

李昊, 杨勇, 张清明. 二苯醚类除草剂的残留行为及生态毒性研究进展 [J]. 环境工程技术学报, 2025, 15(1): 319-326.

LI H, YANG Y, ZHANG Q M. Research progress on residual behavior and ecological toxicity of diphenyl ether herbicides [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2025, 15(1): 319-326.

二苯醚类除草剂的残留行为及生态毒性研究进展

李昊, 杨勇, 张清明*

青岛农业大学植物医学学院

摘要 二苯醚类除草剂在农业生产中应用广泛, 主要用于防除农田中多种阔叶杂草。长期应用二苯醚类除草可能对非靶标生物产生潜在的毒害风险, 且该类除草剂在土壤中易被土壤胶体吸附, 产生农药残留。从残留分析方法、残留行为以及生态毒性3个方面对二苯醚类除草剂的相关研究进行综述, 阐述了二苯醚类除草剂对鱼类、蜜蜂、鸟类等多种非靶标生物的毒性。结果显示, 二苯醚类除草剂对大多数鱼类表现为高毒, 对其他非靶标生物一般表现为低毒; 二苯醚类除草剂在田间的降解半衰期较短, 大致为 0.3~28.4 d, 在不同环境条件下降解半衰期不同; 列举了二苯醚类除草剂在多种作物与土壤中的残留量及我国和欧盟规定的最大残留限量。研究结果可为二苯醚类除草剂在田间的施用与科学管理提供参考。

关键词 除草剂; 非靶标生物; 残留分析方法; 残留行为; 生态毒性; 降解

中图分类号: X503 文章编号: 1674-991X(2025)01-0319-08 doi: 10.12153/j.issn.1674-991X.20240138

Research progress on residual behavior and ecological toxicity of diphenyl ether herbicides

LI Hao, YANG Yong, ZHANG Qingming*

College of Plant Health and Medicine, Qingdao Agricultural University

Abstract Diphenyl ether herbicides are widely used in agricultural production to control broad-leaved weeds in farmland. However, with the widespread use of diphenyl ether herbicides, they also pose potential toxic hazards to non-target organisms and are easily adsorbed by soil colloids, resulting in pesticide residues. This article comprehensively discussed the current research of diphenyl ether herbicides from three aspects, i.e. residue analysis method, residual behavior, and ecological toxicity. Moreover, it elaborated on the toxicity of diphenyl ether herbicides to various non-target organisms such as fish, bees, and birds. The results showed that diphenyl ether herbicides were highly toxic to most fish, but generally had low toxicity to other non-target organisms. The degradation half-life of diphenyl ether herbicides in the field was relatively short, ranging from approximately 0.3 to 28.4 d, and it varied under different environmental conditions. The residual levels of diphenyl ether herbicides in various crops and soils were documented, along with the maximum residue limits established by national and EU regulations. This article can provide reference for the application and scientific management of diphenyl ether herbicides in the field.

Key words herbicide; non-target organisms; residue analysis method; residual behavior; ecological toxicity; degradation

在农业耕作中, 杂草与农作物争夺养料、水分等, 因此杂草的存在会抑制农作物的生长。我国是农业大国, 农业种植面积广、种植品种多, 农户对除草剂的需求量也日益增多, 当前全国除草剂使用面积已经达到 6 000 万 hm^2 。二苯醚类除草剂在我国东北三省以及内蒙古的大豆产区施用广泛, 每年用

药量约为 6 000 万 t, 约占大豆田除草面积的 70%^[1]。二苯醚类除草剂的发展最早是 1901 年报道的苯酚和溴化苯在铜的催化下生成的化合物^[2], 自 1930 年开始 Raiford 等合成了除草醚, 后来由 Rohm & Haas 公司再合成并发现该物质具有除草活性, 创造了二苯醚类除草剂并将其作用于旱地作物小麦、玉

收稿日期: 2024-03-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32372593, 32202364)

作者简介: 李昊 (2001—), 男, 硕士研究生, 研究方向为农药污染修复, 17860791869@163.com

* 通信作者: 张清明 (1978—), 男, 教授, 博士, 主要从事农药残留与污染修复研究, qmzhang@qau.edu.cn

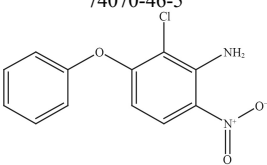
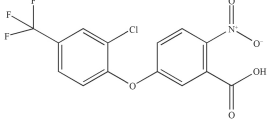
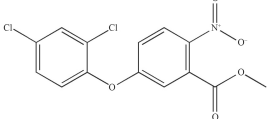
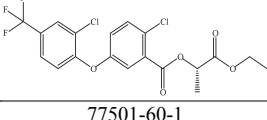
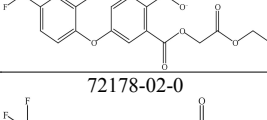
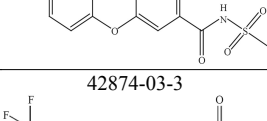
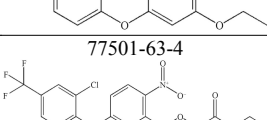
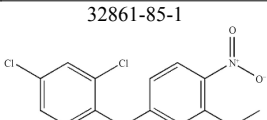

米等^[3]。由于二苯醚类除草剂具有光稳定性且防治谱较为广泛,因此被应用于多种农田杂草的防治。二苯醚类除草剂的作用靶标为原卟啉原氧化酶,通过抑制原卟啉原氧化酶的活性,破坏植物细胞膜从而导致靶标作物死亡,其对幼龄分生组织的毒害作用更为明显^[4-5]。目前,二苯醚除草剂的主要品种有 9 个(表 1),分别为苯草醚(aclonifen)、三氟羧草醚(acifluorfen)、甲羧除草醚(bifenox)、氯氟草醚乙酯(ethoxyfen-ethyl)、乙羧氟草醚(fluroglycofen-ethyl)、氟磺胺草醚(fomesafen)、乳氟禾草灵

