

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
A01N 59/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02155915.5

[43] 公开日 2003 年 6 月 18 日

[11] 公开号 CN 1423943A

[22] 申请日 2002.12.11 [21] 申请号 02155915.5

[30] 优先权

[32] 2001.12.11 [33] JP [31] 377875/2001

[71] 申请人 第一制网株式会社

地址 日本熊本县

[72] 发明人 奥菌一彦 高本裕昭 长岛博伸

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王 健

权利要求书 1 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 杀藻杀菌剂

[57] 摘要

通过使用含有有机酸、无机酸中的一种以上的酸和硫酸铁盐，且比重小于 1.030 的处理液，可以在低浓度、短时间有效且安全地驱除、预防紫菜养殖时的杂藻和病害。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种驱除和预防紫菜养殖时产生的杂藻和病害的杀藻杀菌剂，其特征在于，含有有机酸、无机酸中的一种以上和硫酸铁盐的溶液，且溶液比重不足 1.030。

2. 根据权利要求 1 中所述的紫菜养殖用的杀藻杀菌剂，其特征在于，酸的含量是 0.01~2W/V%，硫酸铁盐的含量是 0.01~1.0W/V%。

3. 根据权利要求 1 或 2 中所述的杀藻杀菌剂，其是将含有 1~99W/V%的酸和 1~99W/V%的硫酸铁盐的溶液稀释得到的处理剂。

4. 根据权利要求 1~3 所述的紫菜养殖用杀藻杀菌剂，其特征在于，硫酸铁是选自硫酸亚铁、硫酸铁、碱式硫酸铁的硫酸铁盐。

5. 采用根据权利要求 1~4 所述的紫菜养殖用杀藻杀菌剂的杀藻杀菌方法，其特征在于，处理时间为 10 秒~5 分钟。

杀藻杀菌剂

技术领域

本发明涉及驱除紫菜养殖中产生的硅藻、绿藻等杂藻及红腐菌、壶菌、吸附菌等病害菌的制剂。

背景技术

在紫菜养殖中，由于硅藻等杂藻繁殖附着在紫菜叶体或紫菜网上，阻碍了紫菜的生长，甚至也存在导致紫菜的死亡的情况。即使是对生长没有问题的硅藻吸附在紫菜叶体上，将该原藻制成产品时，黑色的干紫菜中会混入绿色斑点，导致商品价格下降。食用时也是味道苦、不好吃的紫菜。另外，紫菜养殖时若产生红腐菌、壶菌、吸附菌会导致紫菜有腐败、全部死亡的情况。

因此，为了驱除红腐菌等病害及硅藻等杂藻类，进行酸处理或干透作业。干透作业有工作量大、作业性差、效果却小的缺点。现在采用酸处理的驱除方法虽然比干透方法的效果好，但也不能达到理想效果。也产生成本增加，环境负担加大的问题。

至今为止，有如下所述的紫菜养殖用的处理剂的报道。特开昭 50-121425 号公报中记载了含有选自碳数 1 至 4 的饱和脂肪族单羧酸、碳数为 2 至 4 的饱和或不饱和二羧酸、葡萄糖酸、乳酸、酒石酸、苹果酸、枸橼酸的一种或二种以上的有机羧酸作为有效成分的杀藻剂。

特开平 11-286407 号公报中记载了以含有乳酸及/或乙酸和对羟基苯甲酸酯为特征的硅藻驱除用处理剂。

特公昭 60-13647 号公报中记载了通过在含有 0.3~5.0% 的枸橼酸，pH 为 1.0~6.0 的处理液中浸泡，驱除、预防杂藻和病害的紫菜养殖方法。

特公昭 60-13648 号公报中通过添加盐酸、硝酸、硫酸、磷酸等无机酸调节 pH 为 1.0~4.0，驱除、预防杂藻和病害的紫菜养殖方法。

酸处理法通过将紫菜网一片片地取出在酸处理液中浸泡 10~15 分钟，然后将紫菜网拉直的方法。最近，由于一个养殖者的养殖片数增加，每片处理的时间不能不缩短，所以正逐步采用固定紫菜网开船进行酸处理的所谓的“过而不入处理”的酸处理方法。因为可以将固定的紫菜网直接酸处理，可以用现有的 1/5~1/10 的时间进行酸处理。但是，因为处理时间为 10 秒~5 分钟之短，以现有的 0.1~0.5W/V% 的酸浓度进行酸处理没有效果，所以采用 2~10W/V% 的高浓度处理。即使这样也没有充分的效果。使用量剧增也产生成本增长，环境污染负担的问题。

