



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102187876 B

(45) 授权公告日 2015.05.27

(21) 申请号 201110072792.X

A01P 7/00(2006.01)

(22) 申请日 2002.03.04

A01P 5/00(2006.01)

(30) 优先权数据

01/03674 2001.03.19 FR

(56) 对比文件

JP 99180807 A5, 1999.07.06, 全文.

US 2917429 A, 1959.12.15, 全文.

(62) 分案原申请数据

02809551.0 2002.03.04

US 3586723 A, 1971.06.22, 全文.

GB 249830 A, 1927.08.16, 全文.

(73) 专利权人 阿肯马法国公司

地址 法国科隆布

审查员 毕雯倩

(72) 发明人 T·奥伯特 J·奥格尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 林森

(51) Int. Cl.

A01N 59/00(2006.01)

A01N 47/08(2006.01)

A01N 41/12(2006.01)

A01N 29/02(2006.01)

A01N 25/18(2006.01)

A01P 3/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

用含硫化合物对土壤或基质进行农药处理

(57) 摘要

本发明涉及用含硫化合物对土壤或基质进行农药处理。为了在所有使用溴甲烷进行农业土壤或基质处理的地方来替代溴甲烷,本发明建议使用至少一种具有通式的硫化合物,其中,R代表烷基或链烯基,n等于0、1或2,x是0-4范围内的数,R代表烷基或链烯基,或者只有当n=x=0时为氢原子或碱金属原子。这些硫化合物(特别是二甲基二硫化物)可根据常规的土壤处理方法(注射、喷洒、滴施、喷淋)来使用,并且对作物无药害。

1. 通过熏蒸对土壤或植物基质的农药处理方法,以得到杀线虫、杀真菌、杀虫和杀细菌效果,其特征在于对所述土壤或植物基质施用硫化合物,所述硫化合物为二甲基二硫醚,其中所述硫化合物以纯的状态或
以水乳剂、微乳剂、在水中的溶液或在有机溶剂中的溶液的形式被施用。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述硫化合物的施用剂量为 150-1000kg/ha。
3. 根据权利要求 1 的方法,其中所述硫化合物没有毒害植物的效果。
4. 根据权利要求 1 的方法,所述方法还与以一种或多种其它的农药物质进行的处理结合,所述其它的农药物质选自
1, 3- 二氯丙烯、
氯化苦、
 $\text{CH}_3\text{-NH-CS}_2^- \text{Na}^+$ 或四硫代碳酸钠的水溶液
和
异硫氰酸甲酯。

用含硫化合物对土壤或基质进行农药处理

[0001] 本申请是申请号为 02809551.0、申请日为 2002 年 3 月 4 日、同题的专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及农业领域,更特别的,它的主题是在农业上所有使用溴甲烷进行土壤或植物基质(堆肥,泥炭,矿棉等)处理的地方来替代溴甲烷,以防治其中的线虫、病原真菌、害虫和细菌。

[0003] 目前,用于精细农业上的土壤或基质的消毒,特别是用于原始农业(aboriculture)、园艺和商品蔬菜种植业的土壤或基质的消毒,主要是用溴甲烷(世界消费量超过 70000 吨)进行的,这种化合物在气态下表现出了良好的杀线虫、杀真菌、杀虫和杀细菌活性。不幸的是,这种化合物导致了臭氧层的破坏,根据蒙特利尔协定(1992),到 2005 年发达国家不再使用该化合物。因此,迫切需要为用户提供一种相同效果并且尽可能对环境安全的替代品。尽管政府组织和私人团体都做出了不断的努力,但现在仍然没有发现本身以相同的成本、相同效果在其所有使用领域能够替代溴甲烷的替代品(cf. USDA Report, Vol. 6, No. 4 and Citrus & Vegetable Magazine, Methyl Bromide Update: Spring 2000)。实际上,目前所提供的主要的替代品是高毒的,因此需要昂贵的并且使用不便(二氯丙烯的例子)的呼吸保护,或者它们的使用是微妙的,因此会得到不定的结果(威百亩和四硫代碳酸盐的例子),或者它们是相当贵的(碘甲烷的例子)。

[0004] 据我们所知,可望作为溴甲烷替代品的仅有的含硫化合物是异硫氰酸甲酯(MITC)、四硫代碳酸盐或 MITC 衍生的化合物如威百亩和棉隆。

[0005] 尽管禁用溴甲烷以来科学团体作了相当的努力,可是虽然有几百种农药可以得到(在农药手册第 10 版,Ed. Clive Tombin 上,有多于 700 种杀线虫剂,杀真菌剂,杀虫剂和杀细菌剂),仍然很少有物质被发现能够在土壤或基质的熏蒸应用方面取代它。对于熏蒸剂需要满足两个基本条件:一方面是在有活性的剂量下它们在处理后对作物不应表现有药害;另一方面,它们应该具有基本和罕见的特性:不会完全吸附到土壤中,并在被处理的粘稠土壤中不会以气体形式迅速扩散,病原菌通常是处在土表下至少 50cm 处;而且为了明显的生产率的理由和限制再侵染,熏蒸剂起作用的处理时间应该尽可能短。

