

◆ 综述与专论 ◆

除草剂敌草胺的环境毒理研究进展

罗 跃^{1,2}, 黄文源^{1,2}, 刘旭东^{1,2}, 韩 磊^{1,2}, 姚小龙^{1,2}, 吴小毛^{1,2*}

(1. 贵州大学 作物保护研究所, 贵阳 550025 2. 贵州山地农业病虫害重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 敌草胺是酰胺类手性除草剂, 因具有良好的灭草活性而被广泛应用。敌草胺由于在环境中半衰期较长而药效持久, 且易随水流扩散, 因此对生物体和环境构成危害的潜在威胁性较大。本文叙述了敌草胺的结构、理化性质、特性及应用概况, 综述了其在环境中的分布和残留检测方法、动态、环境毒理与生态效应、生物降解等方面的研究进展, 以为敌草胺的分解代谢研究、污染治理和科学施用提供可借鉴依据。

关键词: 敌草胺; 分解代谢; 残留分析; 环境毒理; 生物降解

中图分类号: S 482.4+6 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2021.02.001

Advances in Environmental Toxicology of Herbicide Napropamide

LUO Yue^{1,2}, HUANG Wenyuan^{1,2}, LIU Xudong^{1,2}, HAN Lei^{1,2}, YAO Xiaolong^{1,2}, WU Xiaomao^{1,2*}

(1. Institute of Crop Protection, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Key Laboratory of Mountain Agricultural Diseases and Pests, Guiyang 550025, China)

Abstract: Napropamide is an amide chiral herbicide and is widely used due to its good herbicidal activity. Napropamide has a long half-life in the environment and long-lasting efficacy, and is easy to spread with the water flow, so it has a greater potential threat to organisms and the environment. This paper described the structure, physicochemical properties, characteristics and application overview of napropamide, and summarized its research progress in the distribution and residue detection methods, dynamics, environmental toxicology, ecological effects, and biodegradation in the environment. The object of this paper is to provide reference for catabolism research, pollution control and scientific application of napropamide.

Key words: napropamide; catabolism; residue analysis; environmental toxicology; biodegradation

敌草胺(Napropamide)属芳氧酰胺类除草剂,由美国斯特弗化学公司(现先正达农业有限公司)研制开发,于1969年上市^[1]。敌草胺是一种苗前土壤处理的选择性除草剂,主要作用机制是抑制杂草发芽种子中蛋白质的合成。由于敌草胺具有良好的杀草活性和功效,在世界各地均推广应用于多种大田作物芽前除草^[2]。

随着人们环境保护的意识逐渐增强,敌草胺对生态的破坏和环境的污染引起人们高度重视。笔者

基于近年来国内外相关研究文献,从敌草胺的结构特征、理化性质、应用概况、代谢规律、检测方法、环境毒理、生态效应和生物降解等方面进行综述。

1 敌草胺的结构及理化性质

敌草胺,通用名Napropamide,又名萘丙酰草胺、大惠利、草萘胺等,化学式为C₁₇H₂₁NO₂,化学名为*N*-异丙基-氯乙酸替邻甲苯胺或2-氯-*N*-异丙基-*N*-(2-甲基苯基)-乙酸胺或*N,N*-二乙基-2-(α -萘氧基)丙酰

收稿日期: 2020-08-06

基金项目: 贵州省科技支撑计划项目[黔科合支撑(2018)2351号 (2019)2407号 (2020)1Y134号 (2020)1Y1115号]; 贵州省优秀青年科技人才基金[黔科合平台人才(2017)5616]; 国家自然科学基金(21267007)

作者简介: 罗跃(1996—),男,贵州水城人,硕士研究生,研究方向为农药科学应用与风险评估、农药残留与环境行为。

E-mail: 1987957869@qq.com

通信作者: 吴小毛(1978—),男,贵州正安人,博士,教授,主要从事农药科学应用与风险评估、农药残留与环境行为研究。

E-mail: wuxm827@126.com (C)1994-2022, CNKI Network Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

