

“硫酰氟熏蒸风险评估与应用（上）—硫酰氟熏蒸应用技术”特约专栏文章之一

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2021.04.006

徐永安. 硫酰氟熏蒸技术应用与发展概要[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(4): 50-56.

XU Y A. Summary of application and development of sulfuryl fluoride fumigation technology[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2021, 29(4): 50-56.

# 硫酰氟熏蒸技术应用与发展概要

徐永安

(国家粮食和物资储备局科学研究院, 北京 100037)

**摘要:** 硫酰氟属广谱熏蒸剂杀虫剂, 于上世纪五十年代在美国进行了首次杀虫剂药品注册。但用作食品(粮食)熏蒸剂, 在国际上仅有十几年的历史。主要源于其存在的问题比较突出。针对存在问题, “减少施药量、减少残留、减少排放”是硫酰氟熏蒸杀虫技术发展的必然要求, 研究开发“低剂量、低残留、低排放”的硫酰氟高效熏蒸杀虫技术或许是其可行的技术途径。

**关键词:** 硫酰氟; 磷化铝; 磷化氢; 储粮熏蒸; 抗性治理; 储粮安全

中图分类号: TS210.2;S482.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2021)04-0050-07

网络首发时间: 2021-07-02 11:26:31

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.TS.20210702.1112.025.html>

## Summary of Application and Development of Sulfuryl Fluoride Fumigation Technology

XU Yong-an

(Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China)

**Abstract:** Sulfuryl fluoride is a broad-spectrum fumigant pesticide. The pesticide was registered for the first time in the United States in the 1950s. However, it has only been used as a food (grain) fumigant for more than a decade internationally. This is mainly because its problems are prominent, and it has been a controversial fumigant from the start. At present, “reducing the dose of pesticides, reducing residues, and reducing emissions” is an inevitable requirement for the development of sulfuryl fluoride fumigation and insecticide technology. The research and development of sulfuryl fluoride efficient fumigation and insecticide technology featuring “low dose, low residue, and low emission” is likely to be a feasible technical approach.

**Key words:** sulfuryl fluoride; aluminum phosphide; phosphine; stored grain fumigation; resistance management; stored grain safety

2004年前后国际上许可硫酰氟用于食品(粮食)熏蒸。在我国, 2006年国家质检总局发布了

SN/T 1760—2006《出入境口岸硫酰氟卫生处理应用规程》, 2008年发布的GB/T 22497—2008“同一批粮食不得重复使用高剂量硫酰氟( $\geq 20 \text{ g/m}^3$ )”, 目前《硫酰氟熏蒸技术规程》粮食行业标准正在研究制定中。近年来我国粮食仓储行业硫酰氟使用量有所增加, 开发推广应用硫酰氟熏蒸杀虫技术, 不仅是为了与磷化氢优势互补, 应对抗性,

收稿日期: 2021-05-14

基金项目: 中央级公益性基本科研业务费专项(ZX1923)

Supported by: Fundamental Research Funds of non-profit Central Institutes (No.ZX1923)

作者简介: 徐永安, 男, 1955年出生, 正高级工程师, 研究方向为粮食科技开发与管理工作。E-mail: xya@ags.ac.cn.

也是我国食品安全、储粮安全发展的需要<sup>[1-2]</sup>。

## 1 硫酰氟国外应用概况

硫酰氟最早于 1901 年由法国科学家 H·Moissin 在实验室中以元素氟和二氧化硫反应制得。1950 年美国陶氏益农有限公司以硫酰氟和氟化铵或无水氢氟酸制得了硫酰氟，1957 年投入工业生产，商品名为 Vikane。

1959 年硫酰氟在美国进行了首次杀虫剂药品注册。1985 年美国环保署 (EPA) 颁布了《以硫酰氟为活性成分的杀虫剂重新注册指南 (NTIS PB87—124392)》，要求在原有数据的基础上进一步提供硫酰氟的职业接触暴露与残留暴露等的相关研究资料，直至 1993 年硫酰氟才最终完成了重新注册，仍主要用作建筑物的熏蒸剂，未注册作为食品熏蒸剂。

在白蚁的控制方面硫酰氟已基本替代了甲基溴。应用对象包括住宅、博物馆、图书馆、档案馆等建筑物、医学实验室、家具、建筑材料、集装箱、交通工具等。

陶氏公司还开发了商品名为 ProFume 的硫酰氟 (99.8%) 熏蒸剂产品，用于食品 (粮食) 熏蒸。2003 年 7 月，陶氏公司在瑞士一家面粉厂首次成功进行了硫酰氟熏蒸剂 ProFume 商业性熏蒸后，瑞士政府于 2003 年 9 月正式许可硫酰氟熏蒸剂 Profume 用于食品商业性熏蒸，包括面粉加工厂、食品储存设施和粮仓熏蒸处理，成为全球第一个使用硫酰氟替代甲基溴在食品熏蒸中应用的国家。

