

# 十二烷基硫酸钠-波尔多液复合材料的制备及其抑菌增效性能

于专妮<sup>1,2</sup>, 于良民<sup>1</sup>, 王强<sup>2\*</sup>

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100;  
2. 青岛农业大学化学与药学院, 山东 青岛 266109)

**摘要:**以悬浮率为评价手段,探究添加组分的种类、含量对波尔多液悬浮率的影响;通过抑菌圈实验评价复配产品的协同杀菌性能;通过模拟降水评价复配产品的抗冲刷性能。结果表明,添加十二烷基硫酸钠(SDS)0.3 g/L时,有效组分的颗粒呈现3~5 μm的空心线团状结构,d(0.9)为77.306 μm,最大悬浮率为90.1%;抑菌圈实验发现,复配波尔多液对葡萄白腐菌(*Coniothyrium diploidiella*)和苹果腐烂菌(*Valsa mali*)的抑制率分别为84.2%和82.5%。经过室内模拟降水实验发现,新型波尔多液在叶面上的附着性能明显提升。添加SDS的波尔多液中,提升有效组分的悬浮率有利于提升杀菌性能。

**关键词:**波尔多液;复配;微观结构;农用性能

中图分类号:TB333

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)11-0091-04

## Preparation and enhancing antibacterial performance of sodium dodecyl sulfate-Bordeaux composite material

YU Zhuan-ni<sup>1,2</sup>, YU Liang-min<sup>1</sup>, WANG Qiang<sup>2\*</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;  
2. College of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

**Abstract:** The effect of the types and amounts of additives on the suspension performance of the Bordeaux mixture is studied. The synergistic antibacterial activity of the compound material is evaluated by the oxford cup method. The adhesion performance is estimated by stimulating rainfall. The results show that when the concentration of SDS is 0.3 g/L, 3-5 μm of "hollow ball of wool" structure can be observed for the effective component, with 77.306 μm of d(0.9) and 90.1% of suspension percentage. The maximum inhibition rate of the novel mixture towards *Coniothyrium diploidiella* and *Valsa mali* are 84.2% and 82.5%, respectively. At the same time, the improved adhesion of hydrophilic leaves is approved in the experiments. And higher suspension percentage leads to better antibacterial activity for the SDS containing mixture.

**Key words:** Bordeaux mixture; compound; microstructure; agricultural application

全球每年因病害导致的农作物减产高达总收成的五分之一,甚至更高;据估算,仅真菌病害就使水稻、马铃薯、小麦、黄豆和玉米这5大粮食作物的产量在全球范围内每年减少1.25亿t,直接经济损失达600多亿美元。据最新报道,当前全球正蔓延的黄叶病热带第4型真菌最坏可使全球的香蕉绝产<sup>[1-4]</sup>。而使用杀菌剂是防治植物病害的一种最经济、有效和普遍的方法。

按照杀菌剂在植物体内的传导特点来看,非内吸性杀菌剂如代森锰锌、绿乳铜等凭借其不易使病原物产生抗药性且经济而得到广泛应用。而对于新型杀菌剂来讲,使用后所导致的抗药性增加以及高昂的产品价格等因素,大大限制了此类产品的推广应用,因此成本低廉、高效、广谱的铜系杀菌剂及其

改性产品优势明显<sup>[5-6]</sup>。在众多铜系杀菌剂品种中,波尔多液是一类具有悠久应用历史和代表性的无机杀菌剂,在我国苹果和葡萄种植园里已经有上百年的应用历史<sup>[7]</sup>。

但传统波尔多液存在抗流失性能差、贮存期短和易聚沉等缺陷。国内外学者通过添加功能组分如丙烯酸酯、蔗糖、锰、锌等,提升波尔多液的分散性能,抗聚沉性能,杀菌性能以及营养性能等;还有当前进口的无机铜系杀菌剂—铜大师,通过有效颗粒带电,实现了延长药效的目的<sup>[8-12]</sup>。但仍不能完全解决由于区域差异和植被不同所引起的药效、流失等田间实际应用问题;另外,国外的技术壁垒,也限制了传统波尔多液的替代或改性研究。