胺^[1-3]。其结构式如图1所示：

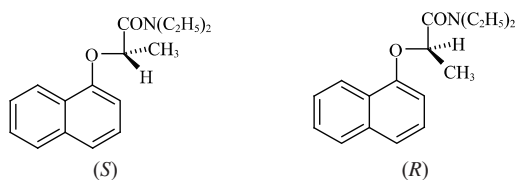


图1 敌草胺化学结构式

敌草胺属手性除草剂,其分子中含有手性碳原子,存在2个旋光异构体^[2]。纯品为白色结晶,熔点为73~78℃(lit.),密度为1.079 g/cm³;闪点为214℃;在气压为760 mmHg环境下沸点为430.2℃;在25℃时蒸汽压为0.53 Pa Hg,水溶解度为72 mg/L,易溶于丙酮、乙醇等有机溶剂,在稀酸性溶液中稳定,在碱性溶液中不稳定,敌草胺应低温干燥、通风储存,与食品原料分开储运^[4-5]。

2 敌草胺的特性及应用概况

敌草胺为内吸性除草剂,施用后在土壤表面形成药物层,杂草的芽和叶面吸收后抑制体内酶的合成,并阻碍细胞分裂,使杂草的根芽不能生长而坏死。敌草胺对杂草防除效果优良,适用于烟草、西瓜、花生、油菜、棉花、水稻、大豆等作物防除野燕麦(*Avena sativa* L.)、马唐(*Digitaria sanguinalis* L.)、早熟禾(*Poa annua* L.)、稗草(*Echinochloa crusgalli* L.)等一年生或多年生禾本科杂草及主要的阔叶杂草^[6]。一般情况下防除一年生杂草比防除多年生杂草效果好。

敌草胺自1969年投入市场以来,得到了较好的发展和广泛的推广应用,其使用量在除草剂中居于全世界第2位,是使用最普遍的除草剂之一^[7]。2005年,敌草胺由广东宜禾宜农作物科学有限公司在我国首次登记使用于烟草和西瓜田,作为移栽前土壤喷施除草剂^[8]。敌草胺是高效广谱芽前除草剂,施用后在田间土层中半衰期长达2个月左右,可一次性防除整季杂草,广泛应用于其他大田作物^[9]。Xie等^[10]研究表明,在玉米苗期喷洒敌草胺能使除草效果最大化,且施用后对玉米出苗率无抑制作用,对杂草根系生物量的抑制作用较芽明显。

敌草胺在土壤中持效期长,对杂草的防除效果较好,但使用不合理则易造成土壤和农作物残留超标,污染环境,影响后续作物生长,或溶入地表水和地下水中,最终对人和动物造成危害^[11]。如蔡春鹏等^[12]研究发现,在轮叶党参苗地施用敌草胺适宜药效发挥的土壤湿度在70%左右,土壤湿度过高则易

造成药害,故施用时需严格按照敌草胺在不同基质中的相关残留限量标准,适量施用,从源头控制敌草胺的投入,依托残留检测技术做好安全性评价。对于已受污染的土壤和水体,通过种植富集植物、利用微生物降解、投入农药降解酶、修建蓄水池集中消毒等途径进行修复。

3 敌草胺的环境分布及检测方法

敌草胺进入市场施用至今已近50年,其适用范围广泛,在环境中必然广泛存在。洪文良等^[13]对土壤中敌草胺的降解规律进行了研究,发现施用60 d后土壤中仍检出敌草胺,降解率为48.00%~54.50%,半衰期为55.9~67.3 d,梅文泉等^[14]在对烟草中异丙甲草胺、仲丁灵、氟节胺、敌草胺的残留量进行测定时,在烟草中检出敌草胺残留,李方楼等^[15]在施用过敌草胺的烤烟中部叶检测出敌草胺残留,陶大钧^[16]在蔬菜、水稻和土壤中均检出敌草胺残留,Jury等^[17]通过土壤柱实验发现,敌草胺在土壤中可迁移深度达180 cm。以上研究表明敌草胺在环境中广泛存在于土壤和植物体内。

