[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
A01N 43/78
//(A01N43/78,37:00)

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94194260.0

[45]授权公告日 2002 年 1 月 16 日

[11]授权公告号 CN 1077769C

[22]申请日 1994.8.26 [24]颁证日 2002.1.16
[21]申请号 94194260.0
[30]优先权
[32]1993.9.24 [33]US [31]08/125,849
[86]国际申请 PCT/US94/09465 1994.8.26
[87]国际公布 WO95/08267 英 1995.3.30
[85]进入国家阶段日期 1996.5.23
[73]专利权人 巴科曼实验室国际公司
地址 美国田纳西
[72]发明人 戴维·奥庞 C·乔治·霍利斯
审查员 赵 霞

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所
代理人 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 29 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含 2-(氰硫基甲基硫基)苯并噻唑和有机酸的协同抗微生物组合物

[57]摘要

本发明公开了包含 2-(氰硫基甲基硫基)苯并噻唑和至少一种 有机酸或其盐的组合物,与各单独的组分相比,它在控制材料或介 质中或上的微生物生长上有协同作用。还公开了应用本发明组合物 控制微生物生长和防止微生物造成的败坏的方法。

ISSN1008-4274

01.07.13

权 利 要 求 书

1、一种组合物，其包含(a)2-(氰硫基甲基硫基)苯并噻唑和(b)至少一种有机酸或其盐，该有机酸选自芳族有机酸、环状有机酸、脂族有机酸和其盐；其中所述的组分(a)和(b)以控制至少一种微生物生长的协同有效量存在，其中(a)和(b)的重量比为 1:99-99:1。

2、权利要求 1 的组合物，其中所述的有机酸或其盐选自苯甲酸、苯甲酸钠、对羟基苯甲酸、2 一羟基苯甲酸钠、脱氢乙酸、脱氢乙酸钠、辛酸、壬酸、甲酸、山梨酸、山梨酸钾、乙酸、草酸、乙醇酸、柠檬酸、葡糖酸、苹果酸、丙酸、丙酸钠、月桂酸、十一碳烯酸和十一碳烯酸钠。

3、权利要求 1 的组合物，其中(a)与(b)的重量比为约 1：30 至 30：1。

4、权利要求 3 的组合物，其中(a)与(b)的重量比为 1：5 至 5：1。

5、权利要求 1 的组合物，其中所述的微生物是细菌或真菌。

6、权利要求 2 的组合物，其中所述的细菌或真菌是绿色木霉菌或铜绿假单胞菌。

7、一种控制至少一种微生物在易受微生物侵柒的材料或介质中或上生长的方法，包含向材料或介质中加入权利要求 1-6 的组合物。

8、权利要求 7 的方法，其中微生物是细菌或真菌。

9、权利要求 8 的方法，其中所述的细菌或真菌是绿色木霉菌或铜绿假单胞菌。

10、权利要求 7 的方法，其中所述的材料或介质是木浆、木

片、木材、原木、油漆、皮革、粘合剂、涂料、动物皮毛、鞣液、造纸厂浆液、金属加工液、淀粉、石化产品、丙烯酸胶乳漆乳液、医药制剂、冷却塔水、化妆和卫生用制剂、纺织品、地质钻探润滑剂或农用化学组合物。

11、权利要求 7 的方法，其中材料或介质为固体、分散液、乳液或溶液形式。

12、权利要求 7-11 之一的方法，其中所述组分(a)和(b)可以分别加到材料或介质中。

13、一种防止材料或介质被细菌和/或真菌败坏的方法，包含向材料或介质中加入权利要求 1-6 的组合物。

14、权利要求 13 的方法，其中所述的材料是种子或作物。

15、权利要求 13 的方法，其中所述真菌和/或细菌是绿色木霉菌或铜绿假单胞菌。

说 明 书

含2－(氰硫基甲基硫基)苯并噻唑和有机酸的协同抗微生物组合物

本发明涉及某些用于控制一种或多种微生物生长和用于防止各种产品、材料或介质，特别是工业产品、材料或介质被细菌和真菌腐坏的组合物和方法。这些材料或介质包括木浆，木片，原木，粘合剂，涂料，动物皮毛，造纸厂浆液，医药制剂，化妆和卫生制剂，地质钻探润滑剂，农用化学组合物，涂料，皮革，木材，金属加工液，冷却塔水，鞣液，淀粉，石化产品，蛋白质物质，丙烯酸胶乳涂料乳液和纺织品。本发明的新方法和混合物显示出意外的抗微生物包括细菌和真菌的协同活性。具体地说，本发明涉及包含2-(氰硫基甲基硫基)苯并噻唑[2－(thiocyanomethylthio)benzothiazole]和至少一种有机酸或其盐的组合物的应用。

