



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106973907 A

(43)申请公布日 2017.07.25

(21)申请号 201710196365.X

(22)申请日 2017.03.29

(71)申请人 兴农药业(中国)有限公司

地址 201499 上海市奉贤区柘林镇北村路
28号

(72)发明人 李乾珉 纪清伟 刘敏婕

(51)Int.Cl.

A01N 43/42(2006.01)

A01N 43/16(2006.01)

A01P 3/00(2006.01)

A01P 1/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种含有啶啉铜和春雷霉素的农药组合物
及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种含有啶啉铜和春雷霉素的农药组合物及其应用,包括啶啉铜和春雷霉素及常用助剂,啶啉铜与春雷霉素的重量比为(1~60):(1~20)。啶啉铜和春雷霉素复配后有明显的增效作用,且复配药剂有效成分用量比单独使用明显减少,具有增效和延缓抗药性等特点,防治范围扩大,防治效果好,用药量小和农用成本低。本发明组合物适用于大部分真菌性病害防治,尤其是水稻稻瘟病菌、水稻条斑病菌、西瓜细菌性角斑病、柑橘溃疡病等。

1. 一种含有啶啉铜和春雷霉素的农药组合物,一种含有啶啉铜和春雷霉素的农药组合物,其特征在于:所述农药组合物的有效成份为啶啉铜和春雷霉素,啶啉铜和春雷霉素的质量比例为(1~60):(1~15)。

2. 根据权利要求1所述的一种含有啶啉铜和春雷霉素的农药组合物,其特征在于:啶啉铜和春雷霉素的质量之和在农药组合物中的总质量百分比为5%~80%。

3. 根据权利要求2所述的一种含有啶啉铜和春雷霉素的农药组合物,其特征在于:所述的农药组合物中还含有农药制剂辅助成分,制成适合农业上使用的剂型,所述剂型是悬浮剂、可湿性粉剂、水分散粒剂、粉剂。

4. 根据权利要求3所述的一种含有啶啉铜和春雷霉素的农药组合物,应用于作物真菌性病害上的防治。

5. 根据权利要求4所述的一种含有啶啉铜和春雷霉素的农药组合物,其特征在于:所述作物为果树、蔬菜、大田作物。

6. 根据权利要求4所述的含有啶啉铜和春雷霉素的农药组合物,其特征在于:所述真菌性病害为水稻稻瘟病菌、水稻条斑病菌、西瓜细菌性角斑病、柑橘溃疡病。

7. 根据权利要求1所述的一种含有啶啉铜和春雷霉素的农药组合物,其特征在于:啶啉铜和春雷霉素的质量比例为(1~50):(1~10)。

8. 根据权利要求7所述的一种含有啶啉铜和春雷霉素的农药组合物,其特征在于:啶啉铜和春雷霉素的质量比例为(1~45):(1~5)。

一种含有喹啉铜和春雷霉素的农药组合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于农药技术领域,具体涉及一种含有喹啉铜和春雷霉素的农药组合物。

背景技术

[0002] 作物生长发育过程中,容易受到各种病害浸染,为害严重,长期以来,化学防治是防治病害主要的有效手段。然而,近年来单一用药和不科学用药,已经导致多种病原菌对当前使用的农药产生了抗性,如炭疽病、斑点落叶病、纹枯病等抗性十分普遍,成为化学防治的一大难题。由于病菌产生抗性,频繁施药又造成农民负担加重和环境污染加剧,在某些病害发生严重的区域,常规农药单独使用很难防治,且效果很差,严重影响了农业效益。

