

# 除草剂安全剂研究概况

黄春艳

(黑龙江省农科院植物保护研究所, 哈尔滨 150086)

**摘要:** 概述了除草剂安全剂的发现及研究历史、安全剂的种类及应用、安全剂的作用机制和发展前景。

**关键词:** 除草剂安全剂; 种类; 作用机制

**中图分类号:** S 482.4      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1002—2767(2005)05—0026—03

## A Survey of Herbicide Safeners

HUANG Chun-yan

(Institute of Plant Protection, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086)

**Abstract:** In this paper, the discovering and study history, the species and application, the mechanisms and the future development of herbicide safeners were introduced.

**Key words:** herbicide safener; species; mechanism

除草剂的发现和发展为我国乃至世界农业生产做出了巨大的贡献。除草剂的选择性是除草剂应用的前提, 通过在除草剂中加入安全剂可以大大提高除草剂的选择性和对作物的安全性。因此, 除草剂安全剂应运而生。

除草剂安全剂(safener), 也称解毒剂(antidote)或保护剂(protectant), 是具有独特性能的化学物质。除草剂安全剂是在不影响除草剂对靶标杂草活性的前提下, 有选择地保护作物免遭除草剂药害, 从而增强作物对除草剂的耐受能力, 增加除草剂对作物的安全性<sup>[1~4]</sup>。在美国、德国、瑞士、日本、加拿大、俄罗斯、韩国和匈牙利等国对除草剂安全剂的研究较多, 我国起步较晚, 在 80 年代末才开始这项

研究。

### 1 除草剂安全剂的发现及研究历史

除草剂安全化现象最早发现于 1947 年。当时 Hoffmann 偶然发现用 2, 4, 5—涕处理过的番茄, 以后接触到除草剂 2, 4—滴的液雾不会产生药害。进一步研究表明, 用 2, 4—滴叶面处理后, 能保护小麦免受燕麦灵(barban)的药害。Hoffmann 认为这些相互作用关系具有潜在的意义, 因而他建立了检测化合物是否具有安全剂活性的筛选程序, 在多年研究的基础上于 1962 年首次提出了安全剂这一概念。几年后, Hoffmann 提出了世界上第一个安全剂 1, 8—萘二甲酸酐(NA), 作为保护玉米免受硫代氨基

\* 收稿日期: 2005—03—29

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目(C0315)

作者简介: 黄春艳(1959—), 女, 黑龙江省勃利县人, 研究员, 从事除草剂及杂草防除研究。

3.3 通过两年品种比较试验结果, 龙辐 208 作为青贮玉米, 从生育期、生物产量、营养品质、抗病抗逆性、适应性及稳产性都远远优于对照品种, 2002 年龙辐 208 示范推广面积合计 2 467 hm<sup>2</sup>, 2003 年龙辐 208 示范推广面积合计 5 600 hm<sup>2</sup>, 2004 年龙辐 208 示范推广面积合计 1.4 万 hm<sup>2</sup>, 2005 年预计突破 3.3 万 hm<sup>2</sup>, 在我省适宜地区是较理想的青贮玉米

品种。

### 参考文献:

- [1] 黄新, 周卫东, 蒋永清等. 优质饲用玉米科多 4 号与掖单 13 的品比试验[J]. 浙江畜牧兽医, 2002, (4): 1-2
- [2] 陆伊奇. 青贮玉米秸饲喂奶牛效果研究[J]. 草业科学, 2000, (6): 53-55

酸酯除草剂药害。该安全剂 1972 年由 Gulfoil 公司商品化, 以商品名“Protect”申请了专利<sup>[3]</sup>。此后, 世界各国科学家开发出多种类型的安全剂, 已有数百个有安全剂作用的化合物问世, 其中大约有 30 种能在农田中使用<sup>[1]</sup>。

