

## 综述

## 百草枯特性与使用

苏少泉<sup>1</sup>, 耿贺利<sup>2</sup>

(1. 沧州科润化工公司 绿色农药中试基地 河北 沧州 061000; 2. 先正达(中国)投资有限公司, 上海 200120)

**摘要:** 评述了除草剂百草枯的发展, 除草作用机制、光降解、土壤吸附及对土壤微生物的影响, 特别提出了使用原则以及作物行间处理、水稻机械旱直播与水生杂草防治、杂草抗性、作物收获前干燥, 并在使用方面提出了若干建议。

**关键词:** 百草枯; 特性; 使用; 抗性

中图分类号: TQ457 文献标志码: A 文章编号: 1006-0413(2008)04-0244-04

## The Properties and Application of Paraquat

SU Shao-quan<sup>1</sup>, GENG He-li<sup>2</sup>

(1. Green Pesticide, Experimental Base, Cangzhou Ke Run Chemical Industry Co., Cangzhou 061000, Hebei, China;

2. Syngenta(China) Investment Co., Ltd., Shanghai 200120, China)

**Abstract:** This article reviews the development, mode of herbicidal action, photochemical decomposition, adsorption by soil, the effect on soil microorganism of Paraquat and especially discussed the principles of application and spray between the row of crops, dry mechanical seeding of rice, aquatic weed control, resistance in weeds and gives some suggestions for application.

**Key words:** paraquat; properties; application; resistance

百草枯(paraquat)在农业中广泛应用已近50年, 作为非选择性除草剂应用在世界范围内超过100个国家, 受到广泛接受与欢迎。

百草枯1954年首次在英国进行试验, 1955年在ICI公司 Jealotts Hill 研究站发现其对植物的毒性特性, 1959年在ICI公司 Dyestuff 分部最先合成并用作生长调节剂, 1958年报道了其除草特性<sup>[1]</sup>, 1961年工业化生产销售, 其后生产工艺经历了两次重大改进, 即由最初的高(中)温钠法发展为低温钠法, 进而改进为氰氨法, 从而使百草枯生产步入安全、简捷、高效、低投资、收率高、质量好的轨道, 使其生产规模进一步扩大, 市场也显著拓宽, 经济效益大大提高。

1978年我国黑龙江省农垦系统首次从英国批量进口百草枯, 从此开创了我国大面积应用百草枯的新局面, 90年代以来, 随着农业生产的需求, 我国若干农药企业先后开始规模生产百草枯原药, 并不断的改进生产工艺, 产品在各地推广应用, 在生产中发挥了一定的作用。

先正达(Syngenta)公司于1998年在江苏南通投资8500万美元, 设计年生产600吨(折百)百草枯原药的工厂, 2006年增资至11500万美元, 建设一个世界的技术中心和一个新的原药生产厂, 2006年生产百草枯产品21000余吨, 在国内占据百草枯市场50%以上。

预计今后, 百草枯在我国的使用规模与范围将会进一步扩大, 特别是在免耕栽培、少耕栽培以及保护性用药方面将逐步发展, 并发挥更大的作用。

## 1 特性

百草枯是联吡啶类除草剂品种, 在紫外光下进行光化学分解, 其水溶液对紫外光的最大吸收光谱为257 nm, 其降解产物为4-羧基-1-甲基吡啶离子与甲胺(见图1)<sup>[2]</sup>, 部分甲胺则来源于前一种降解产物, 因为在紫外光下4-羧基-1-甲基吡啶能够产生甲胺。

