

嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂研究进展

张 特, 赵 强*, 康正华, 聂志勇

(新疆农业大学农学院, 乌鲁木齐 830052)

摘要 嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂是超高效除草剂类型之一,是新一代绿色、安全、高效、低残留农药,具有很高的推广价值。本文综述了嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂的主要类型、作用机理、国内外应用现状,总结了目前的研究进展;对其引发的杂草抗药性问题进行阐述。可为嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂的农业应用及科学研究提供借鉴。

关键词 除草剂; AHAS 抑制剂; 嘧啶(氧)硫苯甲酸

中图分类号: S482.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.16688/j.zwbh.2017205

Advances in pyrimidinyl (oxy) thiobenzoic acid herbicides

ZHANG Te, ZHAO Qiang, KANG Zhenghua, NIE Zhiyong

(College of Agriculture, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

Abstract As a new type of ultra-high-efficiency herbicide, pyrimidinyl (oxy) thiobenzoic acid herbicide is a new generation of green, safe, high-efficiency and low-residue pesticide, which has a high value for popularization. In this paper, the main types, action mechanisms, domestic and international application status of pyrimidinyl (oxy) thiobenzoic acid herbicides were reviewed. This review summarized the current research progresses and the causes of weed resistance problems were expounded. This review may provide a reference for the agricultural application and scientific research of pyrimidine (oxygen) benzoic acid sulfate herbicides.

Key words herbicide; AHAS-inhibitor; pyrimidinyl (oxy) thiobenzoic acid

草害已愈发成为农业生产高速发展中最大的阻碍因素,随着全球范围内的农业生产要求的进步,化学除草已成为遏制草害的最普遍最有效的方法^[1-2]。我国于“十三五规划”中提出的“化学肥料和农药减施增效综合技术研发”表明,广谱、高效、低毒新型绿色除草剂的研发与科学使用已成为化学除草的研究方向^[3]。其中以 AHAS 抑制剂为代表的超高效除草剂备受关注,而嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂是其中发展较为迅速,普及较广的一类。

嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂是日本组合化学公司于 20 世纪 80 年代对于磺酰脲类化合物进行结构改造进而开发研究出的超高效除草剂^[4],自开发成功之后发展迅速,至今已报道 10 余个商品化的产品^[5],如嘧硫草醚(pyriithiobac-sodium)、双草醚(bispyribac-sodium)、嘧啶𠝹草醚(pyribenzoxim)等,另有多种嘧啶(氧)硫苯甲酸类的除草活性物质正处于研究阶段。本文主要综述了嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂的主要

类型、作用机理、应用进展和发展前景等。

1 嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂的主要类型

嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂在我国应用广泛,既可用于水稻、小麦、玉米等主要粮食作物,又可用于棉花、油菜等重要经济作物。现在我国普遍使用的嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂中不仅有嘧硫草醚、嘧草醚(*E*)-pyriminobac-methyl)等早期产品,也有自主研发的丙酯草醚(pyribambenz-propyl)、异丙酯草醚(pyribambenz isopropyl)等新型产品。目前已商品化或推广应用的嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂情况见表 1。

2 嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂的作用机理

嘧啶(氧)硫苯甲酸又名嘧啶水杨酸,属于典型的乙酰羟酸合成酶(AHAS)抑制剂^[6]。此类除草剂与磺酰脲类除草剂、咪唑啉酮类除草剂作用靶标

收稿日期: 2017-06-04 修订日期: 2017-07-10

基金项目: 新疆维吾尔自治区重点研发任务专项(2016B01001-2);新疆农业大学大学生创新项目(201710758083)

* 通信作者 E-mail: qiangzhao99@163.com

相同,均作用于 AHAS,对于植物的支链氨基酸的合成代谢活动进行干扰,进而表现除草活性。乙酰羟酸合成酶(AHAS)亦称乙酰乳酸合成酶(ALS),属于支链氨基酸代谢活动中的关键酶^[7]。AHAS 在异亮氨酸的合成途径中催化一分子丙酮酸与一分子丁酮酸生成 2-乙醛-2-羟基丁酸与二氧化碳;在缬氨酸和亮氨酸的合成途径中催化两分子丙酮酸生成

乙酰乳酸和二氧化碳^[8]。嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂通过抑制 AHAS 的活性,阻碍支链氨基酸的合成,进而影响蛋白质的合成代谢及植物的生长发育。AHAS 是迄今为止发现的最理想的除草剂作用靶标之一,其在动物与人类的生理活动中并非关键酶,同时于植物体内广泛存在,故 AHAS 酶抑制剂具有对人畜安全、对环境友好等突出优点。

表 1 主要嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂品种
Table 1 The main varieties of pyrimidinyl (oxy) thiobenzoic acid herbicides

