

· 专论与综述 ·

# 手性除草剂研究进展

周青燕<sup>1</sup>, 章程<sup>2</sup>, 柴如山<sup>1</sup>, 章永松<sup>\*1</sup>, 刘维屏<sup>\*1,2</sup>

(1. 浙江大学 环境与资源学院, 教育部环境修复与生态健康重点实验室/浙江省亚热带土壤与植物营养重点实验室, 杭州 310029; 2. 浙江工业大学 绿色手性研究中心, 杭州 310032)

**摘要:**以几大类已经商品化或具有较好市场前景的手性除草剂为对象,综述了各除草剂的除草活性、对非靶标生物的毒性及其在环境迁移中的对映异构体选择性现象及机理的研究成果。由于对映异构体间的生物学性质迥异,因此,手性除草剂对映异构体的活性、作用机理、代谢转化及其在生物体内的转移等都具有手性选择性差异。同时,手性除草剂对植物的选择性作用还会因作用对象及环境因素的改变而改变,其在环境中的选择性降解情况也十分复杂,不仅与该除草剂自身的理化性质有关,还与其所处的环境因素有关,诸如土壤类型、植物种类、微生物群落结构、温度、pH值等都会改变手性除草剂对映异构体的环境归趋。

**关键词:**除草剂;手性;对映异构体;选择性;降解

**DOI:**10.3969/j.issn.1008-7303.2010.02.01

中图分类号:S482.4;O641.6 文献标志码:A 文章编号:1008-7303(2010)02-0109-10

## Progress of research on chiral herbicides

ZHOU Qing-yan<sup>1</sup>, ZHANG Cheng<sup>2</sup>, CHAI Ru-shan<sup>1</sup>,  
ZHANG Yong-song<sup>\*1</sup>, LIU Wei-ping<sup>\*1,2</sup>

(1. Ministry of Education Key Laboratory of Environmental Remediation and Ecosystem Health/Zhejiang Provincial Key Laboratory of Subtropical Soil and Plant Nutrition, College of Natural Resource and Environment Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China;

2. Research Center of Green Chirality, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

**Abstract:** The progress of the preparation technology of sole enantiomer, the enantioselective effects on plants and biotransformation effects of chiral herbicides were summarized. As their different biological properties, the bioactivity and mechanism, metabolic conversion and migration issues of chiral herbicides are enantioselective. The enantioselective phytotoxic effects on plants are complicated. The preferential inhibition shifts when the target objects or some other environmental elements are changed. Moreover, enantio-preferential degradation of herbicides in the environment is related not only to the physical and chemical properties of the herbicide, but also to the various environmental factors, such as soil types, the microbial community structure, pH and temperature which can change the fate of contaminant enantiomer.

收稿日期:2009-11-30;修回日期:2010-04-19.

**作者简介:**周青燕(1982-),女,浙江青田人,博士研究生,电话:0571-86971147, **E-mail:** qyzhou@zju.edu.cn; \*通讯作者(Author for correspondence):章永松(1956-),男,浙江兰溪人,博士,教授,博士生导师,主要从事农业化学、有机废弃物资源化利用等方面的研究,电话:0571-86971147, **E-mail:** yszhang@zju.edu.cn;刘维屏(1958-),男,江苏常州人,博士,教授,博士生导师,主要从事手性化学、有机污染物的环境污染化学与毒理学等方面的研究,电话:0571-8320666, **E-mail:** wliu@zjut.edu.cn

**基金项目:**国家重点基础研究发展规划(“973”计划)项目(2009CB421603);国家自然科学基金项目(30771255)。

**Key words:** herbicide; chiral; enantiomer; selectivity; degradation

我国目前正在使用的农药中具有手性结构的农药(手性农药)约占40%<sup>[1]</sup>。虽然手性化合物的对映异构体具有相同的理化性质,但其异构体间却可能具有不同的生物活性和降解速率;而生物体对化合物的吸收、生物转化和新陈代谢等也可能存在立体选择性<sup>[2-3]</sup>。因此,选择性地生产更具活性与选择性的单一光学活性异构体将具有更强的竞争力<sup>[4]</sup>。

目前,除草剂的使用量已居各大农用化合物之首,其在农药中所占的比例已达47%左右,1996年在美国销售额最大的10个农药品种中,即有9个是除草剂。据2004年美国环保局(USEPA)公布的数据,除草剂、杀虫剂和杀菌剂的市场比例大致维持在5:3:2<sup>[5]</sup>。但是,相对于杀虫剂等其他手性农药,对除草剂手性问题的研究却相对较少。研究表明,具有手性结构的除草剂(手性除草剂)在药效、环境安全性等方面存在不可忽视的对映异构体差异性。实现除草剂手性研究和单一光学活性异构体生产上的较大突破,是减少生态环境污染和推行绿色农业的必然要求。为此,有必要在手性层面上深入研究除草剂的活性、作用机理、迁移转化和代谢等问题<sup>[6-7]</sup>。笔者针对几大类已经商品化或具有较好市场前景的手性除草剂,对其单一光学活性异构体的手性制备技术、除草活性、对非靶标生物的毒性和环境归趋的对映异构体选择性差异等进行了综述。

## 1 手性除草剂的种类

随着农药品种的发展、化合物结构日趋复杂以及天然产物及其衍生物的增多,手性化合物数量显著增加<sup>[8]</sup>。20世纪80年代所使用的农药中仅有19%具有手性结构,到90年代迅速增至25%<sup>[9]</sup>,之后手性农药的市场年增长率保持在10%~15%之间<sup>[10]</sup>。在已经商品化的手性农药中,以单一纯光学活性异构体或以含高纯度光学活性异构体为主的除草剂占总销售量的50%左右<sup>[10]</sup>。目前市场上主要的19大类300多个品种的除草剂中,有14类含有手性结构,涉及苯氧羧酸、芳氧苯氧丙酸、环己烯酮、咪唑啉酮和酰胺等一系列化合物,其中主要有16个品种以单一光学活性异构体或含高纯度单一光学活性异构体为主进行生产和销售,并已大面积使用(见表1)。这些具有更高活性与选择性的单一光学活性异构体产品的使用能以较低的剂量达到

较高的药效,减少了药物向生态系统的投入量,对保障环境和粮食安全具有重要意义。

## 2 手性除草剂的分离与合成

目前,美国、日本及欧洲一些国家均要求在农药新品种登记或再登记中,凡涉及手性化合物时必须提供其对映异构体的生物试验报告及对映体分离技术资料,一些欧洲国家则已经禁用外消旋体,因此,外消旋体的使用将日益受到更加严格的限制<sup>[11-12]</sup>。

