[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
A01N 25/18
A01N 59/02

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93101702.5

[45]授权公告日 2000年3月29日

[11]授权公告号 CN 1050733C

[22]申请日 1993.1.15 [24]颁证日 1999.12.24

[21]申请号 93101702.5

[30]优先权

[32]1992.1.15 [33]AU [31]PL0426/92

[73]专利权人 联邦科学及工业研究组织

地址 澳大利亚坎贝尔

[72]发明人 H·J·班克斯

F·J·M·德斯默塞里埃

L·-Y·任

[56]参考文献

AU-A-26744/88 1989.6.5 A01N

AU-A-60062/90 1991.2.14 A01N

CHEMICAL REVIEW 57 卷 1957, P621 - 627

1957.1.1 ROBERT J. FERM THE CHEMISTRY OF XARBONYL SULFI

审查员 赵 霞

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨厚昌

权利要求书2页 说明书37页 附图页数1页

[54]发明名称 采用硫化羰的熏蒸方法

[57]摘要

气体化学化合物硫化羰，至今未知可作为用于控制昆虫和螨类的熏蒸剂。实验已确实表明，硫化羰可用作这样的一种熏蒸剂，它具有可与磷化氢和溴代甲烷那些熏蒸剂相比较的熏蒸性质。硫化羰对昆虫(成虫未成熟期虫两种)、螨类、白蚁类和霉菌的效应已得到证明。另外，谷物对它的吸收是低的，可燃性低于磷化氧，对种子发芽没有影响并且环境安全明显，这些使硫化羰作为储存谷物的熏蒸剂特别有利。它也可用于熏蒸其它储存物，包括耐久的食品，土壤，木材和空间(如建筑物)，以及任何可能受昆虫或螨类侵扰或作为这种侵扰源的材料。

ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版

权 利 要 求 书

1.一种熏蒸易为昆虫、线虫、霉菌和螨虫侵扰的储存物、木材、土壤或空间的方法，所述储存物包括谷类和其它耐久的食品，以及水果和其它易腐的食品，所述方法包括对储存物、木材、土壤或空间施加硫化羰。

2.按权利要求 1 的方法，其中，对储存物进行熏蒸，储存物包括谷类或其它耐久的食品，在 1 小时-35 天的期间施加硫化羰以控制所择的食品害虫。

3.按权利要求 2 的方法，其中控制包括达到 95%的死亡率，其中

(a)当在 25℃所择食品的害虫是谷蠹(Rhyzopertha Dominica)成虫，其剂量为至少 38mg h L^{-1}；

(b)当在 25℃所择食品的害虫是赤拟谷盗(Tribolium castaneum)成虫，其剂量为至少 82 mg h L^{-1};

(c)当在 25℃所择食品的害虫是米象(Sitophilus oryzae)成虫，其剂量为至少 99mg h L^{-1}；

(d)当在 25℃所择食品的害虫是锯谷盗(Oryzaephilus surinamensis)成虫，其剂量为至少 198mg · h · L^{-1};

(e)当在 25℃所择谷类的害虫是杂拟谷盗(Tribolium confusum)成虫，其剂量为至少 111mg h L^{-1};

(f)当在 27℃所择食品的害虫是害嗜鳞螨(Lepidoglyphus destructor)成虫，其剂量为至少 240 mg h L^{-1}；

(g)当在 30℃所择害虫是赤拟谷盗(T. castaneum)蛹，剂量至少为 290 mg · h · L^{-1}；

(h)当在 27℃所择害虫是果蝇(B. tyroni)蛹，剂量至少为 440 mg · h · L^{-1};

(i)当在 25℃所择害虫是赤拟谷盗(T. castaneum)毛虫，剂量至少为 270 mg · h · L^{-1};

(j)当所择害虫是干果斑蝇(E. cautella)毛虫，剂量至少为 410 mg · h · L^{-1};

(k)当所择害虫是锯谷盗(O. surinamensis)毛虫，剂量至少为 210 mg · h · L^{-1};

(l)当所择害虫是谷蠹(R. dominica)卵，剂量至少为 102 mg · h · L^{-1};

(m)当所择害虫是赤拟谷盗(T. castaneum)卵，剂量至少为 430 mg · h · L^{-1};

(n)当所择害虫是锯谷盗(O. surinamensis)卵，剂量至少为 495 mg · h · L^{-1}; 和

(o)当所择害虫是果蝇(B. tyroni)卵，剂量至少为 460 mg ·h ·L^{-1};

4.按权利要求 1 的方法，其中对储存物进行熏蒸，储存物是水果或其它易腐食品，并且施加硫化羰至少六小时以控制全部未成熟期的果蝇。

5.按权利要求 1 的方法，其中对木材、木制产品或含木材的建筑物进行熏蒸，以控制白蚁或其它木材害虫。

6.按权利要求 1 的方法，其中熏蒸土壤，施加硫化羰以控制线虫。

说 明 书

采用硫化羰的熏蒸方法

本发明涉及气体熏蒸方法。更具体地说，本发明涉及采用熏蒸剂气体硫化羰(COS)，也称为氧硫化碳的熏蒸方法。

广泛用于消毒和防止传染的熏蒸剂，通常对保护颗粒状材料（如谷物）、多孔松散材料（如，土壤或木材）以及空间（典型的是空的建筑物）是必需的。理想的熏蒸剂对昆虫、螨类、线虫、细菌、真菌和霉菌应该是有毒性的。它在低浓度时就应有效。在熏蒸区内材料吸收应很少。对哺乳动物是低毒而且不留下残渣或惰性残渣。另外，就安全操作而论，理想的熏蒸剂应当呈现无困难，而且对要熏蒸的货物或空间是没有不利的影响。

但没有一种熏蒸剂能满足全部这些“理想”的标准。在谷物、其它颗粒状物料、水果和木材中最通用的两种熏蒸剂是溴代甲烷和磷化氢。磷化氢是用于谷物储藏等最好的熏蒸剂，因为它对谷物害虫是有效的并且留下少量残渣（基本上是无害的磷酸盐）。然而，当磷化氢浓度超过相当低的值时，它就可自燃。

当用于短期熏蒸时，溴代甲烷对谷物害虫的毒性较磷化氢为高，但当进行长期熏蒸时，则磷化氢对谷物害虫具有较高的毒性。溴代甲烷较磷化氢具有更低的可燃性。近来的研究表明溴代甲烷破坏臭氧层。这样，按照蒙特利尔（Montreal）协议，要批准溴代甲烷作为熏蒸剂，就处于评论中。