2004 年 1 月，美国环保局也正式通过了硫酰氟在食品熏蒸中使用的登记注册，使用硫酰氟熏蒸的食品有玉米、小麦、稻谷等谷物、谷物加工品及干果、坚果等四十余种。之后，硫酰氟熏蒸剂在意大利、英国、德国、加拿大、法国等国家也获得了食品 (粮食) 熏蒸应用许可。

在主要用作建筑物熏蒸剂四十多年后，硫酰氟被许可用作食品 (粮食) 熏蒸剂。2011 年，由于硫酰氟具有神经毒性，也是强效温室气体，美国环保署 EPA 曾提出提议用三年时间逐步淘汰高毒食品熏蒸剂硫酰氟，但在 2014 年这项提议 (法案) 被否决<sup>[3-6]</sup>。

## 2 硫酰氟熏蒸应用技术要点

### 2.1 硫酰氟特性

#### 2.1.1 硫酰氟理化特性

硫酰氟 (Sulfuryl fluoride) 化学性质稳定，对一般物料熏蒸无影响；分子式  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ，分子量 102.06，常温常压下为无色无味气体，相对密度 (水=1) : 1.7 (液体)，相对蒸气密度 (空气=1) : 3.5，沸点为  $-55.2\text{ }^\circ\text{C}$ ，蒸汽压 1.8 Mpa (25  $^\circ\text{C}$ )，在水中溶解度极小，溶于乙醇，遇水或水蒸气反应放热并产生有毒的腐蚀性气体 (避免潮湿空气接触)；不燃、有毒、具强刺激性，对水体可造成污染，燃烧产生有害产物氧化硫、氟化氢。

#### 2.1.2 硫酰氟应用特点

属广谱熏蒸杀虫剂，能有效杀灭昆虫及鼠类；沸点低，蒸汽压高，气体扩散快速、渗透力强；熏蒸杀灭害虫效果遵从 CT 值规律，可高浓度短时间，也可低浓度长时间；熏蒸散气可迅速从粮堆中散逸，粮食吸附量少；无味、无色，不会与被熏蒸物反应产生不愉快的气味；稳定性好、不燃烧，无腐蚀性，可在有仪器和电子设备区域使用；与磷化氢无交互抗性，可作为控制储粮害虫磷化氢抗药性的对策<sup>[4,7-8]</sup>。

#### 2.1.3 硫酰氟毒性

氟化物具有神经毒性。硫酰氟急性毒性主要损害中枢神经系统引起惊厥，是一种惊厥剂。中毒的症状包括鼻子、眼睛、喉咙和呼吸道刺激，呼吸急促，麻木，虚弱，恶心，腹痛以及语言或动作减慢。超过 30 项已发表的研究报告指出，氟与儿童智商下降有关联。大脑是硫酰氟作用的主要靶点<sup>[5,7,9]</sup>。

## 2.2 硫酰氟杀虫机理与药效

### 2.2.1 硫酰氟杀虫机理

Meile 等认为，硫酰氟可抑制氧吸收，破坏正常磷酸盐平衡，以及阻止体内脂肪酸水解。一般认为，硫酰氟的毒性主要在于其所含的氟，硫酰氟中的氟离子能破坏糖和脂肪酸代谢循环，使昆虫失去维持生存必需的能量。因此，在受到硫酰氟致死剂量熏蒸后，代谢失衡使害虫的死亡可延迟，仍然会再活几天。Osbrink 等经试验发现，对白蚁而言熏蒸死亡延迟时间一般不超过 3~5 天。

至于硫酰氟杀死虫卵的机理, Outram 等则认为主要是硫酰氟减少了虫卵对氧气的吸入所致<sup>[3-4]</sup>。

### 2.2.2 硫酰氟熏蒸剂量

硫酰氟对害虫的毒性取决于害虫所接触的药剂浓度 (C) 和作用时间 (T)。硫酰氟熏蒸剂量, 即熏蒸杀灭害虫的有效剂量, 为粮堆中硫酰氟熏蒸实际浓度 C 和熏蒸时间 T 的乘积 (C×T)。即在给定施药量和熏蒸时间的条件下, 熏蒸仓房(粮堆)的气密性决定熏蒸有效浓度和有效剂量。熏蒸气密性好, 则气体浓度衰减慢和有效剂量高, 熏蒸效果好; 熏蒸气密性差, 则气体浓度衰减快和有效剂量低, 熏蒸效果差或达不到有效杀灭害虫的目的。熏蒸气密性是硫酰氟熏蒸杀虫应用技术的关键。另外, 熏蒸食品时要求硫酰氟的最大浓度应不超过 128 g/m<sup>3</sup>, 常压熏蒸时硫酰氟熏蒸剂量 CT 值不超过 1 500 (g·h)/m<sup>3</sup>, 真空熏蒸时 CT 值不超过 200 g/m<sup>3</sup><sup>[1,4,10]</sup>。

