

任永林教授主持“安全高效熏蒸 助力节粮减损”特约国际专栏文章之六

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2024.03.006

李燕羽, 金秀新, 金维博, 等. 钢瓶装纯磷化氢与制氮机系统联合应用于高大粮堆熏蒸[J]. 粮油食品科技, 2024, 32(3): 69-74.

LI Y Y, JIN X X, JIN W B, et al. Large commercial-scale grain bulk fumigation with cylinderized pure phosphine coupled with the nitrogen generator system[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2024, 32(3): 69-74.

钢瓶装纯磷化氢与制氮机系统联合 应用于高大粮堆熏蒸

李燕羽¹, 金秀新², 金维博³, 张惠妍^{1,4}, 王涛⁵

- (1. 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;
2. 温州市粮食和物资储备局储运公司, 浙江 温州 325000;
3. 温州市粮食收储有限公司, 浙江 温州 325000;
4. 天津农学院 园艺园林学院, 天津 300392;
5. 艺隆电子科技(贵州)有限公司, 贵州 开阳 550300)

摘要: 磷化氢已成为控制储藏物害虫的主要熏蒸剂。然而, 现行以磷化铝实仓吸湿自然反应产生磷化氢的熏蒸方式存在工人作业强度高、熏蒸自动化程度低、药剂残渣须处理等一些因素限制了磷化氢的使用。为了改进磷化氢的使用, 利用钢瓶装纯磷化氢结合膜分离制氮机设备, 将磷化氢和氮气按预定比例混合, 以控制释放装置直接将混合气体通过管道送入密闭高大粮仓内, 通过环流方式使该熏蒸剂在高大粮堆内分布均匀, 并保持磷化氢气体在仓内有效浓度。暴露时间为 13 d, 对磷化氢浓度进行监测, 并记录粮堆内受测昆虫成虫总死亡率。处理开始 9 h 后, 气体浓度达到 736 mL/m³, 最高为 1 160 mL/m³, 并且能维持 200 mL/m³ 以上的有效平均浓度 10 d。气体通过循环并在处理过的空间内均匀分布, 从而在较短的暴露时间内控制主要的储藏物昆虫。

关键词: 熏蒸; 钢瓶装纯磷化氢; 制氮机; 现场稀释; 分散性

中图分类号: TS205 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2024)03-0069-06

网络首发时间: 2024-05-10 10:00:05

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/11.3863.ts.20240509.1054.010>

Large Commercial-scale Grain Bulk Fumigation with Cylinderized Pure Phosphine Coupled with the Nitrogen Generator System

LI Yan-yu¹, JIN Xiu-xin², JIN Wei-bo³, ZHANG Hui-yan^{1,4}, WANG Tao⁵

- (1. Institute of Grain Storage and Logistic, Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China;
2. Wenzhou Grain and Oil Storage and Logistics Co., Ltd, Wenzhou, Zhejiang 325000, China;
3. Wenzhou Grain Storage and Acquisition Co., Ltd, Wenzhou, Zhejiang 325000, China;
4. College of Horticulture and Horticulture, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300392, China;
5. Yilong Electronic Technology (Guizhou) Co. Ltd, Kaiyang, Guiyang 550300, China)

收稿日期: 2023-03-26

基金项目: “十四五”国家重点研发计划项目(2023YFD1701200)

Supported by: National Key Research and Development Project of the 14th five-year plan, China (No.2023YFD1701200)

作者简介: 李燕羽, 女, 1980 年出生, 博士, 副研究员, 研究方向为生物科学。E-mail: lyy@ags.ac.cn。本专栏背景及作者简介详见 PC8-15

Abstract: Phosphine is a major fumigant for insects control in stored products. However, the current fumigation with aluminum phosphide to generate phosphine is facing many challenges, such as require manual operation, fumigation produce can't be automatically performed, and management of residue contaminants. To address these issues, the study utilizes a combination of pure phosphine gas from cylinders and nitrogen from a membrane separation nitrogen generator. Phosphine and nitrogen are mixed at predetermined ratios, and the resulting gas mixture is delivered directly into sealed grain storage facilities via a controlled release device and circulated within the grain piles to ensure fumigant evenly distribution. This maintains effective phosphine concentrations within the storage facility. The exposure duration lasted for 13 days, during which phosphine concentrations were monitored, and the total mortality rate of adult insects within the grain piles was recorded. Within 9 hours of treatment initiation, gas concentrations reached 736 mL/m³, peaking at 1 160 mL/m³, with an effective average concentration above 200 mL/m³ sustained for 10 days. The gas circulated and distributed uniformly within the treated space, enabling effective control of major stored commodity pests within a relatively short exposure period.