许多上面涉及到的产品、材料或介质，当潮湿或在水中进行处理时，除非采用步骤抑制细胞和/或真菌的败坏或降解，否则易于受到这些影响。

为控制微生物造成的败坏或降解，采用了各种工业杀微生物剂。本行业工作者一直在寻求具有较低毒性且又能在正常使用水平下显示长期的杀生物效果的杀生物剂。

有机酸可以单独用来防治微生物，但它们大多数对细菌和真菌的效力低，除非使用极高浓度。2－(氰硫基甲基硫基)苯并噻唑

(TCMTB)也可以单独以低浓度用作杀生物剂。

本发明的目的是提供一种能够长时期控制至少一种微生物特别是真菌和细菌生长的杀微生物组合物。另一个目的是提供一种能经济利用的这种组合物。控制至少一种微生物生长的方法也是本发明的目的。

本发明提供包含2-(氰硫基甲基硫基)苯并噻唑和至少一种有机酸或其盐的组合物，其中组分是以对控制至少一种微生物生长有协同作用的组合量配制。

本发明还提供一种控制至少一种微生物在易受微生物侵染的材料或介质之中或之上生长的方法，该方法包含向材料或介质加入对控制微生物生长协同有效量的本发明组合物。协同有效量随要处理的材料或介质而变化，且对于特定的应用而言，可以由本领域熟练技术人员用常规确定。

本发明还具体体现分别添加2-(氰硫基甲基硫基)苯并噻唑和至少一种有机酸或其盐于上述产品、材料或介质。根据这些实施方案，将组分各自加入该体系，这样在使用时该体系中的2-(氰硫基甲基硫基)苯并噻唑和至少一种有机酸或其盐的的最终量是对控制至少一种微生物的生长有协同作用的量。

本发明的组合物也用于易受微生物侵染的各种类型的工业介质或材料的防腐。这些介质或材料包括但不限于染料、浆料、原木、皮革、织物、纸浆、木片、鞣液、造纸浆液、聚合物乳液、油漆、金属加工液、地质钻探润滑剂、冷却水系统、医药制剂、化妆和卫生制剂。

组合物也可以用于保护种子或作物抗微生物败坏目的的农用化

学制剂。

本发明的其它目的和优点将在某种程度上在下文的描述中体现，且在某种程度由于下文的描述而显而易见，或可以从本发明的实施而获知。本发明的目的和优点可以通过权利要求书中具体指出的成分和组合物而认识和获得。

可以理解，前述一般性描述和下文的一般性描述只是例举和说明，而非将本发明限制为如所要求的。

当两种化学杀微生物剂组合成一个产品或分别加入，可能是如下三个结果:

1)所得的产品会产生加合(中性)作用。

2)产品中的产物会产生拮抗作用，或

3)产品中的化合物会产生协同作用。

加合作用没有超越各单独组分的经济优点。拮抗作用会产生不利影响。只有协同作用，它不象加合或拮抗作用，会产生积极影响，因此具有经济优点。

含2-(氰硫基甲基硫基)苯并噻唑和至少一种有机酸或其盐的杀微生物组合物，与各单独的组分相比，表明出意外的协同效果。因而，这些组合物取得在低浓度下对种类繁多的微生物的优良（即大于加合作用）的杀微生物活性。微生物的实例包括真菌和细菌如绿色木霉菌(Trichoderma viride)和铜绿假单胞菌(Pseudomonas aeruginosa)。优选地，本发明组合物具有低的毒性。

