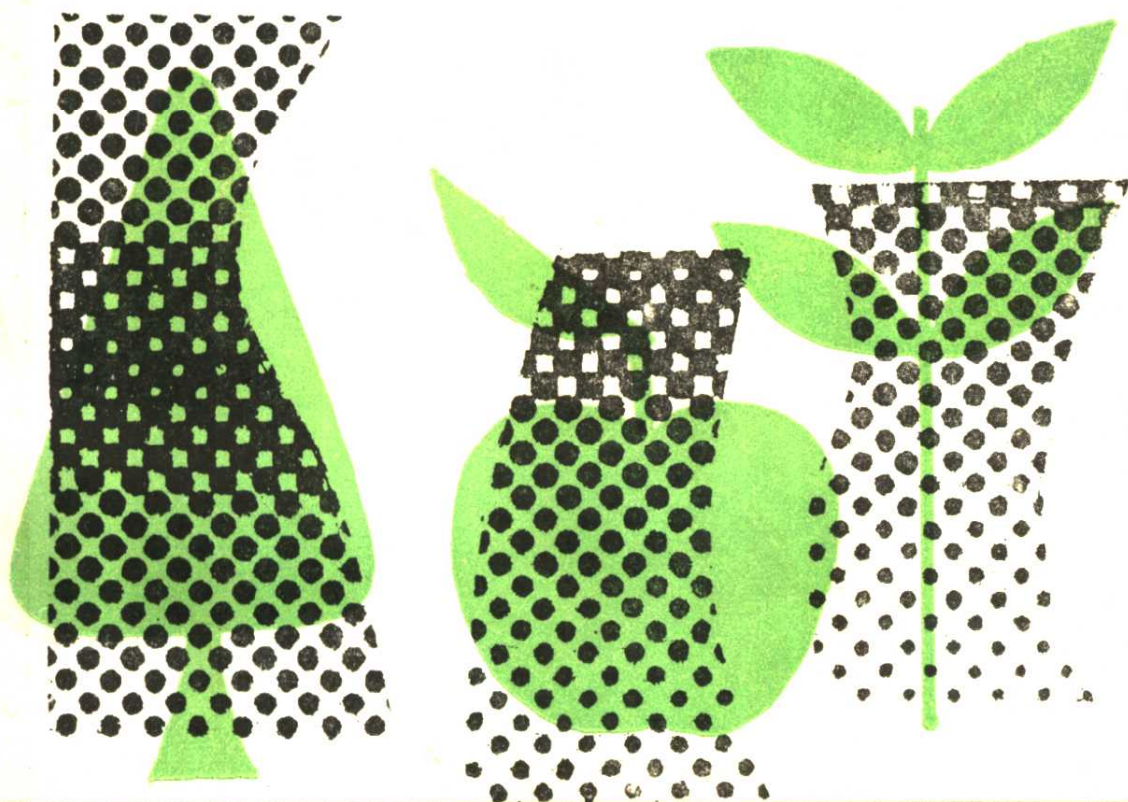


植物有害生物 检疫熏蒸技术

徐国淦 徐京辉 编著



农业出版社

植物有害生物检疫熏蒸技术

徐国淦 徐京辉 编著

农业出版社

植物有害生物检疫熏蒸技术

徐国淦 徐京辉 编著

* * *

责任编辑 杨国栋

农业出版社出版(北京朝阳区枣营路)