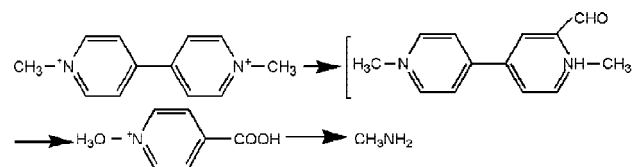


图1 百草枯的光解过程

百草枯是典型的光合系统I抑制剂, 其活性的发挥决定于光, 植物对其吸收非常迅速, 因而喷药后短期内降雨不影响药效的发挥, 吸收的药剂通过木质部中的逆向流进行传导, 在适宜条件下, 大量药剂被叶片吸收并向其他部位传导, 此种传导仅仅是非原质体(木质部)传导, 因而叶面处理的百草枯通常停滞于被处理的叶片内, 喷药后将植物置于暗中一定时期后再移于光下, 则其迅速而彻底死亡, 但喷药后一直保持光照时, 则仅仅产生局部性药害, 这说明晚上喷药优于晴天白天喷药, 在黑暗中, 植物对百草枯的吸收是一种活性过程, 药剂通过多胺途径进入细胞内, 抑制羟基丙酮酸还原酶的活性, 而铁离子在其毒性作用中起重要作用。

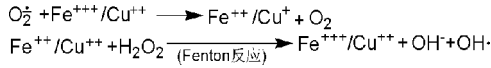
收稿日期 2007-09-03

作者简介 苏少泉(1929-) 男, 河南南召人, 东北农业大学教授, 现任黑龙江大学化学与化工学院特聘教授, 长期从事除草剂教学与研究工作。

百草枯二价阳离子在光下接受光合系统I的电子直接还原为一价阳离子(PQ<sup>+</sup>),进而还原分子氧形成超氧物基并同时产生百草枯二价氧离子。超氧物基在超氧物歧化酶的作用下形成过氧化氢,过氧化氢与超氧物反应产生高度反应性的羟基(OH·)<sup>[3]</sup>:

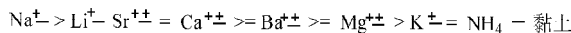


这是一种由金属离子铁或铜过度作用催化的反应:

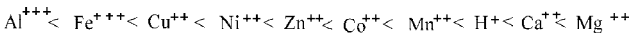


过氧化氢能氧化细胞内各种有机化合物的SH基、羧基进行反应并破坏包括膜脂肪酸与叶绿素在内的不饱和脂类。羧基诱导脂基与氧反应产生脂羟基过氧化氢及其他脂基并促使脂类自身不间断的进行氧化作用。此脂类羟基过氧化物破坏细胞膜的透性,使细胞质渗漏于细胞间隙,造成叶片凋萎和干枯<sup>[4]</sup>。

百草枯接触土壤后迅速被土壤黏粒和有机质严重吸附而丧失生物活性,从而导致其在土壤中的不移动性而不会淋溶至地下水。百草枯的吸附主要受土壤中黏土矿物类型及数量影响,而有机质含量的影响较小,吸附过程是双相的,开始时百草枯与土壤接触而迅速被吸附,其后吸附迅速减慢,造成稳定平衡,此第二阶段包括缓慢的扩散作用而逐步到达吸附点<sup>[5-6]</sup>。百草枯的吸附作用通过阳离子交换而完成,即百草枯分子的正电荷与土壤中黏土矿物质及有机质的负电荷置换,因此,阳离子显著影响吸附,在黏土矿物质对百草枯的吸附中,影响大小的顺序是:



而促进有机质对百草枯的吸附强弱是:



百草枯对土壤微生物活性、硝化作用及土壤呼吸作用没有影响,其在土壤中存在3种降解方式:1)吸附于土壤表面的药剂进行光化学分解;2)被黏粒及有机质吸附的药剂进行化学分解;3)微生物降解。其中化学分解所起作用很小,而微生物降解则起着十分重要的作用,细菌、真菌与放线菌均参与降解,它们能够将百草枯作为碳源与氮源利用<sup>[7-8]</sup>,降解过程包括脱甲基及吡啶环裂解等(见图2)<sup>[3]</sup>。

