



Фумиганты.

Фумигант — химическое вещество, которое существует в виде газа или образует газ или пар из твердого или жидкого тела. В подходящих для практических условий концентрациях он убивает вредителей хранящихся продуктов. Слово «фумигант» происходит от латинского fumus, что означает дым. Однако понятие «фумигант» не включает в себя дымы, так как дымы представляют собой взвеси мельчайших частиц вещества, которые, вероятно, оседают на поверхностных слоях обрабатываемого продукта. То же самое относится к туманам. Чтобы быть эффективными, фумиганты должны находиться в газообразном состоянии. Как газы, они диффундируют в воздух и проникают в продукты, а также могут поступать в органы дыхания насекомых.

В отличие от инсектицидов остаточного действия фумиганты не обладают длительным последствием, и, как только они диффундируют из обрабатываемой зоны, может произойти повторное заражение насекомыми.

Одна из причин широкого распространения фумигантов для борьбы с амбарными насекомыми состоит в том, что фумиганты можно применять различными способами. Обычно существует несколько вариантов технологии применения фумигантов в зависимости от условий климата, хранилища и т. п.

На биологическую активность фумигантов влияет способ их применения. Фумиганты можно применять в чистом виде или в смеси с другими фумигантами, чтобы улучшить их эффективность или уменьшить потенциальную опасность. Их можно применять в виде газа, жидкости или твердого вещества в таблетках или гранулах. Обрабатываемые продукты или пространства могут быть в строениях, построенных из металла, бетона, дерева, стекловолокна или пластика, и находиться под давлением, равным, выше или ниже атмосферного, без дополнительного оборудования или со специальным оборудованием, обеспечивающим рециркуляцию газа, чтобы добиться равномерной концентрации газа по всему объекту. Идеальный фумигант должен отвечать следующим требованиям.

1. Низкая стоимость при эффективной дозе, включая затраты на применение.
2. Высокая острая токсичность для преимагинальных стадий и взрослых насекомых при отсутствии опасности для человека.
3. Высокая летучесть и хорошая проникающая способность, но отсутствие чрезмерной сорбции зерном.
4. Положительные предупреждающие свойства и легкость обнаружения.
5. Отсутствие коррозирующих свойств, невоспламеняемость и взрывобезопасность в условиях практического применения, стойкость при хранении.
6. Отсутствие взаимодействия с продуктом, придающего ему посторонний запах.
7. Хорошая дегазация с отсутствием вредных остатков.
8. Отсутствие влияния на всхожесть семян и качество зерна.
9. Сохранение технологических свойств зерна и зерновых продуктов.
10. Доступность, простота и экономичность в применении.

Еще не создано фумиганта, который отвечал бы всем вышеперечисленным требованиям, особенно если учитывать большое разнообразие условий фумигации.

Безопасное и эффективное использование фумигантов отчасти зависит от знания их основных физических, химических и биологических свойств. Уитни привел список 17 фумигантов и описал их свойства.

Эта группа фумигантов охватывает вещества, с помощью которых осуществляется фумигация около 99 % всего количества хранящихся продуктов в США. Важнейшие свойства основных фумигантов приведены в таблице 30.



Таблица 30. Фумиганты* для зерна и зерновых продуктов [207, 310]

Название и синонимы	Химическая формула	Относительная молекулярная масса	Удельный вес паров (воздух=1)	Пороги токсичности, % к объему воздуха	Примечания
Акрилонитрил (винилный нитрил)	C_3H_3ClCN	53,06	1,83	3—17	Для локального обеззараживания
Сероуглерод	CS_2	76,13	2,63	1—50	Необходимо смешивать с невоспламеняющимися веществами
Четыреххлористый углерод (тетрахлористый)	CCl_4	153,84	5,3	Невоспламеняемый	Жидкий фумигант. Применяется с целью улучшить распределение и снизить взрывоопасность других фумигантов
Хлорпикрин (трихлорнитрометан)	CCl_3NO_2	164,39	5,7	Невоспламеняемый	Сильный запах. Применяется как сигнализаторный агент
ДЛВФ (дихлорас, япона)	CCl_2CHONO CCl_3O_2	221,00	7,6	Невоспламеняемый	Фумигант для обеззараживания свободного пространства от широкого круга насекомых, повреждающих хранящиеся продукты
Этилендибромид (бромистый этилен)	$C_2H_4Br_2$	187,88	6,48	Невоспламеняемый	Для локального обеззараживания
Этилендихлорид (хлористый этилен)	$C_2H_4Cl_2$	98,97	3,35	6—16	Применяется в смеси с четыреххлористым углеродом для фумигации зерна
Оксид этилена (оксирин)	$(CH_2)_2O$	44,05	1,52	3—80	Фумигант против микроорганизмов. Снижает всхожесть семян
Синильная кислота	HCN	27,03	0,93	6—41	Фумигант для обеззараживания свободного пространства или зерна при условии рециркуляции
Бромистый метил (бромметан)	CH_3Br	94,95	3,27	Невоспламеняемый	Фумигант для обеззараживания свободного пространства или продуктов
Фосфористый водород (фосфин)	PH_3	34,00	1,2	Воспламеняется самопроизвольно	Высокотоксичный, с отличной проникающей способностью

* Для условий СССР нужно пользоваться списком химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками, разрешенных для применения в сельском хозяйстве в 1977 г. — Ред.

Характеристика фумигантов.

Бромистый метил (CH_3Br). Ле-Гупиль первым сообщил о фумигационной ценности бромистого метила. Как фумигант для растений, овощей и некоторых фруктов бромистый метил приобрел широкую известность в 1930-х годах, особенно в карантинной службе. Его широко применяли также как фумигант для хранящихся продуктов, мельниц, судов и железнодорожных вагонов благодаря его способности проникать в продукты при атмосферном давлении в концентрациях, летальных для насекомых. Он высокотоксичен для большинства стадий насекомых, повреждающих хранящиеся продукты. Исключением, по-видимому, является только стадия куколки. Даже возраст куколки может изменять эффективность бромистого метила, так как молодые куколки были самыми устойчивыми.