(lactofen)、乙氧氟草醚(oxyfluorfen)、甲氧除草醚(chlormethoxyfen),其中除草醚和草枯醚因为毒性问题已被禁用。二苯醚类除草剂主要是触杀型除草剂,具有活性高的特点,容易发生药害^[6]。例如氟磺胺草醚对烟草的药害症状表现为植株矮小,叶片狭长,新叶萎蔫,老叶失绿等^[7];在大豆田中错误或过量施用乙羧氟草醚、三氟羧草醚等除草剂时,会导致大豆叶片产生药害斑,药害中毒会导致新叶枯死,但一般 7~15 d 后即可恢复正常,不影响产量^[8]。

随着二苯醚类除草剂的广泛使用,许多类型的

表 1 二苯醚类除草剂简介

Table 1 Introduction of diphenyl ether herbicides

除草剂名称	CAS 登录号及化学结构	毒性	急性毒性	用途
苯草醚 (aclonifen)	74070-46-5 	低毒	口服-大鼠: LD ₅₀ =6 500 mg/kg; 口服-小鼠: LD ₅₀ =5 000 mg/kg	具有对抗单子叶和双子叶有害植物的广谱活性 ^[9]
三氟羧草醚 (acifluorfen)	50594-66-6 	低毒,对眼睛和皮肤有中度刺激	口服-大鼠: LD ₅₀ >1 540 mg/kg	主要运用于大豆、花生等作物中阔叶杂草的防治 ^[10]
甲羧除草醚 (bifenox)	42576-02-3 	无严重吸入毒性	口服-大鼠: LD ₅₀ >6 400 mg/kg	触杀型芽前土壤处理剂,适用于一年生阔叶及禾本科杂草 ^[11]
氯氟草醚乙酯 (ethoxyfen-ethyl)	131086-42-5 	低毒	口服-大鼠: LD ₅₀ =843 mg/kg; 口服-小鼠: LD ₅₀ =1 269 mg/kg	触杀型苗后防除阔叶杂草,是防除大豆、花生、小麦等作物田杂草的广谱除草剂 ^[12]
乙羧氟草醚 (fluroglycofen-ethyl)	77501-60-1 	对皮肤和眼睛有轻微刺激	口服-大鼠: LD ₅₀ =1 500 mg/kg	在花生、大豆等阔叶作物田苗后茎叶喷雾防除阔叶杂草 ^[13]
氟磺胺草醚 (fomesafen)	72178-02-0 	低毒	口服-大鼠: LD ₅₀ =3 160 mg/kg; 口服-小鼠: LD ₅₀ =4 300 mg/kg	主要用于花生、玉米、大豆等旱田作物的阔叶类杂草防除 ^[14]
乙氧氟草醚 (oxyfluorfen)	42874-03-3 	对皮肤有轻度刺激,对眼睛有中度刺激	口服-大鼠: LD ₅₀ >5 000 mg/kg	芽前芽后选择性触杀型林业专用除草剂,需光发挥除草活性 ^[15]
乳氟禾草灵 (lactofen)	77501-63-4 	对皮肤和眼睛具有刺激作用	口服-大鼠: LD ₅₀ >5 000 mg/kg	叶面喷雾用于控制大豆、谷类作物、土豆和花生中的阔叶杂草 ^[16]
甲氧除草醚 (chlormethoxyfen)	32861-85-1 	低毒	口服-大鼠: LD ₅₀ =18 000 mg/kg; 口服-小鼠: LD ₅₀ =33 000 mg/kg	触杀型选择性除草剂,杀草谱广,可用于控制分布广泛的一年生阔叶杂草 ^[17]

杂草对二苯醚类除草剂产生了抗药性,导致过量的农药投入,因此农药残留超标、药害等问题也随之而来。且过量残留的除草剂会随着降雨等方式进入江河湖泊等水体,对水生生物、人类等非靶标生物产生毒害作用,故认识并解决二苯醚类除草剂的残留和毒性问题是非常必要的。本文通过跟踪国内外研究进展,从残留分析方法、残留行为及其生态毒性3个方面进行论述,以期正确施用二苯醚类除草剂,降低毒害风险、减少农药残留提供科学依据。

1 残留分析方法

建立快速、高灵敏度的残留分析方法,对于追踪植物、环境等介质中农药的行为规律具有重要意义。二苯醚类除草剂的分析方法主要集中在环境、植物等介质,其中在环境介质中的研究最为广泛,涉及到液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)^[18-19]、液相色谱(LC)法^[20-21]和气相色谱(GC)法^[22]。有研究采用中空纤维膜萃取对水样进行处理,建立了同时测定氟磺胺草醚、三氟羧草醚、苯草醚、甲羧除草醚、乙羧氟草醚、除草醚、乙氧氟草醚这7种二苯醚类除草剂的高效液相色谱分析方法,该方法的检出限为0.2~0.4 μg/kg,回收率为78.0%~98.0%,相对标准偏差为1.10%~6.90%^[19]。在植物源介质中的研究主要集中在谷物类,研究方法主要包括气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)^[23-24]和LC法^[20,25]。如有研究采用QuEChERS前处理方法结合GC-MS/MS对谷物中乙羧氟草醚、乙氧氟草醚、苯草醚、乳氟禾草灵等二苯醚类除草剂进行定性定量分析,该方法的检出限为0.011~0.023 mg/kg,回收率为72.4%~106.2%,相对标准偏差为1.12%~4.93%^[24]。目前,所报道的各种方法的回收率较高(>70%),可以得到较为准确的数据且各种方法的相对标准偏差较小,满足二苯醚类除草剂残留分析的要求^[18-25]。