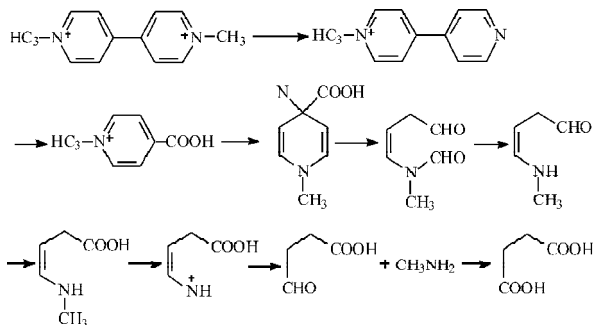


图2 百草枯在土壤中的细菌降解过程

## 2 使用

### 2.1 百草枯特性与使用

百草枯使用差别很大,如北美洲用于大豆、麦类作物与棉花,英国用于马铃薯与蔬菜,巴西用于咖啡,马来西亚用于油棕等种植园,中国用于水稻等。这些不同的用途均与百草枯的特性是分不开的,其中在土壤中迅速丧失活性及快速触杀作用是重要的。根据百草枯的特性,基本上是利用位差与时差的原理而安全使用的,在使用中需要注意以下问题<sup>[6,1,3]</sup>:

百草枯是典型的光合系统I抑制剂,因而日照强度有助于药效迅速发挥,晴天、高温条件下喷药时,1~2 d杂草便死亡。由于是触杀性除草剂,传导作用差,所以应在杂草幼小时喷药为好。喷药时,空气湿度大有利于吸收与传导,除草效果提高;冷凉气候延迟除草作用过程,但最终除草效果并不降低。高质量浓度喷洒液的除草效果优于低质量浓度溶液,小雾滴优于大雾滴,最适雾滴为400~500 μm。

为取得较好的除草效果,雾滴在杂草叶表面良好的覆盖是必需的。制剂可用液氮作载体,加入0.125%~0.25%的非离子表面活性剂及植物油可显著提高除草效果。

加入光合系统I抑制剂,可改进除草效果,特别是提高对多年生杂草及难防除一年生杂草的效果。可与苯氧乙酸、苯甲酸、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、三氮苯、乙酰胺等多种类型除草剂混用,通常多与土壤残留除草剂混用。

### 2.2 使用范围

百草枯是非选择性茎叶处理剂,主要杀死已出土杂草的地上部,通常用量0.28~1.0 kg/hm<sup>2</sup>阳离子,防除阔叶杂草与禾本科杂草以及多年生杂草。

公路、铁路、林地、果园、橡胶园、咖啡园及其它木本植物园通常一年内喷药2~3次,根据果园杂草发生情况,也可以进行点状或块状喷药,或者喷洒果树树干周围。苜蓿、三叶草休眠期(晚冬或早春)及收割后间隔期喷药,防除已出苗杂草。作物播种前或出苗前(免耕及传统耕作)用药:使用作物有玉米、高粱、大豆、棉花、向日葵以及胡萝卜、甘蓝、白菜、茄子、番茄、辣椒、南瓜等多种蔬菜,这是利用作物与杂草时差选择性原理应用的,喷药时田间尚无作物,故非常安全。

作物出苗后行间定向处理,适用于宽行作物,如玉米、高粱、大豆、甘蔗、木薯、葡萄、番石榴、木豆、菠萝、山药、草莓、番茄、辣椒等多种作物。通常喷药时,在喷雾器的喷嘴安装保护罩,避免药剂雾滴接触作物。近年来,这种喷雾方式在我国华北地区玉米田推广使用,收到了良好的效果。

水稻旱直播出苗前用药:我国北方地区,特别是黑龙江国营农场在过去实行水稻旱直播机械化栽培,进行水稻机械播种(地下播种),由于稻田湿润,利于杂草发芽,故在水稻播种后与出苗前,除草以及其它各种杂草先于水稻出苗。在水稻出土前2~3 d,机械全面喷洒百草枯,消灭全部已出苗杂草,待水稻出苗后,灌水保持水层,这是一种行之有效的使用方法,便于机械化喷药,也是我国创造的一种百草枯使用方法。

免耕耕作中用药:我国长江流域麦茬或稻茬免耕种冬油菜,在油菜播种前以及稻茬免耕种小麦前喷洒百草枯,消灭已出土杂草。然后播种油菜或小麦,这种喷药方法已经大面积使用多年了,很受农民欢迎<sup>[9,1,3,6]</sup>。