在20世纪90年代已有大量文献报道敌草胺的检测方法,如凯氏定氮法、碱解法、生测法、气相色谱法等检测方法^[14,18-19]。近年来采用高效液相色谱法和气相色谱法检测敌草胺报道较多^[20-21]。李方楼等^[15]建立了敌草胺分子印迹固相萃取-高效液相色谱法检测敌草胺残留,认为敌草胺分子印迹原位整体柱具有高专属性亲和力,有利于复杂样品中微量敌草胺的检测。梅文泉等^[14]采用固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定敌草胺等4种农药,可有效清除样品中的杂质,并对检测条件进行了优化,其平均回收率为96.9%,检出限为0.01 mg/kg。陈胜文等^[22]应用手性ChiralpakOJ-H柱对敌草胺进行分离,并对其2个对映体用圆二色光谱进行了表征,结果表明外消旋体线性范围为10~100 ng/mL,外消旋体最低检测限为8 ng/mL,对映体纯的检测限为4 ng/mL。Li等^[23]提出了一种基于激发发射矩阵(EEM)荧光二阶校正的快速非分离光谱荧光测定方法,用于土壤、河流沉积物、废水和河流水样中敌草胺的测定。随着检测仪器和检测方法不断优化,敌草胺的残留检测也将更加精准。

4 敌草胺的环境行为

4.1 敌草胺在动植物体内的动态

崔利娥^[24]和Cui等^[25]发现施用敌草胺后,在紫花

苜蓿植株地上部分检出敌草胺浓度为0.111~2.444 mg/kg,根部为0.651~2.444 mg/kg,富集指数达2.526,且发现敌草胺在植株中首先以根部富集较多,但根部残留含量下降较快,原因是被根部代谢系统降解或转移至植株地上部分。Biswas等^[26]在施用敌草胺后的茶园土壤和茶树体内均检测出残留,且发现敌草胺在茶树体内的降解比土壤中快。Qi等^[27-28]研究发现,施用敌草胺对大豆和黄瓜的叶绿素含量无影响,对超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)和膜脂过氧化物活性的测定结果表明敌草胺可诱导氧化应激,番茄、黄瓜和油菜对敌草胺的降解不具有对映选择性,而卷心菜对敌草胺的降解略有对映选择性。敌草胺在植物体内的动态仍有待进一步研究。

姚小珊^[29]在检测人体尿液样品中敌草胺外消旋体、对映体的残留时,发现敌草胺的检出率为100%。Xie等^[10,30]研究表明,敌草胺对斑马鱼具有对映选择性抑制作用,(*R*)-NAP的抑制作用强于外消旋体(*Rac*)-NAP和(*S*)-NAP;*R*-对映体对非目标生物的毒性最低,且0.01 mg/L的敌草胺可以促进植物生长。Pahari等^[31]在山羊的排泄物和组织中检测到3种敌草胺的主要代谢产物,即酰胺水解形成的1-萘氧基丙酸、氧脱烷基化形成的1,5-二羟基萘和*N*-脱烷基化形成的*N*-乙基敌草胺。代谢物结构式如图2所示:

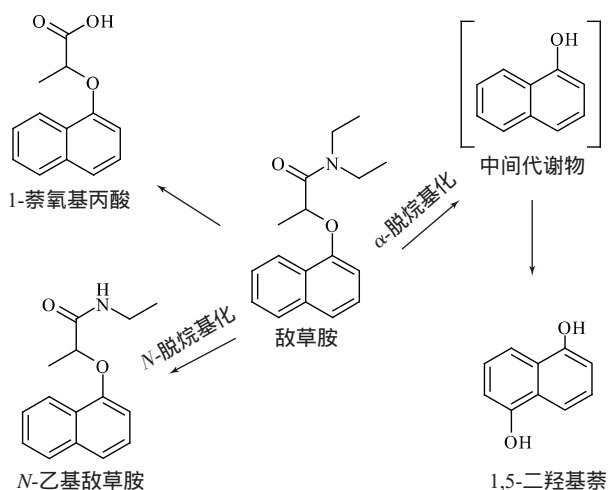


图2 敌草胺在山羊体内的代谢反应

4.2 敌草胺在环境中的动态

敌草胺在土壤中发生降解和吸附行为。敌草胺会显著改变土壤的微生物群落结构,土壤自生微生物对敌草胺的降解较为缓慢^[32]。崔利娥^[24]检测时发现种植了紫花苜蓿的土壤中敌草胺的浓度远低于未种植紫花苜蓿的对照土壤,且发现根际土壤中敌草胺的残留量显著低于非根际土壤,说明紫花苜蓿

