

“硫酰氟熏蒸风险评估与应用（上）—硫酰氟熏蒸应用技术”特约专栏文章之二

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2021.04.007

汪中明, 蒋传福, 甘双庆, 等. 硫酰氟气体浓度衰减与仓房气密性相关性研究[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(4): 57-61.

WANG Z M, JIANG C F, GAN S Q, et al. Research on the correlation between the attenuation of sulfuryl fluoride gas concentration and the air tightness of warehouses[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2021, 29(4): 57-61.

硫酰氟气体浓度衰减与仓房气密性相关性研究

汪中明¹, 蒋传福², 甘双庆³, 黄呈兵⁴, 方江坤⁴,
洪文奎³, 沈宗海⁵, 崔森¹✉

- (1. 国家粮食和物资储备局科学研究院, 北京 100037;
2. 安徽现代粮食物流中心库, 安徽 六安 231323;
3. 中储粮铜陵直属库, 安徽 铜陵 245000;
4. 福建省储备粮管理有限公司漳州直属库, 福建 漳州 363005;
5. 安徽华良生物科技有限公司, 安徽 合肥 230011)

摘要: 为了解不同气密性仓房硫酰氟熏蒸过程中的浓度衰减规律, 选取5个不同气密性储粮仓房, 通过熏蒸过程中的硫酰氟浓度监测, 分析和比较气体浓度衰减半衰期和仓房气密性的相关性。结果显示, 当仓房气密性为143 s时, 最长浓度半衰期为8.5 d; 当仓房气密性为53、46 s时, 最高浓度半衰期分别为2.7、4.6 d。无法检测出气密性的仓房气体浓度半衰期约在2~3 d。硫酰氟气体浓度越高, 衰减速度越快, 但研究并未发现气体浓度衰减与仓房气密性呈现明显规律。

关键词: 硫酰氟; 浓度衰减; 半衰期; 气密性; 仓房; 熏蒸

中图分类号: TS205.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2021)04-0057-05

网络首发时间: 2021-07-02 14:53:50

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.TS.20210702.1110.021.html>

Research on the Correlation between the Attenuation of Sulfuryl Fluoride Gas Concentration and the Air Tightness of Warehouses

WANG Zhong-ming¹, JIANG Chuan-fu², GAN Shuang-qing³, HUANG Cheng-bing⁴,
FANG Jiang-kun⁴, HONG Wen-kui³, SHEN Zong-hai⁵, CUI Miao¹✉

- (1. Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China; 2. The Modern Centre Grain Warehouse of Anhui, Liu'an, Anhui 231323, China; 3. Sinograin Tongling Grain Depot, Tongling, Anhui 245000, China; 4. Zhangzhou gain depot, Fujian Grain Reserves Management Co., Ltd., Zhangzhou, Fujian 363005, China; 5. Anhui Hualiang Biotechnology Co., Ltd., Hefei, Anhui 230011, China)

Abstract: In order to understand the concentration decay law of sulfuryl fluoride fumigation in warehouses

收稿日期: 2021-03-25

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: 汪中明, 男, 1971年出生, 博士, 副研究员, 研究方向为储粮害虫综合防治。E-mail: wzm@ags.ac.cn.

通讯作者: 崔森, 女, 1990年出生, 硕士, 助理研究员, 研究方向为储粮害虫综合防治。E-mail: cm@ags.ac.cn.

with different airtightness, five warehouses were selected in this experiment. Through the concentration monitoring during the fumigation process, the correlation between the decay half-life of the gas concentration and the air tightness of the warehouses is analyzed and compared. The results show that when the airtightness of the warehouse is 143 s, the maximum concentration half-life is 8.5 d, while with the airtightness of 53 s and 46 s, the maximum concentration half-life are 2.7 d and 4.6 d, respectively. The half-life of gas concentration in warehouses where air-tightness cannot be detected is about 2~3 d. The higher the concentration of sulfuryl fluoride gas, the faster the decay speed, however the concentration decay process does not show a certain connection with the air tightness of the warehouses.

