

王玉琦, 朱昌华, 夏 凯, 等. 磷酸脲缓解锰离子拮抗草甘膦的除草功效[J]. 江苏农业学报, 2016, 32(5): 1029-1036.  
doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2016.05.012

## 磷酸脲缓解锰离子拮抗草甘膦的除草功效

王玉琦, 朱昌华, 夏 凯, 甘立军  
(南京农业大学生命科学学院, 江苏 南京 210095)

**摘要:** 随着抗草甘膦转基因作物种植面积不断扩大, 草甘膦已经成为世界上用量最大的除草剂之一。为了节约成本, 人们通常将微肥和草甘膦混合喷施, 但是当含有  $Mn^{2+}$  的微肥(硫酸锰)与草甘膦混用时会显著降低草甘膦的除草功效, 因此探索能够减轻或消除  $Mn^{2+}$  对草甘膦拮抗效应的方法具有重要意义。本试验采用磷酸脲、草甘膦、硫酸锰三者的混合液喷施高羊茅, 探索不同浓度(166 mg/L、500 mg/L、833 mg/L)的磷酸脲缓解  $Mn^{2+}$  对草甘膦的拮抗作用。结果表明, 在草甘膦和硫酸锰混合溶液中添加 3 种不同浓度的磷酸脲可以缓解甚至消除  $Mn^{2+}$  对草甘膦的拮抗作用, 与草甘膦、硫酸锰混合喷施处理组相比, 磷酸脲和硫酸锰、草甘膦混合喷施降低高羊茅叶片的含水量和叶绿素含量, 提高莽草酸和丙二醛(MDA)含量。磷酸脲浓度越高, 三者混合喷施处理的除草效果越好, 其中 833 mg/L 磷酸脲与硫酸锰、草甘膦混合喷施处理与单独喷施草甘膦处理的除草效果一样。单独喷施磷酸脲提高了高羊茅的株高和鲜质量。

**关键词:** 草甘膦;  $Mn^{2+}$ ; 磷酸脲; 拮抗

**中图分类号:** Q945 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2016)05-1029-08

## Alleviation effect of urea phosphate on antagonism of manganese against glyphosate

WANG Yu-qi, ZHU Chang-hua, XIA Kai, GAN Li-jun  
(College of Life Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

**Abstract:** With the acreage's enlargement of transgenic crop resistant to glyphosate, glyphosate have become one of the largest herbicides in dosages in the world. In order to save the cost of weeding and fertilizing, people usually mix micro-nutrient fertilizer and glyphosate spraying. But the mixture of glyphosate and manganese fertilizer sabotage weed control. Therefore, it is of great significance to reduce or eliminate the antagonistic effect of  $Mn^{2+}$  against glyphosate. In this experiment, the mixtures of urea phosphate, glyphosate and manganese sulfate were applied to ryegrass. The alleviated effect on the antagonism of manganese against glyphosate under different concentrations (166 mg/L, 500 mg/L and 833 mg/L) of urea phosphate (UP) was explored. The mixture of glyphosate and manganese sulfate added with all three concentrations of UP relieved and even eliminated the antagonism of  $Mn^{2+}$  against glyphosate. Compared to the mixture of glyphosate and manganese sulfate, the mixture of glyphosate, manganese sulfate and urea phosphate decreased the contents of water and chlorophyll, and increased the contents of shikimic acid and malondialdehyde. The higher the UP concentration, the better the efficacy of the mixture.

**Key words:** glyphosate;  $Mn^{2+}$ ; urea phosphate; antagonism

收稿日期: 2016-02-21

作者简介: 王玉琦(1990-), 男, 山东聊城人, 硕士研究生, 主要从事植物激素生理和生物技术研究。(Tel) 18761869560; (E-mail) 805285255@qq.com

通讯作者: 甘立军, (E-mail) ganlj@njau.edu.cn

草甘膦是一种广谱灭生性的内吸传导型除草剂, 其作用机理是通过抑制芳香族氨基酸的生物合成, 使包括蛋白质合成、生物代谢产物合成在内的代谢反应失调, 并使莽草酸积累<sup>[1]</sup>。随着抗草甘膦转

基因技术的发展,草甘膦已经成为世界上用量最大的除草剂之一,目前被广泛应用于抗草甘膦作物田间的杂草控制<sup>[2]</sup>。在实际生产中为了节约劳动成本,常常将叶面微肥与草甘膦混用,以期在杀死杂草的同时还能给作物补充营养。但是人们将锰肥和草甘膦一起喷施时发现,锰肥会降低草甘膦的除草效果<sup>[3-4]</sup>。这是因为锰肥溶于水后,溶液中的  $Mn^{2+}$  与草甘膦形成复合物,这种复合物不容易被作物吸收而且会降低靶标酶的作用效果,使草甘膦丧失活性。 $Mn^{2+}$  对草甘膦的抑制作用与  $Ca^{2+}$  相似<sup>[5]</sup>。有研究发现,硫酸铵可以缓解  $Mn^{2+}$  和  $Ca^{2+}$  对草甘膦的抑制作用,在酸性条件下草甘膦与  $Mn^{2+}$  的螯合会有所减弱<sup>[3-4,6]</sup>。近期有研究报道,草甘膦和硫酸锰混用时加入赤霉素可以使草甘膦除草效果下降的速度变缓。原因可能是赤霉素通过酸化细胞壁使草甘膦更容易进入细胞,同时  $NH_4^+$  也可以减少草甘膦与  $Mn^{2+}$  的螯合<sup>[7]</sup>。但是赤霉素价格高,在实际应用中受到限制。

