

DOI: 10.3969/j.issn.2095-1787.2014.01.009

70%丙森锌可湿性粉剂对环境生物的安全性评价

李建宇⁺, 史梦竹⁺, 傅建炜^{*}, 游 泳, 林 涛, 郑丽祯, 魏 辉
福建省农业科学院植物保护研究所, 福建 福州 350013

摘要:【背景】丙森锌是一种广谱、速效、残效期长的保护性有机硫杀菌剂,广泛用于作物病害的防治,但是药剂的广泛使用也可能会对农田环境生物产生一定的影响。【方法】根据《化学农药环境安全评价试验准则》,采用多种室内模拟试验,测定了丙森锌对环境中6种非靶标生物鹌鹑、蜜蜂、家蚕、斑马鱼、大型溞和蚯蚓的毒性,并进行了环境安全性评价。【结果】70%丙森锌可湿性粉剂对鹌鹑、蜜蜂的毒性为低毒;对家蚕的96 h LC_{50} 为 $0.3990\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,属剧毒;对斑马鱼96 h LC_{50} 为 $1.4764\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,属中毒;对大型溞的48 h EC_{50} 为 $2.7406\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,属中毒;对蚯蚓的14 d LC_{50} 为 $29.0737\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,为低毒。【结论与意义】该研究结果可为丙森锌的风险评估和环境安全管理提供依据,并为其合理使用提供基础资料和科学指导。
关键词: 丙森锌; 环境生物; 毒性; 安全评价

Safety evaluation of propineb on environmental organisms

Jian-yu LI⁺, Meng-zhu SHI⁺, Jian-wei FU^{*}, Yong YOU, Tao LIN, Li-zhen ZHENG, Hui WEI
Institute of Plant Protection, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou, Fujian 350013, China

Abstract: 【Background】Propineb is an organic sulfur fungicide with protective broad spectrum but with long residual effect in soil. Being readily available, propineb is widely used for preventing plant diseases. It may have some negative effects on other organisms in the fields. 【Method】Toxicity of propineb on six untargeted species (Japanese quail, bee, silkworm, zebrafish, daphnia and earthworm) was tested by various indoor simulated tests, according to "Experimental Guideline for Environmental Safety Evaluation of Chemical Pesticides", and toxicity bioassay was also conducted. 【Result】The results showed that the toxicity of propineb to bird and bee was low. The LC_{50} (96 h) for silkworm was $0.3990\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and considered extremely toxic. The LC_{50} (96 h) for fish and the EC_{50} (48 h) for daphnia were considered medium in terms of toxicity with values of $1.4764\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $2.7406\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ respectively. and the LC_{50} (14 d) of propineb for earthworm was $29.0737\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, representing a low toxicity. 【Conclusion and significance】This study provides scientific evidence for risk assessment and environmental security management of propineb, and argument and scientific guidelines for its reasonable use.
Key words: propineb; environmental organism; toxicity; safety evaluation

丙森锌(propineb),化学名称为丙烯基双二硫代氨基甲酸锌,为丙撑双二硫代氨基甲酸锌的聚合物,是一种广谱、速效、残效期长的保护性有机硫杀菌剂,作用的靶标位点较多,不易产生抗药性;且含有易被叶片吸收的锌元素,可以提高果实品质和坐果率(周天仓等,2008)。对蔬菜、烟草等作物的霜霉病以及番茄和马铃薯的疫病均有良好的防治作用,对白粉病、锈病等病菌引起的病害也有一定的抑制作用。

虽然,农药在防治农作物病虫害中发挥了很

大作用,但同时对农田环境及其有益生物产生了影响。有关农药对环境生物的安全性已有大量报道(才冰等,2011;韩志华等,2008;游文宇等,2010;俞瑞鲜等,2011;赵春青等,2008)。例如:吴声敢等(2009、2011)测定了4种杀虫剂和4种杀菌剂对水生生物的急性毒性,并进行了环境安全性评价;龚瑞忠等(2001)测定了溴氟菊酯对鱼、家蚕、蜜蜂、鸟、藻类、溞类及蚯蚓7种环境生物的毒性;赵华等(2004)评价了毒死蜱对环境生物的安全性。但是,有关丙森锌对环境生物的毒性尚未见系统研究。

收稿日期(Received): 2014-01-05 接受日期(Accepted): 2014-02-03
作者简介: 李建宇,男,助理研究员。研究方向: 农药毒理与生物安全、农业昆虫与害虫防治。E-mail: roy111999@foxmail.com; 史梦竹,女,研究实习员。研究方向: 农药毒理与生物安全、外来入侵生物区域治理。E-mail: mengzhu611@163.com
⁺ 同等贡献作者(The two authors contributed equally to this work)
^{*} 通讯作者(Author for correspondence), E-mail: ffw9238@163.com