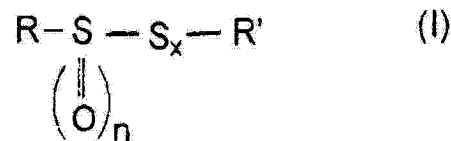
[0006] 在文献中有几条分散的关于某些含硫物质对多种病原微生物有活性的信息:例如,二硫化物能防止线虫幼虫离开胞囊(专利 GB249830),或者能作用于存在储藏粮食中的鞘翅目或鳞翅目害虫(Pestic. Sci. Vol. 55, 1999, P. 200-202);二烯丙基二硫化物对 *S. cepivorum* 的麦角菌硬粒有杀菌作用;从一些葱属植物衍生的二硫化物或三硫化物对 *Meloidogyne incognita* 线虫的杀线虫活性在 Agric. Biol. Chem. 52(9) 1988, P. 2383-2385 的文章中有介绍。硫代亚磺酸酯(Thiosulphinates) ($n = x = 1$) 在以下文献中有介绍:作为杀线虫剂(JP01207204),作为杀真菌剂和抗细菌剂(JP57075906),作为杀线虫剂和抗微生物剂(Agric. Biol. Chem., 1988, 52(9), P. 2383-2385),作为防治储藏粮食的杀虫剂(Pestic. Sci. Vol. 55, 1999, P. 200-202)。由特别含二硫化物和硫代亚磺酸酯的葱属植物的地下产品(ground product)中获得的蒸气的杀虫活性,在专利申请 FR-A-2779615 中已有介绍,建议使用这些地下产品对储藏的粮食进行熏蒸处理。然而,对本领域技术人员来说,

储藏粮食的熏蒸剂也适用于土壤或基质处理,这一点是现有技术,但不明显。事实上,如专利 US5518692 第 3 栏 (8-54 行) 推荐用碘甲烷替代溴甲烷中所解释的,土壤是一个比储藏的粮食更复杂的介质(不均匀的湿度、各种不同直径的颗粒等等),被防治的微生物多得无数,而且随土壤而异。

[0007] 在过去的文献中没有关于这些物质的全面农药活性的信息,也就是说,一种同时的杀线虫,杀真菌和杀细菌活性。二甲基多硫化物(具有多于或等于 3 个硫原子)的杀线虫,杀真菌和杀细菌活性在专利 US2917429 中已有介绍,但没有说明杀虫特性,报告二甲基二硫化物对大量真菌没有活性。

[0008] 现在发现下面通式的硫化物:

[0009]



[0010] 其中,R 代表含有 1-4 个碳原子的烷基或链烯基,n 等于 0、1 或 2,x 是 0-4 范围内的数,R' 代表含有 1-4 个碳原子的烷基或链烯基,或者只有当 n = x = 0 时为氢原子,或碱金属原子,这些化合物在土壤和基质的熏蒸方面有特别的优势,因为它们具备为了实际用于土壤或基质消毒的 3 个基本条件:它们表现有全面的农药特性(杀线虫,杀真菌,杀虫和杀细菌的活性):它们能在被处理的粘稠土壤中迅速扩散,产生杀死存在的病原微生物的足够的气体浓度;在杀死存在的病原微生物的剂量下,式 (I) 化合物对处理后地区的作物没有毒害植物的效果。对于式 (I) 化合物过去从未介绍过这种所设想的应用的的基本特性。

[0011] 作为溴甲烷的替代品,式 (I) 的化合物全都具有更多优势,因为其中一些已在自然界存在,它们来自十字花科植物和葱属植物的自然降解。特别是,包括在通式 (I) 中的硫代亚磺酸酯是当葱属植物种在地上时自然放出的产品,因此它们可在生物农业中使用。此外,只要它们不含产生对同温层臭氧造成破坏的卤代基团的卤原子,通式 (I) 的化合物就不会对臭氧层有危险。

[0012] 作为基团 R 和 R' 的非限制性的例子,可以是所提及的甲基、丙基、烯丙基和丙烯基。在通式 (I) 的化合物中,优选 n = 0 的化合物。更优选的是二硫化物 (n = 0, x = 1) 和更特别优选的是二甲基二硫化物 (DMDS)。

[0013] 通式 (I) 的化合物,取决于化合物 (I) 的性质,可以纯体形式或以不同的形式被使用,它们可以是水乳剂,微乳剂,可以是微胶囊化或用固体支撑的产品,在水中或溶剂中的溶液,或与具有土壤处理活性的产品的混合物。

