

中国储备粮管理总公司 编
河南工业大学

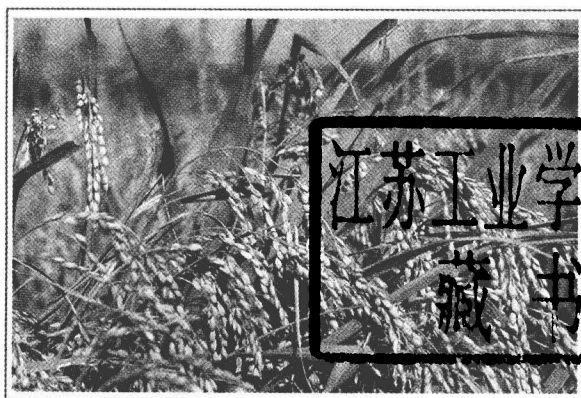
储粮 磷化氢熏蒸技术区域优化



中国农业科学技术出版社

中国储备粮管理总公司 编
河南工业大学

储粮 磷化氢熏蒸技术区域优化



江苏工业学院图书馆
藏书章

中国农业科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

储粮磷化氢熏蒸技术区域优化/中国储备粮管理总公司, 河南工业大学编. —北京: 中国农业科学技术出版社, 2008. 7
ISBN 978 - 7 - 80233 - 653 - 7

I. 储… II. 中… III. 磷 - 熏蒸剂 - 应用 - 粮油贮藏 - 研究 IV. S379.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 092720 号

责任编辑 崔改泵

责任校对 贾晓红 康苗苗

出版者 中国农业科学技术出版社

北京市中关村南大街 12 号 邮编: 100081

电 话 (010)82109704(发行部) (010)82106632(编辑室)
(010)82109703(读者服务部)

传 真 (010)82106624

网 址 <http://www.castp.cn>

经销者 新华书店北京发行所

印刷者 北京华忠兴业印刷有限公司

开 本 787 mm × 1 092 mm 1/16

印 张 14.75

字 数 280 千字

版 次 2008 年 7 月第 1 版 2008 年 7 月第 1 次印刷

定 价 35.00 元

—— 版权所有 · 翻印必究 ——

编写说明

磷化氢是应用了几十年且在当前仍将被广泛应用的储粮害虫熏蒸剂，目前有多种不同的磷化氢熏蒸技术在储粮上应用，但同样的技术应用后杀虫效果常常会差异甚大。因技术掌握、针对性、科学应用方面的水平参差不齐，磷化氢熏蒸失败的事例时有所见，二次或多次熏蒸的情况仍有存在，害虫对磷化氢的抗性还在发展。本书在总结以往，尤其是近年来国内外磷化氢熏蒸技术的应用和研究成果，结合我国不同储粮生态区的储粮特点和具体储粮情况，在对中储粮总公司系统直属库磷化氢熏蒸技术应用、具体害虫发生种类、特点、抗性状况等调研的基础上，提出磷化氢熏蒸的优化方案和指导意见，内容包括不同储粮生态区害虫种类、抗性概况、仓房条件、技术配套等条件下的熏蒸和施药技术、熏蒸过程的掌控方案、合理的浓度水平等，对于减少二次熏蒸或多次熏蒸、防止抗性、保障安全、节约资源、促进行业良性发展等都具有重要意义。

该书由中国储备粮管理总公司、河南工业大学组织编写，中储粮有关分公司及直属库的有关人员参与编写。在编制过程中，中储粮陕西分公司巩福生总经理给予了大力支持，在此表示衷心的感谢。

中国储备粮管理总公司

仓储管理部

二〇〇八年七月二十九日

目 录

第一章 储粮熏蒸剂及其应用概况	(1)
第一节 储粮熏蒸概述	(1)
第二节 储粮熏蒸剂的现状与前景	(6)
第三节 储粮磷化氢熏蒸应用概况	(16)
第二章 储粮磷化氢熏蒸技术基础	(20)
第一节 影响熏蒸杀虫效果的因素	(20)
第二节 磷化氢作为熏蒸剂的主要性质	(49)
第三节 磷化氢熏蒸应用基础	(54)
第三章 磷化氢熏蒸应用技术	(70)
第一节 储粮磷化氢熏蒸术语分类	(70)
第二节 磷化氢环流熏蒸	(73)
第三节 非环流的磷化氢熏蒸	(88)
第四节 储粮局部生虫磷化氢熏蒸	(95)
第五节 磷化氢熏蒸检测	(99)
第六节 磷化氢熏蒸实践中的气密性与浓度变化	(103)
第四章 高温高湿区磷化氢熏蒸杀虫	(110)
第一节 高温高湿区概况	(110)
第二节 高温高湿区储粮害虫发生概况	(114)
第三节 适用于高温高湿区的磷化氢熏蒸技术优化	(119)
第五章 中温高湿区磷化氢熏蒸优化	(137)
第一节 中温高湿区储粮概况	(137)
第二节 中温高湿区储粮害虫发生概况	(140)
第三节 适用于中温高湿区的磷化氢熏蒸技术优化	(142)
第六章 中温干燥区磷化氢熏蒸优化	(159)
第一节 中温干燥区概况	(159)
第二节 中温干燥区储粮害虫发生概况	(162)
第三节 适用于中温干燥区的磷化氢熏蒸技术优化	(164)
第七章 中温低湿区磷化氢的熏蒸优化	(183)
第一节 中温低湿区储粮概况	(183)
第二节 中温低湿区储粮害虫发生概况	(185)

