

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710187637.6

[51] Int. Cl.

A01N 59/16 (2006.01)

A01N 25/04 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

A01N 43/90 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100515202C

[22] 申请日 2007.11.20

[21] 申请号 200710187637.6

[73] 专利权人 内蒙古工业大学

地址 010051 内蒙古自治区呼和浩特市新城区爱民路 49 号

[72] 发明人 张冬艳 卢庆华 张丽红 张通
候金凤 卢俊

[56] 参考文献

稀土硝酸盐与小檗碱固体配合物的合成、表征及抑菌效应研究. 刘宗怀, 张孟民, 张积强. 化学通报, 第 3 期. 1997

硝酸钆 - 氨基酸配合物对细菌生长的影响. 郁志勇等. 西北大学学报(自然科学版), 第 28 卷第 5 期. 1998

审查员 于保华

[74] 专利代理机构 呼和浩特北方科力专利代理有限公司

代理人 王社

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

硝酸钆小檗碱配合物农药杀菌乳剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种硝酸钆小檗碱配合物农药杀菌乳剂及其制备方法。农药杀菌乳剂由硝酸钆小檗碱配合物、乳化剂、植物油和水组成。制备方法是将水和乙醇按比例放入反应器, 将 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 放入反应器, 使用磁力搅拌器加热到 $50^\circ C - 55^\circ C$, 再加入氯化小檗碱, 用稀硝酸调 pH 值为 3 - 5, 反应温度为 $50^\circ C - 55^\circ C$, 搅拌反应 3 - 5 个小时后静置、过滤、洗涤, 经干燥即为硝酸钆小檗碱配合物。在温度为 $20^\circ C - 40^\circ C$ 下将乳化剂、植物油和水放入反应器内搅拌, 形成初乳, 再把硝酸钆小檗碱配合物研成细粉后加入初乳中, 搅拌均匀即为成品。本农药杀菌乳剂具有高效、低毒、使用方便等特点, 其制剂剂型为悬乳剂。对番茄细菌性溃疡病菌、胡萝卜黑斑病菌、向日葵菌核病菌和甜瓜角斑病菌的杀菌作用较显著。

- 1、硝酸钆小檗碱配合物农药杀菌乳剂，其特征是：它由硝酸钆小檗碱配合物、OP 乳化剂、植物油和水组成，各组分所占重量百分比为：硝酸钆小檗碱配合物 1—4%、OP 乳化剂 10—18%、植物油 30—48%、水 40—50%。
- 2、根据权利要求 1 所述的硝酸钆小檗碱配合物农药杀菌乳剂的制备方法，其特征是：将水和乙醇按 1：3-5 的体积比放入反应器，总体积不超过反应器的 1/2，将 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 放入反应器， $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 在溶液中的质量分数是 0.35-0.5%，使用磁力搅拌器加热到 50℃-55℃，再加入氯化小檗碱， $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和氯化小檗碱的质量比是 1：1-3，用 1mol/L 稀硝酸调 pH 值为 3-5，反应温度为 50℃-55℃，搅拌反应 3-5 个小时后静置、过滤、洗涤，在温度为 35-50℃下干燥即为硝酸钆小檗碱配合物，在温度为 20℃-40℃下将 OP 乳化剂、植物油和水放入反应器内搅拌 10 小时，形成初乳，再把上述硝酸钆小檗碱配合物研成细粉后加入初乳中，搅拌均匀即为成品，成品为悬乳剂，成品中硝酸钆小檗碱配合物、OP 乳化剂、植物油和水所占重量百分比为：硝酸钆小檗碱配合物 1—4%，OP 乳化剂 10—18%，植物油 30—48%，水 40—50%。

硝酸钆小檗碱配合物农药杀菌乳剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种农药杀菌剂及其制备方法，特别指一种防治蔬菜病菌的硝酸钆小檗碱配合物农药杀菌乳剂及其制备方法。

背景技术

当前，研制生产广谱、高效、低毒、低残留、对农作物有促进生长作用的农药新品种是促进农业发展的重要课题。我国的基本国情是人口多，而农作物种植面积有限。近年来，市场上对绿色、无污染的农作物特别是蔬菜的需求有很大的增长。而各地不断发生的病虫害严重威胁影响着蔬菜的生长。因此，研制一种专门用于防治蔬菜病菌的新型杀菌剂农药是很有必要的。

发明内容

本发明要解决的技术问题是提供一种硝酸钆小檗碱配合物农药杀菌乳剂及其制备方法，用本制备方法制成的防治蔬菜病菌的农药具有杀菌效果明显、毒性较低、对人畜安全及对环境无污染的特点。

本发明要解决的技术问题由如下方案来实现：

硝酸钆小檗碱配合物农药杀菌乳剂，其特征是：它由硝酸钆小檗碱配合物、OP 乳化剂、植物油和水组成，各组分所占重量百分比为：硝酸钆小檗碱配合物 1—4%、OP 乳化剂 10—18%、植物油 30—48%、水 40—50%。

