

新型无机铜基杀菌剂王铜的研制与开发

张德雍, 黄 华, 廖苑其, 陈焕瑜, 李振宇, 冯 夏, 孙姒纫, 高永根

(广东省农业科学院 植物保护研究所, 广东 广州 510640)

摘要:以氯化铜和硫酸铜为主要原料,通过化学方法合成王铜.利用X射线衍射仪对有效成分进行了确证.根据试样悬浮性和稳定性优化了助剂配方,制备了300 g/L王铜悬浮剂,提出了制备方法,生产工艺及质量控制指标.对300 g/L王铜悬浮剂有效成分含量、悬浮率、pH、筛析及贮存稳定性等性能指标及毒性、残留、对环境安全性评价与药效试验等进行了试验分析,结果表明,该配方产品悬浮率达95%以上,pH5.5~6.8,冷、热贮稳定,各项指标符合悬浮剂的要求.产品低毒、低残留,对非靶标生物安全,对柑橘溃疡病有较好的防治效果.该杀菌剂不诱发红蜘蛛大猖獗,病菌不易产生抗药性,使用方便,是传统杀菌剂“波尔多液”的理想替代品.

关键词:王铜; 配制方法; 配方; 杀菌剂

中图分类号:S482.22

文献标识码:A

文章编号:1001-411X(2009)03-0036-05

Research and Development of a Novel Inorganic Copper Fungicide Copper Oxychloride

ZHANG De-yong, HUANG Hua, LIAO Yuan-qi, CHEN Huan-yu,
LI Zhen-yu, FENG Xia, SUN Si-ren, GAO Yong-gen

(Institute of Plant Protection, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A copper oxychloride was obtained from cupric chloride or copper sulfate by chemical synthesis, and the effective component was analyzed with X-ray diffraction detector. The formulation of auxiliary agent was optimized according to suspensibility and stability for preparation of 300 g/L copper oxychloride aqueous suspension. The preparation method, production technology and control index of quality to copper oxychloride were put forward. The quality index of 300 g/L copper oxychloride was evaluated including active component content, suspensibility, pH, screen analysis, stability of storage, efficacy, toxicity, residue and environmental safety of 300 g/L copper oxychloride. The results showed that the index was up to the expectations, including over 95% suspensibility, pH 5.5-6.8 and the heat and cold stability. The copper oxychloride was a safe, low toxic, low residual and environment-friendly fungicide, and kept good control effects against citrus canker. The copper oxychloride is an ideal replacement of traditional fungicide Bordeaux mixture, as it is convenient to use and not easy to induce chemical resistance or rampant occurrence to spider mites.

Key words: copper oxychloride; formulating method; formula; fungicide

无机铜基杀菌剂是一古老的杀菌剂,其开发利用至今已有200多年的历史^[1].无机铜基杀菌剂中以“波尔多液”应用最广,因其杀菌谱广,无抗药性等优点,在农作物病害的防治中发挥了重要作用^[2].但

“波尔多液”存在诸多缺陷如配制方法繁琐,且需现配现用;药效不稳,使用不便;悬浮性能差,易产生药害;药液呈碱性,不能与大多数有机农药混用;耗铜量大,使用成本高等,其应用受到较大的限制.为寻

收稿日期:2008-10-14

作者简介:张德雍(1966—),男,副研究员,硕士,E-mail:Zhangdy@gdppri.com

基金项目:广东省星火计划“新铜剂(氧氯化铜)的工厂化”(99M04107X)

求一种新型无机铜基杀菌剂,替代“波尔多液”,世界许多国家如日本、澳大利亚、美国、印度、南非等一直致力于相关方面的研究,并相继成功开发出王铜这一优异无机铜基杀菌剂^[3-5].王铜既保留“波尔多液”的优点,又克服了其缺点,其综合效果明显优于“波尔多液”.王铜的有效成分是氧氯化铜 $[\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$.有关其制取方法,国外常用金属铜与氯化钙或氯化铵反应和氯化亚铜氧化等方法^[5]制备.但前者反应条件难掌握,反应收率低,后者原材料紧缺,生产成本低.本研究自20世纪90年代初以来,根据国内原材料资源及实际成本,重点探索硫酸铜法及氯化铜法制备王铜,经多年不断改进,在国内研制成功王铜并进行工业化生产,进而在全国各地进行大面积的推广应用,取得了较为显著的社会经济效益.

