

烟区二氯喹啉酸

残留与治理研究

Study on Residue and Control of Quinclorac
in Tobacco-growing Area

中国烟草总公司广东省公司 华南农业大学 著



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

烟区二氯喹啉酸 残留与治理研究

Study on Residue and Control of Quinclorac
in Tobacco-growing Area

中国烟草总公司广东省公司 华南农业大学 著



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

· 广州 ·

图书在版编目(CIP)数据

烟区二氯喹啉酸残留与治理研究/中国烟草总公司广东省公司, 华南农业大学著. —广州: 华南理工大学出版社, 2016.9

ISBN 978-7-5623-4946-4

I. ①烟… II. ①中… ②华… III. ①烟草-除草剂-农药残留-研究
IV. ①S481

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第08376号

烟区二氯喹啉酸残留与治理研究

中国烟草总公司广东省公司 华南农业大学 著

出 版 人: 卢家明

出版发行: 华南理工大学出版社

(广州五山华南理工大学17号楼, 邮编510640)

<http://www.scutpress.com.cn> E-mail: scutc13@scut.edu.cn

营销部电话: 020-87113487 87111048 (传真)

策划编辑: 毛润政

责任编辑: 毛润政

印 刷 者: 广州家联印刷有限公司

开 本: 787mm × 1092mm 1/16 印张: 17.25 字数: 348千

版 次: 2016年9月第1版 2016年9月第1次印刷

定 价: 260.00元

版权所有 盗版必究 印装差错 负责调换

本书编委会名单

主 编：陈泽鹏 万树青

副 主 编：李丽春 李华平 陈建军

编写人员：

陈泽鹏	万树青	李丽春	李华平
陈建军	王 静	何东华	陈永明
詹湓寿	王维专	李 行	谢 晋
栗芸茜	宋丹妮	严玛丽	贺广生
王晓宾	陈桢禄	邓建朝	邓海滨
田 野	郭庆明	王 怡	邹 勇
郭亚利	李淮源	董丽红	唐 明

审 稿：

张曙光 黄炳球



前言

2000年前后,广东部分烟区的烟叶出现奇特的生长畸形现象,表现为叶缘下卷,叶片向背面皱缩,致使叶片狭长,严重时叶肉消失,呈线条状,先是局部零星田块出现,随后的1~2年内则整田连片大面积发生,引起烟农恐慌。有人认为是烟草公司提供的肥料、种子出了问题,一定程度上影响了烟区的社会稳定。在收成无望的情况下,烟农曾一度放弃种烟,烟叶生产面临严峻考验。面对紧急而严重的生产问题,广东省烟草公司各级领导高度重视,在请教、咨询国内有关专家和机构仍不明原因的情况下,迅速组织本地高校、科研单位进行实地考察,并组成一支以植物生理、土壤化学、植物病理以及农药专家为核心的联合攻关队伍,经过近两年的努力,从问题土壤分析、烟草生理生化测定、烟草病害分子鉴定和农药残留检测等多个方向进行了系统的研究,查明致畸的主要原因是水稻田进行化学除稗草时,施用有效成分为二氯喹啉酸的除草剂,如杀稗王等,在水稻收割后仍残留在土壤和水体中,导致后茬作物烟草生长出现畸形。在此基础上,继续深入研究了烟草产生畸形的机制和治理措施,为湖南、江西、贵州等烟区烟叶生长畸形的综合治理提供了借鉴和指导。

本书主要介绍了在查找烟草生长畸形原因方面的研究思路,分析了二氯喹啉酸导致烟草畸形的特征,研究不同土壤类型、不同土壤pH值及微生物丰度对二氯喹啉酸降解的影响和降解动态,确定了二氯喹啉酸的临界致畸浓度和安全间隔期,开展了稻田二氯喹啉酸除草剂替代品种的筛选,建立了土壤及灌溉水二氯喹啉酸残留检测行业标准。在生长畸形综合治理防控方面,除了提倡科学使用农药、提高用药水平外,适度增加了安全间隔期的行政干预;在技术方面,提出土壤改良(如施用生石灰、草木灰、农家肥等),加快二氯喹啉酸化学和微生物的降解速度,从而减少或杜绝二氯喹啉酸的残留药害。

