

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2022.04.013

徐永安. 储粮害虫防治技术进展与展望(上)——熏蒸杀虫剂篇[J]. 粮油食品科技, 2022, 30(4): 95-104.

XU Y A. Progress and prospect of control technology for stored grain pests——fumigation insecticides[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2022, 30(4): 95-104.

储粮害虫防治技术进展与展望(上)

——熏蒸杀虫剂篇

徐永安

(国家粮食和物资储备局科学研究院 粮食储运研究所, 北京 100037)

摘要: 国内外粮食行业主要使用的熏蒸杀虫剂有两种: 磷化氢和硫酰氟。磷化氢是“王牌”储粮熏蒸杀虫剂, 硫酰氟主要作为磷化氢抗药性管理用药, 两者有一定的互补性。针对我国储粮害虫防治技术应用现状、防控面临的问题和挑战, 调研和梳理了国内外储粮熏蒸杀虫剂磷化铝(磷化氢)的基本技术特性、主要生产企业、产销情况、应用技术、残留问题、残渣处置方法、及其应用主导地位; 结合国内外情况, 综述了硫酰氟熏蒸杀虫技术特性、与磷化氢的关系、需求量、应用特点及存在问题, 提出了要系统开展硫酰氟熏蒸杀虫技术研究、深入开展其对环境的影响研究的建议和必要性, 以遵从“绿色、生态、经济、高效”理念, 为我国储粮害虫综合防治科学技术发展提供参考。

关键词: 磷化铝; 磷化氢; 硫酰氟; 储粮害虫; 综合防治; 研究展望

中图分类号: TS205 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2022)04-0095-10

网络首发时间: 2022-06-30 08:51:56

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.TS.20220629.1517.004.html>

Progress and Prospect of Control Technology for Stored Grain Pests ——Fumigation Insecticides

XU Yong-an

(Institute of Grain Storage and Logistics, Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China)

Abstract: Phosphine and sulfuryl fluoride are two kinds of fumigation insecticides allowed for use in China and overseas. Phosphine is the “trump card” fumigation insecticide for stored grain, while Sulfuryl fluoride is mainly used as the phosphine resistance management drug. Therefore, both of them are complementary to a certain extent. In view of the application status, problems, and challenges faced by the prevention and control of stored grain pests in China, this paper investigated and sorted out the basic technical characteristics, main production enterprises, production and sales, application technology, residual problems, disposal methods, and application dominance of global grain fumigation pesticide aluminum phosphide (phosphine). Combined with the domestic and international situation, this paper also summarized the technical characteristics, its

收稿日期: 2022-04-15

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.

relationship with phosphine, demand, application characteristics and existing problems of sulfuryl fluoride fumigation, and put forward the suggestions and necessity of systematically carrying out the research on sulfuryl fluoride fumigation and its impact on the environment, so as to comply with the concept of “green, ecological, economic and efficient” and provide reference for the scientific and technological development of stored grain pest control in China.

Key words: aluminum phosphide; phosphine; sulfuryl fluoride; stored grain pests; integrated control; research prospect

当前,针对农药兽药残留超标等问题,国家正在实施农药兽药使用减量和产地环境净化行动。作为高毒农药和主要储粮熏蒸杀虫剂的磷化铝,也日益面临压力。根据近年来笔者参加有关评估研讨、论证会情况,结合国内外储粮害虫防治技术现状与发展,我们对化学熏蒸杀虫方法在内的储粮害虫“综合防治”技术,包括磷化氢(PH_3 , 磷化铝 ALP, 下同)、硫酰氟(SO_2F_2 , SF)熏蒸杀虫技术,储粮防护剂、物理防治、生物防治方法,以及相关发展技术途径等进行了调研和梳理,特撰此文将有关情况与广大同仁交流探讨。

1 储粮害虫防治技术应用现状

根据调研和测算,国内外包括磷化铝(磷化氢,下同)熏蒸杀虫在内的储粮害虫综合防治技术应用情况有:

我国粮食行业每年使用磷化铝约 2 480 t, 每年熏蒸粮食数量约为 2.17~2.60 亿 t, 主要是粮食储备数量大、周期长。

我国硫酰氟使用量约为 100 t/年,熏蒸粮食数量 470 万 t 左右为磷化铝熏蒸粮食数量的 1.8%~2.2%, 近几年虽有所增加,总体上使用量较低。

我国储粮防护剂用量约为 500 t/年左右,包括防虫磷、甲啶磷、杀螟松、溴氰菊酯等,年处理

储粮 5 000 万 t 左右,为磷化铝熏蒸粮食数量的 19.2%~23%^[1]。

我国低温储粮技术应用规模达 700 万 t, 为年磷化铝熏蒸粮食数量的 2.7%~3.2%; 气调杀虫仓容已达 3 000 万 t 以上,实际应用规模估计在 1 500 万 t 左右,为年磷化铝熏蒸粮食数量的 5.8%~6.9%; 还有,食品级惰性粉(二氧化硅)防治技术应用超过 2 000 万 t, 为年磷化铝熏蒸粮食数量的 7.7%~9.2%^[2]。

在我国,以上非化学熏蒸防治方法,作为害虫防治辅助手段,占磷化铝熏蒸年处理粮食数量比例合计约为 37.2%~44.5%。其中气调杀虫、低温防虫及惰性粉等物理防治方法占磷化铝熏蒸年处理粮食数量比例合计约为 16.2%~19.3% (表 1, 未考虑叠加使用的情况)。

邓树华(2020)通过我国 11 个省市 45 家粮食仓储企业的储粮杀虫剂安全使用现状调研,结果表明储粮防护剂为辅助手段、使用率达 51.1%, 磷化氢为主要杀虫手段、使用率高达 88.9%等^[3]。

美国占粮食产量 10%~15%的谷物用磷化铝处理,硫酰氟处理量约为磷化铝的 10%^[4]。张国樑报道(2006),美国 8 个州 2.01 亿 t 玉米储藏中使用的药剂中,马拉硫磷、甲啶磷、二氧化硅

