

Альтернативные 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. Фумиганты широко используют для дезинфекции, дезинсекции и защиты от заражения, когда обычно необходимо защитить мелкие материалы (такие, как зерно) и другие хранящиеся продукты, включая скоропортящиеся и продукты длительного хранения, пористые объемные материалы (например, почву или лесоматериалы) и помещения (обычно пустые здания).

Идеальный фумигант должен отвечать следующим требованиям:

1. Низкая стоимость при эффективной дозе, включая затраты на применение.
2. Высокая токсичность для насекомых, клещей, нематод, бактерий и плесени. при безопасности 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, 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.
11. Эффективность в малых концентрациях.

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. Мы рассмотрим лишь некоторые из них.

Два фумиганта, которые наиболее часто используют для фумигации зерна, других сыпучих материалов, фруктов и пиломатериалов, являются фосфином и метилбромидом. Фосфин является предпочтительным фумигантом для зернохранилищ и прочие, так как он эффективен против вредителей зерна и оставляет мало остаточного вещества (которое представляет собой практически безвредный фосфат). Однако фосфин может спонтанно возгораться, если его концентрация превышает относительно низкую величину.

Фосфин (Phosphine, Фосфористый водород, PH₃)

PH₃ используется в форме гранул, таблеток или пластин. Он немного тяжелее воздуха, его удельная масса составляет 1,21/1,0, точка кипения -87°C, в смешанном виде он пахнет карбидом или чесноком, однако в чистом виде эти запахи отсутствуют.

При окислении образуется фосфорная кислота и в результате чего возникает риск, при повышенной влажности данный фумигант может вызвать коррозию меди, серебра, золота и их сплавов, тем самым вывести из строя электронные инструменты и следовательно, целые системы. Потенциально такие проблемы могут возникнуть при использовании фосфина магния и алюминия

Газ фосфина производится медленно, следовательно требуется больше времени для экспозиции, чем при метилбромиде. Проблемы могут возникнуть при деактивации остатков таблеток и гранул, особенно когда используются в больших количествах в течении короткого промежутка времени.

PH₃ глубоко проникает в продукцию. Даже при низких концентрациях он действует медленно, но очень эффективно, если время экспозиции достаточно долгое. Обычно оно составляет 4 дня или больше в зависимости от температуры и вида насекомых-вредителей.

При температуре ниже 10°C PH₃ его следует использовать только против некоторых видов насекомых, а время экспозиции в некоторых случаях может составлять более 14 дней, особенно для *Sitophilus spp* (зерновой долгоносик).

Фосфин при концентрациях, превышающих его самые низкие пределы воспламеняемости - 1.8 % (17 900 ppm) может загореться спонтанно, в воздухе. Воспламенение может произойти если твердые металлические формы фосфина войдут в контакт с водой, кислотами, или другими химикатами. Стандартные концентрации при фумигации намного ниже чем 17 900 ppm, так что фосфин, применяемый должным образом

не будет представлять опасности взрыва или пожара. Во избежание любого риска, гранулы или таблетки всегда нужно распространять равномерно. Время, необходимое для целенаправленного уничтожения популяции вредителя займет от 3 до 7 дней, или дольше, в зависимости от температуры

Жидкий фосфин

Преимущества такой формы фосфина в снижении требуемых концентраций и слегка укороченное время экспозиции. Следовательно снижается риск коррозии металла.



Цилиндрический фосфин был изобретен в Австралии BOC Gases в 1980-ых. До этого большие зернохранилища обрабатывались низкими дозами PH_3 в течение долгого периода времени. Такой метод называли SIROFLO. Группа технологий СИРОФЛО подразделяется на три категории:

- * SIROFLO для фумигации не газонепроницаемый хранилищ;
- * SIROCIRC для рециркуляторной фумигации в частично газонепроницаемых хранилищах;
- * SIROFUME " для однопоточной фумигации полностью

газонепроницаемых хранилищ. Все три технологии имеют международные патенты и лицензированы компанией Citec.

Препарат FRISIN содержит 1.7 % фосфина и 98.3 % азота.

Препарат ECO₂FUME содержит 98% углекислого газа и 2% фосфина

Препарат VAPORPH3OS является источником чистого фосфина - (PH_3) 100%



Нужно отметить некоторые специфические различия между двумя формами цилиндрического газа фосфина ECO₂FUME ($\text{PH}_3 + \text{CO}_2$) и FRISIN ($\text{PH}_3 + \text{N}_2$):

ECO₂FUME цилиндры содержат более активный фосфин, чем цилиндры FRISIN.

1. Для ECO₂FUME линии подачи изготовлены главным образом из меди.

2. В случае использования FRISIN, необходимо использовать гибкие трубы с высоким давлением.

3. Следует во что бы то ни стало избегать трещин и щелей на линиях подачи.

4. В то время, как количество использованного ECO₂FUME газа фосфина измеряется по весу (электронный баланс), количество использованного FRISIN газа измеряется манометром давления.

5. ECO₂FUME главным образом применяется в бункере или на складе сверху, потому что компонент CO_2 в этой смеси уносит фосфин вниз к продукции. Напротив, FRISIN может быть применен от основания силоса или через вентиляционную систему склада.

При использовании FRISIN время, требуемое для обработки короче, чем при использовании ECO₂FUME. При использовании ECO₂FUME может понадобиться система обогрева для цилиндров и клапанов, особенно во время зимнего периода.