新华书店北京发行所发行 北京通县向阳印刷厂印刷

850×1168毫米32开本 10.5印张 2插页 249千字

1988年12月第1版 1988年12月北京第1次印刷

印数 1—2,500册 定价4.10元

ISBN 7-109-00367-1/Q·5

前 言

随着我国对外开放政策和旅游事业的发展以及工农业生产和科研的需要，国际交往、科技合作频繁，除大量的粮食、棉花和木材进口外，旅客携带物品增多，引进的种子、苗木、品种资源数量均大幅度地增加。据报道，世界上随种苗传播病毒的昆虫有蚜虫100多种、叶蝉近80余种、粉蚧15种、粉虱12种、蓟马7种、甲虫1种、蛾类2种以及蜗牛及多种线虫等。各国提出作为检疫害虫的有缨尾、直翅、同翅、半翅、缨翅、鞘翅、鳞翅、双翅、膜翅等9个目，67科313种。其中我国已有分布的121种，尚未发现的192种。另外，蜚蠊3科13种。其中我国已有分布的6种，尚未发现的7种。有些国家将同翅目粉蚧属，半翅目网蝽科的*Stephanilis*属，红蝽科的*Dysdercus*属，缨翅目蓟马科的*Thrips*、*Parthenothrips*、*Heliothrips*和*Scirthrips* 4个属；鞘翅目象甲科中花象甲属、大象甲属、甘薯小象甲属、甘蔗象甲属和*Balaninas*属，豆象科；鳞翅目小卷蛾科；双翅目的瘿蚊科、食蚜蝇科食蚜蝇属；膜翅目广肩小蜂科的广肩小蜂属；蚁科中*Atta*属、以及蜚蠊目瘿螨科的根瘿螨属，跗线螨科中的跗线螨属作为检疫对象。另外，从美国仅一个年度截获有经济意义的害虫（未鉴定出来的不包括在内）即有直翅目5科34种；同翅目16科124种；半翅目8科65种，缨翅目1科15种；鞘翅目7科27种；等翅目1科6种。共计9目77科539种（蜚蠊类未统计）。日本在1914—1982年截获日本国内没有发现的害虫共7目59科671种。其中绝大部分在我国也未发现。

这些情况足以说明大量的害虫，随国际交往而广范地传播。各国为了保护本国的农业生产安全，规定了各自的检疫对象，制定了有关检疫措施，提出针对某些特定病虫或人为传播的有害生物采取各种处理措施，其中包括采用熏蒸技术、低温、热以及辐射处理措施。为了保证安全有效地处理各种检疫性害虫、蜗牛还采用了真空熏蒸、熏蒸库等专业设施。

在国内，随着工农业生产和贸易的发展，种子苗木调运频繁，粮食、农副产品、中草药材、轻纺织品、文史档案、图书文物以及其他商品的保管养护，都迫切需要熏蒸等处理技术。

本人根据自己多年从事的熏蒸技术研究工作，综合国内外有关资料系统整理成册。谨此对我国熏蒸工作的老前辈钱念曾先生多年指导表示感谢，并对先后共同进行工作的李广年、陈仲梅、张从仲、叶炳元、蔡悦、唐志、张英华、刘瑞祥、何光超、栗克森、张新月、王跃进、曲能治、赵森等同志及有关单位表示感谢。由于业务水平有限，时间紧迫，有误之处，望读者予以指正。

编著者

目 录

一、熏蒸技术基础知识	1
第一章 绪论	1
一、熏蒸剂杀虫灭菌的机制	2
二、熏蒸剂的选择	4
三、剂量和浓度	8
四、熏蒸剂的蒸发和极限浓度	10
五、影响熏蒸效果的主要因素	13
六、昆虫对熏蒸剂的抗性	18
七、浓度乘时间的值 (CT值) 表示所需杀虫浓度及其应用	23
八、熏蒸剂易燃性及其控制	26
九、熏蒸剂的残留及其对植物的影响	29
十、害虫检疫抽样检验技术	33
第二章 食物中熏蒸剂残留量的测定	48
一、粮食中混合熏蒸剂 (溴甲烷、二硫化碳、四氯化碳及氯化苦) 残留量的测定	49
二、粮食中溴甲烷残留量的测定	53
三、粮食中氯化苦残留量的测定	57
四、食物中微量氟的测定	60
五、苹果中二硫化碳残留量的测定	71
六、氰酸残留量的测定	72
第三章 熏蒸防护措施及空间熏蒸剂浓度的测定	74