表 1 储粮害虫综合防治方法应用情况

Table 1 Application of the integrated control methods for stored grain pest

防治方法	年处理粮食数量/亿 t	占磷化铝年处理粮食数量/%	11 省市 45 库调查/%	美国/%	备注
熏蒸剂	磷化铝	2.17~2.60	100	88.9	100
	硫酰氟	0.047	1.8~2.2	17.8	10
防护剂	马拉硫磷甲啶磷等	0.5	19.2~23.0	51.5	17.6
	二氧化硅	0.2	7.7~9.2		惰性粉
氮气气调	0.15	5.8~6.9	16.2~19.3		
低温	0.07	2.7~3.2			
非熏蒸防治方法占磷化铝年处理粮食数量合计/%			37.2~44.5		

等储粮防护剂占磷化铝熏蒸剂处理粮食数量的比例为 17.6%^[5]。

综上,磷化铝(磷化氢)是当前国内外防治储粮害虫的主要杀虫剂,在储粮害虫防治技术中占主导地位。在我国非化学熏蒸防治方法,特别是气调杀虫、低温防虫、以及惰性粉防治等物理防治方法应用等有了较大的发展。随着储粮害虫综合防治技术的发展,储粮熏蒸杀虫几率的降低,熏蒸杀虫的粮食数量会逐渐下降,其他非化学熏蒸方法防治害虫的粮食数量会上升,对化学熏蒸剂的依赖会减轻;其中特别是物理防治方法,预期会上升的比较快,在非化学熏蒸防治方法中突显出来。

2 磷化氢

目前,国内外大都允许使用的储粮熏蒸剂有两种,一是磷化氢,另一种是硫酰氟。

磷化铝是磷化氢熏蒸杀虫的原料制剂,磷化铝分解产生的磷化氢气体用于储粮熏蒸杀虫,被行业称为“王牌”储粮熏蒸杀虫剂。

2.1 磷化氢概要

磷化氢熏蒸剂,具有杀虫广谱,对所有虫期(卵)都有效,药效高、有效浓度低、用药量少,规范操作对粮食基本无残留(达到食品安全国家标准谷物中磷化氢最大残留限量以下)、对粮食品质无影响,施药安全、扩散性强(表2)、操作简单,生产成本低、杀虫费用低等优点。

表2 熏蒸剂理化特性

Table 2 Physical and chemical properties of fumigants

	分子量	沸点/°C	蒸汽压/Mpa	备注
甲基溴	95	3.6	0.243 (25 °C)	
硫酰氟	102	-55.4	1.8 (25 °C)	
磷化氢	34	-87.7	3.6 (21.1 °C)	
甲酸乙酯	74	53.4~54.4	0.013 (5.4 °C) 0.104 (55 °C)	粮堆穿透能力差 易被粮食吸附

磷化氢熏蒸剂还有一个特点,对环境基本无影响,在空气中降解快。释放到空气中的磷化氢与空气中的羟基自由基反应后迅速分解,半衰期为 5~28 h。磷化氢在空气中的最终氧化产物是磷含氧酸(磷酸、亚磷酸、次磷酸)和无机磷酸盐,在水中氧化形成次磷酸,在土壤中氧化成正磷酸盐,它们将沉积并有助于土壤和地表水的营养环

境。磷化氢气体不会造成永久的环境危害^[6]。

磷化氢熏蒸杀虫存在的问题主要是害虫的抗药性日益严重,这一点国内外情况相同。国际上从上世纪 30 年代、我国从上世纪 60 年代开始使用磷化氢,由于选择性作用的结果,害虫对磷化氢的抗性不断增加。在长期研究、寻找可替代熏蒸剂无果的情况下,就如何保护使用好磷化氢,国内外把研究的重点放在磷化氢杀虫机理研究和熏蒸技术开发上。

在我国,依据“采取有效的密闭措施,保持一定的磷化氢气体浓度和足够的熏蒸处理时间”是磷化氢熏蒸杀虫的关键,其中“时间是比浓度还要重要的剂量因素”的磷化氢杀虫机理,结合国内外相关研究及实践,研究开发了集“仓外施药、环流均布、快速检测”于一体的磷化氢环流熏蒸杀虫成套技术和装备,在确保杀虫效力的同时降低了用药量,有效延缓了害虫抗药性的发展,也为仓房内粮堆均温、均湿提供了一种新的技术手段^[7-14]。

2.2 磷化铝主要生产企业

我国年产磷化铝 8 000 t 左右,其中国内使用 3 100 t,销售出口 4 900 t。生产企业主要有山东龙口化工厂、沈阳丰收农药有限公司等,产品出口美国、德国等国家。

印度年产磷化铝 5 000 t,其中国内使用 3 000 t,出口 2 000 t。2019 年中国粮食产量 6.6 亿 t,印度为 3.1 亿 t,印度粮食产量约为我国的 50%,其磷化铝单位粮食产量使用量为我国的两倍多,可能与其热带季风气候有关,重复熏蒸次数多、用药量大及熏蒸粮食数量占比大等^[1]。

德国德蒂亚·德格施 (Detia Degesch) 集团有限公司,国际上最大的磷化铝生产经销企业之一。该公司 1977 年成立,在 8 个国家/地区设有子公司(德国、美国、阿根廷、巴西、智利、南非、墨西哥、加拿大),包括 1979 年开业的位于弗吉尼亚州的美国子公司(是美国唯一一家磷化铝熏蒸剂和磷化镁熏蒸剂生产企业),2020 年收购的总部位于加拿大蒙特利尔的一家储存产品虫害防治公司 (Adalia Group)。该集团公司大约有 500 名员工,是已知同类企业中员工较多的,主要生产经销产品有磷化铝、磷化镁及杀鼠剂等,号称