磷酸脲又称尿素磷酸盐,由磷酸和尿素反应制得,既是一种具有氨基结构的配位络合物,又是一种新型高效氮磷复合肥。其 1% 的水溶液 pH 值为 1.89,溶于水后分解成尿素和磷酸,具有比较强的酸性。它可以和多种肥料以及 Fe、Zn 等微量元素混用,还可以与各种除草剂、杀虫剂一起施用<sup>[8]</sup>。已有研究表明,磷酸脲对棉花、水稻等作物具有明显的增产效应<sup>[9]</sup>。本研究拟将磷酸脲、草甘膦和锰肥混合后对作物进行叶面喷施,明确磷酸脲是否可以缓解  $Mn^{2+}$  对草甘膦的拮抗作用及其作用机理,有效解决叶面微肥和草甘膦混用时的拮抗效应。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

品种:爱瑞 3 号高羊茅。

地点:南京农业大学牌楼试验基地的温室内(温度:19~26℃,相对湿度:80%)。

### 1.2 试验试剂

一水合硫酸锰( $MnSO_4 \cdot H_2O$ )由西陵化工股份有限公司生产,51.3% 的草甘膦钾盐药剂( $C_3H_7O_5KP$ )由孟山都公司生产,98% 的磷酸脲 $[CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4]$ 由四川什邡海星化工生产。

### 1.3 处理方法

高羊茅种子用 1% 次氯酸钠溶液消毒 10 min,

漂洗后播种于培养基质(营养土:蛭石=1:2)中,每盆播种 1 g 高羊茅,于温室下培养,待植株长到 2 叶 1 心期(约 16 cm),选择长势一致的健康植株用叶面喷施法进行处理,每个处理重复 3 次。清水处理为对照组,试验组用草甘膦(2 000 mg/L)、硫酸锰(0.1%)和磷酸脲(166 mg/L、500 mg/L、833 mg/L)混合喷施。高羊茅喷液量为 30 ml,喷施时使叶片上均匀附着细密的小水珠且不下滴。测定各处理对高羊茅的防效,以及高羊茅叶片含水量、叶绿素含量、MDA 含量和莽草酸含量等指标以及各喷施溶液的 pH。

### 1.4 测定方法

1.4.1 单株鲜质量和株高 单株鲜质量和株高的测定方法是:将处理材料洗净去根后用吸水纸擦干,再用万分之一天平和直尺分别测量鲜质量和株高,求测得的 30 株材料的平均值,每个处理重复 3 次。

1.4.2 防效 用 2 种方法统计草甘膦在高羊茅上的防效:目测分级法<sup>[10]</sup>和鲜质量法<sup>[11]</sup>。

目测分级法杂草药害分级标准见表 1。

表 1 目测药害症状分级

Table 1 The visual classification standard of weeds phytotoxicity symptoms

等级	药害症状
0	整株植物无明显的枯黄和衰老,植物叶片枯黄部分占整体比例 10.0% 以下,植物叶片绿色部分长度是对照的 90.0% 以上。
1	整株植物有轻微的枯黄和衰老,植物叶片枯黄部分占整体比例 10.0% ~ 30.0%,绿色部分叶片长度是对照的 60.1% ~ 90.0%。
2	整株植物有明显的枯黄和衰老,植物叶片枯黄部分占整体比例 30.1% ~ 60.0%,绿色部分叶片长度是对照的 30.1% ~ 60.0%。
3	整株植物有比较严重的枯黄和衰老,植物叶片枯黄部分占整体比例 60.1% ~ 90.0%,绿色部分叶片长度是对照的 10.1% ~ 30.0%。
4	整株植物基本或完全枯黄死亡,植物叶片枯黄部分占整体比例 90.0% 以上,绿色部分叶片长度是对照的 10.0% 以下。

目测防效=(每盆各毒害级别杂草株数×毒害级别)/(每盆总杂草数×最高毒害级别)×100%

鲜质量防效=(对照组杂草的地上部分鲜质量-处理组杂草地上部分鲜质量)/对照组杂草地上鲜质量×100%

1.4.3 含水量 含水量的测定采用鲜质量法<sup>[12]</sup>。取 10 片新鲜叶片称其鲜质量,将叶片放入已升温至

105 ℃ 的烘箱中杀青 15 min, 然后于 80 ℃ 下烘至恒重, 称出干质量。计算公式如下:

叶片含水量 = (初始鲜质量 - 干质量) / 初始鲜质量 × 100%。

**1.4.4 叶绿素含量** 叶绿素含量的测定按丙酮乙醇混合液法<sup>[13]</sup>进行。取 0.1 g 新鲜样品放于试管中, 加入 10 ml 丙酮和乙醇(体积比为 1:1)溶液, 用保鲜膜密封, 放于黑暗处 6~8 h, 分别测定 663 nm 和 645 nm 波长下的吸光值, 按照 Arnon 公式计算出叶绿素含量。公式如下:

叶绿素总含量 =  $(20.20A_{663} + 8.02A_{645}) \times V / (1000 \times W)$ 。A 为吸光值, V 为提取液体积, W 为叶片鲜质量。

**1.4.5 莽草酸含量** 莽草酸含量测定参照邓渊钰<sup>[14]</sup>和娄远来<sup>[15]</sup>的分光光度法。将作物组织加液氮研磨, 然后在研钵中加入 0.25 mol/L 盐酸继续研磨 5 min 至匀浆, 然后将提取液于 25 000 g 下离心 15 min, 收集上清液用作莽草酸含量的分析。取 50.00 μl 上清液, 加入 2.00 ml 1% 的高碘酸溶液摇匀, 静置 3 h 以氧化莽草酸, 3 h 后加入 2.00 ml 1.00 mol/L 的氢氧化钠溶液终止反应, 然后加入 1.20 ml 0.10 mol/L 的甘氨酸稳定颜色, 混匀后静置 5 min, 于 380 nm 波长下测定吸光值。然后将上述吸光值代入到莽草酸标准曲线中求莽草酸含量, 最后换算成干物质质量进行计算。莽草酸标准曲线的制作方法为: 将 10 mg 莽草酸标准品溶于 1.00 ml 0.25 mol/L 的盐酸溶液中, 分别取 0 μl、5.00 μl、10.00 μl、25.00 μl、50.00 μl、75.00 μl、100.00 μl 上述溶液用

0.25 mol/L 的盐酸溶液定容至 1.00 ml, 测定 380 nm 波长下的吸光值, 以溶液中所含的莽草酸质量为横坐标, 380 nm 波长下吸光值为纵坐标, 绘制莽草酸标准曲线。

**1.4.6 丙二醛含量** 丙二醛含量的测定参照赵世杰<sup>[16]</sup>和李合生<sup>[17]</sup>的硫代巴比妥酸比色法。取样品的叶片剪碎, 混匀后称取 0.5 g, 加入少量石英砂和 5 ml 5% 的三氯乙酸(TCA)试剂, 研磨至匀浆后于 4 000 r/min 的离心机下离心 10 min, 其上清液为丙二醛提取液。取 2 ml 上清液, 以蒸馏水为对照, 各管加入 0.67% 硫代巴比妥酸溶液, 在混合仪上混匀后密封放入沸水浴中反应, 15 min 后迅速冷却以终止反应并离心, 取上清液在 532 nm、600 nm 和 450 nm 波长下测定吸光值, 计算丙二醛含量。

**1.4.7 喷施溶液 pH 值** 采用美国丹佛精密酸度计 UB-7 型 pH 仪测定喷施溶液的 pH 值。

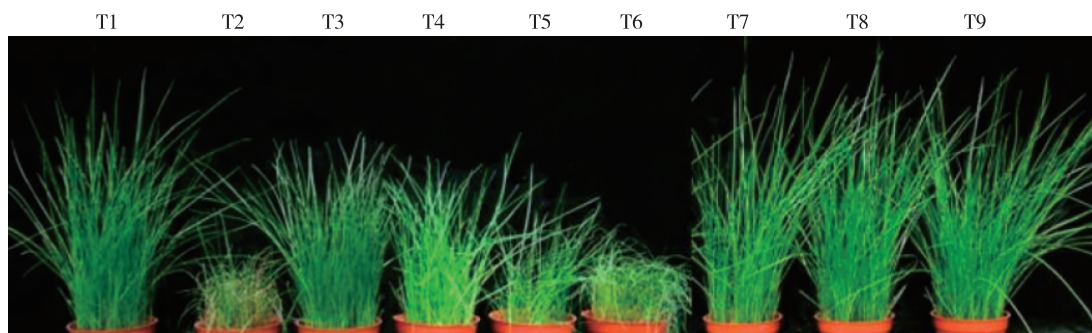
## 1.5 统计分析

数据的单因素方差分析用 SPSS 19.0 软件进行, 多重比较采用 Duncan's 法 ( $P < 0.05$ )。

## 2 结果与分析

### 2.1 磷酸脲和硫酸锰、草甘膦混合喷施高羊茅的外部形态变化

图 1 显示, 草甘膦单剂处理 7 d 后高羊茅的叶片已经变黄、萎蔫, 几乎完全死亡, 但是草甘膦和硫酸锰混合喷施的高羊茅仅仅表现为株高下降, 生长受到抑制, 少量植株变黄。磷酸脲和硫酸锰、草甘膦三者混合喷施明显减轻了  $Mn^{2+}$  对草甘膦的拮抗作



T1: 喷施清水对照, T2: 草甘膦单剂处理, T3: 草甘膦与硫酸锰混合处理, T4: 166 mg/L 磷酸脲与硫酸锰、草甘膦混合处理, T5: 500 mg/L 磷酸脲与硫酸锰、草甘膦混合处理, T6: 833 mg/L 磷酸脲与硫酸锰、草甘膦混合处理, T7: 166 mg/L 磷酸脲单剂处理, T8: 500 mg/L 磷酸脲单剂处理, T9: 833 mg/L 磷酸脲单剂处理。