综上所述,LC-MS/MS和GC-MS/MS在二苯醚类除草剂分析中应用最广,其他分析方法如LC法,特别是固相萃取结合高效液相色谱在该类分析中应用也较为广泛。目前,农药残留分析方法的不断完善与发展为二苯醚类除草剂的残留行为研究奠定了基础,这有利于利用该类方法完善二苯醚类除草剂的残留数据,以便尽快完善国内最大残留量(MRLs),这将方便农业工作者按照残留标准施用农药,减少农产品中农药残留超标和农药中毒事件的发生。

2 残留行为

二苯醚类除草剂存在于环境中会导致土壤酸

化、养分流失等一系列问题,并会随着地表径流、降雨等环节进入江河湖泊与地下水中,对非靶标生物产生毒害作用^[26-27]。欧盟规定,饮用水中单种农药的残留量不得大于0.1 μg/L,农药残留总量不得超过0.5 μg/L^[28]。当农药含量超过标准时就会对人体产生药害,威胁人类健康。因此,评估二苯醚类除草剂的残留行为也是评价其安全使用和食品安全性的重要指标。二苯醚类除草剂的残留行为研究主要集中在植物体、土壤和水中,涉及降解、残留等方面。

研究表明,二苯醚类除草剂的田间降解半衰期大致在0.3~28.4 d,其在土壤中的降解半衰期为0.3~28.4 d、在植物源介质上的降解半衰期为1.1~13.3 d,同种除草剂在土壤中的降解半衰期要比在作物上长,原因可能是二者之间微生物种类与数量不同,且植物本身可以吸收部分除草剂^[29-30]。乙羧氟草醚在土壤和棉花中的降解半衰期最短,分别为0.3~1.0和1.76~1.80 d^[31-32];氟磺胺草醚在土壤和大豆中的降解半衰期最长,分别为18.08~28.40和2.7~9.8 d,其在土壤中的降解速率与土壤温度、有机质含量、含水量呈正相关,与土壤pH呈负相关^[33-34];氟磺胺草醚在不同水环境中的降解速率为江水>地下水>自来水,可能是由于水中的pH不同,并且氟磺胺草醚随药剂浓度增加其降解速率逐渐减慢^[35]。乙氧氟草醚在碱性环境中降解速度比在酸性环境中快,可能是由于乙氧氟草醚在碱性环境中的稳定性差,并且乙氧氟草醚的光解速度随着其浓度的增加而减缓^[36]。乳氟禾草灵在盐碱地的半衰期较长,可能的原因是盐度会影响土壤微生物,进而影响乳氟禾草灵及其代谢物的降解^[37]。由上述数据可知,二苯醚类除草剂田间半衰期较短(<30 d),且易受环境条件影响,同种二苯醚类除草剂在不同环境条件下降解半衰期有差异,其降解速率与介质类型、微生物种类与数量、介质含水量、温度、pH等相关。目前所报道的二苯醚类除草剂在不同农作物收获期的最终残留量为0.000 5~0.4 mg/kg,在土壤中的最终残留量为0.001~0.023 mg/kg,绝大多数低于GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[38]和欧盟制定的MRLs标准^[39-40]。部分二苯醚类除草剂在作物上的残留量与最大残留限量如(表2)所示。

二苯醚类除草剂的消解速率受到pH、土壤微生物、土壤酶含量、盐度、土壤有机质含量以及含水量等因子的影响。甲羧除草醚在土壤中的分解产物主要由酯裂解的游离酸、酯和游离酸的氨基衍生物、氨基形式的乙酰基和甲酰基化合物,以及硝基被羟基取代的水杨酸衍生物组成^[40]。虽然二苯醚类除草

表 2 部分二苯醚类除草剂在作物上的残留量与最大残留限量(MRLs)

Table 2 Residual amounts and maximum residue limits (MRLs) of some diphenyl ether herbicides in crops

介质	除草剂名称	降解半衰期/d	残留量/(mg/kg)	MRLs/(mg/kg)	
植物源介质	甘蔗 ^[41]	乙氧氟草醚	—	< 0.01	—
	棉花 ^[32]	乙氧氟草醚	—	< 0.01	0.01*
	大豆 ^[42]	乙氧氟草醚	—	0.013	0.05*
	生姜 ^[43]	乙氧氟草醚	—	< 0.01	0.05**
	大蒜 ^[44]	乙氧氟草醚	—	< 0.01	0.01*
	洋葱 ^[45]	乙氧氟草醚	—	0.003~0.025	0.01*
	水稻 ^[46]	乙氧氟草醚	—	0.018~0.106	0.01*
	大豆植株 ^[34,42]	氟磺胺草醚	2.7~9.8	< 0.01	0.05**
	花生 ^[42]	氟磺胺草醚	—	0.013~0.04	0.05**
	花生 ^[47]	三氟羧草醚	1.1~2.4	0.01	0.1**
	花生秸秆 ^[47]	三氟羧草醚	—	0.02	0.1**
	大豆 ^[48]	乙羧氟草醚	1.8	< 0.5 ¹⁾	0.05**
	大豆植株 ^[48]	乙羧氟草醚	—	< 1 ¹⁾	0.05**
	花生 ^[49]	乙羧氟草醚	—	< 0.02	—
	花生秸秆 ^[49]	乙羧氟草醚	—	< 0.05	—
棉花 ^[32]	乙羧氟草醚	1.76~1.80	—	—	
环境介质	生姜土壤 ^[43]	乙氧氟草醚	—	< 0.01	—
	大豆土壤 ^[50-51]	氟磺胺草醚	13.3	0.003 3~0.067 8	—
	花生土壤 ^[50]	氟磺胺草醚	12.0	—	—
	东北黑土 ^[33]	氟磺胺草醚	28.4	—	—
	大豆土壤 ^[48]	乙羧氟草醚	—	< 1 ¹⁾	—
	棉花土壤 ^[32]	乙羧氟草醚	1.3	—	—