2 除草剂安全剂的类型及开发应用现状

2.1 除草剂安全剂的类型

2.1.1 按化合物分类 二氯乙酰胺类, 脲醚类, 羧酸衍生物类, 磺酸衍生物类, 恶唑、噻唑和其它杂环化合物, 酮类及其衍生物<sup>[3]</sup>。

2.1.2 按结构分类 羧酸酐类、二氯乙酰胺类、脲醚类、杂环类、磺酰脲(胺)类、植物生长调节剂类、除

草剂类和杀菌剂类<sup>[1]</sup>。

2.1.3 按作用方式与作用原理分类 结合型、分解型、颉抗型、补偿型<sup>[4]</sup>。

2.2 除草剂安全剂的研究和开发应用现状

目前, 由于除草剂的广泛应用, 除草剂药害问题的不断出现, 除草剂安全剂的研究异常活跃, 具有安全剂作用的新化合物被陆续开发出来。涉及的除草剂类型包括酰胺类、氨基甲酸酯类、苯氧羧酸类、芳氧苯氧丙酸类、磺酰脲类、磺酰胺类、咪唑啉酮类、环己二酮类、异恶唑二酮类、均三氮苯类等。保护的作物有玉米、水稻、高粱、小麦、大麦、黑麦、棉花、大豆等, 大多数安全剂是用来保护禾谷类作物的(详见表

表 除草剂安全剂的研究和开发应用现状

化合物	安全剂种类	开发者	应用除草剂	应用作物	使用方法
羧酸衍生物	萘二甲酸酐(NA)	Gulfoil 公司	菌达灭(EPTC), 硫代氨基甲酸酯类, 氯乙酰胺类, 丁硫咪唑酮, 甲草胺, 禾草丹, 异恶草酮, 苯磺隆, 烟嘧磺隆, 氟嘧磺隆, 胺苯磺隆, 绿磺隆, 甲磺隆, 灭草唑, 甲咪唑烟酸(AC263222)	玉米, 小麦, 大麦, 水稻, 高粱	种子处理, 土壤处理
二氯乙酰胺类	二氯丙烯胺(Dichlormid, R-25788)	美国 Stauffer 公司	菌达灭(EPTC), 甲草胺, 乙草胺, 丙草胺, 异丙甲草胺, 燕麦灵, 绿磺隆, 氯吡嘧磺隆, 灭草唑, 异恶唑草酮	玉米, 高粱, 水稻	混用, 种子处理, 土壤处理, 喷雾
	R-29148	Stauffer 公司, 东北农业大学合成	乙草胺	玉米	混用(室内生测)
	R-28725	Stauffer 公司, 东北农业大学合成	氯嘧磺隆, 咪唑乙烟酸	玉米	混用(生测)
	AD-67	Nitroemia, 东北农业大学合成	绿磺隆	玉米	混用(室内生测)
	呋喃解草唑(Furilazole, MON-13900)	美国 Monsanto 公司	卤代酰胺类, 氯吡嘧磺隆, 豆磺隆等磺酰脲类, 异恶唑草酮	玉米, 谷类作物	混用, 喷雾
	BAS-145138	BASF 公司	吡草胺, 乙草胺, 异丙甲草胺, XRD-498, 灭草唑, 甲磺隆	玉米, 高粱, 谷类作物	混用, 苗前处理
	解草烷(MG-191)	匈牙利科学院, Nitrokenia 制药厂	硫代氨基甲酸酯类, 氯乙酰胺类, 扑草灭, 苏达灭玉米	混用, 喷雾	
	解草酮(Benoxacor, CGA-154281)	Ciba-Geigy 公司	硫代氨基甲酸酯类, 异丙甲草胺, 二甲吩草胺, 吡草胺, 异恶唑草酮玉米, 高粱	苗前混用	
	解草安(Mon-4606)	美国 Monsanto 公司	甲草胺, 异丙甲草胺	高粱	
	二氯乙酰二异丙胺	东北农业大学合成	绿磺隆	玉米	混用(室内生测)
脲醚类	解草胺腈(Cyometrinil, CGA-43089)	Ciba-Geigy 公司, 现为诺华公司(下同)	异丙甲草胺, 甲草胺, 吡草胺, 膦酸磷酸酯	高粱, 大麦, 水稻, 小麦, 玉米	种衣剂, 苗前土壤处理
	解草腈(Oxabetrinil, CGA-92194)	Ciba-Geigy 公司	异丙甲草胺, 灭草唑	高粱, 玉米	种子处理
	脲草胺(Fluxofenim, CGA-133205)	Ciba-Geigy 公司	甲草胺, 异丙甲草胺, 二甲吩草胺	玉米, 高粱	种子处理, 混用
	磺酰脲类脲醚		磺酰脲类		
恶唑、噻唑、等杂环类	解草胺(Flurazole, Mon4606)	Ciba-Geigy 和 Monsanto 公司	甲草胺, 灭草唑, 乙草胺, 异丙甲草胺, 氟嘧磺隆, 氯嘧磺隆与特丁磷混用	高粱, 玉米等	种衣剂, 种子处理