本书也介绍了二氯喹啉酸除草剂的替代品,解决了生产中的实际问题;同时还介绍了其他除草剂对烟草生长的影响、药害症状和药害临界值的测定。



这些研究成果可供农业科技工作者和大中专院校师生参考,对基层农业技术人员指导烟农正确使用农药、防范药害发生和开展药害治理具有参考价值。

在本书完稿之际,特别感谢参加项目研究的研究生,如张国宾、周星洋,邓松清、杨恩兰和赣州市烟草科学研究所钟秋瓚博士等,正是以往历届及在校同学的辛勤工作,才有本书的出版。感谢广东中烟工业有限责任公司,湖北中烟工业有限责任公司,川渝中烟工业有限责任公司,上海烟草集团有限责任公司,湖南中烟工业有限责任公司,贵州省烟草公司黔西南州公司,云南省烟草公司红河、玉溪、楚雄、大理州公司,辽宁省烟草公司阜新市公司,湖北省烟草公司恩施州公司,河南省烟草公司平顶山市公司和湖南省烟草公司长沙市公司宁乡县分公司等单位对本项目研究工作的支持与帮助。感谢广东省烟草专卖局科技项目粤烟科〔2002〕21号、〔2004〕26号、〔2011〕28号,江西省烟草公司赣烟司〔2011〕98号等项目组以及湖南省烟草公司长沙市公司、贵州省烟草公司黔西南州公司等单位所提供的研究经费。感谢研究生夏衍、袁亮、张健强、齐亚蒙在文稿编排工作中付出的辛勤劳动。