是磷化铝和磷化镁技术领导者,产品销往全球 100 多个国家,基本覆盖北美和南美。

欧美磷化铝产品剂型主要有片剂(每片 3 g 释放 1 gPH₃)、丸剂(每片 0.6 g 释放 0.2 gPH₃)、气袋(每袋 34 g 释放 11 gPH₃,便于收集残渣)三种剂型^[15-16]。

2.3 全球磷化铝产销情况测算

2019 年全球粮食产量 27.2 万 t,综合考虑施药量、粮食容重、粮堆容重系数(粮堆容重)、重复熏蒸次数及磷化铝熏蒸粮食数量占粮食产量比重等因素,测算全球粮食行业磷化铝需求使用量均值为 1.5 万 t/年(表 3)。

表 3 全球粮食行业磷化铝需求量测算(t)
Table 3 Calculation of the demand for aluminum phosphate in global food industry

粮食产量 (2019)/亿 t	施药量/ (g/t 粮)	磷化铝熏蒸粮食数量 占粮食产量/%		
		15	20	30
27.2	10.2	6 255	8 339	12 509
27.2	20.5	12 521	16 695	25 042

按全球粮食行业磷化铝需求使用量占全球磷化铝需求使用量的 80% 计,加上烟草和海运等行业的需求使用量,估计全球磷化铝需求使用量为 1.9 万 t/年左右。

全球磷化铝产量中,中国和印度两国生产磷化铝 1.3 万 t/年,其他国家生产 6 000 万 t 左右。

据此测算,我国粮食产量占全球 24.3%(2019 年),且长期储备量大,但磷化铝使用量仅占全球的 16.2% 左右,说明我国磷化铝使用量比较低,特别是近二十年环流熏蒸、减量增效和非化学熏蒸方法防治害虫、减轻依赖效果明显。

2.4 欧美磷化氢熏蒸应用技术

2.4.1 熏蒸气密性要求

气密性是熏蒸过程中保持熏蒸剂有效浓度和足够时间周期的状态性能指标,强调密封是熏蒸成功的决定性因素。对于气密差的仓房,建议采用特制熏蒸薄膜及粘结剂、柔性胶带、沙袋等进行气密处理。并在使用前,务必检查薄膜是否有损坏。气密性测试,使用经批准的“泄漏测试烟雾剂”或压力试验方法,在熏蒸前验证密封效果。

“泄漏测试烟雾剂”多用于管道工程、储罐等

泄漏测试。在我国粮食产后、集并前临时存放及粮食加工备料等环节熏蒸仓房设施的气密性,可研究借鉴使用“泄漏测试烟雾剂”气密测试方法。

2.4.2 施药方式

一般采用金属磷化物(磷化铝、磷化镁,下同)自然潮解方式施药。熏蒸最合适温度 15~30 °C。由于低温时害虫新陈代谢速度减慢、活动弱、甚至休眠,磷化氢的作用会减弱,同时磷化铝潮解释放磷化氢的速率也会减慢,因此不建议在低于 10 °C 时进行大宗商品熏蒸。磷化氢发生器和环流熏蒸在磷化铝使用手册中也有提及,但因气密性差,其主流技术仍是塑料薄膜密封自然潮解熏蒸。

2.4.3 熏蒸剂量和熏蒸持续时间

不同国家磷化铝熏蒸剂量和熏蒸持续时间也不同。德国磷化铝熏蒸推荐剂量和熏蒸持续时间为 5~10 g/m³ 和 5~14 d。其中磷化氢浓度取决于施药剂量和熏蒸空间密封性能两个因素,施药剂量大,初始浓度高;密封效果好,有效浓度维持时间长;另外,磷化氢熏蒸需要足够的持续时间才能杀死害虫,尤其是在温度接近应用下限时。

在美国散存平房仓、帐幕磷化铝熏蒸施药量按体积计为 7.7~15.3 g/m³,立筒仓、船舱为 3.41~6.81 g/m³;袋装粮熏蒸施药量按面积计为 0.97~2.91 g/m²,货运车厢,集装箱为 1.45~4.68 g/m²,空仓熏蒸(仓房、厂房)为 0.65~1.94 g/m² 等。其中温度低、气密性差选用较高的剂量。其熏蒸手册中给出的熏蒸持续时间为 3~10 d,但特别强调这是最短的熏蒸持续时间,可能不足以在所有条件下控制所有仓储害虫^[15-16]。

我国储粮环流熏蒸杀虫技术及推广应用规模居世界首位,先进适用。但欧美熏蒸杀虫场景比较全、具体,特别是公路、铁路、水路等运输过程中的动态防治,我们尚正在研究或未深入开展,值得学习和借鉴。

2.5 磷化物(磷化氢)残留问题

《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》GB 2763—2016 中农药残留物的定义是:由于使用农药而在食品、农产品和动物饲料中出现的任何特定物质,包括被认为具有毒理学意义的农药衍生物,如农药转化物、代谢物、反应产物及杂质等;规定粮食中磷化铝农药的残留物为磷

化氢；检测方法按照《粮食卫生标准的分析方法》GB/T 5009.36—2003、《粮油检验 粮食中磷化物残留量的测定 分光光度法》GB/T 25222 规定的方法测定，测定粮食中的磷化物残留量以磷化氢（ PH_3 ）计^[17-19]。

据此，粮食中磷化物残留的来源主要有两个方面：一是使用磷化铝药剂进行磷化氢熏蒸后，粮食籽粒物理吸附的挥发性磷化氢气体残留（非挥发性残留系不可逆的化学吸附，残留物为磷酸盐），二是熏蒸遗留或抛洒在粮食中的磷化铝药剂残渣^[20]。

我国磷化氢熏蒸杀虫的主流技术是环流熏蒸，据《中国的粮食安全》白皮书数据（2019），2018年我国实现环流熏蒸系统的仓容达到 2.8 亿 t，已基本在全国各地的粮食仓储企业中推广普及^[21]。环流熏蒸采用仓外投药工艺，即使是采用粮面施药，也是使用专用器皿定量盛装磷化铝药剂并收集磷化铝残渣，磷化铝残渣一般不会混入粮堆中。即磷化氢环流熏蒸在粮食中的残留主要是物理吸附，经通风散气，通常 10 d 左右，挥发性磷化氢气体残留即可降到 0.03 mg/kg 左右（食品安全国家标准-谷物中磷化氢最大残留限量为 0.05 mg/kg）^[1,17,22-23]。