Обзор первых применений бромистого метила в качестве фумиганта составили Фиск и Шепард. Уитних и Уонден установили концентрации бромистого метила, летальные для рисового долгоносика и малого мучного хрущака в зерне пяти различных культур разной влажности. Жуки рисового долгоносика были наиболее чувствительны, более устойчивыми были преимагинальные стадии рисового долгоносика и жуки малого мучного хрущака. Более высокие концентрации в течение короткого периода были эффективнее, чем более низкие концентрации при длительных экспозициях. Мостафа и др. нашли, что со временем яйца четырех видов насекомых, повреждающих хранящиеся продукты, становятся более чувствительными к бромистому метилу. Линдгрэн и др., а также Крон и Линдгрэн провели исследования бромистого метила и этилендибромида в качестве фумигантов. Оба вещества были эффективны в отдельности. В 1959



г. Казманер и Фуллер сообщили, что против всех стадий малого мучного хрущака смеси этих двух фумигантов были более эффективны, чем один бромистый метил. Это было справедливо для обоих фумигантов и в начале экспозиции.

Согласно данным Брауна и Хеселтайна, эффективность бромистого метила как фумиганта в силосах невелика из-за неудовлетворительного распределения газа. Однако, когда его применяли в смеси с углекислым газом, бромистый метил проникал до основания силосов. Очевидно, углекислый газ действует как носитель.

Бромистый метил расфасовывают в стальные цилиндры емкостью от 2 до 816 кг и в небольшие баллончики, содержащие 0,45 кг фумиганта. Когда бромистый метил выпускают из баллонов, наблюдается некоторое охлаждение от испарения. Поэтому можно применять какие-либо теплообменники. Поскольку жидкий бромистый метил не должен контактировать с такими материалами, как зерно и зерновые продукты, можно применять змеевик из медной трубки, проходящей внутри бака с горячей водой. Через эту трубку пропускают бромистый метил, и этого бывает достаточно, чтобы его испарить. Выпуск бромистого метила даже в газообразном состоянии, но при относительно низкой температуре может привести к неравномерному его распределению и неполной гибели насекомых. Жидкий бромистый метил можно вылить в мелкие поддоны, чтобы дать ему испариться перед тем, как он в виде газа сможет диффундировать в воздух или в продукт.

Бромистый метил не воспламеняется и не взрывается. Чистый бромистый метил не оказывает корродирующего действия на большинство металлов, за исключением алюминия, но он реагирует со многими пластическими и органическими материалами. Монро приводит перечень материалов, которые могут быть повреждены в результате действия бромистого метила. Полиэтилен и неопрен повреждаются меньше других, а резина очень сильно. Его еще можно использовать вместе со многими видами синтетической резины и пластическими пленками, которые используют как покрытия при фумигации, так как концентрация бромистого метила в этом случае не превышает 1 %. Томпсон сделал обзор свойств бромистого метила и применения его как фумиганта.

Синильная кислота (HCN). Хотя синильная кислота была одним из первых веществ, которое применяли в качестве фумиганта для зерна, сухих зерновых продуктов и незагруженных хранилищ, ее использование сократилось в последние годы. Она сравнительно неплохо растворяется в воде, в которой она образует жидкую кислоту, что ограничивает сферу ее применения. Кроме того, в результате сильной сорбции она не проникает настолько глубоко в продукт, как это желательно для фумиганта, поэтому ее заменяют фосфином и другими фумигантами. Монро подробно описал физические и химические свойства синильной кислоты, ее биологическую активность и методы применения и обнаружения.

Фосфин (фосфористый водород, PH_3). Применение фосфина, генерируемого из фосфида алюминия, в качестве фумиганта для насыпей зерна было начато в Германии в 1937 г. Первоначально технология заключалась во введении пакетов с фосфидом алюминия в зерно. В 1950 г. начали применять новый состав в виде таблеток, состоящий из фосфида алюминия и карбоната аммония. В настоящее время фосфин получают из таблеток, состоящих из спрессованной смеси фосфида алюминия, карбоната аммония и парафина. Когда этот состав входит в контакт с влажным воздухом, происходит реакция с образованием фосфористого водорода, углекислого газа и аммиака. Углекислый газ и аммиак способствуют подавлению воспламеняемости фосфина. В виде остатка получается лишь гидроокись алюминия. При достаточном количестве влаги и температуре 25°C таблетка разлагается в течение 36 ч, и за это время выделяется фосфористый водород в количестве, равном примерно одной трети веса таблетки. Запах фосфористого водорода напоминает запах чеснока, но он не может быть использован в качестве сигнализатора, так как при некоторых условиях фумигации он исчезает. История создания фосфина для фумигации сырья и сельскохозяйственных продуктов описана Хейзатоном.

Фосфин — один из самых токсичных фумигантов для насекомых, повреждающих хранящиеся продукты. Хотя фосфористый водород весьма токсичен для многих насекомых, он гораздо менее токсичен для некоторых стадий ряда вредителей. Хеселтайн и Томпсон установили, что «произведение концентрации на время экспозиции ($\text{C} \times \text{T}$), равное 10 мг ч/л фосфина, достаточно



для уничтожения жуков *Sitophilus spp.*, но молодые куколки этих видов погибали лишь при показателе $C \times T$, равном 300 мг ч/л». Озер провел детальное исследование токсичности фосфина для амбарного и рисового долгоносиков. Его результаты показали, что повышение концентрации мало влияет на смертность; это обусловлено трудностями, встречающимися при проведении некоторых производственных опытов. Рейнольдс и др. отметили, что все преимагинальные стадии развития амбарного долгоносика в течение десяти дней фумигации пшеницы достигают чувствительной стадии развития, что необходимо для полной смертности вредителя. Период экспозиции рекомендуется от трех до пяти дней или даже больше.

Эффективность фосфина увеличивается благодаря его низкой относительной молекулярной массе и низкой точке кипения — свойствам, которые обеспечивают быструю диффузию и проникновение его в зерно, через зерновые продукты на мельницах, внутрь железнодорожных товарных вагонов, в продукты под укрытиями и в муку, затаренную в мешки, находящиеся внутри фанерных ящиков.

