

除草剂安全使用 与药害诊断原色图谱

张玉聚 孙化田 楚桂芬 主 编

金 盾 出 版 社

《除草剂药害诊断原色图谱》编写人员

主 编 张玉聚 孙化田 楚桂芬

编写人员(按姓氏笔划排列)

王立杰	王春生	王洪良	王洪涛	王 磊	刘周扬
刘玉霞	刘 芳	刘 骏	石红霞	孙化田	孙胜利
李月瑞	李永建	李东生	李新昌	李富才	李菊梅
沙广乐	吕国强	杨 阳	师红梅	宋敬魁	吴政卿
沈春生	陈国参	陈强建	赵永谦	赵邦斌	郑启伟
周永波	周新强	郭艳春	张玉亭	张玉香	张玉聚
张爱忠	张 建	张维扬	张善侠	张德胜	段培元
阎振领	曹 杰	韩宏坤	楚桂芬	潘月菊	潘同霞

张玉聚

前 言

农田杂草是影响农作物丰产与丰收的重要因素。杂草化学防治是农田杂草防治中最重要的手段,具有省工、省时、高效、快捷的优点,是提高劳动生产效率、发展高效与优质农业的重要措施。就全世界而言,除草剂的应用发展迅速,1960年、1970年、1980年、1990年、2000年,全世界除草剂产量占农药总量的百分比分别为20%、35%、41%、44%和50%。近几年来,我国除草剂的应用与生产也得到了快速的发展,1980年、1990年、1996年、2000年我国除草剂销售量占农药总量的百分比分别为7%、9%、13%和18%,是我国农药生产与应用中发展最快的一个领域。

除草剂的防治对象是与作物很相近的杂草,不同于杀虫剂和杀菌剂,在生产中对应用技术要求较高。近年来,除草剂药害的频繁发生,它不仅制约着除草剂的进一步推广应用;同时,由于除草剂药害的发生带来了巨大的经济损失,日益暴露出复杂的社会问题,每年群众上访、进法院告状事件很多,严重影响着干群关系和社会安宁。

除草剂药害的早期诊断和除草剂安全应用技术,是除草剂应用技术研究中的关键问题,它是除草剂科学应用的重要范畴。只有研究药害、认识药害、把握药害,才能避免药害,实现除草剂的科学应用。我们于1996年开始,对78种除草剂、16种作物(9种农作物为小麦、水稻、玉米、花生、大豆、棉花、油菜、绿豆、红薯,7种蔬菜为黄瓜、西瓜、番茄、豆角、白菜、辣椒、大蒜)进行了不同生育期、不同施药条件、不同施药种类和剂量下药害表现和安全应用技术研究。结合我们多年的科研和工作实践,系统整理了室内、田间试验的技术材料,并查阅了大量国内外文献而编写了《除草剂安全使用与药害诊断原色图谱》一书。

该书主要读者对象是广大种植专业户和县、乡级农业技术人员;同时,也可供高等院校师生、农业科研人员、农药厂技术研发和推广销售人员参考。

除草剂药害的诊断与安全应用技术研究是河南省重点科技攻关项目,在该项目的研究和本书的编写过程中,得到了河南省科技厅资助,同时还得到了河南省农科院植保所、农业部农药检验所、南开大学元素所、中国农科院植保所、东北农业大学、河南省农药检验所、河南省植保站等单位的大力支持。