由于组织编写的人员水平有限,加之研究工作尚在不断持续进行,编写中难免存在错漏和欠妥之处,敬请读者批评指正。

著者

2015年10月



目 录

第一章 烟叶生长畸形原因分析 / 1

第一节 不同寻常的大田烟叶生长畸形现象 / 1

第二节 烟叶生长畸形原因的综合分析 / 6

参考文献 / 38

第二章 二氯喹啉酸特性及药害特点 / 39

第一节 二氯喹啉酸特性简介 / 39

第二节 二氯喹啉酸除草作用机理 / 40

第三节 二氯喹啉酸残留药害特点与环境毒性 / 41

参考文献 / 43

第三章 二氯喹啉酸残留分析 / 44

第一节 二氯喹啉酸残留分析研究概况 / 44

第二节 二氯喹啉酸土壤残留分析方法概况 / 45

第三节 土壤、灌溉水中二氯喹啉酸残留量的测定 ——高效液相色谱法 / 49

第四节 二氯喹啉酸在土壤、畸形鲜烟叶和烤后烟叶中残留量的比较 分析 / 69

第五节 二氯喹啉酸土壤残留生物测定法 / 74

参考文献 / 77

第四章 影响二氯喹啉酸降解的生态环境因子 / 80

第一节 材料与方法 / 81

第二节 结果与分析 / 86

第三节 结论与讨论 / 103

参考文献 / 106



第五章 二氯喹啉酸致烟草畸形生长的代谢研究 / 108

第一节 材料和方法 / 108

第二节 结果与分析 / 119

第三节 讨论与结论 / 133

参考文献 / 136

第六章 二氯喹啉酸土壤残留致烟草畸形生长的修复与治理研究 / 139

第一节 材料和方法 / 139

第二节 结果与分析 / 141

第三节 讨论与结论 / 152

参考文献 / 152

第七章 其他长残效除草剂残留药害特点及治理研究 / 153

第一节 长残效除草剂的使用现状及其问题 / 153

第二节 长残效除草剂在土壤中的降解因子 / 155

第三节 长残效除草剂的治理策略——确立安全间隔期 / 157

第四节 长残效除草剂对后茬作物药害的治理 / 160

参考文献 / 163

第八章 烟田长残效除草剂残留微生物降解研究 / 165

第一节 土壤微生物在农药降解中的作用和其他重要降解因子 / 165

第二节 磺酰脲类除草剂残留与土壤降解菌主要类型介绍 / 168

参考文献 / 171

第九章 烟田除草剂药害的综合治理研究概况 / 174

第一节 我国烟稻轮作区分布情况 / 174

第二节 烟草药害的治理概述 / 175

第三节 几类常用除草剂药害治理 / 177

参考文献 / 180



第十章 烟叶生长畸形的其他原因与鉴别 / 184

第一节 复合肥中残留有害物质 / 184

第二节 其他除草剂药害 / 196

第三节 烟田几类常用除草剂药害症状 / 199

第四节 除草剂药害原因 / 202

第五节 除草剂药害防治及补救措施 / 204

第六节 病原微生物与营养失调 / 208

参考文献 / 212

第十一章 常用除草剂烟草药害症状及其药害反应临界值 / 215

第一节 二甲四氯钠 / 215

第二节 百草枯 / 218

第三节 草甘膦 / 221

第四节 丁草胺 / 224

第五节 磺酰脲类除草剂 / 226

第六节 三氮苯类 / 233

第七节 氟磺胺草醚 / 238

第八节 其他常用除草剂烟草药害症状 / 240

参考文献 / 250

第十二章 稻烟轮作区二氯喹啉酸除草剂替代品种 / 251

第一节 稻田可替代二氯喹啉酸品种的相关信息 / 251

第二节 二氯喹啉酸替代品种对烟草生长的影响 / 253

参考文献 / 259

附录 A 植烟土壤及灌溉水 二氯喹啉酸除草剂残留量的测定 高效液相色谱法 / 261

附录 B 二氯喹啉酸高效液相色谱图法 / 266

第一章

烟叶生长畸形原因分析

第一节 不同寻常的大田烟叶生长畸形现象

20 世纪 90 年代,在广东省部分烟草生产地区,如广东省梅州烟区出现特有的烟草畸形生长现象,发生面积和受害程度逐年加重,并有迅速发展的趋势。从 1998 年开始,首先在广东五华棉洋镇发现有零星烟田出现烟草畸形生长现象,到 2002 年发展到几千亩烟田出现烟草畸形生长的严重事态,并有扩展蔓延的趋势。畸形烟株均有以下病态特征:当幼苗移栽大田后,除幼株原有的 3~5 片叶正常生长外,后续新长出的幼叶开始出现畸形,新叶片向背卷曲,形似勺子,随着叶片的长大,向背皱折明显,叶绿素加深,叶片增厚并分泌黏性物质,手感粗糙、质脆。严重时发展到叶片仅有叶脉无叶肉组织,叶尖呈线状,形似老鼠尾巴。畸形症状有重有轻,但整田症状基本一致,与正常烟叶相比,特征明显(见图 1-1~图 1-9)。无论畸形程度如何,畸形烟株在大田仍可长期存活,但已不同程度减产和失去烘烤价值,严重影响了烤烟的质量和烟农的经济收入。随后十多年,这种畸形生长现象在湖南、贵州和江西等其他烟稻轮作区也相继发生,严重影响了当地烟叶生产,引起了烟草行业的高度重视。

仔细观察,大田常见的烟叶畸形生长大多数与病毒病有关,如普通花叶病毒致烟草畸形,病株叶片薄厚不匀,颜色黄绿相间,叶呈花叶状,中下部老叶出现深褐色坏死斑,发病重的叶片皱缩、畸形、扭曲,植株节间缩短,严重矮化。烟草马铃薯 Y 病毒病引起的畸形生长也表现出病叶皱缩,向内弯曲,但病株叶脉变暗褐色至黑色坏死,叶片呈污黄褐色,重病株则枯死。烟草黄瓜花叶病毒病引起的畸形,其新叶呈现深浅绿相间的花叶,叶片变窄,叶缘向上卷曲,叶脉呈闪电状坏死,病叶粗糙、质脆,叶基部伸长,两侧叶肉组织变窄变薄,叶尖细长。烟草曲叶病毒病的发病初期顶部嫩叶微卷,后卷曲加重,叶背增厚,叶色深绿,叶缘反卷,叶脉黑绿,叶硬而脆,叶背主脉两侧呈耳状突起。重病株叶柄、主脉、茎秆扭曲畸形。烟株发病早,常矮化严重,枝叶丛生。

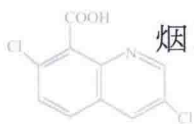


图 1-1 广东省梅州烟区大田烟草畸形现象（一）



图 1-2 广东省梅州烟区大田烟草畸形现象（二）

大田病毒致畸的特征是：每个地区和每块田的发病程度有轻有重，存在发病中心。这些病毒致烟草畸形的症状与新发现的畸形症状有类似的表现，如畸形叶向内卷、叶色加深增厚。但明显不同的是，新发现的畸形生长没有像病毒病那样明显矮化、枝叶丛生和叶脉坏死现象。