近年来,手性农药单一光学活性异构体的制备技术取得了突飞猛进的发展。目前其制备途径主要分为外消旋体拆分和定向合成两种。其中外消旋体拆分又分为生物酶法、成盐结晶法、制备非手性衍生物分离法、优势结晶法和机械分离法等;定向合成法也可分为酶定向催化法、手性试剂定向催化法、差向异构法和手性原料引导定向合成法等。这些技术在手性农药单一光学活性异构体的研究及生产中已得到广泛应用,并获得了巨大成功<sup>[13]</sup>。但是实现手性农药的工业化生产不仅要求技术路线合理可行,拆分收率高,产品光学纯度好,还要求经济成本相对低廉,即原料和拆分剂廉价易得,拆分工艺简单,无效异构体能被充分利用等<sup>[4]</sup>,否则将难以实现工业化、规模化生产。传统的化学拆分工艺流程长,产生的“三废”量大,原料利用率低,且需消耗大量手性拆分试剂,导致成本过高,已逐步被淘汰。而手性柱分离法用于制备少量试验样品是一种快速有效的方法,但进行规模化生产目前尚有困难。如表1中所列的除草剂,几乎都能够用手性柱分离方法获得高纯度的单一光学活性异构体,虽然制备的量很少,但可为开展基础研究提供可能。相比之下,定向合成法在手性制备工业化中的作用更为突出,也是比较经济可行的方法。例如,以手性化合物L-乳酸为起始原料,采用目标导向合成,通过酯化、磺酰化、醚化得到手性除草剂喹禾糖酯(quizalofop-P-tefuryl,商品名糖草酯),总收率为67.2%,化学纯度为94.0%,光学纯度为89.4%<sup>[14]</sup>。该合成路线成本低,易于实现工业化。

高原子经济性的手性技术如不对称催化、生物酶催化与手性转化技术在手性农药单一光学活性异构体生产中的应用将越来越广泛,工业化水平将不断提高<sup>[15]</sup>。以生物酶催化技术<sup>[16]</sup>为例,与经典

表 1 手性除草剂的种类  
Table 1 Kinds of chiral herbicides

化合物类型 Type of compounds	主要品种 Principal species	商品化的手性除草剂 Commercialized chiral herbicides
苯氧羧酸类 Phenoxyalkanoic acids	2 甲 4 氯丙酸 (mecoprop)、2,4 滴丙酸 (dichloroprop)	精 2 甲 4 氯丙酸 (mecoprop-P)、精 2,4 滴丙酸 (dichloroprop-P)
芳氧苯氧丙酸类 Aryloxyphenoxypropionates	吡氟禾草灵 (fluazifop)、禾草灵 (diclofop)、氟吡禾灵 (haloxyfop)、喹禾灵 (quizalofop)、■ 唑禾草灵 (fenoxaprop)、氰氟草酯 (cyhalofop-butyl)、炔草酯 (clodinafop-propargyl)、啞草酯 (propaquizafop)、喹禾糖酯 (quizalofop-P-tefuryl)	精禾草灵 (diclofop-P)、精吡氟禾草灵 (fluazifop-P)、精氟吡甲禾灵 (haloxyfop-P-methyl)、精 ■ 唑禾草灵 (fenoxaprop-P-ethyl)、精喹禾灵 (quizalofop-P-ethyl)、左旋氰氟草酯 ( <i>R</i> -cyhalofop-butyl)、炔草酯 (clodinafop-propargyl)、啞禾糖酯 (quizalofop-P-tefuryl)
咪唑啉酮类 Imidazolones	咪唑乙烟酸 (imazethapyr)、灭草烟 (imazapyr)、甲氧咪草烟 (imazamox)、咪唑啉酸 (imazaquin)、咪草酯 (imazamethabenz)、甲基咪草烟 (imazapic)	
酰胺类 Acetanilides	异丙甲草胺 (metolachlor)、萘丙胺 (naproanilide)、萘氧丙草胺 (napropamide)、溴丁酰草胺 (bromobutide)、二甲吩草胺 (dimethenamid)、稗草胺 (clomeprop)、麦草伏 (flamprop)、卡草胺 (carbetamide)	高效异丙甲草胺 ( <i>S</i> -metolachlor)、精二甲吩草胺 (dimethenamid-P)、卡草胺 ( <i>R</i> -carbetamide)
脲类 Ureas	环莠隆 (cycluron)、杀草隆 (daimuron)、炔草酯 (clodinafop-propargyl)	杀草隆 (daimuron)、炔草酯 ( <i>R</i> -clodinafop-propargyl)
环己烯酮类 Cyclonenes	稀禾啉 (sethoxydim)、烯草酮 (clethodim)、噻草酮 (cycloxydim)、吡喃草酮 (tepraloxym)、cloproxydim	
嘧啶氧苯丙酸类 Pyrimoxyphenylpropionates	环酯草醚 (pyriftalid)	
三嗪类 Triazines	三嗪氟草胺 (triaziflam)	
二苯醚类 Diphenyl ethers	氯氟草醚 (ethoxyfen-ethyl)	氯氟草醚 ( <i>R</i> -ethoxyfen-ethyl)
三唑啉酮类 Triazolinones	啞酮草酯 (carfentrazone-ethyl)	
有机膦类 Organophosphorus	双丙氨酰膦 (bilanafos)、草胺膦 (glufosinate)	
其他 Others	环庚草醚 (cinmethylin)、氟咯草酮 (flurochloridone)、呋草酮 (flurtamone)、茚草酮 (indanofan)、灭草环 (tridiphane)	

的有机合成方法相比:首先,酶催化的反应条件温和,无需强酸或强碱、极端温度和压力;其次,酶催化反应的立体选择性好,可避免因反应条件苛刻而导致消旋化、异构化及重排等副反应,也免除了传统有机合成中为了阻断不必要的副反应而通常需要采取的基团保护和去保护等措施;第三,酶是一种高效催化剂,能大幅度加快反应速率,最高可达非酶催化反应速率的 1 012 倍;第四,生物酶催化几

乎能应用于所有化学反应,目前已涉及羟基化、环氧化、脱氢、氢化以及水解、水合、酯化、酯转移、脱水、脱羧、酰化、胺化、异构化和芳构化等各类化学反应;同时酶催化反应一般不会产生毒副产物,对环境的污染程度比传统化学合成方法要小得多,因而被称为绿色合成化学。目前,工业用酶大部分来自微生物,少数来自植物和动物,也可通过基因工程和蛋白质工程等现代生物技术大规模生产,具有

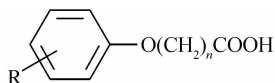
广阔的应用前景和商业价值<sup>[16]</sup>。以最早推广的单一光学活性除草剂苯氧丙酸类除草剂的合成为例,其以 2-溴丙酸和 2-氯丙酸及其衍生物为原料,通过脂肪酶的立体选择性酯交换得到单一 *R*-对映异构体(以下简称 *R*-体),并通过催化剂甲醇钠使不需要的 *S*-对映异构体(以下简称 *S*-体)外消旋化,可被重新利用<sup>[11,17]</sup>,其酶法合成已形成工业化规模。