有富集或加快降解敌草胺的作用。Gerstl等^[33-34]证明了土壤对敌草胺的吸附属中等水平, K_d (吸附系数)值在0.27~2.96 mL/g,吸附与土壤有机质含量高度相关,与土壤粘土含量仅略有相关。土壤吸附敌草胺后向周围辐射扩散,高施用频率下扩散移动横向多于垂直,低施用频率时垂直扩散移动多于横向;扩散速率还与土壤的质地有关,在弱吸附土壤中分布较为均匀,在重吸附土壤中扩散表现出轻微阻滞。敌草胺在不同类型和不同粒径微团的土壤的吸附具有一定的差异。土壤胶体对敌草胺的吸附能力大于土壤本体,在不同类型土壤胶体吸附容量按由大到小依次为草甸黑土胶体、黄泥土胶体、潮土胶体、黄棕壤胶体、红壤胶体。在土壤粒径小于0.002 mm和2.00~0.25 mm吸附容量最大,在0.25~0.02 mm和0.02~0.002 mm 2个粒径范围内吸附容量相对较小^[35-36]。在水溶性有机物中以绿肥作用最为明显,可使敌草胺吸附量降低9.5%~22.9%,迁出土体的敌草胺含量提高43.54%~73.42%。在有机物丰富的土壤中施用敌草胺,可能会促进其在土壤中的迁移,对地下水污染构成威胁。水溶性有机物会明显降低敌草胺在土壤中的吸附,并能有效促进敌草胺的迁移,其中在黄棕壤和石灰性潮土中效果较为显著^[37]。Xie等^[38]研究了敌草胺对映体和外消旋体对铜绿微囊藻的毒性与环境行为,发现*S*-对映体降解最快,*R*-对映体比*S*-对映体更容易被铜绿微囊藻积累;*S*-对映体比*R*-对映体和外消旋体表现出更大的毒性,敌草胺对映体和外消旋体对丙二醛(MDA)无影响,SOD的增加与暴露时间有关,细胞中微囊藻毒素(MC)含量受到显著影响。Sadeghzadeh等^[39]研究发现,土壤中添加鸡粪(CD)和棕榈油厂废水(POME)使敌草胺半衰期分别增加到69 d和49.5 d,表明加入CD和POME均能降低敌草胺的淋失量,且CD比POME更有效,而土壤灭菌后再添加无明显影响。

5 敌草胺的环境毒理与生态效应

5.1 敌草胺的急性毒性

敌草胺的安全浓度为0.389 mg/L,当敌草胺浓度超过42.5 mg/L时,可在96 h内造成罗氏沼虾的幼虾全部死亡,24、48、72、96 h的 LD_{50} 值分别为1.60、1.29、0.68、0.53 mg/L^[40]。对小白鼠的致死中量 LD_{50} 值大于5 g/kg,兔子急性经皮致死中量 LD_{50} 值大于或等于2 g/kg,老鼠急性吸入 LD_{50} 值大于或等于4.8 mg/L^[41-42]。因此,应避免敌草胺长时间重复接触皮肤、眼睛、衣服,尤其是避免吸入体内。

5.2 敌草胺的环境生态效应

敌草胺是农业实践中较常用的除草剂之一,其持续应用对环境生态构成一定影响。敌草胺对土壤中底物诱导呼吸、总细菌数、脱氢酶、磷和脲酶均有负面影响,可导致底物诱导呼吸、脱氢酶、酸性和碱性磷酸酶活性降低,pH增加,硝化和固氮对敌草胺较为敏感,影响氮的转化^[32]。Guo等^[43]发现敌草胺可造成土壤基础呼吸下降,抑制土壤酶活性,可诱导毒性干扰土壤微生物种群导致微生物生物量的下降。Cui等^[44]发现敌草胺可在油菜中积累,引发油菜O₂或H₂O₂增加,影响抗坏血酸过氧化氢酶、谷胱甘肽-S-转移酶、愈创木酚过氧化氢酶等酶活性,造成油菜生长抑制和氧化损伤。敌草胺在紫花苜蓿植株内积累后抑制根部的生长,导致叶绿素减少,活性氧生成过量引起氧化应激,影响根和叶中硫代巴比妥酸反应物积累^[24]。敌草胺对黄瓜和大豆叶片叶绿素含量没有影响,但可引起氧化应激,对黄瓜和大豆的造成氧化损伤。敌草胺对大豆和黄瓜的根长、茎长和鲜重有显著的抑制作用,出现主根较短、侧根不发达和叶片生长受损,在低于0.5 mg/kg低浓度下则加速大豆根的生长和鲜重^[28]。吴小毛等^[45]对在敌草胺胁迫下土壤酶活性的动态响应进行了研究,结果表明,在培养前期,敌草胺对土壤过氧化氢酶和磷酸酶的作用分别是激活和抑制,且作用程度与浓度呈正比,对脲酶表现为低浓度激活,高浓度抑制,对脱氢酶也有激活作用,培养后期,土壤过氧化氢酶、脱氢酶、脲酶和磷酸酶活性表现为抑制和恢复的变化趋势。