[0003] 因此,为克服病菌的抗性,急需高效、低毒、安全、环保的杀菌剂新品种。

[0004] 喹啉铜,英文通用名称Oxine-copper。是一种新型有机铜类杀菌剂,由8-羟基喹啉与硫酸铜反应生成,有机喹啉与铜盐具有双重杀菌作用;既能抑制早起细胞表达的G-蛋白质的合成,抑制病菌孢子新陈代谢,控制细胞再次分裂和分化,又兼有多点接触活性,利用螯合铜被萌发的病原菌孢子吸收,直接在病原菌内部杀死孢子细胞,从而达到防病治病的作用。对作物由真菌、细菌引起的多种病害均有显著的灭杀和抑制作用。

[0005] 春雷霉素,英文通用名称Kasugamycin。是一种广谱性抗生素杀菌剂。春雷霉素于1963年4月从日本奈良县春日神社境内的土壤中分离得到的一种放线菌所产生的氨基糖苷类抗菌素,其产生菌为小金色链霉菌(*Sterptomyces Kasugaensis*)。分子式: $C_{14}H_{25}N_3O_9 \cdot HCl \cdot H_2O$,分子量:433.84。属于弱碱性水溶性抗菌素。春雷霉素的作用机理是干扰病原菌氨基酸代谢的酯酶系统,破坏蛋白质的生物合成,抑制菌丝的生长并造成细胞颗粒化,使病原菌失去繁殖和侵染能力,从而达到杀死病原菌、防治病害的目的。春雷霉素对水稻上的稻瘟病有优异防效和治疗作用,在已发现的试验中,春雷霉素防治西红柿叶霉病,防治西瓜细菌性角斑病,桃树流胶病,疮痂病,穿孔病等病害有特效。

发明内容

[0006] 发明目的:为了满足农业生产的需要,充分利用两种活性组分复配所产生的增效作用、提高防效及延缓病菌抗性产生的速度,本发明提出了一种含有喹啉铜和春雷霉素的农药组合物,用于防治果树、蔬菜、粮食作物等的病害。

[0007] 技术方案:为了实现上述发明目的,本发明所采用的技术方案为:

[0008] 一种含有喹啉铜和春雷霉素的农药组合物,以喹啉铜与春雷霉素为有效成分,喹啉铜与春雷霉素的重量比为(1~60):(1~15),优选的重量比为(1~50):(1~10),最优选的重量比为(1~45):(1~5),其余为农药中允许使用和可以接受的辅助成分。

[0009] 本发明农药组合物用已知的方法制备成适合农业上使用的任意一种剂型,比较好的剂型为水分散粒剂、悬浮剂、可湿性粉剂或粉剂,制剂中有效成分总质量分数百分含量为5%~80%。

[0010] 本发明农药组合物为水分散粒剂时,喹啉铜20%-60%,春雷霉素2-15%,十二烷

基硫酸钠1-5%，分散剂聚羧酸盐1-5%，崩解剂氯化钾0-3%，粘结剂聚乙二醇4-10%，可溶性淀粉2-20%，高岭土或硅藻土补足至100%。将上述配方按比例干法粉碎、造粒、干燥、筛分制备制即得啶啉铜·春雷霉素水分散粒剂。

[0011] 本发明农药组合物为悬浮剂时，啶啉铜30-45%，春雷霉素2-6%，阴离子和非离子混合物TERSPERSE4894 2-5%，萘磺酸盐甲醛缩合物1-6%，丙二醇4-8%，黄原胶0.05-0.4%，防霉剂0.1-0.5%，消泡剂0.1-0.5%，水补足至100%。

[0012] 将上述配方原料按比例进行预先分散，再导入砂磨机中研磨，最后加入黄原胶，经高剪切混合后调配制得啶啉铜·春雷霉素悬浮剂。

[0013] 本发明农药组合物为可湿性粉剂或粉剂时，啶啉铜20-60%，春雷霉素2-15%，十二烷基硫酸钠1-3%，萘磺酸盐甲醛缩合物1-5%，白炭黑3-8%，高岭土补足至100%。将上述配方按比例粗粉碎后进入混合器中混合均匀，再经气流粉碎后即制得啶啉铜·春雷霉素可湿性粉剂。