### 3 手性除草剂除草活性的对映体选择性差异

自然界中的生命存在于由酶和受体系统等生物大分子组成的手性环境中,酶和受体系统总是显示出对映体选择性或立体选择性<sup>[18]</sup>。当手性除草剂与植物相互作用时,由于植物体对手性除草剂各异构体识别能力的差异,以及酶与不同异构体间的匹配关系等原因,导致植物在吸收、与靶标酶的结合以及代谢等过程中均会显示出对映体的选择性,因而,手性除草剂的对映异构体间往往表现出不同的生物活性,这就是有些异构体表现出高的除草活性或药害作用,而其对映体则表现为低活性或不产生药害的根本原因。

#### 3.1 苯氧羧酸类 (Phenoxyalkanoic acids) 除草剂

苯氧羧酸类 (Scheme 1) 除草剂是 20 世纪 40–50 年代开发的苗后除草剂,通过抑制乙酰辅酶 A 羧化酶 (ACCCase) 的合成,致使脂肪酸的合成停止,细胞的生长、分裂不能正常进行,从而抑制杂草生长。该类除草剂中手性品种较多,相关研究也较为深入,商品化的单一光学活性异构体品种较多。早在 1953 年就有资料报道,该类除草剂的除草活性几乎全部集中在 *R*-体上,*S*-体几乎没有除草活性<sup>[19]</sup>。一些欧洲发达国家对这类除草剂的使用有着严格的规定,如瑞士、丹麦等国规定 2,4-滴丙酸 (dichlorprop, DCP) 和 2-甲-4-氯丙酸 (mecoprop, MCP) 这两种除草剂必须使用其单一光学活性异构体<sup>[2-3]</sup>。



Scheme 1

R = phenoxy, aryloxy or aromatic heterocycloxy; n = 1, 2 or 3.

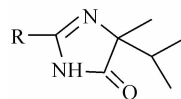
氟吡禾灵 (haloxyfop) 的 *R*-(+)-体比 *S*-(-)-体对一年生禾本科杂草的除草活性要高 1 000 倍;同样,喹禾灵 (quizalofop) 的 *R*-(+)-体可阻碍离体玉

米茎基悬浮液的脂肪酸合成,而 *S*-(-)-体则无抑制活性,通过测定<sup>14</sup>C-乙酸的含量表明,*R*-(+)-体作用后,玉米幼苗茎基悬浮液中软脂酸和亚油酸的含量骤减<sup>[20]</sup>。

禾草灵 (diclofop) 的 *R*-(+)-体活性较高,而 *S*-(-)体则活性很低,因此对禾草灵敏感的植物可能对其 *S*-(-)-体具有很好的耐受性<sup>[21]</sup>。但在禾草灵的水生毒性研究中发现,其除草活性低的 *S*-(-)-体对 3 种单细胞藻类——蛋白核小球藻 *Chlorella pyrenoidosa*、普通小球藻 *Chlorella vulgaris* 和斜生栅藻 *Scenedes obliquus* 的毒性却与 *R*-(+)-体相当,甚至更高<sup>[22]</sup>,说明手性除草剂对映异构体的活性差异还会因作用对象种类的不同而改变。

#### 3.2 咪唑啉酮类 (Imidazolinones) 除草剂

咪唑啉酮类 (Scheme 2) 除草剂是 20 世纪 80 年代由美国氰胺公司(现被巴斯夫公司收购)开发成功的一类高效、广谱、对动物无毒害作用的除草剂,其通过植物的叶与根而被迅速吸收,在木质部与韧皮部传导,积累于分生组织中,通过抑制靶标酶乙酰乳酸合成酶 (ALS) 的活性,破坏支链氨基酸的正常合成,从而导致植物死亡<sup>[23]</sup>。目前共有 6 个品种,分别是咪唑乙烟酸 (imazethapyr)、灭草烟 (imazapyr)、甲氧咪草烟 (imazamox)、咪唑啉酸 (imazaquin)、咪草酯 (imazamethabenz) 和甲基咪草烟 (imazapic),都具有手性结构,存在一对对映异构体。但有关其手性问题的研究却相对较少,市场销售的仍然都是其外消旋体。目前该类除草剂不仅广泛应用于农田,也被用于森林、铁路和高速公路的杂草防治,是我国高效除草剂领域的重要支柱产品,但也存在着高残留、对后茬作物及环境安全有较大风险的缺点<sup>[24]</sup>。同时,咪唑啉酮类除草剂的一一对映异构体也具有不同的除草活性,*R*-体对乙酰乳酸合成酶离体活性的抑制能力比 *S*-体高 8 ~ 10 倍<sup>[25-26]</sup>。



Scheme 2

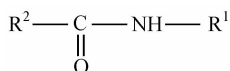
本研究组通过手性拆分的方法,曾成功分离得到所有咪唑啉酮类除草剂的单一光学活性异构体,并观察到咪唑乙烟酸对映异构体对玉米根的生长和根形形态结构例如根毛的发育有着显著的选择性抑制作用,其 *R*-(-)-体的抑制作用比 *S*-(+)-体

强<sup>[27-28]</sup>。同时 Qian 等<sup>[29]</sup>研究发现,咪唑乙烟酸对映异构体对水稻的生长也具有选择性抑制作用,*R*-(-)-体比 *S*-(+)-体更能显著增加超氧化物歧化酶(SOD)、氧化物酶(POD)以及丙二醛(MDA)的含量,表明 *R*-(-)-体对水稻的胁迫作用比 *S*-(+)-体强。

在酶的水平上(离体),咪唑啉酮类除草剂与 ALS 结合后存在着部分重叠的亲位点,它们通过与通道内部的氨基酸残基连接,阻塞底物进入活性位点而起到抑制酶活性的作用<sup>[30]</sup>。另外有研究表明,只有除草剂的结构因素会影响其对酶的抑制作用,传导、新陈代谢和吸收都不会影响除草剂对酶活性的作用<sup>[31]</sup>。CoMFA 计算结果表明,相对于静电场的影响而言,立体场的影响较大。咪唑啉酮类除草剂咪唑环上的碳原子为手性碳原子,从而可形成一对互为镜像关系的对映异构体,立体结构的差异是左右旋体的本质差异,因此,研究化合物结构与其对酶活性抑制作用的关系显得尤其重要<sup>[32]</sup>。在关于咪唑啉酮类除草剂对靶标酶 ALS 的抑制能力存在对映体差异性机理的探索中,Zhou 等<sup>[33]</sup>运用分子对接的方法,研究了 ALS 和咪唑乙烟酸对映异构体结合的差异,结果发现,*R*-(-)-体比 *S*-(+)-体与 ALS 具有更强的结合能力,从而具有较高的抑制活性,这与生理实验的结果完全一致。从分子立体构型的层面上研究除草剂对映异构体与靶标酶的作用机理,对理解手性除草剂的对映体差异性及其开发具有高靶标活性的单一对映异构体均具有重要意义。