另外，也有报道通过添加无机盐，提高渗透压来提高酸处理的效果（特开平 9-201180 号公报）。但是，为了使比重在 1.030 以上，必须向处理液中加入数%~10% 的盐。要得到一定的处理效果，处理液必须保证一定的比重，用连续作业进行的作业中加入大量的盐来维持其浓度为一定是非常难的技术，工作效率也不高。

一般来说，处理液调整为约 1000L，为了 1 日中处理 40~100 片紫菜网，在维持 5% 的盐浓度进行处理时，1 日中必须需要 20~40L 酸性处理剂和 200~400kg 的盐。向小型酸处理船上运送 400kg 的盐并溶解成一定的比例是困难的，同时是非常繁重的劳动。因为紫菜养殖在封闭性高的内陆海湾中进行，如果紫菜养殖者全部都用这种方法进行酸处理的话，海水中的比重就会升高，有可能破坏生态系统。

综上所述，迫切希望开发安全性高，低浓度，操作性优良的处理液及处理方法。

发明内容

本发明的目的在于，提供对紫菜自身无害的在低浓度、短时间内驱除硅藻、绿藻等杂藻及红腐菌、壶菌、吸附菌等病害菌的处理剂和处理方法。

为解决上述问题，深入研究的结果发现，通过使用含有一种或一种以上的有机酸、无机酸和硫酸铁，且比重不足 1.030 的处理液，在紫菜养殖时可以用低浓度，短时间驱除、预防杂藻和病害。

也就是说, 本发明如下所述。

(1) 一种驱除和预防紫菜养殖时产生的杂藻和病害的杀藻杀菌剂, 其特征在于, 含有有机酸、无机酸中的一种以上和硫酸铁盐的溶液, 且溶液比重不足 1.030。

(2) 根据(1)中所述的紫菜养殖用的杀藻杀菌剂, 其特征在于, 酸的含量是 0.01~2W/V%, 硫酸铁盐的含量是 0.01~1.0W/V%。

(3) 根据(1)或(2)中所述的杀藻杀菌剂, 其是将含有 1~99W/V%的酸和 1~99W/V%的硫酸铁盐的溶液稀释得到的处理剂。

(4) 根据(1)~(3)所述的紫菜养殖用杀藻杀菌剂, 其特征在于, 硫酸铁盐是选自硫酸亚铁、硫酸铁、碱式硫酸铁的硫酸铁盐。

(5) 采用根据(1)~(4)所述的紫菜养殖用杀藻杀菌剂的杀藻杀菌方法, 其特征在于, 处理时间为 10 秒~5 分钟。

从试验例可以看出, 单独使用酸或硫酸铁盐没有驱除红腐菌、硅藻的效果, 通过使酸和硫酸铁盐组合, 用 0.1~2%的低酸浓度就能驱除红腐菌。而且, 能在 10 秒~5 分钟的短时间内驱除红腐菌。

本发明的杀藻杀菌剂可以通过用海水稀释由 1~99%的酸及 1~99%的硫酸铁盐的混合液组成的处理液得到。可以使用含有 0.01~2%的酸和 0.01~0.7%的硫酸铁盐的溶液进行处理。另外, 也可以分别稀释酸和硫酸铁盐溶液再混合使用。

作为本发明使用的硫酸铁盐, 可以使用硫酸亚铁、硫酸铁、碱式硫酸铁中的一种以上。

使用本发明的杀藻剂时硫酸铁盐的浓度优选小于 1W/V%。若在 1W/V%以上, 对紫菜有伤害作用而不能使用。用比重表示为小于 1.030。

紫菜养殖渔场的海水比重在 1.015~1.023 的范围, 因为海水比重为 1.023 时小于 1.030 为最适宜, 所以本发明的酸和硫酸铁盐的混合处理液的优选比重范围为 1.018~1.028。

本发明中使用的酸可以使用 1 种以上的有机酸、无机酸。作为酸的种类没有任何限制, 但是从安全性、对环境的负担上考虑, 优选使

用被认为作为食物添加剂的安全性高的枸橼酸、苹果酸、酒石酸、乳酸、富马酸、琥珀酸、醋酸、葡糖酸、己二酸、肌醇六磷酸、氧代戊二酸、衣康酸、磷酸、盐酸、硫酸、硝酸等酸。

酸浓度优选为 0.01 ~ 2W/V%。若低于 0.01W/V%，效果难于出现，若超过 2W/V%，对紫菜的伤害变强。

作为肥料成分，也可以添加氨基酸、氯化铵、硝酸钠、硝酸钾、磷酸钠、磷酸铵、磷酸钾、硝酸铵、硫酸铵、糖类。

(试验 1)