[0014] 本发明农药组合物中使用的助剂包括溶剂、分散剂、稳定剂、乳化剂、防冻剂、增稠剂等及其它有益于有效成分在制剂中稳定和发挥药效的已知物质，都是农药制剂中常用或允许使用的各种成分，并无特别限定，具体成分和用量根据配方要求通过简单的试验确定。

[0015] 本发明组合物适用于防治多种农作物病害，主要用于防治水稻稻瘟病菌、水稻条纹病菌、西瓜细菌性角斑病、柑橘溃疡病等。

[0016] 本发明组合物试验的增效作用原理是孙云沛法，即用毒性指数来计算复配剂的共毒系数的方法。孙云沛等认为，共毒系数显著大于100为增效作用，显著小于100为拮抗作用，接近100为相加作用。

[0017] 有益效果：本发明与现有技术相比，其有益效果是：

[0018] 1、复配具有明显的增效作用，提高了防治效果；

[0019] 2、扩大了防治谱；

[0020] 3、两种有效成分复配，降低了农药使用量，从而降低了成本和减少了对环境的污染；

[0021] 4、减少重复施药的劳力付出。

具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施方式，进一步说明本发明。

[0023] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加简洁明了，本发明用以下具体实施例进行说明，但本发明绝非仅限于这些例子。以下所述仅为本发明较好的实施例，仅仅用于描述本发明，不能理解为对本发明的范围的限制。应当指出的是，凡在本发明的精神和原则之内所做的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。因此，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

[0024] 生物测定实例：啶啉铜与春雷霉素复配对水稻稻瘟病菌的室内毒力测定。

[0025] 发明人通过大量的筛选试验，运用Wadley混剂相互作用评价法对啶啉铜与春雷霉素组合物进行不同配比的增效作用分析，发现在一定的配比范围内，啶啉铜与春雷霉素组合水稻稻瘟病菌具有协同增效作用。

[0026] 试验过程：选择生长整齐一致、叶龄相同的水稻幼苗，按上面所设浓度在作物喷雾

机上进行喷雾处理,喷雾后放置通风厨中晾干。24小时后接种稻瘟病菌孢子悬浮液,然后放置人工气候中保湿培养。在人工气候中培养10天,调查防治效果,分级记载,以病情指数计算防治效果,并求出毒力回归方程及 EC_{50} ,依照Wadley杀菌剂混剂联合作用评价法,计算2个单剂混合后相互作用的比值。

[0027] 试验结果分析:春雷霉素与啞啞铜混配对水稻稻瘟病有较高的杀菌活性,春雷霉素与啞啞铜(1:1、1:3、1:6、1:9、1:12)5个配比的 EC_{50} 分别为23.88、29.17、34.51、37.42和46.66mg/L,5个配比的相互作用比值为1.24、1.35、1.32、1.31和1.09。根据Wadley混剂相互作用评价法,春雷霉素与啞啞铜(1:1、1:3、1:6、1:9、1:12)5个配比的比值在0.5~1.5之间,为相加作用。混配比例对混剂的增效作用影响不明显,混剂对稻瘟病的盆栽活性随混剂中春雷霉素含量的增加而升高。

[0028] 测定结果表明,啞啞铜与春雷霉素在配比12:1~1:1之间,具有相应的增效作用,具体数值如表1所示。

[0029] 表1:春雷霉素、啞啞铜联合毒力测定结果。

[0030] 表1春雷霉素、啞啞铜联合毒力测定结果2013沈阳

[0031]

处 理	配 比	毒力回归方程	相关系数	EC_{50} (mg/L)	R
春雷霉素:啞啞铜	1:1	$Y=2.8064+1.5919X$	0.9996	23.88	1.24
	1:3	$Y=2.8873+1.4421X$	0.9955	29.17	1.35
	1:6	$Y=2.9738+1.3175X$	0.9933	34.51	1.32
	1:9	$Y=2.9392+1.3000X$	0.9938	37.42	1.31
	1:12	$Y=2.9008+1.2565X$	0.9965	46.66	1.09
春雷霉素单剂	/	$Y=2.8121+1.6830X$	0.9995	19.95	/
啞啞铜单剂	/	$Y=2.2089+1.5815X$	0.9927	58.20	/
空白对照	(病指)	(100)	/	/	/