图 1 磷酸脲和硫酸锰、草甘膦混合喷施 7 d 后高羊茅的外部形态

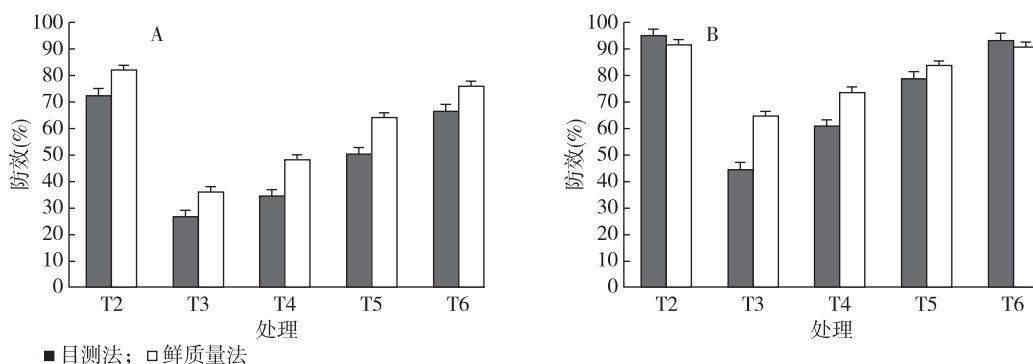
Fig.1 Morphological performance of ryegrass treated with urea phosphate (UP),  $MnSO_4$  and glyphosate for 7 d

用,其中磷酸脲用量为 833 mg/L 处理的效果最好,与草甘膦单剂处理的除草效果接近。磷酸脲单剂处理组的高羊茅叶片更长,颜色更绿。

## 2.2 磷酸脲和硫酸锰、草甘膦混合喷施对高羊茅防效的影响

图 2A 显示,在处理第 7 d,草甘膦单剂处理组的防效最高,目测分级法和鲜质量法测定的防效分别为 72% 和 82%。硫酸锰和草甘膦混合喷施高羊茅处理组的防效最低,目测分级法和鲜质量法测定

的防效分别为 26% 和 36%。磷酸脲与硫酸锰、草甘膦混合喷施提高了对高羊茅的防效,并且随着磷酸脲浓度的升高,防效逐渐升高,其中磷酸脲用量为 833 mg/L 处理效果最好,用目测分级法和鲜质量法测定分别为 66% 和 76%。虽然最高浓度的磷酸脲与硫酸锰、草甘膦混合喷施高羊茅没能取得草甘膦单剂处理的防治效果,但是所有加入磷酸脲的处理与硫酸锰和草甘膦混合喷施处理相比,都增强了除草效果。



A: 喷药第 7 d; B: 喷药第 14 d。T2、T3、T4、T5、T6 见图 1 注。

图 2 磷酸脲对草甘膦和硫酸锰混合喷施防效的影响

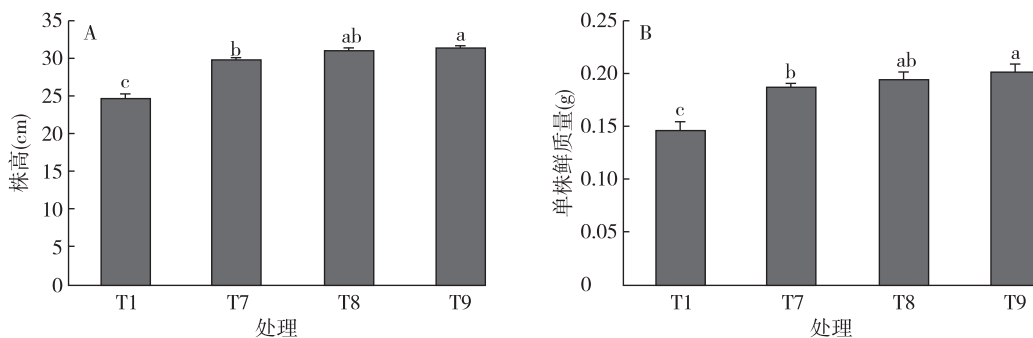
Fig.2 The effect of glyphosate,  $\text{MnSO}_4$  and UP on ryegrass control

图 2B 显示,在处理的第 14 d,草甘膦单剂处理组的防效依然最高,用目测分级法和鲜质量法分别测得为 94% 和 91%。一般来说,14 d 的时间基本保证了草甘膦除草效用的完全发挥。硫酸锰和草甘膦混用严重影响了草甘膦的除草效果,目测分级法测得对高羊茅的防效为 44%,鲜质量法测得为 64%。磷酸脲可以缓解  $\text{Mn}^{2+}$  对草甘膦的拮抗作用,尤其是

833 mg/L 的磷酸脲与硫酸锰、草甘膦混用获得了和草甘膦单剂一样的防效,用目测分级法和鲜质量法分别测得为 92% 和 90%。

## 2.3 磷酸脲单剂处理对高羊茅的影响

从图 3 可以看出,磷酸脲单剂处理可以显著促进高羊茅的生长,其中 833 mg/L 的磷酸脲处理效果最好,处理 14 d 后高羊茅株高提高 27.5%,单株鲜



A: 株高; B: 单株鲜质量。

T1、T7、T8、T9 见图 1 注。不同小写字母表示差异达 0.05 显著水平。

图 3 磷酸脲单剂处理 14 d 对高羊茅的影响

Fig.3 The effect of concentration of UP mono-agent on ryegrass for 14-d application

