

磷化氢熏蒸剂的研究进展

翟燕萍¹, 沈美庆¹, 王 军¹, 刘洪举²

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2 静海国家粮食储备库, 天津 301600)

摘要:熏蒸法是防治储粮害虫最为有效的手段,磷化氢是目前对人类而言最为安全的熏蒸剂,它也是绝大多数国家唯一使用的熏蒸剂。本文扼要介绍了磷化氢的杀虫机理和杀虫特点,以及环流熏蒸、混合熏蒸等当前常用的熏蒸技术。文章详细介绍了磷化氢发生技术的研究与应用进展情况,并介绍了近期国内研究成果——磷化铝粉剂仓外发生技术,该技术具有成本低,能耗少,反应彻底,残留少等特点,符合可持续发展的战略要求。

关键词:熏蒸;熏蒸剂;磷化氢;磷化铝粉剂

中图分类号: TQ126.3⁺3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-9533(2003)04-0248-04

The Progress on Study of Phosphine Fumigant Gas

ZHAI Yan-ping¹, WANG Jun¹, SHEN Mei-qing¹, LIU Hong-ju²

(1 Department of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2 Jinghai National Grain Storage Depot, Tianjin 300000 China)

粮食储藏是合理利用粮食资源的重要手段之一。如何防治储粮害虫,依靠科学技术实现粮食仓储业的可持续发展也是世界各国多年来研究的热点。利用有毒气体(熏蒸剂)来防治储粮害虫,即熏蒸防治法,是一种较为有效的歼灭手段,它特别适用于需要在短期内奏效的情况。这种方法还可以广泛应用于中药材、烟草、皮毛、农副产品、图书、档案、进出口检疫处理等场所的防虫处理。

熏蒸剂是指能够在室温下气化,并以其气体毒杀害虫或抑杀微生物的化学药剂。研究发现绝大多数药剂是在常温下为液态的有机氯化物,熏蒸后残留毒性仍然会危害人类健康。于是各国对那些毒性大或有争议的熏蒸剂(如氯化苦、二溴乙烷等)逐步淘汰或减少用量。目

收稿日期: 2002-06-12

国家科技攻关计划资助项目(项目编号: 2001BA202B05)

作者简介: 翟燕萍(1978-),女,江苏常州人,天津大学化工学院硕士研究生,主要从事化学工艺与工业催化研究。

通讯联系人: 沈美庆

前应用最为普遍的只有磷化氢和溴甲烷。联合国环境规划署 1992 年的《蒙特利尔议定书》将溴甲烷列为破坏大气臭氧层物质的受控名单; 1997 年该议定书的第九次缔约国大会又决定, 到 2015 年发展中国家应完全停止使用溴甲烷。这样磷化氢成为目前对人类而言最为安全的熏蒸剂, 也是绝大多数国家唯一使用的熏蒸剂^[1]。

1 磷化氢的应用基础

磷化氢作为熏蒸剂, 其优点是药效高, 有效浓度低, 用药量少; 对粮食基本无残留, 对粮食品质无影响; 施药安全; 生产成本低。但缺点是磷化氢具有可燃性, 存在燃爆的危险; 熏蒸过程中因气体泄漏而污染环境、毒害人体。

1.1 磷化氢的杀虫机理

磷化氢杀虫是通过呼吸或表皮进入虫体后, 在氧气的存在下, 首先被活化为有毒中间体。然后与细胞色素氧化酶的铁卟啉结合, 形成一种无催化能力的稳定化合物, 使该酶失去活性, 结果导致呼吸链中细胞色素 C(还原型)无法在细胞色素氧化酶的作用下, 把氢原子交给分子氧形成水, 致使生物氧化过程中断, 能量代谢无法正常进行, 害虫因窒息死亡。从生理学角度来看磷化氢是昆虫呼吸抑制剂。