[0032] 生物测定实例:啞啞铜与春雷霉素复配对水稻条斑病菌的室内毒力测定。发明人通过大量的筛选试验,运用Wadley混剂相互作用评价法对啞啞铜与春雷霉素组合物进行不同配比的增效作用分析,发现在一定的配比范围内,啞啞铜与春雷霉素组合水稻条斑病菌具有协同增效作用。

[0033] 试验过程:供试细菌在斜面培养基上培养40h后加入无菌水刮下菌苔制成菌液,在无菌的培养皿中加入菌液1mL、倾入融化的NT培养基(液温40℃至50℃)10mL。

[0034] 用打孔器打取滤纸碟,分别投入配制的供试药剂稀释液中吸附15s,取出使其靠在烧杯壁上滴落多余的药液后移入凝固的培养基表面,每一培养皿中央排放1片吸附药液的纸碟,每药剂浓度重复4次,并以吸附无菌水作空白对照,培养皿移入25℃恒温下培养。

[0035] 48h后取出观察,测量抑菌圈直径(mm)。计算抑菌率和 EC_{50} 值,用Sun-Johnson毒力指数算法计算五个复配剂的共毒系数。

[0036] 试验结果分析:啞啞铜对水稻细菌条斑病菌有较好的抑菌活性,其 EC_{50} 值为3.66mg/L,春雷霉素对水稻细菌条斑病菌的离体抑菌活性较差,其 EC_{50} 值为524.28mg/L。春雷霉素与啞啞铜混配,混剂对水稻细菌条斑病菌的离体抑菌活性随啞啞铜含量的比例升高

而加强,春雷霉素、喹啉铜(1:1、1:3、1:6、1:9、1:12)五个供试配比,共毒系数分别为81.49、84.67、93.75、106.10和104.02,春雷霉素、喹啉铜5个配比的共毒系数在80-120之间,表现为相加作用。对水稻细菌条斑病菌而言,春雷霉素与喹啉铜的适合混配比例为春雷霉素、喹啉铜(1:9-12)。

[0037] 测定结果表明,喹啉铜与春雷霉素在配比12:1~1:1之间,具有相应的增效作用。具体数值如表2所示。

[0038] 表2:春雷霉素、喹啉铜对水稻条斑病菌联合毒力测定结果。

[0039] 表2春雷霉素、喹啉铜对水稻细菌条斑病菌联合毒力测定结果

处理	配比	毒力方程	相关系数	EC ₅₀ (mg/L)	共毒系数
春雷霉素:喹啉铜	1:1	$Y=4.0577+0.9917X$	0.9842	8.92	81.49
	1:3	$Y=4.1808+1.0784X$	0.9609	6.75	84.67
	1:6	$Y=4.2625+1.1206X$	0.9669	4.55	93.75
	1:9	$Y=4.3953+1.0365X$	0.9760	3.83	106.10
	1:12	$Y=4.3735+1.0804X$	0.9620	3.81	104.02
春雷霉素单剂	—	$Y=1.0664+1.4464X$	0.9967	624.28	/
喹啉铜单剂	—	$Y=4.4126+1.0435X$	0.9858	3.66	/
空白对照	—	菌落覆盖半径		(33mm)	

[0041] 生物测定实例:喹啉铜与春雷霉素复配对西瓜细菌性角斑病的室内毒力测定。

[0042] 发明人通过大量的筛选试验,运用Wadley混剂相互作用评价法对喹啉铜与春雷霉素组合物进行不同配比的增效作用分析,发现在一定的配比范围内,喹啉铜与春雷霉素组合西瓜细菌性角斑病具有协同增效作用。