粮食中因含有磷化铝药剂残渣引起的磷化物超标，通常是不规范作业造成的。上世纪 80 年代一项进口粮食中磷化物污染的调查，“采集样品 541 份，检出磷化物 274 份，检出率 50.65%，磷化物超标 25 份占 4.6%，最高一份样品磷化物含量为 0.286 mg/kg，为国家卫生标准 5 倍多”，报告建议“签订进口粮食合同条款中，要明确规定粮食输出国必须改变过去对小麦施放磷化物熏蒸剂时直接在小麦表面撒药及用尼龙条袋插入的投药方式，改用先进卫生安全的专用器皿，避免药物与粮食直接接触^[24]”。

除进口粮食外，农户储粮、经销商暂存等也可能存在磷化物超标隐患。

还有采用非环流熏蒸（如局部自然潮解）施药熏蒸作业时，使用透气的棉布袋装磷化铝等方式，在粮堆内部埋藏施药及收集残渣时应注意防止遗漏或遗撒。这是非环流熏蒸工艺防范磷化铝残渣混入粮堆、控制磷化物残留增加或超标的关键^[22]。

2.6 磷化铝残渣处置方法

一般 56%磷化铝片剂残渣中残留有 3%~5%

未反应的磷化铝。其中自然潮解残渣中的磷化铝残留量，因配制 56%磷化铝片剂使用的磷化铝原粉纯度的不同、自然潮解率有差别，磷化铝原粉纯度低、残渣中的磷化铝残留量高，原粉纯度高、残渣中的磷化铝残留量低。而使用磷化氢发生器（仓外投药）产生的磷化铝残渣中的磷化铝残留量通常在 1%以下，可以认为是片剂原料中非磷化铝组分带进的还原性物质^[25]。

磷化铝药剂自然潮解后的残渣正常应为灰白色，主要由氢氧化铝、碳酸铵、滑石粉及少量未分解的磷化铝原粉等组成。

熏蒸散气后，首先是残渣收集，欧美国家要求不要将残渣收集在桶、塑料袋或其他密闭容器中；可用透气布袋收集残渣，一次收集量不要超过 7 kg。

残渣处置有干法和湿法两种方法。也可以采取卫生填埋、焚化炉焚化、或政府批准的其他方法进行处置。

干法处置是许多熏蒸作业者的首选，最佳做法是使用带盖的金属篮子及锁放在标有危险警告标志的区域内，并注意保护残渣免遭雨淋，一次处置量最多 5~8 kg。

湿法处置是一种快速处置残渣的方法。将残渣放入含有 2%低泡沫表面活性剂水溶液（使处理液表面张力最小化，改善残渣粉末的亲水性，利于提高残渣反应速率）的桶中，使残渣完全浸入处理液，保持 36 h 以上。由于磷化氢气体可能会突然释放，并有着火隐患，湿法处置操作应该在露天进行，勿覆盖残渣处置容器，应避免一次处理量太多。

最先进的残渣处置装置包括特殊密封并有安全排气功能。

残渣处理后废液的处置可选择焚化或在法律法规允许场所倾倒。此外，禁止在密闭车辆上装载运输残渣。如法规允许，应将残渣装在篮框里、使用敞斗车运输^[15-16]。

我国规定，磷化铝残渣可采用水法处理，每次将小于 2 kg 的磷化铝残渣放入专门设置的桶、盆或水泥池中，加入 3~5 倍重量的热开水，辅以搅排，使其快速分解（亦有利于产生的磷化氢气体释放溢出）^[22,26]。

翟燕萍（2004）报道了以磷化铝原粉为原料，

研究在制备磷化氢的同时,对其反应残渣进行资源化利用、制备活性氧化铝(高温焙烧)的可能性。实验得到纳米级的氧化铝(Al_2O_3)样品,具有比表面积大、孔容、孔分布性能好、热稳定性高等优良性能;并建议将进一步研究测试其催化性能,将其制成催化剂载体(活性氧化铝的高选择性和高反应活性,在工业上广泛被用作催化剂载体)。这或许是磷化铝残渣处置的另一可能技术途径,即以磷化铝为原料,工厂化制备磷化氢气体(钢瓶剂型)产品,同时研究制备附加值高的副产物资源化产品,实现磷化氢气体产品制备与副产物资源化开发利用的规模化、集约化^[27]。

在调研国内外磷化铝残渣处置方法及相关研究进展基础上,建议综合考虑磷化铝残渣组分、处置效率及残渣处理产生的固体、液体废弃物无害化环保达标排放要求、资源化利用可能性等,衔接相关标准规范制修订,开展磷化铝残渣无害

化、资源化处置技术研究^[22,26,28-32]。

3 硫酰氟

硫酰氟于上世纪五十年代在美国进行了首次杀虫剂药品注册,主要用作建筑物熏蒸剂。国际上将硫酰氟用作食品(粮食)熏蒸剂仅有十几年的历史。

3.1 硫酰氟概要

硫酰氟熏蒸剂也是一种广谱熏蒸杀虫剂。具有杀虫广谱,气体扩散快速、渗透力强(表 2,较磷化氢沸点略高、蒸汽压略低);熏蒸杀虫速度快,并遵从 CT 值规律,可高浓度短时间,也可低浓度长时间;熏蒸散气时间短,可快速从粮堆中散逸,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,且低温条件下使用方便,以及具有毒性较低(表 4)等特点^[33-35]。