土壤缺营养元素也是引起烟草畸形生长的原因之一，如缺少 N、P 和 K 三种大量营养元素中的任何一种都会生长缓慢，叶形小。缺 N 时，下部叶逐渐变黄，上部叶干枯；缺 P 时，上部呈玫瑰花状，叶片带锈色至浓绿色，下位叶出现褐斑点；缺 K 时，下位叶尖先变黄，后扩展到叶缘及叶脉间，从叶缘开始枯死脱落；当缺 Ca, Mg, S, Fe, Mn, B, Zn, Cu, Mo 和 Cl 微量元素时，多数表现生长发育受阻，有的生长点停止生长，叶色变淡失绿，当缺 Cu 和 Mo 时，叶片都会出现卷曲现象。

比较病害和缺营养元素畸形生长，新出现的畸形在形态特征上与病害和缺营养元素畸形不同的重要特征是：整田同时发病；畸形病态基本一致；畸形烟株可在田间较长时间存活。为了阻止这种畸形的危害，提出有效治理措施，当务之急就是弄清畸形产生的原因。



图 1-3 大田烟草单株畸形典型症状（一）



图 1-4 大田烟草单株畸形典型症状（二）

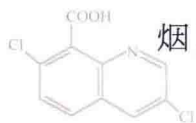


图 1-5 大田烟草单株畸形典型症状（三）



图 1-6 大田烟草单株畸形典型症状（四）



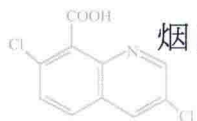
图 1-7 湖南宁乡烟区烟田烟株大面积畸形现象



图 1-8 正常生长的烟株（一）



图 1-9 正常生长的烟株（二）



第二节 烟叶生长畸形原因的综合分析

一、引言

烟草畸形生长由多种原因引起,其中最为重要的一种是植物病毒引发的畸形生长。病毒侵入植物体内后,利用植物体内的复制、转录和表达系统进行繁殖,并产生有害物质,造成细胞组织结构破坏,代谢紊乱,干扰植物生长发育,这一类致畸因子属于侵染性病害畸形生长,在烟田普遍发生,可采用血清学方法检测和传染性试验以及从形态上加以鉴别。另一类为生理代谢紊乱诱发的生长畸形,主要由环境中诸多因素引起,如酸雨可引起的烟草酸害、大气污染致烟草形成气候斑、土壤和灌溉水中的重金属污染引发的烟株中毒,以及营养失调等方面引起的生理代谢障碍所表现的生长畸形。此类畸形症状各异,大多数烟株矮小、失绿,严重的导致植株枯萎死亡。这些畸形生长都有特定的表现症状,可进行化学元素分析并加以鉴别。

目前,农药残留引发的作物药害常有发生。由于部分农民不能正确使用农药,乱混滥用、随意加大剂量是造成药害的主要原因。特别是一些活性高、化学结构稳定的除草剂,在土壤和水体中不易降解,往往对后茬敏感作物产生不同程度药害或诱发畸形生长。常有报道苯氧羧酸类除草剂如 2,4-D (2,4-二氯苯氧乙酸)用于玉米、小麦田防除阔叶型杂草时,对后茬作物如大豆、棉花和油菜等双子叶植物产生药害,严重时后茬作物大面积颗粒无收。^[1] 磺酰脲类除草剂是超高效选择性除草剂,每亩用量有效成分为 0.5~2 g,可选择性地防除农田杂草,目前苄嘧磺隆为水稻田的主要除草剂,可有效地防除水稻田中的各类杂草,特别是对阔叶型杂草有效。^[2] 二氯喹啉酸除草剂为我国南方水稻种植区的主要除草剂品种,是防治水田稗草的特效药。而这三种除草剂的一个共同特点是结构稳定,不易在土壤和水体中降解,若后茬种植烟草,就有可能诱发烟草畸形生长。

针对广东烟田出现的烟草异常畸形生长现象,在没有文献报道和不能确定致畸原因的情况下,需要制定出周密的研究方案,系统分析其致畸原因。本章主要在文献查询和田间实地调查的基础上提出研究方案,并系统开展了与产生畸形相关因素的研究,包括畸形土壤类型和营养元素分析、侵染性病原物的鉴别和土壤农药残留分析等方面的研究。采用排除法,最终找出烟草生长畸形的主要原因。

