小麦粉堆垛硫酰氟熏蒸及 杀虫效果的实仓试验

郭 超,曾 伶,劳传忠,卢木波,郑 妙,杨永强

(广东省粮食科学研究所 粮食储藏与害虫防治研究室,粮食储运国家工程实验室,广东 广州 510310)

摘 要:研究了五面密闭方式密封的小麦粉堆垛以20 g/m³硫酰氟熏蒸工艺,分析了硫酰氟的熏蒸杀虫效果和渗透性。结果表明,硫酰氟熏蒸52 h 完全可以杀死常见储粮害虫。试验中,以五面密闭方式薄膜密封的小麦粉堆垛气密性较差,硫酰氟浓度半数衰减时间 HLT 仅为1.6 h,此种密封方式不适合进行硫酰氟熏蒸。硫酰氟可以渗透到1.5 m 深度的小麦粉中,熏蒸52 h 可以杀灭小麦粉堆内0.6 m 深度的害虫。此外,赤拟谷盗、锈赤扁谷盗、米象、锯谷盗对硫酰氟存在不同的耐受力。关键词:小麦粉;硫酰氟;熏蒸;渗透性

中图分类号:S 379.5 文献标识码:A 文章编号:1007 - 7561(2016)03 - 0104 - 04

Effect of disinsection by fumigation with sulfuryl fluoride on granary loaded with stacks of bagged flour

GUO Chao, ZENG Ling, LAO Chuan - zhong, LU Mu - bo, ZHENG Miao, YANG Yong - qiang (Grain Storage and Pest Control institute, National Engineering Laboratory of Grain Storage and Logistics, Guangdong Grain Science Research Institute, Guangzhou Guangdong 510310)

Abstract: The sulfuryl fluoride fumigation with the concentration of 20g/m3 in five – side – sealed space loaded with stacks of bagged flour was researched. The effect of the fumigation and its permeability was analyzed. The results showed that all of the different life stages of pests were killed after 52h. The half life during fumigation was 1. 6h because of the poor gas tightness, which indicated that the five – side sealing mode was not suitable for sulfuryl fluoride fumigation. Sulfuryl fluoride could permeate into the depth of 1.5 m in the stacks to kill the adult pests in the depth of 0.6m after fumigation for 52h. The tolerance of *Tribolium castaneum* (Herbst), *Cryptolestes ferrugineus* (Stephens), *Sitophilus oryzae* (Linnaeus), *Oryzaephilus surinamensis* (Linnaeus) were different.

Key words: flour; sulfuryl fluoride; fumigation; permeability

小麦粉和食品加工厂房、空仓货柜或其他运输工具通常用熏蒸作为杀灭或隔离储藏物害虫的手段,其中溴甲烷、磷化氢和硫酰氟是使用最为广泛的三种熏蒸剂^[1]。溴甲烷由于对大气平流层中的臭氧层有破坏而影响到地球的人类生存环境,现已被联合国环境署列为大气臭氧层枯竭物质而限制和取消使用^[2]。除特殊情况的检疫熏蒸外,根据国际《蒙特利尔议定书》的《哥本哈根修正案》,2015 年中国将完全淘汰溴甲烷。磷化氢作为粮食仓库防治害虫的首选熏蒸杀虫剂,广泛用于储粮害虫的防治实践。因仓房气密性差和高温下熏蒸时间过短等不

合理使用磷化氢,导致许多国家的储粮害虫产生了 抗药性^[1-3]。因此,粮食仓储行业研究开发新的熏 蒸剂具有重要的意义。

硫酰氟是一种具有发展前途的熏蒸剂^[4-5],近年来其应用范围不断扩大。硫酰氟具有沸点低(-55.4℃)、水中低溶解量(25℃下750 mg/kg)、蒸汽压高(21.1℃下15.98 bar)等易扩散的物理性质,还具有熏蒸杀虫渗透性强、杀虫广谱、杀虫速度快、散气时间短、对发芽率无影响、毒性中等、不燃、不爆、不腐蚀、没有残渣、使用温度范围广等优点^[6-7]。由于硫酰氟作为熏蒸剂对储粮害虫防治具有较好的效果,不少国家将其批准用于食品机械、粮食储藏熏蒸。2003 年 6 月,硫酰氟首次在瑞士被批准为食品加工设备熏蒸剂使用,现在已经在很多国