表 4 储粮化学毒物危害程度分级汇总表

Table 4 Summary of hazard classification of stored gain chemicals

编号	药剂名称	英文名	毒物危害指数 THI	职业危害程度分级	备注
119	环氧乙烷	Ethylene Oxide	68	极度危害 (I)	
160	磷化氢	Phosphine	63	高度危害 (II 级)	职业接触毒物危害程度分级是以毒物的急性毒性、扩散性、蓄积性、致癌性、生殖毒性、致敏性、刺激与腐蚀性、实际危害后果与预后等 9 项指标为基础的定级标准。通过综合分析、计算毒物危害指数,将职业接触毒物危害程度分为轻度危害 (IV), 中度危害 (III), 高度危害 (II) 和极度危害 (I) 4 个等级。
167	硫酰氟	Sulfuric Fluoride	32	轻度危害 (IV 级)	
197	马拉硫磷	Malaoxon	51	高度危害 (II 级)	
242	杀螟松	Sumithion	53	高度危害 (II 级)	
287	溴甲烷	Methyl Bromide	54	高度危害 (II 级)	
288	溴氰菊酯	Melthamethrin	45	中度危害 (III 级)	

硫酰氟职业接触限值(容许接触水平,强制性):时间加权平均容许浓度 PC-TWA 为 20 mg/m^3 ,短时间接触容许浓度 PC-STEL 为 40 mg/m^3 ^[35]。

2004 年前后,国际上准许硫酰氟用于食品(粮食)熏蒸(瑞士、美国、澳大利亚等)。在我国,2006 年国家质检总局发布《出入境口岸硫酰氟卫生处理应用规程》SNT 1760—2006,规定熏蒸食品(干坚果、谷物及加工品)时,硫酰氟的最大浓度不超过 128 g/m^3 ;常压熏蒸时,硫酰氟浓度与时间的乘积值不超过 $1\ 500\text{ (g}\cdot\text{h)/m}^3$ 。2008 年《粮油储藏 熏蒸剂使用准则》GB/T22497—2008 中有关允许使用的熏蒸剂及其限制条款规定“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^[36-37]。

3.2 磷化氢与硫酰氟关系

在 2004 年美国环保署《硫酰氟和氟离子慢性膳食暴露评估》(硫酰氟残留膳食摄入风险评估)报告中估计,因硫酰氟成本高、使用操作没有磷化氢简便,作为磷化氢抗药性管理用药,仅约可替代 10%的磷化氢用量。

就是说磷化氢在储粮害虫防治熏蒸杀虫方面的主导地位,并没有因为硫酰氟的应用而受到影响,反而因为硫酰氟作为应对磷化氢抗性的技术手段,在一定程度上支持了磷化氢应用技术的发展。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氢的地位和短期

内难以替代性,以及硫酰氟的应用特征;也是从熏蒸杀虫专业角度,做好硫酰氟应用技术开发的科学依据^[4,34]。

3.3 硫酰氟需求量

参照上述美国硫酰氟膳食评估报告估算,硫酰氟将取代约10%的磷化氢使用量,由于约10%~15%的谷物用磷化氢处理,硫酰氟将用于1%~1.5%的谷物处理。即以粮食年产量的1%~1.5%和年熏蒸粮食数量的10%进行硫酰氟用作磷化氢抗性管理的需求使用量测算;同时假设完全替代磷化铝,对硫酰氟需求使用量进行测算。

3.3.1 熏蒸粮食数量测算

根据我国磷化铝年使用量,综合考虑熏蒸施药量、熏蒸空间体积、熏蒸粮堆体积、粮食容重等因素,测算我国粮食行业每年熏蒸粮食数量为2.17~2.60亿t(表5)。另外测算熏蒸粮食数量中包括重复熏蒸。

3.3.2 硫酰氟抗性管理需求量测算

美国年产5.5亿t粮食,用于抗性管理,年需

硫酰氟151~301t,因气密性差、用药量大,实际使用量可能要高一些;我国年产6.5亿t粮食,用于抗性管理,按年粮食产量的1%~1.5%测算,年需硫酰氟189~377t,测算值偏小;按我国年熏蒸粮食数量的10%测算,年需硫酰氟495~990t,测算值较为合理(表6)。尽管我国储粮仓房气密性好、用药量小,但目前硫酰氟的使用量仅约为100t/年,占每年磷化铝熏蒸粮食数量的2%左右,低于美国“硫酰氟将取代约10%的磷化氢使用量”估算,年使用量偏低。即在硫酰氟作为磷化氢抗性管理用药方面,较国外有差距。

3.3.3 硫酰氟替代磷化氢需求量测算

按上述我国粮食行业每年熏蒸粮食数量,硫酰氟施药量按10g/m³和20g/m³计,硫酰氟替代磷化氢年需要量分别为4952t和9905t(表6)。还有一种测算方法,用硫酰氟施药量与磷化铝施药量的比值乘以磷化铝年使用量,硫酰氟年需要量分别为4960t和9920t(表7),两者测算结果相近。

表5 年熏蒸粮食数量

Table 5 Amount of annual fumigated grain

磷化铝国内销量/(t/年)	磷化铝粮食行业用量/(t/年)	施药量/(g/m ³)	熏蒸体积/亿 m ³	空间体积/亿 m ³	粮堆体积/亿 m ³	熏蒸粮堆粮食数量/亿 t(次)
3 100	2 480	4	6.20	1.55	4.65	3.26
3 100	2 480	5	4.96	1.24	3.72	2.60
3 100	2 480	6	4.13	1.03	3.10	2.17

表6 硫酰氟需求量测算(I)

Table 6 Calculation of the demand for sulfuryl fluoride (I)

粮食产量/(亿 t/年)	用途	熏蒸粮食数量/(万 t/年)	SF 需求量/(t/年)				备注	
			10 g/m ³		20 g/m ³			
美国	5.5 抗性管理	550	825	100	151	201	301	短期储存
		660	990	126	189	251	377	长期储存
中国	6.6 抗性管理	2 170	2 600	413	495	827	990	长期储存
		21 700	26 000	4 133	4 952	8 267	9 905	长期储存

表7 硫酰氟需求量测算(II)