Key words: fumigation; cylinderized pure phosphine; nitrogen generator; on-site dilution; distribution

熏蒸是商品储藏、装运、加工和进入市场过程中消杀最有效方法。磷化氢是全球最常用的熏蒸剂之一，可用于对谷物、豆类、种子、干果和坚果、其他耐储食品和许多加工食品进行消毒。常用的是磷化铝固体剂型，通过与环境中水蒸气反应生成磷化氢。在大型设施中，气体分布通过扩散、对流和其他自然空气对流方式会非常缓慢，有时需要几天才能在很大或很高的储存库中实现均匀分布，甚至在某些情况下气体从未完全均匀分布^[1]。另外，限制磷化氢应用的一个重要因素是当空气中的磷化氢浓度超过 1.8%时会有自燃的问题^[2]。为此，研究人员开发了一系列不同的气体分配方法，如 J-System、SCIRO Flow、SCIRO Circ。储存空间越大，气体分配越困难，熏蒸所需劳动强度就越大。在某些情况下，大型仓库面临巨大的技术挑战。而粮食建筑设计公司正试图建造越来越大的粮食储存设施，以降低产品的单一储存成本。当工程师们设计这些巨型粮仓时，他们通常不会将熏蒸视为关键因素之一。由于无法避免熏蒸，粮食处理公司需在设备和劳动力方面花费大量资金。传统的熏蒸方法，每次熏蒸都必须几个人来投药，并在熏蒸后收集残渣，需要几个小时的劳动力。同时，在固体片剂熏蒸时，必须考虑额外的风险，因为工人要进入有限密闭空间，气体正在释放，其他风险如粮粒呼吸引起

的低氧也存在。为了减少大规模熏蒸所需的时间，提高熏蒸效率，保障工人的安全，亟需开发一种新的磷化氢熏蒸模式。

磷化氢应用方式还有磷化氢钢瓶或发生器。这两种方式产生的磷化氢不像磷化铝那样延迟，可以快速达到所需剂量，可以在较低的温度（0℃）下应用于新鲜商品^[3-4]，如某些水果和蔬菜，通过将气体快速均匀分配，可以缩短几天的熏蒸时间^[5-6]。另一方面，这种熏蒸系统可准确控制充到待熏蒸结构中的量和浓度，降低对设备的腐蚀风险，从而可将磷化氢应用于空仓和面粉厂。在智利和阿根廷，每年应用该系统在工厂消杀几次，效果极佳。由于只使用纯磷化氢，不会留下任何残渣，是一种清洁的方法，因此是对坚果和干果等高价价值储存食品进行熏蒸的很好的方法。这些食品无法用熏蒸后有残渣的磷化铝进行熏蒸，并且其他产生磷化氢的熏蒸剂替代品产生的氨气伴随物会损坏产品并改变其颜色和价值。自 2001 年以来，Fosfoquim 仅在智利使用 HDS（Horn-Diluphos 系统）现场稀释磷化氢技术进行了 2 500 多次熏蒸。澳大利亚、阿根廷和美国也利用此方式进行 5 000~50 000 m³ 甚至更大规模熏蒸。一个纯磷化氢钢瓶具有 18~22 kg 纯气体，而混气瓶含有少于 1 或 0.5 kg 的纯磷化氢。在智利，一个熏蒸点经常使用超过 15 kg 的磷化氢。在澳

