to screen out environmental tebuconazole formula, reduce the impact of pesticides on ecological environment, the acute toxicities of tebuconazole 95% TC, tebuconazole 50% SC, tebuconazole 250 g/L EW, tebuconazole 80% WP, tebuconazole 85% WG to *Daphnia magna* were determined by semi-static toxicity test. The toxicities of tebuconazole formula were classified according to "Test guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides". The results showed that the medium effective concentration (EC₅₀, 48 h) of tebuconazole 95% TC, tebuconazole 50% SC, tebuconazole 250 g/L EW, tebuconazole 80% WP, tebuconazole 85% WG to *Daphnia magna* were 8.396, 1.374, 3.587, 5.989, 2.067 mg/L, respectively. Four tebuconazole formula had medium toxicities to *Daphnia magna*.

Key words: tebuconazole; *Daphnia magna*; acute toxicity; toxicity classification; formula

农药污染是世界主要环境污染之一,农药在施用过程中由于喷洒和流失会进入附近的土壤和水体环境中,造成土壤和水体污染,并引起土壤和水体中非靶标生物的中毒或死亡^[1]。戊唑醇属三唑类内吸杀菌剂,是农业生产中常用杀菌剂,其主要作用机理是抑制麦角甾醇中间体的氧化脱甲基反应^[2]。戊唑醇长期大量使用已对生态环境造成一定的压力和影响。有研究表明,戊唑醇对玉米螟赤眼蜂的毒性为高风险^[3];戊唑醇对家蚕的急性毒性为中等

毒^[4];戊唑醇对花翅摇蚊的毒性为中等毒,EC₅₀值为3.056 mg/kg^[5]。其对水生生物的毒性因物种的不同而略有差异。根据《化学农药环境安全评价试验准则第13部分 潫类急性活动抑制试验》^[6]毒性评价标准,其等级划分多为中等毒。研究表明,戊唑醇对鱼类^[7]、大型溞^[8]、羊角月牙藻^[9]等均为中等毒。吴生敢等^[10]研究表明,戊唑醇对斜生栅列藻的毒性为高毒,对大型溞和斑马鱼的毒性为中等毒。

相同成分不同剂型的化学农药对生态环境的

收稿日期:2018-09-05

基金项目:山东省农业科学院农业科技创新工程(CXGC2016B11/CXGC2016B12)

作者简介:主艳飞(1990—),女,硕士,助理工程师,主要从事农药理化性质检测工作。E-mail zyf0120@126.com

通讯作者:慕卫(1971—),女,博士,教授,主要从事农药环境毒理研究。E-mail muwei@sdaau.edu.cn

庄占兴(1965—),男,博士,研究员,主要从事农药理化性质及应用技术研究工作。E-mail zhzx206@126.com

毒性受助溶剂、消解动态及环境行为等因素的影响。据理化性质,戊唑醇可以加工为乳油、可湿性粉剂、悬浮剂、湿拌种剂、水乳剂、悬浮种衣剂、水分散粒剂等^[1]。不同剂型的戊唑醇对不同水生生物的毒性评价鲜有报道。因此,有必要进一步研究不同剂型戊唑醇对水生生物的急性毒性,制定科学合理的用药方案,选择合适剂型以减少环境污染和浪费。本文采用半静态法测试95%戊唑醇原药(TC)、50%戊唑醇悬浮剂(SC)、85%戊唑醇水分散粒剂(WG)、250 g/L戊唑醇水乳剂(EW)、80%戊唑醇可湿性粉剂(WP)对大型溞的急性毒性,评估戊唑醇4种常见剂型产品对大型溞的毒性差异,分析筛选出环保剂型,以期减少农药使用过程对生态环境的污染。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试药剂 95%戊唑醇TC由陕西康禾立丰生物科技药业有限公司提供,50%戊唑醇SC由青岛东生药业有限公司提供,85%戊唑醇WG由青岛泰生生物科技有限公司提供,250 g/L戊唑醇EW由青岛凯源祥化工有限公司提供,80%戊唑醇WP由上海升联化工有限公司提供。

大型溞(*Daphnia magna*)引种于中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所。试验选用实验室条件下,孤雌繁殖3代以上、出生时间为6~24 h、健康活泼的幼溞。

试验用水为ISO标准稀释水。稀释水pH值为6.0~9.0,硬度为140~250 mg/L(以CaCO₃计),溶解氧3.0 mg/L以上。在此水体中,大型溞生长健康。恒温光照培养箱内进行试验,光照/黑暗时间比为16/8,温度为(20±2)℃。