Генераторы газа фосфин (Generators of phosphine)

Генератор газа фосфин может использоваться для фумигации хранящейся продукции в ситуациях с неблагоприятными условиями температуры или влажности, которые задерживают производство газа из твердых форм. Генератор может использоваться также там, где время, отведенное для обработки, слишком ограничено, что делает невозможным применение обычных твердых форм фосфина. При помощи нескольких труб газ, производимый одним генератором, может быть направлен к различным объектам (например, контейнерам или силосам) одновременно. Использование генераторов позволяет избежать негативные явления, присущие фумигации с применением таблетированных препаратов на основе фосфина и достигнуть желаемый экономический эффект при проведении транзитной фумигации во время коротких рейсов.

Генераторы газа фосфин СГФ-М2, производят фосфин на высокой скорости. Одна сота генератора газа фосфин (СГФ-М2) в течение 2ч. выдает 80г. PH_3 и 250г. CO_2 . По количеству сот можно за 2ч. выработать любую массу газа фосфин, кратную 80.

На насекомых воздействует повышенный уровень углекислого газа. Это позволяет низким уровням фосфина

действовать более эффективно за более короткий период времени. У насекомых учащается дыхание на 50 % при обработке 3%-ым углекислым газом и на 300 % при обработке 5%-ым углекислым газом., Насекомые уязвимы к обезвоживанию. CO₂ выступает также в качестве газа разбавителя, во избежание предела воспламеняемости - 1.8 %



Преимущества

1. Нет необходимости применения твердых форм фосфина и, следовательно, удаления их остатков (гидроксида алюминия) из фумигируемых объектов. Опасности контакта минимизированы, поскольку фумигант попадает извне.
2. Для работы необходимо меньше фумигаторов, чем при использовании стандартных твердых форм фосфина. Следовательно, необходимо меньшее количество оборудования, обеспечивающего безопасность.
3. Скорость производства фосфина не зависит от окружающей температуры и относительной влажности.
4. Быстрое производство высоких концентраций фосфина повышает

эффективность обработки и обработка может быть завершена в более короткий период времени.

5. Нет опасности возникновения пожара, поскольку смесь воздуха, углекислого газа, диоксида и фосфина неогнеопасна при концентрации менее 1.8 % v/v.

6. При таком производстве газа фосфина отпадает вопрос фито токсичности.

7. В случае, если при обработке необходимо большее количество фосфина, можно с легкостью увеличить его производство.

8. Контейнер или бункер можно с легкостью обработать из одного места, используя газовую систему коллектора распределения.

9. Генератор можно с легкостью подсоединить к рециркуляционной системе.

Диоксид углерода или Двуокись углерода (Carbon dioxide, Углекислый газ, Углекислота, CO₂).

Бесцветный газ (в нормальных условиях), без запаха, со слегка кисловатым вкусом.

Концентрация углекислого газа в атмосфере Земли составляет в среднем 0,038 %. Плотность при нормальных условиях 1,97 кг/м³. При атмосферном давлении диоксид углерода не существует в жидком состоянии, переходя непосредственно из твердого состояния в газообразное. Твердый диоксид углерода называют сухим льдом. При повышенном давлении и обычных температурах углекислый газ переходит в жидкость, что используется для его хранения. Углекислый газ применяется для уничтожения насекомых вредителей, как в чистом виде, так и в смесях с другими ядовитыми газами. Углекислый газ уже в небольших концентрациях провоцирует ускорение процесса дыхания, что ускоряет поглощение ядовитого газа используемого в смеси. В высоких концентрациях углекислый газ становится ядовитым для вредителей. Для уничтожения насекомых в замкнутых объемах используются концентрации выше 60%. Время, необходимое для уничтожения всех стадий насекомых, зависит от температуры окружающей среды:

Концентрация диоксида углерода CO₂ => 60 %

Температура: Время обработки:

5 to 15°C : ± 6 недель

15 to 20°C : ± 4 недели

20 to 23°C : ± 3 недели

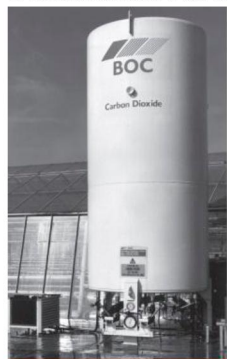
23 to 25°C : ± 2 недели

25 to 30°C : ± 1 неделя

30 to 35°C : ± 4 дня

Смеси углекислого газа с Бромистым Метилем и Фосфином успешно применяются на рынке фумигации.

Углекислый газ бесцветный, без запаха, не горюч (даже используется для тушения пожаров), в 1,5 раз тяжелее воздуха, не коррозионный. Растворяется в алкоголе, ацетоне, в органических растворителях и воде. Безопасный уровень концентрации для человека 5000 ppm (0,5%).



CO₂ долгое время использовался в качестве фумиганта, однако его использование непрактично. Его главным недостатком является то, что он медленно действует. В результате опытов, проводимых при совмещении CO₂ (4-6%), высокой температуры (32-37°C) и PH₃ (низкой дозы 65-100 ppm) были получены многообещающие результаты. Установлено, что данный метод дает хорошие результаты борьбы с насекомыми-вредителями при трехдневной экспозиции или меньше. Углекислый газ не столько удушает насекомых, сколько обезвоживает их. Когда дыхальца, через которые поступает кислород, а ненужные газы покидают, подвергнуты обработке 3 % – 5 % углекислым газом, они начинают открываться более часто, чтобы

выпустить ненужный углекислый газ. Когда дыхальце открывается, большее количество воды покидает тело насекомого, тем самым поражая его.