目前已用于对谷物害虫的其它熏蒸剂有：丙烯腈、二硫化碳、四氯化碳、三氯硝基甲烷、二溴化乙烯、二氯化乙烯、环氧乙烷、氰化

氢和二氟二氧化硫。值得注意的是，在这些“常规”熏蒸剂中，大多数都有卤素存在，但没有一种具有“理想”的熏蒸剂性质。

许多年来，不断地在寻找新的熏蒸剂，而且毫无疑问也在继续探索改进的熏蒸剂。

本发明的首要目的是提供一种新的熏蒸剂，它具有的性质能使它有可能代替常规的熏蒸剂，特别是在控制昆虫、螨类和霉菌方面。

该目的的完成是通过使用硫化羰作熏蒸剂。

硫化羰是熟知的化合物。在STP下是气体，其沸点为 -50.2℃。它是无色、可燃的（但可燃性不如磷化氢），并溶于水。它在25℃的水溶解度为 1.4 g L^{-1}，与溴代甲烷和二硫化碳比较，它们的水溶解度各为 13.4g L^{-1} 和 2.2g L^{-1}（据报导，磷化氢是微溶于水）。当在水溶液中时，它慢慢地分解。通常供应的市售硫化羰是在约 160 p.s.i.g. 下的筒装中呈液化形式。然而，它自然产生的，在大气中主要是各种形式的硫（在对流层和较低对流层中，它均匀地产生，其浓度为每立方米 1.3 微克），而且部分天然硫在土壤和沼气中流动。硫化羰也可由粪肥和混合肥料中的厌氧降解而形成，并在大多数热解产物和炼油厂中存在。

由于硫化羰在硫循环中的作用，它在热解产物中的存在以及它作为化学原料的用途，它被广泛地进行研究，其性质和用途是众所周知的。但大量的技术文献综述，以及 Dialog 计算机的评估检索（在存储中已引入 CAB Abstracts 1972-1991, Biosis Previews 1969-1991, Life Sciences Collection 1978-1991, Agricola 1970-1991, Agris International 1974-1991, European Directory of Agrochemical

Products and Oceanic Abstracts 1964-1991），揭示了没有使用或企图试用硫化羰作为熏蒸剂，也没有提到硫化羰的昆虫毒性。另外手检 Chemical Abstracts 追溯到 1990 年，但没有发现涉及硫化羰作为熏蒸剂的。

已知硫化羰是哺乳动物的毒性气体。在已公布于 Chemical Review，57 卷，1957，621-637 页的 Robert J. Ferm 的题名为"The Chemistry of Carbonyl Sulflde"的文章中，给出了三篇参考文献以支持 627 页中的陈述：

"冷血动物对硫化羰的抗性呈现出较温血动物更强。当小鼠和兔暴露于含 0.3%以上的硫化羰空气时就会很快死亡。"

而在现行的 Matheson Gas Products Catalogue 中，在题为"Carbonyl sulfide"（115 - 117 页）部分中，陈述了（115 页）：

"硫化羰主要作用于中枢神经系统，主要是由于呼吸麻痹而产生死亡。当兔子在 1300 ppm 下暴露半小时后，表现有一些病态。使用小鼠时，当在 8900 ppm 下暴露 3／4 分钟、在 2900 ppm 下暴露 1½分钟以及在 1200 ppm 下暴露 3 5 分钟，都会发生死亡。在 900 ppm 下暴露 1 6 分钟不会引起可感觉的影响"。

但是，已知对人和小哺乳动物以及冷血脊椎动物都会致死的气体化合物，对昆虫、霉菌、蜻类等类似物是没有毒性的。这种哺乳动物毒性的气体的实例是一氧化碳。因此，仅仅因为硫化羰对哺乳动物具有实测的毒性，就断定硫化羰也能杀死昆虫，霉菌，蜻类等将是错误的。

因此，本发明者对发现硫化羰可用作熏蒸剂感到惊奇。但本发明者现已确证，当硫化羰用作熏蒸剂时，它可不经稀释，而以在处理条

件下使它与系统内的大气混和的方式使用，或者，它可以在具有惰性稀释气体的混合物中使用。当熏蒸剂要以更稀释的形式投药成为了降低硫化羰可燃性而作为抑制剂时，则可以使用稀释气体。稀释气体通常可以是空气，尽管其它合适的载气也可使用。

本发明还包括颗粒物料、物品、木材、空间和土壤的熏蒸方法，该方法是向该处使用气体硫化羰。

仅通过实施例提出了更详细的说明，在下面作为熏蒸剂的硫化羰性质的讨论中，包括说明这些性质的实施例。

一种熏蒸剂的效应通常以“CT积”表示，即以毫克小时／升表示的一种特定效应，是浓度x时间的乘积（通常作为 LC_{95} 或 LC_{99}，它是针对熏蒸剂的各为总数的95%和99%的致死浓度－剂量）。通常，使用熏蒸剂的温度是给定的，因为，一般来说，用熏蒸剂处理的温度愈高，则要达到所需效果的必要剂量或浓度就低些。

对11种以前已知的仍用于抗谷物害虫的熏蒸剂，按通常采用的术语 LD_{90}、LD_{95} 或 LD_{99} 表示的浓度x时间乘积（虽然严格地说这些符号是 $L(CxT)_{90}$、$L(CxT)_{95}$ 和 $L(CxT)_{99}$ 值），列于表1。表1的数据中，有关8种谷物害虫，全部是由现有技术出版物中获得。

本发明人进行了许多实验以说明硫化羰作为熏蒸剂的效应。许多这些实验详述于下列实施例中。在使用硫化羰的各个情况下，气体都是按 Chemische Berichte der deutchen Gesellschaft 50卷，1917，159页中 A. Stock. 和 E .Kuss 在其文章中所述，通过硫氰化钾和硫酸反应进行生产的。生产的方法是在 Chemical Review 57卷，1957中由R. J Ferm 在其前述的文章中所介绍的，这样制备的硫化羰用乙酸铅的水溶液洗涤，以除去硫化氢。硫化羰的纯度是用 Gow-MAC

（40-001型）气体密度检测器进行测定；通常其纯度是在80%和90% V/V之间，主要杂质是二氧化碳。未检出硫化氢或二氧化硫。

实验中熏蒸剂的浓度是采用带有火焰离子检测器的 Shimadzu GC6 气相色谱仪进行分析。柱条件是柱温42℃时在 Gas Chrom Q上有20% OV101，注射温度为 105℃。