[0043] 试验过程:供试细菌在斜面培养基上培养40h后加入无菌水刮下菌苔制成菌液,在无菌的培养皿中加入菌液1mL、倾入融化的NT培养基(液温40-50℃)10mL。

[0044] 用打孔器打取滤纸碟,分别投入配制的供试药剂稀释液中吸附15s,取出使其靠在烧杯壁上滴落多余的药液后移入凝固的培养基表面,每一培养皿中央排放1片吸附药液的纸碟,每药剂浓度重复4次,并以吸附无菌水作空白对照,培养皿移入25℃恒温下培养。48h后取出观察,测量抑菌圈直径(mm)。计算抑菌率和EC₅₀值,用Sun-Johnson毒力指数计算法计算五个复配剂的共毒系数。

[0045] 试验结果分析:喹啉铜、春雷霉素两个药剂对西瓜角斑病菌有一定的抑菌活性,其EC₅₀值分别为636.20mg/L和975.61mg/L,喹啉铜、春雷霉素对西瓜角斑病菌的离体抑菌活性较差。春雷霉素、喹啉铜(1:1、1:3、1:6、1:9、1:12)五个供试配比的EC₅₀值分别为786.71、741.75、680.26、650.62和641.70mg/L,共毒系数分别为897.90、93.94、98.42、101.31和101.87。春雷霉素、喹啉铜5个配比的共毒系数在80-120之间,表现为相加作用。

[0046] 测定结果表明,喹啉铜与春雷霉素在配比12:1~1:1之间,具有相应的增效作用。具体数值见表3。

[0047] 表3:春雷霉素、喹啉铜对西瓜角斑病联合毒力测定结果。

[0048] 表3春雷霉素、喹啉铜对西瓜角斑病菌联合毒力测定结果

[0049]

处理	配比	毒力方程	相关系数	EC ₅₀ (mg/L)	共毒系数
春雷霉素：啶啉铜	1:1	$Y=1.7727+1.1345X$	0.9856	786.71	97.90
	1:3	$Y=1.8149+1.1097X$	0.9872	741.75	93.94
	1:6	$Y=1.7550+1.1456X$	0.9878	680.62	98.42
	1:9	$Y=1.8033+1.1363X$	0.9847	650.26	101.31
	1:12	$Y=1.8792+1.1117X$	0.9851	641.70	101.87
春雷霉素单剂	—	$Y=1.1014+1.3042X$	0.9942	975.61	/
啶啉铜单剂	—	$Y=1.9177+1.0994X$	0.9813	636.20	/
空白对照	—	蒸落覆盆半径	(38mm)		

[0050] 生物测定实例：啶啉铜与春雷霉素复配对柑橘溃疡病的室内毒力测定。

[0051] 发明人通过大量的筛选试验，运用Wadley混剂相互作用评价法对啶啉铜与春雷霉素组合物进行不同配比的增效作用分析，发现在一定的配比范围内，啶啉铜与春雷霉素组合柑橘溃疡病具有协同增效作用。

[0052] 试验过程：供试细菌在斜面培养基上培养40h后加入无菌水刮下菌苔制成菌液，在无菌的培养皿中加入菌液1mL、倾入融化的NT培养基（液温40-50℃）10mL。用打孔器打取滤纸碟，分别投入配制的供试药剂稀释液中吸附15s，取出使其靠在烧杯壁上滴落多余的药液后移入凝固的培养基表面，每一培养皿中央排放1片吸附药液的纸碟，每药剂浓度重复4次，并以吸附无菌水作空白对照，培养皿移入25℃恒温下培养。48h后取出观察，测量抑菌圈直径（mm）。计算抑菌率和EC₅₀值，用Sun-Johnson毒力指数算法计算五个复配剂的共毒系数。