收稿日期:2015-11-11

基金项目:粮食公益性行业科研专项(201313002) 作者简介:郭超,1982 年出生,男,硕士,工程师. 家批准使用,如澳大利亚、加拿大、法国、意大利、德国、英国和美国^[8-9]。2004 年德国批准硫酰氟为面粉厂空仓、食品储藏室空仓和干果熏蒸剂^[7]。2005 年硫酰氟以商品名 Profume 被注册用于饲料和食品加工杀虫^[10]。2007 年我国批准硫酰氟可在粮食中使用^[11]。目前,在我国粮食仓储行业仍以使用磷化氢熏蒸为主,而硫酰氟熏蒸应用较少。因此,开展硫酰氟熏蒸应用研究具有重要意义。

近十年来,国内外主要开展了硫酰氟实仓熏蒸 杀虫效果、熏蒸过程浓度分层及泄漏情况和熏蒸完 成后熏蒸对象残留情况等研究。Small 等(2007)采 用诱捕器评价了英国面粉厂用硫酰氟和溴甲烷熏蒸 防治杂拟谷盗和地中海粉螟的效果,结果表明熏蒸 完成后均诱捕不到杂拟谷盗和地中海粉螟[12]。严 晓平(2008)报道了以浓度为20 g/m3的硫酰氟熏蒸 散装稻谷,熏蒸5 d 对玉米象、米象、谷蠹、赤拟谷 盗、书虱等5种7个品系储粮害虫具有很好的杀灭 效果和抑制作用[11]。Baltaci 等(2009)指出 15、20 和 25 ℃下 11.6 g/m³硫酰氟熏蒸烟草粉螟,18 h 可 以完全杀灭幼虫和蛹。20 %和 25 %下,21.3 g/m³硫酰氟熏蒸烟草粉螟,48 h 可以完全杀灭幼虫和 蛹。龄期越大的卵对硫酰氟的耐受力越大[7]。 Athanassiou 等(2012)评价了在 27.5 ℃ 温度下硫酰 氟熏蒸48 h 对小眼书虱、嗜虫书虱、无色书虱、网翅 鳞虫齿的效果,结果表明成虫和若虫对硫酰氟敏感, 硫酰氟4g/m3至8g/m3可以完全杀死小眼书虱、嗜 虫书虱、网翅鳞虫齿,24 g/m3可以完全杀死无色书 虱;卵对硫酰氟耐受性比较强,完全杀死网翅鳞虫 齿、无色书虱的剂量分别为 24 g/m³、72 g/m³硫酰 氟^[4]。庄波等(2013)报道了以浓度为 15 g/m³的硫 酰氟全仓密闭熏蒸包装小麦,结果未见玉米象、锈赤 扁谷盗、书虱活虫[13]。卢健(2014)报道了以浓度为 15、20 和 25 g/m³的硫酰氟熏蒸片烟垛,22 h 熏蒸 浓度达到最大值,熏蒸240 h 可100%的杀灭各虫态 烟草甲[14]。王殿轩等(2015)报道了大型档案房硫 酰氟熏蒸,7 d 的熏蒸可完全杀死花斑皮蠹幼虫、谷 蠹成虫和嗜卷书虱成虫[5]。李星巧等(2006)介绍 了美国硫酰氟熏蒸手册中,在进行面粉厂等车间熏 蒸时,正常大气压下,硫酰氟熏蒸的最大累计剂量不 得超过1500g·h/m³,硫酰氟熏蒸的最大目标浓度 是128 g/m³[15]。此外,面粉加工厂房、档案房或集 装箱等大型熏蒸过程中硫酰氟浓度会呈现分 层[5,16-17],面粉加工厂房低楼层硫酰氟浓度高于高 楼层,硫酰氟释放后 6 h,厂房空间大部分区域硫酰 氟浓度一致,17 h 空间硫酰氟浓度降至一半^[17]。熏 蒸散气后熏蒸对象仍会向空间解析硫酰氟[10]。