中英文名称 Chinese and English name	开发企业及代号 Enterprise and code	CAS 号 CAS Number	发明专利 Patent	化学名称 Chemical name
嘧硫草醚 pyrithiobac-sodium	日本组合化学公司 KIH-2031	123343-16-8	EP315889(1987) CN1033050	2-氯-6-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基硫)苯甲酸钠
嘧草醚 pyriminobac-methyl	日本组合化学公司 KIH-6127	147411-70-9	JP04368361(1992)	2-[(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)氧]-6-[1-(<i>N</i> -甲氧基亚氨基)乙基]苯甲酸甲酯
双草醚 bispyribac-sodium	日本组合化学公司 KIH-2023	125401-95-5	EP321846(1987) CN1035292	2,6-双(4,6-二甲氧嘧啶-2-氧基)苯甲酸钠
嘧啶𠝹草醚 pyribenzoxim	韩国 LG 化学公司 LGC-40863	168088-61-7	EP658549(1995) CN1111623	<i>O</i> -(2,6-双(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧基)苯甲酰)𠝹二苯甲酮
环酯草醚 pyriftalid	瑞士诺华公司(现先正达公司) CGA279233	135186-78-6	EP768034(1997)	7-[(4,6-二甲基-2 嘧啶基)硫]-3-甲基-1(3 <i>H</i>)-异丙并呋喃酮
丙酯草醚 pyribambenz-propyl	中国科学院上海有机化学研究所、 浙江省化工研究院 ZJ0273	420138-40-5	ZL 00130735. 5(2003) WO 02/34724A1	4-[2-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶氧基)苄氨基]苯甲酸正丙酯
异丙酯草醚 pyribambenz-isopropyl	中国科学院上海有机化学研究所 浙江省化工研究院 ZJ0702	420138-41-6	ZL 00130735. 5(2003) WO 02/34724A1	4-[2-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶氧基)苄氨基]苯甲酸异丙酯

3 嘧啶(氧)甲硫苯酸类除草剂的国内外研究进展

3.1 传统产品

自从嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂的代表产品——嘧硫草醚于 1995 年成功注册以来,陆续有同类型产品研发成功,其中开发时期较早,应用范围广,效果较为明显的有 5 种,分别为嘧硫草醚、双草醚、嘧草醚、嘧啶𠝹草醚、环酯草醚(pyriftalid)。

3.1.1 嘧硫草醚

嘧硫草醚、双草醚、嘧草醚均由日本组合化学公司研制,其中嘧硫草醚由日本组合化学公司、庵原化学公司与美国杜邦公司联合开发^[9],于 1995 年 9 月 28 日在 EPA(美国环保局)获得登记。嘧硫草醚适用于棉田,可以防除一年生和多年生禾本科杂草和大多数阔叶杂草。有效成分用量(以下涉及的剂量均为有效剂量)为 35~105 g/hm²,除用量极少外,对棉花高度安全是其受欢迎的最主要原因。

马小艳等^[10]研究多种棉田茎叶处理除草剂的效果表明,75%嘧硫草醚水分散粒剂对于棉田常见

的杂草种类,包括马齿苋 *Portulaca oleracea* L.、铁苋菜 *Acalypha australis* L.、小飞蓬 *Conyza canadensis* (L.) 等 16 种阔叶杂草的总体株防效达到 82.6%,总体鲜重防效达到 91.0%;对于包括狗尾草 *Setaria viridis* (L.) Beauv. 在内的 4 种禾本科杂草的总体株防效为 68.8%,总体鲜重防效为 75.8%,防除效果较好。李美等^[11]对嘧硫草醚的安全性研究表明,10%嘧硫草醚水剂用于土壤处理时对棉花植株安全,ED₁₀ 为 322.6 g/hm²。

Shinohara 等^[12]的研究表明嘧硫草醚对于棉田恶性杂草,例如牵牛花 *Pharbitis nil* (L.) Choisy、龙葵 *Solanum nigrum* L.、苍耳 *Xanthium sibiricum* 等具有优异的防除效果;Braz 等^[13-14]的研究表明嘧硫草醚及与草铵膦的复配药剂可有效控制棉田野生大豆,但嘧硫草醚对同样作为双子叶植物的豆科作物不具备良好的选择性,对大叶猪屎豆的株高与产量产生了不良影响。Burke 等^[15]发现嘧硫草醚具有良好的相容特性,可以与多种除草剂复配施用,提高对棉田杂草的防效与安全性。Guerra 等^[16]对三氟啶磺隆钠盐与嘧硫草醚在土壤中淋溶的研究表明,