大利亚和阿根廷, 以及世界其他国家, 有时进行一次简单的熏蒸, 就必须使用 150 kg 以上的磷化氢。考虑到这些熏蒸所需的气瓶数量, 如果使用的是含有 1.5% 至 2% 磷化氢的磷化氢/氮气或磷化氢/二氧化碳混合气钢瓶, 则不可能进行, 因为每次熏蒸需要 200 多个气瓶。但使用 HDS (Horn-Diluphos 系统) 现场稀释技术, 气瓶数量减少了数倍。2005 年 7 月, 在澳大利亚珀斯的 Kwinana 港约 300 000 t 小麦仓内, 利用 HDS (Horn-Diluphos 系统) 现场稀释技术将 144 kg 磷化氢在 12 h 内完成充气。如按 20 年前德国的熏蒸技术员要求每吨谷物使用 10 片或更多的药片计算, 对于如上所述的储存, 则需要 9 000 kg 的磷化铝, 很难想象药片的投放和熏蒸后残渣收集所涉及的劳动强度和工人暴露有毒气体中风险。通过利用仓外钢瓶纯气现场稀释充气系统, 熏蒸所需的劳动力减少了几倍, 暴露于高浓度磷化氢的风险得到了控制。

在后甲基溴时代, 磷化氢已经成为控制储存产品中昆虫的主要熏蒸剂。然而, 与甲基溴相比, 主流的磷化铝固体剂型具有不适用于低温、熏蒸时间长和局部浓度过高导致自燃等局限性^[7-8], 限制了磷化氢的使用。为了解决这些问题, 开发了一些从气瓶 (ECO2FUME、VAPORPHOSTM 磷化氢) 和现场发生器直接应用气态磷化氢的技术以及其他技术, 目前气瓶 (ECO2FUME、VAPORPHOSTM 磷化氢) 技术在美国、澳大利亚、新西兰、韩国等十三个国家的储藏物熏蒸登记注册。为了提升磷化氢的应用, 特别是在缩短熏蒸时间和低温处理方面, 本研究采用钢瓶磷化氢纯气与制氮机产生的氮气在现场混合配制成一定安全配比和一定压力的混合气体, 通过管路送入仓房环流系统风机正压端的环流管路中与一定流量的环流气体混合后送入粮堆中, 并通过环流系统使磷化氢气体在粮堆中均匀分布, 评价有效性。

1 材料与方法

1.1 仓房及粮情

平房仓, 长×宽×高=54×21.5×5=5 805 m³, 粮面覆膜, 仓房气密性半衰期为 310 s (500 Pa 至

250 Pa)^[9]。储存早籼稻谷 3 000 t, 出糙 77.9%、水分 10.7%、杂质 0.5%、脂肪酸值 21.9 (KOH)/(g/100 g)。仓内储粮害虫种类和密度为谷蠹 3 头/kg 和长角扁谷盗 7 头/kg; 粮堆体积为 54×21.5×4.75=5 514.8 m³, 稻谷孔隙率按 0.6 计算, 粮堆空隙体积为 3 309 m³, 仓房空间体积为 2 985.2 m³。

1.2 工艺控制参数

制氮机出口氮气流量为 90 m³/h; 磷化氢与氮气体积混配比为 1.5%±0.1%; 混配施药时制氮机出口氮气浓度控制在 99.5%±0.1%; 仓房内压力控制≤50 Pa; 环流管路内压力控制≤1 000 Pa; 施药管路内温度控制≤45 °C; 管路气密性在关闭磷化氢钢瓶气手动阀门, 开启环流机、制氮机、混配器工况下进行泄漏性检测; 工作环境控制为 -10~45 °C, 无雨, 无大风; 磷化氢泄漏报警浓度为 0.2 mg/m³; 粮堆磷化氢浓度均匀性指标为最低浓度/最高浓度>0.6; 安全警戒区域≥20 m; 混配器总投药量为 3 kg 磷化氢。

1.3 工艺操作方法

1.3.1 管路连接

1) 供气柜磷化氢钢瓶气出口与混配器磷化氢供气口相连接; 吹扫用纯氮气钢瓶出口与混配器吹扫接口相连接; 2) 把混配器氮气进口与制氮机出口相连接, 混配器出口与仓房环流系统风机出口正压端实验接口相连接; 3) 开启环流管路上的阀门并保持在正常开启位置。

1.3.2 设备启动、管路安全性和气密性检测

1) 雨天和大风天气不进行投药操作; 2) 检查各管路连接是否正确, 管路连接处是否牢固, 管路是否有破损, 软管是否有折叠, 各阀门开启是否正常; 3) 依次开启环流风机和制氮机, 用肥皂水或发泡剂涂抹各管道连接处和阀门处, 观察是否有气泡等泄漏现象, 保证所有管路气密性正常。