Препарат **FOGG™** - природный газ двуокиси углерода, используемый для обогащения в теплицах и борьбы с вредителями. **FOGG™** - это углекислый газ сельскохозяйственного класса, который может быть эффективно использован для обогащения парниковых газов, без общего побочного эффекта получения газов, токсичных для растений, вызванных сжиганием топлива. **FOGG™** производится при строжайшем контроле за чистотой 99,5%, то есть он не будет образовывать влагу в теплице. **FOGG™** повышает качество продукции и цветов, чтобы быть больше и лучше. Он выпускается в баллонах и заполняется на месте установки. Во время дыхания растения, уровень CO₂ в теплице может упасть ниже уровня окружающей среды 350ppm, что приводит к снижению роста растений. Добавление CO₂ выше уровня окружающей среды, повысит урожайность сельскохозяйственных культур. Углекислый газ обычно используется в Соединенных Штатах и Восточной Европе для обогащения сельскохозяйственных культур в теплицах. Исследования и эксперименты на протяжении более 20 лет свидетельствуют о значительном увеличении роста широкого спектра сельскохозяйственных культур. Культуры, которые продемонстрировали преимущества от использования двуокиси углерода в закрытых теплицах включают: Томаты • Огурцы • Салат • Баклажаны • Герберы • Розы •

Бромистый метил (Methyl bromide, Бромметан, Метилбромид, Монобромметан, CH₃Br)

Химически чистый бромистый в обычных условиях представляет собой бесцветный газ, сгущающийся при температуре около 4 °С в подвижную прозрачную жидкость. Молекулярная масса 94,94. Плотность жидкого бромистого метила 1,732. Газообразный бромистый метил тяжелее воздуха более чем в 3 раза. Давление паров при температуре 20 °С составляет 2 кгс/кв. см, при 40 °С - 4 кгс/кв. см и при 50 °С - 5 кгс/кв. см. Жидкий бромистый метил не горит. Только при очень высоких концентрациях (535 - 570 г/куб. м) пары бромистого метила в смеси с воздухом взрывоопасны. Подобные концентрации значительно выше рекомендуемых для борьбы с зерновыми вредителями (до 100 г/куб. м).

Чистый бромистый метил не имеет запаха.

Растворимость бромистого метила в воде незначительная (1,75% при 20 °С), но он хорошо растворим в спирте, эфире, бензоле, бензине, дихлорэтаноле, маслах.

Жидкий бромистый метил является хорошим растворителем жиров, масел, смол, лаков, разрушает каучук, краски, асфальт и лаковые покрытия.

Для фумигации применяется технический бромистый метил: - без одоранта и с одорантом (2% хлорпикрина).

По сравнению с другими фумигантами он в малой степени сорбируется зерном и зерно продуктами и быстро дегазируется. Дегазация ускоряется при увлажнении и аэрации зерна.

Бромистый метил относится к группе высокотоксичных органических соединений (I класс опасности), повреждающих, в первую очередь, нервную систему, почки и легкие. Опасность отравления им особенно велика в связи с отсутствием запаха. Максимально допустимые уровни (МДУ) бромистого метила (по неорганическому бромиду) в зерне 50 мг/кг, в продуктах помола зерна, предназначенных для кулинарной обработки, - 10 мг/кг.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны - 1,0 мг/куб. м.

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 высоко токсичен 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. 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.



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.

Метилбромид более токсичен для вредителей зерна, нежели фосфин, если его используют для короткого промежутка фумигации, но фосфин более токсичен для вредителей зерна, когда осуществляют длительное обеззараживание. Метилбромид отличается меньшей воспламеняемостью, нежели фосфин, но последние исследования показали, что метилбромид разрушает озоновый слой. Таким образом, возможность применения метилбромида в качестве фумиганта находится в процессе обсуждения после Монреальского соглашения. Остальные фумиганты, которые обычно использовали против вредителей зерновых, включают; акрилонитрил,

сероуглерод, четыреххлористый углерод, хлорпикрин, этилендибромид, этилендихлорид, этиленоксид, цианистый водород и фтористый сульфурил. Следует отметить, ни один из них не обладает свойствами "идеального" фумиганта.

Карбонилсульфид (Carbonyl sulphide, Оксисульфид углерода, COS)

COS исследовался как возможная альтернатива метилбромиду. До настоящего времени фокус делался на COS как альтернативе метилбромиду против сельскохозяйственных вредителей зерна в хранилищах и силосах.

Карбонилсульфид является хорошо известным соединением. В условиях STP (стандартные температура и давление) он является газом, температура кипения которого $-50,2^{\circ}\text{C}$. Он бесцветен, воспламеняется (но не столь же легко, как фосфин) и растворим в воде. Его растворимость в воде составляет 1,4 г/л при 25°C по сравнению с растворимостями в воде 13,4 г/л и 2,2 г/л для метилбромида и дисульфида углерода соответственно (указано, что фосфин умеренно растворим в воде). Находясь в водном растворе, он медленно разлагается. Коммерческий карбонилсульфид обычно поставляют в сжиженной форме в цилиндрах при давлении около 160 пси (11,25 кг/см²). Однако он существует в природе, являясь основным серосодержащим соединением в атмосфере (где он равномерно распределен в тропосфере и нижних слоях тропосферы, где его концентрация достигает 1,3 мкг/м³), и составляет часть естественных серных потоков в почвах и болотах. Карбонилсульфид образуется также при анаэробном разложении навоза и компоста и присутствует в большинстве продуктов пиролиза и в продуктах переработки нефти.