### 3.3 酰胺类(Acetanilides)除草剂

酰胺类(Scheme 3)除草剂中含有两个手性中心(手性碳原子和手性轴),具有两对对映异构体,即: $\alpha S1'S$ 、 $\alpha R1'S$  和  $\alpha S1'R$ 、 $\alpha R1'R$ 。而除草活性主要集中在烷基部分的手性碳为 *S*-构型的异构体即  $\alpha S1'S$  和  $\alpha R1'S$  上。1976 年,异丙甲草胺(metolachlor)以外消旋体的形式投入市场,1 年后即逐步被具有较高除草活性的左旋体(*S*-体)所取代,左旋体的除草活性比其右旋体要高出 10 倍左右<sup>[34-35]</sup>。研究表明,诺华公司开发的 96% 的高效异丙甲草胺(*S*-体)比其 72% 的外消旋体的除草活性高 1.67 倍<sup>[36]</sup>。

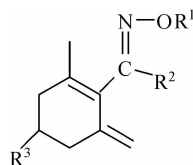


Scheme 3

氯乙酰胺类除草剂是酰胺类除草剂的主要品种之一,其除草作用机理主要是抑制脂类的生物合成。Couderchet 等<sup>[36]</sup>对 *N*-噻吩氯乙酰胺类除草剂二甲吩草胺(dimethenamid)对映异构体间除草活性的差异进行了较为深入的研究。结果表明,在浓度达到 5  $\mu\text{mol/L}$  时,其 *S*-体可严重抑制绿藻的生长及脂肪酸的脱饱和作用,使不饱和脂肪酸的含量骤减,但是该浓度下其 *R*-体对绿藻的生长则几乎不产生影响。同样,分别以二甲吩草胺左右旋体处理绿藻后,发现二者对细胞吸收醋酸盐及对醋酸盐、油酸结合到非油脂片断上的抑制程度都有明显的差异。德国巴斯夫公司进一步开发了具有单一光学活性的除草剂精二甲吩草胺(dimethenamid-P),并于 2000 年商品化,其用量只需外消旋体的 50%。

### 3.4 环己烯酮类(Cyclonenes)除草剂

环己烯酮类(Scheme 4)除草剂的作用特性与苯氧丙酸类相似,能被植物叶片吸收,并在韧皮部传导,作用于乙酰辅酶 A 羧化酶,从而抑制脂肪酸的合成,主要用于阔叶作物农田防除禾本科杂草。Whittington 等<sup>[37]</sup>分离得到了烯草酮(clethodim)的单一光学活性异构体,并进行了药效试验:分别将左、右旋体和外消旋体作用于玉米、大豆、谷莠子 *Setaria viridis* (L.) Beauv.、稗草 *Echinochloa crusgalli* (L.) Besuv. 等 8 种植物,发现左旋体比右旋体和外消旋体的除草活性要高得多,使用量可降低 50%,市场前景可观。

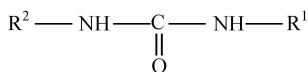


Scheme 4

### 3.5 脲类(Ureas)除草剂

取代脲类除草剂化学结构的核心是脲(Scheme 5),由于其氮取代基变化而形成不同品种。Ryoo 等<sup>[38]</sup>合成了一系列杀草隆(daimuron)的衍生物 1- $\alpha$ -甲基苄基-3-(取代苯基)脲对映异构体,并研究了其对稻田杂草及水稻生长抑制作用的手性差异性,发现 1- $\alpha$ -甲基苄基-3-(取代苯基)脲的对映异构体的除草效果与杂草种类及苯环上的取代基有关,取代基改变,或者作用对象改变,都会引起左、右旋体除草活性的差异。如 *R*-2-异丙基和 *R*-2-叔丁基衍生物能够有效抑制稗草、一年生和多年生的莎草 *Cyperus glomeratus* L.; *R*-2-乙基和 *R*-2-

三氟甲基衍生物对多年生莎草属杂草有较强的除草活性;除杀草隆及其氟取代物的 *S*-体对种属植物有强效作用外,其他 *S*-体均没有除草活性。而且,1- $\alpha$ -甲基苄基-3-(甲基)脲(*R/S*-MBTU)对映异构体对不同作物的选择性抑制作用也不同:*R*-MBTU可有效抑制水稻生长而对小麦无明显毒害作用,*S*-MBTU则正好相反<sup>[39-41]</sup>。根尖游离氨基酸含量减少是 *R*-和 *S*-MBTU 使水稻和小麦发生药害的重要原因:*S*-MBTU 会降低小麦根尖中的谷氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和丙氨酸水平,从而使其根系生长受阻<sup>[42]</sup>;而 *R*-MBTU 使水稻根尖谷氨酸、天冬氨酸、亮氨酸和丙氨酸含量降低,氮代谢和纤维素合成受阻,多种基因转录受到抑制,从而使水稻根系生长受到抑制<sup>[42-43]</sup>。对水稻不产生毒害作用的 *S*-体可有效抑制稻田杂草的生长<sup>[39-41,44]</sup>。手性除草剂对植物的选择性作用会因植物种类不同而不同,这一特性为有目的地开发新的单一光学活性除草剂提供了依据。

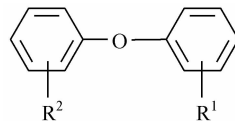


Scheme 5

### 3.6 二苯醚类 (Diphenyl ethers) 除草剂

二苯醚类 (Scheme 6) 除草剂是一种原卟啉原氧化酶 (Protox) 抑制剂,其作用机理是抑制植物的光合作用,使叶绿素合成受阻,从而导致杂草叶片枯萎死亡。目前已有近 20 个品种商品化<sup>[45]</sup>,其中的硝基联苯醚具有手性结构。Camilleri 等<sup>[46]</sup>的研究发现,其 *S*-(-) 体比 *R*-(+) 体具有更高的脂质过氧化活性。而产生脂质过氧化对映异构体活性差异的原因是由于硝基联苯醚与酶的结合方式具有空间立体选择性,*S*-(-) 体与靶标酶的结合更紧密,在硝基联苯醚的活性部位形成一个域,抑制了酶在原卟啉 IX 与原叶绿素羧酯之间的生物合成途径,导致原卟啉 IX 水平的提高。另一种二苯醚类除草剂 5-[2-chloro-4-(trifluoromethyl) phenoxy]-2-nitroacetophenone oxime-*O*-(acetic acid, methyl ester) (DPEI) 的 *S*-(-) 体也比 *R*-(+) 体具有更高的除草活性,用量仅为 *R*-(+) 体的 1/4,其原因也是由于 *S*-(-) 体与原卟啉 IX 氧化酶活性位点的结合能力更强,能够更有效地抑制原卟啉 IX 氧化酶的活性<sup>[47]</sup>。