噻硫草醚在土壤中的有效期较长,渗透性较好,且处于酸性土壤中仍有较高活力。这些研究为噻硫草醚的田间施用提供了大量的事实依据,为其深入研究进行了铺垫。

3.1.2 双草醚

双草醚系由日本组合化学工业株式会社、庵原工业株式会社和 K·I 研究所联合创制、开发的噻啉(氧)硫苯甲酸类除草剂,1998 年 4 月取得登记^[17]。双草醚又名双噻草醚,仅限于水稻田施用,可防除异型莎草 *Cyperus difformis* L.、鳢肠 *Eclipta prostrata* L. 等稻田常见杂草,用量为 22.5~30 g/hm²^[18]。双草醚在我国应用范围较广,主要剂型有 100 g/L 双草醚悬浮剂,20% 双草醚可湿性粉剂等,并且随着时代发展各厂家根据地域特点不断对其剂型进行完善或复配药剂的创新^[19]。

马国兰等^[20-21]对不同除草剂在水稻直播田的防效及安全性研究表明,10% 双草醚悬浮剂可以有效防除稻田杂草,杀草谱广且迅速,施药后 10~15 d,大部分杂草出现死亡。双草醚药后 40 d 对除千金子 *Leptochloa chinensis* (L.) Nees 外的靶标杂草的株防效与鲜重防效均在 95% 以上。

双草醚对南方籼米安全性好,而对北方粳米安全性有问题^[22],刘亚新等^[23]对双草醚对水稻的药害及其安全剂研究表明施用双草醚后对水稻有效穗数、结实率和千粒重影响明显;若同时进行解毒处理后 20 d,恢复效果最好的是解草啉 fenclorim 和川芎 *Ligusticum chuanxiong* Hort 提取物,恢复率分别为 74.4%、92.4%。Antonio López-Piñeiro 等^[24]对双草醚施用于地中海水稻后的环境影响研究表明,可通过改变耕作方式减轻双草醚对水稻、土壤及水资源的残留污染。

3.1.3 噻草醚

噻草醚与双草醚为同一公司研制,均为水稻田除草剂。噻草醚从水田稗草 *Echinochloa crusgalli* (L.) Beauv. 发生前到 3 叶期,可以 30~120 g/hm² 低药量使用,且对直播水稻和移栽水稻均有较高的安全性,播种后 0~3 d 也可使用^[25];持效期长,在有水层的条件下,持效期可长达 40~60 d^[26]。各种试验^[27-28]证明噻草醚对环境和人畜安全性高。

张敏荣、吴雄哲等^[27,29]对噻草醚防除稻田杂草的研究表明在 45 g/hm² 剂量下噻草醚对 5 叶期以上及分蘖期、孕穗期稗草的防效均为 95% 以上,且在

120 g/hm² 剂量以下,对不同生育时期的水稻安全。相比双草醚,噻草醚虽安全性高,持效期较长;但其杀草谱窄且与其他除草剂混用时大多表现拮抗作用,同时施用量较多、防治成本较高,故其销量少、使用范围小、市场占有率低^[6],大多作为复配药剂使用^[30]。

3.1.4 噻啉膦草醚

噻啉膦草醚是由韩国 LG 化学基团以双草醚为先导结构研制成功^[6],于 1995 年 6 月 25 日申请了欧洲专利 EP0658549,之后巴斯夫公司于 2010 年 12 月 8 日在中国申请了含噻啉膦草醚的制剂专利 CN201080055652^[31]。作为双草醚衍生物,其杀草谱、施用时期、施用量相似,但其对于千金子等防效增强,对水稻安全性略好^[21]。

噻啉膦草醚主要用于防除稗草、大穗看麦娘 *Alopecurus myosuroides* Huds.、辣蓼 *Polygonum hydropiper* L. 等各种禾本科杂草和阔叶杂草,是一种广谱选择性芽后除草剂,对水稻、小麦安全^[32]。药剂除草速度较慢,杂草在施药 2 周后枯死^[31];用药适度较宽,对稗草 1.5~6.5 叶期均有效。在 2.5~3.5 叶期,以 10 g/hm² 剂量防除效果达 100%;3.5~4.5 叶期增加到 20 g/hm² 剂量防除效果即可达 100%。

罗宝君等^[33]对黑龙江水稻田恶性杂草的防除技术研究表明,噻啉膦草醚在 37.5~56.2 g/hm² 施用范围内对稗草、稻李氏禾 *Leersia hexandra* Swartz、匍茎剪股颖 *Agrostis stolonifera* Linn. 阔叶杂草及杂草总体的株防效均高于 80.0%,且随药量增加防效提高。

3.1.5 环酯草醚

环酯草醚是由诺华公司(先正达公司前身)以噻硫草醚与噻草醚进行结构组合优化研制成功,于 2002 年开发上市,在我国具有原药与悬浮剂两种剂型的登记产品^[34]。环酯草醚是专门为移栽及直播水稻开发的苗后早期广谱除草剂。经室内生物活性试验和田间药效试验^[35-36],结果表明对移栽水稻田的一年生禾本科杂草、莎草科及部分阔叶杂草有较好的防治效果。用药剂量为 187.5~300.0 g/hm²。对移栽水稻田的稗草、千金子防治效果较好,对碎米莎草 *Cyperus iria* L.、节节菜 *Rotala indica* (Willd.) Koenig、鸭舌草 *Monochoria vaginalis* (Burm. F.) 等阔叶杂草和莎草有一定的防效。