1.3.3 管路吹扫、投药及磷化氢泄漏性检测

1) 施药操作时, 操作和处理人员应站在上风方向; 2) 开启磷化氢钢瓶气出口手动阀门, 启动混配器投药程序, 观察吹扫程序和过程是否正常, 10 min 吹扫结束后, 启动并观察磷化氢投药过程和混配比例及流量是否正常; 3) 磷化氢投药正常

后,用磷化氢报警仪检测混配设备内外和各管路连接处是否有磷化氢泄漏报警,有报警应及时停机并关闭磷化氢钢瓶气出口手动阀门后处理;4)检测到持续超过 5 mL/m³ 以上浓度泄漏时,应佩戴空气呼吸器进行处理;5)施药期间应定期用报警仪检测设备和管路周边磷化氢浓度,发现有泄漏报警应及时停机处理。

1.3.4 检测点设置和工艺参数监测

1) 定期检测记录制氮机出口氮气流量和浓度,混配器混配比例和出口以及 1 个手动检测点磷化氢浓度是否达到设定值要求,未达到要求时应及时调整;2) 在粮堆内四角和中心粮面下 1 m 处各设置 1 个检测点,定期检测记录仓房和粮堆内各检测点磷化氢、氮气浓度和压力;3) 投药过程中,至少每隔 20 min 检测一次上述各检测点氮气和磷化氢浓度、流量以及环境、设备和粮仓内压力和温湿度并记录。

1.3.5 结束投药和停机操作

1) 当混配器工作达到设定的投药量时,将报警并自动进入停机程序关闭磷化氢供气阀门停止供气,开启氮气瓶对管路吹扫 20 min,吹扫结束后自动关闭吹扫阀门和制氮机,环流机继续环流工作,达到磷化氢浓度均匀后关闭环流机;2) 投

药结束的关机顺序是:关闭磷化氢钢瓶气供气,供气管路吹扫,关闭制氮机,关闭混配器,粮堆浓度均匀后关闭环流风机。然后关闭设备和环流管路上所有手动阀门,拆除连接管路。

1.3.6 施药结束后的管理

按照《粮油储藏技术规范》^[10]和《磷化氢环流熏蒸技术规程》^[11]规定检测仓内磷化氢浓度并进行熏蒸管理。

2 结果与分析

2.1 粮堆内磷化氢浓度变化及防治效果

以磷化氢钢瓶气方式熏蒸投药,密闭 21 d 的粮堆内磷化氢浓度数据见下表 1,开始投药 1 h 20 min 后,仓内磷化氢平均浓度即达到 253.0 mL/m³,但粮堆内各点的磷化氢浓度并不均匀,4 和 5 号两个点浓度很低,可能这两处的杂质含量较高成为通风死角,使得气流不畅造成的。投药 9 h 后,仓内磷化氢平均浓度即达到最高浓度 736 mL/m³。按照磷化氢气体在 25 °C 时的密度 1.379 g/L 计算,3.475 kg 磷化氢钢瓶气可以产生 2 520 L 的 PH₃ 气体,则仓房内磷化氢平均理论浓度为 2 520/3 309=761 mL/m³,与实际测量最高浓度 736 mL/m³ 基本相符。

表 1 粮堆内各点磷化氢浓度变化

Table 1 phosphine concentration at various points within the grain bulk

mL/m³

密闭时间/取样点	1	2	3	4	5	平均值±SE
开始投药	6	6	3	2	0	3.4±1.3
40 min	65	16	12	20	25	27.6±10.7
1 h 20 min	590	280	320	40	35	253.0±115.0
2 h	840	650	480	280	16	453.2±160.1
9 h	520	1 150	580	1 160	270	736.0±199.9
1 d 18 h	320	1 060	438	1 130	382	666.0±197.3
4 d 17 h	189	494	272	466	414	367.0±65.6
9 d 17 h	120	270	151	250	246	207.4±33.6
13 d 17 h	62	115	96	141	136	110.0±16.1
16 d 16 h	31	62	47	58	66	52.8±7.0