郑剑宁 (2009) 报道给出了硫酰氟熏蒸剂量计算方法, 其中熏蒸浓度半数损失时间是主要影响因素<sup>[11]</sup>。

### 2.2.3 硫酰氟杀虫药效

硫酰氟能有效杀灭的部分常见危害食品的危害生物有: 印度谷斑螟、赤拟谷盗、杂拟谷盗、花斑皮蠹、地中海螟、锯谷盗、苹果蠹蛾、脐橙螟、土耳其扁谷盗、黄粉虫、谷蠹、谷象、玉米象、米象、大鼠属和其他小鼠属等<sup>[4]</sup>。

### 2.2.4 硫酰氟杀卵效果

硫酰氟对害虫卵的毒性较差, 杀死害虫卵所需熏蒸剂量 CT 值明显高于幼虫和成虫, 对某些害虫卵甚至要增加到 10 倍, 很不经济。有研究者用硫酰氟对谷斑皮蠹卵, 卵期 1~2 天, 在 11~13 °C 下熏蒸 4 h, 药量从 15 g/m<sup>3</sup> 到 50 g/m<sup>3</sup>, 效果虽也相应提高, 但最高死亡率仅 62.5%; 熏蒸时间延长到 48 h 以上, 死亡率才能达到 100%。表明硫酰氟杀卵的熏蒸施药量需成倍增加或相应延长熏蒸时间或需采用二次熏蒸。

硫酰氟杀灭虫卵效果不佳的主要原因可能是硫酰氟渗透卵壳的速度非常缓慢<sup>[3]</sup>。

## 2.3 硫酰氟残留与膳食风险

### 2.3.1 硫酰氟残留

通过熏蒸残留分析研究, 发现经适当的通风

散气, 硫酰氟快速地散逸, 残留水平低。主要是氟离子残留量高, 可能是“硫酰氟熏蒸后可以降为硫酸和无机氟化物”的缘故, 即硫酰氟熏蒸产生的氟残留主要以氟离子形式存在。稻谷、小麦、玉米三大原粮各部位氟离子残留量差异较大, 米糠、麸皮和小麦胚芽中氟离子残留量分别为大米、面粉的数倍<sup>[4,10,12-13]</sup>。硫酰氟熏蒸残留量随熏蒸剂量增大而增加, 一旦不规范使用, 增加用药剂量就容易导致增加残留<sup>[13-14]</sup>。

世界卫生组织 (WHO)、美国卫生和人类服务部的公共卫生署和美国国家研究委员会分别在 1984 年、1991 年和 1993 年对硫酰氟进行了评述。通过对硫酰氟毒理学、医学及包括妇女和儿童在内的有关流行病学资料的广泛研究和评价, 许多国家已制定了氟化物标准<sup>[4]</sup>。

关于硫酰氟熏蒸残留检测项目, “JMPR (世界卫生组织/联合国粮农组织农药残留联席会议) 评估表明, 用于硫酰氟熏蒸膳食风险评估残留定义为硫酰氟和氟离子, 分别评估, 考虑自然界中的氟离子, 建议不检测氟离子”。尽管背景食物中氟离子含量可能高于硫酰氟熏蒸产生的量, 且我国也取消了氟离子限量规定, 但过量氟化物摄入对人体健康产生的影响不仅仅是氟斑牙, 会引起一系列其他有害作用, 包括对大脑发育的损害, 特别是硫酰氟熏蒸产生的氟离子残留系增量范畴, 仍应予以监测、审慎关注<sup>[5,12,15-16]</sup>。

### 2.3.2 硫酰氟对食品质量影响

陶氏公司与食品专家、加州干果协会以及其他商品协会合作, 在多种干果、坚果、谷类、面粉和其他主要食品中完成了熏蒸对食物质量影响的研究, 结果表明硫酰氟不会影响食品的味道或质量<sup>[4]</sup>。但国内尚缺乏同类研究。