COS подобно цианиду водорода является ядом типа "либо – либо", что означает, что после отравления этим ядом выживут все 100% насекомых, которые не были полностью отравлены.

COS невосгораем, но когда его используют в фумигационных целях, его концентрации приближены к взрывоопасному уровню.

Что касается проветривания, COS напоминает водород фосфида (PH_3) и очень быстро выветривается из зерна, т.к. не впитывается им.

COS является очень эффективным средством против насекомых и клещей. Дозы 25 мг/л за 24 часа хватает для уничтожения большинства насекомых во всех стадиях развития, однако для уничтожения рисового долгоносика (*Sitophilus oryzae*) необходима большая доза или же более длительное время экспозиции. COS отлично проникает в муку и другую упакованную продукцию.

В настоящее время при использовании COS одним недостатком является то, что используемое оборудование для измерения концентрации COS не настолько чувствительно, как оборудование для фосфина или метилбромида.



Фумигант карбонилсульфид предназначен для дезинфекции пищевых продуктов, почвы, лесоматериалов и помещений от насекомых, клещей, нематод и бактерий. Для борьбы с указанными вредителями используют фумигант (представляющий собой карбонилсульфид) и композицию на его основе, содержащую газ-разбавитель. Дезинфекцию карбонилсульфидом продуктов, почвы, помещений осуществляют окуриванием их в течение от 1 ч до 35 дней в концентрации 38 - 460 мг ч/л в зависимости от вредителя и стадии его развития. Карбонилсульфид слабо абсорбируется зерном, обладает более низкой воспламеняемостью, чем известный фумигант - фосфин, не влияет на прорастание семян и его очевидная безопасность для окружающей среды делают карбонилсульфид особенно выгодным в качестве фумиганта при хранении зерна. Поставляется в цилиндрических сосудах (под торговой маркой [COSMIC™](#)

Известно, что карбонилсульфид является газом, токсичным для млекопитающих. "Холоднокровные животные обладают большей устойчивостью по отношению к карбонилсульфиду, нежели теплокровные животные. Мыши и кролики гибнут быстро, если дышат воздухом, в котором содержание карбонилсульфида превышает 0,3%.

"Карбонилсульфид действует в основном через нервную систему, причем смерть наступает в основном за счет паралича органов дыхания. У кроликов наблюдается некоторая болезненность после пребывания в течение получаса при концентрации 1300 ppm. Что касается мышей, то гибель наблюдается через 3/4 минуты при концентрации 8900 ppm, через 1,5 минуты при концентрации 2900 ppm и через 35 минут при концентрации 1200 ppm. 60-минутное пребывание при концентрации 900 ppm не вызывает ощутимых результатов".

Если карбонилсульфид использовать в качестве фумиганта, его можно наносить в неразбавленном виде способом, который позволяет смешивать его с атмосферой внутри подлежащей обработке системы, или его можно вносить в смеси с инертным газом-разбавителем. Газ-разбавитель следует использовать в тех случаях, когда необходимо получить более разбавленный фумигант, или в качестве ингибитора для того, чтобы понизить воспламеняемость карбонилсульфида. Обычно газом-разбавителем является воздух, хотя можно использовать и другие подходящие газы-носители.



Сulьфурилфторид (Sulfuryl fluoride, Фторид серы, SO₂F₂)

Точка кипения SO₂F₂ -55,5°C. SO₂F₂ не имеет запаха и не воспламеняем. Из-за своих физических характеристик SO₂F₂ быстро проникает в продукцию и полностью выветривается при вентилировании помещений.



Сульфурилфторид был разработан в 1950-х годах под наименованием "VIKANE" и предназначался для обработки церквей, жилищ и других зданий против древоядных насекомых.

За последнее время проводилось исследование о возможности использования SO₂F₂ в качестве фумиганта на пищевых комбинатах. Все еще проводятся лабораторные испытания касающиеся дозы, температуры, длительности экспозиции, побочных эффектов и т.д. Данный препарат не одобрен к применению против вредителей продукции во время хранения, однако потенциально может быть использован для обработки помещений, откуда пищевая продукция была полностью удалена. (без пищевой продукции)

Фторид серы – газ, имеющий длинную предысторию использования для обработок непродовольственных товаров, который в течение последних лет стал эффективной альтернативой бромметилу в секторе продовольствия.

После того, как согласно Монреальскому протоколу метилбромид был признан озон разрушающим веществом и его использование в постурожайном секторе было ограничено. Dow AgroSciences в ответ на потребности пищевой промышленности, в 1995 начал программу для разработки нового фумиганта ProFume был предназначен как для фумигации пустых помещений, так и для продовольственных продуктов в постурожайном секторе.

ProFume - газообразный фумигант, предназначенный для фумигации различных предметов потребления и для дезинфекции пустых помещений.