第三节	适用于中温低湿区的磷化氢熏蒸技术优化	(186)
第八章	低温高湿区磷化氢熏蒸杀虫	(196)
第一节	低温高湿区储粮概况	(196)
第二节	低温高湿区储粮害虫发生概况	(198)
第三节	适用于低温高湿区的磷化氢熏蒸技术优化	(199)
第九章	低温干燥区磷化氢熏蒸优化	(204)
第一节	低温干燥区概况	(204)
第二节	低温干燥区储粮害虫发生概况	(206)
第三节	适用于低温干燥区的磷化氢熏蒸技术优化	(210)
第十章	高寒干燥区磷化氢熏蒸优化	(215)
第一节	高寒干燥区概况	(215)
第二节	高寒干燥区储粮害虫发生概况	(217)
第三节	高寒干燥区磷化氢熏蒸杀虫	(217)
第十一章	磷化氢熏蒸安全	(219)
第一节	储粮熏蒸作业安全	(219)
第二节	磷化氢熏蒸中的操作安全	(222)
第三节	磷化铝残渣处理	(223)
参考文献		(224)

第一章 储粮熏蒸剂及其应用概况

第一节 储粮熏蒸概述

一、熏蒸的概念

熏蒸 (fumigation) 是将熏蒸气体施入到密封环境中以杀死其中目标有害生物的过程。在这里, 熏蒸气体是对有害生物具有生物活性的化学品, 即熏蒸剂 (fumigant)。熏蒸气体是以分子形式或状态存在, 以足够的气体浓度起作用, 不包括气溶胶粒子如烟雾、湿雾等。有些药剂如触杀剂、胃毒剂等, 在喷雾或喷撒后也会有少量气体挥发, 只能说这些挥发的少量气体可能有熏蒸作用, 但因挥发性太低而不能说其是熏蒸剂。不管药剂的原来状态和剂型如何, 熏蒸剂最终作用于有害生物的是其气体状态的分子。这些气体分子通过挥发、扩散、穿透等最后达到有害生物细胞或组织内起到致死作用。密封环境是指储藏有保护对象且具有一定气密性, 从而使熏蒸剂在一定的时间内保持一定的浓度水平的场所和相应构成材料, 它可以是临时的密封结构或永久性的建筑结构。这些结构从材料上包括金属、水泥、砖混结构、塑料薄膜、高分子材料、苫盖材料等, 从场所形式上可以有仓房、帐幕、集装箱、船舶、小型熏蒸器等。有害生物则包括对保护对象不利或造成危害的各种有害生物, 如害虫、螨类、鼠类、线虫、微生物、特殊的植物及种子、一些软体动物等。

熏蒸是一个复杂的过程, 相关因素包括密封环境条件、适当的熏蒸剂及其施用技术、合格的操作实施人员、科学的操控过程、对目标有害生物知识的了解、严格的安全防护等。在熏蒸中影响杀死害虫的主要因素涉及熏蒸剂浓度、保持有效浓度及足够的熏蒸时间、熏蒸期内的环境温度和湿度、粮食水分等。保持有效熏蒸剂浓度的一个基本前提是要有足够好的密封条件, 只有在环境密封条件足够好的情况下才能进行有效的熏蒸, 对于较差的场所则需要必要的辅助手段才能熏蒸。

通常的熏蒸过程是从施药即开始计算熏蒸时间, 事实上从杀死目标有害生物的角度说, 在熏蒸剂没有达到有效浓度之前的密封是难以起到熏蒸作用的。一般熏蒸过程中熏蒸剂是从局部扩散开来, 即环境中会有一些害虫先接触到有效的气体浓度, 但对于整体熏蒸过程而言, 熏蒸时间应当是从密封环境内各部位都达到有效杀虫浓度后才开始。熏蒸过程的时间长短, 除与所用的熏蒸剂种类、性质、

施用方法等有关外，还与目标害虫的生存状态、处理粮食和环境的温度、熏蒸剂的使用量和浓度等有关。所以，在熏蒸中了解密封环境中各部位何时达到有效杀虫浓度也是相当重要的。

成功的熏蒸过程应当包括进行熏蒸操作的人安全不受到伤害、在熏蒸区域附近的人畜安全、熏蒸环境完好、目标有害生物的各发育期或生长阶段全部被杀死、被处理和保护的物品品质完好等。