1.2 试验方法

试验参照《化学农药环境安全评价试验准则第13部分 潙类急性活动抑制试验》(GB/T 31270.13—2014)^[6],采用半静态法测定各制剂对大型溞的急性毒性。根据预试验结果,每个制剂设置5个试验有效成分质量浓度,见表1。将试验药液分装至6个烧杯中(其中1个烧杯用于水质测定),每个烧杯中加入30 mL药液,每个浓度设置3次重复,每次重复10只幼溞。同时设置空白对照。试验期间不喂食,于药剂处理后24 h和48 h测定烧杯中溶液的溶氧量、pH值,同时观察大型溞中毒症状和受抑制数。根据GB/T 31270.13—2014中农药对溞类的毒性分级标准对戊唑醇TC及4种剂型进行毒性等级划分。

表1 不同剂型戊唑醇的急性毒性试验浓度

药剂	质量浓度/(mg·L ⁻¹)					
	1	2	3	4	5	6
95%戊唑醇TC	4.80	5.76	6.91	8.29	9.95	11.94
50%戊唑醇SC	0.71	1.00	1.40	1.96	2.74	
250 g/L戊唑醇EW	1.00	1.40	1.96	2.74	3.84	5.38
80%戊唑醇WP	4.00	4.80	5.76	6.91	8.29	
85%戊唑醇WG	1.00	1.40	1.96	2.74	3.84	

1.3 数据统计

试验结果用SPSS16.0统计软件处理,计算供试药剂对大型溞24 h、48 h的半数抑制浓度(EC₅₀)值和95%置信限。

2 结果与分析

2.1 大型溞在5种戊唑醇制剂中的中毒症状

试验期间,空白对照组大型溞未出现死亡和可见异常行为,不同剂型戊唑醇对大型溞表现出不同程度抑制作用,染毒后的大型溞游动减慢,触角后束,基本观察不到摆动,体色发白,不再透明,沉于杯底。各药剂处理组试验大型溞出现不同程度的死亡,48 h死亡率达到峰值。

2.2 戊唑醇TC及4种制剂对大型溞的急性毒性评价结果

戊唑醇TC及4种制剂对大型溞的急性毒性试验结果见表2。50%戊唑醇SC对大型溞24、48 h的EC₅₀值最小,分别为1.807 mg/L和1.374 mg/L。95%戊唑醇TC对大型溞24、48 h的EC₅₀值最大,分别为17.493 mg/L和8.396 mg/L。在本实验条件下,戊唑醇TC及4种剂型对大型溞的急性毒性均为中等毒。

3 讨论

随着农药用量的逐年增加,农药助剂的安全性问题日益受到关注。虽然农药助剂对靶标生物没有直接的生物活性,但对人类、有益生物和环境存在一定的毒害作用^[11]。受所用助剂溶剂等材料、有效成分含量等因素影响,相同化学农药的不同剂型产品对环境生物的急性毒性存在显著差异。王雅东等^[12]测得430 g/L戊唑醇SC、60 g/L戊唑醇FS、25%戊唑醇EW对斑马鱼96 h的半致死浓度(LC₅₀)分别为7.81 mg/L、5.28 mg/L和3.10 mg/L,3种剂型戊唑醇对斑马鱼的急性毒性均为II级,且以悬浮剂对斑马鱼的急性毒性最低。季静等^[13]测定了40%毒死蜱EC和30%毒死蜱CS对鱼类、鸟类、家蚕和蜜蜂等4种环境生物的毒性。毒死蜱EC对斑马鱼的LC₅₀值(96 h)为0.68

mg/L, 毒性为高毒, 毒死蜱CS对斑马鱼的LC₅₀值为47.30 mg/L, 毒性为低毒。两者毒性差异非常大。因此, 评价不同农药剂型产品对水生生物的安全性对合理使用农药、开发低毒剂型、减少农药对农业生态环境的污染、保护生态多样性具有重要意义。

龚会琴等^[8]研究结果显示, 戊唑醇TC对大型溞

的LC₅₀值(48 h)为8.05 mg/L, 毒性为中等毒。吴声敢等^[10]研究结果表明, 60 g/L戊唑醇FS对大型溞和斑马鱼的毒性为中等毒。戊唑醇其他剂型产品对大型溞的急性毒性研究鲜少报道。虽然不同研究的急性毒性结果有所差异, 但是戊唑醇对大型溞的急性毒性均划分为中等毒。

表2 戊唑醇 TC 及不同制剂对大型溞急性毒性试验结果

农药	时间/h	回归方程	EC ₅₀ /(mg·L ⁻¹)	95%置信限/(mg·L ⁻¹)	相关系数	毒性级别
95%戊唑醇TC	24	y=3.270 x-4.064	17.493	12.977~49.438	0.958	中等毒
	48	y=5.528 x-5.108	8.396	7.714~9.261	0.958	
50%戊唑醇SC	24	y=4.409 x-1.133	1.807	1.598~2.096	0.969	中等毒
	48	y=4.986 x-0.688	1.374	1.226~1.539	0.957	
250 g/L戊唑醇EW	24	y=4.374 x-2.426	3.587	3.177~4.176	0.961	中等毒
	48	y=5.261 x-1.693	2.098	1.882~2.331	0.983	
80%戊唑醇WP	24	y=4.153 x-4.090	9.657	7.981~17.195	0.928	中等毒
	48	y=7.902 x-6.142	5.989	5.595~6.439	0.986	
85%戊唑醇WG	24	y=4.901 x-1.926	2.471	2.205~2.817	0.968	中等毒
	48	y=4.752 x-1.498	2.067	1.840~2.336	0.939	