用作干燥剂:棉花、大豆、向日葵、马铃薯、干豆、苜蓿、亚麻、甘薯、水稻、油菜等多种作物收获前,种子达生理成熟时喷药,以达到干燥的目的并有利于收获<sup>[5]</sup>。此外,百草枯还可缩短作物生育期,以利于后茬作物的播种,在阿根廷34~39°地区盛行小麦/大豆两季作,延迟大豆播种期会造成大豆减产,为此在小麦生理成熟至收获成熟期喷洒百草枯可以提前收获,在干旱年份应用百草枯比应用草甘膦更为有效,而在湿润年份二者的效果相同,喷药时小麦籽粒含水量45%可降至9%<sup>[10]</sup>。

水生杂草防除:用极低质量浓度喷洒于水面,是广泛使用的方法。

百草枯作为少耕与免耕的一项重要措施,今后在我国具有广阔的应用前景,需要指出的是,百草枯是除草剂中对哺乳动物毒性最高的一类化合物,对人经口致死剂量3~5 g/kg,故使用时的劳动保护是必要的,为此在欧洲若干国家的使用已受到限制。

### 2.3 水杨酸与抗坏血酸的利用

水杨酸是许多植物防御反应及抗病原侵袭的重要物质,它也诱导抗氧化剂包括超氧化物歧化酶的防御反应。实验证明,水杨酸预处理可保护烟草植株不受百草枯的伤害,水杨酸诱导与植物抗性有关的蛋白质的合成,抑制乙烯的合成,而水杨酸钠则保护植物对百草枯的不敏感性。通过水杨酸钠或其它水杨酸盐处理而诱导植物的抗性是防止百草枯伤害的有效措施。此外,用抗坏血酸进行预处理也能促进蔬菜作物对百草枯的耐性,因此,利用水杨酸与抗坏血酸有可能促进百草枯在一些经济价值较高的蔬菜及其它作物田应用<sup>[11-12]</sup>。

### 2.4 生物测定

根据百草枯对浮萍的影响,以浮萍干重增减为基础进行测定。另一种方法是SAC-小麦生测法,用10 g土壤加0.2 L水及不同量百草枯,震荡16 h,离心,将预先发芽的

小麦植株置于其上清液中,在控温控光条件下,培养14 d,做根长剂量反应曲线,以此作标准与其它待测样品在同样条件下测出的结果进行对比,即可得出百草枯的剂量。大麦根对百草枯也很敏感,故也可用作指示植物<sup>[5]</sup>。

### 3 杂草抗性

生物学多变性与生态适应性是长期以来自然界的规律,当除草剂用来防除杂草而成为环境的一部分以后,杂草便开始产生生态与生物化学的适应性,进而导致抗性的形成。这种抗性的产生乃是除草剂连续使用的结果。

杂草对百草枯的抗性发展比其它除草剂缓慢,在百草枯应用大约30年后的1980年才首次发现小白酒草[*Conyza canadensis*(L.) Cronq.]产生了抗性,其后,相继在英国、埃及、匈牙利、日本、加拿大、澳大利亚、美国及其它国家发现多种杂草产生抗性<sup>[13]</sup>,其中有早熟禾(*Poa annua* L.)、黑麦草(*Lolium perenne* L.)、大麦草(*Hordeum glaucum* L.)、野燕麦(*Hordeum leporinum* Link.)、北美独行菜(*Lepidium virginicum* L.)、春一年蓬(*Erigon philadelphicus* L.)。最近发现,在美国佛罗里达州水生杂草浮萍(*Lemna* spp.)与紫浮萍[*Spirodela polyrbiza*(L.)Schleid.]也产生了抗性<sup>[14]</sup>,所有这些杂草都是在每年应用5~10次,经过5~10年后产生抗性的,通常抗性提高5~250倍,如在加拿大果园应用百草枯10年,每年使用4~5次后小白酒草与北美独行菜产生抗性,前者抗性提高25~30倍,后者提高10倍<sup>[13]</sup>,而大麦草与野燕麦则是使用百草枯24次后产生抗性的。到目前为止,全世界在13个国家至少已有22种以上杂草对百草枯产生了抗性。