Фторид серы применяется в лабораторных и полевых испытаниях для контроля за широким диапазоном вредителей из отряда чешуекрылых и жесткокрылых. После правильного применения данного препарата все стадии жизни насекомых, включая куколок и яиц, были уничтожены. Фторид серы попадает в постэмбриональные стадии насекомых через дыхальце, а в стадии яйца - через скорлупу. В теле насекомого химикат разлагается на инсектицидно активный анион фторида. Анион фторида разрушает гликолиз и жирные кислотные циклы, лишая насекомое необходимой клеточной энергии.

Фторид серы можно использовать в качестве ротационной обработки, для предотвращения или задержания развития устойчивости к инсектициду или как средство контроля фосфиноустойких видов насекомого. Устойчивость насекомых к воздействию фторида серы маловероятна из-за способов применения и уникального способа действия. Перекрестная резистентность с другими фумигантами не наблюдалась.

Этилформиат (Ethyl formate, Этиловый эфир муравьиной кислоты, Этиловый формиат C₃H₆O₂)

VAPORMATE™ - фумигант из Канады, который был разработан в качестве альтернативы (озоноразрушающему)

Бромистому Метилу. VAPORMATE™ - высокоэффективный фумигант, изготовленный из пищевых ингредиентов, предназначенный для того, чтобы оставить без насекомых -производителей продукции и производственного оборудования не менее чем через 3 часа после применения.

VAPORMATE классифицируется как чрезвычайно легковоспламеняющийся газ из-за этилового формиата, который является легковоспламеняющейся жидкостью и диоксида углерода. Выводится в виде жидкости и испаряется перед нанесением 0.759 см³/см³ (двуокись углерода)

Состав; этил-формиат (C₃H₆O₂) - 16.7% + диоксид углерода (C O₂) -83.3%

Этил-формиат-получается когда этанол (спирт) вступает в реакцию с муравьиной кислотой (карбоновые кислоты).

Этиловый формиат имеет характерный запах рома. Максимально допустимые уровни в продуктах питания, составляют 0,05% (500 ppm) в хлебобулочных изделиях, карамель и мягкие конфеты, 0,02% (200 ppm) в

замороженных молочных десертах, 0,03% (300 ppm). Этиловый формат имеет ADI 3 мг/кг массы тела в день. Это

означает, что 60-ти килограммовый человек может безопасно потреблять 180 мг этил формиата за день за всю жизнь без каких-либо побочных эффектов. Этил-формиат-это быстродействующая, легко воспламеняющаяся жидкость, которая традиционно используется для фумигации сухофруктов с 1920-х годов и для борьбы с крупными насекомыми в Австралии.

VAPORMATE быстро гидролизует (расщепляется) в муравьиную кислоту и алкоголь. Максимально допустимый уровень воздействия двуокиси углерода в рабочей зоне (8 часовая смена, 40 часовая неделя) составляет 0,5% (5000 ppm by объема) и 0,01% (100 промилле этилового формиата). Газ слабо наркотичен, что способствует более глубокому дыханию и снижению слуха в сочетании с головной болью и повышением



артериального давления. Стимуляции дыхательного центра не происходит, в результате чего более глубокое и более быстрое дыхание. Признаки интоксикации будут становиться очевидным после 30 минут экспозиции. Этил-формиат разлагается с образованием этанола и муравьиной кислоты. Она будет реагировать неблагоприятно при наличии окислителей, нитратов и сильных кислот и поэтому их следует избегать. Для того чтобы обеспечить эффективность **VAPORMATE**, фумигационная камера должна быть при постоянной температуре выше 10°C. в более холодном климате, подогреватель может потребоваться для поддержания требуемой температуры во время фумигации. Нагреватели должны быть огнеупорными, при использовании. Температура является важным фактором для успешной фумигации. Насекомые холоднокровны, поэтому повышение температуры повышает обмен веществ насекомого. Увеличение метаболизма означает увеличение дыхания насекомых. Относительно большие изменения температуры не требуются. Достигнутые температуры (например 25 до 30°C), могут иметь очень положительный эффект на эффективность фумигации. Незащищенные лица должны находиться за пределами опасной зоны, при концентрации этилового формиата и углекислого газа до безопасного уровня: этиловый формат < 100 ppm, углекислый газ < 5 000 ppm.

Металлилхлорид (Methallyl chloride, Хлористый металлил, C₄H₇Cl)

Химически чистый металлилхлорид - прозрачная жидкость желтоватого цвета со специфическим запахом. Температура кипения 72 °C, температура замерзания минус 80 °C. Плотность 0,928. Молекулярная масса 90,55.



Парообразный металлилхлорид примерно в 3 раза тяжелее воздуха. Жидкость легко испаряется. Давление паров при температуре 20 °C - 102,3 мм рт. ст. Металлилхлорид пожароопасен и взрывоопасен. Воспламенение и взрыв его паров происходят при концентрациях 105 - 339 г/куб. м воздуха. Как показал опыт газации в производственных условиях, прямая опасность воспламенения и взрыва при соблюдении предусмотренных противопожарных мероприятий исключается, так как обычно концентрации металлилхлорида в над зерновом пространстве значительно ниже взрывоопасных. Растворимость металлилхлорида в воде менее 0,1% (по массе). С такими растворителями, как октан, толуол, ацетон, он смешивается в любых соотношениях.

Для фумигации зерна применяют технический металлилхлорид.