由于作者的水平有限,书中不当之处,恳请各位专家和读者批评指正。

作 者

2002 年 1 月 20 日于郑州

CHUCAOJI ANQUAN SHIYONG
YU YAOHAI ZHENDUAN YUANSE TUPU

目 录

第一章 除草剂的应用与发展概况	(1)
一、杂草及其危害	(1)
二、农田杂草化学防治的发展状况	(3)
第二章 除草剂的作用机制与分类	(7)
一、除草剂的作用机制	(7)
二、除草剂的分类	(18)
第三章 除草剂药害的发生概况	(21)
一、除草剂药害的发生情况	(21)
二、除草剂药害的发生原因	(21)
第四章 除草剂药害的主要类型	(24)
一、除草剂药害的分类	(24)
二、除草剂药害的主要类型	(25)
第五章 除草剂的药害诊断	(36)
一、酰胺类除草剂药害	(36)
二、三氮苯类除草剂药害	(48)
三、磺酰脲类除草剂药害	(58)
四、二苯醚类除草剂药害	(73)
五、脲类除草剂药害	(90)
六、苯氧羧酸类除草剂药害	(97)
七、苯甲酸类除草剂药害	(108)
八、吡啶羧酸类除草剂药害	(113)
九、芳氧基苯氧基丙酸类除草剂药害	(116)
十、联吡啶类除草剂药害	(120)
十一、二硝基苯胺类除草剂药害	(123)
十二、草甘磷药害	(130)

十三、咪草烟药害	(132)
十四、噻草酮药害	(134)
十五、拿捕净药害	(135)
十六、溴苯腈药害	(136)
十七、噁草酮药害	(137)
十八、快灭灵药害	(139)
十九、阔草清药害	(141)
二十、异噁草酮药害	(142)
二十一、苯达松药害	(144)
第六章 除草剂的安全应用与药害补救	(145)
一、酰胺类除草剂的安全应用	(145)
二、三氮苯类除草剂的安全应用	(150)
三、磺酰脲类除草剂的安全应用	(154)
四、二苯醚类除草剂的安全应用	(160)
五、脲类除草剂的安全应用	(163)
六、苯氧羧酸类除草剂的安全应用	(166)
七、苯甲酸类除草剂的安全应用	(169)
八、吡啶羧酸类除草剂的安全应用	(171)
九、芳氧基苯氧基丙酸类除草剂的安全应用	(172)
十、联吡啶类除草剂的安全应用	(176)
十一、二硝基苯胺类除草剂的安全应用	(178)
十二、有机磷类除草剂的安全应用	(180)
十三、咪唑啉酮类除草剂的安全应用	(181)
十四、三氮苯酮类除草剂的安全应用	(183)
十五、环己烯酮类除草剂的安全应用	(185)
十六、腈类除草剂的安全应用	(187)
十七、环状亚胺类除草剂的安全应用	(188)
十八、磺酰胺类除草剂的安全应用	(189)
十九、其他类除草剂的安全应用	(191)

第一章 除草剂的应用与发展概况

一、杂草及其危害

(一) 杂草的定义

杂草一般是指农田中非有意识栽培的植物。从生态经济的角度出发,在一定的条件下,凡害大于益的植物都可称为杂草,都应属于防治之列。从生态观点看,杂草是在人类干扰的环境下起源、进化而形成的,既不同于作物又不同于野生植物,它是对农业生产和人类活动均有着多种影响的植物。

(二) 杂草的危害

杂草是农业生产的大敌。它是在长期适应当地的作物、栽培、耕作、气候、土壤等生态环境及社会条件下生存下来的,从不同的方面侵害作物,其表现如下:

1. 与农作物争水、肥和光能 杂草根系庞大,吸取水肥能力极强。如每生产1千克小麦干物质需水513千克,而藜和猪殃殃形成1千克干物质分别需耗水658千克和912千克,据测定,每平方米有一年生杂草100~200株时,收获时每公顷可使谷物减产750~1500千克,即每公顷田中的杂草将吸去氮60~135千克、磷18~30千克,钾97.5~135千克。

2. 侵占地上和地下部空间 影响作物光合作用,干扰作物生长,如水稻中的稗草、小麦田中的藜、大藟等常高于作物,影响作物的光合作用。杂草的地下根系对作物生长危害甚大,特别是作物出苗后一个月以内出土的杂草,其根系对作物根系的生长威胁最

大,若不防治将严重影响作物的产量。另外,有些杂草还能分泌某些化合物,如植化作用物或称异株克生物,能影响作物生长。如匍匐冰草根系分泌物抑制小麦的发芽生长,母菊根系分泌物抑制大麦生长。

3. 杂草是作物病害、虫害的中间寄主 由于杂草的抗逆性强,不少是越年生或多年生的植物,其生育期较长,所以病菌及害虫常常是先在杂草上寄生或过冬,在作物长出后,则逐渐迁移到作物上为害。如棉蚜,先在多年生的刺儿菜、苦苣菜、紫花地丁及越年生的荠菜、夏至草等杂草上寄生越冬,当棉花出苗后再移到棉苗上为害。