Фосфин применяется путем равномерного распределения таблеток или гранул фосфида алюминия в зерне, когда оно засыпается в хранилище, или путем введения его в зерновую насыпь с помощью специального металлического зонда. Зонд вводят до дна зерновой массы, а во время его вытаскивания таблетки автоматически освобождаются. Этого также можно достигнуть, используя обычную металлическую трубку, в которую вручную насыпают таблетки. На складах или в железнодорожных вагонах фосфид алюминия можно распределять на листах бумаги или в конвертах, которые позволяют удалять остатки гидроокиси алюминия. Фосфин не оказывает отрицательного воздействия на пищевые продукты и при нормальных условиях не влияет на всхожесть семян.

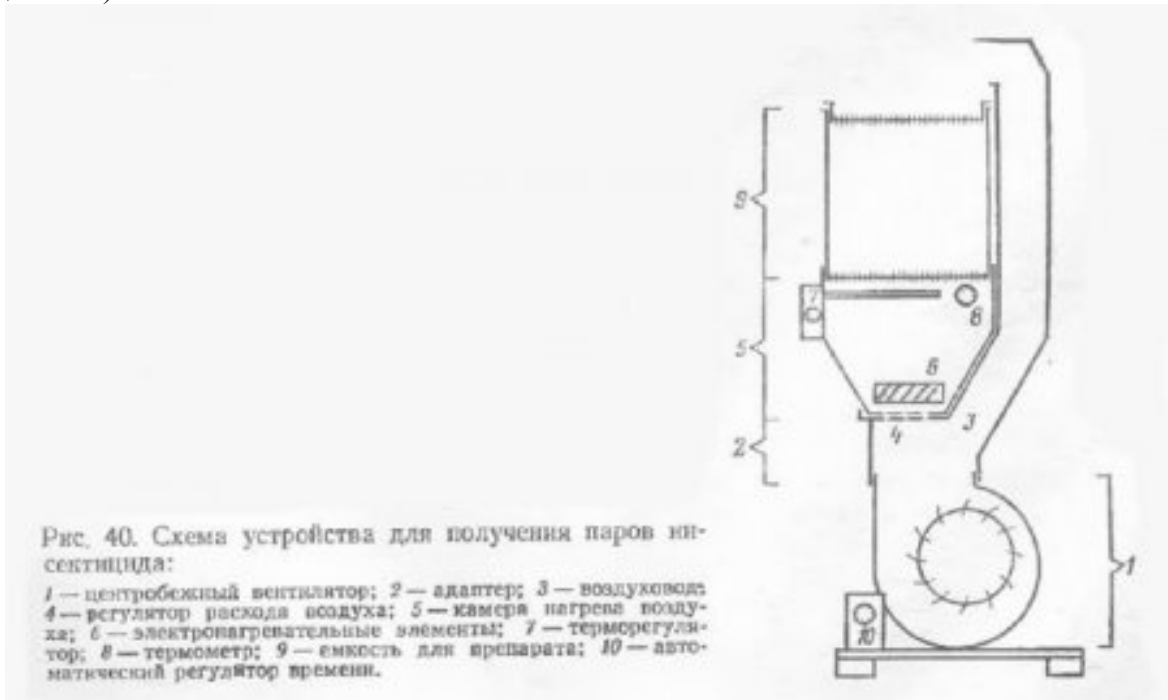
ДДВФ (дихлорвос, 0,0-диметил-2,2-дихлоровинил фосфат). Этот фосфорорганический инсектицид часто называют фумигантом с остаточным действием. Он обладает свойствами контактного инсектицида с остаточным действием, но он быстро разлагается, так как гидролизуется при контакте с водой и имеет ограниченные фумигационные свойства. ДДВФ эффективен против домашних мух и комаров в очень низких концентрациях. При более высоких концентрациях этого инсектицида погибают различные бытовые насекомые, например тараканы, а также бабочки и жуки, повреждающие хранящиеся продукты. Как всегда, имеются исключения; например, мавританская козявка не погибает даже при длительной экспозиции в атмосфере ДДВФ, а булавоусый хрущак выживал при обработке складов ДДВФ. Смесь малатиона и ДДВФ антагонистически действовала на рисового долгоносика и зернового точильщика.

Существуют различные способы получения ДДВФ в газообразной фазе. Поливинилхлоридные полоски, импрегнированные ДДВФ, постепенно выделяют его пары и в течение нескольких недель поддерживают летальные для вредителей концентрации. С помощью таких полосок достигали полной гибели бабочек мельничной огневки и гибели 75-80 % ее гусениц в пустых металлических силосах. С помощью этих полосок удавалось уничтожить в складах зерновую и сухофруктовую огневку. Отличная эффективность в борьбе с имаго амбарной южной огневки была получена, когда такие полоски по одной на 28,3 м³ развешивали над обмолоченной кукурузой и оставляли на 24 ч. Не было исключением и устойчивая к малатиону популяция амбарной южной огневки. Ежедневное применение ДДВФ в виде тумана с маслом в качестве носителя также было эффективно против зерновой огневки в одном лондонском складе и суринамского мукоеда и амбарного долгоносика в затаренном зерне. Химический анализ концентрации ДДВФ в воздухе показал, что этот инсектицид быстро диффундирует. ДДВФ в концентрации 3 мкг на 1 л сдерживал заражение муки в хлопчатобумажных мешках и предотвращал заражение муки в многослойных бумажных мешках в течение пятимесячного периода хранения.

Гилленуотер и Харейн разработали устройство, которое позволяет ускорить испарение ДДВФ из гранул смолы, пропитанной этим инсектицидом. Подогретый воздух проходит через гранулы с ДДВФ в устройстве, схематически показанном на рисунке 40. Это устройство обеспечивает немедленное образование эффективной концентрации паров инсектицида, который равномерно распределяется в хранилище. В борьбе с амбарным долгоносиком в пустых грузовых судах было эффективно как испарение ДДВФ с помощью этого устройства (рис. 40), так и применение аэрозоля, получаемого из баллона высокого давления. Для защиты продуктов от заражения при



транспортировке были испытаны смесь ДДВФ с малатионом и с гардоной (неопубликованные исследования).