Key words: sulfuryl fluoride; concentration decay; half-life period; air tightness; warehouse; fumigation

根据赫博尔规则, 大多数熏蒸剂在较低的浓度下保持较长的时间, 或者在较高的浓度下保持较短的时间, 可以达到同样的杀虫效果。判定熏蒸剂杀虫效果的两大因素, 为其有效浓度和浓度保持时间。对于应用熏蒸剂的企业来说, 药剂浓度增高意味着增加药剂的成本, 所以尽可能的延长熏蒸时间是降低药剂成本, 保持杀虫效果的有效途径。中储粮 (Q/ZCL T1—2007)《磷化氢膜下环流熏蒸技术规程》明确要求: 采用膜下环流熏蒸时, 应采用负压测定气密性, 压力从-500 Pa 回升到-250 Pa 的时间 ≥ 90 s^[1]。但我国更多的小型仓储企业的仓房条件相对较差, 很难达到行业标准, 熏蒸过程常常会出现杀虫效果不佳的现象。或者为了达到熏蒸的标准, 对仓房进行气密性的改造, 又增加了企业的改造成本。因此, 根据不同仓房气密性, 如果选择最优的药剂浓度, 既能保证杀虫效果又能降低药剂成本, 是所有熏蒸作业急需解决的问题。

粮食仓储行业害虫防虫多年来一直以磷化氢熏蒸为主要方法。磷化氢熏蒸, 密闭时间比其浓度更重要, 对磷化氢延长熏蒸时间要比增加浓度效果更好^[2], 针对磷化氢在实仓应用中, 气体浓度衰减与仓房气密性的相关性有少量的文献报道。而硫酰氟作为目前最有潜力在仓储行业广泛应用的熏蒸剂, 研究其渗透规律以及气密性的报道较少^[3]。硫酰氟沸点为-55.2 °C, 分子量为 102, 气体密度为 4.172 g/L (比空气重), 具备饱和蒸气压大、穿透力强、解析快等特点。通常压缩成液态储存在钢瓶内, 使用时打开阀门吸热蒸发成气体。不同的气体特性决定了其在粮堆中的分布、扩散方式, 因此, 针对硫酰氟实仓熏蒸过程中, 探索在不同仓房气密性条件下其浓度衰减规律,

对于制订熏蒸方案、确定药剂浓度具有十分重要的指导意义。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验在中储粮安徽铜陵库 17 号仓、安徽粮食批发交易市场有限公司现代粮食物流中心库 29 号、40 号和 5 号以及福建省储备粮管理有限公司漳州直属库 P2 仓进行, 具体情况见表 1。

表 1 试验仓房情况
Table 1 Experiment warehouses

仓号	入库时间/年	品种	粮食水分/%	粮温/°C	仓温/°C	数量/t	储粮方式
P2	2018	小麦	11.4	20.7	23	5 175	散装
40	2019	小麦	12.7	19.8	30	4 846	散装
29	2019	小麦	11.6	18.9	28	4 150	散装
5	2018	稻谷	12.7	19.8	30	3 199	散装
17	2018	稻谷	14.1	16.5	32.8	3 430	散装

1.2 熏蒸气体

硫酰氟气体 (纯度 99.9%): 龙口化工厂。

1.3 仪器

spTr-GAS@200 硫酰氟浓度检测仪: 江苏舒茨仪器股份有限公司; SF-ExplorIR 硫酰氟报警仪: 美国 SPECTROS 仪器有限公司。

1.4 试验方法

1.4.1 仓房气密性改造

仓房通风口小门与门框之间采用单组份聚氨酯发泡剂密封, 各种穿墙线孔先用聚氨酯发泡剂在线管内发泡, 再用耐候性硅酮胶封口。整仓密闭, 用储粮专用膜密封门窗。

1.4.2 气密性测定

首先全仓密闭 (窗户, 轴流风机口, 检查口,

通风口)只留一个通风口连接小功率(3 kW)风机,对面检测管连接压力计,开始压入或吸出。负压吸出至压力计-350 Pa 时,关停风机,快速关闭风机阀门,压力计等-300 Pa 时,开始计时至-150 Pa(半衰期)所用时间。

