

硫磺硫酸铜膏剂防治果树腐烂病研究^{*}

高桂枝¹, 王圣巍², 刘启瑞¹

(1 延安大学 化学化工系; 2 医学院, 陕西 延安 716000)

[摘要] 通过3年田间试验筛选出质量分数1.4%硫磺硫酸铜膏剂中硫磺硫酸铜最佳质量百分比为10.4%。经室内毒力测定,抑制苹果树腐烂病菌 *Ec 50* 为 122.095 6 $\mu\text{g/g}$,共毒系数为 205.409 5,增效倍数 1.051。连续两年田间重复药效试验表明,对苹果树腐烂病的防治效果为 86.52%~100%,年促进病疤单侧愈合新组织宽度 6.5~18.8 mm。

[关键词] 1.4%硫磺硫酸铜膏剂; 苹果树腐烂病; 共毒系数; 防治效果

[中图分类号] S436.611.1⁺1

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-2782(2002)03-0107-04

在农业上硫磺、硫酸铜单独作为杀菌、杀螨剂已早有成熟的实践依据,但将二者一起应用于抑制苹果树腐烂病(*Valsa mali*)未见报道。本研究用质量分数1.4%的硫磺硫酸铜膏剂进行室内毒力测定和田间药效试验,结果表明,对苹果树腐烂病菌具有良好的抑制作用,对腐烂病的防治效果达86.52%以上, $LD_{50} > 20.0 \text{ g/kg}$,经皮肤毒性试验,均未见急性毒性和刺激性毒性反应。是替代目前生产上使用的污染残留大的同类药物较为理想的新产品之一,现将研究结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 硫磺硫酸铜增效比例筛选

试验于1993-03~1996-03在延安市枣园乡庙沟村进行,供试品种以秦冠为主,树龄18年,山地,腐烂病发生严重。每年3月先将腐烂病疤按规范刮成棱形立茬,再按处理将质量分数1.4%硫磺硫酸铜膏剂(自制)均匀涂于刮除后的病疤上,涂药量 100 g/m^2 ,平均用药量 10 g/株 。空白对照不涂药。各试验处理的配比见表1。田间小区试验,重复4次,随机区组排列,每小区病疤数不少于10个。分别于用药后1、6和12个月各调查1次,统计复发病疤数,计算复发率及防治效果。

1.2 室内毒力测定

供试药剂 质量分数1.4%硫磺硫酸铜膏剂(由延安市宝塔区新华总公司生产);质量分数99%硫酸铜(市购);质量分数99.9%硫磺粉;质量分数

5%菌毒清标准杀菌剂(山东济南农药厂生产)。

供试菌种 苹果树腐烂病菌(*Valsa mali*)由中国农科院辽宁兴城果树研究所提供。

试验方法 菌丝生长速率法。

1.3 田间药效试验^[1~6]

试验于1999-03~2001-03在延安市枣园乡庙沟村山地进行。供试品种为秦冠、富士,树龄3~30年。试验处理为质量分数1.4%硫磺硫酸铜膏剂原液,福美肿50倍液,以不涂药为对照。田间小区试验,重复4次,随机区组排列,每小区处理病疤数不少于100块。每年3月将腐烂病疤按规范刮成棱形立茬,并超出键皮1 cm,再按处理将药液均匀涂于刮除后的病疤上,涂药量 100 g/m^2 ,平均 10 g/株 。

所有病疤在施药后1、6、12个月调查复发情况,并在1个月后调查病疤被烧伤情况,12个月后测量病疤单侧愈合组织宽度,求其平均值;调查复发病疤数后,用下列公式计算复发率及防治效果。

$$\text{复发率} \% = \frac{\text{复发病疤数}}{\text{刮除病疤数}} \times 100,$$

$$\text{防治效果} \% = \frac{\text{对照区复发率} - \text{处理区复发率}}{\text{对照区复发率}} \times 100,$$

2 结果与分析

2.1 增效比例筛选结果

施药后1个月观察,对照区病疤全部出现不同程度树皮干死层现象,6个月调查基本恢复正常。处

* [收稿日期] 2001-05-13

[基金项目] 陕西省教育厅资助项目(97JK03)

[作者简介] 高桂枝(1957-),女,山西兴县人,高级实验师,主要从事农药和天然产物研究。

理区未见树皮干死现象。

3~ 7 号防治效果较好,其中 3, 4, 7 号防治效果最好且相同,而 3 号用药量最低。

施药后 12 个月调查结果(表 1)表明,不涂药对照区病疤复发率为 35%,1 号和 2 号防治效果较低。

表 1 不同比例硫磺硫酸铜膏剂防治苹果树腐烂病的效果

Table 1 Treatment effect of ointments with different sulphur and cupric sulphate contents on *Valsa mali*