用海水溶解硫酸铁、乳酸，分别配制含乳酸 0.3W/V%及硫酸铁 0.01、0.1、0.2、0.3、0.5、0.7、1.0 W/V%的处理液。将感染红腐菌的紫菜叶体于 10℃处理 30 秒、1 分钟后，用无菌海水洗净。处理 2 日后，显微镜下检查对红腐菌的驱除效果。作为比较例，分别配制乳酸 0.3 W/V%、硫酸铁 0.01、0.1、0.2、0.3、0.5、0.7、1.0 W/V%的溶液。红腐菌的驱除效果和对紫菜的伤害度的评价标准如下所记。使用的海水比重为 1.023。结果见表 1、表 2。

(红腐菌的驱除效果)

- ：无效
- +：驱除 20 ~ 50 %
- + +：驱除 50 ~ 80 %
- + + +：驱除 80 ~ 100 %
- + + + +：100 % 驱除

(紫菜的伤害度)

- ：无害
- +：伤害 0 ~ 50 %
- + +：伤害 50 ~ 100 %

【表 1】

实施例	乳酸浓度 (W/V%)	硫酸铁 (W/V%)	比重	处理时间	红腐菌驱除 效果	紫菜的状态
比较例 1	0.3	0	1.025	30 秒	-	-
				1 分钟	-	-
实施例 1	0.3	0.01	1.025	30 秒	++	-
				1 分钟	++++	
实施例 2	0.3	0.1	1.026	30 秒	++++	-
				1 分钟	++++	
实施例 3	0.3	0.2	1.027	30 秒	++++	-
				1 分钟	++++	
实施例 4	0.3	0.3	1.027	30 秒	++++	-
				1 分钟	++++	
实施例 5	0.3	0.5	1.027	30 秒	++++	-
				1 分钟	++++	
实施例 6	0.3	0.7	1.028	30 秒	++++	-
				1 分钟	++++	

【表 2】

实施例	乳酸浓度 (W/V%)	硫酸亚铁 (W/V%)	比重	处理时间	红腐菌驱 除程度	紫菜的状态
比较例 2	0.3	0	1.030	30 秒	++++	++
				1 分钟	++++	++
比较例 3	0	0.01	1.025	30 秒	-	-
				1 分钟	-	-
比较例 4	0	0.1	1.025	30 秒	-	-
				1 分钟	-	-
比较例 5	0	0.2	1.026	30 秒	-	-
				1 分钟	-	-
比较例 6	0	0.3	1.026	30 秒	-	-
				1 分钟	-	-
比较例 7	0	0.5	1.026	30 秒	-	-
				1 分钟	-	-
比较例 8	0	0.7	1.028	30 秒	-	-
				1 分钟	-	-
比较例 9	0	1.0	1.030	30 秒	-	-
				1 分钟	-	-

(试验 2)

用海水溶解硫酸铁、乳酸,分别配制含乳酸 0.2W/V%及硫酸铁 0.1、0.2、0.5、0.7、1.0 W/V%的处理液。将感染红腐菌的紫菜叶体于 10℃处理 1 分钟、3 分钟后,用灭菌海水洗净。处理 2 日后,显微镜下检查对红腐菌的驱除效果。配制乳酸 0.2 W/V%的溶液作为比较例。使用的海水比重为 1.023。红腐菌的驱除效果和对紫菜的伤害度的评价标准同试验 1 一样进行。结果见表 3。

【表 3】

实施例	乳酸浓度 (W/V%)	硫酸铁 (W/V%)	比重	处理时间	红腐菌驱 除程度	紫菜的 状态
比较例 10	0.2	0	1.024	1 分钟	-	-
				3 分钟	-	-
实施例 7	0.2	0.1	1.025	1 分钟	++++	-
				3 分钟	++++	-
实施例 8	0.2	0.2	1.026	1 分钟	++++	-
				3 分钟	++++	-
实施例 9	0.2	0.5	1.026	1 分钟	++++	-
				3 分钟	++++	-
实施例 10	0.2	0.7	1.028	1 分钟	++++	-
				3 分钟	++++	-
比较例 11	0.2	1.0	1.030	1 分钟	++++	++
				3 分钟	++++	++

(试验 3)