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

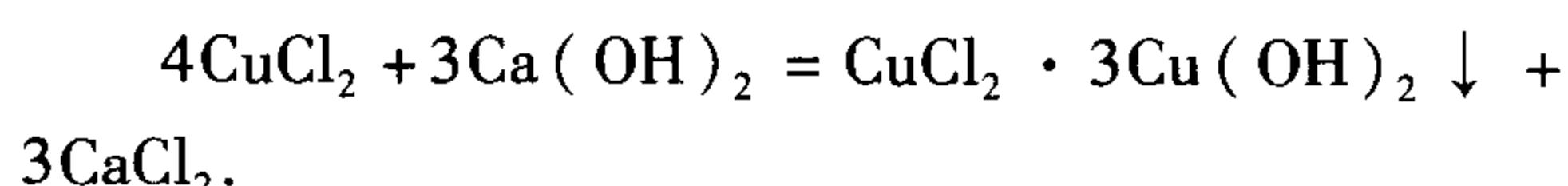
硫酸铜、氯化铜、碳酸钙、氢氧化钙、十二烷基苯磺酸钙(农乳500#)、苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚(农乳600#)、二苄基联苯基聚氧乙烯醚(农乳300#)、农乳1600#、壬基酚聚氧乙烯醚(10EO)(NP-10)和OP系列(OP-6、OP-8、OP-10),均为工业品.WT9936,南海天威乳化剂厂定制.

TMKM62型X射线衍射仪(日本岛津公司),低温浴槽,磁力搅拌器85-1(上海志威电器有限公司),生物显微镜,MEE-100L高剪切混合乳化机(上海威宇机械电子有限公司),HG300-4型恒温箱(南京实验仪器厂),离心机.

1.2 方法

1.2.1 王铜的制备 (1)硫酸铜法:取等份的硫酸铜与氯化钙,将硫酸铜在水溶液中溶解,缓慢加入氯化钙,反应生成沉淀,经离心,过滤,除去沉淀,再缓慢加入3/4份碳酸钙生成王铜.

(2)氯化铜法:将氯化铜在水溶液中溶解,缓慢加入氢氧化钙,生成王铜,方程式为:



反应物经水洗过滤干燥后,用X射线衍射仪测结构式、用碘量法测氧氯化铜中的全铜含量、滤出液中游离铜含量,计算反应收率.

将试验样品稀释、离心,弃去上清液,取沉淀物于120℃烘干至恒质量,用X射线衍射仪测定其组分结构式.用碘量法对试样中的铜含量进行测定,有效成分氧氯化铜含量按铜含量换算.

1.2.2 助剂筛选与工艺流程 根据王铜不溶于水的特性,分别加工成悬浮剂与可湿性粉剂2种剂型.经不同剂型药效对比试验验证,发现王铜悬浮剂因粒径细,悬浮性能好,应用时有效覆盖率高,其药效明显高于可湿性粉剂.故选择悬浮剂型作为王铜杀菌剂的加工剂型.

根据剂型加工理论^[6-8],对不同类型乳化剂如农乳500#、农乳600#、农乳300#、农乳1600#、NP-10、OP系列等进行的大量筛选.结果表明,使用单一乳化剂难以达到王铜悬浮剂加工质量要求.为此,我们根据王铜的理化性质,定制WT9936复合型乳化剂配制300g/L王铜悬浮剂.

