

腐植酸在农药中的应用及发展前景

白志平

(贵州大学, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 本文对腐植酸的来源、类别和在农药中的作用、应用现状等方面进行了介绍; 重点阐述和分析了腐植酸类除草剂、杀虫剂、杀菌剂、植物生长调节剂的研究现状; 腐植酸资源丰富, 大有发展前途, 并对其发展前景作了进一步展望。

关键词: 腐植酸; 腐植酸类农药; 研究现状

中图分类号: S482.2

文献标志码: A

文章编号: 2095-3704(2012)02-0149-04

The Application and Development Prospect of Humic Acid in Pesticides

BAI Zhi-ping

(Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: This paper summarized the source of humic acid (HA) category, function and application in the field of pesticides; The research and development of HA agrochemicals was especially described, such as compounds herbicides, pesticides, fungicides, and plant growth regulators of HA; The resource of HA was rich and its application prospect was bright, the developing trends of HA were also introduced.

Key words: HA; HA agrochemicals; research situation

腐植酸是动植物的遗骸经微生物分解转化以及在一系列自然界变迁过程形成的一类有机物质, 广泛存在于自然界中。近年来, 腐植酸类农药的开发应用, 已成为业界内比较关注的焦点之一。主要原因有以下几方面: 农业生态环境、食品安全成为人们关注的对象; 腐植酸作为一种天然有机大分子化合物, 具备开发安全、低毒、低残留农药的条件; 符合绿色农药发展的需求。

1 腐植酸简介

腐植酸(Humic acid, HA)是一种大分子有机弱酸, 其分子量在1 000~20 000之间, 是芳香族类复合物, 干燥的腐植酸其外形呈贝壳断口样的凝胶状, 相对密度在1.330~1.448之间^[1-2]。根据土壤学的

传统分法, 可将腐植酸分为胡敏酸、富里酸和胡敏酸3个组分^[3], 也有人根据其在溶剂中的溶解度或颜色可分为: 黄腐酸、棕腐酸、黑腐酸, 它们的分子量依次递增。且三者之间的物理化学性质存在较大差异。腐植酸中可溶于水或稀酸的组分为黄腐酸; 可溶于丙酮或乙醇的组分为棕腐酸; 不溶于水或稀酸、丙酮或乙醇的组分为黑腐酸^[4]。以腐植酸的形成方式又可以分成天然腐植酸和人工腐植酸。天然腐植酸包括土壤腐植酸、水体腐植酸、煤基腐植酸; 人工腐植酸包括发酵腐植酸、氧化再生腐植酸和化学合成腐植酸^[5]。

我国腐植酸资源十分丰富, 不但储量大、分布广, 而且品位好。褐煤、草炭和风化煤的腐植酸含量较高, 是提取腐植酸的主要来源。腐植酸的提取

收稿日期: 2012-06-22

作者简介: 白志平, 女, 硕士研究生, 主要从事多功能腐植酸农药和肥料的研究, E-mail: baizhiping1986@163.com

率以草炭最高,褐煤次之,风化煤最低^[6]。据有关资料报道,我国褐煤储量 1264.6 亿吨(占全国煤炭储量的17.16%),泥炭124.8 亿吨(居世界第4位),风化煤约为1000 亿吨,自然开采价值量约为上百万元。我国风化煤资源最多的是山西省,河南、内蒙古、贵州、新疆、四川、云南、陕西、宁夏、江西等省区储量也比较多,且大部分腐植酸含量较高。这对提升我国研究和开发腐植酸类产品的作用十分巨大。

2 腐植酸在农药中的作用

腐植酸一般含有酚羟基、羟基、醇羟基、烯醇基、磺酸基、氨基、醌基、羰基、甲氧基等多种基团。这些活性基团决定了腐植酸的酸性、亲水性、离子交换性、络合能力及较高的吸附能力^[7],由于腐植酸具有这些性质,因此腐植酸在农药(或者农药制剂)中具有广泛的应用前景。