注:—表示数据缺失。1)单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。*表示数据来自欧盟标准(EU Pesticides Database - MRLs);**表示数据来自GB 2763—2021。

剂在田间条件下降解较快,在农作物上残留期较短,但也应在国家规定安全间隔期外施用适量除草剂,以免农药残留超标,危害非靶标生物。大多数二苯醚类除草剂在作物上的最终残留量符合欧盟制订的MRLs标准,但国内还缺失较多关于二苯醚类除草剂的MRLs标准,需要尽快制定标准以便于规范用药。还有较多农药未测定田间施药后作物收获期农药残留含量,需尽快进行实验确定,以确定田间施用量和安全间隔期。部分二苯醚类除草剂在作物上的残留量与最大残留限量如表2所示。

3 生态毒性

残留的农药会对非靶标生物产生不同程度的影响,也会随食物链和食物网进入人体,造成人体内农药残留的积累^[52]。因此,评估农药对非靶标生物的生态毒性是评价其安全使用的重要指标之一。二苯醚类除草剂不仅会对非靶标生物产生毒性效应,也会对人类产生毒害作用,在人体内积累达到一定量时会使人急性中毒或者致癌、致突变等。据报道,乙氧氟草醚和甲羧除草醚具有致癌作用或者含具有致

癌作用的化合物,美国国家环境保护局已将乙氧氟草醚列为潜在的人类致癌物^[53]。研究表明,大多数的二苯醚类除草剂都会刺激眼睛和皮肤,引起一些疾病,如溶血性贫血^[54],乙氧氟草醚可能会通过抑制人类原卟啉原氧化酶导致血液学疾病^[55]等。因此,在施用二苯醚类除草剂时应穿戴好防护用品,并在国家规定的用药范围内合理施用除草剂,以避免除草剂直接接触人体皮肤造成急性中毒,危害人体健康。结合国内外二苯醚类除草剂的毒理学数据,采用《化学农药环境评价实验准则》进行毒性分级。

当前,二苯醚类除草剂的生态毒性研究主要集中在鱼类及水生生物、蜜蜂、家蚕、蚯蚓、鸟类、水蚤等非靶标生物。乙羧氟草醚、甲羧除草醚、乙氧氟草醚和乳氟禾草灵对斑马鱼、虹鳟、水蚤等非靶标水生生物表现为高毒,其中乙氧氟草醚的毒性最强,当斑马鱼受到乙羧氟草醚污染时会侧翻、沉底,头高尾低游动,部分斑马鱼死亡时身体会弯曲^[56-57];乙氧氟草醚、三氟羧草醚、甲氧除草醚、苯草醚以及草枯醚对埃及尼罗鱼、鲶鱼等表现为中毒^[58-59];乙氧氟草醚会使埃及尼罗鱼体内的乙酰胆碱酯酶活性大

幅度下降,导致尼罗鱼体内肝脏中免疫反应蛋白表达的时间依赖性增加,还会导致鲶鱼体内大细胞低色素性贫血、白细胞减少症以及单核细胞减少症等^[58-59];当草枯醚浓度超过 20 $\mu\text{g/L}$ 时会影响埃及尼罗鱼幼虫的孵化,使鱼类幼虫数量减少;三氟羧草醚、氟磺胺草醚、乙氧氟草醚对蓝鳃鱼、鲤鱼表现为低毒^[60]。上述研究表明,二苯醚类除草剂的毒性一般不会导致鱼类直接死亡,但是会致使鱼体内酶活性下降并使鱼类患上一些疾病,有些除草剂还会降低鱼类的生育能力,减少鱼类幼虫数量。乙氧氟草醚、乙羧氟草醚、甲羧除草醚、三氟羧草醚和氟磺胺草醚对蚯蚓、蜜蜂、家蚕、鸟类等非靶标生物表现为低毒^[56-57,61-67]。暴露在低浓度($\leq 500 \mu\text{g/kg}$)氟磺胺草醚时会导致蚯蚓体内活性氧防御能力下降,从而诱导蚯蚓体内活性氧的产生,导致蚯蚓氧化损伤和脂质过氧化^[64];乙氧氟草醚对蜜蜂表现为低毒,采用摄

入法测定其急性毒性为 24 h-LC₅₀>5 000 $\mu\text{g/只}$ ^[66],尽管乙氧氟草醚在田间施用的剂量要小于实验剂量,但也要尽量避免除草剂喷洒在开花作物上以免蜜蜂直接接触除草剂死亡;乙羧氟草醚中毒后的家蚕会表现为取食少、静卧、体小、吐水等现象,鹤鹑会有扑翅、蹦窜,死亡前蹬腿等现象^[57]。由此可见,虽然大部分除草剂对鸟类、蜜蜂等表现为低毒,但当非靶标生物直接接触这些除草剂时,仍会受到严重的毒害。因此,农业生产中应当尽量避免在蜜蜂采蜜期等特殊时期喷洒农药,以免除草剂直接喷洒在非靶标生物或非靶标生物接触过量残留的农药导致中毒死亡。部分二苯醚类除草剂的毒性数据如表 3 所示。

综上所述,大部分二苯醚类除草剂对水生生物表现为高毒,对其他非靶标生物表现为低毒或无毒。所以该类除草剂主要对水生生物毒害较大,对水生态环境存在潜在威胁。因此在施用该类除草剂