3.2 新型产品

噻啉(氧)硫苯甲酸类化合物自研制开发以来,

涌现出大量高活性、低残留的除草剂品种,除以上传统产品外,近年来全球范围内的研究单位在不断开发新型化合物。浙江省化工研究所彭伟立等研发的嘧啶水杨酸衍生物^[37];吕龙等人于 1998 年研发的农药先导化合物 2-嘧啶氧基-*N*-芳基苄胺类衍生物^[38]。丙酯草醚、异丙酯草醚、溴嘧草醚、氯胺嘧草醚均为对该类先导化合物结构进行优化后开发的新型除草剂。

3.2.1 丙酯草醚与异丙酯草醚

丙酯草醚与异丙酯草醚是我国具有自主知识产权的新型高效油菜田除草剂^[39],由中国科学院上海有机化学研究所和浙江化工科技集团有限公司合作研制开发,并已获得国际认证。两种化合物作用机理相同,性质相似,杀草谱相近,故选择丙酯草醚为代表进行介绍。丙酯草醚可以一次性有效防除单、双子叶杂草,施用量为 60~75 g/hm²,属于低用量的超高效环境友好型农药,并且价格低廉,普及率高。

张帆、陈杰、兰大伟等^[40-42]对丙酯草醚的作用机理进行了研究,结果表明丙酯草醚是在植物体内通过代谢活化来发挥作用,在丙酯草醚对油菜及后茬作物的安全性评价方面有重要意义。陈仕高等^[43]对丙酯草醚对油菜田杂草防除效果与安全性研究表明,丙酯草醚对阔叶杂草鲜重防效为 86.0%,对禾本科杂草为 90.1%,对杂草总体为 89.2%,且持效期较长。

丙酯草醚对于油菜具有高度选择性,同时也可应用于其他作物。王浥尘等^[44]对于丙酯草醚在百合 *Lilium brownii* var. *viridulum* Baker 田间的应用研究表明,在 60 g/hm² 用药剂量下,丙酯草醚可以有效防除百合田间大部分杂草;并显著促进了百合的营养生长和生殖生长,证明丙酯草醚在百合田的施用是可行的。

岳玲、汪海燕、余志扬等^[45-53]揭示了丙酯草醚在油菜中的代谢过程,在土壤中的降解与残留规律、在淹水土壤中的行为与归趋以及光化学降解等。为研究其他农药环境行为提供了借鉴意义,同时为指导丙酯草醚的田间使用提供了大量的数据事实和理论依据。

3.2.2 溴嘧草醚

20%溴嘧草醚悬浮剂是我国为数不多的广谱、高效、低毒新型绿色除草剂品种。溴嘧草醚在 15~90 g/hm² 剂量下能有效防治油菜田的看麦娘 *Alo-*

pecurus aequalis Sobol.、日本看麦娘 *Alopecurus japonicus* Steud.、早熟禾 *Poa annua* L. 等禾本科杂草和鹅肠菜 *Myosoton aquaticum* 等阔叶杂草。有关溴嘧草醚的合成、分析检测、室内和田间药效,环境毒理学及降解动力学等方面的研究已有报道^[54-58]。

何乾坤等^[59]对溴嘧草醚的生物活性研究表明在溴嘧草醚处理剂量为 30 g/hm² 时,对看麦娘和牛繁缕的防效分别为 94.8% 和 80.2%,总草防效达 87.8%,在 15~60 g/hm² 处理剂量下,油菜幼苗生长无异常。王爽等^[60]对溴嘧草醚与植物酶的互作效应研究表明,溴嘧草醚表现出前体农药特性,POD 参与溴嘧草醚在植物体内的转化过程。

3.2.3 氯胺嘧草醚

氯胺嘧草醚是我国具有自主知识产权的新型棉花田土壤处理除草剂候选品种,属于新型绿色高效除草剂。徐小燕等^[61-64]对氯胺嘧草醚的温室除草活性、安全性、选择性、杀草谱、混配和田间小区试验、吸收传导特性、环境条件对药效的影响研究表明该化合物在棉花田有一定应用潜力,并评价该药剂的开发前景。田间小区试验结果表明,在氯胺嘧草醚 90~124 g/hm² 剂量下土壤喷雾处理对供试棉花安全性好,对棉花田主要杂草马唐 *Digitaria sanguinalis* (L.) Scop.、牛筋草 *Eleusine indica* (L.) Gaertn.、反枝苋和马齿苋防效较高。温室盆栽试验和田间小区验证试验结果均显示,氯胺嘧草醚除草活性较高,且对棉花安全,具有较好的应用前景。