Chayaprasert 等(2009)、Cryer 等(2008)分别建立了硫酰氟和溴甲烷的流体动力学模型,验证了天气条件对面粉加工厂厂房熏蒸的影响^[14],并对熏蒸过程硫酰氟和溴甲烷的气体泄漏进行预测分析^[19]。Chayaprasert(2012)指出与硫酰氟本身特性相比,由风影响的熏蒸剂泄漏率成为影响熏蒸效果的首要因素^[9]。但在众多研究报道中,硫酰氟熏蒸渗透性研究未做报道,特别是小麦粉等孔隙度较小的物料熏蒸。

本实验研究 20 g/m³硫酰氟熏蒸以五面密闭方式密闭小麦粉堆垛,分析硫酰氟对 8 种常见储粮害虫的杀虫效果,探讨小麦粉内硫酰氟的渗透性,为硫酰氟实仓熏蒸及面粉加工设备害虫防治等大型商业熏蒸提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 试虫培养

赤拟谷盗、杂拟谷盗、玉米象、米象、谷蠹、锯谷盗、锈赤扁谷盗、土耳其扁谷盗均本实验室进行标准化培养,培养条件为温度 28 ±2℃,相对湿度 70% ± 5%。

1.1.2 试验药剂

硫酰氟(99.8%):杭州茂宇电子化学有限公司。

1.2 仪器与设备

XK-IV 型熏蒸气体浓度检测仪:中国检科院检测技术与装备研究所; CTHI-250B 恒温恒湿培养箱:施都凯仪器设备(上海)有限公司; 农用复合膜(0.8 mm); 唐人牌防毒气导管(5 m):河北省唐山市化学厂; PVC 管(Φ110 mm); 聚四氟乙烯管(Φ4 mm)。

1.3 试验方法

1.3.1 硫酰氟熏蒸小麦粉堆垛

用 50 kg 小麦粉袋堆成 3 m×3 m×2 m 的堆垛,采用 0.8 mm 复合膜以五面密闭方式进行密闭。在堆垛距地面 30 cm 处设置施药口 1 个,将硫酰氟钢瓶置于室外天平上,通过减压阀和聚四氟乙烯管(Φ 4 mm)连接小麦粉堆和硫酰氟钢瓶。以减重法缓慢将 0.36 kg 硫酰氟通人小麦粉堆垛内。在小麦粉堆垛顶部放置赤拟谷盗、杂拟谷盗、玉米象、米象、谷蠹、锯谷盗、锈赤扁谷盗、土耳其扁谷盗 8 种储粮害虫混合虫态的虫样。虫样用 80 目筛绢袋装入并加入 30 g 饲料。熏蒸 52 h 后,拆封散气。定期检测堆垛内硫酰氟的浓度变化,熏蒸结束后检测虫样中害虫各虫态的死亡率,其中卵、幼虫和蛹的死亡标准分别在 30 ℃ 和 75%的条件下培养 30、20 和 10 d,

有无活着的成虫为标准。

1.3.2 硫酰氟在小麦粉堆垛内渗透深度研究

将直径为 0.11 m,长度为 2 m 的 PVC 管底部封闭,从上到下分别为 0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 和 1.5 m 深度的管内分别放置 50 头赤拟谷盗、米象、锯谷盗、锈赤扁谷盗等四种储粮害虫成虫的虫样。将 PVC 管按 3 个不同方位放置。熏蒸完毕后,检查害虫的死亡率。