[0014] 所有这些剂型都可以按照本领域技术人员熟知的方法来制备。例如,水乳剂和微乳剂可通过向通式 (I) 化合物中加入一种或多种表面活性剂而获得,然后向所获得的混合物中加入适量的水以得到稳定的乳液或微乳液。

[0015] 表面活性剂是亲水性,也就是 HLB(“亲水性亲油性比率”)大于或等于 8 的那些表面活性剂,可以是阴离子、阳离子、非离子或两性的,更特别适合于水乳剂或微乳剂的制备。作为阴离子表面活性剂的非限制性的例子如下面所提及:

[0016] - 烷基、芳基或烷基芳基磺酸、pH 为碱性的脂肪酸、磺基琥珀酸或磺基琥珀酸的烷基、二烷基、烷基芳基或聚氧乙烯烷基芳基酯的碱金属或碱土金属、铵或三乙醇胺盐,

[0017] - 硫酸、磷酸、磷酸或磺基乙酸的酯与饱和或不饱和脂肪醇的碱金属或碱土金属盐以及它们的烷氧基化衍生物，

[0018] - 烷基芳基硫酸、烷基芳基磷酸或烷基芳基 # 磺基乙酸的碱金属或

[0019] 碱土金属盐和它们的烷氧基化的衍生物。

[0020] 可使用的阳离子表面活性剂是，例如季烷基铵、铈或 pH 值为酸性的脂肪胺族的表面活性剂，和它们的烷氧基化的衍生物。

[0021] 作为非离子表面活性剂的非限制性的例子可以是所述的乙氧基化的烷基酚、乙氧基化的醇、乙氧基化的脂肪酸、甘油的脂肪酯或糖的脂肪衍生物。

[0022] 可使用的两性表面活性剂是，例如甜菜碱或氨基乙磺酸。

[0023] 制备水乳剂和微乳剂的优选表面活性剂是以烷基苯磺酸酯和烷氧基化的烷基酚为基础的。

[0024] 可以用来溶解本发明通式 (I) 化合物的有机溶剂是烃、醇、醚、酮、酯、卤化溶剂、矿物油、自然油及其衍生物，和非质子极性溶剂，如二甲基甲酰胺、二甲亚砜或 N- 甲基吡咯烷酮。可生物降解的溶剂，更具体的油菜籽油的甲酯是特别适合的。

[0025] 特别适合与本发明通式 (I) 化合物混合的具有农药活性的产品是纯的产品，例如 1,3- 二氯丙烯或氯化苦 ($\text{Cl}_3\text{C}-\text{NO}_2$)，它们本身就用作熏蒸剂，产品如威百亩 ($\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CS}_2 \text{Na}^+$) 或四硫代碳酸钠 (Na_2CS_4) 的水溶液，也被用作熏蒸剂，或其它任何的对通式 (I) 化合物具有补充或协同活性的产品，如 MITC (CH_3-NCS) 或棉隆 (MITC 衍生的化合物)。

[0026] 通式 (I) 化合物和含有它们的组合物可根据任一常规的将农药施用到土壤中去的方法使用，例如，用犁刀将产品混入到深处、喷洒到土壤表面、用常规灌溉系统滴施或“洒水车”的形式进行喷淋。将产品施到土壤中和随意的撒布（如在混入土壤中的情况下使用旋转铲）后，土壤的表面可被随意的封闭，通过光泽辊盖住表面，或使用塑料薄膜。

[0027] 为了得到想要的效果，化合物 (I) 的剂量通常为 150-1000kg/ha，这将取决于化合物 (I) 的性质，土壤侵染程度、害虫和病原微生物的种类、作物和土壤类型以及施用方法。在这些剂量下，可以观察到想要得到的杀线虫、杀真菌、杀虫和杀细菌效果并未见药害。

[0028] 将通式 (I) 化合物的处理与一种或多种其它的农药物质的处理（同时或别的方式）结合使用不会超出本发明的范围。

[0029] 下面的实施例阐述了本发明，但没有限制它。

[0030] 实施例 1 (配方)

[0031] 实施例 1a : 具有能够在乳液制备后将产品均匀施用的足够稳定性的水乳液，可通过混合以下成分得到：

[0032] -692g 二甲基二硫化物，38.5g Toximul D, 38.5g Toximul H (由 Stepan 公司销售的两种表面活性剂，基于烷基苯磺酸酯和烷氧基化烷基酚的醇溶液)，和 9230g 水：配方 A。

[0033] -1800g 二甲基二硫化物，169g Toximul DH68, 40g Toximul DM83 (由 Stepan 公司销售的两种表面活性剂，基于烷基苯磺酸酯)，和 8000g 水：配方 B。

[0034] -1600g 二甲基二硫化物，320g Toximul DH68, 80g Toximul DM83 (由 Stepan 公司销售的两种表面活性剂，基于烷基苯磺酸酯)，和 8000g 水：配方 C。