经过30多个配方的试验,进行各种性能测试,选定最佳配方:氧氯化铜30%;助剂(含助悬剂、分散剂、增粘剂等)12%;水分补足至100%.

王铜生产工艺流程如图1.按配方,将规定铜含量的工业氯化铜液投入定量水中,搅匀,再缓慢加入合适的氢氧化钙,过滤后(滤液排入回收池),加入分散剂、助悬剂、湿润剂、增粘剂等进行乳化,取样检测达到规定的技术指标,出料包装.

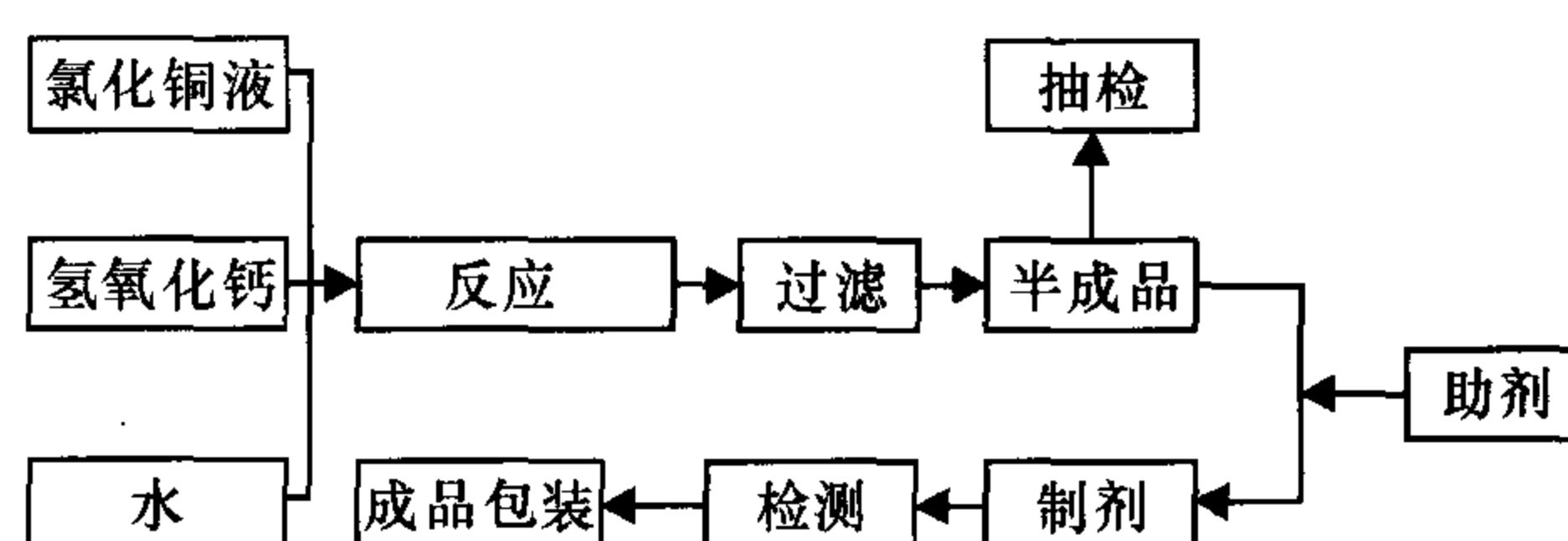


图1 王铜生产工艺流程图

Fig. 1 Produce flowchart of copper oxychloride

1.2.3 性能指标的测定方法 按GB/T 1603方法测定悬浮率,按GB/T 1601规定测定pH,按GB/T 16150中湿筛法测定筛析,按GB/T 19137方法测定低温稳定性,按GB/T 19136方法测定热贮稳定性.