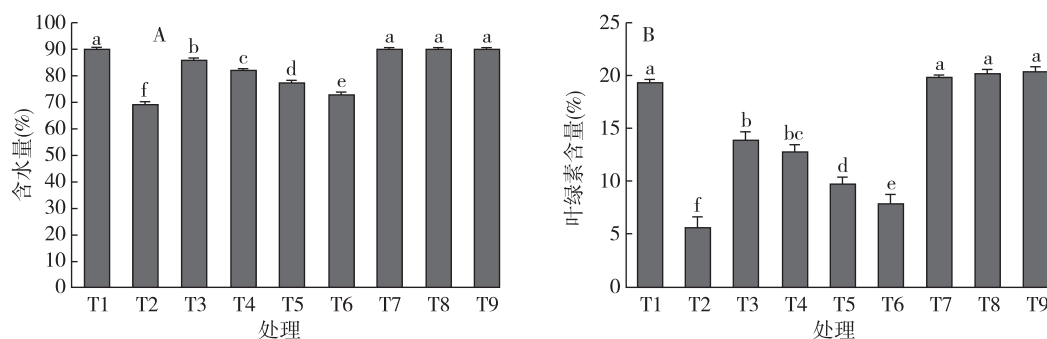


质量提高 38.6%。

## 2.4 磷酸脲和硫酸锰、草甘膦混合喷施对高羊茅叶片含水量和叶绿素含量的影响

由图 4 可以看出,在处理 7 d 后,草甘膦单剂处理的高羊茅叶片含水量下降至 69%,而硫酸锰与草甘膦混后处理的高羊茅叶片含水量为 85%,不同浓

度的磷酸脲与硫酸锰、草甘膦混合处理的高羊茅叶片含水量分别为 82%、77%、73%。磷酸脲单剂处理的高羊茅叶片含水量与清水对照无显著差异。不同浓度的磷酸脲与硫酸锰、草甘膦混合处理中,833 mg/L 磷酸脲处理使高羊茅叶片失水最严重,与草甘膦和硫酸锰混合的处理相比,含水量下降了 14%。



A: 含水量; B: 叶绿素含量。

T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7、T8、T9 见图 1 注。不同小写字母表示差异达 0.05 显著水平。

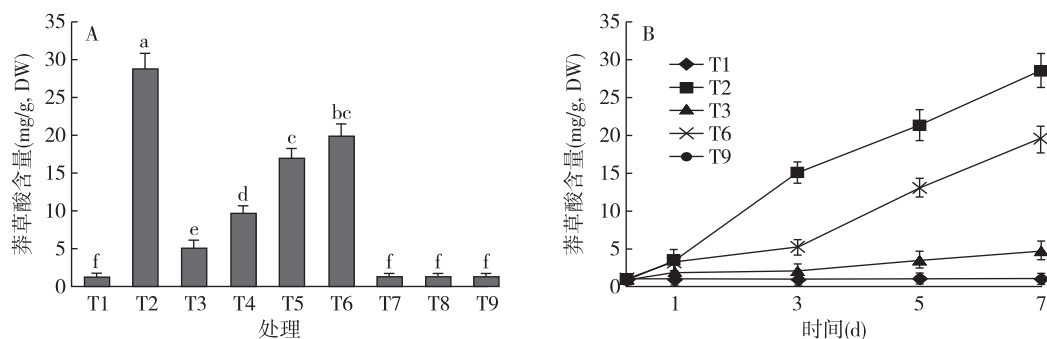
图 4 磷酸脲和硫酸锰、草甘膦混合喷施 7 d 后对高羊茅叶片含水量和叶绿素含量的影响

Fig.4 The effect of glyphosate,  $\text{MnSO}_4$  and UP on leaf water content and chlorophyll content of ryegrass at 7-d application

处理 7 d 后,草甘膦单剂处理的高羊茅叶片叶绿素含量下降最严重,硫酸锰与草甘膦混合处理的高羊茅叶片叶绿素含量下降较少。不同浓度的磷酸脲和硫酸锰、草甘膦混合处理与草甘膦、硫酸锰混合处理相比叶绿素含量分别有不同程度的下降。磷酸脲单剂处理组与清水对照相比叶绿素含量略微升高但无显著差异。在磷酸脲与硫酸锰、草甘膦混合处理中,833 mg/L 磷酸脲处理使高羊茅叶片的叶绿素含量下降最多,与草甘膦和硫酸锰混合处理相比下降了 43.4%。

## 2.5 磷酸脲和硫酸锰、草甘膦混合喷施对高羊茅叶片莽草酸含量的影响

由图 5A 可以看出,在处理第 7 d,草甘膦单剂处理的高羊茅叶片莽草酸含量显著升高,而硫酸锰与草甘膦混合处理的高羊茅叶片莽草酸含量升高不多,不同浓度的磷酸脲与硫酸锰、草甘膦混合处理的高羊茅叶片莽草酸含量有不同程度的上升。磷酸脲单剂处理的高羊茅叶片莽草酸含量与清水对照无显著差异。在磷酸脲与硫酸锰、草甘膦混合喷施处理中,833 mg/L 磷酸脲处理使高羊茅叶片莽草酸含量