2.1 增效作用

腐植酸组分中,官能团多,生理活性大,易被植物吸收利用,络合能力强,其弱酸性、水溶性及胶体特性与农药配伍形成的复合体,能提高杀虫剂、杀菌剂、除草剂和植物生长调节剂的生物活性,明显改善农药作用效果。这种增效作用不仅提高了农药的活性,而且也发挥了自身的活性^[8]。王任明等^[9]用黄腐酸与杀虫脒进行复配,通过室外盆栽接虫,田间小区试验,初步结果表明,腐脒复合剂每亩用 7.5 mL 时,防治二化螟,稻纵卷叶螟效果为 70%左右与单用杀虫脒每亩用 15 mL 比较,在剂量减少一倍情况下,防效可提高 20~30%,产量可增加 17.5%,接近亩 200 mL 杀虫脒(未危害)的产量水平,而且植株的经济性状好,这成功显示了黄腐酸用作农药增效剂具有较好的前景。因此,腐植酸类农药复合体具备腐植酸与农药的双重特性。是农药工作者在使用农药复配中发现的最大进步之一。

2.2 增溶作用

腐植酸物质有表面活性剂作用,使一些难溶于水的农药变成易溶或者可溶,这是因为其金属盐的表面张力都低于水的表面张力,对农药能发挥较好的分散和乳化效果,提高了农药的溶解能力。高冕等^[10]报道了一种含腐植酸表面活性剂,由 40%~60%的聚乙醚改性三硅烷,40%~60%的腐植酸化合物按不同比例组成,实验表明该含腐植酸表面活性剂与

农药、肥料等复配,可以降低农药、肥料等投放量,显著提高农药、肥料的使用效果。

2.3 载体作用

一般载体只作为一种工具,自身不起作用,而腐植酸作为载体却不同,它不但具备载体的全部功能,可以提高农药稳定性,而且还有生物活性等更多功能^[11]。腐植酸还具备许多高分子物质的性质,但又不同于一般高分子物质。缓慢释放农药是以腐植酸为载体,通过与其他有机物质复合,同时可以负载多种物质,其中在制作腐植酸种衣剂时,往往除了杀菌剂外还可加上杀虫剂,甚至除草剂,具有较强的多元复合作用。目前,以腐植酸作载体的保水剂已研制成功,而且广泛应用于生产实践中。因此,它比一般载体有更广泛的应用前景。

2.4 分解作用

腐植酸对农药的分解速率有明显的抑制作用,并证明一些农药与腐植酸及其盐类配混,其释放速度及分解速度随腐植酸用量的增加而降低。有研究表明生物腐植酸(黄腐酸)与甲基对硫磷以 10:3 的比例混用,可以使甲基对硫磷分解率可降低 80%,延长时效,从而减少农药使用次数^[12]。

2.5 解毒作用

腐植酸对农药的毒性有缓解作用。腐植酸对生物体内集聚的农药有解毒作用,国内外已有许多文献报道。腐植酸还能使农药进入植物组织内的量减少,因此,腐植酸能有效的降低农药对人畜的毒性。由于腐植酸具有促进微生物繁殖、提高酶活性的作用和氧化还原功能,对残留农药又具有一定的降解作用,因此,腐植酸类农药大大提高了农药使用后的安全性。

3 腐植酸类农药

3.1 腐植酸类农药概述

腐植酸类农药是指腐植酸(包括它的盐类)以及它与农药及其他多元物质不同程度结合构建的具有农药作用的复合体总称,具有除草剂,杀菌剂、杀虫剂、生长调节剂(包括抗旱剂)等作用,具有预防和治疗有害生物(病、虫、草等)引发的危害、调节作物生长、增强抗逆性和促进增产、改善品质等作用,并且有提高药效、降低毒性和保护环境等多种功能,既能获得较高的经济效益,又能与自然和谐,是具有良好生态效果的一种新型绿色环保农

药^[8,13]。在国家农药登记中,已有植物生长调节剂(腐植酸、黄腐酸)、复方宁南霉素(黄宁素2号)、腐植酸铜水剂、福肿腐植可湿粉、腐植甲硫粉剂等一批腐植酸类新农药列入了农药登记范围。