1.2.4 毒力及药效试验 室内抑菌试验:采用纸碟法^[9],以抑菌圈大小,测定杀菌效果.用打孔器将滤纸打成直径4mm的圆纸碟,经灭菌,蘸取药液置于平板上,于25℃恒温箱培养72h后测抑菌圈直径.供试菌株为柑橘溃疡病菌 $(3 \times 10^8 \text{ mL}^{-1})$,平板菌落计数法^[9]测定.供试药剂:300g/L王铜悬浮剂(自产)400倍、300g/L王铜悬浮剂600倍、300g/L王铜悬浮剂800倍、 $w = 77\%$ 可杀得600倍(美国固信公司)和空白对照(CK),5次重复.

田间药效试验:试验选在广东廉江红湖农场进行,供试树为溃疡病发病较重的9年生红江橙,5个处理同“室内抑菌试验”,随机排列,每小区5株,3次重复.春梢至壮果期施药4次,日期分别是3月28

日、4月12日、4月27日、5月12日.药效调查于第3次喷药后20 d进行,每重复抽查3株,每株树在树冠的东西南北中方向上调查叶片200片,果30个,分级记录病情,计算各处理的病情指数及相对防治效果,进行统计分析.

病情分级标准,按GB/T 17980.103分级.0级:无病;1级:每叶(果)有病斑1~5个;3级:每叶(果)有病斑6~10个;5级:每叶(果)有病斑11~15个;7级:每叶(果)有病斑16~20个;9级:每叶(果)有病斑21个以上.

1.2.5 毒性、残留及对生态环境安全性评价试验
毒性试验委托广东省劳动卫生监察所、广东省职业病防治研究院进行急性经口、皮肤刺激性、Ames、细胞微核试验及精子畸形等试验.

消减动态试验,设300 g/L王铜悬浮剂400倍及不施药2个处理,选择在甜橙春梢期施药4次,秋梢期施药2次,在最后一次施药当天及不同间隔期采样,测定橙果中的铜含量.

残留水平试验,共设300 g/L王铜悬浮剂600倍及不施药2个处理,施药6和8次,于最后一次施药后14、21及28 d采样.

将植物试样用干法灰化,用盐酸溶解灰分,定容后吸取部分溶液直接用原子吸收分光光度法测定铜^[2].

生态环境安全性评价试验:委托国家环境保护总局南京环境科学研究所进行.

2 结果与分析

2.1 王铜的制备

利用硫酸铜法与氯化铜法制取王铜,表1的结果表明,上述2种方法均可成功制备,且反应收率高,滤出液中的游离铜含量低.经X射线衍射光栅分析测定其结构式为CuCl₂·3Cu(OH)₂(图2).

表1 硫酸铜法制取王铜结果¹⁾
Tab.1 The result of synthesizing copper oxychloride with copper sulfate

制备方法	w(铜)/%	w(游离铜)/%	反应收率/%
硫酸铜法	55.44±0.61a	0.008±0.001a	95.7±1.2a
氯化铜法	58.36±0.69a	0.006±0.001a	98.2±1.5a

1)同列数据后具有相同字母者表示差异不显著(Duncan's法,P=0.05)

2.2 300 g/L王铜悬浮剂的技术性能

按配方生产的300 g/L王铜悬浮剂的主要技术指标:w(氧氯化铜)为(300±15)g/L,悬浮率≥90%,pH5.5~6.8,筛析(通过75 μm试验筛)≥95%,300 g/L王铜悬浮剂经(54±2)℃及-5℃贮

存4周,测得其有效成分含量及悬浮率与贮存前差异不显著(P=0.05,Duncan's法),表明其稳定性均合格.

按GB/T 1603方法,对30批次300 g/L王铜悬浮剂的悬浮率进行测定,结果(表2)表明,其悬浮率达95%以上,平均值为97.9%,大大超过国家标准所要求的80%.