二、研究材料

(一) 畸形烟草样品

在广东五华县烟草发病田分别采集发病烟草全株带回实验室,栽于钵钵中,置于防虫温室或网室内。同时采集不同发病叶片等保存于 -70°C 的冰箱中。

(二) 实验植物

烟草 (*Nicotiana tabacum*) 品种: G-28 和 K326, 由广东省烟草公司提供; 心叶烟 (*Nicotiana glutinosa*)、苋色藜 (*Chenopodium amaranticolor*)、黄瓜 (*Cucumis sativus*)、西葫芦 (*Cucurbita pepo*) 等鉴别寄主, 由华南农业大学植物病毒研究室提供并保管。

(三) 土壤样本采集

烟区土壤普查采样: 选择有代表性地段, 按锯齿形或蛇形 (S 形) 取 8~10 个点土样混合成一个土壤农化样。

病区土壤采集: 在烤烟生长旺期及采收后, 在发生烟株畸形的田块及与之相邻而烟株生长正常的田块, 按同样的方法采集土壤农化样各 1 个, 然后风干 (制成样本), 供测定分析用。

(四) 植株样本采集

在烤烟生长旺期, 采集畸形烟株及正常生长的烟株的烟芽 (连 3~4 片叶一齐摘落) 各 1 个, 即时杀青、烘干后粉碎, 供测定分析用。

(五) 抗血清

黄瓜花叶病毒 (*Cucumber mosaic virus*)、烟草花叶病毒 (*Tobacco mosaic virus*)、烟草曲叶病毒 (*Tobacco leaf curl virus*) 的抗血清由华南农业大学植物病毒研究室保管并提供。

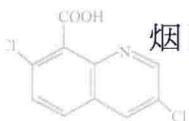
(六) 供试药剂和试剂

50% 二氯喹啉酸可湿性粉剂: 新沂中凯农用化工有限公司生产;

99.0% 二氯喹啉酸标准样品: 由国家农药质检中心生产, 广东省农科院农化研究中心提供;

柱层析硅胶 (分析纯): 由上海五四化学试剂厂生产;

试验所用无水乙醇、甲醇、二氯甲烷、丙酮、三氯甲烷等有机溶剂均为分析纯;



四硼酸钠、 H_2SO_4 、硅藻土、无水硫酸钠等均为分析纯。去离子水购于华南农业大学设备管理科。

(七) 供试仪器

GPS 全球卫星定位仪：北京天一指航科技有限公司制造；
AB204-E 电子天平：荷兰 Mettler Toledo 公司制造；
工农-16 型背负式喷雾器：中国湖南国营衡阳市第二塑料厂制造；
THZ-C 台式恒温振荡器：太仓市华美生化仪器厂制造；
PHS-3C 精密 pH 计：上海雷磁仪器厂制造；
RE-52C 旋转蒸发器：上海亚荣生化仪器厂制造；
HP-1100 高效液相色谱仪及紫外检测器：美国惠普公司制造；
高速组织捣碎机（10 000 ~ 12 000 r/min）：上海标本模型厂制造；
LRH-300-GII 型电脑控制光照培养箱：广东省医疗器械厂制造。

三、试验方法

(一) 土壤类型及营养元素分析方法

土壤及植株样本的分析参照《土壤理化分析》（中国科学院南京土壤研究所编）、《烟草农化分析》（宋少堂编）中的有关方法。

(二) 植物病理学实验方法

1. 生物学测定

从田间采回的烟草畸形叶，取 1.0 g 叶加上 10 mL 0.02 mol/L 磷酸缓冲液在研钵中完全碾碎，通过机械摩擦接种法，接种在温室培育的 4 ~ 6 叶期幼苗的顶部平展叶的普通烟（G-28 和 K326）、心叶烟、苋色藜、黄瓜、西葫芦等鉴别寄主各 15 株，以 0.02 mol/L 磷酸缓冲液接种烟草为阴性对照，以接种烟草花叶病毒（TMV）为阳性对照。接种的植株置于网室内，保持温度 20 ~ 27℃。接种后 72 h 内经常洒水，保持叶面湿润。5 d 后第二次接种。从接种第 7 d 起，每天观察植株表现。第 10 d 仍未显症者，再接种一次。观察植株一直到开花才结束。

2. 血清学测定

参照 Clark & Adams（1984）的方法进行间接 ELISA 法检测。^[3]

（1）取烟草畸形叶样品 0.1 g，用研杵捣碎，加入 1 mL 的抗原包被缓冲液（每 1 000 mL 中含 1.59 g Na_2CO_3 ，2.93 g NaHCO_3 ，0.2 g NaN_3 ，调节 pH 值至 9.6），转入 1.5 mL 离心管中，2 700 g 离心 5 min。