Состав технического металлилхлорида: - не менее 93,5%;

изокротилхлорида, третичного бутилхлорида и других примесей в сумме - не более 6,2%;

дихлоризобутана - не более 0,3%.

Кислотность в пересчете на хлористый водород должна быть не более 0,01%.

Технический металлилхлорид практически не отличается от химически чистого продукта основными физико-химическими свойствами и токсичностью для вредителей хлебных запасов.

При дозировках и экспозициях, применяемых для обеззараживания, металлилхлорид не снижает всхожести как сухих, так и влажных (до 20%) семян зерновых и бобовых культур, подсолнечника, трав, не ухудшает биохимических и хлебопекарных свойств зерна, не корродирует металлы, не разрушает резину. Дегазация зерна при неблагоприятных условиях (пониженная температура воздуха и высокая влажность) может затянуться, но заканчивается в более короткий срок, чем при применении хлорпикрина (в течение нескольких дней). Без принудительной подачи металлилхлорид проникает в насыпь зерна в летальных для вредителей концентрациях на глубину до 2 м.

Металлилхлорид является среднетоксичным ядом для теплокровных. При высокой температуре воздуха его пары вызывают раздражение кожи.

Металлилхлорид выпускается в стальных бочках вместимостью 120 л.

Хлорпикрин (Chloropicrin, трихлорнитрометан, нитрохлороформ, пикфум, ларвацид CC13NO₂)

Хлорпикрин - маслянистая жидкость желтоватого или буроватого цвета, обладающая чрезвычайно резким запахом. Плотность хлорпикрина 1,66, молекулярная масса 164,39, температура кипения 111,9 °C, температура замерзания минус 69,2 °C, пары его в 5,6 раза тяжелее воздуха. Давление паров при температуре 20 °C - 18,31 мм рт. ст. **Хлорпикрин** в чистом виде не огнеопасен, хорошо растворяется в спирте, бензине, эфире и керосине; в воде почти нерастворим. На свету и при сильном нагревании хлорпикрин разлагается с образованием фосгена и хлористого нитрозила; последний при гидролизе дает соляную и азотную кислоты, которые вызывают коррозию металлов и разрушающе действуют на ткани, бумагу, краску.



Технический хлорпикрин, применяемый для фумигации, имеет следующий состав: хлорпикрина - не более 99%, свободных кислот в пересчете на азотную кислоту - не более 0,005%.

При фумигации в помещении и под газонепроницаемыми укрытиями пары хлорпикрина без принудительной подачи проникают в зерновую насыпь в

летальных для вредителей концентрациях на глубину 0,75 - 1 м, а в штабели мешков с продукцией - до 2 м. Пары хлорпикрина легко сорбируются зерном, древесиной, кирпичом, бетоном и трудно десорбируются. Дегазация зерна и помещений при пониженных температурах происходит очень медленно и длится иногда несколько месяцев. Облитые или опрыснутые стены и полы зернохранилищ, а также зерно дегазируются чрезвычайно трудно даже при интенсивном проветривании.

При применяемых для обеззараживания нормах расхода хлорпикрин не влияет на пищевые качества зерна и продукции, не снижает всхожести семян гороха и кормовых бобов при влажности до 16%.

Хлорпикрин относится к группе сильнодействующих ядовитых веществ и является весьма опасным ядом для человека.

Пары хлорпикрина даже в незначительных концентрациях (в пределах 0,002 - 0,025 мг/л) вызывают раздражение глаз и слезотечение, а при более высоких концентрациях - удушье. При попадании на кожу оказывает выраженное раздражение и общее токсическое действие.

Как фумигант CCl_3NO_2 использовался раньше, в настоящее время он больше используется в качестве предупреждающего агента при фумигации МБ. Он также использовался в качестве отравляющего газа во время 1-ой мировой войны. Он в 5,7 раз тяжелее воздуха и невосгораем. Точка кипения CCl_3NO_2 112,4°C.

CCl_3NO_2 тяжелый газ и его очень сложно использовать. Он очень токсичен и оказывает быстрое действие на насекомых. CCl_3NO_2 выветривается с трудом из-за слезоточивого эффекта и даже присутствие его в малом количестве в продукции может вызвать раздражение глаз на длительное время.

Цианид водорода (Hydrogen cyanide, Цианистый водород, Синильная кислота, HCN)



HCN – это бесцветная жидкость, пахнущая горьким миндалем. Она легче воздуха и имеет точку кипения 26°C.

HCN невосгораем, но когда его используют в фумигационных целях, его концентрации приближены к взрывоопасному уровню.

HCN очень токсичен и исключительно быстро действует на многие живые существа. Из-за высокой степени сорбции, он не настолько быстро проникает, как это делает метилбромид, и очень легко растворяется в воде. Это очень важно учитывать при фумигации, т.к. он может увлажниться и удалить его будет трудно.

Цианид водорода в настоящее время зарегистрирован в Индии и Новой Зеландии HCN ранее использовался для фумигации мельниц в различных странах, включая Францию,

Германию и Швейцарию. Используется для фумигации сухих пищевых продуктов, зерна и семена.

Циан, (Ethanedinitrile, Дицианоген, Этандинитрил, Оксалонитрил, Динитрил щавелевой кислоты, C_2N_2)

Цианоген обладает высокой острой токсичностью по отношению к человеку и другим теплокровным, но его хроническая токсичность незначительна (то есть, малые дозы, заражение которыми происходило во времени, не являются кумулятивными).