A: 磷酸脲和硫酸锰、草甘膦混合喷施 7 d 后,对高羊茅叶片莽草酸含量的影响; B: 磷酸脲和硫酸锰、草甘膦混合喷施 0 d、1 d、3 d、5 d、7 d 后,对高羊茅叶片莽草酸含量的影响。T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7、T8、T9 见图 1 注。不同小写字母表示差异达 0.05 显著水平。

图 5 磷酸脲和硫酸锰、草甘膦混合喷施对高羊茅叶片莽草酸含量的影响

Fig.5 The effect of glyphosate,  $\text{MnSO}_4$  and UP on the accumulation of shikimic acid in ryegrass

上升最多,与草甘膦、硫酸锰混合处理相比升高了 3 倍多,但没有达到草甘膦单剂处理的水平。

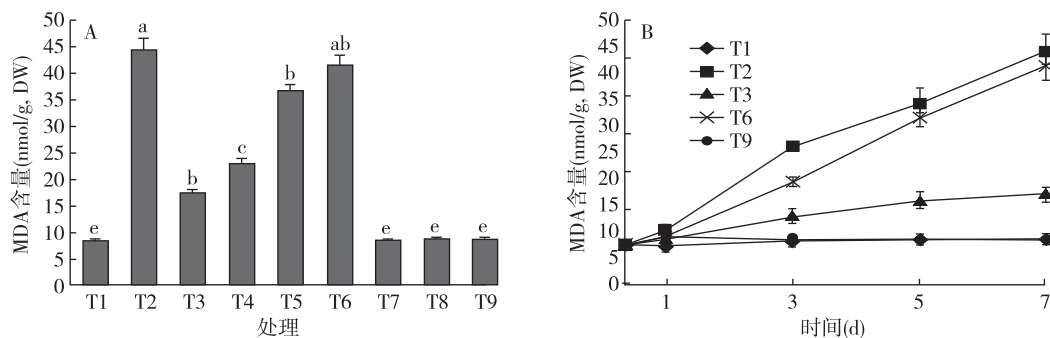
由图 5B 可以看出,与清水对照相比,在处理后的第 3 d 草甘膦单剂处理的高羊茅叶片莽草酸含量显著升高,处理后第 5 d,833 mg/L 磷酸脲和硫酸锰、草甘膦混用处理下的高羊茅叶片莽草酸含量开始显著升高。草甘膦单剂处理的高羊茅叶片莽草酸含量增长幅度与 833 mg/L 磷酸脲和草甘膦、硫酸锰混合处理在第 5 d 和第 7 d 基本一致。

## 2.6 磷酸脲和硫酸锰、草甘膦混合喷施对高羊茅 MDA 含量的影响

由图 6A 可以看出,与清水对照相比,在处理 7 d 后,草甘膦单剂处理的 MDA 含量显著升高,而硫酸锰与草甘膦混合喷施处理的 MDA 含量升高不

多,不同浓度的磷酸脲与硫酸锰、草甘膦混合喷施处理的高羊茅叶片 MDA 含量有不同程度的上升。磷酸脲单剂处理下的高羊茅叶片 MDA 含量与清水对照无显著差异。在磷酸脲与硫酸锰、草甘膦混合处理中,833 mg/L 磷酸脲处理使高羊茅叶片莽草酸含量上升最多,与草甘膦、硫酸锰混用处理相比升高了约 1.4 倍,但与草甘膦单剂处理相比无显著差异。

由图 6B 可以看出,与清水对照相比,在处理后的第 3 d 草甘膦单剂处理的高羊茅叶片 MDA 含量开始显著升高,833 mg/L 磷酸脲和硫酸锰、草甘膦混合处理下的高羊茅叶片 MDA 含量也开始显著升高。值得注意的是,833 mg/L 磷酸脲单剂处理的 MDA 含量在第 1 d 有所上升但到第 3 d 恢复到了对照水平。



A: 磷酸脲和硫酸锰、草甘膦混合喷施 7 d 后对高羊茅叶片 MDA 含量的影响; B: 磷酸脲和硫酸锰、草甘膦混合喷施 0 d、1 d、3 d、5 d、7 d 后对高羊茅叶片 MDA 含量的影响。

T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7、T8、T9 见图 1 注。不同小写字母表示差异达 0.05 显著水平。

图 6 磷酸脲和硫酸锰、草甘膦混合喷施对高羊茅 MDA 含量的影响

Fig.6 The effect of glyphosate,  $\text{MnSO}_4$  and UP on the MDA content of ryegrass at 7-d application