## 2.4 硫酰氟熏蒸杀虫技术

### 2.4.1 硫酰氟熏蒸杀虫影响因素

美国陶氏公司针对各种有害生物对硫酰氟敏感性的不同, 药剂量亦有所区别的特点, 研制出一种综合考虑了风速、相对湿度、温度、害虫种类、风扇能力等多种熏蒸条件, 可专门用于熏蒸剂量及熏蒸时间确定的熏蒸指导计算器 (Fumiguide Calculator)<sup>[3]</sup>。

### 2.4.2 硫酰氟抗药性

通过硫酰氟对耐磷化氢赤拟谷盗杀灭效果的初步研究,表明它们之间不存在交互抗性。进一步的研究还将继续进行。由于硫酰氟使用方法、独特的作用模式以及与其他熏蒸剂的交互抗性还不非常清楚,因此对硫酰氟的抗性问题的预测尚不能进行预测<sup>[4]</sup>。

### 2.4.3 硫酰氟检测报警仪

主要有美国 R.H. Hassler 公司、Interscan 公司、Foxboro 公司、江苏舒茨公司、英国 BEDFONT 公司生产硫酰氟气体浓度检测仪、报警仪,量程为 0~50 mg/m<sup>3</sup> (0~12 mL/m<sup>3</sup>)、0~200 g/m<sup>3</sup> 等,可满足硫酰氟熏蒸实时检测和监测要求<sup>[3]</sup>,但价格较昂贵。

### 2.4.4 硫酰氟安全防护及对环境的影响

硫酰氟熏蒸操作人员应使用护目镜或面罩,使用正压自给式呼吸装置或者空气供应呼吸装置等,要求严格。美国陶氏公司硫酰氟产品 ProFume 说明书载明“当进入未知熏蒸浓度区域或者硫酰氟浓度超过 1ppm 以上区域时,必须使用国家有关部门核准的自给式呼吸装置(SCBA)<sup>[1,4,7]</sup>”。

欧洲食品安全局(EFSA)在“关于活性物质硫酰氟农药风险评估的同行评审结论”中提出,应在距熏蒸设施 10 m、硫酰氟浓度 ≥ 3 ppm 范围内设置警戒区(线)<sup>[10]</sup>。

我国 SNT 1760—2006《出入境口岸硫酰氟卫生处理应用规程》要求,硫酰氟熏蒸区域上风向 50 m、下风向 95 m 内禁止船舶、车辆、人员靠近<sup>[1]</sup>。

硫酰氟熏蒸散气时,熏蒸设施(仓房)结构性空隙、孔洞残存和材料吸附的硫酰氟溢出较慢,有些材质吸附解吸时间长达几十天。因被熏蒸物残存和吸附硫酰氟溢出较慢而导致的中毒事件国内外均有发生。如 1986 年,美国曾有一对夫妇请当地熏蒸公司为其住宅熏灭白蚁后,因所睡床垫残存有硫酰氟而中毒;2000 年,北京某厂在加工经硫酰氟熏蒸、尚未充分散气的木材时,因加工产生的局部高温,使硫酰氟遇热分解释放出高毒的氟化氢和氧化硫,且操作人员未施加任何安全防范措施,发生群体硫酰氟中毒事件。

环境方面,熏蒸散气后硫酰氟在大气中的衰减消失寿命为 36 年,导致其在大气中的量会在一个相当长的周期内逐年积累增加,其温室效应是二氧化碳的 4 800 倍<sup>[17-18]</sup>。

个相当长的周期内逐年积累增加,其温室效应是二氧化碳的 4 800 倍<sup>[17-18]</sup>。

### 2.4.5 硫酰氟施药技术

硫酰氟施药计量方法主要有流量计法和磅秤减重法。郑剑宁等(2009)报道了采用“减重法”原理,研发的车载硫酰氟施药计量系统<sup>[19]</sup>。

## 3 硫酰氟熏蒸研究与发展

### 3.1 相关背景

在我国,1977 年原化工部给浙江省化工研究院下达了“硫酰氟研究”科研项目,由浙江省化工研究院负责合成,原农牧渔业部植物检疫所负责应用研究,中国医科院负责毒理学研究。在实验室研究和试验车间放大试验的基础上,1982 年,浙江省化工研究院在临海市利民化工厂进行了 5 t/a 试验。农药登记注册商品名为熏灭净。目前,国内有四家企业进行了硫酰氟农药登记,其中浙江省临海利民化工有限公司和山东省龙口市化工厂两家企业登记防治对象为储粮害虫、仓储害虫<sup>[14,20]</sup>。