3.2 腐植酸类除草剂

随着除草剂用量的迅速增加,除草剂施用所带来的副作用、毒性、对环境的污染及杂草的抗药性问题也越来越严重,研究开发高效无公害的增效剂,改善除草剂的应用效果及带来的不良影响,就显得十分重要。腐植酸对除草剂的作用主要通过作物代谢调控,减少农药在作物体内的残留和强化代谢降解途径,以保证农作物品质,并把药剂的缓释与杂草发生过程同步,能有效控制杂草危害。王正权等^[14]报道的一种有20%~98%腐植酸及其盐类和2%~80%化学品复配制成的水田除草剂,田间试验表明能有效防除水田杂草,并能提高水田水温,促进水稻生长,达到除草增产的双重效果。何秀院等^[15]将腐植酸铵与除草剂草甘膦、烟嘧磺隆、2,4-D丁酯复配,田间试验结果表明,腐植酸铵与除草剂草甘膦复配,可提高除草药效10%~15%,药效过程可提前2~5d;腐植酸铵与烟嘧磺隆,2,4-D丁酯复配不仅可提高药效20%,而且还能促进玉米生长,增加其抗逆性,腐植酸的抗蒸腾性,还可增加叶面喷药效率。这在促进生态农业发展和绿色环保方面有广阔的应用前景。

3.3 腐植酸类杀菌剂

长期单一使用杀菌剂,会使病原菌产生抗药性,增加防治难度。为减缓抗药性的产生,要交替使用不同类型的药剂,研究表明腐植酸与杀菌剂复配,能有效减缓病原菌的抗药性。匡石滋等^[16]用疫霉灵与腐植酸按1:1的比例混配,对防治番茄灰霉病有增效作用,不仅提高了杀菌效果,而且也有利于阻止或延缓灰霉病菌抗药性的产生。药效试验结果表明:该混剂在番茄灰霉病发病时施药2次,可取得理想的防治效果,药效持续14天以上。由于用药量少、成本低、效果好,在生产实践中是一种对防治番茄灰霉病比较有效的方法。田忠科^[17]以腐植酸、硫酸铜、尿素等为主要原料,添加少量植物所需的微量元素,以乙二胺四乙酸二钠为助剂进行配伍,发现其防治苹果树腐烂病、轮纹病、柑橘脚腐病等有良好的抑制效果,而且还具有高效、低毒、不复发等特点,尤其在果树休眠季节,还可以作为果树

嫁接剪枝的封口剂。

3.4 腐植酸类杀虫剂

当前有机磷杀虫剂类农药在农业中运用广泛,但都存在急性、慢性、毒性高的致命缺点,不符合当前绿色农药的需求,而且多数品种面临被淘汰的命运。而腐植酸却能与有机磷结合,可使有机磷的急性毒性显著降低。张彩凤等^[18]将煤炭腐植酸与久效磷进行复配,对其增效作用进行了研究,从室内生测实验,盆栽试验到田间药效试验都显示出很好的效果。在煤炭腐植酸—久效磷防治棉花蚜虫的田间试验中,用药后第一天久效磷防效为71.1%,添加煤炭腐植酸的久效磷为94.2%,用药第3天久效磷防效达到最佳效果为78.6%,而添加煤炭腐植酸的久效磷防效达99.9%。药后第7天久效磷防效开始下降而添加煤炭腐植酸的久效磷仍为99.8%。

3.5 腐植酸类植物生长调节剂

我国腐植酸类植物生长调节剂的开发应用已有三十多年历史,是一种天然的环保型的植物生长调节剂,在发展绿色农业和有机食品的时代,研发生产腐植酸类植物生长调节剂,将可能成为我国腐植酸深化发展的一个新兴产业。腐植酸的生长调节作用可以贯穿作物生长的始终,尤其生长后期即生殖生长期能发挥更大的作用。此外,它的功能还可被外界条件诱发出来,如抗旱功能,当作物缺水时就能充分发挥重要作用。目前,市场上也已经出现大量的商品化药剂。由新疆汇通旱地龙腐植酸有限公司开发的黄腐酸抗旱剂“旱地龙”^[19]在水稻上应用表明,水稻施用后有抗旱效果,增产幅度5%~10%。周宇超^[20]报道了一种新型保水型植物生长调节剂,其原液浓度为20%~60%,主要是由甲醇、阿司匹林、腐植酸钾、三十烷醇和植物所需的营养元素等组成,田间试验表明该植物生长调节剂对处于干旱、半干旱状态的各种作物增产效果显著,增产率可达8%~35%。