Table 7 Calculation of the demand for sulfuryl fluoride (II)

硫酰氟施药量/(g/m ³)	磷化铝施药量/(g/m ³)	硫酰氟与磷化铝施药量比值	磷化铝使用量/(t/年)	硫酰氟需求量/(t/年)
10	5	2.00	2 480	4 960
10	6	1.67	2 480	4 133
20	5	4.00	2 480	9 920
20	6	3.33	2 480	8 267

3.4 硫酰氟应用特点及存在问题

硫酰氟是国际上主要使用的两种储粮熏蒸杀虫剂之一,与磷化氢无交互抗性。

硫酰氟用作储粮熏蒸杀虫剂存在的问题主要有杀虫成本高,杀卵效果差,存在氟离子残留和硫酰氟残留、熏蒸作业安全及可能影响环境等问题,有关情况见“硫酰氟熏蒸技术应用与发展

概要” [34,38-39]。

关于磷化铝对硫酰氟的价格成本优势。近几年磷化铝价格高启,主要是磷矿石系战略性资源,相关磷化工产业发展又有节能减排多重压力,在宏观调控下,预期磷化铝原料赤磷的价格会进一步提高,高启的磷化铝价格(5 万元/t)也会进一步上涨并维持在高位;同时,硫酰氟熏蒸杀虫用药量大、杀虫成本高的问题,也会随着熏蒸杀虫工艺的优化、杀虫效率的提高而降低(作业成本)。这样,磷化铝对硫酰氟的价格成本优势或许会逐渐削弱。

3.5 系统开展硫酰氟熏蒸杀虫技术研究

硫酰氟用作储粮熏蒸杀虫剂的优势不如磷化氢突出,但从应对磷化氢抗性,优势互补,以及作为磷化氢后备手段角度,应系统地对其开展研究。这是拓展、完备我国储粮害虫防治方法和能力,适应发展的需要。

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。如此,既利于防范食品安全风险、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。

即以硫酰氟“低施药量、低残留、低排放”“三低熏蒸”为目标,研究优化熏蒸技术方案,提出硫酰氟高效熏蒸杀虫技术要求,制定标准规范^[34]。

3.6 深入开展硫酰氟对环境的影响研究

硫酰氟如果大量使用,排放量也会急剧增加,熏蒸及其残留带来的问题就会凸显出来。尤其是环境问题,可能会给 CO₂ 温室气体减排带来新增因素压力。

环境影响是个敏感的话题。基于此更要深入开展硫酰氟对环境的影响研究,包括硫酰氟在大气中的降解途径、机理及温室效应指数等。特别是硫酰氟在大气中降解需 36 年,其一年的排放量虽不足以和二氧化碳排放总量相比(联合国环境署报告数据,2019 年全球温室气体排放总量创下了 591 亿吨二氧化碳当量),因是新因素增量,而 36 年的积累量及积累效应也是值得关注和认真研究的,应予以高度重视。还要研究硫酰氟熏蒸尾气

回收、低排放技术等,总之拿出我们自己的科学依据及解决方案^[39-40]。

4 结论

磷化氢可谓是经典的、最具应用价值的优良储粮熏蒸杀虫剂。几十年来,尽管人们一直在研究、筛选和比对,希望能找到一种可以替代的新熏蒸剂,但至今磷化氢仍是国内外普遍使用的储粮害虫熏蒸杀虫剂并占据着主导地位。

磷化氢熏蒸杀虫剂存在的问题主要是害虫的抗药性日益严重。在明确熏蒸气密性要求、优化熏蒸杀虫工艺(环流熏蒸)-减量增效,努力做好非化学熏蒸方法防治害虫-减轻依赖,延缓害虫对磷化氢抗性发展的基础上,近十几年来国际上将硫酰氟用于磷化氢抗性管理,两者可优势互补、组合应用,从而丰富了应对储粮害虫磷化氢抗性治理的手段;同时作为抗性治理综合防治措施,亦增加了一种可选用的熏蒸剂,展现出了良好的发展与应用前景。

参考文献:

- [1] 中储粮成都储藏研究院有限公司. 淘汰或禁用磷化铝对我国粮食仓储影响及风险评估报告. China Grain Storage Chengdu Storage Research Institute Co., Ltd. Impact of elimination or prohibition of aluminum phosphate on grain storage in China and risk assessment report.
- [2] 粮科院. 绿色储粮发展思路调研报告. Academy of National Food and Strategic Reserves Administration. Research Report on Developing Ideas of Green Grain Storage.
- [3] 邓树华, 苏振华, 王达能. 我国储粮杀虫剂安全使用现状调研[J]. 粮食科技与经济, 2020(3): 67-69. DENG S H, SU Z H, WANG D N. Investigation on the safe use of stored grain pesticides in China[J]. Food Science and Technology and Economy, 2020(3): 67-69.
- [4] 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.
- [5] 张国梁. 储粮害虫防护剂应用展望[J]. 粮食储藏, 2006(1): 10-12. ZHANG G L. Application and prospect of stored-grain pest protectants[J]. Grain Storage, 2006(1): 10-12.
- [6] Environmental Health Criteria No. 73-Phosphine and Selected Metal Phosphides; International Programme on Chemical Safety, World Health Organization: Geneva, Switzerland, 1988.
- [7] 粮食仓库磷化氢环流熏蒸装备: GBT 17913—1999[S]. Circulation fumigation equipment for phosphine in grain