表 3 二苯醚类除草剂的毒性数据

Table 3 Toxicity data of diphenyl ether herbicides

除草剂名称	毒性分级					
	鱼类及一些水生生物	蚯蚓	蜜蜂	家蚕	鸟类	大型水蚤
苯草醚 (aclonifen)	虹鳟: 中毒, 96 h-LC ₅₀ = 10~2.3 mg/L; 鲤鱼: 中毒, 96 h-LC ₅₀ = 3.3 mg/L	—	—	—	—	—
三氟羧草醚 (acifluorfen)	鳊鱼: 低毒, 96 h-LC ₅₀ = 17 mg/L; 蓝鳃鱼: 低毒, 96 h-LC ₅₀ = 62 mg/L	—	安全	—	低毒, LD ₅₀ = 325 mg/kg	—
甲羧除草醚 (bifenox)	虹鳟: 高毒, 96 h-LC ₅₀ > 0.18 mg/L; 鲤鱼: 高毒, 48 h-LC ₅₀ > 1.22 mg/L; 虾: 高毒, LC ₅₀ = 0.065 mg/L	—	低毒, 急性接触LD ₅₀ > 1 000 $\mu\text{g/只}$	—	低毒, 急性经口LD ₅₀ = 4 640 mg/kg	高毒, EC ₅₀ = 0.3 mg/L
氯氟草醚乙酯 (ethoxyfen-ethyl)	—	—	—	—	—	—
乙羧氟草醚 (fluoroglyphofen-ethyl)	斑马鱼: 高毒 ^[57] , 48 h-LC ₅₀ = 0.471, 96 h-LC ₅₀ = 0.369 mg/L	低毒 ^[63] , 滤纸接触 48 h-LC ₅₀ > 1 000 mg/ μL	低毒 ^[57] , 48 h-LC ₅₀ > 200 mg/只	低毒 ^[57] , 48 h-LC ₅₀ > 200 mg/L	低毒 ^[57] , 48 h-LD ₅₀ > 500 mg/kg; 96 h-LD ₅₀ > 400 mg/kg	—
氟磺胺草醚 (fomesafen)	鲤鱼: 低毒, 24 h-LC ₅₀ = 1 700 mg/L	—	低毒, LD ₅₀ = 50 $\mu\text{g/只}$	—	—	—
乳氟禾草灵 (lactofen)	蓝鳃鱼: 高毒, LC ₅₀ = 0.1 mg/L	—	—	—	低毒, LD ₅₀ = 2510 mg/kg	高毒 ^[61] , 48 h-LC ₅₀ = 0.378 mg/L
乙氧氟草醚 (oxyfluorfen)	虹鳟鱼: 高毒 ^[56] , LC ₅₀ = 0.3 mg/L; 鲈鱼: 高毒, LC ₅₀ = 0.4 mg/L; 河蚌: 高毒, LC ₅₀ = 0.001 8 mg/L; 非洲鳃鱼: 低毒 ^[61] , 96 h- LC ₅₀ = 11.698 mg/L; 螃蟹: 低毒, LC ₅₀ = 320 mg/kg	—	低毒 ^[66] , 24 h-LC ₅₀ = 5 000 $\mu\text{g/只}$	低毒 ^[67] , 96 h-LC ₅₀ > 5 000 $\mu\text{g/L}$	—	—
甲氧除草醚 (chlomethoxyfen)	—	—	—	—	—	—

注: —表示数据缺失, 毒性分级参考GB/T 31270—2014。

时应当尽可能远离江河湖泊等水体,以免造成水资源污染,危害水生非靶标生物或通过水体传递到人体造成人体除草剂慢性中毒。过量使用二苯醚类除草剂也会导致农药在土壤或农产品中残留,随后通过降雨等各种途径扩散并对非靶标生物造成危害。此外,有关氯氟草醚乙酯和甲氧除草醚对非靶标生物毒性的报道较为少见,其他除草剂的毒性数据也未完善,后续可对二苯醚类除草剂进行更加深入地研究,完善二苯醚类除草剂的各种毒性数据,以便为科学准确地应用二苯醚类除草剂提供理论依据,也可以为后续残留行为分析提供可靠的数据支撑。

4 结论

目前,检测二苯醚类除草剂的方法主要是 LC-MS/MS 和 GC-MS/MS 这 2 种方法,液相色谱法因其可以与固相萃取相结合在近年来也受到广泛关注,各种报道方法的水中和土壤中的添加回收率均大于 70%,可以满足对二苯醚类除草剂残留分析的要求。二苯醚类除草剂主要对水生生物表现为高毒,但对除水生生物以外的其他非靶标生物毒性较小。二苯醚类除草剂田间条件下降解较快,其降解速率在不同类型的土壤中可能稍有不同,主要受土壤 pH、微生物种类与数量及有机质含量等多种因素的影响;二苯醚类除草剂在植物中降解半衰期要低于土壤,是因为植物本身可以吸收转化一部分除草剂。目前的研究表明,在规范下施用该类除草剂,植物收获期的农药残留量绝大多数低于 MRLs。因此,农业工作者应该严格按照要求在规定的剂量和安全间隔期内施用二苯醚类除草剂。同时,还要继续关注二苯醚类除草剂的应用,尽快制定更加完善的 MRLs,为二苯醚类除草剂的合理使用提供科学依据,避免因不规范使用造成人畜等非靶标生物中毒或者农残含量超标等问题。