一、熏蒸防护措施	74
二、空间熏蒸剂浓度的测定	79
第四章 熏蒸方式	111
一、常压熏蒸	111
二、真空熏蒸	120
第二部分 熏蒸剂的应用	133
第一章 常用熏蒸剂的性能及其应用	133
一、溴甲烷	133
二、熏灭净(硫酰氟)	184
三、磷化铝	201
四、环氧乙烷	209
五、氯化苦	213
六、氢氰酸	220
七、二硫化碳	230
八、敌敌畏	240
九、二溴乙烷	245
十、四氯化碳	251
十一、二氧化碳	255
十二、二氯乙烷	258
十三、丙烯腈	263
十四、其他熏蒸剂	267
十五、熏蒸剂贮藏运输和使用时的注意事项	271
第二章 室内熏蒸杀虫试验	273
一、毒力比较方法	273
二、熏蒸杀虫剂室内简单试验方法	278
第三部分 植物有害生物的其他处理技术	279
一、其他农药处理	279
二、低温或低温结合熏蒸	280
三、热处理	284
四、电磁波处理	292

附录一	容积计算.....	298
附录二	降温剂.....	300
附录三	常用长度、体积和容积的换算表（有关植物 检疫处理）.....	300
附录四	常用重量换算表（有关植物检疫处理）.....	301
附录五	几种粮棉油及蔬菜种子发芽所需温度表.....	302
附录六	摄氏度华氏度温度换算表.....	303
附录七	检验千分之一，万分之一，十万分之一病虫感染率， 每次扦取种子100—10000粒，必要抽样袋(次)数.....	304
附录八	不同粮种千粒重及每公斤粒数	319
主要参考文献		320

第一部分 熏蒸技术基础知识

第一章 绪 论

熏蒸技术是采用熏蒸剂这类化合物在能密闭的场合杀死害虫、病菌或其他有害动植物的技术措施。熏蒸剂是指在所要求的温度和压力下能产生对有害生物致死的气体浓度的一种化学药剂。这种分子状态的气体，能渗透到被熏蒸的物质中去。熏蒸后通风散气，能扩散出去。总之，熏蒸剂是以其气体分子起作用的，不包含呈液态或固态的颗粒悬浮在空气中的烟、雾或霭等气雾剂。

世界上熏蒸剂的种类不多，常用的有20多种。如磷化铝(Phostoxin)、氢氰酸(Zyklon)、氰化钙(Cyanogas)、二硫化碳(Carbon disulphide)、四氯化碳(Carbon tetrachloride)、氯化苦(Chloropicrin)、溴甲烷(Ernbaurne)、二氯乙烷(Chlorasol)、二溴乙烷(EDB)、三氯乙腈(Tritox)、二氯硝基乙烷(Ethide)、丙烯腈(Ventox)、二氯丙烷(1,2-Dichloropropane)、环氧乙烷(ETO)、环氧丙烷(Methyl oxirane)、甲基磺酰氟(MSF)、硫酰氟(Vikane)、对二氯苯(PDB)、邻二氯苯(O-Dichlorobenzene)、偶氮苯(Azobenzene)、溴氯丹(Bromodan)等。有的学者将敌敌畏(DDVP)列入熏蒸剂介绍。最近，将二氧化碳也作为熏蒸剂使用。

熏蒸是用熏蒸剂的气体在能控制的场所如船仓、仓库、粮

食加工厂、面粉厂、资料室以及能密闭的各种容器内进行杀虫、灭菌、灭鼠、灭蜗牛以及杀死杂草的一种方法。对害虫来说，潜伏在植物体内或建筑物的隙缝中，杀虫剂一般很难对它们发挥毒杀作用，但熏蒸剂却能杀死它们。熏蒸消毒省时，一次可处理大量物体，远比喷雾、喷粉、药剂浸渍等快得多。货物集中处理，药费和人工都较节省。熏蒸通风散气后，熏蒸剂的气体容易逸出，不象一般杀虫灭菌剂残毒问题严重。因此，熏蒸技术被广泛地应用于植物检疫中处理各种病虫，也常用于防治仓贮害虫、原木上的蛀干害虫、商品保护以及文史档案、工艺美术品、土壤中病虫的处理，甚至也是防治白蚁、蜗牛等的重要措施。欲获得理想的杀虫、灭菌的效果，须对熏蒸剂的性能及其使用技术有充分的了解和掌握。