Циан представляет собой чрезвычайно ядовитое вещество высокой токсичности, сравнимой с токсичностью цианистого водорода. Его максимальная допустимая концентрация (пары) составляет 10^{-3} г/л (10 ppm).

Газ-носитель может представлять собой инертный газ, при этом газ-носитель имеет низкое содержание кислорода (например, газ печи обжига). Предпочтительно, чтобы он содержал двуокись углерода.

Фумигация складированной продукции под низким давлением проводят с помощью газообразного дицианового фумиганта в тех случаях, когда продукция подлежит хранению в герметичной для газа камере. Из камеры откачивают воздух, а затем выпускают дициансодержащий газ. Такая техника обеспечивает распределение газа по всей камере, тем самым устанавливая заранее заданный режим окуливания (исходя из токсикологических характеристик) для складированной продукции в целом.

При окулировании складированной продукции под высоким давлением насекомые уничтожаются быстрее, чем при низком давлении или в условиях слабого потока газа. Так как в этом случае необходима установка дополнительного оборудования, эта технология требует больших затрат и поэтому в основном применяется для быстрой дезинфекции очень дорогого товара.

Жидкую фумигацию, осуществляют путем опрыскивания продукции с помощью жидкости (обычно воды), содержащей дициан в заранее заданной низкой концентрации (выбранной в соответствии с токсикологическими характеристиками). Контакт с жидким фумигантом поддерживают путем постоянного или прерывистого (но в то же время периодического) нанесения фумиганта на изделие, поддерживая тем самым процесс обработки в течение необходимого времени. В конце процесса фумигации жидкость, содержащую дициан, удаляют из изделия либо а) путем промывки водой с последующей (при необходимости) сушкой потоком чистого воздуха, либо б) путем продувки изделия потоком чистого воздуха, который как бы поглощает как жидкий носитель, так и дициан из

фумигационной жидкости.

Дициан поставляют в цилиндрических сосудах (под торговыми марками [EDN® FUMIGAS](#) и [STERIGAS 1000 FUMIGANT](#)), наполненных сжатым C_2N_2 . Бесцветный газ Миндалевидный 101.325 кПа - 20 °С -21.17 °С при 101,325 кПа. Он ограничивает воздействие вредителей и болезней на древесину. Его использование это быстрый, эффективный способ стерилизации почвы и борьбы с насекомыми, болезнями, нематодами, сорняками и другими паразитами.

Классифицируется как чрезвычайно легковоспламеняющийся газ с диапазоном воспламеняемости 3.9 до 32. Такие цилиндры используют в качестве источника дициана для получения газообразного и жидкого фумиганта, предложенных в настоящем изобретении. Однако вместо промышленных цилиндров могут быть использованы и стационарные генераторы дициана. К ним относятся такие генераторы, в которых подвергают реакции смесь азота и двуокиси углерода с необязательной рециркуляцией непрореагировавших N_2 и CO_2 , и такие, где используют нагревание углеродной нити в атмосфере азота до температуры около 2200 С. К другим альтернативным источникам дициана относятся газовые цилиндры, содержащие сжатую смесь дициана и двуокиси углерода в присутствии низкого содержания кислорода, а также сорбенты, содержащие дициан, который при необходимости может быть выделен.

1. Дициан можно смешать с другими газами для осуществления окулирования в газовой фазе и в качестве газ-носителя при этом использовать воздух или другой газ, богатый кислородом. Кроме того, отсутствует риск возникновения взрыва при условии, что концентрация C_2N_2 составляет менее 6,6%, но даже при превышении этой величины необходимо наличие искры или пламени для того, чтобы вызвать возгорание смеси;
2. Дициан растворим в воде (и других растворителях) и его можно применять на товарах или конструкциях в виде водных растворов с низкой концентрацией путем распыления или простого налива раствора на изделие;
3. Хотя дициан легко абсорбируется зерном и другими сыпучими продуктами или продуктами питания, предназначенными для хранения, идеально подходит для быстрой фумигации насыпного зерна и подобной ему продукции либо путем использования в виде газа со значительным уровнем содержания CO_2 в качестве носителя (что уменьшает поглощение), либо путем использования фумиганта с высоким содержанием дициана методом распыления или пропусканием через зерно с высокой скоростью потока;
4. Показано, что фумигация семян пшеницы и других злаков эффективными количествами дициана не влияет на скорость прорастания семян (однако следует отметить, что когда концентрация дициана составляет 180 мл/л и выше, газ, действует как гербицид, который ингибирует прорастание некоторых видов семян);
5. Остатки дициана на обработанных им изделиях очень малы, поскольку он быстро разлагается с превращением в цианид не доминирующим путем, в противоположность способу применения фумигантов, содержащих цианистый водород, которые приводят к высоким остаточным количествам;
6. Дициан можно продуть из сыпучих изделий путем пропускания потока воздуха через сыпучий продукт;
7. Дициан можно удалить из воздушного потока путем простого охлаждения потока воздуха до температуры ниже точки сжижения дициана, которая составляет -21,17°С при нормальных условиях;
8. Дициан способен уничтожать множество вредителей, в том числе насекомых, клещей, грибов и их спор, бактерий, вирусов и грызунов;
9. Фумигация цианосодержащими фумигантами позволяет осуществлять



- долговременное хранение зерна с высоким содержанием влаги в отсутствие порчи;
10. Дициан оказывает системное действие на растение и поэтому его можно использовать для системного уничтожения насекомых и борьбы с болезнями растений;
 11. Дициан активен как в водных растворах, так и в виде газа, и способен проходить через воду, уничтожая бактерии, грибы и вирусы во множестве практических случаев при обработке помещений и оборудования научных учреждений, больниц, ветеринарных клиник, зубокабинетов;
 12. Дициан используется для хранения мяса, фруктов и овощей.