表2 300 g/L王铜悬浮剂的悬浮率
Tab.2 The suspensibility of 300 g/L copper oxychloride aqueous suspension

批次	悬浮率/%	批次	悬浮率/%	批次	悬浮率/%
1	99	11	98	21	99
2	100	12	96	22	96
3	100	13	98	23	96
4	96	14	100	24	96
5	98	15	100	25	96
6	99	16	99	26	95
7	97	17	100	27	96
8	99	18	100	28	97
9	98	19	100	29	95
10	99	20	99	30	95

2.3 毒力及药效试验结果

室内抑菌试验结果表明,300 g/L王铜悬浮剂与w=77%可杀得对柑橘溃疡病菌均有一定的抑制效果.其中王铜400倍稀释液抑菌效果最好,抑菌圈直径为3.9 cm;可杀得600倍、王铜600倍、王铜800倍抑菌圈直径分别为2.8、2.5和1.7 cm,差异达显著水平(Duncan's法,P=0.05).

田间药效试验结果见表3.由表3中可知,王铜400倍、600倍、800倍防治柑橘叶溃疡病防治效果分别为89.93%、81.25%、66.64%;对果溃疡病防治效果分别为85.55%、80.47%、65.83%,在叶、果溃疡病的防治效果上,王铜400倍优于“可杀得”600倍;王铜600倍与可杀得600倍防治效果相当,差异不显著.

表3 王铜对红江橙叶片和果实溃疡病的防治效果¹⁾
Tab.3 The control effect of copper oxychloride against bacteria canker of leaf and fruit on Hongjiangcheng (citrus sinensis)

处理	叶片		果实	
	平均病情指数	防治效果/%	平均病情指数	防治效果/%
王铜400倍	2.75±0.60 a	89.93	1.51 a	85.55
王铜600倍	5.12±0.58 ab	81.25	2.04 a	80.47
王铜800倍	9.11±1.04 ab	66.64	3.57 b	65.83
可杀得600倍	4.56±0.33 b	83.30	2.21 a	78.85
空白对照	27.31±7.18c		10.45 c	

1)同列数据后具有相同字母者表示差异不显著(Duncan's法,P=0.05)