3.3 在研化合物

相对于市场上常见的嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂,更多的具有除草活性的嘧啶(氧)硫苯甲酸类化合物正处于开发阶段,例如“绿色化学农药的创制研究”项目下的玉米田除草活性物 ZJ2528^[63],水稻田除草活性物 ZJ0862^[64-65],棉花田除草活性物 SI-OC0426^[66-67] 和 SI0C0991 等。李元祥等^[68-69]以嘧啶水杨酸类除草剂为主体进行结构骨架的优化研究,发现了以 Y6975 为代表的 6 种具备高除草活性的化合物,并进行了后续开发研究工作。唐伟等^[70]通过计算化学及结构生物学研究,运用 DFT/QSAR 以及柔性构象分子设计方法,合成了 2 个国内外未见报道的先导化合物,其中 Y11148、Y11149 表现出较好的除草活性。金珊霞等^[71]合成了 8 种新型含 α -氨基磷酸酯的嘧啶水杨酸类除草剂,用激光显微拉曼光谱对其进行了表征,对谱图进行归属,对此类

除草剂的实际应用提供了试验数据。

除对具有除草活性的化合物进行研究,2-甲基磺酰基-4,6-二甲氧基嘧啶(DMSP)作为嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂的中间体,其合成工艺已成为研究热点。徐桂兰^[72]在传统工艺基础上对 DMSP 的合成工艺进行改进和优化;李元祥等^[73]综述了国内外 DMSP 的合成工艺路线与研究水平,展望了其工业化发展前景。

4 现阶段存在的问题

嘧啶(氧)硫苯甲酸类作为超高效除草剂之一,其杀草谱广,活性高,对环境友好、对人畜安全等特点一直备受农业工作者及科研人员关注,但是 AHAS 抑制剂的高选择性导致靶标杂草抗药性产生频率较高,在使用 3~5 年后可能会出现具有抗性的杂草。截至 2016 年,全球已发现 244 种(142 种双子叶,102 种单子叶)杂草的 447 个生物型对 22 类作用位点的 156 种化学除草剂产生了抗药性,我国已有 35 种杂草(21 种双子叶,14 种单子叶)的 55 个生物型对 10 类作用位点 32 种化学除草剂产生了抗药性^[74-76]。其中,对 AHAS 抑制剂产生抗药性的杂草出现频率最高,现有类型最多,抗性机制最复杂。杂草通过其他氨基酸取代 5 种必需氨基酸,改变靶标位点,致使 AHAS 失活或降低对抑制剂的敏感性,进而表现出抗药性,甚至部分杂草产生交互抗药性,对不同种类除草剂均有抗性,成为世界性恶性杂草,极大地加重农田杂草的防除难度。

中国正处于大力推动转基因作物产业化的阶段^[77]。而抗除草剂转基因作物的商业化种植面积占转基因作物总面积的 80%,但此状况必将对现有的农药体系产生极大影响^[78]。抗除草剂作物的大规模种植可能引发除草剂类型单一化,加重杂草抗药性,转基因作物杂草化,基因逃逸等一系列经济问题与环境问题。

5 展望

近年来,嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂的研究更多地着眼于除草剂本身的作用以及更高效,更方便的使用方式,对于其与抗性杂草及转基因作物之间关系的研究相对较少。随着对 AHAS 基因突变位点及种类、AHAS 酶活性、AHAS 基因拷贝数、AHAS 酶的晶体三维结构等深入研究,进一步阐明

了除草剂与乙酰羟酸合成酶相互作用机制,并且自然种群目标基因的等位基因检测技术(ECOTILL-ING)和衍生型酶切扩增多态性序列(dCAPS)两种新型技术的开发应用也为下一步研究奠定良好基础。随着转基因作物特别是抗除草剂转基因作物产业化发展加快,配套农药应用技术尚未完善,并且缺乏针对我国各地转基因作物种植模式的专用除草剂。新型嘧啶(氧)硫苯甲酸类除草剂的研制、开发、改良与应用,应当结合抗性杂草防治与转基因作物生产体系,注意除草剂针对杂草、作物类型、应用方针、种植模式等多个方面,以多重抗性组合、多类型、多靶标的防除技术,延缓杂草抗性的产生,减小转基因作物的应用风险,确保农业生产的可持续发展。