结合前期的实验结果发现,单一波尔多液难以

收稿日期:2014-07-02

基金项目:青岛市科技计划基础研究项目(13-1-4-233-jch);青岛农业大学高层次人才启动基金(631203);山东省高等学校青年骨干教师国内访学基金

作者简介:于专妮(1977-),女,在读博士,主要从事铜系精细化学品合成及其农业应用研究,13954283108@139.com;王强(1978-),男,博士,讲师,主要从事氧化亚铜的可控制备及其农用研究,通讯联系人,tsingtao-wq@163.com。

兼顾延长有效期、提升杀菌性能和增强抗流失性能等农业实际生产要求;而十二烷基硫酸钠(SDS)是一种常见的阴离子表面活性剂,广泛应用于现代生产/生活中。笔者对铜离子与 SDS 在农业杀菌中的协同作用进行了研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料和装置

苹果腐烂病菌(*Valsa mali*)、葡萄白腐病菌(*Coniothyrium diplodiella*) (供试菌种由青岛农业大学仿生应用工程技术中心提供);实验用水为去离子水;自制模拟降水装置。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 菌种的培养及接种

参照文献[13],将 100 mL 的培养基用紫外线消毒 0.5 h 后,放入微波炉中解冻,并迅速添加受试波尔多液样品,经超声 20 min 后,趁热倒入直径为 60 mm 的培养皿中;用 4 mm 的打孔器在长有菌的最外围打孔,即为菌饼。用接种针将菌饼接入平板中间处,置于 27℃ 左右恒温培养箱中倒置培养。

#### 1.2.2 计算抑制率

实验培养到对照(空白)菌落直径长到培养皿直径的 2/3 至 3/4 时,采用十字交叉法测量菌落直径,用游标卡尺平行测量 3 次,以其平均数代表菌落的直径(单位:mm)(菌落增长直径 = 菌落直径 - 菌饼直径)。计算受试样品对菌生长的抑制率:

$$\text{抑制率} = [(\text{对照菌落的平均纯增长量} - \text{处理菌落的平均纯增长量}) / \text{对照菌落的平均纯增长量}] \times 100\% \quad (1)$$

#### 1.2.3 新型波尔多液的制备

基于已有的实验经验,将 100 mL 去离子水按照体积比 1:9 分成 2 份,取 10% 的水溶解 1 g CaO,备用;90% 的水用于溶解 1 g CuSO<sub>4</sub> 和添加组分。实验过程是将添加组分提前溶解在水中,然后加入定量的 CuSO<sub>4</sub>,待充分溶解后,分 3 ~ 5 次倒入 Ca(OH)<sub>2</sub> 浑浊液中,调转速为 450 ~ 500 r/min,搅拌约 5 min,静置,得到新型波尔多液。

#### 1.2.4 计算悬浮率

溶液静置 1 h 后,测量溶液下层悬浮柱的高度(单位:mm)以及液体总高度(单位:mm)。计算悬浮率:

$$\text{悬浮率} = (\text{下层有效组分的高度} / \text{液柱的总高度}) \times 100\% \quad (2)$$

#### 1.2.5 抗流失性能

把配置好的波尔多液均匀地喷洒在试验田的植

物叶面上,要求既要覆盖住叶面,又不能出现大的结块;过夜后,采摘大小相近的 5 片树叶作为研究对象。室内采用花洒喷雾的形式模拟自然降水,水流量控制在 10 mL/min,水滴的下落高度为 100 mm。采用吸光光度法测量铜离子的含量,吸光度的大小反映出波尔多液叶面附着性能的变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复配波尔多液的制备

准确称取添加组分十二烷基硫酸钠(SDS),按照质量浓度梯度为 0、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45 g/L 配置。添加组分与硫酸铜在水搅拌 5 min,保证铜离子与添加配体充分接触。

### 2.2 复配型波尔多液性能研究

#### 2.2.1 添加组分对波尔多液悬浮率的影响

结合相关的文献报道<sup>[14,15]</sup>,笔者选用与铜离子配位能力较强的十二烷基硫酸钠阴离子表面活性剂添加组分,以期通过添加组分的双亲性能,增强波尔多液颗粒与水的作用力,进而起到提升有效组分悬浮率的目的<sup>[16-18]</sup>。SDS 质量浓度对波尔多液悬浮率的影响如图 1 所示。