Аттфилд и Уэбстер описали несколько препаратов ДДВФ и указали на их биологическую активность. Харейн и др. исследовали концентрации ДДВФ в воздухе при различных способах испарения этого инсектицида и относительную токсичность его для разных видов насекомых, повреждающих хранящиеся продукты.

Потенциальные фумиганты. Существует постоянная необходимость в создании и оценке новых веществ, которые могли бы служить фумигантами против насекомых, повреждающих хранящиеся продукты. Особый интерес представляет нахождение новых фумигантов, которые были бы более специфичны в отношении тех или иных насекомых, чем существующие вещества, и в то же время были бы менее ядовиты для рабочих или потребителей. Многие вещества, которые были изучены и о которых сообщалось в литературе, никогда не продавались.

Некоторые из них заслуживают внимания.

Солз и Харейн сообщили об относительно высокой фумигантной токсичности N-(α -метилацетонитрил) морфолина и ацетата диметил 2,2-дихлоро-1-гидроксивинилфосфоната для четырех видов насекомых, повреждающих хранящиеся продукты. Три вещества с фумигантными свойствами 1, 2, 3-трибромпропан, этилеуимин и кротилбромид (86 % 1-бром-2-бутан и 14 %) 3-бром-1-бутан) при сравнении на уровне ЛД95 были более токсичны для насекомых, повреждающих хранящиеся продукты, чем четыреххлористый углерод. В 1966 г. Киркпатрик сообщил, что три из семи испытанных фумигантов были более токсичны, чем бромистый метил на уровне ЛД95. Купер и Гилленуотер отметили, что пять из шести испытанных ими фумигантов были более эффективны, чем бромистый метил против малого мучного хрущака, табачного жука и кожееда *A. megatoma*. Уровень эффективности всех шести веществ показал, что имеет смысл проводить дальнейшую оценку их как потенциальных фумигантов для обеззараживания зерна и свободного пространства.

Остаточные количества ядохимикатов после фумигации.

На Агентство по охране окружающей среды возложено установление приемлемых остаточных количеств ядохимикатов в продуктах питания и кормах в США. Эти остатки возникают в результате применения фумигантов или инсектицидов или в результате разложения их на метаболиты. Количество исходного вещества или его метаболитов, которые сохраняются в виде остаточных количеств, зависит от ряда факторов, включая дозу и методику применения, температуру и влажность продукта, особенности хранилища и обращения с продуктом, способ



переработки продукта и время между применением и отбором образца для исследования остатков.

Эффективность фумигантов определяют два главных фактора — это скорость их диффузии в обрабатываемый продукт и сорбция фумиганта этим продуктом. Проникновение фумиганта в продукты происходит благодаря диффузии, естественного процесса выравнивания концентрации после впускания одного газа в другой. В понятие сорбции входят: адсорбция (поглощение молекул газа поверхностью продукта), абсорбция (проникновение молекул газа в продукт с образованием твердого или жидкого растворов) и хемосорбция (химическая реакция с образованием новых и относительно стойких веществ).

Фумиганты, содержащие бром, например бромистый метил, особенно подвержены хемосорбции. Допустимое остаточное количество (ДОК) бромистого метила в США, измеряемое в виде неорганического брома, составляет 50 мг/кг². Эти остатки бывают выше допустимого уровня, когда бромистый метил применяют в чересчур высокой дозе или если зерно обрабатывали бромистым метилом несколько раз. Часто зерно приходится обрабатывать более одного раза, особенно в тропиках.

Бромистый метил разлагается в зерне с образованием неорганических бромидов и метилированных производных групп —ОН, —SH и —NH. Белок ответствен за 80 % таких реакций. Отмечена положительная корреляция между содержанием белка и жира во фракциях помола зерна и уровнем сорбции брома после фумигации. Не было случаев, чтобы эти побочные продукты ухудшали пищевую ценность зерна, и они не токсичны для людей. Но все же бывает, что в хлебе, выпеченном из муки, обработанной бромистым метилом, может появляться посторонний запах, особенно когда хлеб еще свежий из печи или когда хлебцы плотно упакованы. Посторонний привкус и запах особенно часто появляются у соевой муки, обработанной бромистым метилом.

Фумигация при низкой температуре повышенными дозами для большей надежности борьбы с насекомыми может привести к уменьшению остатков бромидов по сравнению с меньшими дозами при более высоких температурах. Пшеница, подвергавшаяся фумигации в течение 48 ч, имела в 8 раз больше остатков, чем пшеница, которая обрабатывалась 2 ч. После повторной фумигации в течение 24 ч остатки бромидов увеличились на 65 %. Конечно, уменьшать количество остатков фумиганта можно и другим способом, разбавив обработанную муку необработанной, что часто и делается на практике, но не поощряется некоторыми законодательными органами. После вакуумной фумигации бывает больше остатков, чем после аналогичной фумигации при атмосферном давлении.

Имеются различия в распределении и количестве естественных бромидов в пшенице по сравнению с теми бромидом, которые образуются в результате фумигации бромистым метилом. К сожалению, некоторые методы определения количества остаточных бромидов в пищевых продуктах не дают возможности распознать ион брома и органически связанный бром, даже если они могут отличаться по своей токсичности. В 1970 г. Хьюсер и Скадемор описали метод, с помощью которого эти соединения можно определить раздельно. Этот же метод пригоден для отдельного определения остатков брома после фумигации этилендибромидом.

Связь между фумигацией зерна этилендибромидом и получением в результате этого больших остатков бромидов изучалась много лет. Свободный этилендибромид обычно можно обнаружить в зерне через несколько недель после фумигации. Летучий этилендибромид постепенно удаляется из зерна с помощью вентилирования. Этилендибромид плохо проникает в зерно, и скорость его десорбции относительно низкая. В пшенице при влажности 9 % содержание этилендибромидом после 10-дневного вентилирования было выше, чем при влажности 15 %. Позднее Синклер и др. обрабатывали зерно пшеницы и кукурузы при температурах 10° и 29°С и отметили, что остаточные количества бромидов были 40 и 30 мг/кг соответственно. Через 5 дней эти остатки уменьшились до 5 мг/кг. Фумигация при пониженном давлении вызывала значительное увеличение остатков. Хьюсер проверил и усовершенствовал существующие и разработал новые методы идентификации и количественного определения бромидов — продуктов реакции или неизменного фумиганта.