4. 增加管理用工和生产成本 杂草愈多需要花费在防治杂草上的用工量也愈多,据统计,我国农村大田除草用工量约占田间劳动量的 $1/3 \sim 1/2$,草多的稻秧田和蔬菜苗床,其除草用工量往往超过 150 个工/公顷。按平均每公顷除草用工 30 个计,全国 1.35 亿公顷播种面积,每年用于除草的用工量就需 40 亿个工日。此外,杂草还影响耕作效率,并延长有效工时。

5. 降低作物的产量和质量 由于杂草在土壤养分、水分、作物生长空间和病虫害传播等方面直接、间接危害作物,因此最终将影响作物的产量和质量。如水稻的夹心稗对产量影响极明显。据试验,一丛水稻夹有 1 株、2 株和 3 株稗草时,水稻相应减产 35.3%、62% 和 88%;又如青海的野燕麦严重危害小麦产量,当田间无野燕麦时小麦的产量为每公顷 1 620 千克;当每公顷小麦田分别有野燕麦 123 万株、567 万株及 1 053 万株时,小麦产量则降至每公顷 1 494 千克、576 千克和 417 千克。据农业部全国植物保护总站 1985 年调查统计:全国 1.35 亿公顷播种面积中主要农作物每年受草害的面积为 4 200 万公顷,其中严重受害的约为 1 000 万公顷。平均每年损失粮食 175 亿千克、棉花 2.5 亿千克,损失率分别为粮食和棉花总产的 13.4% 和 14.8%。可供上千万人的口粮和穿衣之需要。龙葵的浆果在收获时混于大豆籽粒中,若其果

汁染在大豆籽实上形成花斑,则造成豆价降级。另据联合国统计,全世界每年因杂草危害使农产品平均减产 10%。

6. 影响人畜健康 有些杂草如毒麦,若大量毒麦种子混入小麦,人吃了含有 4% 毒麦的面粉就有中毒甚至有致死的危险;误食了混有多量苍耳籽的大豆加工品,同样会引起中毒;毛茛体内含有毒汁,牲畜吃了会中毒;豚草(破布草)的花粉可使有些人引起花粉过敏症,使患者出现哮喘、鼻炎、类似麻疹等疾病。

7. 影响水利设施 水渠及其两旁长满了杂草,使渠水流速减缓,泥沙淤积,且为鼠类栖息提供了条件,使渠坝受损。

二、农田杂草化学防治的发展状况

回顾除草剂研制开发、生产应用的历史,展望除草剂的前景和未来,是非常重要的。新世纪对除草剂的要求可以概括为“三高”,即高活性、高安全性和高效率化。高活性,是建立在对有害生物靶标的高活性基础上,具有低用量高选择性,通过加工可以达到速效、高效;高安全性是对环境影响小,在土壤和水中易降解,对人畜低毒,在生物体内低残留无蓄积作用,保持生态平衡;高效率化,是成本低、物耗少。

(一) 国外除草剂发展状况

自从美国的 P.W. Zimmerman 和 A.E. Hitchcock 发现 2,4-滴的除草活性以来,科学家们发现 2,4-滴丁酯及有关激素可能对农业生产起着巨大的作用。1945 年美国化学涂料公司用“Weedone”作商品名销售了第一个选择性除草剂,在此后的 20 年间,2,4-滴的销售从 417 吨上升到 2.41 万吨。

20 世纪 50~60 年代主要开发了苯酚、苯甲酸、苯氧羧酸、氨基甲酸酯、二硝基苯胺、脲、三氮苯和酰胺类除草剂,用量多在 2~5 千克/公顷,主要在芽前施用。敌稗、除草醚等除草剂的开发,使水

田除草有了较大的发展。

20 世纪 70 年代,随着有机合成化学、生物化学、数量统计学和计算机的发展与学科相互渗透,再加上 QSAR 的建立与深入,导致除草剂的飞速发展,除草剂的年产量、销售值和使用面积逐步跃居农药之首。