小区 Plots	药剂配比(质量分数)/% Chemical ratio		复发病疤数 Number of recurrent scars				平均复发率/% Average recurrent rate		防治效果/% Treatment effect
	硫磺 Sulphur	硫酸铜 Cupric sulphate	1994	1995	1996	平均 Average	平均复发率/% Average recurrent rate		
1	0.5	0.2	5	6	6	5.67	14.18	59.49	
2	0.5	0.4	4	5	4	4.33	10.83	69.06	
3	1.0	0.4	1	2	2	1.67	4.18	88.06	
4	1.5	0.6	1	3	1	1.67	4.18	88.06	
5	2.0	0.8	2	5	0	2.33	5.83	83.34	
6	2.5	1.0	1	3	2	2.00	5.00	85.71	
7	5.0	2.0	2	2	1	1.67	4.18	88.06	
8	-	-	10	15	17	14	35.00	-	

注: 每年各处理病疤总数 40 块。

Note: The total number of treated scars is 40 each year.

从试验结果(表 1)看,在确定单位面积用药量的情况下,硫磺 硫酸铜质量分数之比达到 1:0.4 时,再增大二者的比例,对抑制腐烂病疤复发率没有明显的规律性提高,这是由于药与腐烂面接触有限,超量以后有效成分发挥不了作用。相反,对促进病部愈合组织生长有抑制作用。

将质量分数 1.4% 硫磺硫酸铜膏剂稀释为不同浓度进行的田间药效试验结果表明,稀释后药剂对病部保护期均较短,而原液在病部可保留 1 年。经对病部单位面积用药量试验证明,只要按规范将药涂满病部,单位面积用药量多少与防治效果无明显联

系,实际用药量以 100 g/m² 较适宜。

2.2 室内毒力测定结果

从表 2 可见,4 种杀菌剂有效成分的对数 X 和抑制率转换的机率值 Y 均呈极显著正相关, Y 与 X 呈直线回归,即 $Y = a + bX$ 。计算结果表明:质量分数 1.4% 硫磺硫酸铜膏剂、质量分数 99.9% 硫磺粉、质量分数 99% 硫酸铜、质量分数 5% 菌毒清抑制苹果树腐烂病菌 Ec_{50} 分别为 122.0956, 287.7748, 385.0124, 18.5541 $\mu\text{g/g}$ (Ec 为根据回归公式计算抑菌中量 X 值,并转换成的有效成分含量)。

表 2 4 种杀菌剂对苹果树腐烂病菌抑制率测定结果

Table 2 Result of inhibition rate mensurated to the *Valsa mali*

质量分数 1.4% 硫磺硫酸铜膏剂 1.4% ointment of sulphur and cupric sulphate				质量分数 99% 硫酸铜 99% cupric sulphate			
处理 Process	菌落 直径/mm Bacteria fall diameter	抑制率/% Inhibition rate	机率值 Chance value	处理 Process	菌落 直径/mm Bacteria fall diameter	抑制率/% Inhibition rate	机率值 Chance value
400	25.0	70.41	5.5359	500	22.50	73.37	5.625
300	28.5	66.27	5.4207	400	30.5	63.91	5.3558
200	35.0	58.58	5.2173	300	41.5	50.89	5.0226
100	48.0	43.20	4.8287	200	60.5	28.40	4.429
50	56.5	33.14	4.5628	100	69.0	18.34	4.096
10	71.0	15.98	4.0055	50	81.5	3.55	3.2009
空白(CK)	84.50	-	-	空白(CK)	84.5	-	-
质量分数 99.9% 硫磺 99.9% sulphur				质量分数 5% 菌毒清 5% juduqing			
500	30.5	64.50	5.3719	100	13.10	84.50	6.0152
400	40.5	52.07	5.0527	50	25.01	70.40	5.5359
300	59.0	30.18	4.4813	10	51.04	39.60	4.7363
200	66.5	21.30	4.2039	5	64.73	23.40	4.2743
100	72.0	14.79	3.955	2	78.39	7.23	3.5389
50	84.0	0.59	2.4879	1	81.29	3.80	3.2256
空白(CK)	84.5	-	-	空白(CK)	84.50	-	-