对下列的虫种进行了以硫化羰作为熏蒸剂效应的测试：赤拟谷盗 (Tribolium castaneum) (Herbst) [鞘翅目拟步行虫科 (Coleoptera tenebrionidae)]，菌株 CTC4；杂拟谷盗 (T. confusum) (Jacg du val) (鞘翅目象虫科 (Coleoptera, Curculionidae)，菌株 CLS2；谷蠹 (Rhyzopertha dominica) (F) (鞘翅目长蠹总科 (Coleoptera Bostrichidae)，菌株 CRD2；锯谷盗 (Oryzaephilus surinamensis) (L) (鞘翅目,锯谷盗科 (Coleoptera, Silvanidae)) 菌株 NOS4；干果斑螟 (Ephestia cautella) (Walker) (夜蛾科，螟蛾科 (Noctuidae, Pyralidae) 菌株 CEC2；Bactrocera tyroni (Froggat)，1989 Wollongong 收集的，以前的实蝇 (Dacus tyroni) (双翅目实蝇科 (Diptera, Tephritidae))；家书虱 (Liposcelis bastrychophilus)；害嗜鳞螨 (Lepidoglyphus destructor) (Schrank)；澳洲家白蚁 (Coptotermes acinaciformis) (Froggat) [等翅目，犀白蚁科 (Isoptera, Rhinotermitidae)；和截头堆砂白蚁 (Cryptotermes domesticus) [Haviland，等翅目，木白蚁科 (Isoptera, Kalotermitidae)]。

实施例1－检测硫化羰控制储藏物昆虫的外虫期的效应

为检测硫化羰对储藏物昆虫的外虫期的效应，使用具有约 120ml

容量的玻璃血清管形瓶（瓶）。这些管形瓶具有卷边顶部并用盖盖住，该盖可以用注射器（一种“Mininert”阀）注射气体，将瓶在55%相对湿度的大气中在要进行的生物测定的温度（通常为25℃或30℃）下敞开着。

为检测硫化羰对活昆虫的效应，在每个管形瓶中加入25－35只昆虫，然后用盖盖住。从每只瓶中抽出等於要注入的气体体积的空气量后，向它注入同样体积的气体。将瓶保持在生物测定期的恒温下，通常为6小时或24小时。在该时期结束时，将每个瓶或管形瓶中的昆虫转移到相应的60ml玻璃大口瓶中，其中盛有20克的小麦。在确定死亡率前将昆虫与小麦一起留在玻璃大口瓶中44天。所有的测定都重复三次或四次，同时进行对照测定，在该测定中有昆虫的瓶中没有注入硫化羰。

在死亡率确定中，如果成虫不能对任何刺激起反应则就将它们归入死亡。往往也要确定对照试验的死亡率。

硫化羰对昆虫蛹的效应测定是以类似于成虫测定方法进行的，除了在瓶中处理后，将蛹转移到装有10克面粉的玻璃大口瓶中。蛹死亡率的确定是按蛹不能变成成虫计算。蛹的生物测定都重复三到四次，同时有对照测定。

硫化羰对幼虫效应的相应测定，是按蛹的生物测定的相同方法进行的，除了幼虫死亡率测定是类似于成虫，按对任何刺激不能起反应的计算。处理后成功地化成蛹的幼虫按残存者计算。

硫化羰对昆虫卵的效应试验是用滤纸条上的卵来进行的。这些纸条是各约 1cm×5cm，由 Schleicher 和 Schuell 出售的 S & S Rundfilter Nr 593, 90 mm 直径的滤纸中切下。在将成虫放在薄层

小麦、啤酒酵母和滤纸上后，大多数种类的卵都是直接产在滤纸上的。在赤拟谷盗（Herbst）的情况下，卵是产在超细面粉上并过筛回收。然后将卵用浸入30%蔗糖溶液的纯毛发刷转到滤纸条上，该纸条盖有双面粘性纸—“双粘纸带”，该粘性纸由 3M Cosumer Products Group 按“Scotch brand”（商标）出售。

16小时后将成虫转到培养基上。某些卵在产卵开始的24小时内以硫化羰投药，这些卵归入“0－1天令期卵”。其它卵在用硫化羰投药前再保持四天而产生“4－5天令期卵”。

通常在每条滤纸上产有20－30个卵。产有卵的滤纸条放入，与用于检验硫化羰对成虫影响相同类型的各个玻璃管形瓶中，并按成虫相同的方法以硫化羰投药。暴露于硫化羰后将卵放入有盖的陪替氏培养皿中，再于30℃存放7天。存放期结束时，孵化的和未孵化的卵，使用装有冷光源的 Nikon 立体显微镜分别计数。不能孵化的卵归入死亡。全部使用卵的测定都重复三次，同时进行相应的对照（未用硫化羰处理的）生物测定。

外虫期的生物测定所得结果综合于表2。表中记录了种类、昆虫的虫期（成虫、蛹、幼虫或卵）、暴露于硫化羰的期限，进行生物测定的温度，LC_{95}值（以毫升小时／升— $mg.h.L^{-1}$ 表示）和最低的有效检测剂量。最低的有效检测剂量系指在至少含有100只昆虫的测试中杀死全部昆虫的最低检测剂量。昆虫学家发现，表2中的结果与收集在表1中的现有技术数据相比较，表明了硫化羰对昆虫外虫期的效应可与其它已知的熏蒸剂相比。

列于表2的数据清楚地说明了硫化羰对列于表2的昆虫的全部外虫期的效应。

实施例2－硫化羰对储藏产物昆虫的内虫期的效应。

在系列实验中，将谷物害虫谷蠹（Rhyzopertha dominica）的成虫放在1000克小麦上产卵4-5周，温度保持在30℃并有12%的水份。在每个实验中将成虫由小麦中移出，然后分成三部分；两份投以硫化羰而一份用作对照。然后将每份小麦放在有1.1升容量的玻璃大口瓶中，大口瓶用配有隔膜的螺旋盖密封。将药量范围在8 mg/l－45 mg/l的硫化羰通过隔膜注入。检测期（例如,24小时）后,用滤纸代替螺旋盖,以便使熏蒸剂通风。然后将小麦储存在25℃或30℃。在4-5周内，羽化成虫每隔一周计数一次。每一实验的重复都是按全过程进行的。

这系列实验的结果列于表3。注意到，在8 mg/l剂量硫化羰下暴露24小时，平均能控制全部谷蠹未成熟虫期的93.4%。最能耐药的时期可能是予蛹（即投药后7-14天中羽化的那些昆虫）。

第二系列的实验，以相同方式进行，但小麦暴露于硫化羰的时期为6小时，24小时和48小时，所得结果记录于表4中。值得注意的是，根据这些结果，延长单一硫化羰剂量的暴露时间，可提高内虫期的死亡率，表明硫化羰对全部谷物中的昆虫的毒效并未因硫化羰的吸附而迅速破坏。

第三系列实验的进行是要研究硫化羰在控制谷物害虫米象（Sitophilus oryzae）内虫期的效应。采用同样的方法，所用硫化羰的剂量范围是15 mg/l－91 mg/l，并单剂量的暴露时间为6小时－72小时。这些实验结果列于表5、6和7。