20 世纪 80 年代,超高效除草剂磺酰脲类化合物的发现,将除草剂品种的开发和应用又推向了一个新阶段,成为农药研究和应用中最为活跃的领域。

20 世纪 90 年代开发的 1,2,4,5-四取代苯类原卟啉氧化酶抑制剂类除草剂等,既高效又安全,一些用量高、毒性大的除草剂逐渐退出了市场。

目前,世界除草剂年总产量折为有效成份约为 70 万~80 万吨,约占化学农药总产量的 50% 左右;销售额逐年上升,1960~1980 年间,年增长 16%,超过了杀菌剂和杀虫剂,具体发展情况见表 1-1。从不同地区除草剂应用数量来看,发达国家除草剂用量普遍较高,具体调查结果见表 1-2。这一比例在具体的国家差别非常大,如美国的除草剂占农药总量的 65%,日本则占农药总量的 40%。近几年来,美国每年作物播种面积为 1.6 亿公顷,化学除草面积为 1.44 亿公顷,其中大豆化学除草面积占播种面积的 94%、玉米占 85%、棉花占 90%、水稻占 98%。

表 1-1 全世界农药市场上变化趋势

项 目	农药类别	1960	1970	1980	1990	1991	1992	1993	1994	1996
销 售 额 (亿美元)		8.5	27	116	264	268	252	253	278	313
	除草剂	20	35	41	44	44	45	46	47	48
所占份额 (%)	杀虫剂	37	37	35	29	29	29	30	29	28
	杀菌剂	40	22	19	21	21	20	19	20	19
	其 他	3	6	5	6	6	6	6	4	5

表 1-2 世界各地除草剂用量 (1995)

地 区	占世界总量的百分比(%)
北 美	42.2
西 欧	25.5
东 欧	3.8
拉 美	10.0
远 东	16.6
其 他	1.9

(二) 国内除草剂发展状况

我国的除草剂基本上是仿制国外品种。1958 年沈阳化工厂开始生产 2,4-滴,揭开了我国除草剂工业的历史,以后生产的品种不断涌现,1980 年以前主要开发生产了苯酚类、苯氧羧酸类、氨基甲酸酯类、脲类、均三氮苯类、酰胺类、二苯醚类除草剂等,约开发生产 20 个除草剂品种。1980 年以后,我国除草剂的生产有了迅速的发展,相继开发出了二硝基苯胺类、有机磷类、磺酰脲类、咪唑啉酮类除草剂等,目前生产除草剂约 60 个品种,原药生产厂家 110 多个。然而我国农药生产以杀虫剂为主,除草剂工业比较薄弱,具体生产情况见表 1-3。

表 1-3 中国农药市场发展状况

农药类别	内 容	1970	1980	1985	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
总 计	产量(万吨)	9.28	53	21	23	25	26	23	26	35	35
	销售额(亿元)						58	78	78	140	162
除草剂	总产量比率(%)	9.6	4	9	9	8	9	12	13	15	13
	原药品种数(个)		17	14	29	29	33	40	45	42	42
杀虫剂	总产量比率(%)	84.6	93	79	79	77	77	76	76	70	73
	原药品种数(个)		40	43	70	75	81	78	80	79	84
杀菌剂	总产量比率(%)	4.8	3	10	11	14	13	10	10	11	10
	原药品种数(个)		28	23	40	39	41	38	41	43	44
其 他	总产量比率(%)	2.0		2	1	1	1	1	1	4	4

我国除草剂的应用研究和推广开始于 20 世纪 50 年代,但直到目前,国外除草剂在我国一直占据重要地位。1956 年在稻田试验、应用 2,4,5-T 是我国化学除草剂应用较早的实例,1963 年开始在麦田使用 2,4-滴,直到 70 年代末期,生产上大量使用的除草剂主要是苯氧羧酸类的 2,4-滴、2 甲 4 氯和二苯醚类的除草醚、酰胺类的敌稗等,这一阶段是我国化学除草的起始阶段,这一阶段不仅拥有的除草剂品种比较少,而且生产上大面积应用只局限于黑龙江等少数省和地区。20 世纪 80 年代是我国化学除草兴旺发展时期,在此期间,随着我国农药工业结构的调整 and 变化,国产除草剂品种与数量不断增加,同时,开始批量进口比较短缺的除草剂,从而促使化学除草面积迅速扩大,每年以 10% 以上的速度发展。具体发展情况见表 1-4。我国各地除草剂应用情况也不平衡,使用面积较大的是黑龙江、江苏、广东、云南等省;以作物划分,化学除草面积最大的是水稻,其次分别是小麦、大豆、玉米等。在我国目前生产的除草剂中稻田用除草剂 25 种、麦田除草剂 20 种、玉米田除草剂 15 种、大豆田除草剂 20 种、棉花田除草剂 5 种、油菜田除草剂 3 种、花生田除草剂 6 种。