熏蒸的优点包括通常可以快速杀死目标害虫、气体可以达到目标害虫而不需移动商品，等等。在有些情况下熏蒸处理是唯一的杀虫处理方法，具体的实施方法因杀虫技术或具备条件的情况、经济方面的考虑等而不同。熏蒸也有其不足之处，如防治害虫的作用仅限于熏蒸过程中，散气后不能防止再感染的害虫；一般熏蒸剂对人有较大的毒性，操作中必需专门的防护；熏蒸作业不能单人操作；某些货物或商品或储藏场所可能会受到熏蒸剂的腐蚀破坏；熏蒸过程受环境温度的影响太大等。

二、储粮熏蒸过程

储粮熏蒸过程大体可分为熏蒸前的准备、施药及密闭熏蒸、散气与善后处理三个阶段。

（一）储粮熏蒸前的准备

1. 熏蒸人员

在适合熏蒸的密闭环境中进行熏蒸，要由训练有素的专业人员进行操作，或部分工作在训练有素的、有一定组织能力的业务骨干的带领下完成，要有极严格的安全防护措施。专业人员不仅要熟悉虫害发生情况和杀虫药剂方面的技术知识，而且还要了解与虫害蔓延和防治有关的许多因素。熏蒸负责人的责任包括环境密封性能检测、熏蒸情况了解、熏蒸方案的制定、相关材料的准备、安全防护器材的检查与准备、安全知识的了解、工作任务的分配、熏蒸期间检查、熏蒸散气管理与检测、熏蒸善后处理等。在有些国家熏蒸只能由持有专门执照的人员进行。从事熏蒸的工作人员应当身体健康，包括没有任何呼吸道疾病等。不论进行什么样的熏蒸，熏蒸操作人员最少要在2人以上。

2. 充分了解现场情况

进行储粮熏蒸之前，非常重要对于待熏蒸的粮食和储粮环境等情况进行充分必要的了解，有时会因某些情况了解不充分造成熏蒸工作的被动甚至失败。熏蒸准备中需要了解的情况包括：

（1）储粮害虫的种类、发生密度、所处虫期、抗性状况和主要发生部位害虫发生的种类影响着熏蒸措施的决策，如发生的害虫是主要害虫还是次要害

虫、是否具有较强抗性等。

害虫的密度应以储粮中害虫发生最高点的密度代表全仓的虫口密度。在害虫密度评价时,采用取样筛检时储粮中的害虫密度以每千克粮食中害虫数量表示。现阶段,采用其他方法检测到害虫的结果应与取样筛检结果进行对照。对于空仓和器材中的害虫密度采用其他规定的方法计算。不同虫期和抗性水平的害虫对药剂的敏感性或耐药力不同,在熏蒸过程中使用的熏蒸剂和采取的相应技术方法等应能够杀死耐药力最强的虫种和虫态。

不同的季节和储粮状况影响到害虫发生的部位,不同的害虫种类因其习性不同所处的主要发生活动部位也会不一样,如谷蠹在环境低温时期主要存在于粮面下2~3m处,而在仓温较高时则在粮堆中呈分散型分布;温度稍高一些的季节,玉米象、书虱则多见于粮堆表层。这些因素有时也影响到熏蒸效果及其评价,尤其是在熏蒸气体分布均匀性不太好时尤为明显。如果已知所要处理的害虫对熏蒸剂抗性情况,在不得已还需施用此药剂的情况下,在使用技术、用药剂量、甚至在熏蒸剂浓度检测等方面都要严格操作,如适当增大施药量、延长密闭时间等。

(2) 粮食的种类、数量、用途、水分、杂质、储藏时间、堆放形式、堆码高度、粮温、仓温、气温、仓内湿度和大气湿度等 不同粮食品种对熏蒸剂在粮堆内的扩散、分布、穿透影响有所不同,进而影响到气体分布均匀性,杀虫效果也会不同。在同样的仓房内粮食数量的多少影响着用药量、用药方式和气体分布及效果等。熏蒸中有时还要考虑要处理粮食的用途以及可以允许的残留限量等。

粮食水分的高低不仅影响到粮食在密封熏蒸期间的储藏安全,还影响到熏蒸剂的吸附,从而影响到杀虫效果。粮食水分过高时甚至还会造成药害等不利影响。粮食杂质含量高时会增大对熏蒸气体的吸附,影响气体的分布,对此应酌情增加用药量和采取相应措施等。储藏时间的长短影响到所用熏蒸剂种类的选择。如需要快速熏蒸处理的货物,就不能用要求密闭时间太长的磷化氢作熏蒸剂,而选择可以在短时期内即可完成熏蒸作业的熏蒸剂等。粮食的堆码形式不同,会影响到气体分布,包括气体分布的速度和均匀度等。再者,熏蒸作业过程也要因堆码形式的不同而进行相应调整。粮温、仓温、气温会影响到熏蒸剂的挥发和扩散,影响到熏蒸气体在仓内的保持状况,影响到粮食对熏蒸剂的吸附,也会影响到害虫自身的生命活动,这些都将影响熏蒸效果。