(续表)

化合物	安全剂种类	开发者	应用除草剂	应用作物	使用方法
喹啉类	解草啶 (Fencloirim, CGA 123407)	Ciba—Geigy 公司,	丁草胺, 丙草胺(丙草胺与解草啶混用的商品为 Soffit)	水稻	混用, 苗前 喷雾处理
	解草唑 (Fenchloazole, Hoe — 70542)	Hoechst 公司	恶唑禾草灵(恶唑禾草灵与解草唑混用的商品为 Puma)	小麦	混用, 叶面 喷雾
	Mefenpy—diethyl (Hoe107892)	Agrevo 公司	精恶唑禾草灵	小麦, 大麦, 黑麦	混用, 茎叶 喷雾
	解草酯 (Cloquintocet — mexyl, CGA—185072)	Ciba—Geigy 公司	炔草酯 (Clodinafop — propargyl, CGA184927)	谷类作物	混用
	喹啉衍生物	嘧啶类, 三嗪类, 磺酰脲类, 烟嘧磺隆与特丁磷混用, 环己二酮类	小麦, 大麦, 玉米	混用, 喷雾	
磺酰脲 (胺) 类	磺酰脲 (胺) 类化合物		磺酰脲 (胺) 类除草剂	玉米, 水稻	混用, 喷雾
磺酸类	磺酸类衍生物		丙草丹, 硫代氨基甲酸酯类, 均三氮苯类	玉米	种子处理 (浸种)
钛金属络合物	新型解毒剂 T (主要成份 4%Ti <sup>4+</sup> )	中国农业大学研制	异恶草松	玉米	茎叶处理 (先喷除草剂, 后喷解毒剂)
除草剂	2, 4—滴 (有机酸类)		唑草酰胺 (DE—511)	小麦	喷洒
	敌灭隆 (daimuron, 脲类)		苄嘧磺隆	水稻	喷洒
	敌克松 (fenaminosulf, 取代苯类)		莠去津	水稻	土壤处理, 沾根
杀菌剂	异菌脲/苯菌灵 (iprodione/benomyl)		杀草丹	水稻	土壤处理
	恶霉灵 (hymexazol, 有机杂环类)		西草净, 西玛津, 草枯醚, 敌稗	水稻	土壤处理
生长调节剂	赤霉素 (GA, gibberelin)		2, 4—滴	棉花	喷洒

1) [1~4, 6~16]。

3 除草剂安全剂的作用机制

国内外学者对安全剂的作用机制提出了 4 种假说来解释其作用模式: ①安全剂可能干扰除草剂的吸收和传导; ②安全剂可能与除草剂受体和靶标位点竞争; ③安全剂加强除草剂在作物体内的代谢; ④以上几种作用模式联合作用。在以上 4 种假说中, 结构活性理论、谷胱甘肽轭合论和羟基化作用是三种较为普遍的作用机制解释<sup>[1, 3, 4]</sup>。

3.1 结构活性理论(QSAR)