表 1-4 中国农田化学除草面积的发展情况

年 度	1967	1974	1979	1983	1984	1985	1987	1990	1998
面积(万公顷次)	32.7	166.7	363.8	466.7	666.7	1000	1330	1999	4000

(注:我国目前耕地面积约 1.35 亿公顷)

近几年来,我国除草剂的生产量占农药总产量的比率不断增大,但与世界农药市场相比,仍有很大差距。随着我国除草剂的产量上升、价格下降、产品质量的改善,农业生产中化学除草剂的应用将会得到迅速发展。

第二章 除草剂的作用机制与分类

一、除草剂的作用机制

除草剂是通过干扰与抑制杂草的生理代谢而造成杂草死亡,其中包括干扰与抑制光合作用、细胞分裂、蛋白质及脂类合成等。这些生理过程往往由不同的酶系统所引导,除草剂通过对靶标酶的抑制,而干扰杂草的生理作用。

(一) 抑制光合作用

光合作用是绿色植物吸收太阳光的能量,同化二氧化碳和水,制造有机物质并释放氧的过程。光合作用是高等绿色植物特有的、赖以生存的重要生命过程。光合作用是在叶绿体上进行的。叶绿体中包括两个光合系统,光合系统Ⅰ是长波光反应,其主要特征是NADPM还原;光合系统Ⅱ是短波光反应,其主要特征是水的光解和放氧。目前,生产中应用的很多除草剂是光合作用抑制剂。其中有作用于光合系统Ⅰ的联吡啶类除草剂,作用于光合系统Ⅱ的三氮苯类、取代脲类、酰胺类、腈类、苯基氨甲酸酯类、脲嘧啶类、三嗪酮类、吡嗪酮类和苯并噻二唑类除草剂,抑制原卟啉氧化酶、干扰光合作用的二苯醚类、邻苯二甲酰亚胺类、噻二嗪类、恶二唑类和三唑啉酮类除草剂,抑制叶绿素生物合成,直接影响光合作用的吡唑类除草剂等。

(二) 抑制氨基酸生物合成

氨基酸生物合成过程是植物体的重要生命过程,作用于氨基酸生物合成过程的除草剂目前主要有以下两类。

1. 抑制芳香族氨基酸的生物合成 莽草酸途径是一个重要的生化代谢路径,一些芳香族氨基酸如色氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸和一些次生代谢产物如类黄酮、花色糖苷、激素、生物碱的生物合成都与莽草酸有关。在这类物质的生物合成过程中,5-烯醇丙酮酸基莽草酸-3-磷酸合成酶发挥着重要的作用。

草甘磷可以抑制5-烯醇丙酮酸基莽草酸-3-磷酸合成酶,从而阻止芳香族氨基酸的生物合成,是该类除草剂典型的,也是唯一的一个除草剂。

2. 抑制支链氨基酸的生物合成 支链氨基酸如亮氨酸、异亮氨酸、缬氨酸的生物合成,是由乙酰乳酸合成酶或乙酰羟酸合成酶催化,由两个分子丙酮或一个分子丙酮酸与 α -丁酸缩合,分别形成乙酰乳酸或乙酰羟基丁酸,进而参过一系列反应而形成亮氨酸、异亮氨酸、缬氨酸,参与蛋白质合成和植物生长。磺酰脲类、咪唑啉酮类和磺酰胺类除草剂等可以抑制乙酰乳酸合成酶或乙酰羟酸合成酶。