5.3 有关敌草胺的残留限量规定

由于敌草胺的广泛使用,已造成对生态环境不同程度的污染和破坏,对中药材、水果和蔬菜等农产品质量安全造成不同程度影响。现已有多个国家和地区根据自身实际情况,对敌草胺在农产品、食品、饮用水等中的残留限量做出了相应的规定,并发布了一系列的权威文件及标准。如在欧洲现行标准中植物、加工商品、轮作作物和牲畜中敌草胺最大残留限量为0.05~0.2 mg/kg,但欧洲食品安全局根据第396/2005号条例(EC)第12条审查了目前敌草胺在欧洲最大残留水平,仍然认为有很大一部分食品中敌草胺的最大残留限量有待进一步商榷,并在2018年8月发布10.2903/j.efsa.2018.5394号文件,审查敌草胺在部分食品上的最大残留限量。结果显示,在枸杞、番茄、茄子和西兰花中敌草胺的最大残留限量为0.01 mg/kg,在亚麻籽、芝麻、葵花籽中最

大残留限量为0.02 mg/kg^[46]。巴西国家卫生监督局在2017年12月发布第438号咨询文件,修订敌草胺在燕麦、黑麦、大麦、小黑麦等食品中的最大残留限量为0.7 mg/kg。澳大利亚农兽药管理局(APVMA)在2016年11月发布《澳新食品标准法典》,规定敌草胺在鸡蛋、禽类及哺乳动物可食内脏、禽肉脂肪等部分食品中的最大残留限量为0.01 ppm。我国农业农村部在2018年6月发布的“关于公开征求农药最大残留限量和农药残留检测方法等食品安全国家标准(征求意见稿)意见函”中《食品中阿维菌素等51种农药最大残留限量(征求意见稿)》规定了敌草胺在油料和油脂中最大残留限量为0.1 mg/kg,在大蒜、青蒜、蒜薹等蔬菜中最大残留限量为0.05 mg/kg。

6 敌草胺的降解

近几十年来,除草剂的大量使用导致了其在生态系统中的大量生物累积,这已成为农田和水域中最常见的有机污染物之一^[47]。敌草胺在土壤中的持久性较长,土壤有机质含量($P < 0.01$)是影响敌草胺在土壤中吸附的主要因素,降解速率随土壤有机质含量的升高而加快,其中微生物降解是敌草胺在土壤环境中降解的主要途径^[48]。相比于(R)-NAP,(S)-NAP更容易被环境中的微生物降解,但导致这一现象的生物学机制尚不清楚。Donaldson等^[49]发现敌草胺在光照下半衰期为8.7~223 min,其在光下的降解速率与光强度呈正相关的关系,敌草胺在土壤中的降解半衰期为34~201 d,其降解速率跟土壤的类型、土壤水分含量、温度、微生物量密切相关。Gerstl等^[33]发现敌草胺在土壤中的降解符合一级动力学,半衰期为17~1643 d,认为土壤含水量和温度比土壤类型或初始浓度对降解的影响更大。崔利娥^[24]研究表明紫花苜蓿可积累敌草胺残留,减少土壤中残留量,紫花苜蓿根系分泌物可为根际微生物提供营养,刺激土壤微生物活性,促进敌草胺降解。Walker等^[50]在灯芯草田采集土壤样品,通过实验室富集培养强化降解,发现了2个能够在纯培养中降解除草剂的菌株,但未鉴定。敌草胺的降解速率随土壤温度(15~35℃)的增加而加快,并与有机质含量有关,而土壤微生物是影响敌草胺在土壤中降解的主要因素。郭华等^[51]认为敌草胺在土壤中降解途径为脱烷基,降解产物是N-甲基-2-(1-萘氧基)丙酰胺和N-乙基-2-(1-萘氧基)丙酰胺。Huang等^[52]从鞘脂菌属sp. B2中克隆了参与敌草胺降解的SnaH和Snpd 2个基因,发现(S)-NAP被酰胺酶SnaH快速转化,SnaH