2-(氰硫基甲基硫基)苯并噻唑(TCMTB)的制备描述于美国专利US 3,520,976中。 TCMTB是可以商购的且也容易从可商购的原料合成。

有机酸可以是当与2－(氰硫基甲基硫基)苯并噻唑组合时将产生协同作用的任何有机酸。例子包括芳香族有机酸、环状有机酸、脂族有机酸或其盐。有效的有机酸的具体例子包括脱氢乙酸、辛酸、壬酸、甲酸、山梨酸、乙酸、草酸、乙醇酸、柠檬酸、葡糖酸、苹果酸、丙酸、月桂酸、十一碳烯酸、 苯甲酸或苯甲酸衍生物如2－羟苯甲酸、3－羟苯甲酸或4－羟苯甲酸。这些有机酸的盐，特别是含有钙、锌、钾或钠的盐也可采用。此外，也可以采用有机酸的混合物。 当这些混合物与TCMTB组合时，至少有一种在混合物中的有机酸与TCMTB有协同关系。 用于本发明的有机酸是商业可得的或可以从商业可得的原料合成的。

有机酸可以基于与原料或介质的适宜性来选择。适宜性可以由在流体体系中的溶解性和与要用的流体、材料或介质无反应的标准来确定。适宜性很容易由具有普通技能的本领域人员通过将有机酸加入要用的材料或介质中而确定。当用于流体体系时，优选有机酸自由地溶于具体的流体，产生均质溶液或分散体。

在下列优选实施方案的讨论中，组分(a)是2－(氰硫基甲基硫基)苯并噻唑和组分(b)是一种有机酸或其盐。

如上所述，组分(a)和(b)是以协同作用量使用的。(a)和(b)的重量比取决于微生物类型、组合物要应用的材料或介质而变化。本领域的熟练技术人员不需要过分的试验就可容易地确定具体施用的适宜的重量比。通常，组分(a)与组分(b)的比率优选在1:99至99:1间，更优选1:30至30:1，且最优选1:5至5:1。

TCMTB与下列有机酸的下列重量比也是优选的:

TCMTB: 苯甲酸钠	2:1至1:555

TCMTB: 苯甲酸钠	1:2.5至0.1:133
TCMTB: 对羟基苯甲酸	2:1至0.1:266
TCMTB: 2－羟基苯甲酸钠	1:8至1:166
TCMTB: 脱氢乙酸	2:1至1:100
TCMTB: 脱氢乙酸钠	1:5至1:67
TCMTB: 辛酸	2:1至1:266
TCMTB: 壬酸	2:1至1:266
TCMTB: 甲酸	1:2.5至1:133
TCMTB: 山梨酸	2:1至1:100
TCMTB: 山梨酸钾	1:100至1:700
TCMTB: 乙酸	1:3至0.1:300
TCMTB: 草酸	2:1至1:166
TCMTB: 乙醇酸	1:2.5至1:666
TCMTB: 柠檬酸	1:5至1:166
TCMTB: 葡糖酸	1:20至1:500
TCMTB: 苹果酸	1:2.5至1:666
TCMTB: 丙酸	1:1至0.1:133
TCMTB: 丙酸钠	0.1:177至1:666
TCMTB: 月桂酸	1:1至1:333
TCMTB: 十一碳烯酸	2:1至1:533
TCMTB: 十一碳烯酸钠	1:20至0.1:100。

根据具体的应用，组合物可以通过溶解组合物于有机溶剂中而制成液体形式。防腐剂可以通过将其乳化于水中，或如果需要，通过加入表面活性剂而制成乳液形式。附加的化学品如杀虫剂可以加

入前面的制剂中。

上面描述的组合物协同活性业已采用如下文所说明的标准实验室技术证实。下列实施例旨在说明，而非限定本发明。

微生物测定

A. 真菌测定

采用矿物盐－葡萄糖培养基。为制备该培养基，将下列成分加入1升去离子水中：0.7 g KH_2PO_4，0.7 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$，1.0 g NH_4NO_3，0.005 g NaCl，0.002 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$，0.002 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$，0.001 g $MnSO_4 \cdot 7H_2O$，10 g葡萄糖。用1N NaOH调节培养基PH值至6。培养基以50 g量在250 ml烧瓶中分布，并在121℃高压灭菌20分钟。让真菌绿色木霉菌在马铃薯葡萄糖琼脂斜面上生长7至10天，并将孢子从斜面上洗涤入消毒盐水溶液中制备孢子悬浮液。将杀生剂以所需浓度加入消毒的矿物盐－葡萄糖培养基后，加入真菌孢子悬浮液。最终孢子浓度为大约10^6 cfu/ml。接种的培养基在28℃培养14天。