Хотя этилендибромид медленно диффундирует в зерно и относительно трудно удаляется из продукта, отчасти из-за его сорбционных свойств, он, по-видимому, не влияет на питательную



ценность зерна. Этилендибромид снижает репродуктивную способность быков и яйценоскость кур. Для целей фумигации этилендибромид часто смешивают с бромистым метилом, этилендихлоридом и четыреххлористым углеродом.

Этилендихлорид считается относительно химически неактивным соединением, когда его применяют в качестве фумиганта. При фумигации сои смесью этилендихлорида и четыреххлористого углерода в соотношении 75 : 25 остатки обоих фумигантов находили как в оболочках, так и внутри семян. Поджаривание сои в процессе переработки приводило к удалению остатков фумигантов из оболочек, но когда пропаривали обрубленную сою, это не влияло на остаточные количества препаратов.

После фумигации фостоксином® в виде остатка сохраняются три вещества — фосфид алюминия, порошок гидроксида алюминия и следы фосфата. В течение короткого периода времени фосфин превращается в безвредные фосфаты. В процессе переработки зерна остатки других двух веществ уменьшаются до очень низкого уровня. Хлеб, выпеченный из муки, обработанной фосфином, содержал от 0,004 до 0,021 мг/кг фосфористого водорода. Такие остаточные количества не влияют на хлебопекарные качества и питательную ценность муки. При фумигации пищевых продуктов таблетки или гранулы фостоксина следует помещать в пакеты, чтобы они не контактировали с продуктом. Дитерик и др. также приводят перечень остаточных количеств в приготовленной пище и сушеных фруктах после фумигации фосфином. Максимальное количество их было 0,017 мг/кг в сушеных яблоках, но большей частью остаточные количества составляли 0,01 мг/кг или меньше. При кормлении крыс в течение трех месяцев пшеницей, обработанной фосфином в относительно высоких концентрациях, у них не было отмечено каких-либо неблагоприятных симптомов. Ткачук определил локализацию остатков, отличающихся от РНЗ, в зерне пшеницы, обработанной фосфином. Он отметил, что эти остатки не удаляются вентилированием. Большой частью они находились в отрубях. Часть из них удалось экстрагировать водой; они оказались гипофосфитом и пиррофосфатом.

Берк и Гантер разработали быструю методику определения сорбционной способности гранулированных или порошковидных субстратов для фосфина. Берк и др. сравнили микрокулонометрический, ламповый и пламенно-фотометрический детекторы для определения микроколичеств фосфина в продуктах, воздухе и воде. В практике международной торговли рекомендованы допустимые остатки РНЗ в количестве 0,1 мг/кг после фумигации зерновых фостоксином.

Хьюсер и Скадамор разработали многодетекторную систему для определения остатков фумигантов в пищевых продуктах с помощью газового хроматографа. Для 20 веществ чувствительность была большей частью лучше, чем 0,1 мг/кг. Малон нашел, что самым подходящим способом экстрагирования фумигантов из зерна является экстракция в кислоте с обратным холодильником. Он рекомендовал дальнейшую разработку метода с целью его улучшения, а также изучение вентилирования целого или раздробленного зерна.

Очевидно, что методы определения остаточных количеств фумигантов варьируют от сложных, требующих большой квалификации, до более простых, используемых в практической работе только для того, чтобы определить, в достаточной ли степени удален первоначально введенный фумигант из продукта, чтобы его использование было безопасным. Однако часть примененного фумиганта может вступать в реакцию с компонентами продукта, образуя новые вещества. Поэтому есть необходимость в более избирательных методах анализа для количественного определения этих конечных продуктов реакции. Новые химические вещества, предлагаемые в качестве фумигантов, особенно если они содержат в своем составе фтор или кремний, должны быть всесторонне исследованы для определения возможного загрязнения продуктов их метаболитами.

Влияние на фумигацию – Температура и влажность

Основными факторами, которые ухудшают или улучшают распределение и биологическую активность фумигантов в зерне являются температура, влажность, состав фумиганта и его доза, устройство хранилища, дождев и особенности популяции насекомых и зерна. Размер, форма и строение зерновок определяют скважистость зерновой массы и благодаря этому передвижение



газов в ней. Зерновки также влияют на характер, скорость и величину сорбции газов и на их дегазацию.

Температура и влажность зерна — два главных фактора, от которых в наибольшей степени зависит эффективность фумиганта. Температура в глубоких слоях насыпи зерна изменяется медленно, если не происходит самосогревание, вызванное жизнедеятельностью насекомых или микроорганизмов, или если не применяется активное вентилирование. Во время фумигации температура газа быстро сравнивается с температурой зерна. Повышение температуры увеличивает молекулярную активность газа. Это, в свою очередь, способствует диффузии и проникновению фумиганта в зерновую массу благодаря снижению сорбции. Если температура понижается, наблюдается обратное явление. Когда температура зерна чрезмерно высока или низка, концентрации газа могут стать сублетальными. При температуре зерна 46°C и выше фумигант быстро испаряется и может улечься раньше, чем будут получены летальные для насекомых концентрации во всей зерновой массе. Однако большинство насекомых, повреждающих хранящееся зерно, не может выжить при такой относительно высокой температуре, что уменьшает необходимость в проведении фумигации. Зерно, хранящееся при температуре 10° С и ниже, нет необходимости фумигировать, так как большинство вредных насекомых не активно при такой температуре.

К сожалению, некоторые вредители хранящегося зерна способны выживать при низких температурах, при которых практическое применение фумигантов невозможно. Иногда в одном месте развиваются сконцентрированные популяции вредителей, которые создают для себя благоприятные условия внутри холодной зерновой массы. В общем, фумиганты с относительно низкой точкой кипения могут быть использованы более эффективно при низких температурах, чем другие фумиганты, благодаря хорошему испарению, так что летальная для насекомых концентрация газа создается в течение требуемого периода времени.