(3) 储粮设施的结构、密闭性能、内部机器设备以及四周居民区、工作区的距离等 储粮设施的结构、规模大小、储粮情况等会影响熏蒸药剂的选择、施药方式的合理确定等。密封性能的好坏直接影响着熏蒸的效果,在用药剂量、用药方式(如是一次性施药,还是间歇施药等)的选择上都与熏蒸环境的密封性能有关。通常对于密封性能不太好的环境进行间歇或补充施药比一次性施药效果

要好。

在确定所用的熏蒸剂后，如熏蒸剂可能影响到储粮环境内的设备器材安全，要尽量减少药剂对熏蒸环境内部机器设备的不良影响，或采取适当措施将机器设备保护起来。

在毗邻居民区、工作区的场所进行熏蒸，应慎重选择熏蒸剂的种类、应用剂量以及施药方式、散气方式等，并严格执行安全距离的规定。

(4) 了解近期的天气情况 由于环境气候因素会影响到熏蒸气体浓度的分布与保持，影响到熏蒸操作的安全和方便性，熏蒸中应尽量避免剧烈气候变化对熏蒸的影响，尤其不要在大风大雨天进行熏蒸。

(5) 测量仓房和粮堆体积 熏蒸前要准确测量、计算仓房和粮堆的体积，以便合理有效地计算用药量和布置施药点，同时也有助于合理密封等。

(6) 现有的技术条件或手段 在了解拟熏蒸的目标对象和环境后，还要了解熏蒸单位已有的熏蒸技术条件，如具备什么样的药剂、有哪些可采用的施药方法、有哪些应具备的监控、监测或检查手段等，有些技术手段是不可或缺的，如气体浓度检测手段、安全检测报警手段、安全防护器材等。

3. 制定熏蒸方案并报批

根据现场调查的情况制定熏蒸方案。对调查的情况进行综合分析，本着“安全、经济、有效”的原则，选择药剂种类、确定密闭方法、密闭时间、防护措施和注意事项，根据工作量确定参加人数，按规定要求选择参加人员。熏蒸方案要向单位负责人或上级主管部门汇报，批准后方可实施熏蒸工作。

4. 准备熏蒸用具和器材

根据选用的熏蒸药剂、施药方法、储粮情况等准备充分完好的施药器材、密封材料、安全防护器材和用具、检测检查材料等。

5. 整理粮堆和熏蒸物

整仓散装粮要扒平粮面，整理好相关器材，留好走道，人员出入口和通道要方便、安全。包装粮熏蒸时粮仓要堆码牢实，堆垛之间要架木板，出入口要堆成梯形或设置步行梯，以便安全行走。

6. 熏蒸效果检查准备

熏蒸效果的检查包括熏蒸中的效果检查和熏蒸后的效果检查。熏蒸中的情况检查可以包括气体浓度的分布与变化检查、杀虫效果的检查、密封状况的检查等。每次熏蒸前应在熏蒸环境布设气体浓度检测装置，以测定仓内各处熏蒸浓度分布是否均匀与有效。有条件时，应放置检查熏蒸效果的虫笼，以便更科学地评价熏蒸效果。熏蒸后效果的检查主要可以通过预置一定的试虫样品以便有目的地检查效果。在熏蒸前检查粮情测控系统的完好性也是必要的，在熏蒸中有时可以通过检测粮温的变化在一定程度上了解到熏蒸中的杀虫效果。

7. 熏蒸的分工和指挥

负责熏蒸的指挥人员，对施药人员要进行组织分工，交待任务，明确责任，必要时可先进行一次演习。大型熏蒸要与当地消防、卫生部门取得联系，说明药剂种类和性能等情况，一旦发生事故，能有针对性地组织抢救。

(二) 熏蒸施药及密封

1. 施药顺序

对于仓内施药熏蒸的仓房要先进行仓房其他部位的密封，只留一个进出口用于熏蒸作业。分垛堆放的储粮在整仓熏蒸时要由上而下，自里向外循序进行。仓内分垛堆放的储粮要由里向外，由上而下施药。对于整仓散装的储粮，在进行整仓熏蒸或膜下熏蒸时，在粮面施药时也要由里向外进行。整个仓内施药完毕后再对进出口进行密封。对于仓外施药的熏蒸，要对整个仓房进行全部密封后再进行施药。

2. 施药中的防火

开启磷化铝药桶时，药桶口如有着火现象，可将药桶及时摇晃，或用沙或粮食压盖，切不可用水灭火。仓外开启磷化铝桶时，人应处于上风方向。仓内施药时通过控制施药点和每点的施药量等防止着火。仓外施药时要控制施药量，或磷化氢产生的速度，或其他方式防止磷化氢着火或燃爆。

3. 人员安全

负责清点人数的人员，要密切注意施药人员的动态，发现有人出现不适反应要及时抢救并有预备人员替补。采用机械仓外施药熏蒸时，所需操作人员较少，但至少要有两人以上在现场，以防意外事故发生。