硝酸钆小檗碱配合物农药杀菌乳剂的制备方法，其特征是：将水和乙醇按 1：3-5 的体积比放入反应器，总体积不超过反应器的 1/2，将 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 放入反应器， $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 在溶液中的质量分数是 0.35-0.5%，使用磁力搅拌器加热到 50℃-55℃，再加入氯化小檗碱，

Gd(NO₃)₃·6H₂O 和氯化小檗碱的质量比是 1: 1-3, 用 1mol/L 稀硝酸调 pH 值为 3-5, 反应温度为 50℃-55℃, 搅拌反应 3-5 个小时后静置、过滤、洗涤, 在温度为 35-50℃下干燥即为硝酸钆小檗碱配合物, 在温度为 20℃-40℃下将 OP 乳化剂、植物油和水放入反应器内搅拌 10 小时, 形成初乳, 再把上述硝酸钆小檗碱配合物研成细粉后加入初乳中, 搅拌均匀即为成品, 成品为悬乳剂, 成品中硝酸钆小檗碱配合物、OP 乳化剂、植物油和水所占重量百分比为: 硝酸钆小檗碱配合物 1—4%, OP 乳化剂 10—18%, 植物油 30—48%, 水 40—50%。

本发明具有以下优点:

1、本硝酸钆小檗碱配合物农药杀菌乳剂杀菌作用强, 毒性低, 对人畜安全, 减轻了环境污染, 还具有杀菌广谱、速效和持效性好的特点, 是防治蔬菜病菌较为理想的农药品种。

2、本制备方法工艺简单、易操作。

3、使用方便, 溶解性提高。硝酸钆小檗碱配合物是难溶于水的黄色絮状物。以本配合物配制成的悬乳剂成品, 使不溶于水的硝酸钆小檗碱配合物分散于水中。使用时可配成水溶液进行地表喷雾或定向灌溉, 使其直接作用于农作物病害部位, 见效快。

根据国家标准(GB/T1603-2001)规定的农药乳液稳定性的测定方法, 对硝酸钆小檗碱配合物乳剂进行了测定。测定结果符合国家标准要求, 乳剂稳定性较好。乳剂理化性质的测定结果见表 1 所示; 乳剂热贮稳定性测定结果见表 2 所示。

表 1 乳剂理化性质的测定结果

药品	乳液稳定性	冷贮 (0℃, 1 周)	抗冻实验
乳剂	不分层	无沉淀、分层, 流动性好	无沉淀、分层, 流动性好

表 2 乳剂热贮稳定性

药品	起始含量 (%)	54℃ 14 天后的含量 (%)	分解率 (%)
乳剂	2	2	0

下面分别详述硝酸钆小檗碱配合物农药杀菌乳剂的抑菌作用、毒性试验和田间实验：

一、抑菌作用

测试病菌选择番茄细菌性溃疡病菌、胡萝卜黑斑病菌、向日葵菌核病菌和甜瓜角斑病菌。

测试方法：

1、抑菌圈直径的测定

从 4℃ 冰箱中取出斜面传代保藏的菌株，置于 26℃ 恒温培养箱中活化 24h，在活化后的菌株中加入 5.0mL 无菌生理盐水，制成菌悬液。分别用无菌滴管加 0.2mL 各菌悬液于相应的无菌培养皿中，将融化并冷却至 45℃—50℃ 的无菌马铃薯培养基倾入上述培养皿中约 20mL，迅速混匀，冷却，制成含菌平板。

把硝酸钆小檗碱配合物配制成浓度为 10mg/mL 的溶液。用镊子沾酒精后通过火焰灼烧灭菌，反复三次，镊取沾有待测抑菌剂的直径为 9mm 的无菌滤纸片，贴于含菌平板表面，各纸片间的距离要求均匀相等。将培养皿置于 26℃ 恒温培养箱中培养 24h，观察滤纸片周围有无抑菌圈，并量取其直径。每一种药品设有三个平行实验，实验结果取其平均值。测定结果见表 3 所示。

表 3 抑菌活性（抑菌圈直径/mm）

番茄细菌性溃疡病菌	向日葵菌核病菌	甜瓜角斑病菌	胡萝卜黑斑病菌
24	25	20	26

2、最低抑菌浓度的测定

在四个250mL的三角瓶中,加入100mL的马铃薯液体培养基,0.1MPa、121.3℃下,高压蒸汽灭菌20分钟。待冷却后,在无菌操作台中,用接种针分别从四种菌的斜面菌落上挑取一环,接入液体培养基中,用棉塞扎好口。26℃、175r/min的条件下,摇床培养过夜,得到菌悬液。