Как упоминалось выше в зерновой массе может быть неодинаковая температура. При влажности 15 % и ниже в зерне может происходить самосогревание, обусловленное активностью насекомых. В этих очагах температура может достигать 40°C. Такая температура ускоряет жизнедеятельность насекомых, и очаги самосогревания могут распространяться по всей зерновой массе. Такая температура обычно не повреждает зерно, но вторичные эффекты, связанные с перемещением влаги к поверхности зерновой массы, могут нанести значительный ущерб.

При влажности выше 15 % в зерне возникает самосогревание благодаря развитию микроорганизмов, особенно плесеней. Зерна из меняют цвет, появляется затхлый запах и ухудшается питательная ценность. Фумиганты могут уменьшить самосогревание, вызванное насекомыми, но пока еще нет фумигантов, способных защитить зерно от плесени.

При отсутствии насекомых и плесеней температура внутри зерновой насыпи изменяется медленно, если не считать тех слоев, которые примыкают к стенкам хранилища, и поверхностного слоя зерна. От стенок к центру насыпи температура обычно передается с большим запозданием. Даже при резких и значительных изменениях температуры окружающего воздуха изменения температуры внутри насыпи невелики. Например, в США с сентября до конца марта температура зерна в центре закрома остается выше, чем температура слоев зерна, прилегающих к стенкам. Весной и летом наблюдается обратная картина. Миграция влаги внутри хранилища прямо связана с изменением температуры. Температурный градиент создает конвекционные потоки воздуха, заставляя холодный воздух опускаться вдоль стен, затем перемещаться к центру, где он нагревается и поднимается к поверхности. Более высокая температура в центре насыпи зерна приводит к испарению влаги из зерна, и эта влага конвекционными потоками переносится в более холодные зоны около поверхности. Там она конденсируется из воздуха и поглощается поверхностным слоем зерна. В результате может начаться самосогревание влажного зерна. Взаимосвязь между температурой хранения и влажностью зерна при самосогревании, вызванном насекомыми, снижением всхожести и самосогреванием влажного зерна, установленная Барджесом и Барреллом, была использована как руководство для надежного хранения зерна.

Повышение влажности зерна обычно увеличивает сорбционную способность зерен, что приводит к снижению концентрации фумиганта. В общем, при влажности зерна, превышающей 14,5 %, необходимо на 25 % увеличивать дозу фумиганта, чтобы компенсировать потери в результате



абсорбции и проникновения в зерна. Однако для фумигации фосфином требуется достаточное количество влаги. При низкой влажности фосфористый водород генерируется слишком медленно и слишком поздно, чтобы обеспечить гибель насекомых.

Влияние на фумигацию – Оборудование, частота применения

В деревянных хранилищах зерно фумигировать трудно, так как такие конструкции пористы и через них улетучивается большое количество фумиганта. В результате таких утечек при фумигации деревянных хранилищ дозы фумигантов могут быть в 2 раза больше, чем рекомендуется для фумигации металлических бетонных хранилищ. В некоторых случаях даже приходится укрывать деревянные хранилища газонепроницаемыми пленками, чтобы удержать фумигант, но стоимость этой работы может препятствовать ее проведению. В деревянных хранилищах бывает много трещин, в которых задерживается зерно и скапливаются и размножаются насекомые. Холл сделал обзор различных типов хранилищ в развивающихся странах.

Принудительное распределение фумигантов является улучшенным методом их применения. С помощью системы вентилирования можно в открытой системе произвести однократную смену воздуха, а в замкнутой — более одной смены. Некоторые фумигаторы во время периода экспозиции поднимают тяжелые газы к поверхности зерна с помощью вентиляционного оборудования, чтобы обеспечить гибель насекомых в поверхностном слое зерновой насыпи.

Принудительное распределение фумигантов подробно обсуждается в разделе о вентилировании.

Частота применения и период экспозиции. Кратность и продолжительность применения фумигантов зависят главным образом от необходимости в проведении фумигации, на которую указывает присутствие живых насекомых. На частоту обработки влияют также эффективность предыдущих обработок, возможность, скорость и характер повторного заражения. Конечно, зерно, хранящееся в теплых южных зонах, обычно требует более частых фумигаций, чем холодное зерно, хранящееся на севере.

Продолжительность экспозиции и доза зависят от многих факторов, включая и состав фумиганта. Период экспозиции обратно пропорционален дозе, так что при более коротком периоде экспозиции требуется более высокая доза и наоборот. Важное значение имеет и чувствительность насекомых.

Влияние на фумигацию – Вид и стадия насекомых

Харейн и Краус констатировали, что эффективность фумигации смесью четырех объемов CCl_4 и одного объема CS_2 против рисового долгоносика увеличивается по мере удлинения периода экспозиции от 8 до 120 ч. Рекомендации по периоду экспозиции варьируют от нескольких часов до нескольких дней. Более летучие фумиганты, например бромистый метил, обычно требуют более короткой экспозиции. Некоторые фумиганты можно оставлять в зерне на неопределенный срок, не опасаясь ухудшить его качество, а другие требуют тщательного контроля.

Результаты фумигации можно определить несколькими способами, например пользуясь газоанализаторами, подсаживая насекомых или наблюдая за образцами зерна и температурой зерна. Применение газоанализаторов и других простых методов определения концентрации газа в обрабатываемом зерне позволяет вести процесс фумигации с помощью кривых доза — смертность для тех или иных видов насекомых и стадий их развития. Удобно и желательно помещать тест-насекомых в садках в наиболее важные участки фумигируемого объекта. Чтобы выяснить, погибли ли насекомые, можно отобрать типичные образцы зерна, просеять и исследовать их. Для определения смертности насекомых, развивающихся внутри зерна, может понадобиться инкубирование образцов и последующее наблюдение за отрождением взрослых особей.