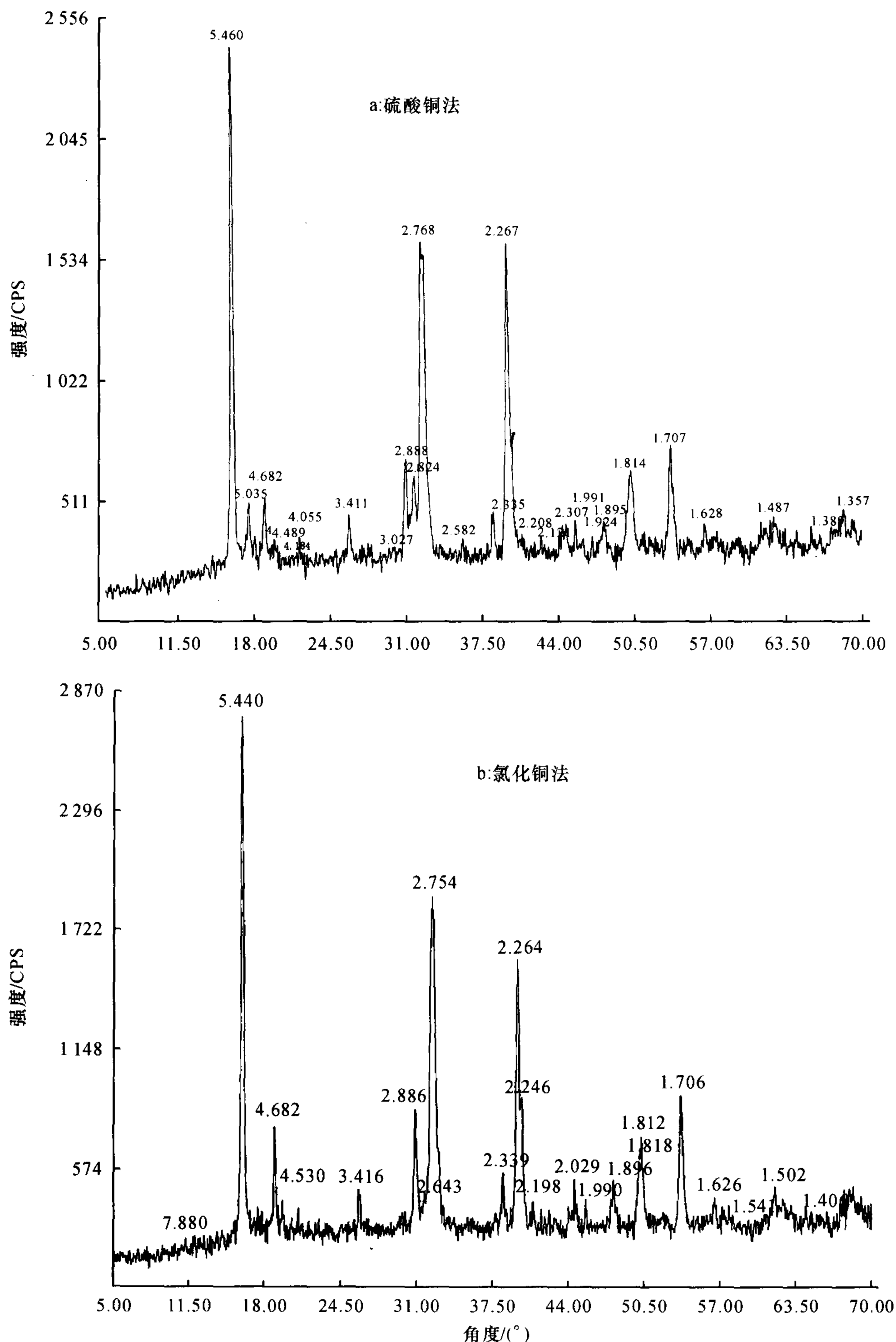


图2 2种方法制备王铜X射线衍射图

Fig. 2 The X-ray diffraction of synthesizing copper oxychloride with two methods

2.4 毒性、残留测定及对生态环境的安全评价

对300 g/L王铜悬浮剂的毒性测定结果表明,300 g/L王铜悬浮剂属于低毒农药,雌性和雄性急性经口 LD_{50} 分别4 317.1和2 756.5 $mg \cdot kg^{-1}$,对皮肤无刺激性。Ames试验、细胞微核试验及精子畸形试

验结果均为阴性。

王铜在橙果中的消减动态及残留水平见表4和表5。在柑橘挂果期,施用600倍的300 g/L王铜悬浮剂6~8次,最后一次施药距收果期间隔14、21及28 d,橙全果中的铜残留量均低于3 $mg \cdot kg^{-1}$,属低残留农药。

表4 300 g/L 王铜悬浮剂在橙果中的消解动态结果¹⁾
Tab.4 Degradation dynamics of 300 g/L copper oxychloride aqueous suspension on orange fruit

t/d	全果中铜残留量/(mg·kg ⁻¹)	消减率/%
0	3.41	
7	3.51	
14	1.97	42.2
21	1.38	59.5
28	1.13	66.9
51	1.13	66.9

1)对照区 51 d 全果中的铜含量为 0.8 mg·kg⁻¹

表5 王铜 600 倍在柑橘上残留水平测定结果
Tab.5 Residue level of copper oxychloride on orange

施药数 /次	最后一次施药距 收获间隔时间/d	w(铜)/(mg·kg ⁻¹)		
		皮	肉	全果
6	14	2.96	0.89	1.58
	21	5.16	0.75	1.83
	28	6.68	1.43	2.76
8	14	5.83	0.69	2.47
	21	6.42	1.45	2.68
	28	6.48	1.14	2.38
对照		1.97	1.05	