(三)干扰内源激素

激素调节着植物的生长、分化、开花和成熟等,有些除草剂可以作用于植物的内源激素,抑制植物体内广泛的生理生化过程。苯氧羧酸和苯甲酸类是典型的激素类除草剂。

苯氧羧酸类除草剂的作用途径是促进植物的伸长,而高剂量时则使分生组织的分化被抑制,伸长生长停止,植株产生横向生长,致使根、茎膨胀,堵塞输导组织,从而导致植物死亡。

苯甲酸类除草剂可以导致植物的顶端生长和叶片形成停止,组织增生、植株生长畸形。

吡啶羧酸类除草剂,如毒莠定、使它隆、绿草定、氟吡酮等,也具有生长激素类除草机制,至于其具体作用机制尚不清楚。

最近研究发现喹啉羧酸衍生物,如二氯喹啉酸、氯甲喹啉酸,可以有效地促进乙烯的生物合成,导致大量脱落酸的积累,导致气

孔缩小、水蒸发减少、二氧化碳吸收减少、植物生长减慢,有趣的是二氯喹啉酸可以有效地防治稗草、氯甲喹啉酸可以有效地防治猪殃殃。

另外,草除灵等也是通过干扰植物激素而发挥除草作用的。

(四)抑制酯类的生物合成

植物体内酯类是膜的完整性与机能以及一些酶活性所必需的物质,其中包括线粒体、质体与胞质酯类,每种脂类都是通过不同途径进行合成。目前已知影响酯类合成的除草剂有4类:即硫代氨基甲酸酯类、酰胺类、环己烯酮类和芳氧基苯氧基丙酸类。其中芳氧基苯氧基丙酸类、环己烯二酮类除草剂则是通过对乙酰辅酶A羧化酶的抑制,抑制脂肪酸合成而导致酯类合成受抑制,硫代氨基甲酸酯类和酰胺类主要抑制脂肪酸的生物合成。

(五)抑制细胞分裂

细胞自身具有增殖能力,是生物体结构功能的基本单位。细胞在不断的世代交替,即有一定的细胞发生周期,不断的进行DNA合成、染色体的复制,从而不断地进行细胞分裂、繁殖。很多除草剂对细胞分裂产生抑制作用,包括一些直接和间接的抑制过程。二硝基苯胺类和磷酰胺类除草剂是直接抑制细胞分裂的化合物。二硝基苯胺类除草剂的氟乐灵和磷酰胺类的胺草磷是抑制微管的典型代表,它们与微管蛋白结合并抑制微管蛋白的聚合作用,造成纺锤体微管丧失,使细胞有丝分裂停留于前期或中期,产生异常多型核。氨基甲酸酯类除草剂作用于微管形成中心,阻碍微管的正常排列;同时它还通过抑制RNA的合成从而抑制细胞分裂。氨基甲酸酯类具有抑制微管组装的作用。氯乙酰胺类具有抑制细胞分裂的作用。

另外,二苯醚类中的环庚草醚,氧乙酰胺类的苯噻酰草胺,乙酰胺类的双苯酰草胺、萘丙胺,吡嗪类的氟硫草定等除草剂也有抑

制细胞分裂的作用。

(六) 其他作用机制的除草剂

另外,还有一些除草剂的作用机制较为复杂。

N - arylalanine ester 类除草剂,如 benzoylprop - ethyl、flamprop - methyl、difenzoquat 等,可以有效阻止细胞伸长,而使受害植物死亡。

部分腈类除草剂,如 dichlorbenil 可以抑制细胞壁纤维素的生物合成,导致细胞分裂受阻而死亡。

除草剂的作用靶标及其主要品种见表 2 - 1。

表 2 - 1 除草剂的作用靶标及其主要品种

作用靶标	除草剂类型	代表品种
光合系统 I (photosynthesis system I)	联吡啶类 (bipyridyliums)	百草枯(paraquat) 敌草快(diquat)
	均三氮苯类 (triazines)	莠去津(atrazine) 西玛津(simazine) 扑草净(prometryn) 氟草津(cyanazine) 西草净(simetryn) 氟草净(SSH - 108)
光合系统 II (photosynthesis system II)	三氮苯酮类 (pyriazinones) 或(triazinones)	噻草酮(metribuzin) 环噻酮(hexazinone) 苯噻草酮(metamitron)