- warehouse: GBT 17913—1999[S].
- [8] 徐永安, 王建业, 李伟栋, 等. 磷化氢仓外投药环流熏蒸新技术成套装备产业化开发研究[J]. 粮食储藏, 1999, 28(2): 3-9.
 XU Y A, WANG J Y, LI W D, et al. Study on industrialization development of complete set of equipment for new technology of circulating fumigation of phosphine outside the warehouse[J]. Grain Storage, 1999, 28(2): 3-9.
- [9] 徐永安, 白旭光, 黄淑霞. 用磷化氢液化气体作为熏蒸剂防治储粮虫害的方法[P]. 中国专利: ZL98117516.3. 2001-07-27.
 XU Y A, BAI X G, HUANG S X. The method of using phosphine liquefied gas as fumigant to prevent and control stored grain pests[P]. C ZL98117516.3. 2001-07-27.
- [10] 徐永安, 赵玉明, 胡晶明. 一种低温储粮的综合方法[P]. 中国专利: 02103850.3. 2006-06-21.
 XU Y A, ZHAO Y M, HU J M. A comprehensive method for low temperature grain storage[P]. China Patent: 02103850.3. 2006-06-21.
- [11] 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, 27(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, 27(1): 5-13.
- [12] 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, 27(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, 27(2): 1-6.
- [13] 梁权. 引人注目的储粮害虫防治研究进展述评[J]. 粮食储藏, 2001(1): 6-10.
 LIANG Q. A review of conspicuous research progress in stored grain pest control[J]. Grain Storage, 2001(1): 6-10.
- [14] 梁权. 磷化氢熏蒸基础研究进展与应用[J]. 植物检疫, 1992, 6(4): 302-306.
 LIANG Q. Basic research progress and application of phosphine fumigation[J]. Plant Quarantine, 1992, 6(4): 302-306.
- [15] 德国 Detia Degesch Group <https://detia-degesch.de/>
 Germany. Detia Degesch Group <https://detia-degesch.de/>
- [16] 德国 Detia Degesch Group 在美国的分支机构 <https://www.degeschamerica.com/>
 Germany Detia Degesch Group branches in the United States. <https://www.degeschamerica.com/>
- [17] 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2016[S].
 National Food Safety Standards Maximum residue limits of pesticides in food: GB 2763—2016[S].
- [18] 粮油检验 粮食中磷化物残留量的测定 分光光度法: GB/T 25222[S].
 Grain and oil inspection determination of phosphorus residue in grain by spectrophotometry: GB/T 25222[S].
- [19] 粮食卫生标准的分析方法 GBT5009.36—2003[S].
 Methods for analysis of food hygiene standards: GBT 5009.36—2003[S].
- [20] 檀先昌. 储粮害虫化学防治常用药剂在粮食中的残留及其卫生学评价[J]. 粮食储藏, 1994(2-3,增): 43-55.
 TAN X C. Residues of chemicals commonly used for chemical control of stored grain pests in grain and their hygienic evaluation[J]. Grain Storage, 1994(2-3,增): 43-55.
- [21] 《中国的粮食安全》白皮书(2019)[M].
 White Paper on 《Food Security in China》(2019)[M].
- [22] 磷化氢熏蒸技术规程: LST 1201—2020[S].
 Technical specification for phosphine fumigation: LST 1201—2020[S].
- [23] 周天智, 吴秋蓉, 许建华, 等. 高大平房仓储粮磷化氢熏蒸散气后残留量变化研究[J]. 粮食储藏, 2012(5): 7-9.
 ZHOU T Z, WU Q R, XU J H, et al. Study on changes of phosphine residue after fumigation degassing of stored grain in large warehouse[J]. Grain Storage, 2012(5): 7-9.
- [24] 罗聪彪. 进口粮食中磷化物污染的调查[J]. 广西医学, 1989(5): 336-337.
 LUO C B. Investigation on phosphide pollution in imported grain[J]. Guangxi Medical Journal, 1989(5): 336-337.
- [25] 周仕胜. 科学处理磷化铝残渣[J]. 粮油仓储科技通讯, 2006(2): 19-20.
 ZHOU S S. Scientific treatment of aluminum phosphide residue[J]. LiangYou CanChu Ke Ji TongXun, 2006(2): 19-20.
- [26] 徐永安. 环流熏蒸施药与安全探讨[J]. 粮食储藏, 2015(4): 51-53.
 XU Y A. Discussion on application and safety of circulating fumigation[J]. Grain Storage, 2015(4): 51-53.
- [27] 翟燕萍. 环境友好的熏蒸剂发生与残渣再资源化研究[D]. 天津大学, 2004.
 ZHAI Y P. Research on environmental friendly technology of generating fumigant and recycling fumigating residue[D]. Tianjin University, 2004.
- [28] 吴刚, 庄宏斌, 沈东升, 等. 粮食储运废弃熏蒸剂无害化处理处置技术[J]. 科技通报, 2016(9): 199-201.
 WU G, ZHUANG H B, SHEN D S, et al. Harmless treatment and disposal technology of waste fumigant in grain storage and transportation[J]. Bulletin of Science and Technology, 2016(9): 199-201.
- [29] 常用化学危险物品安全手册 1-2 卷.
 Safety Manual for Common Chemical Hazardous Materials Volumes 1-2.
- [30] 56%磷化铝片剂: GB5452—2001[S].
 56 % Aluminum Phosphate Tablets: GB5452—2001 [S].
- [31] 污水综合排放标准: GB8978—1996[S].
 Integrated Wastewater Discharge Standard: GB8978—1996[S].
- [32] 储粮化学药剂管理和使用规范: LS 1212—2008[S].
 Specification for management and use of grain storage chemicals: LS 1212—2008[S].
- [33] 职业性接触毒物危害程度分级: GB/Z 230—2010[S].
 Classification of occupational exposure to toxicants: GB/Z 230—2010[S].
- [34] 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
- [35] 工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分: 化学有害因素: GBZ2.1—2019[S].
 Occupational exposure limits of workplace hazardous factors Part 1: Chemical hazardous factors: GBZ2.1—2019[S].