因此,本文按照《化学农药环境安全评价试验准则》(国家环境保护总局南京环境科学研究所,1990)的规定,参照FAO(1989)农药登记环境试验标准,测定丙森锌对环境中6种非靶标生物鹌鹑、蜜蜂、家蚕、斑马鱼、大型蚤和蚯蚓的毒性,并进行环境安全性评价,旨在为其在农田的合理使用提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试生物

日本鹌鹑 *Coturnix japonica* Temminck & Schlege,购自福州市闽侯县南通养殖试验场。试验选择大小为30日龄、体质量为 (100 ± 10) g、健康、活泼的鹌鹑。

意大利成年工蜂 *Apis mellifera* L.,购自福州市养蜂实验总场,后由本实验室繁殖培养。选用大小一致、健康、活泼的蜜蜂用于试验,试验前饥饿2 h。

家蚕 *Bombyx mori* L.,品种为“两广二号”,蚕种由广西蚕业技术推广总站提供,保存于4℃恒温冰箱中待用。试验用2龄幼蚕。桑树 *Morus alba* L.,品种为“红果二号”,2010年自福建省农业厅桑蚕研究所引种后定植于福建省农业科学院植物保护研究所南通中试基地,定植后未施用任何农药。

斑马鱼 *Danio rerio* (F. Hamilton),购自福州市花鸟市场。将从市场购置的斑马鱼驯养7 d左右,选择健康、反应灵敏、大小基本一致的鱼苗供试,鱼苗体长 (3.0 ± 0.5) cm,体质量 (0.3 ± 0.1) g,试验前24 h停止喂食。

大型蚤 *Daphnia magna* Straus,由中国科学院水生生物研究所淡水藻种库提供,后由福建省农业科学院植物保护研究所南通中试基地繁殖培养。试验用蚤为同一母体孤雌繁殖3代以上,出生时间为6~24 h的健康幼蚤。

赤子爱胜蚯蚓 *Eisenia foetida* (Savigny),购自厦门市兴贤昆虫养殖基地。驯养1个月以上,选择出现生殖带且体质量为0.3~0.6 g的成蚓供试。

1.2 试验方法

1.2.1 对鹌鹑的毒性测定 采用一次性经口染毒法进行测定。根据预试验结果,丙森锌对鹌鹑急性经口 LD_{50} (7 d) > 1000 mg $\cdot$ kg $^{-1}$,以此为正式试验浓度。每组10只,雌、雄各5只,并设空白对照,重复3次。试验时用移液器分别给每只鹌鹑经口饲喂1 mL药液,将处理后的鹌鹑放入不同鸟笼中,后

正常饲喂。温度 (25 ± 2) ℃,相对湿度50%~70%,光周期L:D=16:8。连续7 d观察鹌鹑中毒症状与死亡率,计算半致死剂量 LD_{50} 与95%置信限。

1.2.2 对蜜蜂的急性毒性测定 采用摄入法进行测定。根据预试验结果,该药对蜜蜂的急性经口 LC_{50} (48 h) > 2000 mg $\cdot$ L $^{-1}$,以此浓度进行正式试验。

用移液器吸取10 mL染毒蔗糖水注入装有0.3 g脱脂棉的10 mL小烧杯中,杯口向下倒置于试验蜂笼纱网上,供蜜蜂自由摄食。每个处理设3次重复,并设空白对照。在温度 (25 ± 2) ℃、相对湿度50%~70%、微光条件下进行试验。分别于24、48 h观察蜜蜂中毒及死亡情况,计算半致死浓度 LC_{50} 与95%置信限。

1.2.3 对家蚕的急性毒性测定 采用食下毒叶法进行测定。根据预试验结果,配制5个浓度的药液,分别为0.198、0.296、0.444、0.667、1.000 mg $\cdot$ L $^{-1}$ 。

田间采集新鲜桑叶,用脱脂棉蘸蒸馏水清除桑叶表面灰尘,待水渍晾干后备用。将上述配制好的药液倒入相应已标记的100 mL烧杯中,将清洗干净的桑叶分别浸入不同浓度的供试药液中,完全浸渍10 s后取出,自然晾干。然后将其放入相应标记并垫有滤纸片的12 cm培养皿中。幼蚕在饲喂处理桑叶前饥饿12 h,每个处理20头,3次重复,并设蒸馏水处理为空白对照。试验条件为温度 (25 ± 2) ℃,相对湿度70%~85%。处理后24、48、72和96 h观察并记录家蚕中毒和死亡状况。