一、熏蒸剂杀虫灭菌的机制

迄今所知，熏蒸剂的蒸气主要通过呼吸系统进入昆虫体内。成虫、幼虫、蛹是通过气门，卵是通过特殊的呼吸孔道。某些熏蒸剂可能是通过昆虫节间膜渗透，但其重要性尚不清楚。至于熏蒸剂杀虫灭菌的机制，Brown、Page、Blackith、Shepard、Winteringham、Barnes和Fraenkel-Conrat(1944)等都曾有所评述。

昆虫的躯体结构、生活习性诸方面和哺乳动物截然不同，但对溴甲烷、二溴乙烷和二氯乙烷的蒸气，一些组织会有类似的反应。例如昆虫和哺乳动物对溴甲烷的反应均较迟钝。二氯乙烷可对昆虫与哺乳动物起麻醉作用，而二溴乙烷无这种作用。生理学上昆虫和哺乳动物之间差异很大，昆虫在氧气量异常低的情况下尚有存活的能力，在循环系统和呼吸系统长时间停止搏动仍能存活下来。但是，哺乳动物和昆虫在药物的作用

下，常产生相似的化合物。这说明在同一种毒性作用下会产生类似的基本代谢过程。这主要是对酶起化学作用。

Lewis确定关于溴甲烷作用的方式，能同硫基族（SH）相结合，对昆虫的各种酶类（尿素酶、琥珀酸脱氢酶、还原番木瓜脲酶）产生渐进的、不可逆的抑制。各种熏蒸剂对于丽蝇（*Calliphona*）幼虫体中的谷胱甘肽的活性作用的研究结果如表 1-1-1。

表 1-1-1 熏蒸剂处理丽蝇（*Calliphona*）幼虫谷胱甘肽的反应表

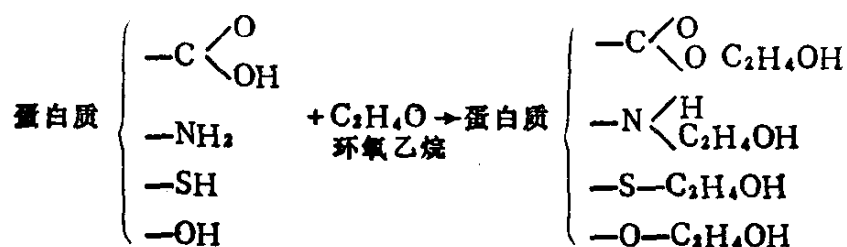
熏 蒸 剂	反应	熏 蒸 剂	反应
第一类		三氯乙腈 (Trichloroacetonitrile)	++
氯甲烷 (Methyl chloride)	+	氯化苦 (Chloropicrin)	++
溴甲烷 (Methyl bromide)	++	氨气 (Ammonia)	+
第二类		第四类	
四氯化碳 (Carbon tetrachloride)	-	氢氰酸 (Hydrogen cyanide)	--
三氯乙烷 (Trichlorethylene)	-	甲酸甲酯 (Methyl formate)	--
二氯乙烷 (Ethylene dichloride)	-	甲醛 (Formaldehyde)	-
二溴乙烷 (Ethylene dibromide)	-	第五类	
第三类		二硫化碳 (Carbon disulfide)	+
		环氧乙烷 (Ethylene oxide)	++

++ 指硫代类反应完全被破坏 + 指硫代类反应部分被破坏

-- 指硫代类反应不能被检出 - 指活动性非常微弱

第一类化合物是各种烷基化的熏蒸剂，可与甲基化硫代族化合物发生反应。第二类化合物是各种卤化烃，是比较惰性的化学药剂，其生物学作用主要属于麻醉。对谷胱甘肽无任何反应。第三类中的三氯乙腈、氯化苦都起抑制酶的作用。其反应是根据蛋白质中的一部分硫基族的作用为转移。关于氨气的作