磷化氢还可抑制虫体的过氧化氢酶, 使其失去催化分解过氧化氢的能力, 导致虫体内过氧化氢的积累, 引起害虫生理中毒, 致使害虫病变或死亡^[2]。

1.2 磷化氢的杀虫特性

对于一般熏蒸剂而言, 熏蒸时间相同而药剂浓度增加时, 害虫的死亡率会成比例增加。但磷化氢杀虫的关键不在其剂量有多高, 而在于害虫对它的实际吸收量。一方面, 磷化氢浓度过高时会引起害虫麻醉反应, 被麻醉的害虫可以阻止磷化氢继续进入体内, 由此而保护自己在熏蒸期间免于吸入足以致死的剂量而存活下来, 从而造成熏蒸处理的失败。磷化氢的这种不能任意提高和超过的浓度称为“阈限浓度”。不同的虫种阈限浓度一般不同。但另一方面, 磷化氢浓度过低非但杀不死害虫, 反而会诱发害虫对磷化氢的抗药性。一般情况下恒定低浓度。长时间熏蒸对杀虫比较有利^[3]。

1.3 目前常用的磷化氢熏蒸技术

目前常用的环流熏蒸法是指气密条件下, 在熏蒸系统中借助风机的风力, 使熏蒸剂的气体循环掠过粮堆, 达到分布均匀和加速药效的目的。但当磷化氢在空气中所占质量分数达到 1.79%, 就形成了燃爆混合物, 加之双瞬的存在, 即可自燃。因此, 在很长一段时间有关手册和教科书都告诫人们不可以将其用于环流熏蒸过程。但近些年的研究结果表明, 通过合理控制施药量和施药速度, 并混合使用其它熏蒸剂, 保证进入风机的混合气体中磷化氢的含量不超过 1.7%(质量分数), 则磷化氢也可用于环流熏蒸^[4]。由此引申出混合熏蒸的概念。

混合熏蒸是指使用两种或两种以上的熏蒸剂进行的熏蒸。其目的在于充分发挥不同熏蒸剂的杀虫特点或弥补其中一种药剂在某些性能方面的不足。研究发现二氧化碳和磷化氢按 49:1 的质量比进行混合而成的熏蒸剂具有良好的杀虫效果。二氧化碳能促使昆虫呼吸加速, 大大增强杀虫效果; 同时二氧化碳还可以降低磷化氢潜在的燃爆危险, 增加毒气的穿透性, 提高药剂在粮堆内的分布均匀性, 延长滞留时间并降低残留量等。混合熏蒸较单一熏蒸可节约

药剂 80%以上,并节省大量人力、物力。磷化氢和二氧化碳混合熏蒸是目前磷化氢熏蒸应用中的先进技术之一^[5]。

2 磷化氢的发生技术

磷化氢是由磷化铝、磷化钙或磷化锌等经过不同的反应途径产生的。磷化铝和磷化钙与水直接作用,甚至可以利用吸收空气中的水蒸汽而产生磷化氢。磷化锌则需要酸或碱的作用下才能产生磷化氢。目前,用于磷化氢发生的原料主要是磷化铝。

2.1 传统的磷化铝片剂投药发生

磷化铝片剂仓内投药是较为传统的投药工艺。原理是:磷化铝遇空气中水迅速水解,释放出磷化氢气体。这种方法不适用于低水分短期储藏的粮食。如前所述磷化氢的杀虫效果并非浓度越高越好,往往是低浓度长时间效果较好,为了降低磷化铝的水解速率,达到缓释的目的,同时降低磷化氢燃爆的危险,于是就在磷化铝粉剂中添加硬脂酸镁、氨基甲酸铵、石蜡等缓释添加剂后,通过高压压片工艺制成磷化铝片剂^[6]。

这种磷化氢发生方法操作简便,但存在投药量大,投药浓度不均,残渣污染严重及杀虫效果不理想等问题;加大用药剂量可能使害虫抗性增加,造成恶性循环;作业人员需要直接接触毒剂,有导致职业病的危险。

随着科技的发展粮食生产规模也日益扩大,粮食堆放高度也随之增加。高大粮堆的出现,使采用常规定点投药熏蒸技术受到了较大的限制,同时也显露出更多的弊病,如:因难以熏蒸或达不到熏蒸效果而增加熏蒸次数,加大药用量,以及残渣污染环境严重等。