[0053] 试验结果分析：啶啉铜对柑橘溃疡病菌有较好的抑菌活性，其EC₅₀值为5.45mg/L，春雷霉素对柑橘溃疡病菌的离体抑菌活性较差，其EC₅₀值为244.99mg/L。春雷霉素、啶啉铜（1:1、1:3、1:6、1:9、1:12）五个供试配比，的EC₅₀值分别为11.22、6.93、6.17、5.60、5.56mg/L，共毒系数分别为95.03、104.09、102.69、107.87和106.00，共毒系数在80-120之间，表现为相加作用。

[0054] 测定结果表明，啶啉铜与春雷霉素在配比12:1~1:1之间，具有相应的增效作用。具体数值见表4。

[0055] 表4：春雷霉素、啶啉铜对柑橘溃疡病菌联合毒力测定结果。

[0056] 表4春雷霍素、啶啉铜对柑橘溃疡病菌联合毒力测定结果

[0057]

处理	配比	幂力方程	相关系数	EC ₅₀ ($\mu\text{g/L}$)	共毒系数
春雷霉素：喹啉铜	1:1	$Y=3.8951+1.9518X$	0.9919	11.22	95.03
	1:3	$Y=4.2393+0.9047X$	0.9893	6.93	104.09
	1:6	$Y=4.2759+0.9164X$	0.9848	6.17	102.69
	1:9	$Y=4.2922+0.9105X$	0.9880	5.60	107.87
	1:12	$Y=4.3291+0.9004X$	0.9848	5.56	106.90
春雷霉素单剂	—	$Y=2.5742+1.0153X$	0.9964	244.99	/
喹啉铜单剂	—	$Y=4.3045+0.9442X$	0.9987	5.45	/
空白对照	—	菌落覆盖半径		(38mm)	

[0058] 本发明的杀菌组合物可以用已知的方法制成农业上适合使用的任意一种剂型,比较理想的剂型为水分散粒剂、悬浮剂、可湿性粉剂、或粉剂。

[0059] 以下以具体实施例进行说明。配方中的百分比均为质量百分比。

[0060] 本发明组合物各种制剂加工工艺均为现有工业技术,根据不同情况可以进行调整。

[0061] 制剂实施例1:40.5+4.5%喹啉铜·春雷霉素水分散粒剂。

[0062] 喹啉铜40.5%,春雷霉素4.5%,十二烷基硫酸钠1-5%,分散剂聚羧酸盐1-5%,崩解剂氯化钾0-3%,粘结剂聚乙二醇4-10%,可溶性淀粉10-20%,高岭土或硅藻土补足至100%。将上述配方按比例干法粉碎、造粒、干燥、筛分制备制即得45%喹啉铜·春雷霉素水分散粒剂。

[0063] 制剂实施例2:40.5%+4.5%喹啉铜·春雷霉素悬浮剂。

[0064] 喹啉铜40.5%,春雷霉素4.5%,阴离子和非离子混合物TERSPERSE 48942-5%,萘磺酸盐甲醛缩合物1-6%,丙二醇4-8%,黄原胶0.05-0.4%,防霉剂0.1-0.5%,消泡剂0.1-0.5%,用水补足至100%。

[0065] 将上述配方原料按比例进行预先分散,再导入砂磨机中研磨,最后加入黄原胶,经高剪切混合后调配制得40.5%+4.5%喹啉铜·春雷霉素悬浮剂。

[0066] 制剂实施例3:40.5+4.5%喹啉铜·春雷霉素可湿性粉剂。

[0067] 喹啉铜40.5%,春雷霉素4.5%,十二烷基硫酸钠1-3%,萘磺酸盐甲醛缩合物1-5%,白炭黑3-8%,用高岭土补足至100%。

[0068] 将上述配方按比例粗粉碎后进入混合器中混合均匀,再经气流粉碎后即制得40.5%+4.5%喹啉铜·春雷霉素可湿性粉剂。