用，目前还不清楚。第四类化合物是一些还原剂，它对谷胱甘肽的反应显得相当活化，是由于它还原了二硫化（-S-S-）族的缘故。第五类化合物中的二硫化碳抑制谷胱甘肽的原因目前还不清楚。至于环氧乙烷的反应，通常是由于生成了硫乙烯乙二醇(monothis ethylene glycol)衍生物的缘故。Fraenkel-conrat (1944) 发现环氧乙烷在水溶液中与蛋白胍和β-乳酰蛋白质上的羧基、酚基、硫氢基和氨基起反应，其中最显著的是烷基化大部蛋白质上的羧基。Phillips (1949) 提出环氧乙烷灭菌是经过类似的反应，就是环氧乙烷能与蛋白质上的羧基、氨基、硫氢基和羟基产生烷化作用，代替上述各基上不稳定的氢原子，而构成一个带有羟乙基根（-CH₂CH₂OH）的化合物。其反应如下：



蛋白质分子中的羧基（COOH）、氨基（NH₂）、硫氢基（SH）、羟基（OH）中都有游离的氢原子，易与环氧乙烷（CH₂CH₂O）分子结合，形成羟乙基（CH₂CH₂OH）而被烷基化，阻碍了蛋白质的正常化学反应和新陈代谢，杀死微生物。