第四系列实验的进行是使用本实施例的方法以硫究硫化羰、二硫化碳和甲酸乙酯对在全部谷物中的米象和谷蠹的内未成熟虫期的相对

效应。该系列实验的结果列于表8。作为这些谷物害虫的内虫期的控制剂，硫化羰的优越性是十分明显的。

实施例3－硫化羰在控制储存物中螨和啮虫的效应。

进行了系列测定以说明硫化羰对成虫小麦螨和啮虫［家书虱(Liposcelis bostrychophilus) 种］的效应。使用了上面实施例1中所述的，储存物成虫的外虫期的测试方法，除了在加入大约200只啮虫科昆虫前，在玻璃大口瓶中加入3克小麦（含18%水份）和约 100 mg 的啤酒酵母。在啮虫暴露于硫化羰下6小时或24小时后，从大口瓶上去掉密封盖，通气1小时后，再用薄塑料材料盖住大口瓶。在25℃、75%的相对湿度下进行检测。在结束暴露于硫化碳时计算能动的螨的数目并测定持续五天后的死亡率。

这些用啮虫和螨类［害嗜鳞螨 (Lepidoglyphus destructor)］成虫的实验的结果列于表9和10，并由这种数据得到的一些信息列于表2。

在另一实验中，在玻璃容器中的200只啮虫在4mg／升的硫化羰剂量下暴露1小时。在硫化羰下暴露1小时结束时，全部200只啮虫都已死亡。

实施例4－硫化羰在控制果蝇方面的效应。

硫化羰对 Queensland 果蝇 (Bactrocera tyroni)，（双翅目：实蝇科 (Diptera: Tephritidae)）的外未成熟虫期的效应的生物测定，是按实施例1中储存物昆虫的未成熟的外虫期测定的相同方法进行的，除了

（a）当用卵时，在卵经受硫化羰剂量时，滤纸条是潮湿的，和
（b）在加入昆虫以前，对每只用于幼虫的大口瓶中加入1滴水。

用 B. tyroni 的卵，喂养的幼虫和蛹的测定是在30℃下进行的。结果示于表11、12和13，分别是 B. tyroni 的蛹、晚令期幼虫和卵。

实施例5－使用硫化羰以控制白蚁。

将澳洲家白蚁（Coptotermes acinaciformis）（Froggat）（等翅目，犀白蚁科（Isoptera Rhinotermitidae））和截头堆砂白蚁（Cryptotermes domesticus）（Haviland，等翅目，木白蚁科（Isoptera Kalotermitidae））种的成虫白蚁和若虫，按实施例1中储存物昆虫成虫的同样方法，暴露于硫化羰下，除了在加昆虫前，在每只大口瓶中加入潮湿的滤纸（whatmans No1，直径 4.25cm）。由这系列用澳洲白蚁的成虫和若虫实验得到结果记录于表14和15中。

实施例6－硫化羰对种子发芽的影响

为研究硫化羰是否影响种子的发芽，将澳大利亚标准白小麦和发芽的大麦谷粒的水份调节到12%和16%，按 ISO 热空气干燥炉方法测定。对谷粒样品以硫化羰各投药24小时，其浓度为0.5% v/v、1.0% v/v 和 5.0% v/v。在这些浓度时，相应的标称浓度x时间乘积为300mg·hrs/l、600mg·hrs/l和3000 mg·hrs/l。

在所有这些实验中，对种子的发芽和活力都没有检出有影响。表16列出了由水份16%的小麦所得的结果。

实施例7－硫化羰在谷物上的吸附

使用澳大利亚标准白小麦和 Calrose 稻谷研究吸附作用是通过使用容量为120ml玻璃血清管形瓶，各装有可注入气体的“Mininert”阀的盖子而进行的。谷物样品的含水量是用电子仪（一种 Marconi 测量计）测定的。然后将谷物样品装入管形瓶至各为25%、50%和95%的水平。管形瓶保持在25±1℃下。由每个瓶中排除相当于要用的熏蒸剂药量的空气体积，然后将相同体积的硫化羰加入管形瓶中。随着时间测定硫化羰的浓度并进行分析以确定硫化羰的降解。

表17提供了在这些实验过程中所得原始数据的实例。值得注意的是，对于填充比为0%（即管形瓶中没有小麦），在投药后0.25小时，回收到98.4%的计算加入剂量。这是很高的回收水平。在重复实验中，不含谷物的管形瓶的熏蒸剂浓度的下降，在试验93.9小时后，总在1.2%－1.5%范围内，这一点表明管形瓶的密封水平是高的。由这些实验得到的结果与谷物迅速开始吸附一些熏蒸剂是相符的，随后残留的熏蒸剂按管形瓶中的谷物量的比例的方式下降。

用溴代甲烷和磷化氢作为熏蒸剂进行了类似的实验，以获得相当的吸附数据。结果示于图1。很清楚，硫化羰的吸收大大低于溴代甲烷，而比磷化氢稍有增强。这一点表明硫化羰可用于长期暴露的熏蒸。

实施例8－硫化羰作为霉菌抑制剂的效应。

在硫化羰作为一种霉菌抑制剂的效应实验中，将许多含31%水份（W／W，按湿量计算）的小麦样品放入密封的容器（玻璃大口瓶）中。一些容器只持有小麦样品和空气。另一些容器持有小麦样品和含

2.5%－10.0%（按体积计）硫化羰的空气。所有的密封容器都在35℃下保持7天。这样储存二天后，在不含熏蒸剂的密封容器中的一些小麦明显脱色，7天后，所有在无熏蒸剂容器中的小麦，由于在谷粒上霉菌的生 而都脱色.然而，在还含有浓度范围在4.5%－10.0%（体积）的硫化羰容器中的小麦都没有发生脱色。

实施例9－暴露时间对硫化羰浓度影响的研究

按实施例2中所述同样方法，将米象（Sitophilus oryzae）的混合培养物样品暴露于不同浓度的硫化羰下，其暴露时间为6小时－168小时，该系列实验的结果示于表18。可以看到，在大的浓度范围和宽暴露时间下硫化碳是一个对这种昆虫的有效控制剂。

实施例10－硫化羰对熏蒸土壤的使用研究。

由菜园中采取三个土壤样品－标以样品A、B、C。样品A是取自园中混合肥堆。样品A、B和C的含水量各为 29.4 %、25.8 %、和27.1%。

将容积各为120ml的三个玻璃管形瓶（大口瓶）用样品A、B和C中之一土壤填充约一半。然后每个瓶配以“Mininert”阀。将硫化羰加到含有一种样品土壤的三个瓶中的二个。第三个管形瓶或大口瓶作为对比而不处理。另外，将1公斤样品B的土壤放在容积为1.8升的玻璃大口瓶中，该大口瓶配有有隔膜的盖，通过隔膜注射硫化羰。