4. 测漏补漏

施药后要对施药的仓房和货位四周进行测漏，如有熏蒸气体外漏，及时采取补漏措施。

5. 浓度检测

施药后的密封期间要适时检测仓内的熏蒸气体浓度，了解气体分布的均匀性、达到有效浓度的时间、达到最高浓度的时间、浓度的衰减情况等，必要时应补充施药以保持足够的杀虫气体浓度。

6. 密封中的杀虫效果检测

在熏蒸后期即将散气之前，取出预先设置的试虫笼或虫样进行害虫存活情况检查，如果其中仍有害虫存活则不散气而继续熏蒸，并检测浓度是否有效，如浓度过低则要进行必要的补充施药。如果虫笼中害虫已全部死亡，可以在延长3~5d或更长时间的基础上进行散气。

7. 警戒标志

熏蒸过程中要在适当的地方标明所使用的熏蒸剂类型和处理日期的警告标记，以避免接触外逸的熏蒸剂和防止人员未经允许进入熏蒸处理场所。

(三) 散气和善后处理

当确认密封环境内的害虫尤其是最耐药的虫种和虫态已完全被杀死后，可以进行通风散气。在有些情况下，所熏蒸的粮食还要继续长期储存，如果条件允许可以暂不急于散气而继续密封。在达到熏蒸效果仍继续密封的过程中，环境内的熏蒸剂浓度也会继续下降。但要注意，对于熏蒸处理而没有经过散气过程的仓房，在必须进行储粮作业时要做安全检测和必要的安全防护。

散气可采用自然通风散气和（或）机械通风散气。散气应从仓房外部开启门窗，先开启下风方向的门窗，后开启上风方向的门窗。浅圆仓应开启轴流风机。采用机械通风散气，散气时间一般为3~5d；采用自然通风散气，散气时间一般为5~7d。

如从仓房外部不能开启密封仓窗，可先打开进出口，散气1d以上，用测氧仪检测氧气浓度在安全水平以上时，再配戴隔离式防毒面具进仓开启仓内密封，或熏蒸操作人员佩戴防毒面具进仓开启仓窗或轴流风机通风散气。

散气后，当仓内磷化氢浓度降到 0.2ml/m^3 以下时，人员方可进仓。散气期间应注意人员安全防护和防止外界害虫的感染。散气时的操作人员要2人以上。

第二节 储粮熏蒸剂的现状与前景

一、储粮熏蒸剂的特点

用熏蒸剂杀灭储粮害虫可以在不搬动粮食的情况下，以熏蒸气体分子主动接触密封环境内所有部位的害虫，以达到消除和控制害虫的目的。进行储粮熏蒸杀虫有时甚至不需专门的设备、电力或人力等，通常是最经济最有效的方法。早在公元前十一世纪的西周时期，中国已用牡鞠、嘉草、莽草等植物杀虫剂熏杀粮食害虫。十九世纪中期，法国最早使用二硫化碳这一化学物质熏蒸防治谷象，并发现其对米扁虫具有杀灭力，以后逐渐产生了三四十种化学熏蒸剂。熏蒸剂可被定义为在一定的温度和压力下以足够的气态浓度杀死有害生物的化学药品。这就意味着熏蒸剂不管其使用状态如何，都是以最严格的气体形式与害虫接触或进入虫体。这里所说的熏蒸剂不包括一般的作为烟或雾的气雾剂或悬浮剂，其关键点是熏蒸剂以气体分子状态进行扩散和分布。以分子状态运动扩散可以分布到更远更大的范围，甚至能穿透所要熏蒸的商品，而气雾剂是以分子集团或颗粒状态分散，难以穿透商品杀虫。

1. 理想的熏蒸剂应具有的主要性能

(1) 熏蒸剂首先要对有害生物的杀灭效果好, 对人及高等动物的毒性低。而目前所用的储粮熏蒸剂对暴露的害虫通常都有很好的致死效果, 但因环境条件的变化在杀虫效果上会出现一定的差别。目前储粮熏蒸剂在一定的气体状态时对人基本上都是剧毒的。

(2) 药剂在保护对象上的残留低。目前所用的储粮熏蒸剂在施用以后在粮食上的残留情况有很大的差异, 有的具有很大的毒性, 而有的则因为解吸和降解变为无害残留。如磷化氢熏蒸后在粮食上残留的降解物在国际贸易被认为是无害残留。

(3) 产品价格低廉, 易于运输、储存、管理, 使用操作简便。

(4) 药剂对金属及织物无害, 不燃爆, 不水溶。

(5) 施用后熏蒸剂扩散性和穿透性好, 易于气化等。

2. 一些储粮熏蒸剂的不足之处

许多熏蒸剂在熏蒸应用中存在一些较为明显的不良性能, 如:

(1) 具有腐蚀性的气体侵蚀熏蒸密闭环境或器材;

(2) 一些反应性的物质与商品形成不可逆的化合物, 从而造成残毒或污染, 或出现可见的污斑, 或产生难闻的气味等;

(3) 一些具有生理活性的化合物对要保护的植物或种子或被处理商品造成药害;