从表 3 中看出,质量分数 1.4% 硫磺硫酸铜膏

剂的共毒系数为 205.4095,增效倍数为 1.051,表

明对腐烂病菌有明显的抑制效果和增效作用。

表 3 质量分数 1.4% 硫磺硫酸铜膏剂共毒系数统计

Table 3 Bacteria killing coefficient of 1.4% sulphur cupric sulphate ointment

测定药剂 Measuring medicine	实测毒性指数 Factual virulence index	理论毒性指数 Theoretical virulence index	共毒系数 Bacteria killing coefficient	增效倍数 Increment times
质量分数 1.4% 硫磺硫酸铜 Cuphur cupric shphate 1.4%	15.1964	7.3918	205.4095	1.051
质量分数 99% 硫酸铜 Cupric shphate 99%	6.4474			
质量分数 99.9% 硫磺粉 Cuphur 99.9%	4.819			

2.3 田间药效试验结果

两年重复田间试验结果表明: 质量分数 1.4% 硫磺硫酸铜膏剂对苹果树腐烂病的防治效果稳定(与小试研究和中试研究产品田间试验效果一致)。施药后 1 个月, 福美肿处理区有 1/3 左右病疤出现不同程度的烧皮现象, 6 个月全部恢复, 质量分数 1.4% 硫磺硫酸铜处理区无烧皮现象。从药效调查结果(表 4)可以看出, 施药后 1 个月处理区无病疤复发, 对照区病疤复发率比较低; 施药后 6 个月, 处理区有少量

病疤复发, 对照区病疤复发率比较高; 施药后 12 个月, 质量分数 1.4% 硫磺硫酸铜膏剂病疤复发率为 2% ~ 6%, 福美肿为 5% ~ 17%, 对照区为 16.5% ~ 44.5%, 质量分数 1.4% 硫磺硫酸铜膏剂的防治效果为 86.52% ~ 100%, 福美肿为 61.80% ~ 69.70%, 提高防治效果 24.72% ~ 30.30%。病疤单侧愈合组织宽度随树龄增大而减小, 各树龄段处理均比对照新愈合组织有明显增宽。

表 4 质量分数 1.4% 硫磺硫酸铜膏剂防治果树腐烂病效果调查

Table 4 Effect of 1.4% sulphur cupric sulphate on *Valsa mali*

树龄/年 Age	处理 Treatment	施药后 1 个月 One month after application		施药后 6 个月 6 months after application		施药后 12 个月 12 months after application		防治 效果/% Treatment effect	病疤单侧 愈合宽度/mm Width of the single healed scar
		复发 病疤数 Number of recurrent scars	复发率/% Recurrent rate	复发 病疤数 Number of recurrent scars	复发率/% Recurrent rate	复发 病疤数 Number of recurrent scars	复发率/% Recurrent rate		
< 5	1.4% 硫磺硫酸铜膏剂 1.4% sulphur cupric sulphate	0	0	0	0	0	0	100	18.8
	福美肿 50 倍液 Fumeisheng 50 multiple juice	0	0	3	1.5	10	5	69.70	14.1
	不涂药对照 Clean 1.4% 硫磺硫酸铜膏剂 1.4% sulphur cupric sulphate	4	2	5	2.5	33	16.5	-	10.1
6~ 7	1.4% 硫磺硫酸铜膏剂 1.4% sulphur cupric sulphate ointment	0	0	0	0	4	2	91.30	15.5
	福美肿 50 倍液 Fumeisheng 50 multiple juice	0	0	7	3.5	17	8.5	63.04	10.7
	不涂药对照 Clean	9	4.5	17	8.5	46	23.0	-	6.3
18~ 30	1.4% 硫磺硫酸铜膏剂 1.4% sulphur cupric sulphate	0	0	2	1.0	12	6.0	86.52	6.5
	福美肿 50 倍液 Fumeisheng 50 multiple juice	0	0	10	5.0	34	17.0	61.80	6.0
	不涂药对照 Clean	11	5.5	39	19.5	89	44.5	-	3

注: 各处理均为 200 块病疤。

Note: The number for each treatment is 200 scars

3 讨论

1) 通过田间试验筛选出质量分数 1.4% 硫磺硫酸铜膏剂中硫磺、硫酸铜质量分数之比为 1:0.4 时, 可显著抑制腐烂病菌和促进病部新愈合组织生长, 增大二者质量分数之比对防治效果无明显影响。

2) 室内抑制腐烂病菌效果测定表明, 其有效成

分单剂抑菌效果均不如原液, 但二者合用, 共毒系数为 205.4095, 增效倍数为 1.051, 抑菌效果明显提高。

3) 多年重复田间试验表明, 防治效果与树龄树势相关。对于树龄小或树势强的病树防治效果均比树龄大或树势弱的病树高。从药的特点看, 主要是抑菌、促生、伤口保护, 硫磺以触杀杀菌为主, 且药效期