1.4.3 布置检测管

整仓布置点:仓内对角线三点,每个点上、中、下布置三根取样管(上层粮堆深度 1.5 m,中层深度 3 m,下层深度 4.5 m)。增加紧贴天花板 1 个,空间中间 1 个(粮面与天花板之间的中心位置),贴近粮面 1 个。

膜下布置点:仓内对角线三点,每个点上、中、下布置三根取样管(上层粮堆深度 1.5 m,中层深度 3 m,下层深度 4.5 m)。环流管道 1 个。

1.4.4 熏蒸操作

本试验投药方式分为粮面和仓外两种。整仓熏蒸采取仓内粮面施药的方式。根据预设浓度计算好药用量,将需要用量的钢瓶气均匀垂直放置于粮面,让气体缓慢排出,确保气体释放彻底。膜下环流熏蒸将钢瓶阀门与仓房环流管道连接,启动环流风机,开启钢瓶阀门,直至将预先计算好药量的药剂全部释放至粮堆中。

1.4.5 浓度检测

投药结束后每 6 h 进行一次浓度检测,24 h 后每天检测一次。

1.5 数据处理

用 WPS 2020 Excel 处理。

2 结果与分析

2.1 气密性测定结果

5 个供试仓房气密性测定结果见表 2。其中 3 个未覆膜仓房中,P2 整仓气密性达 143 s,29 整仓气密性较低为 38 s,17 仓整仓在气密性测试过程压力无法上升到 300 Pa,因此无气密性数据。2 个覆膜仓房气密性分别是 5 号仓 53 s,40 号仓 46 s。

2.2 气体浓度衰减与仓房气密性相关性

2.2.1 气密性较好仓房气体浓度衰减规律

本试验的 P2 仓房气密为 143 s,该仓使用的熏蒸药剂浓度为 4 g/m^3 ,采用整仓熏蒸方式。图 1 显示,在投药 62 h 后,整仓气体相对均匀,并达到最高平均浓度,为 3.5 g/m^3 ,随后浓度逐

表 2 供试仓房气密性

Table 2 Air tightness of experiment warehouses

仓号	气密性(负压)/s	覆膜
P2	143	否
5	53	是
40	46	是
29	38	否
17	-*	否

注:*表明仓房气密性测试中压力达不到 300 Pa。

Note:*The pressure rises less than 300 Pa during the air tightness test.

渐衰减。当其浓度衰减至约一半时,用时 203.5 h,气体浓度单位时间衰减速率为 $0.21 \text{ (g/m}^3\text{)/d}$ 。在此过程中,分别截取 1.9、 1.4 g/m^3 两个浓度,半衰期的分别为 143.5、94.5 h,气体单位衰减速率分别为 $0.15 \text{ (g/m}^3\text{)/d}$ 和 $0.18 \text{ (g/m}^3\text{)/d}$ 。

浓度越高,半衰期越长,随着浓度降低,半衰期逐渐减小。当浓度差为 2.1 g/m^3 时(3.5~1.4),半衰期减小了 109 h;当浓度差为 1.6 g/m^3 时(3.5~1.9),半衰期减少 60 h;当浓度差为 0.5 g/m^3 时(1.9~1.4),半衰期减小了 49 h。