分析表2具体数据, 相同剂型产品随受试物浓度的增加和试验时间的延长, 大型溞中毒程度加重, 戊唑醇TC及其4种剂型产品的48 h急性毒性均比同剂型产品24 h毒性高; 不同剂型中95%戊唑醇TC对大型溞急性毒性数据最高, 毒性最低。其余4种剂型的戊唑醇毒性比较, 80%戊唑醇WP<250 g/L戊唑醇EW<85%戊唑醇WG<50%戊唑醇SC。80%戊唑醇WP的急性毒性是50%戊唑醇SC毒性的4倍左右, 是85%戊唑醇WG毒性的2倍左右, 是250 g/L戊唑醇EW毒性的2倍左右。一般来说, 不同剂型间的毒性差异主要因为有机溶剂和乳化剂的作用。

同一种有效成分不同厂家生产的相同剂型产品也会存在不同的毒性。针对本文研究的4种戊唑醇剂型产品, 80%戊唑醇WP毒性最低, 实际使用中推荐优先使用, 并严格按照正确使用方式及控制用量, 减少戊唑醇对水生生物的影响, 保护生态系统。

4 结论

戊唑醇TC及其4种制剂产品对大型溞急性毒性为中等毒, 不同剂型产品对大型溞毒性不同, 其中戊唑醇WP对大型溞的急性毒性最低。在农业生产中, 推荐使用戊唑醇WP剂型控制植物病害, 以减少农药对生态系统的影响。

参考文献

[1] 贾伟, 蒋红云, 张兰, 等. 4种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂不同剂型

- 的LC₅₀值(48 h)为8.05 mg/L, 毒性为中等毒。吴声敢等^[10]研究结果表明, 60 g/L戊唑醇FS对大型溞和斑马鱼的毒性为中等毒。戊唑醇其他剂型产品对大型溞的急性毒性研究鲜少报道。虽然不同研究的急性毒性结果有所差异, 但是戊唑醇对大型溞的急性毒性均划分为中等毒。
- [1] 贾伟, 蒋红云, 张兰, 等. 4种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂不同剂型对斑马鱼急性毒性效应 [J]. 生态毒理学报, 2016, 11 (6): 242-251.
- [2] Narayanan C R, Pachapurkar R V, Sawant B M. Nimbimin: A New Tetranortriterpenoid [J]. Tetrahedron Letters, 1967, 8 (37): 3563-3565.
- [3] 宋光林, 廖朝选, 黄玉贵, 等. 戊唑醇对天敌赤眼蜂急性毒性评价 [J]. 贵州科学, 2014, 32 (1): 85-87.
- [4] 池艳艳. 六种农药对家蚕慢性毒性的评价标准和辅助生化指标的研究 [D]. 山东泰安: 山东农业大学, 2015.
- [5] 赵燕. 四种三唑类杀菌剂对花翅摇蚊的生态毒性研究 [D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2012.
- [6] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 31270.13—2014 化学农药环境安全评价试验准则 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [7] 李俊, 陈迎丽, 段亚玲, 等. 戊唑醇对斑马鱼的急性毒性与安全评价 [J]. 贵州科学, 2013, 31 (6): 72-74.
- [8] 龚会琴, 杨鸿波, 申鹰, 等. 戊唑醇对2种水生生物的毒性试验研究 [J]. 贵州科学, 2014, 32 (2): 74-77.
- [9] 李祥英, 梁慧君, 何裕坚, 等. 5种杀菌剂对3种水生生物的急性毒性与安全性评价 [J]. 广东农业科学, 2014, 41 (16): 125-128.
- [10] 吴声敢, 陈丽萍, 王彦华, 等. 4种杀菌剂对水生生物的急性毒性与安全性评价 [C]//中国植物保护学会2009学术年会论文集. 武汉: 中国农业出版社, 2009.
- [11] 华乃震. 杀菌剂戊唑醇的剂型与应用 [J]. 农药, 2013, 52 (11): 781-786.
- [12] 王雅东, 林庆胜, 李祥英, 等. 3种戊唑醇剂型对斑马鱼的急性毒性评价 [J]. 南方农业学报, 2016, 47 (8): 1406-1410.
- [13] 季静, 肖斌, 李杨, 等. 两种不同剂型毒死蜱对四种环境生物的毒性评价 [J]. 农业环境科学学报, 2010, 29 (9): 1681-1686.

(责任编辑:陈晨)