首先裂解(S)/(R)-NAP的酰胺键,形成(S)/(R)-2-(1-萘基)-丙酸[(S)/(R)NP]和二乙胺 α -酮戊二酸依赖的双加氧酶Snpd进一步将(S)-NP转化为1-萘酚和丙酮酸。

7 结 论

敌草胺适用于烟草、棉花、水稻等多种作物防除野燕麦、早熟禾等多种杂草,防除效果较好。敌草胺微溶于水,容易进入生物体组织和土壤,其半衰期长,使用不当易造成残留超标,危害环境和生物体。敌草胺是手性农药,其不同的对映体(R)-NAP、(S)-NAP以及外消旋混合物(Rac)-NAP在手性环境和生物体内的生物活性和毒性均有差别。微生物对敌草胺对映体的选择性分解代谢是重要研究方向,(S)-NAP相比于(R)-NAP更容易被环境中的微生物降解。敌草胺会改变土壤中的微生物群体结构,降低土壤酶活性。土壤有机质是影响敌草胺在土壤中吸附的主要因素,微生物降解是敌草胺在土壤环境中降解的主要途径,其降解速率还跟土壤的类型、水分含量、温度等相关。

敌草胺是较好的土壤处理除草剂,过去几十年间在全球被广泛施用,至今仍在除草剂市场上占有很大份额。随着环保意识和要求的提高,敌草胺等施用广泛、持效期长、潜在污染威胁较大的农药应引起重视。当前对敌草胺污染土壤和水体修复治理的研究尚不足,已有文献报道的微生物降解菌和富集植物、特异性酶等较少,高效降解菌株的发掘和驯化、特异性酶促降解的机理研究和富集植物的开发与评价等是未来敌草胺污染土壤修复的主要发展方向,而目前对敌草胺污染水体治理的技术主要有生物膜法、厌氧处理法、好氧活性污泥法等,今后应加强驯化对敌草胺具有较好抑菌效果的活性污泥,结合生物膜生物密度大、动力消耗小等优点使用,改良厌氧菌株以使其更有效分解污水中有机质。此外,还应丰富全国土壤和水体生态系统中敌草胺的残留数据,加强敌草胺在生物体及环境动态相关研究,并完善敌草胺的合理施用规范,健全监管机制,从源头控制其在农业生态系统中的投入量,加大其污染的修复治理力度,以缓解敌草胺对人体和环境的损害。

参考文献

[1] 吕秀亭. 近五年年均增长率超过10%的农药品种在我国的登记情况[J]. 山东农药信息, 2013(4): 37-38.

[2] 周瑛, 张世浩, 刘维屏, 等. 敌草胺对映体的高效液相色谱分离及

手性拆分热力学研究[J]. 农药学报, 2006(3): 260-264.

[3] SEONGHWA C, JINEUN K, YOUNGEUN J, et al. Napropamide [J]. Acta Crystallographica, 2013, 69(69): 1207.

[4] 史坚. 敌草胺拆分的研究[J]. 农药, 1992(6): 21; 37.

[5] 王广生. 石油化工原料与产品安全手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2010.

[6] 郑庆伟. 2020年农田杂草科学防控技术方案[J]. 农药市场信息, 2020(6): 51-52.

[7] 陈小龙. 敌草胺降解菌株QC-18的分离鉴定、降解特性及降解基因的初步研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2017.

[8] 中国农药信息网. 农药登记信息[EB/OL]. [2021-03-01]. <http://www.chinapesticide.org.cn/>.