[0035] 实施例 1b : 水 - 二甲基二硫化物微乳剂可以如下制备：将 4400g 水加到 4400g 二甲基二硫化物，960g Toximul DH68 和 240g Toximul DM83 (由 Stepan 公司销售的两种表面

活性剂,基于烷基苯磺酸酯)的混合物中;配方D。

[0036] 实施例 1c:二甲基二硫化物在油菜籽油甲酯中的溶液,油菜籽油甲酯是一种可生物降解的溶剂,它可提高被施用制剂的闪点,从而改进施用者的安全性,该溶液可通过溶解 3000g 二甲基二硫化物在 7000g 油菜籽油甲酯中来制备:配方E。

[0037] 实施例 2(药害)

[0038] 实施例 2a:

[0039] 在幼黄瓜(9cm,2叶,ARIS 杂种)和幼西红柿(13cm,3叶,JUMBO 杂种)上,没有看到按照对土壤病原微生物的有效剂量,在配方A中的二甲基二硫化物(DMDS)的药害:

[0040] 对这两种作物,在20株植物上完成4次处理:

[0041] -空白对照

[0042] -360kg/haDMDS

[0043] -540kg/haDMDS

[0044] -720kg/haDMDS

[0045] 处理后5天,将幼苗移栽到直径20cm,高35cm的盆中。

[0046] 移栽后15和41天,观察每棵植物的叶数和存活情况:

[0047] 表1:每株植物的平均叶数

[0048]

处理	西红柿		黄瓜	
	15天后	41天后	15天后	41天后
空白对照	5.5	9.7	5.4	9.8
DMDS: 360 kg/ha	5.3	9.6	5.3	9.8
DMDS: 540 kg/ha	5.3	9.4	5.7	9.7
DMDS: 720 kg/ha	5.7	9.8	5.7	9.9

[0049] 表1的结果表明,在空白对照和DMDS处理植物之间没有明显差异,与处理浓度无关,没有可见的药害症状。

[0050] 实施例 2b:在室外,在温室,施用 150kg/ha DMDS 的莴苣上没有药害。

[0051] 1. 材料和方法

[0052] 莴苣品系:Sprintia

[0053] 处理:用喷射喷雾器施用在配方A中的DMDS,并用旋转铲混入5cm深。

[0054] 然后,用黑色的聚乙烯膜覆盖土壤。

[0055] 种植:处理后 7 天,每公顷种植 160000 植株。

[0056] 收获:种植后两个月另 20 天。

[0057] 2. 结果

[0058] 在田间,种植后 1 和 2 个月肉眼观察未见药害。在收获时,测量用 DMDS 处理的莴苣的平均重量,发现等于 505g,未处理的对照为 490g. 所以,可以得出结论,用 DMDS 处理对莴苣没有药害。

[0059] 实施例 3(扩散进入土壤)

[0060] 通过用来自 Garonne 乡村的 3.3 升土(sandy-muddy 土,含 1.6%有机质)(这是 33cm)充填 3.3 升,40cm 高的密闭热气室来研究 DMDS 的扩散速度;以两种剂量:300 和 800kg/ha 将 DMDS 放在土表,即考虑扩散到 30cm,100 和 266.6g/m³土。然后用气相色谱测量,按时间(小时)的作用,在室的顶上空间(点 A),通过在室边装配密封膜的 3 个开口,在土表下 11cm 处(点 B),22cm(点 C)处和 33cm(点 D)处测量气态的 DMDS 浓度(g/m³);得到 4 个测量点随时间的浓度变化,在 800kg/ha 的剂量下,列于表 2。

[0061] 表 2:DMDS 浓度(g/m³)-在 800kg/ha 剂量下

[0062]

时间(小时)	A (0cm)	B (-11cm)	C (-22cm)	D (-33cm)
0	0	0	0	0
1	144.9	76.6	3	0
3	152.7	73.9	5.1	0.3
5	96.3	63.8	48.4	21.5
5.5	123.7	91.4	58.3	29.4
24	32.7	30.2	40.1	34.4
96	11.8	11.5	12.9	14.6

[0063] 表 2 表明在整个粘稠土柱中 DMDS 的浓度是均匀的。

[0064] 按时间 T 测量的产品 CT 的浓度 C 是另一组基本数据,它表明在不同的测量点可能存在的病原微生物所遭受的 DMDS 累积剂量。表 3 列出了两种试验浓度得到的 CT 值 gh/m³。

[0065] 表 3

[0066]

剂量	A (0cm)	B (-11cm)	C (-22cm)	D (-33cm)
300kg/ha	3187	2737	2753	2210
800kg/ha	4145	3327	3276	2809