磷化氢的防治效果是有效 CT (浓度×时间) 积组合,即在保持磷化氢有效浓度条件下,增加暴露时间,使害虫吸收足够的毒气量,可以使不敏感虫种和虫态彻底死亡。因此,磷化氢实仓熏蒸时,改善仓房气密性,保持磷化氢有效浓度维

持足够时间,是确保熏蒸有效性至关重要的一个因素。熏蒸前对仓房的气密性进行了测试,按照标准的定义,属于气密性较好的仓房,但是实验显示,粮仓内的浓度下降比较快,4 d 时间下降了一半,13 d 17 h 时磷化氢浓度已经由最高的 736.0 mL/m³

降到了 110.0 mL/m^3 , 经过对散气后的入仓筛虫检查, 其害虫死亡率达到 100%, 取得了良好的害虫防治效果。磷化铝剂型的气体释放受到环境的温湿度影响, 释放速度比较慢, 一般达到熏蒸设定浓度至少 3 d, 按照上述仓房泄漏情况, 需要更大的磷化铝量才能获得有效杀虫浓度。

2.2 经济效益分析

本次实验共使用磷化氢钢瓶气 3.475 kg, 即吨粮磷化氢用药量为 1.158 g/t 粮, PH_3 钢瓶气 800 元/kg, 1 个仓用量为 3.475 kg, 即 1 个仓用药为 2 780 元, 制氮机 3 h 的电费为 170 元, 合计支出为 2 950 元; 换算为磷化铝片剂为 3.474 g/t 粮, 1 个仓熏蒸用为 36 kg, 用药价格为 55 元/kg, 为 1 980 元, 员工营养支出 2 880 元, 合计支出为 4 860 元, 明显高于钢瓶气熏蒸费用, 节约了大量的财力、人力。

3 讨论

为了避免航运公司的滞期费, 要对船舶中物品进行熏蒸, 必须在短时间内输入大量熏蒸气体, 传统方案是磷化铝加环流系统。但这种使用磷化铝进行船舶熏蒸的传统方法有一系列缺点, 包括需要收集和處理磷化铝残渣; 气体生成时间长, 这意味着该方法不能用于短期短途熏蒸, 例如从美国到墨西哥、新西兰或澳大利亚到南亚的船只; 无法控制气体浓度, 如木材和原木熏蒸需要高剂量的气体才能控制害虫, 通常是过量使用磷化铝来获得, 一方面能快速产生气体致死浓度, 另一方面避免由于泄漏而导致的浓度降低。但这种做法产生气体爆炸的风险很大, 如仓内局部水分过高或一些运粮船舱有明水存在。当磷化铝与水接触时, 它们会产生高浓度的磷化氢, 这些磷化氢可能自燃^[2,12]。磷化氢钢瓶与制氮机系统结合, 通过氮气保护, 提高磷化氢的燃爆点, 应用的是受控磷化氢混合物, 浓度总是低于 $10\ 000 \text{ mg/m}^3$, 因此消除了这种风险。同时有一系列优点, 包括减少了充气 and 分散时间, 这使得充气后就能立即达到害虫控制浓度; 适用于快速短途熏蒸; 熏蒸后无任何残留物; 充气方式从外部施加到密封结构内, 避免进入密闭有限空间。对于粮食船过境熏蒸具有同样优点, 即减少了气体扩散渗透时间

和施用气体量, 解决航程时间太短而磷化铝因无法产生足够熏蒸气体而过量施用的问题。

为寻找甲基溴的替代品, Fosfoquim 于 2003 年开发了一种使用不含氮的纯磷化氢进行鲜果熏蒸的方法并获得了专利^[13-14]。这种方法可以使用 Horn Diluphos 系统对水果进行熏蒸, 在低温下应用高浓度的气体来控制水果上的昆虫和害虫, 而不会对水果造成损害或变化, 并有效地控制害虫。这种方法目前在智利商业上用于向世界各地出口水果。这种用法将标准熏蒸所需的时间从 4 h 减少到不到 1 h, 提高了 Fosfoquim 熏蒸分支机构 Fosfoquim Fumigaciones en Eneba S.A. 的反应能力。这一用法还将为磷化氢钢瓶纯气业务打开一系列新市场的大门。磷化氢钢瓶纯气的第三个新市场是空仓熏蒸和面粉厂熏蒸。由于磨粉碾米机没有太多的停机时间, 因此实现快速的气体分配非常重要。这种方法的妙处在于, 可以在短时间内向磨机中添加受控的、低但有效的气体浓度, 从而获得即时的气体分布, 从而减少关闭时间, 杀死昆虫并控制腐蚀。有了这些优势, 这项技术已被证明是非常高效和高成本效益的, 用于控制储存的食品、商品和空仓空间中的害虫。考虑到这种新模式的成功, 正在建造新的装置, 将在智利、阿根廷、澳大利亚和美国使用。