由国家环境保护总局南京环境科学研究所对 300 g/L 王铜悬浮剂进行了鲤鱼、蜜蜂、家蚕等 3 种环境生物 48 h 的毒性试验,LD₅₀分别为 2.2、3 236.0 和 106 070.0 mg·kg⁻¹,表明王铜悬浮剂对鱼的毒性为中毒,对蜂、蚕的毒性为低毒,在农田使用时,对生态环境是安全的。

3 讨论与结论

利用硫酸铜法与氯化铜法成功制取王铜,2 种制备方法均在常温常压下进行,反应收率高,滤出液中的游离铜含量低.但硫酸铜法需经多步反应,工艺较复杂且需处理大量副产物硫酸钙废渣.而氯化铜法只有一步反应,反应完全,反应后的母液中无任何有害物质,可循环使用,生成物无废渣、废气,废水,产品中的游离铜含量低,在作物上使用安全,该法工艺较简化,适宜工厂规模化生产。

悬浮率是影响悬浮剂使用效果的关键指标之一.悬浮率高,使用时药液均匀,药效相对较高;反之,则药液分布不均,使用效果差,有时甚至因局部浓度过高而产生药害.以悬浮率和悬浮液稳定性为指标,优化的 300 g/L 王铜悬浮剂的配方,大大提高

了产品的悬浮性和分散性,产品质量稳定.该工艺路线成熟可行,反应收率高;产品配方合理,原料易得且节省铜材,无“三废”污染。

300 g/L 王铜悬浮剂高效低毒低残留,杀菌谱广^[10-13],对柑橘溃疡病的防治效果好.与进口同类产品可杀得相比,在稀释倍数相同时防治效果相当,但 300 g/L 王铜悬浮剂含铜量大大低于 w = 77% 可杀得的含铜量,其使用成本更低且节省铜用量.与波尔多液相比,王铜中性偏酸、悬浮性好、药效稳定,粒子极细微,在生产上可与大多数农药混用,使用更安全、方便且不诱发红蜘蛛大发生^[14],是波尔多液的理想换代产品。

参考文献:

[1] 屠予钦.铜素杀菌剂的技术经济效益评述及其合理应用[J].植保技术与推广,1994(4):21-22.
[2] 王忠跃,耿俊云,丁建明,等.世界上铜制剂的发展[J].中外葡萄与葡萄酒,2001(3):65-67.
[3] 刘长令.世界农药大全[M].北京:化学工业出版社,2002:261-262.
[4] THOMSON W T. Agricultural Chemicals(Book IV): Fungicides[M]. Fresno, CA: Thomson Publications, 1991:61-62
[5] ZOSSI S. Analysis of copper oxychloride quality as a fungicide[J]. Avance Agroindustrial. 1992(13):21-22
[6] 刘步林.农药剂型加工技术[M].2 版.北京:化学工业出版社,1998:415.
[7] 王开运.悬浮剂及其稳定性[J].农药,2000,39(5):14-16.
[8] 黄启良,李凤敏,袁会珠,等.悬浮剂润湿分散剂选择方法研究[J].农药学学报,2001(3):66-70.
[8] 方中达.植病研究方法[M].3 版.北京:农业出版社,1996:249.
[10] 孙姒纫,陈世全,陈峰,等.30% 氧氯化铜悬浮剂防治柑橘溃疡病田间药效试验[J].广东农业科学,1991(5):31-34.
[11] 廖苑其,孙海滨,刘燕云,等.氧氯化铜在柑橘上的残留研究[J].广东农业科学,1992(2):45-46.
[12] 周翠菊,易正丙,王元,等.氧氯化铜等农药防治甜瓜病害药效试验初报[J].新疆农垦科技,1996(1):24-25.
[13] 刘志民,陈丽,聂继云,等.用氧氯化铜悬浮剂防治苹果果实轮纹病及烂果病的田间药效试验[J].北方果树,1997(1):20.
[14] 蔡子坚,高与桢,李韬,等.使用铜制剂刺激柑橘红蜘蛛剧增的诱因研究[J].中国柑橘,1993(4):32-33.

【责任编辑 周志红】