将全部大口瓶（即120ml容积管形瓶和1.8升的大口瓶）都在27℃下存放20小时。在这储存期间测定每个瓶中的硫化羰浓

度。在储存期结束时，移去盖子并使瓶向空气散开。硫化羰的效应是通过在对照中的线虫和在熏蒸土壤中的线虫数目进行比较而测量的。所得结果综合于表１９。

由在储存期间测量硫化羰的浓度中得到以下的结果：

（ａ）注射硫化羰后２分钟，硫化羰的浓度为计算的初始浓度的６２％的平均值，这表明潮湿土壤快速吸收硫化羰。

（ｂ）注射硫化羰后５个小时，瓶中含有（按平均）１８％的计算的初始浓度；

（ｃ）２０小时后，硫化羰的平均浓度为计算初始浓度的５．９％。

由表１９很清楚，硫化羰由土壤中有效地除去了线虫。

实施例１１－对硫化羰代替磷化氢和溴代甲烷作熏蒸剂的评价。

在本说明书的引言中提到没有“理想”的熏蒸剂。熏蒸剂的选择是通过其优缺点的评定来进行的。本发明者对通用的熏蒸剂溴代甲烷和磷化氢与硫化羰在哺乳动物毒性、昆虫毒性（短期或长期暴露）、环境安全和可燃性方面进行了分级。对每个特性，将１作为最好的级而３作为最坏的等级。该评定结果如下：

特　性	相对等级		
	溴代甲烷	磷化氢	硫化羰
哺乳动物毒性	3	2	1
昆虫毒性—			
短期暴露	1	3	2
长期暴露	2	1	3
环境安全	3	2	1
可　燃　性	1	3	2

哺乳动物毒性的等级评定是基于TLV值，而可燃性是按照空气中可燃性极限进行评定的。溴代甲烷在“环境安全”项中分在最后，因为它影响臭氧层，而硫化羰在这一项中分在磷化氢之上，因为没有关于磷化氢对环境影响和磷化氢在环境中的反应机理的知识。

很清楚，以硫化羰代替溴代甲烷和磷化氢而作为熏蒸剂是可行的。它可用于短期熏蒸（用磷化氢这是不可能的）和长期—高达35天或更多的熏蒸（用溴代甲烷这也是不可能的）。另外，考虑到早已得到的有关硫化羰的广泛知识，对昆虫学家来说是显然的，即硫化羰作为“新”熏蒸剂注册将是相当便宜的实践。

表 1

控制各种昆虫所需的某些熏蒸剂的浓度×时间的乘积

昆 虫	锯谷盗	谷蠹	谷象 (Sitophilus granarius)	米象
昆 虫	成虫	成虫	成虫	成虫
熏蒸剂	LC_{95}6h.21℃	LC_{95}6h.21℃	LC_{99}5h.25℃	LC_{95}6h.21℃
丙烯腈	8.4	8.4	11.0	10.8
二硫化碳	408.0	294.0	325.0	300.0
四氯化碳	-	-	495.0	220.0
三氯硝基甲烷	19.2	15.6	150.0	23.4
二溴化乙烯	19.2	37.2	34.5	60.0
二氯化乙烯	462.0	636.0	230.0	736.0
环氧乙烷	60.0	69.6	36.0	62.0
氰化氢(HCN)	7.2	15.6	67.5	60.0(LD_{99}) 5h25℃
溴代甲烷	40.8	33.0	28.0	30.0(LD_{99})
磷化氢(27℃ 暴露24小时)	0.96 (LD99)	0.6 (LD99)	1.01	0.36 (LD99)
二氟二氧化硫	-	-	17.5	-

表 1（续）

控制各种昆虫所需的某些熏蒸剂的浓度×时间的乘积

昆 虫	大谷盗 (Tenebroides mauritanicus)	杂拟谷盗	赤拟谷盗	谷斑皮蠹 (Trogoderma granarium)
昆 虫	幼虫	成虫	成虫	幼虫
熏蒸剂	LC_{99}5h.21℃	LC_{99}5h.25℃	LC_{90}6h.24℃	LC_{95}8h.21℃
丙烯腈	40.0	19.5	-	48.0
二硫化碳	828.00	560.00	-	696.0
四氯化碳	400.00*	025.0	600.0	-
二氯硝基甲烷	56.00	57.5	14.0	96.0
二溴化乙烯	125.00	31.0	22.0(LD_{95}) 4h.27℃	80.0
二氯化乙烯	1728.0	365.0	462.0	2080.5
环氧乙烷	175.0	127.5	135.0**	176.0 5h.25℃
氰化氢(HCN)	66.5	5.55	2.4(LD_{95})	26.4
溴代甲烷	115.0	64.0	62.0(LD_{95})	136.0 h.27℃
磷化氢(27℃暴露24小时)	约 5.0	0.48	11.5	331.0 100%温度 72h21℃
二氟二氧化硫	81.5	55.0	-	-

*LD_{50} **LD_{99}

表 2

硫化羰对昆虫和螨的毒性

种类	虫期	暴露(h)	温度(℃)	LC_{95} (mg h L^{-1})	最低有效检测剂量 (mg h L^{-1})
谷蠹	成虫	6	25	38	68.7
赤拟谷盗		6	25	82	108
		24		297	
米象		6	25	99	112
		24		264	
锯谷盗		6	25	198	240
		24	30		240
杂拟谷盗		6	25	111	146
害嗜鳞螨		6	27		120
		24		240	
家书虱		6	25		22.5
赤拟谷盗	蛹	6	30	290	360
		24	30	490	600
		24	27		480
干果斑蝇		6	27		360
		24	27	440	600
赤拟谷盗	幼虫	6	25	270	300
		24	30		480

表 2（续）

硫化羰对昆虫和螨的毒性

种类	虫期	暴露(h)	温度(℃)	LC_{95} (mg h L^{-1})	最低有效检测剂量 (mg h L^{-1})
干果斑蝇		6	30		240
		24		410	480
锯谷盗		6		210	300
果蝇		6	27		180
		24	27		360
谷蠹	0-1天	24	30	145	192
		6		102	144
	2-3天	24			144
	4-5秒	24			120
赤拟谷盗	0-1天	24		520	600
		6		430	480
		48			360
锯谷盗		24		495	600
	0-1天	6			420
果蝇	2-8小时	24		460	600
干果斑蝇	0-1天	24			600
		6			720
米象	0-1天	24			600