用海水溶解硫酸铁、乳酸,分别配制含乳酸 0.1W/V%及硫酸铁 0.1、0.2、0.5、0.7、1.0 W/V%的处理液。将感染红腐菌的紫菜叶体于 10℃处理 3 分钟、5 分钟后,用无菌海水洗净。处理 2 日后,显微镜下检查对红腐菌的驱除效果。配制乳酸 0.1 W/V%的溶液作为比较例。红腐菌的驱除效果和对紫菜的伤害度的评价标准同试验 1 一样进行。使用的海水比重为 1.023。结果见表 4。

【表 4】

实施例	乳酸浓度 (W/V%)	硫酸铁 (W/V%)	比重	处理时间	红腐菌驱 除程度	紫菜的 状态
比较例 12	0.1	0	1.024	3 分钟	-	-
				5 分钟	-	-
实施例 11	0.1	0.1	1.025	3 分钟	++++	-
				5 分钟	++++	-
实施例 12	0.1	0.2	1.026	3 分钟	++++	-
				5 分钟	++++	-
实施例 13	0.1	0.5	1.026	3 分钟	++++	-
				5 分钟	++++	-
实施例 14	0.1	0.7	1.028	3 分钟	++++	-
				5 分钟	++++	-
比较例 13	0.1	1.0	1.030	3 分钟	++++	+
				5 分钟	++++	++

(试验 4)

用海水溶解硫酸铁、乳酸，分别配制含硫酸铁 0.15W/V%及乳酸 0.01、0.05、0.2、0.3、1.0、2.0 W/V%的处理液。将感染红腐菌的紫菜叶体于 10℃处理 10 秒、30 秒、3 分钟后，用无菌海水洗净。处理 2 日后，显微镜下检查对红腐菌的驱除效果。分别配制乳酸 0.01、0.05、0.2、0.3、1.0、2.0 W/V%的溶液作为比较例。红腐菌的驱除效果和对紫菜的伤害度的评价标准同试验 1 一样进行。使用的海水比重为 1.023。结果见表 5。

【表 5】

实施例	乳酸浓度 (W/V%)	硫酸铁 (W/V%)	比重	处理时间	红腐菌驱 除程度	紫菜的状态
实施例 15	0.01	0.15	1.026	10 秒	-	-
				30 秒	++	-
				3 分钟	++	-
比较例 14	0.01	0		10 秒	-	-
				30 秒	-	-
				3 分钟	-	-
实施例 16	0.05	0.15	1.026	10 秒	-	-
				30 秒	++	-
				3 分钟	++++	-
比较例 15	0.05	0		3 分钟	-	-
实施例 17	0.2	0.15	1.026	10 秒	++	-
				30 秒	+++	-
				3 分钟	++++	-
比较例 16	0.2	0		3 分钟	-	-
实施例 18	0.3	0.15	1.026	10 秒	+++	-
				30 秒	++++	-
				3 分钟	++++	-
比较例 17	0.3	0		3 分钟	-	-
实施例 19	1.0	0.15	1.028	10 秒	++++	-
				30 秒	++++	-
比较例 18	1.0	0		10 秒	-	-
				30 秒	++	-
实施例 20	2.0	0.15	1.028	10 秒	++++	-
				30 秒	++++	-
比较例 19	2.0	0		10 秒	-	-
				30 秒	++	-

(试验 5)

用海水溶解硫酸铁、硫酸亚铁、碱式硫酸铁、乳酸，分别配制含乳酸 0.3W/V%及硫酸铁、硫酸亚铁、碱式硫酸铁各自 0.15 W/V%的处理液。将感染红腐菌的紫菜叶体于 10℃处理 30 秒、1 分钟后，用无菌海水洗净。处理 2 日后，显微镜下检查对红腐菌的驱除效果。作为比较例，分别配制硫酸铁、硫酸亚铁、碱式硫酸铁各自 0.15W/V%的溶液。红腐菌的驱除效果和对紫菜的伤害度的评价标准同试验 1 一样进行。使用的海水比重为 1.023。结果见表 6。

【表 6】

实施例	乳酸浓度 (W/V%)	硫酸铁盐 (W/V%)	比重	处理时间	红腐菌驱 除程度	紫菜的 状态			
实施例 21	0.3	硫酸铁	1.026	30 秒	+	+	+	+	-
		0.15		1 分钟	+	+	+	+	-
比较例 20	0	硫酸铁	1.026	30 秒	-	-			
		0.15		1 分钟	-	-			
实施例 22	0.01	硫酸铁	1.026	30 秒	+	+	+	+	-
		0.15		1 分钟	+	+	+	+	-
比较例 21	0	硫酸铁	1.026	30 秒	-	-			
		0.15		1 分钟	-	-			
实施例 23	0.05	碱式硫酸铁	1.026	30 秒	+	+	+	+	-
		0.15		1 分钟	+	+	+	+	-
比较例 22	0	碱式硫酸铁	1.026	30 秒	-	-			
		0.15		1 分钟	-	-			