[0067] 所测量的 CT 值是针对 300kg/ha 剂量为 2500gh/m³,对于 800kg/ha 剂量为 3000gh/m³。

[0068] 实施例 4

[0069] DMDS 的杀真菌效果可通过对四种常见的病原微生物来证明,上述微生物主要危害商品菜园作物,在 1999 年 6 月 CTIFL(Centre technique interprofessionnel des fruits et légumes)综述上发表的文章“Désinfecter les sols autrement”[不同的灭菌土壤]中有描述。这四种微生物如下所述:

[0070] →恶疫霉(Phytophthora cactorum)是一种非常出名的疫霉科的代表,多主寄生,主要危害番茄、甜椒和草莓作物,这三种作物占了世界范围溴甲烷消耗的大部分。恶疫霉特

别主要的侵染是草莓和果树。

[0071] →立枯丝核菌 (*Rhizoctonia solani*):丝核菌属中非常重要的一组多寄主病原菌,危害包括甜椒和莴苣的许多商品菜园作物。

[0072] →核盘菌 (*Sclerotinia sclerotiorum*):多寄主真菌,主要侵染甜瓜。

[0073] →齐整小核菌 (*Sclerotium rolfsii*):也是多寄主真菌,例如在甜瓜和小胡瓜作物上被发现。

[0074] 这四种真菌利用下面的形态进行研究:

[0075] - 核盘菌:菌核

[0076] - 齐整小核菌:菌核

[0077] - 立枯丝核菌:被侵染的大麦粒(菌丝体和菌核)

[0078] - 恶疫霉:被侵染的谷粒(菌丝体、孢子囊和卵孢子)

[0079] 真菌的准备(气体处理前 24 小时)

[0080] 1. 核盘菌和齐整小核菌的菌核的准备:真菌在麦芽汁琼脂培养基上培养直到获得菌核。用无菌的方法收集菌核,干储在空培养皿中直到使用。用于实验的菌核要超过 3 个月的时间使其完全休眠。

[0081] 2. 恶疫霉和立枯丝核菌的准备:

[0082] 用来繁殖这两种真菌的谷子和大麦用超纯水润湿 24 小时。然后谷粒略微弄干装入烧瓶进行高压灭菌(110°C 下 3 次高压灭菌 20 分钟,24 小时间隔 3 次)。真菌培养物的部分组织移入烧瓶中,然后在 22°C ± 2°C(白光 18 小时)的条件下培养直到获得均匀的菌落。然后从烧瓶中以无菌的方法取出谷粒,在安全柜中无菌流动干燥,然后以干的状态储藏直到使用。

[0083] 气体处理和解吸条件

[0084] 所有的这批要处理的真菌在实验温度(20°C)下放置数小时。在每个实验中对 35-300 单位的真菌或“繁殖体”(谷粒或菌核)进行气体处理。

[0085] 每个熏蒸室包含一种或多种真菌,对应一个气体密闭的玻璃圆底烧瓶,熏蒸室的容积为 11 升。每个圆底烧瓶配有分支接口,一个在底部用来注入液体 DMDS,一个在顶部用注射器来收集空气样品。

[0086] 在注入气体前,用真空泵在圆底烧瓶内创建一个部分真空(-500mbar)。这样就使得,一方面,避免了圆底烧瓶内由 DMDS 膨胀引起的过压现象,另一方面提高了注入后几秒内空气-气体混合物的良好的均一性。DMDS(重量精确到 mg)以液体形式用注射器由底部分支接口注入,也就是说在位于圆底烧瓶的半高处用来维持这些真菌的支持物的下面。将产品注入后,圆底烧瓶内的压力恢复到大气压。磁力搅拌器在整个处理过程中持续运转以得到完全均匀的空气-气体混合物。

[0087] 在气体处理的最后,打开圆底烧瓶的盖子。这个操作后一分钟,取出这批经过气体处理的真菌在敞开的空气中放置 15 分钟用来解吸 DMDS。然后它们转移到培养皿中,后者保持敞开 5 分钟使气体完全的解吸附。

[0088] 气体浓度的测量方法

[0089] 气体与熏蒸室内的空气均匀化后用 FI D 检测器通过 GC 法测量熏蒸室内的 DMDS 平均浓度(C 用 g/m³表示),考虑到暴露的持续时间(T 用小时表示),计算产品的 CT(g·h/

m³),它在熏蒸领域中被认为是一个关键的参数,因为对于特定的病原物来说气体的功效只是有效的,如果后者暴露在某一平均浓度 C 某一持续暴露时间 T 下,也就是说产品 CT 的某一个值,该值(或剂量)可以不同的方式获得:低的浓度和长的持续暴露时间或者相反。

[0090] 阅读结果的条件

[0091] 谷粒:气体处理后,将谷粒以每皿5-10个的量接种到90mm培养皿中的选择性培养基上(丝核菌:麦芽汁琼脂培养基;疫霉菌:麦芽汁琼脂培养基+匹马菌素、氨苄青霉素、利福平、苯来特)。