二、熏蒸剂的选择

经常使用的10种左右的熏蒸剂，可分为不同类型。

按物理性质分为：固态，如磷化铝、氰化钠、氰化钾；液态（常温下呈液态），如四氯化碳、二溴乙烷、氯化苦、二硫

表 1-1-2 常用熏蒸剂的主要特性表

熏 蒸 剂 名 称	分子式 或化学式	沸点 (°C)	充分子重	比 重		蒸 气 压 (Pa)			在空气中可燃性 的极限 (体积%)		水中的溶解度 (g/ml)	毒性阈 限值 (ppm)	应 用 的 简 要 说 明
				液 态 (D ₄ ²⁰)	气 态 (空气 = 1)	10°C	20°C	30°C	最 低	最 高			
丙烯腈 (Acrylonitrile)	CH ₂ =CHCN	77	53.03	0.799	1.8	733.271	11065.726	19331.69	8	17	可溶	20	烟草和植物产品“点”处理。对生长着的植物、新鲜水果和蔬菜有损害。和四氯化碳混用
二硫化碳 (Carbon disulphide)	CS ₂	46.3	76.13	1.263	2.6	26264.434	41863.108	5828.358	1	50	0.22 20°C	20	谷类
四氯化碳 (Carbon tetrachloride)	CCl ₄	76—77	153.84	1.595	5.3	7199.388	11866.668	19465.012	不可燃		0.88 30°C	25	只有微弱的杀虫能力，主要用于谷物熏蒸、燃烧性熏蒸剂的混合剂，减少火灾危险和辅助分布
氯化苦 (Chloropicrin)	CCl ₃ NO ₂	112	164.39	1.692	5.7	1599.864	2686.44	4532.948	不可燃		不可溶	0.1	谷物和植物产品，对种子安全。损害活植物、水果和蔬菜。高度刺激性催泪剂。可杀细菌和真菌
二溴乙烷 (Ethylene dibromide)	CH ₂ BrCH ₂ Br	131.6	187.88	2.17 温度25°C	6.5	933.254	1466.512	2266.474	不可燃		0.43 30°C	25	一般熏蒸剂。具体应用于某些水果熏蒸，可损害生长着植物。美国提出停止使用
二氯乙烷 (Ethylene dichloride)	CH ₂ ClCH ₂ Cl	83.5	98.97	1.257	3.4	6332.88	8532.608	13866.188	6	16	0.87 20°C	100	种子和谷物。一般和四氯化碳混合应用。
环氧乙烷 (Ethylene oxide)	(CH ₂) ₂ O	10.7	44.05	0.887 温度2°C	1.5	101058.07	145987.59	—	8	80	∞	50	原粮、加工粮和某些植物产品，受应用的浓度对许多细菌和真菌及病毒均有毒性。具有植物毒性影响种子发芽
氢氰酸 (Hydrocyanic acid)	HCN	26.0	27.02	0.688	0.9	53862.088	83982.86	—	6	41	∞	10	一般熏蒸剂，对植物有剧性。对种子安全，但不推荐应用于水果蔬菜熏蒸
磷化氢 (Hydrogen phosphide)	H ₃ P	-87.4	34.04	0.746 温度-80°C	1.2	—	—	—	3	100	26**	0.05	粮食和食品熏蒸剂。气体由磷化铝产生
溴甲烷 (Methyl bromide)	CH ₃ Br	3.56	94.45	1.732 温度0°C	3.27	125322.68	182117.85	251578.61	13.5	14.5	0.09	20	一般熏蒸剂，可谨慎用于葡萄苗木、生长着植物、一些水果和含水量低的种子
硫酰氟 (Sulphury fluoride)	SO ₂ F ₂	-52	102.06	1.342 温度25°C	3.5	1219896.3	1601197.2	2067824.2	不可燃		109°C	5	一般熏蒸剂，用于木材蛀干害虫、林木种子害虫、建筑物的白蚁、纺织品、文史档案、皮毛及带有橡胶垫的精密仪器的灭鼠害虫
敌敌畏 DDVP	CCl ₃ CH=CHO PO(OCH ₃) ₂	120/ 16mm	221	1.44 温度16.6°C	7.6	0.64662	1.43987	3.59969	不可燃		微溶		建筑物空间熏蒸。穿透货物能力极差
甲酸甲酯 (Methyl formate)	HCOOCH ₃	31.0	60.03						3.9	20	30.4		一般混合二氯化碳应用，以前用于谷物，现在用于皮毛类
三氯乙烷 (Trichloroethylene)	CHCl=CCl ₂	86.7	131.4						不可燃		不溶		谷物熏蒸剂中不燃烧成份，有时单独使用
对位二氯苯 (Paradichlorobenzene)	C ₆ H ₄ Cl ₂	173.0	147.01								0.008 25°C		应用细而体，防治桃蛀螟虫、土蠹害虫。会影响种子发芽

注：D₄²⁰为熏蒸剂在20°C，水在4°C的比重。空气=1 空气重量为1

化碳等；气态（常温下气态），如硫酰氟、溴甲烷、环氧乙烷等，经压缩液化、贮存在耐压钢瓶内。

按化学性分为：卤化烃类，如溴甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、二溴乙烷等；氰化物类，如氢氰酸、丙烯腈等；硝基化合物类，如氯化苦、硝基乙烷等；有机化合物类，如环氧乙烷、环氧丙烷等；硫化物类，如二硫化碳、二氧化硫等；磷化合物类，如磷化铝、磷化钙等；其他类，如甲酸甲酯、甲酸乙酯等。一般还是以卤化烃的衍生物最多。

从应用观点可分为：低分子量高蒸气压类，如溴甲烷、硫酰氟、氢氰酸、磷化铝、环氧乙烷等；高分子量低蒸气压类，如氯化苦、二溴乙烷、二氯乙烷等。

不管哪种类别的熏蒸剂均可杀死动植物产品中以及羽毛、皮张、文件、纸张、衣服、家具、土壤等物体内的害虫、病菌。但其熏蒸效果除药剂本身理化性能外，也受密闭状况、温度、压力以及货物种类、害虫、病菌类别等多种因子的综合影响。用之不当也会损害活植物，如果树、苗木、插条、块茎、块根、磷茎等，甚至影响被熏货物的质量。因此，须周密的选择熏蒸剂。理想的熏蒸剂一般认为具有（1）杀虫效果好；（2）对动植物和人毒性最低；（3）容易生产、价格便宜；（4）人的感觉器官易发觉；（5）对食物无害；（6）对金属不腐蚀，对纤维和建筑物不损害；（7）不爆炸、不燃烧；（8）不溶于水；（9）不变质；（10）有效渗透和扩散能力强；（11）不容易凝结成块状或液体等特点。