B. 细菌测定

制备营养汁(2.5 g/升去离子水)，并用1N HCL调节pH至6。以5 ml的量在试管中分布，并在121℃高压灭菌20分钟。将杀虫剂以所需浓度加入营养汁后，加入100毫升约9.3×10^8 cfc/ml的铜绿假单胞菌的细胞悬浮液，并在37℃培养48小时。

实施例1至22中，采用上面描述的方法，在不同的实验中，通过以不同比率和浓度范围的一系列针对真菌－绿色木霉菌以及细菌－铜绿假单胞菌的试验测试2－(氰硫基甲基硫基)苯并噻唑(组分A)和相应的有机酸或其盐(组分B)，证实有协同作用。

完全抑制真菌生长达两周和细菌生长达48小时的各混合物或化合物最低浓度取作协同作用计算的端点。然后将各混合物的端点与单独在相伴制备的烧杯或试管中纯活性成分端点相比较。

协同作用由Kull，E.C.，Eisman，P.C.，Sylwestrwicz，H.D.，和Mayer，R.L. 1961. Applied Microbiology. 9:538－541中描述的方法确认，该方法中：

QA/Qa + QB/Qb< 1

Qa = 化合物A的ppm浓度，单独作用，产生一端点。

Qb = 化合物B的ppm浓度，单独作用，产生一端点。

QA = 化合物A的ppm浓度，混合物中，产生一端点。

QB = 化合物B的ppm浓度，混合物中，产生一端点。

当QA/Qa和QB/Qb的和大于1时，表明是拮抗作用，当其和等于1时，表明是加合作用。当这些值的和小于1时，存在协同作用。

这种证实本发明组合物协同作用的方法是广泛采用的和可接受的方法。更详细的资料提供在Kull等人的那篇文章中。有关该方法的其它内容包含在US 3,231,509中，其引入本文作为参考。

然而一般地，当本协同组合物以约0.1至约3000 ppm 的2－(氯硫基甲基硫基)苯并噻唑，优选0.1至1000 ppm，和最优选0.1至500 ppm，和约0.1至约1%的有机酸，优选0.1至5000 ppm和最优选0.1至2000 ppm范围内的浓度使用时，可以获得有效的杀真菌和杀细菌效果。

实施例1

组分 A = TCMTB
组分 B = 苯甲酸

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	0.75	--	400	0.08	0.50	0.58
	--	1.5	--	200	0.17	0.25	0.42
	--	1.5	--	400	0.17	0.50	0.67
	--	3	--	25	0.33	0.03	0.36
	--	3	--	50	0.33	0.06	0.39
	--	3	--	100	0.33	0.13	0.46
	--	3	--	200	0.33	0.25	0.58
	--	3	--	400	0.33	0.50	0.83
	--	--	800	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	1	--	100	0.02	0.4	0.42
	--	2.5	--	50	0.05	0.2	0.25
	--	2.5	--	100	0.05	0.4	0.45
	--	5	--	25	0.1	0.1	0.2
	--	5	--	50	0.1	0.2	0.3
	--	5	--	100	0.1	0.4	0.5
	--	10	--	5	0.2	0.02	0.22
	--	10	--	10	0.2	0.04	0.24
	--	10	--	25	0.2	0.1	0.3
	--	10	--	50	0.2	0.2	0.4
	--	10	--	100	0.2	0.4	0.6
	--	--	250	--	--	--	--

实施例2

组分 A = TCMTB
组分 B = 苯甲酸钠

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	1.5	--	2000	0.17	0.67	0.84
	--	3	--	50	0.33	0.02	0.35
	--	3	--	100	0.33	0.03	0.36
	--	3	--	200	0.33	0.07	0.40
	--	3	--	400	0.33	0.13	0.46
	--	3	--	800	0.33	0.27	0.60
	--	3	--	1000	0.33	0.33	0.66
	--	3	--	2000	0.33	0.67	<1
	--	--	>3000	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	10	--	25	0.2	0.03	0.23
	--	10	--	50	0.2	0.05	0.25
	--	10	--	100	0.2	0.1	0.3
	--	10	--	250	0.2	0.25	0.45
	--	10	--	500	0.2	0.5	0.7
	--	10	--	1000	0.2	1	1.2
	--	--	>1000	--	--	--	--