参考文献

- [1] 金雷. 咪草烟降解菌株 QC-13 的分离鉴定、降解特性及应用研究 [D]. 江苏: 南京农业大学, 2012.
- [2] JACKSON D D. The photometric determination of sulphates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1901, 23: 799-806.
- [3] 苏少泉. 二苯醚类除草剂的进展 (上)[J]. *农药译丛*, 1981(1): 9-14.
SU S Q. Progress of diphenyl ether herbicides (Part 1)[J]. *Translated Collection of Pesticide*, 1981(1): 9-14.
- [4] WANG X R, DIAO J L, SHEN Z G, et al. Stereoselective toxicity and metabolism of lactofen in primary hepatocytes from rat[J]. *Chirality*, 2013, 25(11): 743-750.
- [5] CAMADRO J M, MATRINGE M, SCALLA R, et al. Kinetic studies on protoporphyrinogen oxidase inhibition by diphenyl ether herbicides[J]. *The Biochemical Journal*, 1991, 277 (Pt 1)(Pt 1): 17-21.
- [6] 钟决龙. 二苯醚类除草剂生产及大田应用现状 [J]. *农药*, 2005, 44(5): 237-238.
ZHONG J L. Application technology for diphenyl ether herbicides[J]. *Agrochemicals*, 2005, 44(5): 237-238.
- [7] 付春伶, 张国宾. 烟田残留除草剂药害治理研究进展 [J]. *广东农业科学*, 2018, 45(8): 98-106.
FU C L, ZHANG G B. Research on phytotoxicity control of tobacco herbicides residues[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2018, 45(8): 98-106.
- [8] 董璞, 武玉臻. 主要农作物除草剂药害比较及预防对策 [J]. *农技服务*, 2008, 25(12): 76-77.
DONG P, WU Y Z. The chemical injury in main farm crop and its preventive measure[J]. *Agricultural Technology Service*, 2008, 25(12): 76-77.
- [9] 王芳, 徐浩, 王根林, 等. 苯草醚中间体 2,3-二氯-6-硝基苯胺的合成方法 [J]. *农药*, 2019, 58(10): 711-713.
WANG F, XU H, WANG G L, et al. The synthesis of 2,3-dichloro-6-nitroaniline as the intermediate of acclonifen[J]. *Agrochemicals*, 2019, 58(10): 711-713.
- [10] NEWCOMER J W, KRYSTAL J H. NMDA receptor regulation of memory and behavior in humans[J]. *Hippocampus*, 2001, 11(5): 529-542.
- [11] 吴文铸, 孔德洋, 郭敏, 等. 甲羧除草醚在土壤中的吸附和淋溶特性 [J]. *生态环境学报*, 2012, 21(12): 2013-2017.
WU W Z, KONG D Y, GUO M, et al. Adsorption and leaching behavior of bifenoxy in soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(12): 2013-2017.
- [12] 滕春红. 氯氟草醚乙酯防除大豆杂草 [J]. *大豆科学*, 2008, 27(2): 301-305.
TENG C H. Control efficacy of ethoxyfen-ethyl on weeds of soybean[J]. *Soybean Science*, 2008, 27(2): 301-305.
- [13] 秦培文, 陈扬, 徐婧, 等. 桶混助剂迈润对乙羧氟草醚防除大豆田阔叶杂草的增效作用 [J]. *沈阳农业大学学报*, 2020, 51(4): 500-505.
QIN P W, CHEN Y, XU J, et al. Synergism of fluoroglyphosate with tank-mix adjuvants Mairun in soybean field against broadleaf weeds[J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2020, 51(4): 500-505.
- [14] 吴群, 韦建国, 郭嘉颖, 等. 反枝苋对氟磺胺草醚的抗性水平及分子机制 [J/OL]. *南京农业大学学报*. (2023-12-07)[2024-03-15]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1148.S.20231206.1352.012.html>.
- [15] 赵国生, 吕东, 刘建海. 乙氧氟草醚和精喹禾灵云杉幼林地混用除草试验 [J]. *林业科技通讯*, 2023(11): 104-106.
ZHAO G S, LÜ D, LIU J H. Experiment on mixed use of ethoxy flurane and quizalofop-P on weeding of spruce young woodland[J]. *Forest Science and Technology*, 2023(11): 104-106.
- [16] DIAO J L, LV C G, WANG X Q, et al. Influence of soil properties on the enantioselective dissipation of the herbicide lactofen in soils[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(13): 5865-5871.
- [17] 薛超, 宁斌科, 刘军, 等. 甲羧除草醚的合成 [J]. *农药科学与管理*, 2011, 32(3): 20-22.