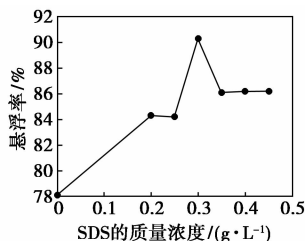


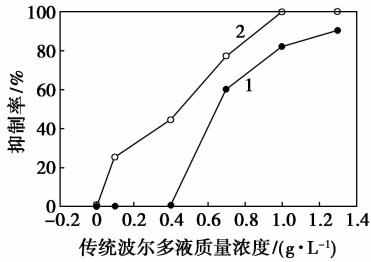
图 1 SDS 质量浓度对波尔多液悬浮率的影响

从图 1 可知,随着表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)质量浓度的增加,波尔多液的悬浮率呈现先增大后降低的趋势。当 SDS 的质量浓度达到 0.3 g/L 时,溶液的悬浮率由最初的 78.1% 升至 90.3%。采用德国 RETSCH TECHNOLOGY 公司推出的 CAMSIZER 多功能粒径分析仪(测量粒径范围在 0.01 ~ 1 000 μm)对颗粒进行分析,显示复配型波尔多液的粒径明显低于传统产品。从测试图可以看出,复配后的波尔多液  $d(0.9)$  数值为 77.306 μm,明显低于改性前的  $d(0.9)$  1 664.029 μm。说明 SDS 的添加阻碍了胶束团聚成大颗粒;在这种情况下,胶团外围离子间的微弱排斥力就能实现提升有效组分悬浮率的目的;从 SEM 图分析,溶液中的有效成分呈现空心结构,这无疑增加了相同质量波尔多液占据的体积,宏观表现就是溶液下层组分的高

度增加。随着 SDS 质量浓度的进一步增加,溶液的悬浮率下降至 86% 左右后趋于平缓。这是由于 SDS 与胶团已经达到了最大接触面积,再增加添加量不会引起悬浮率较为明显的变化。

### 2.2.2 添加十二烷基硫酸钠的波尔多液的抑菌性

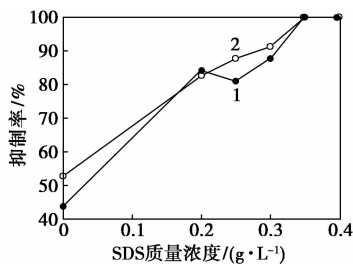
实验筛选出悬浮性能较好的改性波尔多液静置后,抽滤、晾干。在每个培养皿中准确加入适量药品,以保证受试菌种能够有一定的生长,并使用超声波分散,冷却后得到含有复配型波尔多液的培养基。传统多液质量浓度对受试菌种抑制率的影响分别如图 2 所示。



1—葡萄白腐菌;2—苹果腐烂菌

图2 传统波尔多液质量浓度对受试菌种抑制率的影响

由图 2 可知,随着传统波尔多液质量浓度的增加,其有效组分对苹果腐烂菌和葡萄白腐菌的抑制作用明显增加,当波尔多液的质量浓度为 1 g/L 时,对苹果腐烂菌抑制率可达 100%,对葡萄白腐菌的抑制率为 82.2%。这主要是由于波尔多液在外界水、菌等作用下,有效组分铜离子缓慢释放出来,完全抑制了苹果腐烂菌的生长;相对于葡萄白腐菌而言,由于病原菌个体较大且壁较厚,铜离子的抑制作用就相应的迟缓。为了保证随后的复配型波尔多液的抑菌实验的开展,实验选择加入 0.7 g/L 样品为基准。添加组分按照固液比(以 100 mL 培养液为基准)为 0、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4 g/L 的质量浓



1—葡萄白腐菌;2—苹果腐烂菌

图3 SDS 质量浓度对受试菌种(苹果腐烂菌、葡萄白腐菌)抑制率的影响

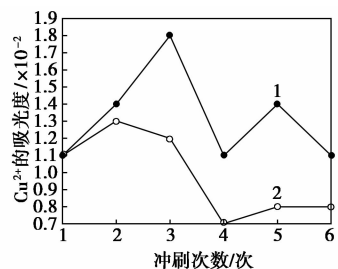
度比例。SDS 质量浓度对受试菌种(苹果腐烂菌、葡萄白腐菌)抑制率的影响如图 3 所示。