实施例3

组分 A = TCMTB　　组分 B = 对羟基苯甲酸

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	0.75	--	2000	0.08	0.67	0.75
	--	1.5	--	1000	0.17	0.33	0.5
	--	1.5	--	2000	0.17	0.67	0.84
	--	3	--	25	0.33	0.00	0.33
	--	3	--	50	0.33	0.02	0.35
	--	3	--	100	0.33	0.03	0.36
	--	3	--	200	0.33	0.07	0.40
	--	3	--	400	0.33	0.13	0.46
	--	3	--	800	0.33	0.27	0.60
	--	3	--	1000	0.33	0.33	0.66
	--	3	--	2000	0.33	0.67	1
	--	--	3000	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	1.0	--	100	0.02	0.4	0.42
	--	2.5	--	100	0.05	0.4	0.45
	--	5	--	50	0.1	0.2	0.3
	--	5	--	100	0.1	0.4	0.5
	--	10	--	5	0.2	0.02	0.22
	--	10	--	10	0.2	0.04	0.24
	--	10	--	25	0.2	0.1	0.3
	--	10	--	50	0.2	0.2	0.4
	--	10	--	100	0.2	0.4	0.6
	--	--	250	--	--	--	--

实施例4

组分 A = TCMTB
组分 B = 2－羟基苯甲酸(钠盐)

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	3	--	25	0.33	0.00	0.33
	--	3	--	50	0.33	0.02	0.35
	--	3	--	100	0.33	0.03	0.36
	--	3	--	200	0.33	0.07	0.40
	--	3	--	400	0.33	0.13	0.46
	--	3	--	800	0.33	0.27	0.60
	--	3	--	1000	0.33	0.33	0.66
	--	3	--	2000	0.33	0.67	<1.00
	--	--	>3000	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	10	--	250	0.2	0.25	0.45
	--	10	--	500	0.2	0.5	0.7
	--	--	>1000	--	--	--	--

实施例5

组分 A = TCMTB
组分 B = 脱氢乙酸

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	0.75	--	100	0.08	0.5	0.58
	--	1.5	--	100	0.17	0.5	0.67
	--	3.0	--	50	0.33	0.25	0.58
	--	3.0	--	100	0.33	0.5	0.83
	--	4.5	--	25	0.5	0.13	0.63
	--	4.5	--	50	0.5	0.25	0.75
	--	4.5	--	100	0.5	0.50	1
	--	--	200	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	2.5	--	100	0.05	0.2	0.25
	--	2.5	--	250	0.05	0.5	0.55
	--	5	--	100	0.1	0.2	0.3
	--	5	--	250	0.1	0.5	0.6
	--	10	--	5	0.2	0.01	0.21
	--	10	--	10	0.2	0.02	0.22
	--	10	--	25	0.2	0.05	0.25
	--	10	--	50	0.2	0.1	0.3
	--	10	--	100	0.2	0.2	0.4
	--	10	--	250	0.2	0.5	0.7
	--	--	500	--	--	--	--

实施例6

组分 A = TCMTB
组分 B = 脱氢乙酸钠

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	3	--	200	0.33	0.5	0.83
	--	4.5	--	25	0.5	0.06	0.56
	--	4.5	--	50	0.5	0.13	0.63
	--	4.5	--	100	0.5	0.25	0.75
	--	4.5	--	200	0.5	0.5	1
	--	--	400	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	组合物对铜绿假单胞菌无协同作用						

实施例7

组分 A = TCMTB
组分 B = 辛酸

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	1.5	--	400	0.17	0.5	0.67
	--	3	--	200	0.33	0.25	0.58
	--	3	--	400	0.33	0.50	0.83
	--	4.5	--	50	0.50	0.06	0.56
	--	4.5	--	100	0.50	0.13	0.63
	--	4.5	--	200	0.50	0.25	0.75
	--	4.5	--	400	0.50	0.50	1
	--	--	800	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	1	--	250	0.02	0.5	0.52
	--	2.5	--	100	0.05	0.2	0.25
	--	2.5	--	250	0.05	0.5	0.55
	--	5	--	100	0.1	0.2	0.3
	--	5	--	250	0.1	0.5	0.6
	--	10	--	5	0.2	0.01	0.21
	--	10	--	10	0.2	0.02	0.22
	--	10	--	25	0.2	0.05	0.25
	--	10	--	50	0.2	0.1	0.3
	--	10	--	100	0.2	0.2	0.4
	--	10	--	250	0.2	0.5	0.7
	--	--	500	--	--	--	--