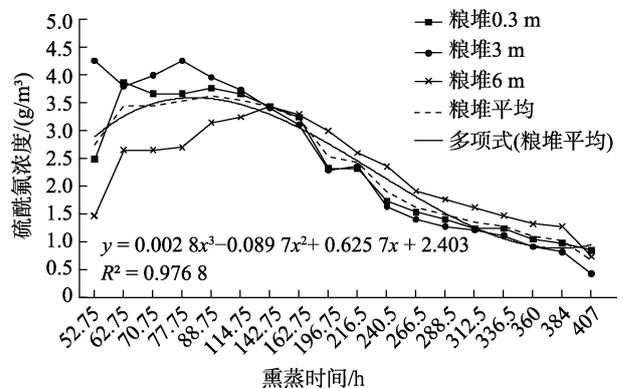


图 1 P2 小麦仓硫酰氟浓度变化图

Fig.1 The change of sulfur fluoride concentration in No.P2 wheat warehouse

2.2.2 气密性一般仓房气体浓度衰减过程

本试验中,40 号仓和 5 号仓覆膜后气密性分别为 46 s 和 53 s。40 号采用膜下下行环流熏蒸,由图 3 可见,投药后 40 h,整仓气体浓度基本均匀,平均浓度为 10 g/m^3 。在浓度衰减过程中,我们截取 4 个浓度,分别计算它们的半衰期,详见表 3。C(10)为 107 h, C(8)为 112 h, C(6)为 99 h, C(5.4)为 93 h。对应的各阶段的单位时间气体浓度衰减速率见表 3。半衰期有随着浓度衰减逐渐增长的趋势,衰减速率逐渐减小。

表 3 硫酰氟熏蒸浓度和衰减变化参数

Table 3 Sulfuryl fluoride fumigation concentration and attenuation change parameters

仓号	品种	投药浓度/ (g/m ³)	C _a / (g/m ³)	t _a /h	衰减速率/ (g/m ³)/d	C _b / (g/m ³)	t _b /h	衰减速率/ (g/m ³)/d	C _c / (g/m ³)	t _c /h	衰减速率/ (g/m ³)/d	C _d / (g/m ³)	t _d /h	衰减速率/ (g/m ³)/d
P2	小麦	4.0	3.5~1.7	203.75	0.21	1.9~1.0	143.50	0.15	1.4~0.7	94.50	0.18	—	—	—
40	小麦	10.0	10.0~5.3	107.00	1.05	8.0~4.1	112.00	0.80	6.6~3.4	99.00	0.78	5.4~2.7	93.00	0.70
29	小麦	10.0	8.7~4.3	70.00	1.50	6.4~3.2	60.00	1.28	4.3~2.2	62.50	0.81	3.2~1.6	83.50	0.50
5	稻谷	10.0	8.8~4.6	65.00	1.60	7.0~3.5	47.00	1.80	4.6~2.4	59.90	0.90	0.5~0.2	24.00	0.30
17	稻谷	12.0	11.2~6.4	48.00	2.40	8.8~5.0	50.00	1.82	6.4~3.4	54.40	1.30	5.0~2.7	54.40	1.00

注：C_a(g/m³)表示硫酰氟浓度从 a 降到 1/2a，t_a表示硫酰氟浓度从 C_a降到 C_{1/2a}所需时间即半衰期，衰减速率(g/m³)/d 表示硫酰氟浓度从 C_a降到 C_{1/2a}日速率。

Note: C_a (g/m³) means the concentration of sulfuryl fluoride decreases from a to 1/2a, t_a means the time required for the concentration of sulfuryl fluoride to decrease from C_a to C_{1/2a}, that is, the half-life, the decay rate (g/m³)/d indicates the daily rate at which the concentration of sulfuryl fluoride decreases from C_a to C_{1/2a}.