在应用技术要求方面,对照目前国内要求和变化,如硫酰氟最大残留量 2012 年前检测的是氟离子,现在要求检测硫酰氟(2014 年),并要求做残留膳食摄入风险评估;储粮仓房发展为高大粮仓(平房仓、浅圆仓)为主,仓房建筑储粮工艺要求、仓储工艺设备配备水平也有了变化,这样以往虽然开展了一些应用试验研究,但仓房设施设备条件差,且总体上还不够系统。目前,国内尚未见到系统的储粮害虫防治硫酰氟熏蒸应用研究报告,“硫酰氟熏蒸技术规程”行业标准也尚在研究拟定中<sup>[21-23]</sup>。

在国际上,磷化铝(磷化氢)熏蒸杀虫仍一直占据着首位,存在的问题主要是害虫抗药性日益严重,这一点国内外是一样的。在 2004 年美国环保署《硫酰氟和氟离子慢性膳食暴露评估》报告中估计,由于硫酰氟成本高、使用操作没有磷化铝简便,仅约可替代 10% 的磷化氢,作为磷化氢抗药性管理用药,主要还是用于应对磷化氢抗性。也就是说磷化铝在储粮害虫防治熏蒸杀虫方面的主导地位,并没有因硫酰氟的应用而受到影响,反而因硫酰氟作为应对磷化氢抗性技术手段,在一定程度上支持了磷化氢应用技术发展。即在

杀虫效力方面，两者有一定的互补性，不是替代性竞争关系。这从另一个角度反映了磷化铝（磷化氢）的地位及熏蒸上的不可替代性，也是做好硫酰氟应用技术研发的科学依据<sup>[12]</sup>。

在硫酰氟用于磷化氢抗性管理方面，按我国年熏蒸粮食数量的 10% 测算，年需硫酰氟约 460~920 t。目前，我国硫酰氟年实际使用量偏低，尽管近几年有所增加。

基于国内外储粮害虫防治技术和硫酰氟熏蒸杀虫技术发展，特别是我国食品安全、储粮安全的发展要求，硫酰氟熏蒸杀虫技术研究急待深入和规范。

### 3.2 存在主要问题

根据前述调研分析，硫酰氟用于储粮熏蒸杀虫方面存在的主要问题有：

一是成本高。包括用药量大、检测仪器贵，且使用操作没有磷化铝自然潮解简便。

二是杀卵效果差。杀灭害虫虫卵用药量成倍增加、熏蒸周期长或需要二次熏蒸，熏蒸成本成倍增加且残留高。

三是存在氟离子残留和硫酰氟残留问题。特别是硫酰氟及其降解氟化物会伤害大脑，是影响其在食品（粮食）上使用和人们关注的一个焦点。

四是存在熏蒸作业安全问题。硫酰氟熏蒸散气后，可能有熏蒸设施（仓房）残存和吸附的硫酰氟溢出较慢风险，影响日常作业安全。

五是存在影响环境问题。硫酰氟可能是一种强效温室气体，特别是淘汰甲基溴以来，硫酰氟使用范围扩大，使用量增加，在空气中的积累量会在一个相当长的周期内不断积累增加，日渐成为对环境影响的重要温室气体因素。

看来，硫酰氟在食品安全、作业安全及环境保护等方面存在的问题比较多，多年来一直有争议。这些问题的存在，对硫酰氟应用及发展形成了一定的制约，特别是在食品（粮食）领域。与我国日益重视绿色环保、从严强调食品安全的方向有些不太符合。

尽管如此，国际上在甲基溴淘汰背景下，硫酰氟在建筑白蚁控制方面已基本替代了甲基溴，在粮食害虫防治方面作为磷化氢抗性管理用药受到普遍重视。国内在“磷化铝淘汰”预期下，硫

酰氟研究与应用也得到一定重视。

### 3.3 主要技术途径

针对存在问题，“减少施药量、减少残留、减少排放”是研究开发硫酰氟高效熏蒸杀虫的核心技术要求。如此，既利于防范食品安全和作业安全风险及保护环境，还有助于降低熏蒸成本，包括药剂成本、作业成本，是系统性开展硫酰氟高效熏蒸杀虫技术研究的重中之重。其技术途径和出路或许主要在于：

一是提高硫酰氟熏蒸气密性要求，在确保熏蒸有效剂量 CT 值前提下，通过降低施药量和有效控制密闭熏蒸时间，达到减少残留、减少排放的目的。如可行，则以硫酰氟“三低熏蒸”即“低施药量、低残留、低排放”为目标，优化熏蒸技术方案，提出硫酰氟高效熏蒸杀虫技术要求，制定标准规范。