2 结果与分析

2.1 小麦粉堆垛中硫酰氟浓度的变化

熏蒸过程中,小麦粉堆垛中硫酰氟浓度变化如图 1 所示。小麦粉堆垛中硫酰氟浓度 C 和熏蒸时间 t 遵循 $C=318.67t^{-1.907\,2}$ 的函数关系,硫酰氟浓度随时间的延长而逐渐减低。熏蒸 2 h 后硫酰氟浓度为 111.7 g/m³,52 h 硫酰氟浓度为 8.9 g/m³。在熏蒸过程中,0 至 16 h 内,硫酰氟浓度下降速度较快,由 111.7 g/m³下降至 15.2 g/m³,下降了 86.4%;在 16 h 至 52 h,硫酰氟浓度维持在 6.8 g/m³至 13.7 g/m³,由 15.2 g/m³下降至 8.9 g/m³,下降了 41.4%。熏蒸过程中仓内温度维持在 30 \mathbb{C} 至 35 \mathbb{C} 。

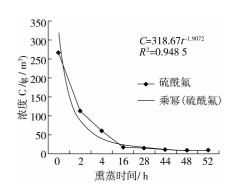


图 1 小麦粉熏蒸过程中硫酰氟浓度变化

2.2 小麦粉堆垛内害虫死亡情况

小麦粉堆垛内8种储粮害虫的死亡率如表2所示。8种储粮害虫成虫、幼虫、蛹、卵等四种虫态的死亡率均为100%,这表明在试验设计的浓度下熏蒸52h,完全可以杀死不同虫态的储粮害虫。在检

表 2 小麦粉堆垛内害虫的死亡情况

	成虫		蛹		幼虫		卵
虫种	数量	死亡率	数量	死亡率	数量	死亡率	死亡率
	/头	/%	/头	/%	/头	/%	/%
杂拟谷盗	1799	100	57	100	854	100	100
赤拟谷盗	1402	100	106	100	620	100	100
玉米象	808	100	1	100	1	100	100
米象	852	100	5	100	8	100	100
谷蠹	98	100	1	100	1	100	100
锯谷盗	1012	100	241	100	514	100	100
锈赤扁谷盗	321	100	28	100	65	100	100
土耳其扁谷盗	56	100	33	100	69	100	100

查害虫死亡情况时,储粮害虫的成虫是最容易检查的虫态,卵是最难以检查的虫态,而幼虫和蛹,尤其是蛀食性害虫的幼虫和蛹是较难检查的虫态,本试验中玉米象和谷蠹的幼虫和蛹仅检查到1头。

2.3 硫酰氟在小麦粉堆垛内渗透性

PVC 管中不同深度下四种储粮害虫的死亡率 如图 2 所示,储粮害虫的死亡率随深度的增大而降 低,硫酰氟熏蒸剂在小麦粉堆内的渗透性和杀虫效 果直接相关。由图 2 所示,在 0 至 0.6 m,赤拟谷 盗、锈赤扁谷盗、米象、锯谷盗的死亡率均为100%, 这表明硫酰氟熏蒸剂完全可以杀灭小麦粉堆内 0.6 m深度的害虫。在小麦粉 0.8 m 深度以下,赤拟 谷盗、锈赤扁谷盗、米象、锯谷盗的死亡率存在差异, 其中米象和锯谷盗的死亡率与深度近似呈线性变 化, 目随深度的增加而减小, 分别由89.3%减至 26.0% 和由 82.0% 减至 34.0%, 赤拟谷盗的死亡率 由28.0%降低至6.7%,并维持在6.7%上下;锈赤 扁谷盗的死亡率由60%降低至46.7%,并维持在 46.7%上下,这表明这4种储粮害虫对硫酰氟存在 不同的耐受力。同时,在小麦粉1.5 m 深度处,赤拟 谷盗、锈赤扁谷盗、米象、锯谷盗的死亡率分别为 6.7%、46.7%、26.0%和34.0%,这表明硫酰氟熏 蒸剂虽未能完全杀死害虫,但仍可以渗透到小麦粉 堆内1.5 m的深度。