杂草对百草枯的抗性机制多种多样,如药剂被吸附于植物木质化部位,上表皮腊质增多而难以渗入,百草枯至细胞壁被束缚,阻止其进入叶绿体。影响光合系统,主要电子受体的氧化还原电位,通过超氧化物歧化酶、抗坏血酸过氧化物酶及谷胱甘肽还原酶活性的提高而解毒超氧化物阴离子等<sup>[16]</sup>。

抗性型大麦草用百草枯处理后48 h,其在植株内向下传导的药剂比敏感型减少62%,此外,26%以上的百草枯滞留于抗性型植株的处理部位,由此可知,由于促进非共质体束缚而降低百草枯的传导是抗性的原因之一<sup>[17]</sup>。地黄[*Rehmannia glutinosa*(Gaert.) Libosch ex Fisch et Mey.]的抗性主要在于百草枯在叶绿体的代谢作用,虽然百草枯与细胞束缚似乎也是其抗性的辅助因素<sup>[18]</sup>。黑麦草、红藜(*Chenopodium rubrum* L.)等杂草以及豌豆(*Pisum sativum* L.)对百草枯的抗性与高水平抗氧化系统有关。此类抗氧化酶包括抗坏血酸过氧化物酶与过氧化氢酶,这些酶能清除叶绿体与细胞质的过氧化氢,此外,还有促使过氧化物基消失的超氧化物歧化酶。显然,细胞质与叶绿体抗

氧化系统在百草枯抗性中起重要作用,而抗性的表达在于抗氧化剂酶排斥百草枯或解毒活性氧的结果<sup>[19]</sup>。

最近证明,若干多胺能减轻百草枯的毒性效应。亚精胺与尸胺能降低百草枯的传导。从而导致植物抗性的增强,抗性杂草内亚精胺含量显著提高。因此,多胺在百草枯在细胞内移动及抗性中起重要作用<sup>[20]</sup>。而利用多胺处理提高作物对百草枯抗性及减轻百草枯药害是值得考虑的问题。

我国由于使用百草枯的历史比较短,目前尚无杂草抗性的报道。但今后随着大规模连续使用,应密切关注杂草抗性的产生,以防患于未然。与预防杂草对其它除草剂的抗性一样,在防止杂草对百草枯产生抗性中,首先需要轮换使用不同作用机制的除草剂品种,避免同一地点长期连年使用百草枯,其次是将百草枯与其它类型除草剂混用,既扩大杀草谱、延长防治时期,又可防止或延缓抗性的形成。此外,将化学除草剂与机械除草紧密结合。特别是在土壤侵蚀差的地区,应充分发挥耕作的除草作用。

#### 参考文献:

- [1] SUMMERS L A. The Bipyrindinum Herbicides[M]. EDS Academic Press, San Diego, CA, 1980.
- [2] SLADE P. Photochemical Degradation of Paraquat[J]. Nature, 1965, 207: 515-516.
- [3] 苏少泉, 宋顺祖主编. 中国农田杂草化学防治[M]. 北京: 中国农业出版社, 1996.
- [4] FARRINGTON J A. Paraquat Peroxide and Superoxide[C]. Proc Brit Crop Prot Conf-weeds, 1976: 225-228.
- [5] ROBERTS T R, DYSON J S, LANE C G. Deactivation of the Biological Activity of Paraquat in the Soil Environment: A Review of Long-term Environmental Fate[J]. J Agric Food Chem, 2002, 50: 3623-3631.
- [6] BROMILOW R H. Paraquat and Sustainable Agriculture[J]. Pest Manag Sci, 2004, 60: 340-349.
- [7] RICKETTS D C. The Microbial Biodegradation of Paraquat in Soil[J]. Pesticide Sci, 1999, 55: 596-598.
- [8] LEE S J, KATAYAMA A, KIMURA M. Microbial Degradation of Paraquat Sorbed to Plant Residues[J]. J Agric Food

Chem, 1995, 43: 1343-1347.