表 3

暴露24小时后于25℃或30℃下谷蠹未成熟虫期的控制

羽化前投药后的时间（天）	剂量 低 (mg L⁻¹)	剂量 高 (mg L⁻¹)	温度（℃）	羽化数 对照	羽化数 低剂量	羽化数 高剂量	%降低 低剂量	%降低 高剂量
0.7	8	16	25	0	0	0	-	-
7.14	8	16		95	0	0	100	100
14.21				294	12	0	95.9	100
21.28				343	3	0	99.1	100
28.35				360	4	0	98.8	100
0.35				1092	19	0	98.3	100
0.7	15	45	25	77	4	0	94.8	100
7.14				121	15	0	87.6	100
14.21				123	4	0	96.7	100
21.28				928	2	0	99.8	100
0.28				1249	25	0	98.3	100
0.7	8	24	25	0	0	0	-	-
7.14				69	0	0	100	100
14.21				284	8	0	97.2	100
21.28				253	11	0	95.6	100
28.35				184	6	0	95.7	100
7.35				790	25	0	96.8	100

表 3（续）

暴露24小时后于25℃或30℃下谷蠹未成熟虫期的控制

羽化前投药后的时间（天）	剂量 低	剂量 高 (mg L⁻¹)	温度（℃）	羽化数 对照	羽化数 低剂量	羽化数 高剂量	%降低 低剂量	%降低 高剂量
0.7	8	25	30	14	1	0	92.8	100
7.14				284	24	0	90.9	100
14.21				234	6	0	97.4	100
21.28				265	2	0	99.2	100
0.28				797	33	0	95.9	100
0.7	8	25	25	131	29	0	77.9	100
7.14				265	84	1	68.3	99.6
14.21				244	38	0	84.4	100
21.28				240	20	1	91.7	99.6
38.35				252	33	0	86.9	100
7.35				1132	204	2	82.0	99.8
0.7	8	25	25	298	22	0	92.7	100
7.14				301	47	0	84.4	100
14.21				385	15	0	96.1	100
21.28				294	6	0	98.0	100
28.35				380	7	0	98.1	100
0.28				1658	97	0	94.1	100

表 4

对单剂量提高暴露时间对谷蠹未成熟期的影响

羽化前投药后的时间（天）	剂量 (mg L^{-1})	暴露时间 短期 (h)	暴露时间 长期 (h)	羽化数 对照(短期)	羽化数 短期剂量	羽化数 对照(长期)	羽化数 长期剂量	%降低 短期剂量	%降低 长期剂量
0.7	25	6	24	24	3	14	0	87.5	100
7.14				164	28	284	0	82.9	100
14.21				181	11	234	0	93.9	100
21.28				169	5	265	0	97.0	100
28.35				180	7	355	1	96.1	99.7
0.35				718	54	1152	1	92.4	99.91
0.7	8	24	48	131	29	298	22	77.9	92.7
7.14				265	84	301	47	68.3	84.4
14.21				244	38	385	15	84.4	96.1
21.28				240	20	294	6	91.7	98.0
28.35				252	33	380	7	86.9	98.1
0.35				1132	204	1658	97	82.0	94.1
0.7	25	24	48	131	0	298	0	100	100
7.14				265	1	301	0	99.6	100
14.21				244	0	385	0	100	100
21.28				240	1	294	0	99.6	100
28.35				252	0	380	0	100	100
0.35				1132	2	1658	0	99.8	100

表 5

暴露24小时后，于25℃或30℃下米象的未成熟虫期的控制

投药后的时间（天）	剂量 低 mg L⁻¹	剂量 高 mg L⁻¹	温度（℃）	羽化数 对照	羽化数 低剂量	羽化数 高剂量	%降低 低剂量	%降低 高剂量
0.7	24	48	25	24	6	0	75.0	100
7.14				136	34	3	76.1	97.8
14.21				106	5	0	95.3	100
21.28				102	38	0	62.7	100
28.35				55	59	0	7.3	100
7.35				423	142	3	66.4	99.3
0.7	15	45	25	79	79	49	0	38.0
7.14				65	73	26	12.3	60.0
14.21				236	183	8	22.4	96.7
21.28				1424	778	202	45.3	85.8
0.28				1804	1113	285	38.3	84.2
0.7	24	64.5	25	0	0	0	-	-
7.14				69	0	0	100	100
14.21				284	8	0	97.2	100
21.28				253	11	0	95.7	100
28.35				184	6	0	96.7	100
0.35				790	25	0	96.8	100

表 5（续）

暴露24小时后，于25℃或30℃下米象的未成熟虫期的控制

投药后的时间（天）	剂量 低 mg L⁻¹	剂量 高 mg L⁻¹	温度（℃）	羽化数 对照	羽化数 低剂量	羽化数 高剂量	%降低 低剂量	%降低 高剂量
0.7	25	66	30	2	1	0	50	100
7.14				156	76	38	49.3	74.6
14.21				139	38	30	72.7	78.4
21.28				147	12	13	91.8	91.1
28.35				107	40	12	62.6	88.8
0.35				545	169	93	69.4	82.9
0.7	25	66	25	131	25	0	80.9	100
7.14				265	67	7	74.7	97.4
14.21				244	4	0	98.4	100
21.28				240	4	0	98.2	100
28.39				252	16	0	93.7	100
0.35				1132	116	7	89.8	99.4

表 6

对单剂量,提高暴露时间对米象的未成熟虫期的影响

投药后的时间（天）	剂量 (mg L⁻¹)	暴露时间 短期 (h)	暴露时间 长期 (h)	羽化数 对照 (短)	羽化数 短期剂量	羽化数 对照 (长)	羽化数 长期剂量	%降低 短期剂量	%降低 长期剂量
0.7	66	6	24	22	2	2	0	90.9	100
7.14				143	48	150	38	66.4	74.6
14.21				152	14	139	30	90.8	78.4
21.28				151	17	147	13	88.7	91.1
28.35				82	65	107	12	20.7	88.8
0.35				550	146	545	93	73.4	82.9
0.7	66	24	48	93	0	40	0	100	100
7.14				135	7	70	10	94.8	85.7
14.21				82	0	60	0	100	100
21.28				70	0	53	0	100	100
28.35				74	0	167	0	100	100
0.35				454	7	390	10	99.5	97.4
0.7	25	24	48	93	25	40	49	73.1	22.5
7.14				135	67	70	25	50.3	64.2
14.21				82	4	60	2	95.1	96.7
21.28				70	4	53	7	94.3	86.7
28.35				74	16	167	45	78.4	73.1
0.35				454	116	390	128	74.3	67.2