## 2.7 各处理喷施溶液 pH 值

从表 2 可以看出,硫酸锰和草甘膦有微弱的酸

表 2 磷酸脲与硫酸锰、草甘膦混合液 pH 值

Table 2 The pH values of each mixture

处理	pH 值
T1	7.0
T2	6.9
T3	6.8
T4	6.0
T5	3.1
T6	2.7
T7	5.8
T8	2.7
T9	2.4

T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7、T8、T9 见图 1 注。

性,随着磷酸脲用量的增加,溶液的 pH 值迅速降低,500 mg/L 和 833 mg/L 磷酸脲溶液无论是单剂还是混用,pH 值都在 3.1 以下。

## 3 讨论

本研究结果表明,与草甘膦、硫酸锰二者混合喷施处理相比,磷酸脲和草甘膦、硫酸锰混合喷施处理的高羊茅株高受到明显抑制,更早地表现出叶片发黄、枯萎等现象,其含水量和叶绿素含量明显下降,叶片中莽草酸和丙二醛含量显著升高。该结果与草甘膦单剂处理组相似,表明磷酸脲可显著缓解  $\text{Mn}^{2+}$  对草甘膦的拮抗效应,但是由于磷酸脲酸性较强,在使用时要特别注意磷酸脲的喷施时期和用量。

硫酸锰拮抗草甘膦主要是在作物叶面或细

胞质中  $\text{Mn}^{2+}$  可以与草甘膦形成复合物(草甘膦- $\text{Mn}^{2+}$ ),这种复合物不容易被植物吸收,并且对于 *EPSPS* 酶活性的抑制作用也大为降低<sup>[18]</sup>。磷酸脲可以缓解  $\text{Mn}^{2+}$  对草甘膦的拮抗效应,可能原因是:①磷酸脲溶于水显酸性,其 pH 值对本试验的影响不容忽视。Bernards 等发现,降低溶液 pH 值可以明显减少草甘膦- $\text{Mn}^{2+}$  的形成<sup>[3-4]</sup>。Barrett 等计算出,当土壤 pH 为 7 时有 10% 的草甘膦与锰离子螯合,当 pH 为 5 时只有 1% 的草甘膦与锰离子螯合<sup>[19]</sup>。同时,锰离子、钙离子与草甘膦螯合的方式很相似<sup>[4]</sup>。Shea 等<sup>[6]</sup>认为草甘膦是一种氨基酸,酸度系数有 4 个(2.0、2.6、5.6、10.6),降低 pH 值会影响草甘膦离子的稳定性。有研究发现,降低 pH 值可以提高草甘膦对小麦的防效,也可以缓解  $\text{Ca}^{2+}$  对草甘膦的拮抗作用<sup>[5]</sup>。Buhler 等<sup>[20]</sup>在草甘膦的喷施液中加入盐酸和硫酸都增强了草甘膦的除草效果。Sprankle 等<sup>[21]</sup>在研究土壤 pH 对草甘膦的影响时发现,降低 pH 值可以增加草甘膦对小麦的鲜质量防效。我们在后续试验中用盐酸调节 pH 值,明显增强了草甘膦的除草效果,pH 值为 2 时硫酸锰和草甘膦混合喷施甚至取得了与草甘膦单剂处理相同的除草效果。在 833 mg/L 磷酸脲单剂处理第 1 d,MDA 的含量有所上升,所以降低溶液 pH 值可能导致了细胞膜的损伤。综上所述,我们推测降低 pH 值可以减少草甘膦- $\text{Mn}^{2+}$  的形成,同时酸化细胞壁或者损伤细胞膜增加作物对草甘膦的吸收。②磷酸脲水解产生磷酸根离子对草甘膦- $\text{Mn}^{2+}$  的影响。Sprankle 等<sup>[21]</sup>发现土壤中的金属离子和一些有机质可以吸附草甘膦,使其失去活性,加入  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  可以与草甘膦竞争吸附位点,从而增加草甘膦的活性。Nalewaja 等<sup>[22]</sup>发现  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  等可以和草甘膦竞争与  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等金属离子结合, $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  可以使金属离子形成沉淀。作物叶面和体内的磷酸及磷酸根离子可能会减少草甘膦- $\text{Mn}^{2+}$  的形成。但是研究结果表明,极低浓度( $<50 \mu\text{mol/L}$ )的磷酸对草甘膦的吸收有拮抗作用,而高于一定浓度后草甘膦的吸收就不会被磷酸抑制<sup>[23]</sup>,所以磷酸根离子可能起到了减少草甘膦- $\text{Mn}^{2+}$  复合物形成的作用。③尿素对草甘膦除草效果的影响。Suwunnamek<sup>[24]</sup>在草甘膦中加入尿素增强了草甘膦的除草效果,这可能是因为尿素提高了作物的敏感性。许景伟<sup>[25]</sup>用穴施尿素的方法提高了草甘膦对

白茅的防效,其原因可能是尿素增加了杂草对草甘膦的吸收速度和吸收量。有研究结果表明,叶喷尿素可以促进植物生长。尿素对表皮细胞的角质层有软化作用,可以加速营养物质的渗入。叶面喷施 0.5% 和 1.0% 的尿素改善了棉花对氮素的吸收,对多种酶和物质的运输都有影响<sup>[26]</sup>。我们在后续的试验中发现尿素对草甘膦的除草效果有一定的促进作用,由此推断尿素增强了未螯合草甘膦的除草效果。