Для уничтожения больших популяций насекомых обычно требуется увеличивать дозу фумиганта. Такие популяции обычно бывают в зерне высокой влажности. Крупные популяции насекомых также образуют большее количество пыли, экскрементов и изъеденных зерен. Колонии насекомых, которые развиваются в течение длительного периода времени, весьма вероятны в слежавшемся, уплотненном зерне. Точно так же их можно найти в «карманах», где они



накапливают вокруг себя значительное количество продуктов жизнедеятельности. Применение вакуумных камер для улучшения эффективности проникновения фумиганта в продукт в течение короткого периода времени не ново. Преимущества вакуумной фумигации, включая поведение фумиганта, сорбцию фумиганта продуктами и насекомыми и последующую реакцию насекомых, были описаны в работе Бхамбхейна. Вакуумная фумигация возможна лишь в специально построенных камерах, способных выдержать внешнее давление в 1 атм, оборудованных

устройствами для создания вакуума в течение 15 мин и для введения фумигантов. Раньше при вакуумной фумигации применялась главным образом синильная кислота. Фактически эта технология была разработана из-за необходимости добиться лучшего проникновения синильной кислоты. В настоящее время ее заменили бромистый метил и смесь окиси этилена и углекислого газа. Фосфин при пониженном давлении нестойк и не должен использоваться для вакуумной фумигации ни в коем случае. Детали этого метода и применяемые дозы были описаны Монро.

Атмосферные газы. Как упоминалось ранее, к фумигантам относится ряд химических соединений, которые в виде газов проникают в тело насекомых через их дыхательную систему. Чувствительность насекомых к фумигантам прямо связана с интенсивностью их дыхания или по крайней мере с поглощением фумиганта. Синильная кислота вызывает полное подавление дыхания амбарного долгоносика, что увеличивает его устойчивость к бромистому метилу. Позднее Бонд сообщил, что кислород при атмосферном и пониженном давлении увеличивает токсичность семи различных фумигантов для двух видов насекомых.

Карлсон установил, что предварительное выдерживание малого мучного хрущака в атмосфере углекислого газа или азота перед фумигацией бромистым метилом оказывало синергическое действие. Однако он сообщил, что эта реакция наблюдалась у насекомых при минимальном дыхании и не было отмечено увеличения чувствительности, когда фумигацию проводили во время полного дыхания насекомых. Али Ниази и Линдгрэн предложили объяснение противоречивым результатам Бонда и Карлсона. Углекислый газ действует непосредственно на механизм дыхания, вызывая их открывание. Это позволяет фумиганту диффундировать и вместе с низкой детоксикацией, вызванной слабым дыханием, увеличивает чувствительность насекомых.

Комплекс факторов. Сан обратил внимание на множество факторов, которые влияют на токсичность фумигантов для насекомых, включая температуру, влажность, пищу, стадию развития и возраст, а также поведение насекомых. Воздействие этих и других факторов было выражено в работе Сана в виде диаграммы (рис. 41). Переменные факторы, действующие в процессе фумигации и испытаний, были исследованы в работах Уитни и Харейна и Харейна.

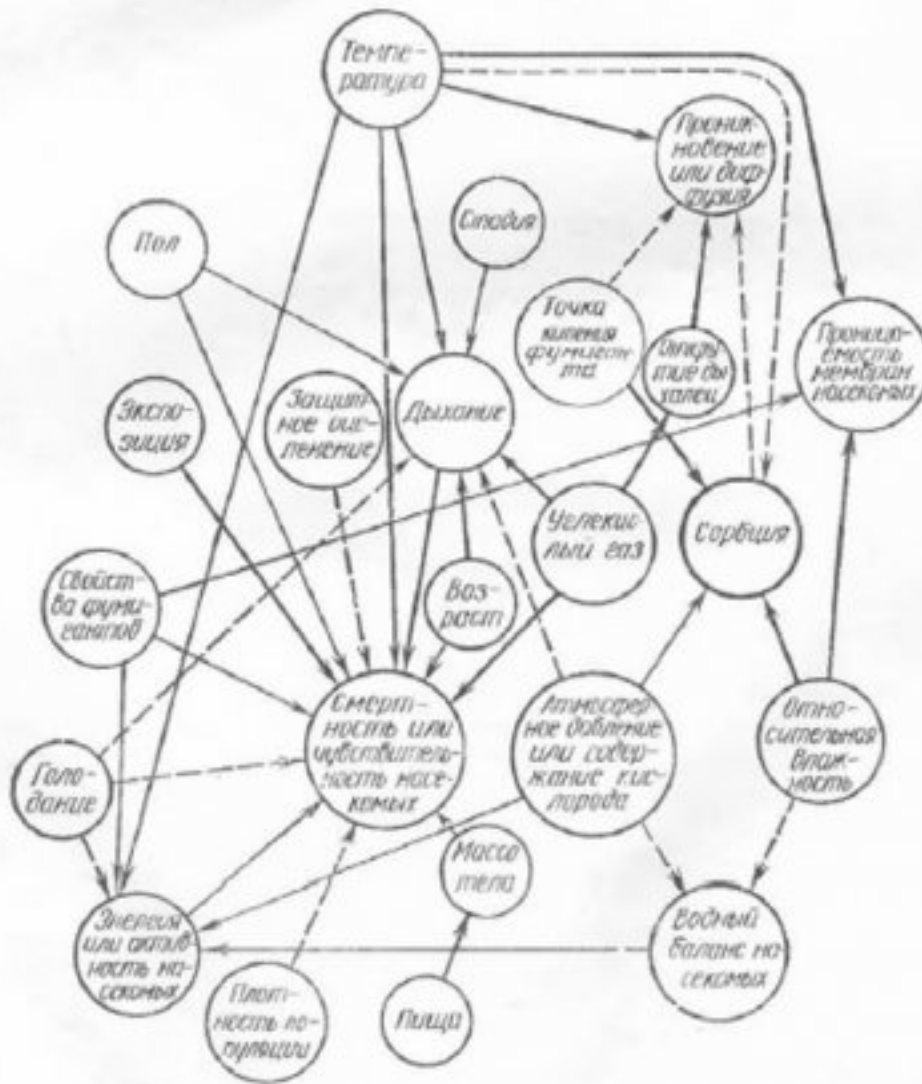


Рис. 41. Взаимосвязь переменных факторов, их противоположное и совместное воздействие на чувствительность насекомых к фумигантам (измененные данные Сага [291]).

Токсичность фумигантов для человека

Как было упомянуто ранее, фумиганты убивают насекомых, нарушая ассимиляцию кислорода тканями. Просто удушливые вещества, как углекислый газ и азот, обладают слабым отравляющим действием или совсем не имеют его. Однако, когда они вытесняют кислород из атмосферы, результат может быть летальным.