Stephenson 等人研究了 31 种酰胺化合物作为安全剂, 以减轻除草剂 EPTC (茵达灭) 对玉米的伤害。结果发现与 EPTC 结构非常相似的化合物, 如 dichlormid (二氯丙烯胺) 和 N, N—二丙基—2, 2—二氯乙酰胺, 有很高的安全活性。但将酰胺分子中 R—CO— 的烃基 R 或—NR<sub>12</sub> 的烃基 R<sub>1</sub> 改成其它基团时, 活性急剧下降。因此他们提出, 安全剂结构与活性密切相关。与除草剂具有相似结构的物质有较好的安全活性 (即相似结构活性理论)<sup>[17]</sup>。Yenne 等人利用计算机辅助分子设计方法 (CAMM), 分析

了包括 EPTC/dichlormid 在内的 7 组除草剂/安全剂的分子结构参数, 结果发现各组物质间的结构参数均有许多相似之处。这一论点有力地支持了 Stephenson 的相似结构活性理论<sup>[18]</sup>。近年来发现的磺酰脲类安全剂能够保护作物免遭磺酰脲类除草剂的伤害, 也进一步证实和丰富了这一理论<sup>[1, 3]</sup>。

3.2 谷胱甘肽(GSH)轭合论

Shimabukuro 等人首次报道了除草剂与谷胱甘肽的轭合作用, 发现除草剂阿特拉津在谷胱甘肽—S—转移酶 (GST) 的催化作用下, 可与谷胱甘肽形成无毒性的轭合物<sup>[1]</sup>。Lay 和 Casida 研究了二氯乙酰胺类安全剂与硫代氨基甲酸酯类除草剂的作用方式, 指出除草剂 EPTC 在植物体内首先转化为有毒性的亚砷代谢物, 安全剂则是通过增加 GSH 的含量和提高 GST 的活性来加快解除亚砷毒性的速率<sup>[19]</sup>。近年来, 叶非等人研究了安全剂 R—28725 保护玉米免受氯嘧磺隆和咪唑乙烟酸药害的作用机理。当氯嘧磺隆使用量为 5、10、15 g/hm<sup>2</sup>, 咪唑乙烟酸的使用量为 20、40、60 g/hm<sup>2</sup> 时, 加入 R—28725 能够明显提高玉米株高、株鲜重和产量, 直接增加玉米植株体内谷胱甘肽的含量, 增加两种除草剂与谷胱甘肽的

辄合,从而达到解毒的目的<sup>[7,8]</sup>。这一研究结果进一步证实和支持了谷胱甘肽辄合理论。

### 3.3 细胞色素 P450 单氧化酶(CytP450)催化的羟基化理论

Cole D. J. 研究发现, CytP450 能促进磺酰脲类除草剂的芳基或烷基的羟基化瓜,生成无毒代谢物<sup>[20]</sup>。Joanna 等人报道,他们用解草酮处理玉米种子,使绿麦隆羟基化酶的活性增强了 15 倍<sup>[21]</sup>。

每种除草剂安全剂的作用机制都不是单一的,而是几种机制联合作用。如解草酮在玉米中诱导形成 GST 与除草剂异丙甲草胺产生辄合物,它也可诱导氟噻磺隆的羟基化作用<sup>[20]</sup>。尽管除草剂安全剂作用机制的研究已引起人们的广泛关注,但确定的作用机制仍有待阐明,需要更有说服力的证据来证明以上作用机制假说。

## 4 除草剂安全剂的发展前景

除草剂使用的关键是提高选择性,而除草剂安全剂在提高除草剂的选择性上起了重要作用。安全剂的使用,可以扩大选择性不高甚至无选择性的除草剂的应用作物范围,提高现有除草剂品种的选择性和广谱性,同时在除草剂中加入安全剂对除草剂制剂的商品化十分有益。

生物技术、化学技术与计算机技术相结合是未来除草剂安全剂研究的发展方向。借助计算机辅助分子设计来进行安全剂的研制,使其由随机筛选向合理的分子设计方向发展。利用生物技术从分子水平上认识安全剂的作用机制,结合生理学与生物化学来研究除草剂和安全剂对作用的共同影响。