近期开发的二苯醚类化合物只有氯氟草醚



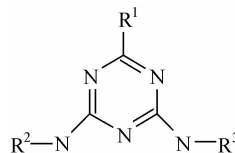
Scheme 6

(ethoxyfen-ethyl), 是由匈牙利布达佩斯化学公司 (Budapest Chemical Works) 开发成功的具有单一光学活性异构体的高效旱田苗后除草剂。

### 3.7 三嗪类 (Triazines) 除草剂

对于一些多位点抑制型除草剂,其对映异构体对不同位点的抑制强度也有所差异,两个对映异构体可能均能表现出很高的活性,但作用机理却完全不同。

三嗪类除草剂 (Scheme 7) 的 *R*-体能在黑暗条件下抑制根系生长,诱导细胞分裂素类似物的生成,其 *S*-体则能够抑制光系统 II 的电子传递过程<sup>[48-51]</sup>。三嗪氟草胺 (triaziflam) 和与其结构相似的 diaminotriazines 能够选择性地抑制光合作用、微管形成及纤维素合成。两种化合物的 *S*-体均优先抑制光系统 II 的电子传递 (PET),然而在黑暗条件下 *R*-体对 Cleaver 悬浮细胞和水芹幼苗生长的抑制活性比 *S*-体强 100 倍;它们又都是细胞有丝分裂和纤维素合成抑制剂,三嗪氟草胺的 *R*-体能够更有效地阻碍细胞分裂和微管形成,从而抑制植物生长<sup>[52]</sup>。



Scheme 7

手性除草剂与植物作用的关系十分复杂。理论上讲,植物体中参与代谢的酶是手性的,因此,当酶与具有手性特征的底物发生作用时,其活性应表现出对映异构体选择性差异,但是这种差异却因植物种类和环境因素的改变而改变<sup>[53-54]</sup>。更多机理方面的深入研究还有待更系统地开展。

## 4 除草剂环境归趋的手性差异

手性除草剂通过点源污染和面源污染进入环境,广泛分布于水体、沉积物、土壤和生物体中,在环境中易被生物选择性降解<sup>[2]</sup>。例如,通过对瑞士河流和湖泊的采样调查分析发现,残留于水体中的苯氧丙酸类除草剂对映异构体存在数量上的差异,

其中左旋的 2-甲-4-氯丙酸 (MCP) 和 2,4-滴丙酸 (DCPP) 的量占优势<sup>[55]</sup>;精吡氟禾草灵 (fluazifop-P-butyl) 在土壤中的降解也存在明显的对映体差异,其 *S*-体的降解速率明显快于 *R*-体<sup>[56]</sup>;海洋微生物对 DCPP 的降解也具有对映体选择性,使得其 *R*-体的降解速率明显快于 *S*-体<sup>[57]</sup>。

#### 4.1 环境因素对除草剂对映异构体选择性降解的影响

手性除草剂在环境中的选择性降解具有一定的普遍性,但不是一成不变的,其情况十分复杂,不仅与该除草剂自身的理化性质有关,同时还与其存在的环境因素相关,诸如土壤类型、植物种类、微生物群落结构、温度、pH 值等均会改变手性除草剂对映异构体的环境归趋<sup>[2,58-59]</sup>。

酰胺类除草剂甲霜灵的降解具有较高的对映异构体选择性,但其降解速率主要依赖于环境因素。Marucchini 等<sup>[60]</sup>的研究表明,其 *R*-体在土壤中降解较快,而 *S*-体在植物中降解较快;Buerge 等<sup>[61]</sup>的研究则发现,在不同 pH 值的土壤中,甲霜灵左、右旋对映异构体的降解速率相差极大:在 pH > 5 的土壤中,*R*-体比 *S*-体降解快,而在 pH 为 4 ~ 5 的土壤中,两者降解速率相近,在 pH < 4 的土壤中,则 *S*-体比 *R*-体降解快。

在反硝化条件下,草甘膦的 *R*-体可快速降解,而 *S*-体含量则保持不变,只有当 *R*-体彻底降解后,*S*-体才开始降解;而在有氧条件下,*S*-和 *R*-体的降解速率分别为 1.90 和 1.32 mg/(L · d)<sup>[62]</sup>。

Buser 等<sup>[55]</sup>对瑞士湖泊及北海水域中 MCP 的含量进行了测定,发现其对映异构体的选择性降解因地域的不同而不同。在北海,其对映体比率 (ER, ER = (+)-体/(-)-体或 *R*-体/*S*-体) 值约为 0.9,而在瑞士湖泊中的 ER 值则达到了 2.5。Zipper 等<sup>[63]</sup>在对瑞士地下水的测定中同样检测到了 MCP 对映异构体的降解差异,虽然其 *R*-体浓度明显高于 *S*-体,但不同地区各异构体的降解速率均不同。多数研究表明,土壤中施用 DCPP 和 MCP 后会优先选择性地降解其 *R*-体,但不同的土壤理化性质也会使这种手性选择性产生一定的差异。如 Romero 等<sup>[64]</sup>研究了 DCPP 和 MCP 在 3 种不同土壤中的降解,结果表明,在粉土和沙壤土中,*S*-体降解速率比 *R*-体慢,而在粘壤土中情况则正好相反;Garrison 等<sup>[65]</sup>研究 DCPP 和 MCP 在土壤中降解的结果也是 *S*-体的降解速率快于 *R*-体。其原因可能是由于不同环境介质中生长的微生物种类不同所致。

#### 4.2 作用对象对除草剂对映异构体选择性降解的影响

一定环境条件下,除草剂作用的对象不同,其对映异构体降解的选择性可能也不同。Schneiderheinze 等<sup>[59]</sup>将 DCPP 和 MCP 的外消旋体施用于 3 种草坪草、4 种阔叶杂草和土壤中,结果发现,在大多数阔叶杂草和土壤中,每种除草剂的 *S*-体都优先得到了降解,而在草坪草中却未表现出对映异构体降解的选择性。Wang 等<sup>[66]</sup>为了研究除草剂乙氧呋草黄 (ethofumesate) 对映异构体在草坪草及土壤中的选择性降解情况,选用 2 种草坪草分别种植在 4 种不同的耕作土壤上,结果表明:仅有 1 种土壤表现出存在选择性降解现象,其 ER 值为 1.65,即表现为 (+)-体在这种土壤中的相对积累;另外 3 种土壤中除草剂的对映异构体含量均接近其外消旋体;与此同时,植物体内测得的 ER 值均达到 3。