最低抑菌浓度的测定采用固体培养基稀释法。先在培养皿中加入菌悬液0.1mL,在一支无菌三角烧瓶中加入计量的待测药物,然后加入1mL的N,N-二甲基甲酰胺作为溶剂,再加入一定量热的灭菌马铃薯固体培养基作为稀释液,得到浓度最大的一支药物烧瓶,然后在用液体培养基进行倍比稀释,依次得到4种不同浓度的待测药物溶液,最后将上述四个烧瓶中的药物倒入培养皿、摇匀。置于26℃恒温培养箱中培养24h,记录各培养皿中菌株的生长情况,确定各种药物的最低抑菌浓度(MIC)。实验结果见表4。实验结果显示,硝酸钆小檗碱配合物对甜瓜角斑病菌和胡萝卜黑斑病菌的最低抑菌浓度为0.0005g/ml;对向日葵菌核病菌和番茄细菌性溃疡病菌的最低抑菌浓度是0.000125g/ml。依据抑菌圈直径和最低抑菌浓度的测定结果,说明了硝酸钆小檗碱配合物对番茄细菌性溃疡病菌、胡萝卜黑斑病菌、向日葵菌核病菌和甜瓜角斑病菌的杀菌作用较强。

表4 最低抑菌浓度的测定结果 (g/ml)

番茄细菌性溃疡病菌	向日葵菌核病菌	甜瓜角斑病菌	胡萝卜黑斑病菌
0.000125	0.000125	0.0005	0.0005

二、防治蔬菜病菌农药的毒性试验

1、急性经口毒性试验

用小白鼠(昆白鼠,SCXK(蒙)2002-0001,清洁级)作为实验对象。按照国家标准Gs15670-1995 农药登记毒理学试验方法中关于急性经口

毒性试验的规定进行操作。

在急性经口毒性实验中，首先选择剂量达 5000mg/kg 体重的硝酸钆小檗碱配合物，在整个实验观察期，小白鼠无任何中毒现象出现，一切生理指标、身体状况表现正常，生长情况良好，并且生育正常。

2、急性经皮毒性试验

根据国家标准 Gs15670-1995 农药登记毒理学试验方法的要求，进行了急性经皮毒性试验。参照上述试验结果，并按照急性经皮毒性分级标准的要求，选择硝酸钆小檗碱配合物最大剂量 2000mg/kg，在观察期内，小白鼠的生理指标、身体状况表现正常，生长情况良好，并且生育正常。

由此我们得出结论，试验所用农药—硝酸钆小檗碱配合物，属于低度毒性农药，符合我国农药安全评价体系的相关规定。

三、田间实验

以西红柿细菌性溃疡病为试验对象进行简单的田间实验，试验作物为西红柿。土壤中性偏碱，没有施肥、水分较湿、土壤为塑料薄膜覆盖。使用农药喷雾器进行喷洒，喷洒面积为 10m²，共喷 2 次，喷洒药剂中有效成分含量为 20g/hm²。

喷洒期间天气晴朗，温度为 18℃-32℃，日平均气温为 30℃，整个喷药期间没有恶劣气候。经过对喷药前两天、喷药时、喷药后十天西红柿生长的观察得出：喷药后的病害蔓延速度要比喷药前慢的多，这说明硝酸钆小檗碱配合物可以抑制病菌的生长或可以直接杀死病菌，可有效的防治病害。

附图说明

图 1 是本制备工艺流程图。

具体实施方式

实施例 1:

将 20mL 水和 80mL 乙醇放入 250mL 的反应器，将 0.3g $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

放入反应器，使用磁力搅拌器加热到 55℃，再加入 0.6g 氯化小檗碱，用 1mol/L 的稀硝酸调 pH 值为 3，反应温度为 55℃，搅拌反应 4h 后静置、过滤、洗涤，在 40℃ 下干燥即为硝酸钆小檗碱配合物，在温度为 30℃ 下将 11mL OP-10 乳化剂、30mL 大豆油和 20mL 水放入反应器内搅拌 10 小时，形成初乳，再加入 10mL 水稀释初乳，从中取出 30mL，再取上述合成的硝酸钆小檗碱配合物 0.55g 研成细粉后加入初乳中，搅拌均匀即为硝酸钆小檗碱配合物农药杀菌乳剂。在成品中硝酸钆小檗碱配合物的质量分数为 2%、OP-10 乳化剂为 16.6%、大豆油为 36.2%，水为 45.2%。

实施例 2:

将 20mL 水和 80mL 乙醇放入 250mL 的反应器，将 0.3g $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 放入反应器，使用磁力搅拌器加热到 55℃，再加入 0.6g 氯化小檗碱，用 1mol/L 的稀硝酸调 pH 值为 3-5，反应温度为 55℃，搅拌反应 4h 后静置、过滤、洗涤，在 50℃ 下干燥即为硝酸钆小檗碱配合物，在温度为 30℃ 下将 9mL OP 乳化剂、40mL 胡麻油和 20mL 水放入反应器内搅拌 10 小时，形成初乳，再加入 10mL 水稀释初乳，从中取出 30mL，再取上述合成的硝酸钆小檗碱配合物 0.55g 研成细粉后加入初乳中，搅拌均匀即为硝酸钆小檗碱配合物农药杀菌乳剂。在成品中硝酸钆小檗碱配合物的质量分数为 2%、op 乳化剂为 12.4%、胡麻油为 44.2%，水为 41.4%。