1.2.4 对斑马鱼的急性毒性测定 采用半静态法生物测试。根据预试验结果,用曝气自来水配制6个浓度的药液,分别为0.8、1.2、1.6、2.0、2.4、3.0 mg $\cdot$ L $^{-1}$ 。

在圆柱形鱼缸($\Phi=25$ cm,高25 cm)中,分别加入5 L上述不同浓度的药液,各放入斑马鱼10尾。分别于处理后24、48、72和96 h观察斑马鱼中毒症状和死亡情况。每个处理3次重复,以曝气自来水处理为空白对照。试验期间用增氧机持续充气增氧,不投喂饵料。试验条件为水温22~25℃,光周期L:D=16:8,自然光照,溶解氧保持在5.8 mg $\cdot$ L $^{-1}$ 以上。用毛笔多次轻触鱼苗尾部,若无任何反应,则认为鱼体已经死亡,并及时捞出死亡个体。

1.2.5 对大型蚤的急性毒性测定 采用急性活动抑制试验方法进行测定。试验用蚤为同一母体孤雌繁殖3代以上,出生时间为6~24 h的健康幼蚤。

根据预试验结果,用曝气水分别配制浓度为 0.95、1.71、3.09、5.56、10.00 mg · L⁻¹ 的药液。各量取 50 mL 药液倒入 100 mL 烧杯内,每个烧杯中分别加入 5 头幼蚤。以曝气水为空白对照,每个处理设 4 次重复。试验条件为温度(20 ± 1) °C,相对湿度(75 ± 5)%,光周期 L: D = 16: 8。分别于试验开始后的 24、48 h 观察大型蚤中毒症状和活动受抑制情况。轻晃烧杯,幼蚤在 15 s 内不能游动视为活动受抑制。

1.2.6 对蚯蚓的毒性测定 采用毒土法进行测定。根据预试验结果,配制含有 5 个浓度药液的土壤,浓度分别为 9.53、17.20、30.90、55.60、100.00 mg · kg⁻¹。

在 5 个不同标记的 500 mL 烧杯内分别放入 500 g 含不同浓度药液的土壤,调节土壤含水量至 30%。每组分别放入 10 条清肠完毕的蚯蚓,分别于处理后 7、14 d 观察蚯蚓中毒症状和死亡数量,并设置空白对照。每个处理 3 次重复。试验条件为温度(20 ± 1) °C,相对湿度 80% ~ 85%,光照 400 ~ 800 lx。

上述试验中,对照组死亡率均小于 5% 为有效试验。

2 结果与分析

2.1 丙森锌对鹌鹑的毒性及其安全性评价

鹌鹑一次性经口染毒 7 d 内,未出现明显中毒症状。根据《化学农药环境安全评价试验准则》(国家环境保护总局南京环境科学研究所,1990)中农

药对鸟类的急性经口毒性分级标准,设置上限剂量 1000 mg · kg⁻¹,在供试物达 1000 mg · kg⁻¹ 时鹌鹑仍未出现死亡。因此认为 70% 丙森锌可湿性粉剂对鹌鹑急性经口毒性为低毒。

2.2 丙森锌对蜜蜂的毒性及其安全性评价

受试蜜蜂染毒后无明显中毒症状。根据《化学农药环境安全评价试验准则》(国家环境保护总局南京环境科学研究所,1990)中农药对蜜蜂的急性经口毒性分级标准,设置上限剂量 2000 mg · L⁻¹,在供试物达 2000 mg · L⁻¹ 时蜜蜂仍未出现死亡。因此认为 70% 丙森锌可湿性粉剂对蜜蜂急性经口毒性属低毒。

2.3 丙森锌对家蚕的毒性及其安全性评价

家蚕染毒后出现拒食、趋避、乱爬、身体变软、蜷缩、变黑、体液外渗、腐烂、晃头、吐液等中毒症状。由表 1 可知,70% 丙森锌可湿性粉剂对家蚕的 LC₅₀(96 h) 为 0.3990 mg · L⁻¹。

根据《化学农药环境安全评价试验准则》的规定,农药对家蚕的毒性等级划分以 LC₅₀(96 h) 为标准,LC₅₀ ≤ 0.5 mg · L⁻¹ 为剧毒,0.5 mg · L⁻¹ < LC₅₀ ≤ 20 mg · L⁻¹ 为高毒,20 mg · L⁻¹ < LC₅₀ ≤ 200 mg · L⁻¹ 为中毒,LC₅₀ > 200 mg · L⁻¹ 为低毒(国家环境保护总局南京环境科学研究所,1990)。由此判定,70% 丙森锌可湿性粉剂对家蚕急性摄入毒性为剧毒。