参考文献

- [1] 覃贵亮,黄军军. 广西农田草害发生及防除策略[J]. 广西植保,2014,27(2):37-41.
- [2] 张特,赵强. 棉田阔叶除草剂与安全剂的复配药剂筛选[J]. 农药,2017,56(4):307-310.
- [3] 张浩. 新型六氢哒嗪类与四氢异喹啉-1,3-二酮类化合物的设计、合成及除草活性研究[D]. 北京:中国农业大学,2015.
- [4] 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]. 农药科学与管理,2004,25(4):28-31.
- [5] 赵青山,付颖,叶非. 三唑并嘧啶磺酰胺类除草剂的研究概况[J]. 植物保护,2011,37(2):14-19.
- [6] 苏少泉. 嘧啶羧酸类除草剂的开发与使用[J]. 农药研究与应用,2008,12(4):1-8.
- [7] 刘长令. 嘧啶氧(硫)苯甲酸类除草剂的创制经纬[J]. 农药,2002,43(9):44-45.
- [8] 杨帆. 乙酰羟酸合成酶(AHAS)亚基间相互作用的计算机模拟研究[D]. 天津:南开大学,2011.
- [9] 张一宾. 新颖磺胺类除草剂 pyrimisulfan[J]. 农化市场十日讯,2013,34(4):40-40.
- [10] 马小艳,马艳,彭军,等. 8 种茎叶处理除草剂对棉田杂草的防除效果[J]. 农药,2011,50(1):70-72.
- [11] 李美,高兴祥,高宗军,等. 嘧草硫醚对棉花的安全性及除草生物活性测定[J]. 农药,2009,48(7):538-541.
- [12] SHINOHARA T. Staple® (pyrithiobac-sodium) for broadleaf weed control on cotton [J]. Agrochemicals Japan, 2001, 78: 23-25.
- [13] BRAZ G B P, CONSTANTIN J, TAKANO H K, et al. Selectivity of herbicides applied in post-emergence of showy croalaria [J]. Revista Caatinga, 2016, 29(4):918-926.
- [14] BRAZ G B P, OLIVEIRA Jr R S, Constantin J, et al. Alternatives for the control of voluntary soybean rr (r) in cotton crop [J]. Bioscience Journal, 2013, 29(2): 360-369.
- [15] BURKE I C, TROXLER S C, WILCUT J W, et al. Purple and yellow nutsedge (*Cyperus rotundus* and *C. esculentus*) re-