由图 3 可知,添加十二烷基硫酸钠的波尔多液显著提升了有效组分的杀菌性能。当十二烷基硫酸钠的质量浓度为 0.35 g/L 时,改性波尔多液对苹果腐烂菌和葡萄白腐菌的最大抑制率均达到了 100%。实验同时考察了 SDS 对 2 种菌的抑制效果,即便是最大浓度(0.4 g/L)的 SDS 也难以抑制受试菌种的增长,这充分证明了 SDS 与波尔多液复配的增效作用。对于苹果腐烂菌而言,添加 SDS 前后,有效组分的抑制率从 52.6% 升至 82.5% (SDS 的质量浓度为 0.2 g/L),结合苹果腐烂菌的生长特点可知,由于此菌是一种很弱的兼性寄生真菌,具有杀生寄生性,该病菌的生长特点是先潜伏后迅速致病。对于实验研究混有波尔多液的培养基体系而言,培养基内始终释放出铜离子,这就限制了此菌的迅速生长或爆发;另外,SDS 的添加也抑制了苹果腐烂菌中蛋白的活性,因此实验一开始有效组分就显现出较为突出的抑菌性能。对于葡萄白腐菌而言,由于此菌长有纤毛,而且细胞壁较厚,致使改性前的波尔多液对其抑制性较差(抑制率仅有 43.8%);随着 SDS 的引入,有效组分的抑制率突升至 84.2%;这是由于具有双亲性能的 SDS 增强了铜离子通过细胞壁的能力,实现了复配体系的增效作用。

### 2.3 应用性能测试

#### 2.3.1 室内模拟降水实验

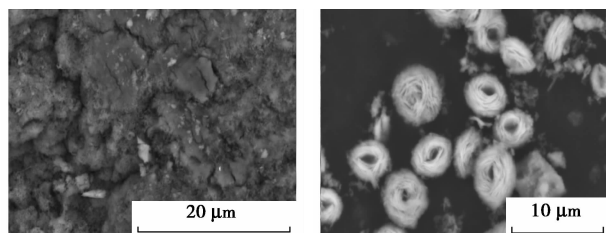
选用北方常见的阔叶苹果叶片作为研究对象,用去离子水模拟自然水;选用添加质量浓度为 0.3 g/L 十二烷基硫酸钠的波尔多液为受试杀菌剂。通过测量冲洗液中铜离子的含量变化,反映出所复配的波尔多液在叶面上的附着性能的改变。溶液中铜离子吸光度与冲刷次数的关系如图 4 所示,SDS 改性前后波尔多液颗粒的 SEM 图如图 5 所示。



1—传统波尔多液;2—含有 SDS 的复配波尔多液

图4 溶液中铜离子吸光度与冲刷次数的关系

从图 4 看出,经过 6 次连续叶面冲刷,添加 SDS 的波尔多液明显优于传统的品种。从所测吸光度的数值来看,传统波尔多液在叶面上附着不牢固,大块的药膜经过水滴的作用容易从叶面上脱落,致使实验所测数据忽大忽小,而且冲刷量一直居高不下,这就是有效组分流失的主要原因之一。而实验所制备的添加 SDS 的改性波尔多液,呈现出较为理想的抗雨水冲刷性能。改性后的波尔多液随着模拟降水次数的增加,所测溶液中吸光度呈现先增加后趋于平稳的状态。原因是当波尔多液喷洒在苹果叶面上后,形成的药膜不均匀,一旦遇到降水,部分有效组分就很容易被冲刷下来;随着实验的继续进行,结合改性后波尔多液的 SEM 图(扫描电镜为日本电子公司 JSM-6700F)分析,这些空心的绒球状结构的颗粒显现出较强的叶面附着性能。这是由于苹果叶面长有大量的“刚毛”,改性后颗粒的新形貌容易形成“糖葫芦串”状结构,达到了有效组分难以被雨水冲刷脱落的目的。



(a) 传统波尔多液

(b) 添加 SDS 的波尔多液

图 5 SDS 改性前后波尔多液颗粒的 SEM 图

### 2.3.2 试验田调查

实验主要调查记载喷洒改性前后波尔多液果树叶片发生病变的数量。经过连续 20 d 的田间观察发现,喷洒新型波尔多液的实验区域明显要优于喷洒传统波尔多液的叶面,经目测发现大约 3%~7% 的叶面出现不同程度的病状;进一步观察发现,叶背面出现蚜虫明显多于改性后的产品。经过初步田间试验发现,添加 SDS 的波尔多液能够延长药效,降低对非目标生物的伤害。