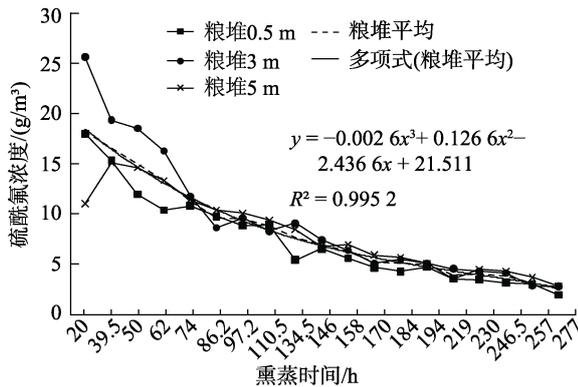


图 2 40 号小麦仓硫酰氟浓度变化图

Fig.2 The change of sulfuryl fluoride concentration in No.40 wheat warehouse

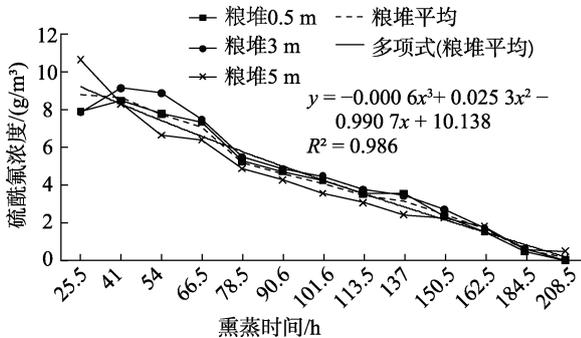


图 3 5 号稻谷仓硫酰氟浓度变化图

Fig.3 The change of sulfuryl fluoride concentration in No.5 paddy warehouse

5 号仓气密性为 53 s，采用膜下上行环流熏蒸。从图 5 可见，环流结束，整仓气体浓度基本均匀，平均浓度最高 8.8 g/m³。在浓度衰减过程中，我们截取 3 个浓度，分别计算它们的半衰期，详见表 3。C(8.8)为 65 h，C(7)为 47 h，C(4.5)为 59 h，C(3.4)为 49 h。对应的各阶段的单位时间气体浓度衰减速率见表 3。

5 号仓和 40 号气密性相近，但 5 号仓的相同气体浓度半衰期仅为 40 号仓一半，气体浓度衰减速率也比 40 号仓快了很多。5 号仓是稻谷仓，可能是

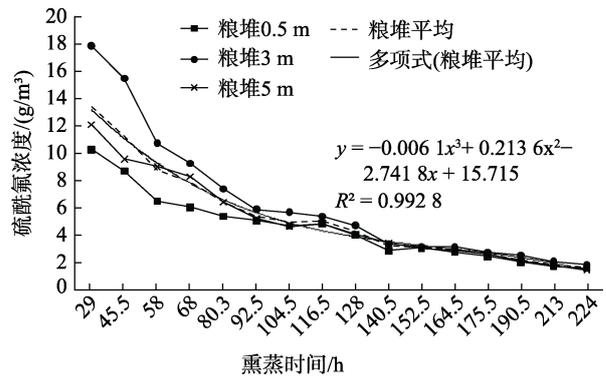


图 4 29 号小麦仓硫酰氟浓度变化图

Fig.4 The change of sulfuryl fluoride concentration in No.29 wheat warehouse

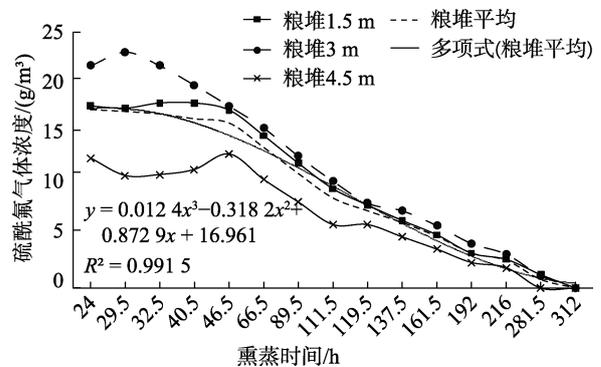


图 5 17 号稻谷仓硫酰氟浓度变化图

Fig.5 The change of sulfuryl fluoride concentration in No.17 paddy warehouse

由于稻谷对于硫酰氟的吸附要远远大于小麦所致。

2.2.3 气密性较差仓房气体浓度衰减过程

29 号仓和 17 号仓为整仓熏蒸，仓房气密性较差，负压压力值均无法上升到 300 Pa。29 号小麦仓截取的 4 个浓度半衰期分别为 70、60、62.5 和 83.5 h。对应的各阶段的单位时间气体浓度衰减速率见表 3。