(4) 因药剂或其发生物化学不稳定性极易失火、爆炸而不易操作使用等;

(5) 对人或高等动物有不可避免或不能容忍的毒性等。

至今已有许多熏蒸剂因在使用中或者使用后, 存在这样或那样的不良性能而被取消或限制使用。

二、主要储粮熏蒸剂概况

目前一些国家获准使用的熏蒸剂主要有磷化氢、溴甲烷、二氧化碳、氮气、敌敌畏、氯化苦和氢氰酸等, 其中氮气、二氧化碳也被列为气调基质。中国目前可用于储粮或其他场所的熏蒸剂包括了磷化氢 (其发生物为磷化铝片剂、丸剂、粉剂和磷化锌)、氯化苦、敌敌畏、溴甲烷等, 这些熏蒸剂在实际应用和发展中的情况各有不同。

(一) 淘汰中的溴甲烷

溴甲烷 (methyl bromide), 又叫甲基溴, 从熏蒸杀虫角度说, 是一种性能优良的储粮熏蒸剂, 自 20 世纪 50 年代得到应用以来, 广泛地用于农业, 包括土壤、种植产品及制品的杀虫灭菌, 以及植物产品国际贸易的出入境检疫处理, 各

类构筑物如历史古建筑、仓库、船舱、车辆、飞机机舱、食品加工厂等的杀虫。然而溴甲烷是一种环境破坏物质，可以破坏大气中的臭氧层。臭氧层被大量消耗后，吸收来自太阳的紫外辐射的能力大大减弱，导致从太阳到达地球表面的紫外线 B 明显增加，给人类健康和生态环境带来多方面的危害，目前已受到人们普遍关注的问题主要包括对人体健康、陆生植物、水生生态系统、生物化学循环、材料以及对对流层大气组成和空气质量等方面的影响。过多的紫外线对人体健康潜在的危险包括引发和加剧眼部疾病、皮肤癌和传染性疾病。实验证明一定强度的紫外线会损伤角膜和眼晶体，如引起白内障、眼球晶体变形等。据分析，大气平流层中臭氧减少 1%，全球白内障的发病率将增加 0.6% ~ 0.8%，全世界由于白内障而引起失明的人数将增加 10 000 人到 15 000 人；如果不对紫外线的增加采取措施，从 2004 年到 2075 年，紫外线 B 辐射的增加将导致大约 1 800 万白内障病例的发生。紫外线 B 的增加能明显地诱发人类常患的三种皮肤疾病，其中巴塞尔皮肤瘤和鳞状皮肤瘤是非恶性的，另一种恶性黑瘤是非常危险的皮肤病，这种危害对浅肤色的人群特别是儿童尤其严重。动物实验发现紫外线照射会减少人体对皮肤癌、传染病及其他抗原体的免疫反应，进而导致对重复的外界刺激丧失免疫反应。已有研究表明，长期暴露于强紫外线的辐射下，会导致细胞内的 DNA 改变、人体免疫系统的机能减退、人体抵抗疾病的能力下降。这将使许多发展中国家本来就不好的健康状况更加恶化，大量疾病的发病率和严重程度都会增加，尤其是包括麻疹、水痘、疱疹等的病毒性疾病、通过皮肤传染的寄生虫病如疟疾等、肺结核和麻疯病等细菌感染以及真菌感染疾病等。目前《蒙特利尔议定书，Montreal Protocol》已将其列为环境受控物质，对于环境受控物质的评价采用了臭氧耗减潜能值（Ozone depletion potential，简称 ODP）的概念。规定的 95 种受控物质包括：氟氯碳、哈龙、四氯化碳、1, 1, 1 - 三氯乙烷、氟溴烃、氟氯烃和溴甲烷等。臭氧破坏物质（Ozone depletion substance, ODS）在大气中都会产生温室效应，使地表和近地面大气温度增高，造成全球气候变暖的环境问题。与含氯氟烃的臭氧破坏能力为 1 相比，溴甲烷的臭氧破坏能力为 0.7。为此，国际有关组织如联合国开发计划署（UNDP）、联合国工业与发展组织（UNIDO）和世界银行对于替代和取消溴甲烷的使用制定了时间表。制定的发达国家淘汰溴甲烷的时间表为 1999 年削减 25%，2001 年削减 50%，2003 年削减 70%，2005 年全部淘汰。发展中国家的淘汰时间表为 2002 年冻结在 1995 ~ 1998 年的平均水平上，2005 年削减 20%，2015 年全部淘汰。

目前已有许多国家实现了淘汰目标，但仍有一些国家因某种原因尚未实现预定目标。围绕着新的目标和面临的问题，中国政府开始对 1993 年制定的《中国消耗臭氧层物质逐步淘汰国家方案》进行修订。保证实现 1999 年冻结、2005 年淘汰 50% 和 2010 年淘汰 100% 的三阶段淘汰目标进行了重新分析和仔细的考虑，