实施例8

组分 A = TCMTB
组分 B = 壬酸

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	0.75	--	200	0.08	0.5	0.58
	--	1.5	--	200	0.17	0.5	0.67
	--	3	--	100	0.33	0.25	0.58
	--	3	--	200	0.33	0.5	0.83
	--	4.5	--	50	0.5	0.13	0.63
	--	4.5	--	100	0.5	0.25	0.75
	--	4.5	--	200	0.5	0.5	1.0
	--	--	400	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	1	--	250	0.02	0.5	0.52
	--	2.5	--	100	0.05	0.2	0.25
	--	2.5	--	250	0.05	0.5	0.55
	--	5	--	100	0.1	0.2	0.3
	--	5	--	250	0.1	0.5	0.6
	--	10	--	5	0.2	0.01	0.21
	--	10	--	10	0.2	0.02	0.22
	--	10	--	25	0.2	0.05	0.25
	--	10	--	50	0.2	0.1	0.3
	--	10	--	100	0.2	0.2	0.4
	--	10	--	250	0.2	0.5	0.7
	--	--	500	--	--	--	--

实施例9

组分 A = TCMTB
组分 B = 甲酸

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	3	--	800	0.33	0.16	0.49
	--	3	--	1000	0.33	0.20	0.53
	--	4.5	--	400	0.50	0.08	0.58
	--	4.5	--	800	0.50	0.16	0.66
	--	4.5	--	1000	0.50	0.20	0.70
	--	--	>5000	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	1	--	50	0.02	0.5	0.52
	--	2.5	--	50	0.05	0.5	0.55
	--	5	--	50	0.1	0.5	0.60
	--	10	--	25	0.2	0.25	0.45
	--	10	--	50	0.2	0.5	0.70
	--	--	100	--	--	--	--

实施例10

组分 A = TCMTB
组分 B = 山梨酸

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	3	--	100	0.33	0.5	0.83
	--	4.5	--	50	0.5	0.25	0.75
	--	4.5	--	100	0.5	0.50	1.0
	--	--	200	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	1	--	100	0.02	0.4	0.42
	--	2.5	--	50	0.05	0.2	0.25
	--	2.5	--	100	0.05	0.4	0.45
	--	5	--	50	0.1	0.2	0.3
	--	5	--	100	0.1	0.4	0.5
	--	10	--	5	0.2	0.02	0.22
	--	10	--	10	0.2	0.04	0.24
	--	10	--	25	0.2	0.1	0.3
	--	10	--	50	0.2	0.2	0.4
	--	10	--	100	0.2	0.4	0.6
	--	--	250	--	--	--	--

实施例11

组分 A = TCMTB
组分 B = 山梨酸钾

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	1.5	--	500	0.17	0.17	0.34
	--	3	--	500	0.33	0.17	0.50
	--	1.5	--	1000	0.17	0.33	0.50
	--	3	--	1000	0.33	0.33	0.66
	--	4.5	--	500	0.50	0.17	0.67
	--	--	>3000	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	组合物对铜绿假单胞菌无协同作用 e						

实施例12

组分 A = TCMTB
组分 B = 乙酸

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	0.75	--	2000	0.08	0.67	0.75
	--	1.5	--	2000	0.17	0.67	0.84
	--	3	--	800	0.33	0.27	0.60
	--	3	--	1000	0.33	0.33	0.66
	--	3	--	2000	0.33	0.67	<1
	--	4.5	--	200	0.5	0.07	0.57
	--	4.5	--	400	0.5	0.13	0.63
	--	4.5	--	800	0.5	0.27	0.77
	--	4.5	--	1000	0.5	0.33	0.83
	--	4.5	--	2000	0.5	0.67	1.12
	--	--	>3000	--	--	--	
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	2.5	--	50	0.05	0.5	0.55
	--	5	--	50	0.1	0.5	0.60
	--	10	--	25	0.2	0.25	0.45
	--	10	--	50	0.2	0.50	0.70
	--	--	100	--	--	--	--