表 7

对单剂量,提高暴露时间对米象的未成熟虫期的影响

投药后时间（天）	剂量 (mg L^{-1})	暴露期后的羽化数 6	24(h)	48	72	控制数
0.7	60	0	0	0	0	1
7.14		1	0	0	0	85
14.21		15	0	0	0	178
21.28		27	0	0	0	119
28.35		40	1	0	0	58
0.7	91	0	.	0	0	2
7.14		13	.	1	0	84
14.21		10	.	0	0	139
21.28		13	.	0	0	97
28.35		38	.	0	0	60

表 8

25℃下小麦按单剂量以二硫化碳（CS_2）、甲酸乙酯（EtF）和硫化羰（COS）投药24小时之间的比较

投药后的时间(天)	种类	剂量 mg L^{-1}	羽化数 对照	CS2	EtF	%降低 CS2	EtF	COS[a]
0.7	米象	24	59	11	54	81.4	8.5	
7.14			266	102	226	61.7	15.0	
14.21			205	29	187	85.9	8.8	
21.28			13	19	155	85.5	18.3	
28.35			66	49	42	25.8	36.3	
0.35			727	210	664	71.1	8.7	80.6[a]
0.7		42	118	11	80	90.6	32.2	
7.14			194	61	147	68.6	24.2	
14.21			125	24	96	80.8	24.8	
21.28			118	2	35	98.3	70.3	
28.35			92	6	33	93.5	64.1	
0.35			647	104	391	83.9	65.4	
0.7	谷蠹	8	126	107	128	15.0	1.6	
7.14			630	423	516	32.8	18.1	
14.21			421	357	488	15.2	15.9	

表 8（续）

25℃下小麦按单剂量以二硫化碳（CS_2）、甲酸乙酯（EtF）和硫化羰（COS）投药24小时之间的比较

投药后的时间(天)	种类	剂量 mg L^{-1}	羽化数 对照	CS2	EtF	%降低 CS2	EtF	COS[a]
21.28			527	326	302	38.1	42.7	
28.39			267	274	284	2.6	6.3	
0.35			1971	1487	1718	24.5	12.8	93.2[b]
0.7		15	186	144	157	22.6	15.6	
7.14			270	175	285	35.1	5.5	
14.21			265	231	245	12.8	7.5	
21.28			290	150	116	48.2	63.4	
28.35			244	116	95	52.4	61.1	
0.35			1255	816	898	35.0	28.4	98.3[c]

a. 在该剂量下重复4次的平均值

b. 在该剂量下重复5次的平均值

c. 在该剂量下重复1次

表 9

硫化羰对成虫啮虫（Liposcelis bostrychophilus）的毒性

温度 (℃)	暴露时间 (h)	剂量 (mg h L^{-1})	死亡率 处理过(a)	死亡率 对照	校正的死亡率 (%)
30	6	5.4	28/200	0/200	14.0
		10.8	100/200		50.0
		22.5	200/200		100
		45	200/200		100
	24	180	200/200	5/200	100

(a) 测得数目

表 1 0

硫化羰对害嗜鳞螨成虫的毒性

温度 (℃)	暴露时间 (h)	剂量 (mg h L^{-1})	死亡率 处理过(a)	死亡率 对照	校正的死亡率 (%)
25	6	120	43/43	10/135	100
	24	360	35/35	3/53	100
		240	241/241	7/167	100
		120	339/340		99.7

表 1 1

硫化羰对果蝇蛹的毒性

温度 (℃)	暴露时间 (h)	剂量 (mg h L^{-1})	死亡率 处理过	死亡率 对照	校正的死亡率 (%)
30	6	600	40/40	0/40	100
		360	60/60		100
		300	55/60		91.7
		240	33/60		55.0
		180	11/80		13.8
	24	600	40/40	0/40	100
		540	59/60		98.3
		480	59/60		98.3
		420	71/80		88.8
		366	32/60		53.3
		300	5/55		9.1

表 1 2

硫化羰对果蝇的晚令期幼虫的毒性

温度 (℃)	暴露时间 (h)	剂量 (mg h L^{-1})	死亡率 处理过	死亡率 对照	校正的死亡率 (%)
30	24	600	60/60	2/17	100
		360	60/60		100
		120	13/31		37.1
	6	360	60/60		100
		120	15/78		12.6
	24	240	4/36	-	-
		180	9/38	-	-
	6	240	37/37	18/47	100
		210	34/34		100
		180	33/33		100
		150	32/33		
		120	41/50		

表 1 3

硫化羰对果蝇卵的毒性

令期 (天)	温度 (℃)	暴露时间 (h)	剂量 (mg h L⁻¹)	死亡率 处理过	死亡率 对照	校正的死亡率 (%)
0.08·0.3	30	24	600	116/116	23/111	100
			540	130/133		97.1
			480	90/92		97.3
			420	80/104		70.9
			360	92/112		77.5
			180	60/515	17/239	4.9
			240	101/401		19.5
			300	356/521		65.9
		6	240	265/407	17/343	63.2
			360	373/399		93.1
			480	517/521		99.19
			600	450/452		99.53
		6	720	483/484	17/285	99.73
			870	118/126	81/327	93.3
			180	198/336		45.4
			150	122/349		13.5

表 1 4

硫化羰对澳洲家白蚁成虫的毒性

温度 (℃)	暴露时间 (h)	剂量 (mg h L^{-1})	死亡率 处理过	死亡率 对照	校正的死亡率 (%)
25	24	600	165/165	0/100	100
		288	110/110		100
		192	0/165		0
	6	120	11/113		9.7
		96	3/110		2.7

表 1 5

硫化羰对澳洲家白蚁若虫的毒性

温度 (℃)	暴露时间 (h)	剂量 (mg h L^{-1})	死亡率 处理过	死亡率 对照	校正的死亡率 (%)
25	24	600	30/30	0/30	100
		192	0/30		0

表 1 6

硫化羰对 16.0%水份小麦的发芽的影响

浓 度 %，V/V	% 发 芽 首次计数（4天）	最终计数（10天）
0	85	90
	90	91
	87	87
0.5	93	96
	91	93
1.0	93	93
	89	92
5.0	89	93
	93	93

表 1 7

硫化羰于 2 5 ℃和起始浓度为 48-52 mg L^{-1}条件下，
在 11.7%水份的小麦上的吸收原始数据

投药后时间 (h)	对填充程度的浓度(mg L^{-1})							
	0 %		2 5 %		5 0 %		9 5 %	
加入	45.0	44.9	47.7	47.5	49.2	48.4	52.2	51.5
0.25	44.3	44.2	45.7	45.6	45.9	45.7	46.4	46.0
0.75	44.8	44.8	45.4	45.2	43.6	43.5	44.9	44.8
1.28	44.9	44.8	45.0	45.0	42.0	41.8	43.8	43.5
3.35	44.5	44.5	43.5	43.3	40.7	40.2	40.3	39.8
21.7	44.8	44.9	43.1	43.0	37.0	36.6	30.8	30.6
27.5	44.8	45.0	44.1	44.0	36.8	36.8	29.5	29.3
42.5	44.7	44.0	41.2	41.3	35.4	35.2	24.5	24.5
50.0	44.0	44.0	40.5	40.6	33.6	33.8	22.2	22.0
68.3	43.7	43.7	39.0	39.1	33.1	33.1	17.8	17.7
73.5	43.7	43.0	39.7	39.7	32.5	32.5	16.7	16.6
93.9	43.8	43.9	37.0	37.1	31.1	30.8	13.4	13.3