可见,手性除草剂对映异构体在环境中的去向没有一定的模式,情况是十分复杂的,针对不同的作用对象,在除草剂降解过程中由于参与代谢的酶不尽相同,其与各对映异构体的匹配程度也有差异,因此,降解速率也会不同。更多系统的、机理性的研究也有待进一步更深入地开展。

由于手性除草剂施用后其对映异构体在环境中的归趋不尽相同,导致各异构体数量上的差异也可能是除草剂除草作用表现出对映异构体差异的原因之一,而可能并不完全是对映异构体本身对植物活性的差异。例如,氟吡乙禾灵 (haloxyfop-ethyl) 的 *R*-(+) 体比 *S*-(-) 体对一年生禾本科杂草的活性要高 1 000 倍,但芽前土壤处理时两者的活性却相近,分析表明,在 7 d 内其 *S*-(-) 体转变为了 *R*-(+) 体,说明在土壤中 *S*-(-) 体有可能会转变为 *R*-(+) 体<sup>[18]</sup>;有机磷类除草剂双丙氨酰膦 (bifenox) 和草胺膦 (glufosinate) 的外消旋体在土壤中也可是被微生物迅速转化为 *L*-体<sup>[67]</sup>,因而表现为更高的除草活性。

## 5 展望

长期以来,无论是在研究除草剂的作用机理还是环境行为及生态效应方面,人们都把外消旋体视为单一化合物。然而,实践证明,当外消旋体进入生态环境后,其对靶标生物或非靶标生物的毒性及其在生物体内的代谢都可能存在明显的对映异构体差异,低效、无效甚至有毒副作用的对映异构体的存在,不仅会降低药效,污染环境,而且还可能产

生毒副作用,导致药害或抗药性的产生<sup>[68]</sup>。

随着手性技术的发展和人们认识的逐步加深,除草剂的手性研究已逐步得到重视,但是还有待于对手性除草剂的选择性进行更深入的机理上的研究;对映异构体随着环境条件、作用对象等因素的改变而呈现出多变的特质,因而也有待于建立更加系统的研究体系。

只有在对映异构体水平上研究手性除草剂的除草活性、对非靶标生物的毒性及其环境归趋问题,才能弄清其真正的行为和效应,就手性除草剂对人类健康和生态系统的风险性作出准确的评价,为开发高效、经济、低毒副作用的环境友好型单一光学活性农药提供实验和理论依据。

## 参考文献:

- [1] LIN K D, LIU W P, LI L, *et al.* Single and joint acute toxicity of isocarbofos enantiomers to *Daphnia magna* [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(11): 4273–4277.
- [2] LEWIS D L, GARRISON A W, WOMMACK K E, *et al.* Influence of environmental changes on degradation of chiral pollutants in soils [J]. *Nature*, 1999, 401(6756): 898–901.
- [3] GARRISON A W. Probing the enantioselectivity of chiral pesticides [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(1): 16–23.
- [4] JIANG Mu-geng(蒋木庚), WANG Ming-hua(王鸣华), YANG Chun-long(杨春龙), *et al.* 新型旋光性农药的研究与展望[J]. *Pesticides(农药)*, 2000, 39(12): 1–3.
- [5] USEPA. Pesticide industry sales and usage [EB/OL]. (2004). <http://www.epa.gov/oppbead1/pestsales/>
- [6] KURIHARA N, MIYAMOTO J, PAULSON G D, *et al.* Chirality in synthetic agrochemicals: bioactivity and safety consideration [J]. *Pure Appl Chem*, 1997, 69(9): 2007–2025.
- [7] LIU W P, GAN J Y, SCHLENK D, *et al.* Enantioselectivity in environmental safety of current chiral insecticides [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102(3): 701–706.
- [8] SU Shao-quan(苏少泉). 除草剂中的手性化合物[J]. *Modern Agrochemicals(现代农药)*, 2005, 4(5): 1–5.
- [9] WILLIAMS A. Opportunities for chiral agrochemicals [J]. *Pestic Sci*, 1996, 46(1): 3–9.
- [10] ZHENG Zhuo(郑卓). 手性农药与手性技术(一) [J]. *Fine and Specialty Chemicals(精细与专用化学品)*, 2001, 23: 3–6.
- [11] LI Hai-ping(李海屏). 20世纪80年代以来世界除草剂新品种开发进展及特点(一) [J]. *Pestic Sci Admin(农业科学与管理)*, 2004, 25(4): 28–31.
- [12] SONG Qian(宋倩), MEI Xiang-dong(梅向东), NIN Jun(宁君), *et al.* 除草剂的主要作用靶标及作用机理[J]. *Pesticides(农药)*, 2008, 47(10): 703–705.
- [13] LI Xu-kun(李旭坤), LIU Feng-ling(刘凤玲). 手性农药的合成技术[J]. *Shandong Chem Lnd(山东化工)*, 2001, 30(4): 22–26.
- [14] ZHENG Zhuo(郑卓). 手性农药与手性技术(二) [J]. *Fine and Specialty Chemicals(精细与专用化学品)*, 2001, 24: 7–9.
- [15] CAO Hong-en(曹洪恩), WU Ming-hu(吴鸣虎), WANG Hong-ling(王红玲). 手性除草剂糖草酯的合成研究[J]. *J Xianning College(咸宁学院学报)*, 2007, 27(6): 72–73.
- [16] JIANG Yu-cheng(蒋育澄), LI Shu-ni(李淑妮), DI Quan-guo(翟全国). 手性药物的酶催化不对称定向合成 [J]. *Chemical Education(化学教育)*, 2008, 12: 9–12.
- [17] CHU Zhi-yi(褚志义). *Biosynthesis of Medicine(生物合成药物学)* [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2000: 700.
- [18] KOHER H P E, ANGST W, GIGER W, *et al.* Environmental fate of chiral pollutants; the necessary of considering stereochemistry [J]. *Chimia*, 1997, 51(12): 947–951.
- [19] MATELL M. Stereochemical studies on plant growth regulators. VIII. Optically active  $\alpha$ -(2-methyl-4-chlorophenoxy)-propionic acid and  $\alpha$ -(2,4-dichlorophenoxy)-*n*-butyric acid and their steric relations [J]. *Ark Kemi*, 1953, 6: 365–373.
- [20] NAKAHIRA K, UCHIYAMA M, IKAI T, *et al.* Effect of (*R*)-(+)- and (*S*)-(–)-quizalofop-ethyl on lipid metabolism in excised corn stem-basemeristems [J]. *Pestic Sci*, 1988, 13(2): 269–276.
- [21] SHIMABUKURO R H, HOFFER B L. Enantiomers of diclofop-methyl and their role in herbicide mechanism of action [J]. *Pestic Biochem Physiol*, 1995, 51(1): 68–82.
- [22] CAI X Y, LIU W P, SHENG G Y. Enantioselective degradation and ecotoxicity of the chiral herbicide diclofop in three freshwater alga cultures [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(6): 2139–2146.
- [23] ZHOU Q Y, XU C, ZHANG Y S, *et al.* Enantioselectivity in the phytotoxicity of herbicide imazethapyr [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(4): 1624–1631.
- [24] HUANG Chun-yan(黄春艳), CHEN Tie-bao(陈铁保), WANG Yu(王宇), *et al.* 咪唑啉酮类除草剂对后茬作物安全性研究初报[J]. *Chin J Pestic Sci(农药学报)*, 2001, 3(2): 29–34.
- [25] LOS M. (5-Oxo-2-imidazolin-2-yl)-arylcarboxylates: A New Class of Herbicides [M] // MAGEE P S, KOHN G K, MENN J J. *Pesticide Synthesis through Rational Approaches*, Washington, DC, USA: American Chemical Society, 1984: 29–44.
- [26] SHANER D L, SINGH B K. *Acetohydroxyacid Synthase Inhibitors* [M] // ROE R M, BURTON J D, KUHR R J, *et al.* *Herbicide Activity: Toxicology, Biochemistry and Molecular Biology*, Amsterdam, the Netherlands: IOS Press, 1997: 69–110.
- [27] LIN K D, XU C, ZHOU S S, *et al.* Enantiomeric separation of imidazolinone herbicides using chiral high-performance liquid chromatography [J]. *Chirality*, 2007, 19(3): 171–178.
- [28] ZHOU Q Y, LIU W P, ZHANG Y S, *et al.* Action mechanisms of acetolactate synthase-inhibiting herbicides [J]. *Pestic Biochem Physiol*, 2007, 89(2): 89–96.
- [29] QIAN H F, HU H J, MAO Y Y, *et al.* Enantioselective phytotoxicity of the herbicide imazethapyr in rice [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(7): 885–892.