并制定了详细的行动计划。从生产、供应、消费、进出口等多方面同时控制 ODS 的生产和消费。中国政府已于 2003 年 4 月批准《蒙特利尔议定书》的《哥本哈根修正案》。按照该议定书,中国应在 2005 年前将溴甲烷消费量消减到 1995~1998 年平均消费量的 80%,到 2015 年前除检疫熏蒸外完全淘汰溴甲烷。国家粮食局作为中国粮食仓储行业管理部门,积极执行中国政府的决定,配合国家环保总局等部门,以积极的行动落实应该承担的国际义务。2006 年 9 月国家粮食局和国家环境保护总局联合发布了关于粮食仓储行业全面停止使用溴甲烷的公告(《国家粮食局和国家环境保护总局公告》2006 年第 4 号),自 2006 年 12 月 31 日起,中国粮食仓储行业不得使用溴甲烷作为熏蒸剂。依据公告 2006 年底,溴甲烷将在粮食仓储行业被全部淘汰,自此溴甲烷在粮食仓储行业禁用。

(二) 面临严峻挑战但仍要长期使用的磷化氢

磷化氢(phosphine)作为熏蒸剂已有 70 多年的历史,长期以来一些不科学的使用使之面临着害虫对其日益严重的抗性问题的,同时在生产中也出现了很多失败的熏蒸案例。磷化氢应用中的一些不科学性主要表现为:①许多熏蒸的仓房从建筑结构上就存在着先天的密封不足,在进行熏蒸处理时仅靠后期的简单密封难以满足应有的熏蒸要求,致使施药后大量熏蒸气体在没有分布到粮堆内部尤其是生虫部位之前已外漏,或在粮堆中分布不均匀,不能完全杀死粮堆内各部位的害虫,或熏蒸气体在粮堆内保持有效浓度的时间不够等;②有的地方在采用以往的方法和剂量不能得到预期的杀虫效果后,错误地认为可能是用药量少了,为了将害虫杀死,再次熏蒸时则过分地提高用药剂量,结果是因磷化氢在高剂量或高浓度时可导致害虫出现保护性昏迷,进而引起熏蒸失败;③还有的情况下认为低浓度磷化氢有利于熏蒸效果的提高,但没有考虑到一些抗性害虫也是需要适当高的浓度才能杀死的,在熏蒸实践中缺少对抗性害虫种群和耐药虫态的针对性考虑或处理也是导致熏蒸失败的一个重要原因;④有的磷化氢(磷化铝)产品应用说明中,建议用药后密封 3~5d,后来发展到密封 7d 或 10d,这些建议中的磷化氢熏蒸密封时间现在看来在许多情况下是远远不够的。磷化氢熏蒸中影响密封时间的因素有很多,如粮堆温度、用药浓度、害虫耐药程度或抗药性等,不能一概而论;⑤许多熏蒸是在剂量指导下进行的,在熏蒸时只是考虑了单位粮食或容积的剂量和总用药量,这些药剂被施用后在仓内或粮堆中是否很快达到了有效杀虫浓度?何时达到了杀虫浓度?是否有因浓度过高可能会导致害虫出现保护性昏迷?是否有熏蒸死角或局部过低浓度区存在?有效浓度保持的时间是否足够长?这一系列问题基本上都是凭经验靠感觉来进行的,没有浓度的准确检测,也就难免熏蒸中的盲目性。

采用磷化氢熏蒸粮食时掌握合理的气体浓度是至关重要的。在实际应用中,

对于不同仓房、不同熏蒸时间、不同虫种、不同虫态、不同害虫抗性程度等的有效浓度都有差异。一般而言,磷化氢杀死害虫的浓度因密闭条件、环境温度、熏蒸密封时间、害虫发生情况等而有所变化。为了保证杀虫效果,应做好对磷化氢气体的浓度检测工作,以保证粮堆各部位在熏蒸期内总是维持有效的磷化氢杀虫浓度。这对于避免熏蒸失败,更进一步说,对于防止害虫对磷化氢抗药性的发展具有重要意义。换言之,磷化氢熏蒸应以浓度和杀虫效果为指导。2002 年发布实施的 LS/T 1201—2002《磷化氢环流熏蒸技术规程》中针对不同害虫情况、不同粮食温度等条件下推荐了 $100 \sim 350 \text{ ml/m}^3$ 的浓度,密封时间 14d 至 28d 以上的参照数值。从近几年的应用情况看出,这些参数基本可以成功指导熏蒸。但对于一些抗药性或耐药性特别大的害虫,如锈赤扁谷盗,实际熏蒸浓度应就高处理或更高一些。