2.2 磷化铝片剂的仓外发生

针对磷化氢片剂投药工艺存在的问题,我国率先研制开发了磷化铝片剂仓外发生系统。原料磷化铝片剂与水反应产生磷化氢气体后,再与瓶装二氧化碳气体按比例混合。然后通过磷化氢环流装置将磷化氢和二氧化碳混合气体在粮仓内快速混合均匀。采用仓外磷化氢片剂发生技术进行磷化氢、二氧化碳混合增效熏蒸,操作人员不需要进仓作业,可在不接触药剂的情况下进行,因而减轻了劳动强度,避免毒气对操作人员的侵害。同时由于混合熏蒸药剂用量减少,降低了药剂残留和对粮食的污染,对仓储设施的腐蚀也大为减轻。因此利用磷化氢片剂仓外发生技术进行磷化氢、二氧化碳混合增效熏蒸能取得明显的综合效益。

磷化铝片剂仓外发生装置作为最早的定型产品在市场上已被广泛应用,现为国家指定的专用产品。国内生产这类装置的单位主要有中谷润粮、山东金乡、湖南伟玛等。目前,由于大专院校对仓储行业的重视,为这类装置的改进和优化做出了贡献。改进后的施药装置在防爆泄爆、一次投药量、反应控制、混合浓度控制以及自动化操作等方面均有显著提高。

但是由于加入添加剂后反应很慢,反应过程多需加热,方可保证反应正常进行,能源消耗较大;反应难以进行彻底,磷化铝残留多;由于石蜡,硬脂酸镁等缓释剂的存在使得残渣处理困难,长期以来一直采用深埋 3m 处理方法,浪费土地资源,污染地下水资源^[7],缓释剂的大量添加,使片剂原料成本增加,经济性差;氨基甲酸铵分解释放出氨气,对库存粮食有负作用,石蜡的存在不仅对磷化铝产生包裹作用,而且很容易在管道上形成结垢,堵塞管道,使反应装置无法正常运行,甚至有爆炸危险。

2.3 国外采用的二氧化碳、磷化氢混合气

磷化氢和二氧化碳的混合熏蒸剂, 是先将一定量的磷化氢气体泵入钢瓶内, 再按比例充入液态稀释气体二氧化碳。这种装置具有气密性好, 操作方便和熏蒸效果明显且有利于环保等优点。在国外早有以钢瓶盛装的商品出售, 比较突出的是英国气体产品公司(BOC)在澳大利亚开发出的商品名称为“phosefume”的磷化氢与二氧化碳混合钢瓶剂型。但由于混配剂型需要钢瓶包装, 往返运输, 对混配和运输均提出了极高的安全要求, 尤其是其价格昂贵, 不符合中国国情, 难以得到普及应用。

2.4 磷化铝粉剂的仓外发生

针对目前磷化氢发生技术存在的问题, 国内研制开发出符合中国国情的高效熏蒸剂发生及输配技术, 试验应用取得了理想的效果, 并获得了两项国家专利^{9[19]}。虽然磷化铝粉剂遇空气中的水份会很快发生水解反应, 生成剧毒的磷化氢气体以及少量易燃的 P_2H_4 气体, P_2H_4 气体在室温下遇空气立即自燃, 但是当保证磷化铝粉剂能定量输送、发生装置严格气密, 并使反应过程始终处于二氧化碳气氛中, 则毒气泄漏或者是 P_2H_4 自燃的情况就不会发生。另外, 该磷化氢发生过程的全程计算机自动监控确保操作人员的安全。

由于采用磷化铝粉剂发生技术直接采用磷化铝原粉, 无需任何添加剂, 节约了原料成本; 有效克服了磷化铝片剂发生技术中存在的硬脂酸镁、石蜡等添加剂的包裹作用, 使反应可顺利进行, 并且反应较彻底。研究试验证明, 利用磷化铝粉剂发生技术使反应快速、稳定、安全; 发生过程中充分利用反应热, 无需设置加热装置, 能耗低; 无反应副产物氨气产生; 反应釜也存在结垢或管道堵塞等问题; 对残渣进行适当处理便可以得到高品质的化工原料氧化铝, 实现零排放, 资源可得到充分利用, 很好的解决了以往发生技术中残渣深埋处理污染环境的问题。

3 结束语

磷化铝粉剂仓外发生技术是化工和粮食储藏交叉研究的产物, 具有良好的经济效益和社会效益, 适合我国粮食储藏发展需要, 符合当今绿色环保工艺要求, 并且可实现可持续发展目标。

当务之急是迅速将该研究成果转化为生产力, 使储粮工作能够得到较好的发展, 为我国人民生活和经济建设提供有力支持。