草甘膦的作用机理是抑制 *EPSPS* 酶的活性并破坏叶绿体功能<sup>[27]</sup>。莽草酸的积累是草甘膦药害的特殊表现,可以很大程度上反映草甘膦的药效<sup>[28]</sup>。在试验中我们发现磷酸脲提高了高羊茅的莽草酸含量,但是没有达到草甘膦单剂处理下的含量,所以我们推测磷酸脲可能减少了草甘膦- $\text{Mn}^{2+}$  复合物的形成,同时增强了未螯合的草甘膦的作用。磷酸脲增强草甘膦除草效果的原因可能是多方面的,本研究仅从生理水平证明磷酸脲具有缓解  $\text{Mn}^{2+}$  对草甘膦拮抗效应的作用,后续还应从分子水平入手,对其作用机制进行深入探究。

## 参考文献:

- [1] 苏少泉. 草甘膦述评[J]. 农药, 2005, 44(4): 145-149.
- [2] 苏少泉. 抗草甘膦作物的发展与草甘膦使用中若干问题[J]. 农药研究与应用, 2007, 11(4): 1-3.
- [3] BERNARDS M L, THELEN K D, PENNER D. Glyphosate efficacy is antagonized by manganese [J]. Weed Technology, 2005, 19(1): 27-34.
- [4] BERNARDS M L, THELEN K D, PENNER D, et al. Glyphosate interaction with manganese in tank mixtures and its effect on glyphosate absorption and translocation [J]. Weed Science, 2005, 53(6): 787-794.
- [5] BAILEY W A, POSTON D H, WILSON H P, et al. Glyphosate interactions with manganese [J]. Weed Technology, 2002, 16: 729-799.
- [6] SHEA P J, TUPY D R. Reversal of cation-induced reduction in glyphosate activity with EDTA [J]. Weed Science, 1984, 32: 802-806.
- [7] 张茹, 李桂俊, 李小艳, 等. 赤霉素缓解  $\text{Mn}^{2+}$  对草甘膦拮抗效应的研究[J]. 农药学报, 2014, 16(3): 281-286.
- [8] 潘华藻. 磷酸脲的用途[J]. 化肥工业, 1991, 18(6): 50-51.
- [9] 刘键, 杜建卫, 张卫星. 磷酸脲对膜下滴灌棉花品质和产量的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2006(4): 37-40.
- [10] 宋小玲, 马波, 皇甫超河, 等. 除草剂生物测定方法[J]. 杂草科学, 2004(3): 1-5.
- [11] 吕斑, 王学江. 除草剂防效计算方法的讨论[J]. 植保技术

- 与推广, 1998, 18(1): 31-32.
- [12] 邹琦. 植物生理学实验指导[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 115-117.
- [13] 张宪政. 植物叶绿素含量测定——丙酮乙醇混合液法[J]. 辽宁农业科学, 1986(3): 26-28.
- [14] 邓渊钰. 草甘膦药害的检测及其应用[J]. 杂草科学, 2000(2): 37-38.
- [15] 娄远来, 邓渊钰, 沈晋良, 等. 甲磺隆和草甘膦对空心莲子草乙酰乳酸合酶活性和莽草酸含量的影响[J]. 植物保护学报, 2005, 32(2): 185-188.
- [16] 赵世杰, 许长成. 植物组织中丙二醛测定方法的改进[J]. 植物生理学通讯, 1994, 30(3): 207-210.
- [17] 李合生. 植物生理生化实验原理和技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 164-165, 260-261.
- [18] THELEN K D, JACKSON E P, PENNER D. The basis for the hard-water antagonism of glyphosate activity [J]. Weed Science, 1995, 43: 541-548.
- [19] BARRETT K A, MCBRIDE M B. Oxidative degradation of glyphosate and aminomethylphosphonate by manganese oxide [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(23): 9223-9228.
- [20] BUHLER D D, BURNSIDE O C. Effect of water quality, carrier volume, and acid on glyphosate phytotoxicity [J]. Weed Science, 1983, 31: 163-169.
- [21] SPRANKLE P, MEGGITT W F, PENNER D. Rapid inactivation of glyphosate in the soil [J]. Weed Science, 1975, 23: 224-228.
- [22] NALEWAJA J D, DEVILLIERS B, MATYSIAK R. Surfactant and salt affect glyphosate retention and absorption [J]. Weed Research, 1996, 36(3): 241-247.
- [23] SHANER D L. Role of translocation as a mechanism of resistance to glyphosate [J]. Weed Science, 2009, 57(1): 118-123.
- [24] SUWUNNAMEK U, PARKER C. Control of *Cyperus rotundus* with glyphosate: the influence of ammonium sulphate and other additives [J]. Weed Research, 1975, 15(1): 13-19.
- [25] 许景伟. 草甘膦混用灭茅试验研究[J]. 河南林业科技, 2005(3): 13-15.
- [26] 李永旗, 夏绍南, 李鹏程, 等. 花铃期叶施不同浓度尿素对棉株氮素吸收分配及生理生化特性的影响[J]. 核农学报, 2016, 30(3): 580-587.
- [27] 陈虎保, 陈国海. 草甘膦的作用机理及部位[J]. 林业科技通讯, 1997(1): 23-25.
- [28] STEINRUCKEN H C, AMRHEIN N. The herbicide glyphosate is a potent inhibitor of 5-enolpyruvylshikimic acid-3-phosphate synthase [J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 1980, 94(4): 1207-1212.

(责任编辑: 王 妮)