- [30] MCCOURT J A, PANG S S, KING-SCOTT J, *et al.* Herbicide-binding sites revealed in the structure of plant acetohydroxyacid synthase [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103 (3): 569–573.
- [31] JIANG Ling (姜玲), WANG Xiang-jing (王相晶), XIANG Wen-sheng (向文胜). 除草剂与乙酰乳酸合成酶相互作用分子机理研究进展 [J]. *Chin J Pestic Sci* (农药学报), 2007, 9 (1): 6–13.
- [32] YANG Guang-fu (杨光富), LIU Hua-yin (刘华银), YANG Xiu-feng (杨秀凤), *et al.* 以 ALS 为靶标的新型除草剂分子设计、合成及生物活性 [J]. *Sci China* (中国科学), 2000, 30 (2): 160–166.
- [33] ZHOU Q Y, ZHANG N, ZHANG C, *et al.* Molecular mechanism of enantioselective inhibition of imazethapyr enantiomers on acetolactate synthase [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58 (7): 4202–4206.
- [34] FAYEZ K A, KRISTEN U. The influence of herbicides on the growth and proline content of primary roots and on the ultrastructure of root caps [J]. *Environm Experim Botany*, 1996, 36 (1): 71–81.
- [35] BLASER H U, BUSER H P, COERS K, *et al.* The chiral switch of metolachlor: The development of a large-scale enantioselective catalytic process [J]. *Chimia*, 1999, 53 (6): 275–280.
- [36] COUDERCHET M, BOCION P F, CHOLLET R, *et al.* Biological activity of two stereoisomers of the *n*-thienyl chloroacetamide herbicide dimethenamid [J]. *Pestic Sci*, 1997, 50 (3): 221–227.
- [37] WHITTINGTON J, JACOBSEN S, ROSE A. Optically pure (-) clethodim, compositions and methods for controlling plant; US 6300281 B1 [P]. 2001.
- [38] RYOO J H, KURAMOCHI H, OMOKAWA H. Enantioselective herbicidal activity of chiral  $\alpha$ -methylbenzylphenylureas against cyperaceae and echinocloa paddy weeds [J]. *Biosci Biotech Biochem*, 1998, 62 (11): 2189–2193.
- [39] OMOKAWA H, KAWATA Y, KONNAI M. Interaction between optical isomerism and plant pharmacological action, change of modes of action and chirality of 1-( $\alpha$ -methylbenzyl)-3-*p*-tolylurea [J]. *Pestic Sci*, 1993, 37 (1): 107–112.
- [40] OMOKAWA H, MURATA H, KOBAYASHI S. Chiral response of Oryzae and Paniceae plants in  $\alpha$ -methylbenzyl-3-*p*-tolyl ureaagar medium [J]. *Pestic Manag Sci*, 2003, 60 (1): 59–64.
- [41] TANAKA C, ITAGAKI M, ARAI S, *et al.* Triticeae plants preferentially responded to *S*-1- $\alpha$ -methylbenzyl-3-*p*-tolylurea in root growth and tetrazolium reduction assays [J]. *Weed Biol Manag*, 2005, 5 (2): 62–68.
- [42] IMAI K, KOJIMA H, NUMATA T, *et al.* Chiral effects of (*R*)-/*S*)-1-( $\alpha$ -methylbenzyl)-3-(*p*-tolyl) urea on the free amino acid levels in the root tips of rice and wheat [J]. *Weed Biol Manag*, 2009, 9 (1): 87–92.
- [43] KOJIMA H, HITOMI Y, NUMATA T, *et al.* Analysis of gene expression in rice root tips treated with *R*-1- $\alpha$ -methylbenzyl-3-*p*-tolylurea using PCR-based suppression subtractive hybridization [J]. *Pestic Biochem Physiol*, 2009, 93 (2): 58–64.
- [44] OMOKAWA H, RYOO J H. Enantioselective response of rice and barnyard millet on root growth inhibition by optically active  $\alpha$ -methylbenzyl phenylureas [J]. *Pestic Biochem Physiol*, 2001, 70 (1): 1–6.
- [45] LI Hai-ping (李海屏). 20 世纪 80 年代以来世界除草剂新品种开发进展及特点 (续) [J]. *Pestic Sci Admin* (农业科学与管理), 2004, 25 (5): 26–29, 39.
- [46] CAMILLERI P, GRAY A, WEAVER K, *et al.* Herbicidal diphenyl ethers; Stereochemical studies using enantiomers of a novel diphenyl ether phthalide [J]. *J Agric Food Chem*, 1989, 37 (22): 519–523.
- [47] HALLAHAN B J, CAMILLERI P, SMITH A, *et al.* Mode of action studies on a chiral diphenyl ether peroxidizing herbicide, correlation between differential inhibition of protoporphyrinogen IX oxidase activity and induction of tetrapyrrole accumulation by the enantiomers [J]. *Plant Physiol*, 1992, 100 (3): 1211–1216.
- [48] OMOKAWA H, KONNAI M. PS II inhibitory activity of 2,4-diamino-6-chloro-*s*-triazine with a chiral *sec*-butyl and/or  $\alpha$ -methylbenzyl group [J]. *Agric Biolog Chem*, 1990, 54 (9): 2373–2378.
- [49] OMOKAWA H, KONNAI M. Inhibition of *Echinochloa crus-galli* var. *frumentacea* seeding root elongation by chiral 1,3,5-triazines in the dark [J]. *Pestic Sci*, 1992, 35 (1): 83–86.
- [50] OMOKAWA H, TAKEUCHI M, KONNAI M. Rhizome-induction activity of chiral 2- $\alpha$ -methylbenzylamino-4-alkylamino-6-chloro-1,3,5-triazines in *Cyperus serotinus* Rotb [J]. *Pestic Sci*, 1992, 35 (1): 87–90.
- [51] OMOKAWA H, TAKEUCHI M. Reverse chiral discrimination relationships between the inhibitory activity of 1,3,5-triazines on photosystem II and light-independent root growth [J]. *Pestic Biochem Physiol*, 1994, 50 (2): 129–137.
- [52] GROSSMANN K, TRESCH S, PLATH P. Triaziflam and diaminotriazine derivatives affect enantioselectively multiple herbicide target sites [J]. *Zeitschrift fur Naturforschung*, 2001, 56 (7–8): 559–569.
- [53] LIU Wei-ping (刘维屏), YE Jing (叶璟), ZHANG An-ping (张安平), *et al.* 植物与手性化合物的对映体选择性相互作用 [J]. *Chin J Appl Ecology* (应用生态学报), 2008, 19 (2): 441–448.
- [54] LIU W P, YE J, JIN M Q. Enantioselective phytoeffects of chiral pesticides [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57 (6): 2087–2095.
- [55] BUSER H R, MÜLLER M D. Occurrence and transformation reactions of chiral and achiral phenoxyalkanoic acid herbicides in lakes and rivers in Switzerland [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32 (5): 626–633.
- [56] DESIDERIO C, POLCARO C M, PADIGLIONI P, *et al.* Enantiomeric separation of acidic herbicides by capillary electrophoresis using vancomycin as chiral selector [J]. *J Chromatography A*, 1997, 781 (1–2): 503–513.
- [57] LUDWIG P, GUNKEL W, HÜHNERFUSS H. Chromatographic separation of the enantiomers of marine pollutants. V: Enantioselective degradation of phenoxyacetic acid herbicides