二是参照磷化氢熏蒸及相关研究成果，研究探索低氧、高二氧化碳增效及混合熏蒸等技术途径降低硫酰氟施药量和残留量方法，力求事半功倍<sup>[24-25]</sup>。

关于研发步调，先期以三大粮种、高大储备粮仓应用为研究对象，先做玉米、再做稻谷和小麦，围绕硫酰氟“三低熏蒸”及标准化、规范化应用目标，做好研发规划和实施方案，组织协调力量，进行系统的研究开发。

### 3.4 发展研究重点

#### 3.4.1 硫酰氟熏蒸杀虫技术影响因素研究

研究硫酰氟熏蒸环境条件、熏蒸工艺参数等影响因素相互作用关系及其对熏蒸杀虫效果和硫酰氟残留包括氟离子残留的影响；研究提出硫酰氟熏蒸杀灭储粮害虫有效剂量 CT 值，并验证不同气密条件下，即不同熏蒸浓度半衰期条件下，有效熏蒸剂量 CT 值的一致性；研究提高熏蒸气密性要求，有效降低硫酰氟施药量和残留量的可行性，提出技术要求及技术措施；并参照有效剂量测算和相关研究成果，进行试验研究和实仓测试，研究给出压力法熏蒸气密性指标与硫酰氟熏蒸浓度半衰期和衰减速率的关系等，为科学合理测算熏蒸施药量及熏蒸剂量（CT 值）和密闭熏蒸时间提供科学依据<sup>[11]</sup>。

#### 3.4.2 硫酰氟高效熏蒸杀虫技术方案优化研究

以硫酰氟“三低熏蒸”为目标，进行系统的

试验研究和必要的实仓试验验证, 包括研究硫酰氟(残留)快速检测方法, 开展规范的原粮、成品粮及加工副产物硫酰氟残留化学试验, 研究硫酰氟残留与熏蒸剂量 CT 值的关系, 研究在给定熏蒸剂量条件下硫酰氟残留与熏蒸浓度和熏蒸时间的关系等, 给出“规范残留试验中值(STMR)和最高残留值(HR)”, 开展膳食风险评估研究, 优化硫酰氟高效熏蒸杀虫技术方案, 明晰硫酰氟高效熏蒸杀虫技术要求, 制定标准规范, 以及编制硫酰氟高效熏蒸杀虫技术应用软件等<sup>[26-27]</sup>。

#### 3.4.3 硫酰氟熏蒸残存溢出和吸附解吸研究与评估

研究评估硫酰氟熏蒸残存溢出及吸附解吸危害。对粮仓内可能存在的工艺孔洞、建筑缝隙及仓内使用的建筑装饰材料, 特别是高分子聚合材料如隔热保温材料、塑料及填充材料等, 进行调研分类和研究测试, 提出硫酰氟熏蒸残存溢出、吸附解吸研究与风险评估报告; 研究跟踪监测熏蒸散气后仓内、粮堆内硫酰氟浓度变化, 进行安全性评估; 研究提出硫酰氟熏蒸散气、仓内建筑设施用材等技术要求, 为制订相关标准规范提供科学依据。

#### 3.4.4 储粮害虫虫卵硫酰氟耐药性研究

研究主要储粮害虫虫卵硫酰氟耐药性, 包括玉米象、赤拟谷盗、谷蠹等, 提出相关耐药性指标(CT值), 进行实仓试验验证。

#### 3.4.5 硫酰氟熏蒸杀虫增效技术研究

研究探索低氧、高二氧化碳及混合熏蒸等减量增效技术方法, 确保杀虫效果, 进一步降低硫酰氟施药量和残留量, 进行相关试验研究和实仓试验验证, 提出相关技术要求。

#### 3.4.6 硫酰氟集装箱高效快速熏蒸杀虫技术研究

利用硫酰氟可高浓度短时间、适用于快速熏蒸杀灭害虫的特点, 研究开发粮食运输过程中, 集装箱硫酰氟熏蒸气密技术要求和气密方法, 以及集装箱硫酰氟快速杀虫有效熏蒸剂量和施药方法, 提供粮食集装箱硫酰氟高效快速熏蒸杀虫技术<sup>[28-29]</sup>。

#### 3.4.7 硫酰氟熏蒸对粮食品质影响研究及加工副产物安全性评估

研究硫酰氟熏蒸对粮食品质的影响。进行小麦、稻谷、玉米三大原粮硫酰氟熏蒸残留(包括

氟离子)加工副产物小麦胚芽、麸皮、米糠、玉米皮等资源化利用安全性评估, 进行粮油加工过程中硫酰氟残留(热分解)危害安全性评估<sup>[30-31]</sup>。