实施例13

组分 A = TCMTB
组分 B = 草酸

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	3	--	400	0.33	0.13	0.46
	--	3	--	800	0.33	0.27	0.60
	--	3	--	1000	0.33	0.33	0.66
	--	3	--	2000	0.33	<0.67	<1
	--	4.5	--	100	0.5	0.03	0.53
	--	4.5	--	200	0.5	0.07	0.57
	--	4.5	--	400	0.5	0.13	0.63
	--	4.5	--	800	0.5	0.27	0.77
	--	4.5	--	1000	0.5	0.33	0.83
	--	4.5	--	2000	0.5	0.67	1.17
	--	--	>3000	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	1	--	100	0.02	0.4	0.42
	--	2.5	--	100	0.05	0.4	0.45
	--	5	--	100	0.1	0.4	0.5
	--	10	--	5	0.2	0.02	0.22
	--	10	--	10	0.2	0.04	0.24
	--	10	--	25	0.2	0.1	0.3
	--	10	--	50	0.2	0.2	0.4
	--	10	--	100	0.2	0.4	0.6
	--	--	250	--	--	--	--

实施例14

组分 A = TCMTB
组分 B = 乙醇酸

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	3	--	400	0.33	0.13	0.46
	--	3	--	800	0.33	0.27	0.60
	--	3	--	1000	0.33	0.33	0.66
	--	3	--	2000	0.33	<0.67	<1.0
	--	4.5	--	25	0.5	0.00	0.50
	--	4.5	--	50	0.5	0.02	0.52
	--	4.5	--	100	0.5	0.03	0.53
	--	4.5	--	200	0.5	0.07	0.57
	--	4.5	--	400	0.5	0.13	0.63
	--	4.5	--	800	0.5	0.27	0.77
	--	4.5	--	1000	0.5	0.33	0.83
	--	4.5	--	2000	0.5	0.67	1.17
	--	--	>3000	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	2.5	--	100	0.05	0.4	0.45
	--	5	--	50	0.1	0.2	0.3
	--	5	--	100	0.1	0.4	0.5
	--	10	--	25	0.2	0.1	0.3
	--	10	--	50	0.2	0.2	0.4
	--	10	--	100	0.2	0.4	0.6
	--	--	250	--	--	--	--

实施例15

组分 A = TCMTB
组分 B = 柠檬酸

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	3	--	100	0.33	0.03	0.36
	--	3	--	200	0.33	0.07	0.40
	--	3	--	800	0.33	0.27	0.60
	--	3	--	1000	0.33	0.33	0.66
	--	3	--	2000	0.33	0.67	<1
	--	4.5	--	50	0.5	0.02	0.52
	--	4.5	--	100	0.5	0.03	0.53
	--	4.5	--	200	0.5	0.07	0.57
	--	4.5	--	400	0.5	0.13	0.63
	--	4.5	--	800	0.5	0.27	0.77
	--	4.5	--	1000	0.5	0.33	0.83
	--	4.5	--	2000	0.5	0.67	1.17
	--	--	>3000	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	10	--	50	0.2	0.2	0.4
	--	10	--	100	0.2	0.4	0.6
	--	--	250	--	--	--	--

实施例16

组分 A = TCMTB
组分 B = 葡糖酸

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	4.5	--	100	0.5	0.07	0.57
	--	4.5	--	200	0.5	0.13	0.63
	--	4.5	--	400	0.5	0.27	0.77
	--	4.5	--	500	0.5	0.33	0.83
	--	4.5	--	1000	0.5	0.67	1.17
	--	--	>1500	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	1	--	500	0.02	0.5	0.52
	--	2.5	--	250	0.05	0.25	0.3
	--	2.5	--	500	0.05	0.5	0.55
	--	5	--	250	0.1	0.25	0.35
	--	5	--	500	0.1	0.5	0.6
	--	10	--	250	0.2	0.25	0.45
	--	10	--	500	0.2	0.5	0.7
	--	--	1000	--	--	--	--

实施例17

组分 A = TCMTB
组分 B = 苹果酸

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	3	--	200	0.33	0.07	0.40
	--	3	--	400	0.33	0.13	0.46
	--	3	--	800	0.33	0.27	0.60
	--	3	--	1000	0.33	0.33	0.66
	--	3	--	2000	0.33	0.67	<1
	--	4.5	--	25	0.5	0.00	0.5
	--	4.5	--	50	0.5	0.02	0.52
	--	4.5	--	100	0.5	0.03	0.53
	--	4.5	--	200	0.5	0.07	0.57
	--	4.5	--	400	0.5	0.13	0.63
	--	4.5	--	800	0.5	0.27	0.77
	--	4.5	--	1000	0.5	0.33	0.83
	--	4.5	--	2000	0.5	0.67	1.17
	--	--	>3000	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	1	--	100	0.02	0.4	0.42
	--	2.5	--	100	0.05	0.4	0.45
	--	5	--	25	0.1	0.1	0.2
	--	5	--	50	0.1	0.2	0.3
	--	5	--	100	0.1	0.4	0.5
	--	10	--	25	0.2	0.1	0.3
	--	10	--	50	0.2	0.2	0.4
	--	10	--	100	0.2	0.4	0.6
	--	--	250	--	--	--	--