4 结论与展望

综上所述,我们不难发现腐植酸类农药有如下特点:(1)它来源于自然,又回归于自然,无毒无公害;(2)高选择性,防除有害生物起增效作用,而对非靶标生物尤其是人和动物可以降低毒性,使其更安全;(3)对农作物安全,某些农药添加腐植酸后可以降低毒性,对环境安全;(4)腐植酸类物质在生物

体中无残留。用它与农药配伍,可以减少残留,由于腐植酸类农药脂溶性很差,所以在动物体内几乎不积累。

因此,腐植酸类农药符合绿色农药的基本要求,在未来绿色农业发展中具有广阔的发展前景,一个发展腐植酸农药的春天已经到来。

参考文献:

- [1] 郑平. 百科知识[J], 1989, (9): 46-47.
- [2] 黄金凤, 赵义龙, 赵金香等. 腐植酸的提取及其成分含量测定[J]. 畜牧兽医, 2007, (5): 27-28.
- [3] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 54-64.
- [4] 和德华. 谈谈腐植酸[J]. 致富天地, 2002, (6): 35.
- [5] 程亮, 张保林, 王杰等. 腐植酸肥料的研究进展[J]. 中国土壤与肥料, 2011, (5): 1-6.
- [6] 牛育华, 李仲谨, 余丽丽等. 腐植酸的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2008, 36 (11): 4638-4639, 4651.
- [7] Butuzova, L.; krzton, A.; Bazarova, O. Structure and properties of humic acid obtained from thermo-oxidised brown coal [J]. Fuel, 1998, 77(6): 581-584.
- [8] 张彩凤. 煤基酸与农药相互作用的研究[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2003: 7.
- [9] 王任明, 张岩峰. 黄腐酸对农药杀虫脒的增效作用初探[J]. 江西化工, 2001, (1): 38-40.
- [10] 高冕, 吴子申, 全宝生等. 含腐植酸表面活性剂及其制备方法[P]. CN101913945A, 2010.
- [11] 许恩光. 腐植酸类农药的发展前景[J]. 腐植酸, 2007, 4: 34-42.
- [12] 袁瑞江, 姚银娟, 王丽乔等. 生物腐植酸(黄腐酸)及其在农业中的应用[J]. 河北农业科学, 2009, 13(7): 36-38, 133.
- [13] 许恩光, 曾完成. 腐植酸类农药及其发展前景[J]. 腐植酸, 2004, (2): 1-6.
- [14] 王正权, 孙福财, 王立媛. 水田除草[P]. CN1263711A, 2000.
- [15] 何秀院, 许恩光, 周永全. 腐植酸铵对除草剂的增效试验研究[J]. 农业科技通讯, 2011, (3): 90-94.
- [16] 匡石滋, 南林坡, 王晓容等. 疫霉灵与腐植酸混配对番茄灰霉病的生物活性与药效试验[J]. 广东农业科学, 2006, (7): 56-57.
- [17] 田忠科. 防治果树枝干病害的腐植酸铜农药杀菌剂[P]. CN1593154A, 2005.
- [18] Zhang, C. F.; Li, S. X.; Li, B. Q et al. Study on enhancement of coal-based humic acids on biological activity of monocrotophos[J]. Journal of Fuel and Technology, 2002, 30(5): 392-397.
- [19] 柳晓甘, 杨光立. 抗旱剂 FA 旱地龙在水稻上的应用研究[J]. 湖南化工, 1998, 28(3): 26-28.
- [20] 周宇超. 一种保水型植物生长调节剂[P]. CN1212840A, 1999.