- XUE C, NING B K, LIU J, et al. Synthesis of bifenoxy[J]. *Pesticide Science and Administration*, 2011, 32(3): 20-22.
- [18] 吴春英, 谷风, 白鹭, 等. 超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪同时测定水中 9 种二苯醚类除草剂 [J]. *分析实验室*, 2015, 34(9): 1014-1017.
- WU C Y, GU F, BAI L, et al. Simultaneous determination of 9 diphenyl ether herbicides in water using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2015, 34(9): 1014-1017.
- [19] LAGANÀ A, FAGO G, FASCIANI L, et al. Determination of diphenyl-ether herbicides and metabolites in natural waters using high-performance liquid chromatography with diode array tandem mass spectrometric detection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 414(1/2): 79-94.
- [20] 闫萌, 贾叶青, 齐沛茹, 等. Fe₃O₄@MOF-808 磁性固相萃取结合高效液相色谱法测定大米中 3 种二苯醚类除草剂 [J]. *色谱*, 2021, 39(3): 316-323.
- YAN M, JIA Y Q, QI P R, et al. Determination of three diphenyl ether herbicides in rice by magnetic solid phase extraction using Fe₃O₄@MOF-808 coupled with high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2021, 39(3): 316-323.
- [21] 何成艳, 黎源倩, 孟庆玉. 中空纤维液相微萃取-HPLC 法同时测定水样中多种二苯醚类除草剂残留 [J]. *现代预防医学*, 2013, 40(22): 4227-4230.
- HE C Y, LI Y Q, MENG Q Y. Simultaneous determination of multiple biphenyl ether herbicide residues in water samples by hollow fiber liquid-phase microextraction-HPLC method[J]. *Modern Preventive Medicine*, 2013, 40(22): 4227-4230.
- [22] NIKI Y, KUWATSUKA S. Degradation of diphenyl ether herbicides in soils[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1976, 22(3): 223-232.
- [23] 赵守成, 董振霖, 卫锋, 等. 甲基化处理气相色谱-质谱法同时检测大米中 12 种酸性除草剂 [J]. *质谱学报*, 2005(4): 206-210.
- ZHAO S C, DONG Z L, WEI F, et al. Simultaneous determination of twelve acid herbicides in rice by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2005(4): 206-210.
- [24] 许蕊竹. 谷物中 10 种二苯醚类除草剂同时测定方法 [J]. *科技创新与应用*, 2017(13): 46-47.
- XU R Z. Simultaneous determination of 10 diphenyl ether herbicides in cereals[J]. *Technology Innovation and Application*, 2017(13): 46-47.
- [25] 王和兴, 黎源倩, 雍莉, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定大豆和米中的磺酰脲类和二苯醚类除草剂残留 [J]. *色谱*, 2007, 25(4): 536-540.
- WANG H X, LI Y Q, YONG L, et al. Simultaneous determination of sulfonylurea and diphenylether herbicide residues in soybean and rice by high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2007, 25(4): 536-540.
- [26] LI M, LI J Q, CHEN J J, et al. A novel doped metal-organic skeleton MnDUT-52 as a sorbent for dispersive solid phase extraction of diphenyl ether herbicides in the water environment[J]. *Microchemical Journal*, 2023, 193: 109155.
- [27] 孙若晨. 二苯醚类除草剂土壤残留调查及其生物降解效果研究 [D]. 江苏: 南京农业大学, 2020.
- [28] 何成艳, 黎源倩, 王慎骄, 等. 浊点萃取-高效液相色谱法同时测定水中多种二苯醚类除草剂残留 [J]. *四川大学学报(医学版)*, 2010, 41(1): 148-152.
- HE C Y, LI Y Q, WANG S J, et al. Determination of biphenyl ether herbicides in water using HPLC with cloud-point extraction[J]. *Journal of Sichuan University (Medical Sciences)*, 2010, 41(1): 148-152.
- [29] 赵欢欢, 徐军, 吴艳兵, 等. 微生物降解二苯醚类除草剂的研究进展 [J]. *植物保护*, 2014, 40(4): 9-13.
- ZHAO H H, XU J, WU Y B, et al. Progress in microbial degradation of diphenyl ether herbicides[J]. *Plant Protection*, 2014, 40(4): 9-13.
- [30] 楚纪锋. 试论污染土壤修复技术研究现状与趋势 [J]. *清洗世界*, 2023, 39(10): 92-94.
- CHU J F. Discussion on the research status and trend of remediation technology of contaminated soil[J]. *Cleaning World*, 2023, 39(10): 92-94.
- [31] WU L Y, TAO C J, PU X Y, et al. Residue analysis and degradation dynamics of fluoroglyphen-ethyl in soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 25: 1659-1662.
- [32] 李新安, 赵华, 陈锡岭. 乙羧氟草醚在棉花及土壤中的残留动态研究 [J]. *湖北农业科学*, 2011, 50(21): 4488-4491.
- LI X A, ZHAO H, CHEN X L. Residue dynamics of fluoroglyphen-ethyl in cotton and soil[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2011, 50(21): 4488-4491.
- [33] 郭玉莲, 宋伟丰, 李明. 除草剂氟磺胺草醚在不同土壤中的环境行为 [J]. *生态学杂志*, 2014, 33(2): 429-432.
- GUO Y L, SONG W F, LI M. Environmental behavior of herbicide fomesafen in different soil types[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2014, 33(2): 429-432.
- [34] 张盈, 李晓刚, 徐军, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱联用快速检测大豆及土壤中氟磺胺草醚残留 [J]. *环境化学*, 2012, 31(9): 1399-1404.
- ZHANG Y, LI X G, XU J, et al. Determination of fomesafen residues in soybean and soil using Quenchers and UPLC-MS/MS[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(9): 1399-1404.
- [35] 刘迎春. 氟磺胺草醚在环境中归趋的研究 [D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2016.
- [36] 李丽春, 侯志广, 万丽, 等. 乙氧氟草醚光解动力学研究 [J]. *中国农学通报*, 2011, 27(18): 268-272.
- LI L C, HOU Z G, WAN L, et al. Study on photolysis kinetics of oxyfluorfen[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2011, 27(18): 268-272.
- [37] JING X, YANG J L, WANG T F. Effects of salinity on herbicide lactofen residues in soil[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2017, 229(1): 3.
- [38] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [39] US EPA. EU Pesticides database: MRLs[R]. Washington: Environmental Protection Agency, 2008.
- [40] 大山広志, 锹塚昭三. Degradation of bifenoxy, a biphenyl ether herbicide, methyl 5-(2, 4-dichlorophenoxy)-2-nitrobenzoate, in soils[J]. *Journal of Pesticide Science*, 1978, 3(4): 401-410.
- [41] 赵锋, 刘思宏, 黄璐璐, 等. 气相色谱法检测丁草胺和乙氧氟草醚在甘蔗与土壤中的残留量 [J]. *农药*, 2016, 55(8): 597-599.
- ZHAO F, LIU S H, HUANG L L, et al. Determination of