熏蒸过程中保证磷化氢浓度的有效、均匀分布与施药技术、方法和手段等是分不开的。国内在施药技术上做出了许多有益的探索,较为实用可行的技术主要有缓释施药法、磷化氢仓外发生器施药法、仓外钢瓶装混合气体施药法、埋藏施药法、自然潮解施药法等。在促使磷化氢均匀快速分布上,采用环流技术对于大型深层粮堆是有效的方法。我国在磷化氢环流技术应用上近几年发展迅速,从仓外移动式 and 仓外固定式环流装置,发展到仓内膜下环流熏蒸,从大型仓房的普遍应用,发展到了中小型仓房,甚至露天储粮。从仓外气体施药发展到自然潮解结合环流施药等。在国外环流熏蒸也有一定的发展,结合钢瓶装混合气体使用的气流熏蒸法、气流循环法得到认同,如 80 年代澳大利亚 BOC 公司开发了 Eco2Fume,已在南非、新西兰、塞浦路斯、美国等国家和地区注册。但近些年澳大利亚的专家正在推广磷化氢发生器施药技术,主要是因为此方法较钢瓶装的气体更为经济。国内外在磷化氢应用基础和理论研究上,也有一定的进展。主要在对有效浓度的较为细致的探索,在害虫抗药性方面的研究也比较多,如由河南工业大学(原郑州工程学院)、成都粮食科学研究所和广东粮食科研所与澳大利亚进行的国际合作项目;Schilpalius (2000) 研究了 200 多个 DNA 标记,并结合基因图谱,描述谷蠹染色体中的 9 个基因,其中有六个与抗性有关。DNA 技术可用于确定抗性基因,可望用于快速检测抗性和增效剂研究等。

(三) 熏蒸能力有限或面临淘汰的熏蒸剂

1. 敌敌畏

敌敌畏(dichlorvos, DDVP)向粮堆内的穿透性差,又易被粮食吸附,实仓只用于粮面熏蒸,也适用于空仓、加工厂、包装器材、铺垫材料等的杀虫处理。敌敌畏对哺乳动物的毒性是能抑制胆碱酯酶,其毒性解除很快,但被敌敌畏抑制的害虫的胆碱酯酶不容易复活,因此害虫的中毒是不能解除的。敌敌畏用于空仓

杀虫时,尤其对于高大仓房,施药后气体的分层会对杀虫效果有影响,应注意仓内高处有效浓度的保持。

英国政府最近决定,禁止出售约 50 种杀虫剂,原因是它们含有可能导致人类癌症和神经紊乱的敌敌畏。据报道,这一决定是根据英国杀虫剂顾问委员会的意见做出的。该委员会认为,不能排除长期接触敌敌畏导致皮肤癌、肝癌和乳腺癌的可能性。这项决定涉及约 50 种居民家庭常被用于杀灭苍蝇、飞蛾、黄蜂和蟑螂等的杀虫剂。有关企业已经推出不含敌敌畏的替代产品。科研人员将对敌敌畏的致癌特性作进一步研究。

2. 氯化苦

按现行规范氯化苦(chloropicrin, trichloronitromethane)可用于处理谷物和植物产品。但不可熏蒸成品粮、花生仁、芝麻、棉籽、种子粮(安全水分以内的豆类除外)和发芽用大麦。由于粮食对该药剂吸附过大,不易散气,地下仓不宜使用此熏蒸剂进行熏蒸。由于其挥发性不够好,熏蒸温度最好在 20℃ 以上。此剂为有高度刺激性的催泪毒剂,可以很小比例加入其他熏蒸剂充当报警剂。氯化苦具有杀菌和杀真菌性,对金属有腐蚀作用,使用中应注意金属表面和设备的保护。氯化苦可强烈刺激眼睛,会造成肺损伤。被认为其与被熏蒸物品的反应生成物的残余会有无机硝酸盐和亚硝胺。1917 年法国首先使用,1934 年日本开始禁止用于米谷中,其原因就是其化学结构中有亚硝基,可能有致癌作用。

3. 氢氰酸

氢氰酸(hydrogen cyanide, hydrocyanic acid, HCN)在水中的溶解度很高,会给水分大的物品带来损害。它溶于水后为一种稀酸。这种酸不仅会使这些被处理的物品变得难吃,人食用后还可能有危险,而且它还有引起烧伤、枯萎或褪色等作用。对人和高等动物是一种烈性速效毒药,可能对植物造成药害,用于种子安全,但不推荐用于鲜果和蔬菜。常压下商品对氢氰酸的吸附能力很强,其对一些物品的穿透力较差。氢氰酸对人体的慢性影响表现为神经衰弱综合症,如头晕、头痛、乏力、胸部压迫感、肌肉疼痛、腹痛等,并可有眼和上呼吸道刺激症状。皮肤长期接触后,可引起皮疹,表现为斑疹、丘疹等。

氢氰酸于 1877 年被开始用作熏蒸剂,1886 年在美国加利福尼亚州用于帐篷下熏蒸树木防治介壳虫。氢氰酸是我国 50 年代应用的主要熏蒸剂,因毒性过大和经济性、方便性等原因被磷化氢替代。氢氰酸曾广泛用于熏蒸仓储建筑结构如面粉厂,后为使用更为方便的溴甲烷替代。目前在法国、德国、瑞典、新加坡等仍获准用于处理飞行器或建筑物。

(四) 环境友好但应用成本较高的熏蒸剂

广义地说,充氮和充二氧化碳气调也可视为采用这些气体的熏蒸,即二氧化