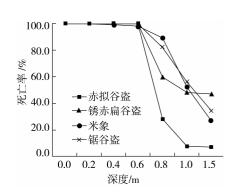


图 2 PVC 管中不同深度下四种储粮害虫的死亡率

3 结束语

Chayaprasert 等(2012)指出气体泄漏率与气体浓度半数衰减时间(HLT)呈负相关性。在理想情况下,商业熏蒸熏蒸剂浓度半数衰减时间应超过15 h,但是现实熏蒸中熏蒸剂浓度半数衰减时间在5 至22 h^[9]。根据硫酰氟浓度 C 和熏蒸时间 t 遵循 $C=318.67t^{-1.9072}$ 的函数关系计算,HLT 仅为 1.6 h。虽然本研究中 8 种储粮害虫在熏蒸 52 h 完全死亡,但本研究中 HLT 低于 Chayaprasert 报道的商业熏蒸HLT 的 15 h,这说明本研究中采用复合膜五面密闭的封堆方式是不符合商业熏蒸应用的。本研究中小

麦粉堆垛采用 0.8 mm 复合膜以五面密闭方式密 闭,采用浆糊粘合报纸和薄膜,此方式操作简单,取 材容易,在广东地区较为常用。作者在现场观察了 熏蒸过程中报纸和薄膜的粘合情况,结果发现此种 密封方式存在较大的漏气可能,从外观上看报纸和 薄膜看似粘合紧密,但实际上报纸下面的薄膜往往 存在折痕,硫酰氟就是通过折痕泄漏出去。随着时 间的延长,粘合的浆糊会慢慢变干,报纸和薄膜之间 的折痕会越来越大,堆垛漏气的情况更加严重。无 论报纸和薄膜之间的浆糊是否变干,五面密闭的方 式封堆都存漏气现象。熏蒸的目标是尽可能高地保 持熏蒸剂浓度和尽可能长地延长熏蒸时间。熏蒸剂 推荐的使用剂量应该通过熏蒸剂浓度 C 和熏蒸时 间 t 的累计量^[18]。Baltaci 等(2009)指出完全杀死 烟草粉螟所有虫态所需的 Ct 值为 1 022.4 g·h/m3, 未超过硫酰氟在德国注册时的推荐剂量 1 500 g· h/m³[7]。Leesch 等(1999)报道完全杀死脐橙螟和 苹果蠹蛾所需的 Ct 值 215 g·h/m³[20]。本研究中 熏蒸杀死8种储粮害虫累计时间为52h,Ct值为1 401 g·h/m³。杀灭不同种类害虫所需 Ct 值是不同 的,在实际生产中应根据实际发生的害虫选择对应 的 Ct 值。

李星巧等(2006)介绍了应用硫酰氟杀死虫卵时硫酰氟剂量要增加,其应用成本高于溴甲烷^[15],但实际上,溴甲烷价格自2010年起已大幅提高,硫酰氟价格已经远远低于溴甲烷,其应用成本低于溴甲烷。由于2015年溴甲烷已经禁止使用,粮食仓储行业在选择熏蒸剂时只有磷化氢和硫酰氟可供选择。由于硫酰氟具有易扩散、渗透性强、杀虫广谱、杀虫速度快、散气时间短、不燃、不爆、不腐蚀、无残渣、使用温度范围广等优点,且杀虫效果与磷化氢接近,硫酰氟完全可以与磷化氢交替。同时,国内自1976年发现储粮害虫对磷化氢产生抗性,常见储粮害虫对磷化氢的抗性居高不下。硫酰氟的应用,不仅可以逐步降低因害虫抗性导致的熏蒸失败的风险,还可以避免长期单一使用磷化氢这一熏蒸剂,延长磷化氢的使用寿命。

参考文献:

- [1] Bell C H. Fumigation in the 21st century[J]. Crop Protection, 2000, 19:563-569.
- [2]白旭光. 储藏物害虫与防治[M]. 北京:科学出版社,2008.
- [3]白青云,曹阳. 我国储粮书虱磷化氢抗性调查及测定[J]. 粮食储藏,2007,36;9-12.
- [4] Athanassiou C G, Phillips T W, Aikins M J, et al. Effectiveness of

- sulfuryl fluoride for control of different life stages of stored product psocids (Psocoptera) [J]. Journal of Economic Entomology, 2012, 105:282 287.
- [5]王殿轩,皇欣,陆群,等.大型库存档案硫酰氟熏蒸与杀虫效果 试验[J].河南工业大学学报(自然科学版),2015,35(3);71-75.
- [6]丁江涛,杨卫东,甘春水,等. 硫酰氟在小麦上的残留试验[J]. 粮食储藏,2013,43(3):49-51.
- [7] Baltaci D, Klementz D, Gerowitt B, et al. Lethal effects of sulfuryl fluoride on eggs of different ages and other life stages of the warehouse mothEphestia elutella (Hübner) [J]. Journal of Stored Products Research, 2009, 45:19 - 23.
- [8] Tsai W T, Mason L J, Chayaprasert W, et al. Investigation of fumigant efficacy in flour mills under real world fumigation conditions
 [J]. Journal of Stored Products Research, 2011,47;179 184.
- [9] Chayaprasert W, Maier D E., Subramanyam B, et al. Gas leakage and distribution characteristics of methyl bromide and sulfuryl fluoride during fumigations in a pilot flour mill[J]. Journal of Stored Products Research, 2012,50:1-7.
- [10] Tsai W T. Examination of insect management practices in food processing plants prior to, during, and post sulfuryl fluoride or methyl bromide fumigation [D]. Purdue University, 2008.
- [11] 严晓平, 许胜伟, 张娟, 等. 硫酰氟熏蒸稻谷实仓示范试验研究 [J]. 粮食储藏, 2008, 37(5):6-9.
- [12] Small G J. A comparison between the impact of sulfuryl fluoride and methyl bromide fumigations on stored – product insect populations in UK flour mills[J]. Journal of Stored Products Research, 2007, 43:410-416.
- [13] 庄波, 罗邵华. 硫酰氟熏蒸剂对包装粮的熏蒸杀虫实验[J]. 粮食科技与经济, 2014, 39:55-56.
- [14] 卢健. 硫酰氟熏蒸防治烟草甲的效果[J]. 湖北农业科学, 2014,53:1064-1066.
- [15]李星巧,唐柏飞,曹阳. 硫酰氟熏蒸技术在美国的应用情况[J]. 粮油食品科技, 2006,14:64-65.
- [16]李金有,孙薇,李西标,等. 硫酰氟熏蒸处理集装箱扩散规律初步研究[J]. 检验检疫学刊, 2014,24(2): 62-64.
- [17] Chayaprasert W, Maier D E, Ileleji K E, et al. Real time monitoring of a flour mill fumigation with sulfuryl fluoride [C]. Proceedings of the 9th International Working Conference on Stored Product Protection. Campinas, São Paulo, Brazil, 2006;542 550.
- [18] Chayaprasert W, Maier D E, Ileleji K E, et al. Effects of weather conditions on sulfuryl fluoride and methyl bromide leakage during structural fumigation in a flour mill[J]. Journal of Stored Products Research, 2009, 45:1-9.
- [19] Cryer S A. Predicted gas loss of sulfuryl fluoride and methyl bromide during structural fumigation [J]. Journal of Stored Products Research, 2008,44:1-10.
- [20] Leesch J G, Zettler J L. The effectiveness of fumigating walnuts with carbonyl sulfide methyl iodide or sulfuryl fluoride in controlling stored product pests [C]. Walnut Research Reports, Sacramento, California, America, 1999: 227 232.