- butachlor and oxyfluorfen residues in sugarcane and soil by GC[J]. *Agrochemicals*, 2016, 55(8): 597-599.
- [42] 陆贻通, 朱有为. 二苯醚类除草剂在土壤中的降解动态及作物上的残留[J]. *浙江农业大学学报*, 1996(5): 485-488.
- [43] 黄斌, 曹焯程, 李君, 等. 二甲戊灵和乙氧氟草醚在生姜上的残留分析及土壤中的消解动态[J]. *农药学报*, 2017, 19(1): 125-130.
- HUANG B, CAO A C, LI J, et al. Analysis of pendimethalin and oxyfluorfen residues in *Zingiber officinale* Roscoe and their dissipation dynamics in soil[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2017, 19(1): 125-130.
- [44] 王峰恩, 李瑞菊, 方丽萍, 等. 乙氧氟草醚在大蒜和土壤中的残留动态[J]. *山东农业科学*, 2014, 46(2): 119-124.
- WANG F E, LI R J, FANG L P, et al. Residue dynamics of oxyfluorfen in garlic and soil[J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2014, 46(2): 119-124.
- [45] SONDHIA S. Persistence and bioaccumulation of oxyfluorfen residues in onion[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 162(1/2/3/4): 163-168.
- [46] SONDHIA S. Persistence of oxyfluorfen in soil and detection of its residues in rice crop[J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2009, 91(3): 425-433.
- [47] PANG K, CHENG C Y, ZHAO H L, et al. Simultaneous analysis and risk assessment of quizalofop, acifluorfen, bentazone and its metabolites residues in peanut and straw under field conditions of China[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 164: 105994.
- [48] GENG Y, JIA R, LI C J, et al. Dissipation and residue determination of fluoroglycofen-ethyl in soybean and soil by UPLC-MS-MS[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012, 89(3): 669-673.
- [49] 李辉, 李晋津, 牛艺融, 等. 12% 精喹禾灵·乙氧氟草醚·甲咪唑烟酸微乳剂在花生中的残留行为评价[J]. *农药*, 2023, 62(4): 283-287.
- LI H, LI J J, NIU Y R, et al. Evaluation of residual behavior of quizalofop-P-ethyl-fluoroglycofen-ethyl-imazapic 12% micro-emulsion in peanut[J]. *Agrochemicals*, 2023, 62(4): 283-287.
- [50] 郭江峰, 陆贻通, 孙锦荷. 氟磺胺草醚在花生和大豆田中的残留动态[J]. *农业环境保护*, 2000(2): 82-84.
- GUO J F, LU Y T, SUN J H. Residue dynamics of fomesafen in peanut and soybean fields[J]. *Agro-Environmental Protection*, 2000(2): 82-84.
- [51] 张可鑫. 5 种大豆田除草剂残留的垂直分布及对后茬作物生长的影响[D]. 黑龙江: 黑龙江八一农垦大学, 2020.
- [52] 周摇, 张新伟, 谢晓琳, 等. 基于文献计量学的环境领域有机磷农药研究热点和趋势分析[J]. *环境工程技术学报*, 2024, 14(3): 1087-1097.
- ZHOU Y, ZHANG X W, XIE X L, et al. Research hotspots and trend analysis of organophosphorus pesticides in the environmental field based on bibliometrics[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2024, 14(3): 1087-1097.
- [53] OGURI A, KARAKAMA K, ARAKAWA N, et al. Detection of mutagenicity of diphenyl ether herbicides in *Salmonella typhimurium* YG1026 and YG1021[J]. *Mutation Research*, 1995, 346(1): 57-60.
- [54] XU J Y, YING S, GAO B B, et al. Simultaneous determination of seven herbicide residues in rice using QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry triple TOF[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2019, 21(4): 468-474.
- [55] HASSANEIN H M, BANHAWY M A, SOLIMAN F M, et al. Induction of hsp70 by the herbicide oxyfluorfen (goal) in the Egyptian Nile fish, *Oreochromis niloticus*[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1999, 37(1): 78-84.
- [56] 范莲生. 二苯醚类除草剂乙氧氟草醚[J]. *农药*, 2000, 39(2): 39-40.
- FAN L S. Diphenyl ether herbicide ethoxyflurfen[J]. *Agrochemicals*, 2000, 39(2): 39-40.
- [57] 周凤霞, 匡圆圆. 氯氟氰聚酯、乙氧氟草醚、苯醚甲·丙环对生物的毒性与安全性评价[J]. *科技信息(学术版)*, 2007(5): 81-83.
- [58] HASSANEIN H M A. Toxicological effects of the herbicide oxyfluorfen on acetylcholinesterase in two fish species: *Oreochromis niloticus* and *Gambusia affinis*[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2002, 37(4): 521-527.
- [59] RIBEIRO Y M, MAOREIRA D P, WEBER A A, et al. Adverse effects of herbicides in freshwater Neotropical fish: a review[J]. *Aquatic Toxicology*, 2022: 106293.
- [60] ABD EL-RAHMANL G I, AHMED S A A, KHALIL A A, et al. Assessment of hematological, hepato-renal, antioxidant, and hormonal responses of *Clarias gariepinus* exposed to sub-lethal concentrations of oxyfluorfen[J]. *Aquatic Toxicology*, 2019, 217: 105329.
- [61] DIAO J, XU P, WANG P, et al. Enantioselective degradation in sediment and aquatic toxicity to *Daphnia magna* of the herbicide lactofen enantiomers[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(4): 2439-2445.
- [62] SCRANO L, BYFO S A, D'AURIA M, et al. Photochemistry and photoinduced toxicity of acifluorfen, a diphenyl-ether herbicide[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(1): 268-274.
- [63] 李涛, 孟丹丹, 郭水良, 等. 17 种常用除草剂对蚯蚓的急性毒性[J]. *生态环境学报*, 2021, 30(6): 1269-1275.
- LI T, MENG D D, GUO S L, et al. Acute toxicity of 17 commonly used herbicides to earthworms[J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2021, 30(6): 1269-1275.
- [64] ZHANG Q, ZHU L, WANG J, et al. Oxidative stress and lipid peroxidation in the earthworm *Eisenia fetida* induced by low doses of fomesafen[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20: 201-208.
- [65] 张清明. 除草剂氟磺胺草醚对土壤酶、微生物与蚯蚓的生态毒理研究[D]. 山东: 山东农业大学, 2013.
- [66] 王成菊, 郑明奇, 邱立红, 等. 除草剂对蜜蜂的安全性评价[C]/北京农药学会. 农药与环境安全国际会议论文集. 北京: 中国农业大学出版社, 2005: 4.
- [67] 张骞, 姜辉, 肖斌, 等. 29 种农药对家蚕的急性毒性评价[J]. *蚕业科学*, 2011, 37(2): 343-346.
- ZHANG Q, JIANG H, XIAO B, et al. Evaluation of acute toxicity of 29 kinds of pesticides to silkworm[J]. *Acta Sericologica Sinica*, 2011, 37(2): 343-346. ⊕