除草剂安全剂从一个新的角度去利用、完善和开发现有除草剂的功能,为除草剂的研究提供了新途径,对除草剂的应用具有重要意义。安全剂作为除草剂研究中的分支领域具有广阔的发展前景,应当引起我们的高度重视。

### 参考文献:

- [1] 姜林, 李正名. 除草剂安全剂应用研究近况[J]. 农药学报, 1999, 1(2): 1-8
- [2] 张荣全. 除草剂安全剂的研究进展[J]. 世界农业, 2001, (7): 38-40

- [3] 柴超, 叶非. 除草剂安全剂的研究进展[J]. 农药科学与管理, 2003, 24(4): 23-26
- [4] 许阳光, 李学锋, 吕明明. 除草剂中的安全剂研究进展[J]. 中国植保导刊, 2004, 24(1): 8-11
- [5] 叶非, 李柏, 徐宝荣. 除草剂解毒剂进展评述[J]. 东北农业大学学报, 1995, 26(4): 407-413
- [6] 柴超, 叶非. 安全剂减轻磺酰脲类和咪唑啉酮类除草剂药害的作用机制[J]. 农药科学与管理, 2001, 22(6): 34-36
- [7] 叶非, 曲虹云. 安全剂 R-28725 保护玉米免受氯噻磺隆药害的机理研究[J]. 农药学报, 2002, 4(2): 57-61
- [8] 叶非, 曲虹云. 安全剂 R-28725 保护玉米免受咪唑乙烟酸药害的机理研究[J]. 农药学报, 2002, 4(1): 18-22
- [9] 叶非, 张荣全. 除草剂安全剂 AD-67 对绿磺隆解毒的生测研究[J]. 农药, 1998, 37(10): 41-43
- [10] 李绍峰, 付颖, 叶非. 除草剂安全剂 R-29148 对乙草胺解毒的生测研究[J]. 农药, 2000, 39(10): 35-37
- [11] 叶非, 冯志彪, 葛蔚, 等. 二氯乙酰胺二异丙胺对绿磺隆解毒的生物测定研究[J]. 农药科学与管理, 1997, (2): 26-28
- [12] 范润珍, 钱传范, 卢向阳. 敌克松解除莠去津对水稻药害的使用技术研究[J]. 农药, 1999, 38(5): 21-23
- [13] 蒋红梅. 稻田用除草剂解毒剂及解毒机理[J]. 农药, 2001, 40(8): 5-6
- [14] 叶蕙, 刘伟, 陈华妹, 等. CGA123407 对水稻丁草胺伤害的安全作用的初步研究[J]. 西南农业大学学报, 2000, 22(1): 21-23
- [15] 李晓薇, 李重九, 万春侯, 等. 新型解毒剂 T 对异恶草松造成玉米药害的缓解作用[J]. 农药学报, 2001, 3(1): 57-60
- [16] 付颖, 叶非. 二氯乙酰胺类除草剂安全剂的作用机制[J]. 世界农药, 2003, 25(2): 27-31
- [17] Stephenson G. R. Structure-activity relationships for EPTC Antidotes in corn[J]. Journal Agricultural Food Chemical, 1978, (26): 137-140
- [18] Yenne S. P., K. K. Hatzios. Molecular comparison of selected herbicides and their safeners by computer-aided molecular modeling. Journal Agricultural Food Chemical, 1990, 38: 1950-1956
- [19] Lay M. M., Casida J. E. Dichloroacetamide antidotes enhance thiocarbamate-suffixed detoxification by elevating corn root glutathione content glutathione-S-transferase activity[J]. Pesticide Biochemistry Physiology, 1976, (6): 442-456
- [20] Cole D. J. Detoxification and activation of agrochemicals in plants[J]. Pesticide Science, 1994, 42: 209-222
- [21] Joanna Davies, John C. Caseley. Herbicide safeners; a review[J]. Pesticide Science, 1999, 55: 1043-1058