实施例18

组分 A = TCMTB
组分 B = 丙酸

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	0.75	--	800	0.08	0.4	0.48
	--	0.75	--	1000	0.08	0.5	0.58
	--	1.50	--	800	0.17	0.4	0.57
	--	1.50	--	1000	0.17	0.5	0.67
	--	3	--	400	0.33	0.20	0.53
	--	3	--	800	0.33	0.4	0.73
	--	3	--	1000	0.33	0.5	0.83
	--	--	2000	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	25	--	25	0.5	0.1	0.6
	--	25	--	50	0.5	0.2	0.7
	--	25	--	100	0.5	0.4	0.9
	--	--	250	--	--	--	--

实施例19

组分 A = TCMTB
组分 B = 丙酸钠

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	3	--	2000	0.33	0.67	<1
	--	4.5	--	800	0.5	0.27	0.77
	--	4.5	--	1000	0.5	0.33	0.85
	--	4.5	--	2000	0.5	0.67	1.12
	--	--	>3000	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	组合物对铜绿假单胞菌无协同作用						

实施例20

组分 A = TCMTB
组分 B = 月桂酸

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	3	--	1000	0.33	0.5	0.83
	--	4.5	--	400	0.5	0.2	0.70
	--	4.5	--	800	0.5	0.4	0.90
	--	4.5	--	1000	0.5	0.5	1.0
	--	--	2000	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	25	--	25	0.5	0.03	0.53
	--	25	--	50	0.5	0.05	0.55
	--	25	--	100	0.5	0.1	0.6
	--	25	--	250	0.5	0.25	0.75
	--	25	--	500	0.5	0.5	<1
	--	--	>1000	--	--	--	--

实施例21

组分 A = TCMTB

组分 B = 十一碳烯酸

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	0.75	--	400	0.08	0.5	0.58
	--	1.5	--	200	0.17	0.25	0.42
	--	1.5	--	400	0.17	0.5	0.67
	--	3.0	--	50	0.33	0.06	0.39
	--	3.0	--	100	0.33	0.13	0.46
	--	3.0	--	200	0.33	0.25	0.58
	--	3.0	--	400	0.33	0.5	0.83
	--	4.5	--	50	0.5	0.06	0.56
	--	4.5	--	100	0.5	0.13	0.63
	--	--	800	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	10	--	5	0.2	0.01	0.21
	--	10	--	10	0.2	0.02	0.22
	--	10	--	25	0.2	0.05	0.25
	--	10	--	50	0.2	0.1	0.30
	--	10	--	100	0.2	0.2	0.4
	--	10	--	250	0.2	0.5	0.7
	--	--	500	--	--	--	--

实施例22

组分 A = TCMTB
组分 B = 十一碳烯酸钠

测试微生物	产生端点的量 (ppm)						
	Q_a	Q_A	Q_b	Q_B	Q_A/Q_a	Q_B/Q_b	$Q_A/Q_a + Q_B/Q_b$
绿色木霉菌	9	--	--	--	--	--	--
	--	0.75	--	800	0.08	0.8	0.88
	--	1.5	--	400	0.17	0.4	0.57
	--	1.5	--	800	0.17	0.8	0.97
	--	3	--	400	0.33	0.4	0.73
	--	3	--	800	0.33	0.8	1.13
	--	4.5	--	100	0.5	0.1	0.6
	--	4.5	--	200	0.5	0.2	0.7
	--	4.5	--	400	0.5	0.4	0.9
	--	4.5	--	800	0.5	0.8	1.3
	--	--	1000	--	--	--	--
铜绿假单胞菌	50	--	--	--	--	--	--
	--	25	--	500	0.5	0.5	<1
	--	--	>1000	--	--	--	--