表 1 70% 丙森锌可湿性粉剂对家蚕的急性摄入毒性

Table 1 Toxicity responses of *B. mori* exposed to propineb

时间 Duration of exposure (h)	毒力回归方程 Toxicity regression equation	R ²	LC ₅₀ (mg · L ⁻¹)	95% 置信区间 95% confidence interval (mg · L ⁻¹)	毒性等级 Toxicity category (96 h)
24	y = 5.1677 + 2.9600x	0.8839	0.8777	0.7276 ~ 1.1755	剧毒 Extreme toxicity
48	y = 5.7663 + 3.6286x	0.8793	0.6149	0.5456 ~ 0.7186	
72	y = 6.2325 + 3.9017x	0.9848	0.4832	0.4367 ~ 0.5385	
96	y = 6.9290 + 4.9226x	0.9341	0.3990	0.3654 ~ 0.4353	

2.4 丙森锌对斑马鱼的毒性及其安全性评价

斑马鱼染毒后表现出侧游、沉底、翻白、反应缓慢、游动加速等中毒症状。由表 2 可知,70% 丙森锌可湿性粉剂对斑马鱼的 96 h LC₅₀ 为 1.4764 mg · L⁻¹。

根据《化学农药环境安全评价试验准则》的规定,农药对鱼类的毒性等级划分以 LC₅₀(96 h) 为标准,

LC₅₀ ≤ 0.1 mg · L⁻¹ 为剧毒,0.1 mg · L⁻¹ < LC₅₀ ≤ 1.0 mg · L⁻¹ 为高毒,1.0 mg · L⁻¹ < LC₅₀ ≤ 10 mg · L⁻¹ 为中毒,LC₅₀ > 10 mg · L⁻¹ 为低毒(国家环境保护总局南京环境科学研究所,1990)。因此,70% 丙森锌可湿性粉剂对斑马鱼的急性经口毒性为中毒。

表2 70%丙森锌可湿性粉剂对斑马鱼的急性经口毒性
Table 2 Toxicity responses of *Danio rerio* exposed to propineb

时间 Duration of exposure (h)	毒力回归方程 Toxicity regression equation	R^2	LC_{50} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	95% 置信区间 95% confidence interval ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	毒性等级 Toxicity category (96 h)
24	$y = 2.1486 + 9.0244x$	0.9218	2.0700	1.8370 ~ 2.6301	中毒
48	$y = 3.5159 + 7.8436x$	0.8981	1.5460	1.3096 ~ 1.7595	Medium toxicity
72	$y = 3.6667 + 7.9079x$	0.9146	1.4764	1.2725 ~ 1.7176	
96	$y = 3.6667 + 7.9079x$	0.9146	1.4764	1.2725 ~ 1.7176	

2.5 丙森锌对大型蚤的毒性及其安全性评价

大型蚤染毒后表现出沉底、打转、抽搐、兴奋、游动加速等中毒症状。70% 丙森锌可湿性粉剂对大型蚤的抑制毒性 EC_{50} (48 h) 为 $2.7406 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (表3)。

根据《化学农药环境安全评价试验准则》的规

定,农药对大型蚤的毒性等级划分以 EC_{50} (48 h) 为标准, $EC_{50} \leq 0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为剧毒, $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < EC_{50} \leq 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为高毒, $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < EC_{50} \leq 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为中毒, $EC_{50} > 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为低毒(国家环境保护总局南京环境科学研究所,1990)。因此,70% 丙森锌可湿性粉剂对大型蚤的抑制毒性属中毒。

表3 70%丙森锌可湿性粉剂对大型蚤的抑制毒性
Table 3 Toxicity responses of *Daphnia magna* exposed to propineb

时间 Duration of exposure (h)	毒力回归方程 Toxicity regression equation	R^2	EC_{50} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	95% 置信区间 95% confidence interval ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	毒性等级 Toxicity category (48 h)
24	$y = 3.5229 + 2.4825x$	0.8758	3.9354	3.0258 ~ 5.4940	中毒
48	$y = 3.6186 + 2.9602x$	0.8824	2.7406	2.1116 ~ 3.5086	Medium toxicity

2.6 丙森锌对蚯蚓的毒性及其安全性评价

蚯蚓染毒后,身体明显拉长,移动缓慢,活力下降。70% 丙森锌可湿性粉剂对蚯蚓的 14 d LC_{50} 为 $29.0737 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