[9] 张承, 吴小毛, 龙友华, 等. 一株敌草胺降解菌的分离鉴定及降解性能[J]. 应用生态学报, 2016, 27(10): 3371-3378.

[10] XIE J Q, TANG W, ZHAO L, et al. Enantioselectivity and allelopathy both have effects on the inhibition of napropamide on *Echinochloa crusgalli*[J]. Science of The Total Environment, 2019, 682: 151-159.

[11] 黄汝增. 新农药使用手册[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1989.

[12] 蔡春鹏, 吴明根, 朴仁哲. 轮叶党参栽培地适宜化学除草剂筛选的研究[J]. 延边大学农学学报, 2003(3): 163-170.

[13] 洪文良, 吴小毛. 敌草胺在植烟土壤中的降解规律[J]. 贵州农业科学, 2012, 40(6): 201-206.

[14] 梅文泉, 邵金良, 黎其万, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定烟草中异丙甲草胺、仲丁灵、氟节胺、敌草胺的残留量[J]. 西南农业学报, 2014, 27(2): 819-822.

[15] 李方楼, 鲁喜梅, 魏跃伟, 等. 烟叶中敌草胺残留的分子印迹 SPE-HPLC检测[J]. 中国农学通报, 2011, 27(24): 268-272.

[16] 陶大钧. 气相色谱法测定丁草胺敌草胺除草醚[J]. 农业环境科学学报, 1992(5): 238-240.

[17] JURY W A, ELABD H, RESKETO M. Field study of napropamide movement through unsaturated soil[J]. Water Resources Research, 1986, 22(5): 749-755.

[18] ZHAO P F, ZHAO J, LEI S, et al. Simultaneous enantiomeric analysis of eight pesticides in soils and river sediments by chiral liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chemosphere, 2018, 204: 210-219.

[19] 丁中, 潘道一. 生测法测定敌草胺、都尔在土壤中的残留量[J]. 湖南农业科学, 1996(增刊): 38-40.

[20] 梁伟光. 除草剂“敌草胺”含量的测定[J]. 河北化工, 1991(3): 63-64.

[21] 张威, 唐岭岭, 刘惠民, 等. 烟草中酰胺类除草剂残留量的测定[J]. 中国烟草学报, 2005(6): 23-26.

[22] 陈胜文, 蔡喜运, 席萌, 等. 敌草胺对映体圆二色光谱表征及其水体中微量对映体含量测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2006(9): 1649-1652.