较长;硫酸铜以内吸速效杀菌为主,二者组合,优势互补;其生长功能和其他成分可及时促进病部愈合组织生长,如在夏季用药 7 d 可见新生组织;药中的粘合剂粘着力强,耐自然气候影响,可保留 1 年之久,长期起到了隔绝外界细菌感染,减少树体内水分蒸发、促进愈合和延长药效的作用,在这 3 个方面的协同作用下,配合生长较旺盛的病树达到了对腐烂病良好疗效。对于老弱病树,自身生长能力弱,药主要对局部起作用,因此,防治效果相对低些。另外,1993 年以来的重复试验表明,未见树体产生抗药性。

4) 质量分数 1.4% 硫磺硫酸铜膏剂对腐烂病的防治效果不受树木品种和地理位置影响。试验表明:对苹果、柳树、桃、李、杏、核桃、桔、花卉等各种木本植物腐烂和同类型枝干病及流胶类病害在干旱或潮湿地区均有良好防治效果。特别对于湿度大的果园,一般药防效很低,而质量分数 1.4% 硫磺硫酸铜膏剂

却能充分发挥作用,达到了极显著的防治效果。

5) 质量分数 1.4% 硫磺硫酸铜膏剂对各类树木剪锯枝、碰、咬等伤口具有很好保护作用。将药涂于各类伤口,可防止感染,促进愈合,并对伤流有明显防效,显著降低腐烂病的发病率。

6) 杀菌剂中有效成分单剂硫磺^[7]的杀菌机理:作用于氧化还原体系细胞色素 b 和 c 之间电子传递过程,夺取电子,干扰正常“氧化—还原”,使细菌细胞死亡。硫酸铜^[8]的杀菌机理是铜离子与病原菌膜表面上的阳离子 K^+ 、 H^+ 等交换,使病原菌细胞膜上的蛋白质凝固,同时,部分铜离子渗透进入病原菌细胞内与某些酶结合,影响其活性。 Cu^{2+} 还是微量元素之一,促进树体生长。二者合用在杀菌作用上互补,起到了增效作用。

关于质量分数为 1.4% 硫磺硫酸铜膏剂用于防治果树腐烂病未见产生抗性的机理,还有待今后进一步探讨。

致谢:中国科学院辽宁兴城果树研究所王金友、李美娜老师为本项目做了室内毒力测定实验,谨致谢意。

[参考文献]

- [1] 陈策,王金有,史秀琴,等. 苹果树腐烂病药剂防治试验[J]. 中国果树, 1983, 3: 29- 32
- [2] 高桂枝,白志诚,张延芳. 治腐灵治疗苹果树腐烂病药效试验[J]. 延安大学学报(自然科学版), 1996, 9: 55- 57.
- [3] 杨洪瑞,冷绍龙. 福美砷防治苹果腐烂病开发试验[J]. 中国果树, 1985, 2: 34- 37.
- [4] 王金龙. 苹果树腐烂病病重犯原因的研究[J]. 中国果树, 1985, 3: 37- 42
- [5] 陕西省果树研究所. 苹果树腐烂病发生规律观察和药剂防治试验[J]. 中国果树, 1977, 3: 34- 43
- [6] 李光武. 肿钠液对苹果树腐烂病的防治效果[J]. 中国果树, 1991, 2: 33- 36
- [7] 农业部农药检定所. 新编农药手册[M]. 北京: 农业出版社, 1989. 389- 392
- [8] 王荫长,刘经芬,沈晋良,等. 农药知识[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985. 119- 120

Study on preventing *Valsmali* with ointment of 1.4% sulphur and cupric sulphate

GAO Gui-zhi¹, WANG Sheng-wei², LIU Qi-rue¹

(1 Department of Chemistry and Chemical Industry, 2 Medical College, Yan'an University, Yan'an, Shaanxi 716000, China)

Abstract: The optimal ratio of sulphur and cupric sulphate in ointment of 1.4% sulphur cupric sulphate paste agents is 1:0.4 through three years test in the fields. The determination of the poison power indoor indicates: to control the *Valsmali Ec50* 122.0956 $\mu\text{g/g}$, the coefficient power to kill bacteria is 205.4095, the increment multiple is 1.051. The experiment of inhibition effect in two successive years showed the inhibition rate is 86.52% - 100%, and the width of the single recovered tissue is 6.5-18.8 mm in a year.

Key words: ointment of 1.4% sulphur cupric sulphate; *Valsmali*; coefficient power to kill bacteria; inhibition effect