- sponse to postemergence herbicides in cotton [J]. *Weed Technology*, 2012, 22(4):615–621.
- [16] GUERRA N, OLIVEIRA JÚNIOR R S D, CONSTANTIN J, et al. The leaching of trifloxysulfuron-sodium and pyriithobac-sodium in soil columns as a function of soil liming [J]. *Acta Scientiarum-Agronomy*, 2013, 35(2):175–181.
- [17] 程志明. 除草剂、抑草剂双草醚钠盐的开发[J]. *世界农药*, 2004, 26(2):11–15.
- [18] DAMALAS C A, DHIMA K V, ELEFTHEROHORINOS I G. Bispyribac-sodium efficacy on early watergrass (*Echinochloa oryzoides*) and late watergrass (*Echinochloa phyllopogon*) as affected by coapplication of selected rice herbicides and insecticides [J]. *Weed Technology*, 2014, 22(4):622–627.
- [19] 李静波, 欧阳石先, 郑伟, 等. 双草醚与吡嘧磺隆、灭草松、醚磺隆复配对早稻直播田一年生杂草的防效[J]. *杂草科学*, 2015, 33(1):53–56, 60.
- [20] 马国兰, 柏连阳, 刘都才, 等. 抗二氯喹啉酸稗草对6种除草剂的多抗性分析及田间控制效果评价[J]. *草业学报*, 2014, 23(6):259–265.
- [21] 马国兰, 刘都才, 刘雪源, 等. 不同除草剂对直播稻田杂草的防效及安全性评价[J]. *杂草科学*, 2014, 32(1):91–95.
- [22] 王险峰, 刘友香. 水稻、大豆、玉米田杂草发生与群落演替及除草剂市场分析(续)[J]. *现代化农业*, 2014(12):1–5.
- [23] 刘亚新. 双草醚对水稻的药害及三种安全剂对其解毒研究[D]. 娄底:湖南人文科技学院, 2015.
- [24] LÓPEZ-PÍÑEIRO A, SÁNCHEZ-LLERENA J, PEÑA D, et al. Transition from flooding to sprinkler irrigation in Mediterranean rice growing ecosystems: Effect on behaviour of bispyribac sodium [J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2016, 223:99–107.
- [25] 程志明. 除草剂嘧草醚的开发[J]. *世界农药*, 2003, 25(1):1–6.
- [26] 刘洋. 近年水稻田除草剂田间试验申请趋势分析[J]. *农药市场信息*, 2015, 26(9):30–33.
- [27] 吴雄哲, 杨玉廷, 金春兰. 嘧草醚对大叶龄稗草的室内防除效果及对水稻的安全性研究[J]. *现代农药*, 2010(4):46–47.
- [28] LEE I Y, KWON O D, KIM C S, et al. Weeding effect of *Echinochloa oryzoides* resistant to ACCase and ALS inhibitors by the leaf stages [J]. *Korean Journal of Weed Science*, 2011, 31(2):183–191.
- [29] 张敏荣, 马池芳, 余继华. 几种除草剂对机插早稻田杂草的防效试验[J]. *农业科技与信息*, 2016(5):89–90.
- [30] 柏亚罗, 顾林玲. 水稻用三大类农药市场及产品开发[J]. *现代农药*, 2017, 16(1):1–7.
- [31] 韩金涛, 王霞, 吕秀亭, 等. 2011年—2015年专利到期的农药品种之嘧啶𫟇草醚[J]. *今日农药*, 2014(1):44–47.
- [32] 周华江, 曹方元, 刘蔚华, 等. 嘧啶𫟇草醚防除直播稻田杂草试验[J]. *大麦与谷类科学*, 2014(3):49–50.
- [33] 罗宝君. 黑龙江省西部地区水稻田恶性杂草的防除技术[J]. *农药*, 2016, 55(9):692–695.
- [34] 王霞. 2000年—2010年上市的农药品种在我国的登记情况[J]. *山东农药信息*, 2014(5):36–37.
- [35] 刘洋. 水稻田耐抗性杂草发生趋势及防治策略(上)[J]. *农药市场信息*, 2014(23):26–28.
- [36] KOBAYASHI K, TSUNEKAWA Y. Behavior of pyriftalid in soil and its phytotoxicity activity on *Echinochloa oryzoides* seedlings emerging from various soil [J]. *Weed Biology and Management*, 2010, 10(4):249–255.
- [37] 彭伟立, 陈杰, 吴军, 等. 嘧啶氧基水杨酸衍生物: 中国, 00130736. 3 [P]. 2002–05–15.
- [38] 吕龙, 杨征敏, 唐庆红, 等. 2-嘧啶氧基-N-芳基氮杂苄胺类化合物、其制备方法、除草剂和应用: 中国, 201510198936. 4 [P]. 2015–08–19.
- [39] 张素芬. 亲水凝胶包覆型丙酯草醚的制备、性能及其土壤行为规律的示踪法研究[D]. 杭州:浙江大学, 2014.
- [40] 陈杰, 袁军, 刘继东, 等. 新型除草剂丙酯草醚的作用机理[J]. *植物保护学报*, 2005, 32(1):48–52.
- [41] 兰大伟, 刘永立. 丙酯草醚对植物细胞有丝分裂的影响[J]. *安徽农业科学*, 2016, 44(36):5–6.
- [42] 张帆. 丙酯草醚胁迫下油菜与小麦耐性机制及其生理信息的光谱模型构建[D]. 杭州:浙江大学, 2009.
- [43] 陈仕高, 谢雪梅, 蒲正国, 等. 10%丙酯草醚 EG 防除油菜杂草效果及药害分析[J]. *农药*, 2007, 46(3):199–201.
- [44] 王浥尘. 乡村生产性植物景观营造及百合养护于田间杂草防治研究[D]. 杭州:浙江大学, 2016.
- [45] YUE Ling, QI Wenyuan, YE Qingfu, et al. The metabolism of a novel herbicide ZJ0273 in oilseed rape and crickweed [J]. *Pesticide Biochemistry & Physiology*, 2012, 104(1):44–49.
- [46] WANG Haiyan, YU Zhiyang Y, YUE Ling, et al. Transformation of C-14-pyrimidinyloxybenzoic herbicide ZJ0273 in aerobic soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(10):2239–2244.
- [47] WANG Haiyan, YE Qingfu, YUE Ling, et al. Kinetics of extractable residue, bound residue and mineralization of a novel herbicide, ZJ0273, in aerobic soils [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(8):1036–1040.
- [48] WANG Haiyan, YE Qingfu, YUE Ling, et al. Fate characterization of a novel herbicide ZJ0273 in aerobic soils using multi-position 14C labeling [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(13):4134–4139.
- [49] WANG Haiyan, ZHANG Yanfei, YU Man, et al. Environment behavior and fate of a new pyrimidinyloxybenzoic herbicide ZJ0273 in aerobic soil [M]// *Herbicides and Environment*. InTech, 2011.
- [50] CAI Z, WANG H, SHI S, et al. Aerobic biodegradation kinetics and pathway of the novel herbicide ZJ0273 in soils [J]. *European Journal of Soil Science*, 2013, 64(1):37–46.
- [51] 沈佳君, 吴刚, 王伟, 等. 除草剂丙酯草醚在有机溶剂中的光化学降解[J]. *核农学报*, 2013, 27(8):1227–1233.
- [52] WANG Wei, YUE Long, ZHANG Sufen, et al. Fate of pyribambenz propyl (ZJ0273) in anaerobic soils revealed by posi-