4 结论

该方法可以大大缩短释放磷化氢的时间。从熏蒸开始到 9 h 后, 处理区域的磷化氢浓度达到最大值。根据基层操作员反映, 如果使用磷化铝, 处理区能达到目标磷化氢浓度最好需要 3 d。磷化氢钢瓶气通过气体再循环, 可使粮堆内的磷化氢快速均匀分布。实仓熏蒸中, 受试所有发育阶段的昆虫都被完全杀死。通过现场利用制氮机制氮稀释, 不仅大大节约了混气和氮气运输的费用, 而且为磷化氢熏蒸开辟了新的可能性, 也可用作粮仓快速处理。

参考文献:

- [1] WELLER G L, VAN S J E. Cut flower disinfestation: Assessment of replacement fumigants for methyl bromide[J].

- Postharvest Biology and Technology, 1998, 14(3): 325-333.
- [2] LIU Y B. Oxygenated phosphine fumigation for control of nasonovia ribisnigri (homoptera: Aphididae) on harvested lettuce[J]. Journal of Economic Entomology, 2012, 105(3): 810-816.
- [3] KLEMENTZ D, HECKEMÜLLER H, REICHMUTH C. Disinfestation of table grapes with pure phosphine – residue and quality aspects[C]//Proceedings of the 2005 Annual Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, 2005.
- [4] LIU Y B. Low temperature phosphine fumigation for postharvest control of western flower thrips (thysanoptera: Thripidae) on lettuce, broccoli, asparagus, and strawberry[J]. Journal of Economic Entomology, 2008, 101(6): 1786-1791.
- [5] HORN F, HORN P. Fresh fruit fumigation with phosphine as alternative for methyl bromide[C]//Proceedings of the 2004 Annual Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, 2004.
- [6] HORN F, HORN P, SULLIVAN J. Current practice in fresh fruit fumigation with phosphine in chile[C]//Proceedings of the 2005 Annual Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, 2005.
- [7] HOWE R W. Problems in the laboratory investigation of the toxicity of phosphine to stored product insects[J]. Journal of Stored Products Research, 1974, 10(3): 167-181.
- [8] HOLE B D, BELL C H, MILLS K A, et al. The toxicity of phosphine to all developmental stages of thirteen species of stored product beetles[J]. Journal of Stored Products Research, 1976, 12(4): 235-244.
- [9] 国家质量技术监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 粮油储藏-平房仓气密性要求: GB/T 25229—2010[S].
The General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Grain and oils storage-requirement of airtightness of warehouse: GB/T 25229—2010[S].
- [10] [中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 粮油储藏技术规范: GB/T 29890—2013[S].
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Technical criterion for grain and oil-seeds storage: GB/T 29890—2013[S].
- [11] 国家粮食局. 磷化氢环流熏蒸技术规程: LS/T 1201—2002[S].
National Grain Administration. Fumigation regulation of phosphine recirculation: LS/T 1201—2002[S].
- [12] BOND E J, MILLER D M. A new technique for measuring the combustibility of gases at reduced pressures and its application to the fumigant phosphine[J]. Journal of Products Research, 1988, 24(4): 225-228.
- [13] CHAUDHRY M Q. Review a review of the mechanisms involved in the action of phosphine as an insecticide and phosphine resistance in stored-product insects[J]. Pesticide Science, 1997, 49(3): 213-228.
- [14] FIELDS P G, WHITE D G. Alternatives to methyl bromide treatments for stored-product and quarantine insects[J]. Annual Review of Entomology, 2002, 47: 331D359. 完