根据《化学农药环境安全评价试验准则》的规定,农药对蚯蚓的毒性等级划分以 LC_{50} (14 d) 为标

准, $LC_{50} \leq 0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为剧毒, $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} < LC_{50} \leq 1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为高毒, $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} < LC_{50} \leq 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为中毒, $LC_{50} > 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为低毒(国家环境保护总局南京环境科学研究所,1990)。因此,70% 丙森锌可湿性粉剂对蚯蚓的毒性为低毒。

表4 70%丙森锌可湿性粉剂对蚯蚓的毒性
Table 4 Toxicity responses of *E. fetida* exposed to propineb

时间 Duration of exposure (d)	毒力回归方程 Toxicity regression equation	R^2	LC_{50} ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	95% 置信区间 95% confidence interval ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	毒性等级 Toxicity category (14 d)
7	$y = -1.9707 + 3.0281x$	0.8855	200.4659	121.9784 ~ 12075.3369	低毒
14	$y = 0.3482 + 3.1785x$	0.9189	29.0737	24.0225 ~ 34.8726	Low toxicity

3 小结与讨论

根据农药对不同环境生物的急性毒性分级标准,在本试验条件下,70% 丙森锌可湿性粉剂对鹌鹑、蜜蜂、蚯蚓均属低毒,对斑马鱼、大型蚤属于中毒,对家蚕则为剧毒。因此,在田间使用该药剂时,必须远离桑园,以免对家蚕造成危害;严禁药液流入水域,保护水域鱼类和蚤类的安全;尽可能地减

少药剂对鸟类、蜜蜂、蚯蚓等其他环境生物的影响。本研究只测定了 70% 丙森锌可湿性粉剂对 6 种环境生物的急性毒性,有关其对上述环境生物的生长发育、繁殖等影响需进一步研究。同时,评价农药对环境生物的安全性不能仅用其对环境生物的毒性作为指标,而应该考虑农药在田间的使用情况和环境条件等因素的综合影响。

参考文献

- 才冰, 袁善奎, 曲薷薷, 刘顺, 刘茜, 瞿唯钢. 2011. 360 种农药制剂对斑马鱼的急性毒性研究. 农药科学与管理, 32(1): 31–34.
- 龚瑞忠, 陈锐, 陈良燕, 蔡道基. 2001. 溴氟菊酯对环境生物的安全评价研究. 农药学报, 3(2): 67–72.
- 国家环境保护总局南京环境科学研究所. 1990. 化学农药环境安全评价试验准则. 农药科学与管理, 11(2): 1–5.
- 韩志华, 周军英, 程燕, 王鸣华. 2008. 不同剂型二嗪磷制剂及原药对鸟类的毒性评价. 农业环境科学学报, 27(5): 2033–2038.
- 吴声敢, 陈丽萍, 王彦华, 吴长兴, 苍涛, 俞瑞鲜, 赵学平. 2009. 4 种杀菌剂对水生生物的急性毒性与安全性评价 // 成卓敏. 粮食安全与植保科技创新. 北京: 中国农业科学技术出版社, 788–793.
- 吴声敢, 陈丽萍, 吴长兴, 苍涛, 俞瑞鲜, 赵学平. 2011. 4 种杀虫剂对水生生物的急性毒性与安全评价. 浙江农业学报, 23(1): 101–106.
- 游文宇, 陈晓枫, 宋敏, 王成菊. 2010. 16 种除草剂对家蚕的毒性评价研究. 生态毒理学报, 5(1): 91–94.
- 俞瑞鲜, 王彦华, 吴声敢, 陈丽萍, 苍涛, 赵学平. 2011. 21 种杀菌剂对家蚕的急性毒性与风险评估. 生态毒理学报, 6(6): 643–648.
- 赵春青, 钱坤, 李学锋, 王成菊, 何川, 刘亮, 姜辉, 邱立红. 2008. 不同类型农药对斑马鱼的急性毒性与安全评价. 安徽农业科学, 36(34): 15027–15028.
- 赵华, 李康, 吴声敢, 吴长兴, 徐浩, 胡秀卿, 吴珉. 2004. 毒死蜱对环境生物的毒性与安全性评价. 浙江农业学报, 16(5): 292–298.
- 周天仓, 赵华, 黄丽丽, 奚焕民, 周冬子, 程晶晶. 2008. 丙森锌对苹果褐斑病的防治效果及其对叶片锌含量的影响. 植物保护学报, 35(6): 519–524.
- FAO. 1989. *Revised Guidelines on Environmental Criteria for the Registration of Pesticides*. Rome: FAO.

(责任编辑: 杨郁霞)