- [36] 出入境口岸硫酰氟卫生处理应用规程: SNT 1760—2006[S].
Application regulation for sanitary treatment of sulfuryl fluoride at entry-exit ports: SNT 1760—2006[S].
- [37] 粮油储藏 熏蒸剂使用准则: GB/T22497—2008[S].
Guidelines for the Use of Fumigants for Grain and Oil Storage: GB/T22497—2008[S].
- [38] 硫酰氟. <https://baike.baidu.com/item/%E7%A1%AB%E9%85%B0%E6%B0%9F/6039063?fr=aladdin>.
- Sulfuryl Fluoride. <https://baike.baidu.com/item/%E7%A1%AB%E9%85%B0%E6%B0%9F/6039063?fr=aladdin>.
- [39] 10 Worst Greenhouse Gases. <https://www.thoughtco.com/worst-greenhouse-gases-606789>.
- [40] 全球气候治理需各国携手同心. http://www.jjckb.cn/2020-12/14/c_139587206.html.
Global climate governance requires countries to work together. http://www.jjckb.cn/2020-12/14/c_139587206.html

· 信息窗 ·

联合国最新预警：饥饿对多国稳定构成严重威胁， 大范围粮食危机正在逼近

2022年6月6日，罗马—联合国粮食及农业组织（粮农组织）与联合国世界粮食计划署（粮食计划署）今天发出严重警告称，冲突、气候冲击、新冠疫情影响和巨额公共债务相互交织，导致粮食危机的阴霾日益逼近世界多个地区，而乌克兰战争引发的连锁反应致使局势更为恶化。乌克兰战争导致多国粮食和燃料价格加速上涨，这对于早已被边缘化的农村地区和脆弱不堪的农业粮食体系来说，无异于雪上加霜。

今天发布的报告题为“饥饿热点：粮农组织和粮食计划署关于突发重度粮食不安全的早期预警”，呼吁在20个“饥饿热点”地区采取紧急人道主义行动，用以拯救生命和生计，防止出现饥荒。这些地区的重度饥饿水平预计将在2022年6月至9月期间进一步恶化。

报告警告称，粮食和能源价格本来就在持续上涨，乌克兰战争的爆发在全球范围内加剧了这一趋势，已经影响到所有区域的经济稳定。经济岌岌可危，物价飙升，再加上气候变化引发频繁的干旱或洪水，导致粮食大幅度减产。在这种情况下，战争的影响预计会尤为严重。

主要结论

今天发布的这份报告指出，除冲突之外，频繁和反复出现的气候冲击继续造成重度饥饿，并标志着我们已进入一个“新常态”。干旱、洪水、飓风和龙卷风反复摧毁农业和畜牧业，导致人口流离失所，世界上数亿人濒临灾难边缘。报告警告称，2020年底拉尼娜引发的气候趋势预计将持续到2022年，非常令人担忧。重度饥饿会因此加剧，从而推高人道主义援助需求。东非前所未有的干旱席卷了索马里、埃塞俄比亚和肯尼亚，雨季降水连续四年低于平均水平。南苏丹在连续三年遭遇大洪水之后，今年很可能仍无法幸免，作物和牲畜将毁于一旦，又会有大批难民背井离乡。

报告还预计，萨赫勒地区的降雨量将高于平均水平，并有可能发生局部洪水；加勒比地区的季节性飓风将更加猛烈；阿富汗的降雨量将低于平均水平，而阿富汗已遭受了多年的干旱、暴力和政治动荡。报告还强调，由于新冠疫情余波未了，加上近期全球粮食和能源市场加剧震荡，一些国家的宏观经济形势极为严峻，情况非常紧迫。最贫困群体的收入大幅下降，而中央政府捉襟见肘，无力为社会安全网、收入支持措施和进口必需品提供资金。

报告指出，埃塞俄比亚、尼日利亚、南苏丹和也门仍处于

“最高警戒”状态，灾难在这些热点地区一触即发。自上一份热点地区报告于2022年1月发布后，阿富汗和索马里也不幸被列入热点地区。这六个国家都有部分人口已经或即将面临粮食安全阶段综合分类（IPC）第五阶段的“灾难”状况，多达75万人口面临饥饿和死亡威胁，其中40万分布在埃塞俄比亚的提格雷地区。这是自2011年索马里大饥荒以来，单一国家面临饥饿和死亡威胁人数的最高记录。刚果民主共和国、海地、萨赫勒地区、苏丹和叙利亚仍然受到“高度关注”，地区情况危急并不断恶化。肯尼亚新增列入这一类别，成为受到“高度关注”的国家之一。报告显示，安哥拉、黎巴嫩、马达加斯加和莫桑比克仍然是饥饿热点国家，而斯里兰卡、西非沿海国家（贝宁、佛得角和几内亚）、乌克兰和津巴布韦也加入了饥饿热点国家的行列。

加强防灾前瞻行动

报告就紧急人道主义应对的优先事项提出了针对具体国家的建议，以拯救生命、防止饥荒和保护生计，并提出了前瞻行动的内容。近期七国集团的承诺强调，在人道主义和发展援助中加强前瞻行动极为重要，有助于确保可预见的危险不会演变为全面人道主义灾难。

粮农组织和粮食计划署携手行动，以扩大前瞻行动的规模和范围，抓住从预警到受到冲击之间的关键时间窗口，及时保护相关社区的生命、粮食安全和生计，而不是等到人们到了生死存亡的关口才提供紧急援助。人道主义筹款保持灵活性，有助于粮农组织和粮食计划署预测人道主义需求，拯救生命。有证据表明，在保护生命和生计的前瞻行动中每投入1美元，就可以帮助受灾社区避免多达7美元的损失。

关于报告

“饥饿热点”指重度粮食不安全在展望期内有可能恶化的地区。粮食计划署和粮农组织的实地和技术小组会同冲突、经济风险和自然灾害方面的专业分析人员，开展前瞻性分析，并通过沟通达成共识，最终确定“饥饿热点”。

该报告就前瞻行动的优先事项提出了针对具体国家的建议，即在新的人道主义需求出现之前实施短期保护性干预措施，并采取紧急响应行动应对现有人道主义需求。该报告是全球应对粮食危机网络编写的系列分析报告之一，旨在加强并协调循证信息和分析的生成和共享，促进预防和应对粮食危机。

（来源：节选自联合国粮农组织微信公众号，2022年6月9日）