(试验 6)

用海水溶解硫酸铁、枸橼酸、苹果酸、醋酸、酒石酸、磷酸、盐酸，分别配制含硫酸铁 0.15W/V%及枸橼酸、苹果酸、醋酸、酒石酸、磷酸、盐酸各自为 0.3 W/V%的处理液。将感染红腐菌的紫菜叶体于 10℃处理 30 秒、1 分钟后，用无菌海水洗净。处理 2 日后，显微镜下检查对红腐菌的驱除效果。作为比较例，分别配制枸橼酸、苹果酸、醋

酸、酒石酸、磷酸、盐酸各自 0.3W/V%的溶液。红腐菌的驱除效果和对紫菜的伤害度的评价标准同试验 1 一样进行。使用的海水比重为 1.023。结果见表 7。

【表 7】

实施例	酸的种类	硫酸铁 (W/V%)	比重	处理时间	红腐菌驱 除程度	紫菜的状态
实施例 24	枸橼酸 0.3%	0.15	1.026	30 秒	+++	-
				1 分钟	++++	-
比较例 23	枸橼酸 0.3%	0	1.025	30 秒	-	-
				1 分钟	-	-
实施例 25	苹果酸 0.3%	0.15	1.026	30 秒	+++	-
				1 分钟	++++	-
比较例 24	苹果酸 0.3%	0	1.025	30 秒	-	-
				1 分钟	-	-
实施例 26	醋酸 0.3%	0.15	1.026	30 秒	+++	-
				1 分钟	++++	-
比较例 25	醋酸 0.3%	0	1.025	30 秒	-	-
				1 分钟	-	-
实施例 27	酒石酸 0.3%	0.15	1.026	30 秒	+++	-
				1 分钟	++++	-
比较例 26	酒石酸 0.3%	0	1.025	30 秒	-	-
				1 分钟	-	-
实施例 28	磷酸 0.3%	0.15	1.026	30 秒	+++	-
				1 分钟	++++	-
比较例 27	磷酸 0.3%	0	1.025	30 秒	-	-
				1 分钟	-	-
实施例 29	盐酸 0.3%	0.15	1.026	30 秒	++++	-
				1 分钟	++++	-
比较例 28	盐酸 0.3%	0	1.025	30 秒	-	-
				1 分钟	-	-

(试验 7)

如表 8 所示的组成配制溶液。将吸附硅藻的紫菜叶体于 10℃ 处理 30 秒、1 分钟后，用无菌海水洗净。处理 2 日后显微镜下检查驱除硅藻的效果。

驱除硅藻的效果和紫菜的伤害度的评价标准如下所示。使用的海水的比重为 1.023。试验结果如表 8 所示。

(硅藻的驱除效果)

- : 无效果
- + : 驱除 20 ~ 50 %
- + + : 驱除 50 ~ 80 %
- + + + : 驱除 80 ~ 100 %
- + + + + : 100 % 驱除

(紫菜的伤害度)

- : 无害
- + : 伤害 0 ~ 50 %
- + + : 伤害 50 ~ 100 %

【表 8】

实施例	酸的种类	硫酸铁 (W/V%)	比重	处理时间	硅藻驱除 程度	紫菜的状态
实施例 30	枸橼酸 0.2%	0.15	1.026	30 秒	+++	-
				1 分钟	+++	-
比较例 29	枸橼酸 0.2%	0	1.024	30 秒	-	-
				1 分钟	-	-
实施例 31	乳酸 0.2%	0.15	1.026	30 秒	+++	-
				1 分钟	++++	-
比较例 30	乳酸 0.2%	0	1.024	30 秒	-	-
				1 分钟	-	-
实施例 32	醋酸 0.2%	0.15	1.026	30 秒	+++	-
				1 分钟	++++	-
比较例 31	醋酸 0.2%	0	1.024	30 秒	-	-
				1 分钟	-	-
实施例 33	盐酸 0.2%	0.15	1.026	30 秒	++++	-
				1 分钟	++++	-
比较例 32	盐酸 0.3%	0	1.024	30 秒	-	-
				1 分钟	-	-

通过使用含有有机酸、无机酸中的一种以上的酸和硫酸铁盐，且比重小于 1.030 的处理液，发现能有效且安全地驱除、预防紫菜养殖时的杂藻和病害。