事实上能完全符合上述特点的熏蒸剂是没有的。能大部分符合，则为好的熏蒸剂。选择时，除考虑药剂本身的理化性能（表1-1-2）外，还要根据被熏蒸货物类别、害虫或病害的种类以及当时的气温条件，综合研究分析而后决定。其中最重要的是对害虫或病害效果好而不影响货物的质量。

三、剂量和浓度

剂量和浓度在熏蒸剂的使用方面是彼此有关联而又不同的两个概念。

剂量是指实际应用熏蒸剂的量，根据熏蒸容器体积计算的药剂重量。例如 $50\text{g}/\text{m}^3$ ，即每立方米体积中用药50克。

浓度是指不同熏蒸场所空间中熏蒸剂的分子浓度。它随温度、熏蒸时间、熏蒸物的数量、熏蒸物对熏蒸剂的吸附以及漏气程度等不同而变化。通过化学分析法或物理测量仪器测定。

气体的体积随温度和压力的变化而变化。同时，测定空气中有毒气体的含量，是以单位体积空气中所含有害物质的量来计算的。现将气体变化基本规律及毒气浓度换算方法简介如下。

1. 气体体积与压力的关系。波意耳—马略特定律：当温度不变时，一定量气体的体积(V)与它受到的压力(P)成反比。用公式表示为：

$$PV = C \text{ 或 } P_1V_1 = P_2V_2$$

式中C为常数。其大小与气体的种类和量以及温度有关。

V_1 、 V_2 为气体在不同的压力 P_1 、 P_2 下的体积。

2. 气体的体积与温度的关系。盖·吕萨克定律：一切气体在压强不变时的体积膨胀系数均等于 $1/273 = 0.00367$ 。它和摄氏温度关系是在压强不变而温度升高 1°C 时，一定质量气体体积的增加等于它在 0°C 时体积的 $1/273$ 。绝对温度(T)和摄氏温度(t)的关系是：

$$T = 273 + t$$

阿佛加德罗定律：在同温同压下，等体积的任何气体含有相同分子数。同样，在相同的条件下，含有相同分子数的任何气体必占有相同的体积。

3. 气体的体积与温度、压力的共同关系。一般情况下, 气体的体积、绝对温度和压力同时产生变化。根据前述定律可以得出:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

4. 气体克分子体积。一克分子的任何气体, 在标准状况下(即温度为 0°C , 压力为一个大气压($101324.72\text{Pa} = 760$ 毫米水银柱))都占有22.4升的体积, 这个体积叫做克分子体积。

5. 气体浓度的表示方法和换算。

(1) 重量浓度。以克/立方米(g/m^3)或毫克/升(mg/l)表示重量浓度, 彼此相差千倍。则1克/立方米等于1000毫克/1000升等于1毫克/升。

(2) 体积浓度。以百分(%)或百万分(ppm)表示体积浓度。彼此相差万倍。则1%是1/100, 1ppm是1/1,000,000, 100%

$$= 1,000,000\text{ppm}, \quad 1\% = \frac{1,000,000}{100} = 10,000\text{ppm}.$$

(3) 气体浓度的换算

i. 将 g/m^3 换算为体积份数浓度

将数值代入下列公式即得每升空气中气体的 cm^3 数。

$$\frac{A}{M} \times 22.4 \times \frac{T+t}{T} = x\text{cm}^3/\text{l}$$

A: 被测物质的浓度 g/m^3

M: 被测物质的分子量

T: 绝对温度273

t: 采样时温度($^{\circ}\text{C}$)

将代入此公式所得的数值乘1000为百万分含量的数值。

将代入此公式所得的数值除以10, 得到体积的百分含量。