- tion-specific ^{14}C labeling [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 258-259:151-158.
- [53] WANG Wei, WANG Yichen, LI Zheng, et al. Studies on the anoxic dissipation and metabolism of pyribambenz propyl (ZJ0273) in soils using position-specific radiolabeling [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 472:582-589.
- [54] 张培志, 叶美君, 周恩波, 等. Fenton 试剂降解除草剂溴嘧草醚的反应动力学研究[J]. *农药学学报*, 2014, 16(5):580-585.
- [55] WU Jun, CHENG Jie, LU Long. *N*-(2-bromophenyl)-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy) benzylamine, a new selective postemergent herbicide for weed control in winter oilseed rape [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(16):5954-5957.
- [56] LIU D, QIN Dongmei, RAN Ji. Dissipation and residues of *N*-(2-bromophenyl)-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy) benzylamine residues in rape and soil under field conditions [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 83(3):359-362.
- [57] WU Haifeng, ZHANG Peizhi, WU Jun. A facile synthesis of 2-aryloxypyrimidine derivatives via a tandem reductive amination/intermolecular $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ sequence [J]. *生物医学与生物技术*, 2010, 11(2):94-101.
- [58] 付群梅, 董德臻, 陈杰, 等. 溴嘧草醚与胺苯磺隆混配制剂对油菜田杂草的室内防除效果筛选研究[J]. *农药科学与管理*, 2007, 28(12):39-42.
- [59] 何乾坤, 吴军, 陈杰. 新型除草剂 ZJ0777 的合成和生物活性研究[J]. *浙江大学学报(理学版)*, 2005, 32(5):567.
- [60] 王爽. 嘧啶苯胺类除草剂 ZJO777 与植物过氧化物酶等酶类的互作研究[D]. 杭州:浙江大学, 2006.
- [61] 徐小燕. 创制除草剂氯胺嘧草醚生物活性及应用、开发研究[D]. 杭州:浙江大学, 2015.
- [62] 徐小燕, 唐伟, 姚燕飞, 等. 土壤环境因子对氯胺嘧草醚除草活性的影响[J]. *农药学学报*, 2015, 17(3):357-361.
- [63] 徐小燕, 陈杰, 台文俊, 等. 除草活性化合物 ZJ2528 的室内生物活性[J]. *浙江农业学报*, 2008, 20(5):376-379.
- [64] 徐小燕, 彭伟立, 陈杰, 等. 新型除草剂 ZJ0862 的研究与开发[J]. *农药学学报*, 2007, 9(2):117-121.
- [65] 孙凌莉, 黄松其, 张登科, 等. 60% ZJ0862 水分散粒剂的研制[J]. *现代农药*, 2012(1):30-32.
- [66] 杨征敏, 吕强, 赵沈江, 等. 棉田除草剂溴嘧草醚的中试合成及杂质鉴定[J]. *农药学学报*, 2014, 16(4):400-405.
- [67] 台文俊, 陈杰, 徐小燕, 等. 棉田除草活性化合物 SIOC0426 生物活性初步评价[J]. *农药学学报*, 2009, 11(1):87-91.
- [68] 李元祥. 新型 4,6-二甲氧基嘧啶类衍生物的合成及除草活性研究[D]. 武汉:华中师范大学, 2007.
- [69] 李元祥. *N*-[2-[(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)(羟基)甲基]苯基]取代甲酰胺类衍生物的合成及除草活性研究[J]. *现代农药*, 2011, 10(6):15-19.
- [70] 唐伟, 刘玉超, 陈杰, 等. 基于构象柔性的抗性除草先导优化及其生物活性[C]//第十二届全国杂草科学大会论文摘要集, 2015.
- [71] 金姗姗, 胡兰兰, 刘禅, 等. 八种新型除草剂分子的拉曼光谱研究[J]. *光散射学报*, 2011, 23(4):381-386.
- [72] 徐桂兰. 2-甲基磺酰基-4,6-二甲氧基嘧啶的合成工艺优化[J]. *河南科技*, 2011(9):49-49.
- [73] 李元祥, 柏连阳, 胡蔚昱. 嘧啶水杨酸类除草剂中间体 DMSP 的合成研究进展[J]. *广州化工*, 2010, 38(3):3-6.
- [74] HEAP I. The international survey of herbicide resistant weeds [DB/OL]. <http://www.weedscience.org>, 27 February 2015.
- [75] HEAP I. International survey of herbicide resistant weeds [DB/OL]. Annual Report Internet <http://www.weedscience.org/>, 2016.
- [76] 李平生, 魏松红, 纪明山, 等. 野慈姑对 ALS 抑制剂的交互抗药性[J]. *农药*, 2015, 54(5):366-368.
- [77] 罗克明. 一种用于转基因植物安全性控制的高效基因删除系统“Gene-Deletor”的构建[D]. 重庆:西南农业大学, 2004.
- [78] 毛新志. 转基因作物产业化的伦理辩护[J]. *华中农业大学学报(社会科学版)*, 2011(1):5-11.

(责任编辑: 田 喆)