## 3 结论

(1) 当十二烷基硫酸钠与溶液的固液比为 0.3 g/L 时,固体粒径为 3~5 μm,并呈现空心线圈状结构, $d(0.9)$  为 77.306 μm。

(2) 当十二烷基硫酸钠的质量浓度为 0.35 g/L 时,复配型波尔多液对北方果园中常见的苹果腐烂菌和葡萄白腐菌的抑制率都达到 100%,实现了复

配抑菌的增效目的。

(3) 从构效关系分析,双亲结构有利于有效组分形成空心结构,苹果叶面的刚毛对空心的有效组分起到“锚固”作用,从而提升了样品的叶面附着性能。

## 参考文献

- [1] 奉代力,王强,郑纪慈,等. 几种杀菌剂对番茄灰霉病菌的抑菌效果对比研究[J]. 浙江农业学报,2013,25(1):119-123.
- [2] 金栋,王璐,吕效平,等. 一种新型硅胶固载季磷盐杀菌剂的制备和性能研究[J]. 高校化学工程学报,2010,24(4):657-662.
- [3] 杨正伟,程正财,卢裕高,等. 碳纤维/铜复合涂层材料研究[J]. 上海工程技术学报,2013,27(2):151-156.
- [4] Asadi Mali, Rayegan F, Hossein H, et al. The survey on influence of chemical and herbal antiseptics against the pathogen and opportunistic fungi[J]. Mycosis, 2011, 54(1):111-112.
- [5] 张亦冰. 新颖杀菌剂—pyribencarb[J]. 世界农药,2013,35(1):61-63.
- [6] Tyler G, Balsberg Pahlsson A M, Bengtsson G E, et al. Heavy-metal ecology of terrestrial plants, microorganisms and invertebrates[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1989, 47(3):189-215.
- [7] 刘经芬. 波尔多液和石灰硫磺合剂[M]. 江苏,江苏人民出版社,1958:1-75.
- [8] 翟慧者,胡同乐,陈曲,等. 10 种化学杀菌剂对苹果树腐烂病的防效评价[J]. 植物保护,2012,38(3):151-154.
- [9] 刘备,马强,孙瑶,等. 铜基营养保护剂对苹果生长及果实品质的影响[J]. 北方园艺,2012,23(1):15-18.
- [10] 秦铁磊. 带电的杀菌剂——铜大师[J]. 西北园艺,2012,5(1):44-45.
- [11] Gutiérrez-Barranquero J A, Arrebola E, Bonilla N, et al. Environmentally friendly treatment alternatives to Bordeaux mixture for controlling bacterial apical necrosis (BAN) of mango[J]. Plant Pathology, 2012, 61(4):665-676.
- [12] Serena Muccilli, Cinzia Caggia, Cinzia L, et al. Yeast dynamics during the fermentation of brined green olives treated in the field with kaolin and Bordeaux mixture to control the olive fruit fly[J]. International Journal of Food Microbiology, 2011, 148(1):15-22.
- [13] 方中达. 植物病研究方法[M]. 北京:中国农业出版社,2007:1-52.
- [14] Rozaini M Z H. The microemulsion of beakea frustecence stabilized by SDS and Span 80 and its antibacterial potential[J]. Oriental Journal of Chemistry, 2012, 28(2):2-6.
- [15] Mallick S, Sharma S, Banerjee M, et al. Iodine-stabilized Cu nanoparticle chitosan composite for antibacterial applications[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(3):1313-1323.
- [16] 王柳,张传杰,朱平. 海藻酸钠-羧甲基纤维素钠共混纤维的制备及其吸湿性能[J]. 功能高分子学报,2010,23(1):12-16.
- [17] 张文凤,阎玺庆,王治华,等. 花状纳米铜的制备及抗菌性能[J]. 功能材料,2013,15(44):2156-2162.
- [18] 徐璇,吉芳英,范子红. 十二烷基硫酸钠对 CuO-TiO<sub>2</sub> 催化剂表面改性的影响[J]. 四川大学学报:工程科学版,2011,43(1):195-201. ■