[23] LI Y N, WU H J, QING X D, et al. The maintenance of the sec-

- ond-order advantage: second-order calibration of excitation-emission matrix fluorescence for quantitative analysis of herbicide napropamide in various environmental samples[J]. *Talanta*, 2011, 85(1): 325-332.
- [24] 崔利娥. 敌草胺在紫花苜蓿中的积累及对紫花苜蓿生长的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2010.
- [25] CUI L E, YANG H. Accumulation and residue of napropamide in alfalfa (*Medicago sativa*) and soil involved in toxic response[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1):81-86.
- [26] BISWAS P K, PRAMANIK S K, MITRA S R, et al. Persistence of napropamide in/on tea under North-East Indian climatic condition [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, 79(5):566-569.
- [27] QI Y L, LIU D H, ZHAO W T, et al. Enantioselective phytotoxicity and bioactivity of the enantiomers of the herbicide napropamide [J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2015, 125: 38-44.
- [28] QI Y L, LIU D H, SUN M J, et al. The chiral separation and enantioselective degradation of the chiral herbicide napropamide [J]. *Chirality*, 2014, 26(2): 108-113.
- [29] 姚小珊. 四种典型手性农药在全国土壤及人体尿液中对映体残留分析[D]. 武汉: 中南民族大学, 2018.
- [30] XIE J Q, ZHAO L, LIU K, et al. Enantioselective effects of chiral amide herbicides napropamide, acetochlor and propisochlor: the more efficient *R*-enantiomer and its environmental friendly[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 626:860-866.
- [31] PAHARI A K, MAJUMDAR S, MANDAL T K, et al. Toxicokinetics, recovery, and metabolism of napropamide in goats following a single high-dose oral administration[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(4): 1817-1824.
- [32] CYCON M, WOJCIK M, BORYMSKI S, et al. Short-term effects of the herbicide napropamide on the activity and structure of the soil microbial community assessed by the multi-approach analysis [J]. *Applied Soil Ecology*, 2013, 66: 8-18.
- [33] GERSTL Z, YARON B. Behavior of bromacil and napropamide in soils: I. adsorption and degradation[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1983, 47(3): 474-478.
- [34] GERSTL Z, YARON B. Behavior of bromacil and napropamide in soils: II. distribution after application from a point source1[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1983, 47(3): 478-483.
- [35] 马爱军, 何任红, 张丽. 草萘胺在黄泥土不同粒径微团聚体上的吸附行为[J]. *土壤*, 2006(6): 778-781.
- [36] 何任红, 马爱军. 草萘胺在五种土壤及其胶体上的吸附行为[J]. *土壤*, 2011, 43(6): 993-997.
- [37] 马爱军, 周立祥, 何任红. 水溶性有机物对草萘胺在土壤中吸附与迁移的影响[J]. *环境科学*, 2006(2): 356-360.
- [38] XIE J Q, ZHAO L, LIU K, et al. Enantiomeric environmental behavior, oxidative stress and toxin release of harmful cyanobacteria *Microcystis aeruginosa* in response to napropamide and acetochlor [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 246(3): 728-733.
- [39] SADEGHZADEH F, SAMSURI A W, RADZIAH O, et al. Degradation and leaching of napropamide in BRIS soil amended with chicken dung and palm oil mill effluent[J]. *Clean-soil Air Water*, 2012, 40(6): 599-606.
- [40] 江敏, 臧维玲, 戴习林, 等. 甲胺磷、杀草丹乳油、敌草胺、复方胶悬剂对罗氏沼虾的毒性作用[J]. *上海水产大学学报*, 1997(1): 17-24.
- [41] PULGARIN J A, BERMEJO L F. Determination of napropamide in technical formulations, soil and vegetable samples by sensitised fluorescence: validation of the method[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 491(1): 37-45.
- [42] 齐艳丽. 几种手性农药对映体环境行为及污染特性研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2016.
- [43] GUO H, CHEN G F, LV Z P, et al. Alteration of microbial properties and community structure in soils exposed to napropamide[J]. *环境科学学报(英文版)*, 2009, 21(4): 494-502.
- [44] CUI J, ZHANG R, WU G L, et al. Salicylic acid reduces napropamide toxicity by preventing its accumulation in rapeseed (*Brassica napus* L.) [J]. *Archives of Environment Contamination and Toxicology*, 2010, 59(1): 100-108.
- [45] 吴小毛, 龙友华, 李荣玉, 等. 除草剂敌草胺胁迫下土壤酶的活性动态响应[J]. *贵州农业科学*, 2013(8): 124-126.
- [46] BRANCATO A, BROCCA D, CARRASCO CABRERA L, et al. Reasoned opinion on the review of the existing maximum residue levels for napropamide according to article 12 of regulation (EC) No 396/2005[J]. *EFSA Journal*, 2018, 16(8): 5394.
- [47] BENITEZ F J, REAL F J, ACERO J L, et al. Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicides in waters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 138(2): 278-287.
- [48] 张承, 龙友华, 吴小毛. 敌草胺在土壤中的吸附及其与持久性和生物有效性之间的关系(英文)[J]. *农药学报*, 2016, 18(5): 633-643.
- [49] DONALDSON S G, MILLER G C. Coupled transport and photodegradation of napropamide in soils undergoing evaporation from a shallow water table[J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(3): 924-930.
- [50] WALKER A, PAREKH N R, ROBERTS S J, et al. Evidence for the enhanced biodegradation of napropamide in soil[J]. *Pest Management Science*, 2010, 39(1): 55-60.
- [51] 郭华, 朱红梅, 杨红. 除草剂草萘胺在土壤中的降解与吸附行为[J]. *环境科学*, 2008(6): 1729-1736.
- [52] HUANG J W, CHEN D, JIANG J D. Preferential catabolism of the (*S*)-enantiomer of the herbicide napropamide mediated by the enantioselective amidohydrolase SnaH and the dioxygenase Snpd in *Sphingobium* sp. strain B2[J]. *Environmental Microbiology*, 2020, 22(1): 286-296.

(责任编辑:徐娟)