表 1 8

硫化滕以不同浓度硫化滕在不同暴露时间下，
对米象的混合培养物的毒性

投药后的天数	对暴露（按时间）x 浓度（按 mg L^{-1}）条件下的培养物所羽化的昆虫数			
	6 x 200	6 x 120	24 x 80	24 x 60
7	0	3	0	0
14	3	5	0	0
21	0	2	0	0
28	0	3	0	0
35	2	6	0	0

表 1 8（续）

硫化滕以不同浓度硫化滕在不同暴露时间下，
对米象的混合培养物的毒性

投药后的天数	对暴露（按时间）x 浓度（按 mg L^{-1}）条件下的培养物所羽化的昆虫数			
	48 x 60	48 x 40	48 x 30	对照
7	0	0	0	8
14	0	0	2	93
21	0	0	0	87
28	0	0	0	36
35	0	0	0	36

表18（续）

硫化撒以不同浓度硫化撒在不同暴露时间下，对米象的混合培养物的毒性

投药后的天数	对暴露（按时间）x浓度（按 mg L^{-1}）条件下的培养物所羽化的昆虫数			
	72×40	72×30	72×20	168×30
7	0	0	0	0
14	0	0	3	0
21	0	0	1	0
28	0	0	0	0
35	0	0	3	0

表18（续）

硫化撒以不同浓度硫化撒在不同暴露时间下，对米象的混合培养物的毒性

投药后的天数	对暴露（按时间）x浓度（按 mg L^{-1}）条件下的培养物所羽化的昆虫数		
	168×20	168×10	对照
7	0	1	8
14	0	0	93
21	0	1	87
28	0	36	36
35	0	27	36

表 1 9

以硫化羰对土壤中的线虫的控制

土壤样品	重量（克）	COS的计算浓度 (mg L^{-1})	线虫的死亡%
A1	30	28	42.6
A2	30	280	89.5
A 对照			0
B1	39	28	54.4
B2	38	560	37.8
B3	1000	28	94.0
B 对照			0
C1	40	140	7
C2	40	28	28
C 对照			0

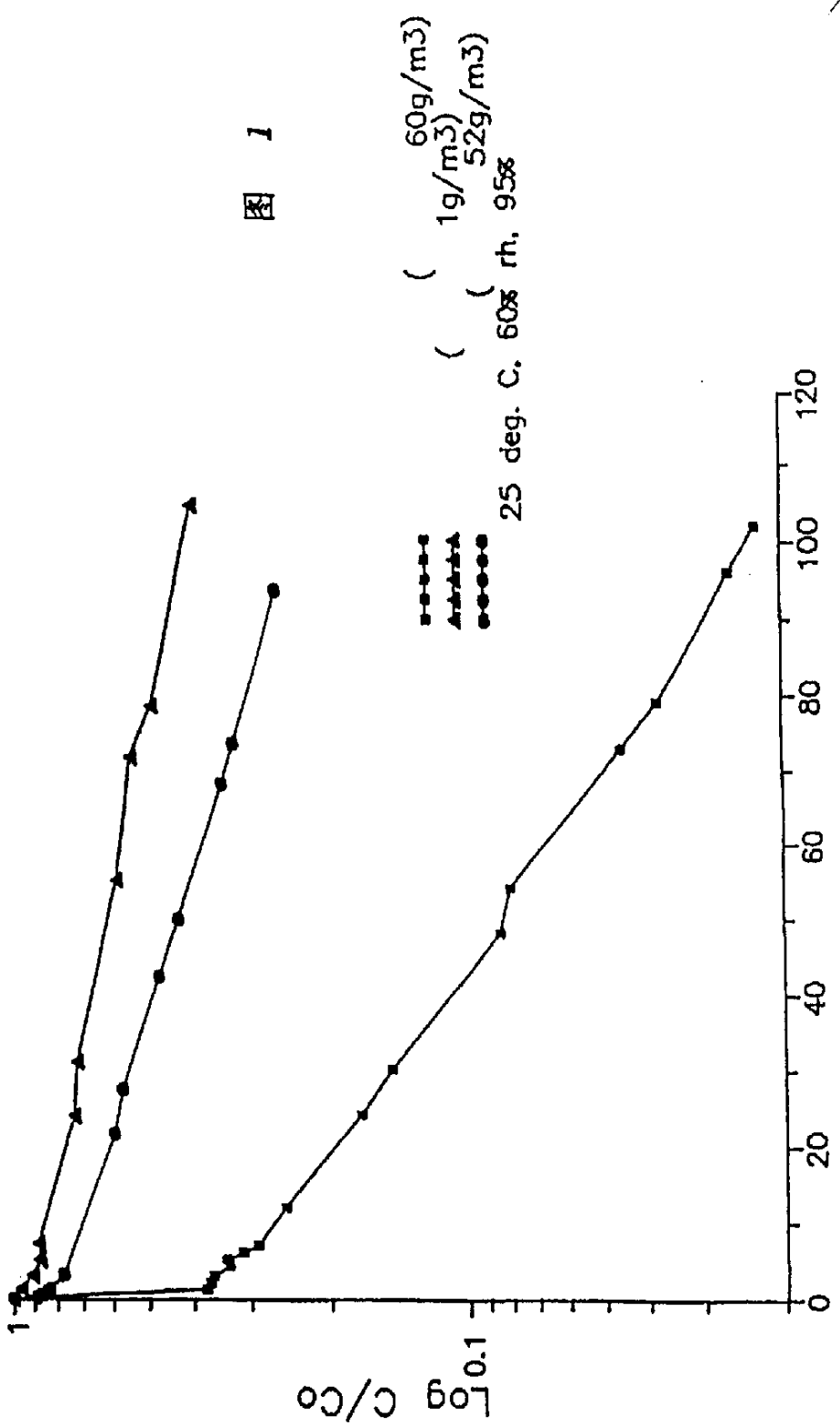
Log C/Co
1
0.1
0
20
40
60
80
100
120
25 deg. C, 60% rh, 95%
(60g/m3)
(1g/m3)
(52g/m3)

图 1