- by marine microorganisms [J]. *Chemosphere*, 1992, 24 (10): 1423 - 1429.
- [58] MÜLLER T A, KOHLER H P E. Chirality of pollutants—effects on metabolism and fate[J]. *Appl Microb Biotech*, 2004, 64 (3): 300 - 316.
- [59] SCHNEIDERHEINZE J M, ARMSTRONG D W, BERTHOD A. Plant and soil enantioselective biodegradation of racemic phenoxyalkanoic herbicides [J]. *Chirality*, 1999, 11 (4): 330 - 337.
- [60] MARUCCHINI C, ZADRA C. Stereoselective degradation of metalaxyl and metalaxyl-M in soil and sunflower plants [J]. *Chirality*, 2002, 14(1): 32 - 38.
- [61] BUERGE I J, POIGER T, MÜLLER M D, *et al.* Enantioselective degradation of metalaxyl in soils: chiral preference changes with soil pH [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(12): 2668 - 2674.
- [62] HARRISON I, WILLIAMS G M, CARLICK C A. Enantioselective biodegradation of mecoprop in aerobic and anaerobic microcosms [J]. *Chemosphere*, 2003, 53 (5): 539 - 549.
- [63] ZIPPER C, SUTER M J, HADERLEIN S B, *et al.* Changes in the enantiomeric ratio of (*R*)- to (*S*)-mecoprop indicate in situ biodegradation of this chiral herbicide in a polluted aquifer [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(14): 2070 - 2076.
- [64] ROMERO E, METALLO M B, PENA A, *et al.* Dissipation of racemic mecoprop and dichlorprop and their pure *R*-enantiomers in three calcareous soils with and without peat addition [J]. *Environ Pollut*, 2001, 111(2): 209 - 215.
- [65] GARRISON A W, SCHMIT P, MARTENS D, *et al.* Enantiomeric selectivity in the environmental degradation of dichlorprop as determined by high-performance capillary electrophoresis [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(8): 2449 - 2455.
- [66] WANG P, JIANG S R, QIU J, *et al.* Stereoselective degradation of ethofumesate in turfgrass and soil [J]. *Pestic Biochem Physiol*, 2005, 82 (3): 197 - 204.
- [67] STALIKAS C D, KONIDARI C N. Analytical methods to determine phosphonic and amino acid group-containing pesticides [J]. *J Chromatography A*, 2001, 907(1-2): 1 - 19.
- [68] LIU Wei-ping (刘维屏), JIN Mei-qing (金美青), CAI Xi-yun (蔡喜运), *et al.* 禾草灵的作用机制及环境生态效应研究进展 [J]. *Chin J Pestic Sci (农药学报)*, 2008, 10(4): 383 - 391.

(责任编辑: 唐 静)

## 关于出版“庆贺李正名院士八十华诞”庆祝专刊的征稿函

2011年1月是我国著名农药化学家、中国工程院院士、《农药学学报》编委会顾问、南开大学教授李正名先生的八十寿辰,南开大学拟在此期间安排一系列庆祝活动以庆贺李正名院士的八十华诞。作为该系列活动之一,南开大学化学学院拟与本刊联合于2010年12月(本刊第12卷第4期)结集出版庆贺专刊(属正刊)。现特面向学界广泛征集庆祝文章,特别期待李院士的朋友、同学、同事及学生踊跃赐稿共贺!

文章类型包括农药学各分支学科有创造性、未发表过的“专论与综述”、“研究论文”及“研究简报”,撰写格式需符合《农药学学报》第12卷稿约要求,详情请参阅本刊网站:<http://www.nyxxb.com.cn>。投稿时请先登录本刊网站,注册后按照投稿指南说明上传稿件,并在投稿备注或文章结尾处注明“谨以此文敬贺李正名院士八十华诞!”字样。所有稿件均需严格参照本刊正规审稿流程经审稿专家审阅通过后录用,并按照本刊稿约约定收取一定审稿费及版面费。

专刊来稿截止日期:2010年8月31日。有问题请随时向本编辑部垂询。

欢迎大家踊跃赐稿!

联系人:金淑惠、唐 静(《农药学学报》编辑部),电话:010-62733003, E-mail:nyxuebao@263.net;  
赵卫光研究员(南开大学化学学院),电话:022-23498368, E-mail:zwg@nankai.edu.cn

南开大学化学学院  
《农药学学报》编委会  
2010年6月