#### 3.4.8 硫酰氟环境影响研究评估

包括研究或验证硫酰氟在大气中的降解途径、机理及温室效应指数等。

#### 参考文献:

- [1] 《出入境口岸硫酰氟卫生处理应用规程》SNT 1760—2006. Application Regulations for Sulfuryl Fluoride Sanitary Treatment at Entry and Exit Ports. SNT 1760—2006.
- [2] 《粮油储藏熏蒸剂使用准则》GB/T22497—2008. Guidelines for the Use of Fumigants for Grain and Oil Storage. GB/T22497—2008.
- [3] 郑剑宁, 裘炯良. 硫酰氟在国外的研究及应用进展[J]. 中华卫生杀虫药械, 2004, 10 (4): 244-248. ZHENG J N, QIU J L. Research and application progress of sulfuryl fluoride abroad[J]. Chinese Journal of Hygienic Insecticides & Equipments, 2004, 10 (4): 244-248.
- [4] 郑剑宁, 周力沛, 裘炯良. 硫酰氟在食品熏蒸中的应用与研究进展[J]. 中华卫生杀虫药械, 2005, 11(2): 115-118. ZHENG J N, ZHOU L P, QIU J L. Application and research progress of sulfuryl fluoride in food fumigation[J]. Chinese Journal of Hygienic Insecticides & Equipments, 2005, 11(2): 115-118.
- [5] Fluoride Action Network. <https://fluoridealert.org/researchers/pesticide/sulfuryl-fluoride/>.
- [6] 严晓平, 周浩, 黎万武, 等. 硫酰氟熏蒸剂国内外研究应用进展及前景分析[C]. 第三届粮食储藏技术创新与仓储精细化管理研讨会论文集. 2011: 223-232. YAN X P, ZHOU H, LI W W, et al. Research and application progress and prospect analysis of sulfuryl fluoride fumigant at home and abroad[C]. Proceedings of the 3rd Grain Storage Technology Innovation and Warehousing Fine Management Symposium 2011: 223-232.
- [7] 百度百科硫酰氟. <https://baike.baidu.com/item/%E7%A1%AB%E9%85%B0%E6%B0%9F/6039063?fr=aladdin>. Baidu Encyclopedia Sulfuryl Fluoride. <https://baike.baidu.com/item/%E7%A1%AB%E9%85%B0%E6%B0%9F/6039063?fr=aladdin>.
- [8] PROFUME® FUMIGANT (SULFURYL FLUORIDE) TECHNICAL BULLETIN.
- [9] 李星巧, 唐柏飞, 曹阳, 等. 硫酰氟熏蒸技术在美国的应用情况[J]. 粮油食品科技, 2006(6): 64-65. LI X Q, TANG P F, CAO Y, et al. Application of sulfuryl fluoride fumigation technology in the United States[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2006(6): 64-65.
- [10] Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance sulfuryl fluoride. European Food Safety Authority. 2010.