[0092] 菌核:气体处理后,菌核用次氯酸钠消毒液(1% NaOCl)进行表面消毒,无菌水漂洗两次,然后以每皿一个的量接种到麦芽汁琼脂氯霉素培养基上(200ppm)。

[0093] 结果的表述

[0094] 每天记录产生菌落(有生活力的繁殖体)的繁殖体的数目直到没有变化,至多在气体处理后的19天内。

[0095] 结果可以这样表示:

[0096] →存活率(V),也就是产生菌落的有活力繁殖体的百分率

[0097] →与对照相比的存活减少率(Rv),也就是:

[0098]

$$R_v = \frac{V_{\text{对照}} - V}{V_{\text{对照}}} \times 100$$

[0099] →活力分数(Nm):对于每一个产生菌落的繁殖体来说,分数(N)是用来描述繁殖体生长多快的属性;该分数等于观察总天数(最多19天)与在培养皿中定殖和菌落生长的天数的差,该分数越高,菌落出现与在培养皿中定殖的时间越短。对于每一个实验,最后计算出该属性分数的平均值(Nm)。

[0100] →与对照相比的活力减少分数(RNm),也就是:

[0101]

$$R_{Nm} = 100 - \frac{Nm}{Nm_{\text{对照}}} \times 100$$

[0102] 结果

[0103] 1. DMDS对恶疫霉的生物功效

[0104] 结果集中清楚的显示在表4中,在大于约2500g·h/m³的CT剂量下,杀真菌功效随着CT剂量有规律的增强:存活率减少和活力分数减少。在约3500g·h/m³下获得完全的功效(0%的存活率)。

[0105] 表4:所有的对恶疫霉用存活率和活力表述的读数的总结(X=谷粒的数目)

[0106]

X	C	T	CT	存活率		活力	
				V	RV	Nm (超过 12天)	RNm
60	17.46	24	419	91.7	6.8	7.7	15.5
60	26.04	24	625	100	-1.7	8.05	11.9
60	29.29	24	703	100	-1.7	8.3	9.1
60	37.79	24	907	100	-1.7	7.2	21.2
60	15.91	66	1 050	95	5.0	5.5	43.1
90	21.24	66	1 402	97.8	2.2	6.6	32.2
60	30.96	48	1 450	95	3.4	5.4	40.7
90	28.77	66	1 899	97.8	2.2	5.6	42.6
90	30.02	66	1 981	97.8	2.2	5.3	45.7
60	51.25	48	2 460	43.3	55.9	1.7	81.2
300	37.44	66	2 471	nm	nm	nm	nm
90	42.98	66	2 837	16.7	83.3	0.6	93.6
300	45.06	66	2 974	nm	nm	nm	nm
90	48.02	66	3 169	1.1	98.9	0.05	99.5
300	52.53	66	3 467	0	100	0	100

[0107] nm = 没有测定

[0108] 2. DMDS 对立枯丝核菌的生物功效

[0109] 结果集中清楚的显示在表 5 中,在大于约 2000g · h/m³的 CT 剂量下,杀真菌功效随着 CT 剂量有规律的增强:存活率减少和活力分数减少。在约 3500g · h/m³下获得完全的功效(0%的存活率)。

[0110] 表 5:所有的对立枯丝核菌用存活率和活力表述的读数的总结(X = 谷粒的数目)

[0111]

X	C	T	CT	存活率		活力	
				V	RV	Nm (超过 11天)	RNm
60	17.46	24	419	100	0	9.0	0
60	26.04	24	625	100	0	8.7	3.1
70	29.29	24	703	100	0	8.3	7.3
70	37.79	24	907	100	0	7.1	21.6
65	15.91	66	1 050	89.2	10.8	7.0	22.2
65	21.24	66	1 402	96.9	3.1	7.6	15.0
65	30.96	48	1 450	98.5	1.5	4.4	51.3
70	28.77	66	1 899	84.3	15.7	6.0	33.2
75	30.02	66	1 981	94.7	5.3	7.4	17.2
73	51.25	48	2 460	11.0	89.0	0.3	96.2
286	37.44	66	2 471	24.1	75.9	0.6	92.0
90	42.98	66	2 837	2.2	97.8	0.1	98.4
286	45.06	66	2 974	9.4	90.6	0.1	98.4
80	48.02	66	3 169	1.2	98.8	0.05	99.3
290	52.53	66	3 467	0	100	0	100

[0112] 3. DMDS 对核盘菌的生物功效

[0113] 结果集中清楚的显示在表 6 中,在大于约 1000g · h/m³的 CT 剂量下,杀真菌功效

随着 CT 剂量有规律的增强:存活率减少和减少活力分数。在约 $3500\text{g} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 下获得完全的功效 (0% 的存活率), 我们认为 CT3467 点是一个反常的点。

[0114] 表 6: 所有的用存活率和活力对核盘菌表述的小结 (X = 谷粒的数目)