17 号仓气密浓度半衰期，以及浓度衰减速率与 29 号仓相近（见表 3）。但气体浓度到 5 g/m³左右，

17 号稻谷仓的浓度衰减速率要远远大于 29 号仓。

3 讨论

熏蒸过程中硫酰氟浓度衰减远快于磷化氢。崔栋义^[4]报道,磷化氢熏蒸仓房气密性分别为 38 s 和 62 s 时,对应磷化氢气体浓度 0.2 g/m^3 半衰期为 22 d 和 30 d。刘振永报道^[5],仓房粮堆气密性分别为 27 s 和 88 s 时,磷化氢浓度半衰期分别为 10 d 和 13 d。本研究结果发现,当仓房气密达到 188 s 时,硫酰氟最长浓度半衰期不到 10 d。当仓房气密性为 53 s 和 46 s 时,浓度半衰期最长不到 5 d,最短仅为 2 d。熏蒸过程中硫酰氟气体的衰减速度快于磷化氢气体是两种气体理化特性差异所致。硫酰氟气体的密度为 4.172 g/L ,而磷化氢气体密度为 1.379 g/L ,因此,硫酰氟渗透能力强于磷化氢,导致气体浓度半衰期要短于磷化氢。

硫酰氟熏蒸具有快速杀虫的特点,前期试验室硫酰氟熏蒸杀虫的毒力学测定结果表明,谷蠹、长角扁谷盗、锯谷盗、玉米象、嗜卷书虱等几种主要储粮害虫 48 h 熏蒸的致死浓度在 $2.0\sim 5.0 \text{ g/m}^3$ 之间。而试验结果显示,即使气密较差的 29 号仓和 17 号仓,所有浓度半衰期均能达到 48 h 以上。因此,实际熏蒸过程,根据仓房内的虫种,合理选择硫酰氟浓度,均可实现快速杀虫的目标。

仓房内影响硫酰氟气体浓度衰减速度的因素较多。本试验中, P2 和 29 号仓显示浓度半衰期随浓度下降而逐渐缩短,而 40 号仓却呈相反趋势,5 号和 17 号仓房没有明显规律。以上现象表明影响硫酰氟气体浓度在粮堆中的衰减还有更多的因素。可能与粮种、杂质、粮堆孔隙率等因素

均有一定的相关性,将另文探讨。总体上,仓房气密性如硫酰氟气体浓度衰减率小,半衰期长。

4 结论

硫酰氟熏蒸过程中气体浓度衰减较快;气密性越好,浓度衰减半衰期越长;影响硫酰氟气体浓度衰减的因素较多;硫酰氟熏蒸具有快速杀虫特点,气密性较差仓房均可应用。

参考文献:

- [1] 磷化氢膜下环流熏蒸技术规程: Q/ZCL T1—2007[S]. 北京:中国储备粮管理总公司, 2007.
Regulation of phosphine recirculation fumigation under plastic sheeting: Q/ZCL T1—2007[S]. Beijing: China Grain Reserve Management Corporation, 2007.
- [2] 王殿轩, 曹阳. 磷化氢杀虫技术[M]. 四川: 成都科技大学出版社, 1999: 10-17.
WANG D X, CAO Y. Phosphine insecticidal technology[M]. Sichuan: Chengdu University of Science and Technology Press, 1999: 10-17.
- [3] 冯佑富, 周业平, 张栋, 等. 平房仓硫酰氟浓度渗透衰减规律初探[J]. 粮食储藏, 2019, 48(1): 24-27+38.
FENG Y F, ZHOU Y P, ZHANG D, et al. Explore of osmotic attenuation rule of sulfur fluoride in warehouse[J]. Grain Storage, 2019, 48(1): 24-27+38.
- [4] 崔栋义, 王娜. 高大平房仓气密性改造对环流熏蒸效果的影响[J]. 粮油仓储科技通讯, 2010, 26(1): 39-43.
CUI D Y, WANG N. Influence of air tightness modification of tall and large warehouse on circulation fumigation effect[J]. Liang You Cang Chu Ke Ji Tong Xun, 2010, 26(1): 39-43.
- [5] 刘振永, 范磊, 周晓军, 等. 气密性与磷化氢气体浓度的关系研究[J]. 粮食储藏, 2002(1): 14-18.
LIU Z Y, FAN L, ZHOU X J, et al. Studies on relationship between gastightness and PH_3 concentration[J]. Grain Storage, 2002(1): 14-18.