- [9] CPR. Crop Protection Reference[M]. 11th Edition. New York: C&P Press, INC, 1995.
- [10] CALVI ÑOP A, STUDDERT G A, ABBATE P E, et al. Use of Non-selective Herbicides for Wheat Physiological and Harvest Maturity Acceleration[J]. Field Crops Research, 2002, 77: 191-199.
- [11] SILVERMAN F P, PETRACEK P D, FLEDDERMA C M, et al. Salicylate Activity. 1. Protection from Paraquat Injury[J]. J Agric Food Chem, 2005, 53: 9764-9768.
- [12] SILVERMANTAL F P, PETRACEK P D, HEIMAN D F, et al. Salicylate Activity 2 Protection of Atrazine[J]. J Agric Food Chem, 2005, 53: 9769-9774.
- [13] SMISEK A, DOUCET C, JONES M, et al. Paraquat Resistance in Horseweed (*Conyza canadensis*) and Virginia Pepperweed (*Lepidium virginicum*) from Essex County, Ontario[J]. Weed Sci, 1998, 46: 200-204.
- [14] KOSCHNICK T J, HALLER W T, GLASGOW L. Documentatin of Landoltia (*Landoltia punctata*) Resistance to Diquat[J]. Weed Sci, 2006, 54: 615-619.
- [15] FUERST E P, VAUGHN K C. Mechanisms of Paraquat Resistance[J]. Weed Technol, 1990, 4: 150-156.
- [16] KUK Y I, JI-SAN SHIN, HA II JUNG, et al. Mechanism of Paraquat Tolerance in Cucumber Leaves of Various Ages[J]. Weed Sci, 2006, 54: 6-15.
- [17] LASAT M M, TOMASO J M, HART J J, et al. Resistance to Paraquat in *Hordeum glaucum* is Temperature Dependent and Not Associated with Enhanced Apoptotic Binding[J]. Weed Res, 1996, 36: 303-309.
- [18] CHUN J C, MA S Y, KIM S E, et al. Physiological Response of *Rehmannia Glutinosa* to Paraquat and Its Tolerance Mechanisms[J]. Pestic Biochem Physiol, 1997, 59: 51-63.
- [19] VARTAK V, BHARGAVA S. Photosynthetic Performance and Antioxidant Metabolism in a Paraquat-resistant Mutant of *Chlamydomonas reinhardtii* L. [J]. Pestic Biochem Physiol, 1999, 64: 9-15.
- [20] SOAR C J, PRESTON C, KAROTAM J, et al. Polyamines Can Inhibit Paraquat Toxicity and Translocation in the Broadleaf Weed *Arsctotheca calendula* [J]. Pestic Biochem Physiol, 2004, 80: 94-105.

责任编辑:夏彩云

(上接第239页)

- [51] AVEN M, HASUI H, MOTOYOSHI M. Non-aqueous Concentrated Spreading Oil Composition: US, 6387848[P]. 2002-05-14.
- [52] GERHARD F, THOMAS M. Aqueous Dispersible Concentrate Containing Linuron as Active Ingredient: US, 5376621[P]. 1994-12-27.
- [53] 陈鹰, 宋琪. 分散片剂的研究和应用[J]. 中国药师, 2001, 4(1): 62-64.
- [54] 许关熠, 李敏华. 片剂技术进展[J]. 上海医药, 2003, 4(10): 465-466.
- [55] 凌世海主编. 固体制剂[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2003: 284-285.

- [56] 孟加拉国研制出蒜味片剂生物杀虫剂. <http://www.zgny.com.cn/TechHtml/5/2/6/26925.html>. 2005-05-20.
- [57] 王勇, 孔宪宾, 张文革, 等. 农药新剂型—水分散片剂[J]. 农药, 2004, 43(6): 254-256.
- [58] 娜仁格日乐, 张万英. 应用0.4%锐劲特超低容量剂飞机作业防治草原蝗虫[J]. 畜牧与饲料科学, 2005, 26(1): 29-30.
- [59] 陈福良编译. 农药新剂型—袋剂[J]. 农药译丛, 1998, 20(4): 53-56.
- [60] 王险峰, 关成宏, 谢丽华, 等. 除草剂产品开发存在问题的探讨[J]. 农药研究和应用, 2006, 10(2): 11-14.
- [61] 华乃震. 农药助剂的进展和应用[J]. 现代农药, 2005, 4(4): 1-9.

责任编辑:赵平