[0115]

X	C	T	CT	存活率		活力	
				V	RV	N _{hm} (超过 19 天)	RN _{hm}
39	17.46	24	419	89.7	-3.0	13.3	-3.6
41	26.04	24	625	87.8	-0.8	12.8	0.1
41	29.29	24	703	85.4	2.0	12.6	2.2
38	37.79	24	907	81.6	6.3	12.0	6.6
67	15.91	66	1 050	41.8	56.1	5.1	63.6
62	21.24	66	1 402	46.8	50.9	1.3	90.6
47	30.96	48	1 450	29.8	65.8	1.0	92.1
64	28.77	66	1 899	29.6	68.9	3.6	74.8
54	30.02	66	1 981	20.3	78.7	2.7	81.2
41	51.25	48	2 460	14.6	83.2	0.7	94.9
170	37.44	66	2 471	32.9	67.1	4.6	70.5
64	42.98	66	2 837	14.1	85.2	1.8	87.5
170	45.06	66	2 974	11.2	88.8	1.6	89.9
64	48.02	66	3 169	0	100	0	100
170	52.53	66	3 467	32.3	67.7	3.3	79.0

[0116] 4. DMDS 对齐整小核菌的生物功效

[0117] 获得的结果集中在下面的表 7 中。对于这种真菌, 一段时间后接种体的质量略微退化。不过, 存活率和活力分数大大受到 $900\text{--}1000\text{g} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 的 CT 值的影响, 在 $2000\text{--}2500\text{g} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 下可获得完全的功效。

[0118] 表 7: 所有的对齐整小核菌用存活率和活力表述的读数的总结 (X = 谷粒的数目)

[0119]

X	C	T	CT	存活率		活力	
				V	RV	Nm (超过 19天)	RNm
44	17.46	24	419	59.1	33.7	5.1	40.9
41	26.04	24	625	53.7	39.8	4.8	44.3
37	29.29	24	703	51.4	42.4	4.4	48.7
37	37.79	24	907	16.2	81.8	1.4	84.2
58	15.91	66	1 050	27.6	68.0	2.1	71.1
60	21.24	66	1 402	18.3	78.7	1.3	81.8
40	30.96	48	1 450	15.0	83.2	0.7	91.8
65	28.77	66	1 899	3.1	96.4	0.2	96.8
70	30.02	66	1 981	4.3	95.0	0.3	95.1
40	51.25	48	2 460	10.0	88.8	0.4	94.7
170	37.44	66	2 471	0	100	0	100
90	42.98	66	2 837	0	100	0	100
170	45.06	66	2 974	0	100	0	100
80	48.02	66	3 169	0	100	0	100
170	52.53	66	3 467	0	100	0	100

[0120] 总之,对于所研究的四种真菌,DMDS在 $2000-2500\text{g}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 的CT剂量下使得这些真菌的种群显著减少,或者对于核盘菌和齐整小核菌在约 $1000\text{g}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 下就能达到上述效果,并且在 $3000-3500\text{g}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 的CT剂量下达到完全死亡率,或者甚至在 $2000-2500\text{g}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 下对齐整小核菌就能达到完全的死亡率。

[0121] 实施例5(杀线虫特性)

[0122] 二甲基二硫化物(DMDS)、二丙基二硫化物(DPDS)和二烯丙硫代亚磺酸酯(蒜素),这三种主要的葱属植物降解产物的杀线虫效果通过花生根结线虫(*Meloidogyne arenaria*)幼虫的体外实验来证明,该线虫是一种根结线虫,非常有害,极度杂食,世界分布最广,危害大多数蔬菜作物,特别是那些消耗溴甲烷最多的番茄和草莓作物。

[0123] 材料和方法

[0124] 二龄幼虫(自由侵染期)浸在测试溶液中24小时,然后计算瘫痪的幼虫的数目,将它们转移到纯水中24小时。在过去的48小时末,再次计算瘫痪的幼虫,下一天计算真正死亡的幼虫。

[0125] 在番茄植株上饲养线虫。用下列水溶液进行实验,0.0001%、0.1%、1%和5%质量的DMDS,1%、5%和10%质量的DPDS,0.0003%、0.0015%和0.003%质量的蒜素,用纯水作对照,重复五次。通过计算暴露在该产品中5-20天后的卵孵化的数量,根据相同的模式评价其杀卵活性。

[0126] 结果

[0127] DMDS在少于1%的浓度下只有非常微弱的线虫镇静(nematostatic)活性,没有杀线虫活性。

[0128] 表8和9中有清楚的显示,在高于或等于1%的浓度下,DMDS和DPDS表现出了高的线虫镇静和杀线虫活性。DPDS在高于或等于1%的浓度下达到了完全的功效(100%的死亡率)。