- [11] 郑剑宁, 李望昌, 裘炯良. 硫酰氟熏蒸剂量计算方法[J]. 中华卫生杀虫药械, 2009, 15 (1): 46-48.  
ZHEN J N, LI W C, QIU J L. Sulfuryl fluoride fumigation dose calculation method[J]. Chinese Journal of Hygienic Insecticides & Equipments, 2009, 15 (1): 46-48.
- [12] United States Environmental Protection Agency, Corrected Chronic Dietary Exposure Assessments for Sulfuryl Fluoride and Fluoride Anion, Addressing the Section 3 Registration of Sulfuryl Fluoride on Stored Cereal Grains, Grain Processing Facilities, Dried Fruits, and Tree Nuts. 2004.
- [13] 严晓平, 穆振亚, 李丹丹, 等. 硫酰氟防治储粮害虫研究和应用进展[J]. 粮食储藏, 2018(4): 15-19.  
YAN X P, MU Z Y, LI D D, et al. Research and application progress of controlling stored-grain insect by sulfuryl fluoride[J]. Grain Storage, 2018(4): 15-19.
- [14] 徐国淦. 熏蒸剂硫酰氟及熏蒸处理设备在我国的研究[J]. 植物检疫, 1998(1): 38-46.  
XU G G. Development of sulphuryl fluoride (SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>), Techniques and equipments of fumigation, a comprehensive study[J]. Plant Quarantine, 1998(1): 38-46.
- [15] 农业农村部农药检定所关于征求《农药登记残留试验待测残留物和膳食风险评估残留定义目录(征求意见稿)》意见的函. Pesticide Inspection Institute of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs. Letter on Soliciting Opinions on the "Catalogue of Residues to be Tested in Pesticide Registration Residue Tests and Residues Definition of Dietary Risk Assessment (Draft for Solicitation of Comments)".
- [16] 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2012[S]. National Food Safety Standard Limits of Contaminants in Food: GB 2762—2012[S].
- [17] Sulfuryl fluoride poisonings in structural fumigation, a highly regulated industry—potential causes and solutions. Int J Environ Res Public Health. 2019 Jun; 16(11): 2026.
- [18] 郑剑宁, 裘炯良, 宋晔晔. 硫酰氟安全应用技术研究[J]. 中华卫生杀虫药械, 2008, 14 (1): 10-12.  
ZHENG J N, QIU J L, SONG Y Y. Research on safe application technology of sulfuryl fluoride[J]. Chinese Journal of Hygienic Insecticides & Equipments, 2008, 14 (1): 10-12.
- [19] 郑剑宁, 裘炯良, 杨定波. 硫酰氟在口岸卫生处理中的应用研究概况[J]. 中国国境卫生检疫杂志, 2009, 32(6): 478-480.  
ZHENG J N, QIU Q L, YANG D B. Overview of research on the application of sulfuryl fluoride in port sanitary treatment[J]. Chinese Journal of Frontier Health and Quarantine, 2009, 32(6): 478-480.
- [20] 张朝, 许锡均. 硫酰氟的合成及应用[J]. 有机氟工业, 2006(2): 39-41.  
ZHANG C, XU X J. Synthesis and application of sulfuryl fluoride[J]. Organo-Fluorine Industry, 2006(2): 39-41.
- [21] 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2014[S]. National Food Safety Standard Maximum Residue Limits of Pesticides in Foods: GB 2763—2014[S].
- [22] 农业部. 农药登记资料要求[R]. 北京: 农业部, 2017. Ministry of Agriculture. Pesticide registration information requirements[R]. Beijing: Ministry of Agriculture, 2017.
- [23] 徐永安. 粮食仓储物流技术领域发展中存在的问题与技术途径(一)[J]. 粮油食品科技, 2019(1): 5-13.  
XU Y A. Problems and technology approaches on the development of grain storage and logistics(一)[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2019(1): 5-13.
- [24] 徐永安. 粮食仓储物流技术领域发展中存在的问题与技术途径(二)[J]. 粮油食品科技, 2019(2): 1-6.  
XU Y A. Problems and technology approaches on the development of grain storage and logistics(二)[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2019(2): 1-6.
- [25] 农业部. 农药登记残留试验单位认证管理办法 [R]. 北京: 农业部, 2002. Ministry of Agriculture. Measures for the administration of certification of pesticide registration residue testing units [R]. Beijing: Ministry of Agriculture, 2002.
- [26] 农业部. 中华人民共和国农业部公告第 2308 号食品中农药残留风险评估指南[R]. 北京: 农业部, 2015. Ministry of Agriculture. Announcement No. 2308 of the ministry of agriculture of the People's Republic of China on risk assessment guidelines for pesticide residues in food[R]. Beijing: Ministry of Agriculture, 2015.
- [27] 郑剑宁, 裘炯良, 周军, 等. 海运集装箱气密性检测与熏蒸效果研究进展[J]. 中华卫生杀虫药械, 2015, 21 (1): 77-79.  
ZHENG J N, QIU Q L, ZHOU J, et al. Research progress on air tightness testing and fumigation effects of shipping containers[J]. Chinese Journal of Hygienic Insecticides & Equipments, 2015, 21 (1): 77-79.
- [28] 郑剑宁, 花晓川, 陈颖娜, 等. 通用集装箱气密性与硫酰氟浓度变化关系研究[J]. 中华卫生杀虫药械, 2015, 21 (5): 447-450.  
ZHENG J N, HUA X C, CHEN Y N, et al. Study on the relationship between the air tightness of general-purpose containers and the change of sulfuryl fluoride concentration[J]. Chinese Journal of Hygienic Insecticides & Equipments, 2015, 21 (5): 447-450.
- [29] 屈健. 氟对畜禽毒性的作用机理[J]. 中国饲料, 1997(22): 26-28.  
QU J. The mechanism of fluorine's toxicity to livestock and poultry[J]. China Feed, 1997(22): 26-28.
- [30] 姜洁凌, 钟宁. 环境和饲料中的氟对畜禽的毒性研究进展[J]. 饲料工业, 2005(13): 25-31.  
JIANG J L, ZHONG N. Research progress on the toxicity of fluorine in environment and feed to livestock and poultry[J]. Feed Industry, 2005(13): 25-31. ☉