Углекислый газ бесцветен, не имеет запаха, не воспламеняется, обладает слабым кислым привкусом. Он обычно содержится в атмосфере в концентрации около 0,03 %. Концентрация углекислого газа в пределах от 3 до 8 % усиливает дыхание, а концентрация около 15 % может вызвать прекращение дыхания с развитием паралича. Пострадавшего необходимо немедленно вынести на свежий воздух. Если дыхание нарушено или остановилось, необходимо делать искусственное дыхание и вызвать врача.

Большинство других фумигантов убивают, нарушая в тканях нормальную деятельность ферментов, участвующих в клеточном дыхании, в результате чего кислород не используется. Это относится как к человеку, так и к большинству вредителей запасов.

Одним из самых токсичных фумигантов является синильная кислота (HCN), представляющая собой бесцветный газ или жидкость с горьким миндальным запахом. Вдыхание воздуха с небольшой концентрацией синильной кислоты вызывает головную боль, головокружение, потерю равновесия и тошноту. При высоких концентрациях сначала дыхание становится учащенным, потом тяжелым, наступает потеря сознания, паралич, судороги и прекращение



дыхания. Хроническое отравление в течение длительного времени может вызвать повышенную утомляемость, слабость, раздражение кожи, желудочно-кишечные расстройства, нарушение речи и сознания и смерть. Лица, которые подверглись большим дозам синильной кислоты, должны быть немедленно вынесены на свежий воздух, и им должен быть обеспечен покой. Если дыхание остановилось или ослабевает, необходимо применить искусственное дыхание и кислород до прихода врача.

Другим высокотоксичным фумигантом является сероуглерод. Это бледно-желтая, легко воспламеняющаяся жидкость с неприятным запахом. Слабое отравление вызывает повышенную утомляемость, нарушение зрения, головокружение, рвоту и головную боль. Результатом отравления могут быть также психические изменения от простой раздражительности до маниакально-депрессивного психоза. Продолжительный контакт кожи с сероуглеродом может вызвать образование волдырей, которые крайне трудно вылечить.

В качестве фумигантов используют также некоторые хлорированные углеводороды. Хорошим примером может служить четыреххлористый углерод. Это бесцветная жидкость. Контакт его с кожей вызывает покраснение и раздражение, а при продолжительном воздействии могут появляться волдыри. Описано много случаев отравления в результате случайного проглатывания четыреххлористого углерода. Однако один из самых важных путей попадания его в организм — ингаляция. Немедленным результатом отравления этим фумигантом является жжение в глазах, головокружение, головная боль и иногда звон в ушах. Лица, отравившиеся четыреххлористым углеродом, подвержены авариям и могут делать ошибки при выполнении своих обязанностей. Другим фумигантом из этой группы является хлороформ. Это бесцветная жидкость с ароматным запахом. Как и в случае четыреххлористого углерода, контакт хлороформа с кожей вызывает покраснения, а при продолжительном контакте развиваются волдыри. Вдыхание его паров вызывает чувство усталости, головокружение, путаницу в мыслях и потерю сознания. Смерть обычно наступает в результате паралича дыхательной системы и недостаточности кровообращения.

Метиленхлорид также хлорсодержащий углеводород. Это бесцветная жидкость. Вдыхание паров метиленхлорида вызывает головную боль, головокружение, оцепенение, раздражительность и нечувствительность. При более высоких концентрациях происходит потеря сознания и смерть от паралича органов дыхания. Однако метиленхлорид не повреждает печень и почки, как это наблюдается при отравлении четыреххлористым углеродом и хлороформом.

Этиленхлорид представляет собой бесцветную жидкость с ароматным запахом. Контакт этиленхлорида с кожей также вызывает покраснение и ожоги. Вдыхание его паров вызывает чувство усталости, головокружение, головную боль, нервозность и тремор. Одновременно или позже могут наступить тошнота и рвота. После сильного отравления пострадавший может потерять сознание и умереть от паралича органов дыхания.

Все упомянутые хлорсодержащие углеводороды при контакте с открытым пламенем или раскаленным металлом разлагаются с образованием соляной кислоты и фосгена. Соляная кислота вызывает раздражение глаз и дыхательных путей, а фосген является высокотоксичным газом.

Бромистый метил представляет собой бромсодержащий углеводород. Он весьма токсичен и легко проникает в организм через легкие и кожу. После контакта с бромистым метилом кожа может покраснеть и чесаться, а затем появляются волдыри. Симптомы отравления бромистым метилом при его вдыхании в сильной степени варьируют как по интенсивности, так и по времени появления. Самыми обычными ранними симптомами являются чувство усталости и жалобы на потемнение в глазах. Затем может последовать временная слепота, конъюнктивит и опухоль век. Многие работники жалуются на звон в ушах, головокружение, помрачнение сознания и ухудшение произношения. Если человек находится в атмосфере с высокой концентрацией бромистого метила, может наступить быстрая смерть от паралича органов дыхания и сердечной недостаточности.

Последний фумигант, который следует рассмотреть, — это фосфин (фосфористый водород). Это бесцветный газ с запахом, напоминающим запах чеснока. Вдыхание паров фосфина вызывает беспокойство, за которым может последовать тремор, чувство усталости и сонливость.

Пострадавший ощущает тошноту и часто страдает от рвоты и поноса, жажды, головной боли, головокружения, звона в ушах, нарушения речи и чувства жжения в груди. В конце концов



человек становится сонным, впадает в оцепенение, а перед смертью начинаются конвульсии. Смерть может задержаться на несколько дней и все же может наступить внезапно. Постоянное вдыхание паров фосфина в сублетальных концентрациях может привести к хроническому отравлению, которое проявляется в бронхите, желудочно-кишечных расстройствах, разрушении зубов, нарушениях речи, зрения и двигательных функций.

Фумиганты, как и все другие инсектициды, являются ядами, которые требуют очень осторожного обращения. Средства индивидуальной защиты рабочих различны. Существует защитная одежда, которую следует использовать надлежащим образом. При фумигации следует применять дистанционное управление, например для рециркуляции бромистого метила или когда жидкие фумиганты применяются с помощью системы фиксированных форсунок.