[0129] 如表10中所示,蒜素在非常低的浓度下也表现出了高的线虫镇静和杀线虫活性。

然而在该例中没有达到完全功效(100%的死亡率)。

[0130] 表 8:二甲基二硫化物(DMDS)对幼虫的功效

[0131]

物质浓度 (%)	24h 后的不活动率 (%)	48h 后的不活动率 (%)	72h 后的死亡率 (%)
0(对照)	8	6	9
1	72	84	80
5	97	98	98

[0132] 表 9:二丙基二硫化物(DPDS)对幼虫的功效

[0133]

物质浓度 (%)	24h 后的不活动率 (%)	48h 后的不活动率 (%)	72h 后的死亡率 (%)
0(对照)	8	7	9
1	89	100	100
5	93	100	100
10	95	100	100

[0134] 表 10:蒜素对幼虫的功效

[0135]

物质浓度 (%)	24h 后的不活动率 (%)	48h 后的不活动率 (%)	72h 后的死亡率 (%)
0(对照)	2	10	8
0.0003	7	49	12
0.0015	19	85	45
0.003	49	65	63

[0136] 从表 11 和 12 中明显的看出, DMDS 和 DPDS 也表现出了非常高的杀卵活性。在两个例子中, 在观察的最后一天看到了孵化数量约 97% 的减少量。

[0137] 表 11:DMDS 对线虫卵的功效

[0138]

物质浓度 (%)	孵化数量(累积)			
	D5	D10	D13	D17
0(对照)	141	179	184	184
1	7	7	7	7
5	2	2	5	5
10	0	2	5	5

[0139] 表 12:DPDS 对线虫卵的功效

[0140]

物质浓度 (%)	孵化数量(累积)				
	D5	D8	D12	D15	D19
(0) 对照	550	810	990	1 030	0 030
1	117	183	200	200	200
5	67	67	67	67	67
10	33	33	33	33	33

[0141] 实施例 6(杀虫特性)

[0142] 二甲基二硫化物 (DMDS)、二丙基二硫化物 (DPDS) 和二烯丙硫代亚磺酸酯 (蒜素, Allicin) 的杀虫活性通过土壤害虫白蚁的活体外试验得到证明。

[0143] 材料与方方法

[0144] 从被一个群落占据的地下土中搜集被白蚁侵害的死树。以此死树作为繁殖介质。在 25°C, 白天 / 黑夜 12:12 轮换条件下繁殖。

[0145] 以 28 个工人 2 个士兵的量转移害虫。

[0146] 试验在 3L 体积, 内有害虫的密封、关闭的玻璃罐中进行。在微吸量管的帮助下, 通过 2mm 的孔引入试验产品, 并放在罐中心的滤纸上, 产品通过毛细作用和迅速蒸发移动。尽可能快地密封小孔。罐在同样繁殖条件下在孵化器中放置 24 小时。

[0147] 到 24 小时, 在空气中暴露顷刻后, 作第一次计算, 然后再将害虫在繁殖条件下放置 24 小时。在 48 小时后计算死亡率。为了计算熏蒸 24 小时的 LC50, 这是最后的计数, 第一次仅表示处理后的变化。实际上, 许多熏蒸剂有一种“击倒”作用, 它能使害虫死亡, 但在恢复后, 第二天复活。每个试验用 30-50 只害虫进行, 并有未处理的对照。用接近 LC 50 的剂量进行几次重复。

[0148] 表 13:结果 (Probits 方法)

[0149]

	DMDS	DADS	Allicin
LC50 $\text{ing} \times 24\text{h}/\text{m}^3$	0.095	0.011	0.010

[0150] 结论:

[0151] 如表 13 所示, 3 个产品对所用的土壤中的害虫显示非常好的杀虫活性。DADS 的杀虫活性与 Allicin 接近, 高于 DMDS, DMDS 本身与溴甲烷相当 ($0.1\text{gx}24\text{h}/\text{m}^3$)。

[0152] 实施例 7 (对微生物的作用)

[0153] 按照以下标准方法评价了 DMDS 对土壤微生物的作用, 配方 A 的用量 150kg/ha :

[0154] - “为了评价农药对土壤微生物群落副作用的推荐试验”, 技术报告, 农业研究委员会杂草研究组, 1980 (59)。

[0155] - “OECD 化学品试验指南 - 土壤微生物 : 碳矿化试验”, 文件草稿, 1996. 6.

[0156] 通过这些微生物耗氧量的减少, 测定了 DMDS 对土壤微生物的作用, 在处理 14, 28, 42, 57 天, 以每 kg 干土, 每小时 mg O₂ 表示 (表 14)。

[0157] 表 14

[0158]

	0 天	14 天	28 天	42 天	57 天
未处理对照	11.23	10.18	7.87	9.12	7.30
DMDS 150kg/ha	9.70	8.74	6.62	8.93	4.90

[0159] 表 14 表明, 由于微生物的群落减少, 它们的耗氧量明显减少。