Пороговая концентрация для дициана в 33 раза выше, чем для фосфина, однако обычная доза не будет превышать ее также в 33 раза и продолжительность воздействия для дициана значительно короче, чем для фосфина. При условии тщательной проверки его присутствия в рабочей зоне представляется, что процедуры, которые позволяют проводить безопасные работы с фосфином, будут также пригодны и для дициана.

Фумигант обладает высокой тепловой энергией и в этом отношении он подобен ацетилену. Он потенциально взрывоопасен в смеси с сильными окислителями и поэтому нельзя, чтобы в цилиндры с этим газом попадали реакционноспособные химические вещества. Однако наименьшая предельная взрывоопасная концентрация на воздухе составляет 6,6% (объем.) (приблизительно 150 г/м³), которая значительно выше применяемых содержаний.

Усиление активности фумиганта при более высоких значениях влажности представляет собой неожиданный эффект, в особенности это касается величины этого эффекта. Высокие относительные влажности оказывают синергический эффект на фумигант, причем в качестве синергиста можно рассматривать воду. Прохождение C_2N_2 через воду осуществляется быстро. Способность проходить через воду в особенности важно для борьбы с бактериями и вирусами в воде и сточных системах, а также в других местах, где имеется водяной барьер. Это могут быть шприцы и иглы, содержащие такое препятствие движению газа, система трубок, используемая при диализе, катетеры и различное медицинское, зубоветеринарное, ветеринарное и научное оборудование. Высвобождение дициана из воды можно использовать при применении фумиганта в воде внутри герметичного пространства, что впоследствии будет приводить к высвобождению фумиганта в виде газа.

Фумигант дициан можно использовать для борьбы с плесенью различными способами в зависимости от желаемого эффекта. Таким образом, он способен полностью уничтожить плесень на влажном зерне, но за счет уменьшения всхожести, или заметно подавить имеющуюся плесень без снижения прорастания семян. При этом в определенных условиях был бы желателен каждый вариант. Например, полное подавление было бы желательно для зерна, которое подлежит обработке в течение продолжительного времени. Частичное уничтожение плесени было бы полезно в тех случаях, когда необходимо провести быструю консервацию, чтобы обеспечить возможность длительного хранения перед сушкой или охлаждением.

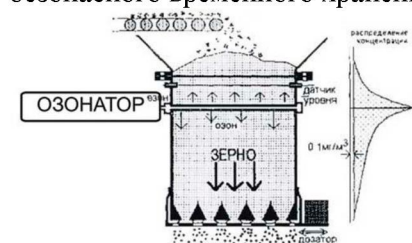
Фумигант уничтожает важные штаммы бактерий как в водных, так в неводных средах. Этот факт также отражает его способность быть активным как в воздухе, так и в воде, которая основана на растворимости фумиганта в воде и в фазе, равновесной между водой и воздухом. Эта способность оказывать действие в обеих фазах очень полезна при стерилизации лабораторий, больниц, зубоветеринарных и ветеринарных кабинетов, пищевых помещений и во всех ситуациях, где бактерии могут присутствовать в водной или неводной среде, а также в их комбинации.

фумиганты C_2N_2 и фосфин обладают более высокой токсичностью, по сравнению с бромистым метилом по крайней мере для трех видов древесных термитов для сухой древесины и являются надежными заменителями бромистого метила для борьбы с этим типом насекомых. Из возможных альтернатив бромистому метилу для обработки древесины фосфин требует более длительного воздействия для уничтожения всех фаз Coleoptera, хотя и не требует этого при борьбе с термитами. Фтористый сульфурил сравнительно неэффективен против яиц большинства испытываемых видов.

Экспериментальная работа с фумигантом и его газообразными и жидкими препаративными формами показала, что его можно использовать в качестве инсектицида, фунгицида, бактерицида, гербицида, нематоцида, антисептика и в качестве ингибитора плесени, причем последнее применение в особенности ценно для влажного зерна. В качестве стерилизующего агента в некоторых случаях дициан является подходящей заменой для этиленоксида и других соединений, используемых для стерилизации в больницах, а также в зубоветеринарных и ветеринарных помещениях. Фумиганты, описанные в настоящем изобретении, используются для обработки древесины и изделий из дерева, почвы, растений и срезанных цветов. Настоящее изобретение полезно при проведении окулировки складированного зерна, орехов и других сыпучих пищевых продуктов, растений, фруктов, овощей и мяса.

Озон (Ozone, O₃)

Озон — это высокоактивная, аллотропная форма кислорода; при обычных температурах — это газ светло-голубого цвета с характерным острым запахом (запах органолептически ощущается при концентрации озона 0,015 мг/м³ воздуха). В жидкой фазе озон имеет индиго-голубой, а в твердой — густой фиолетово-голубоватый цвет, слой озона толщиной в 1 мм практически светонепроницаем. Озон образуется из кислорода, поглощая при этом тепло и, наоборот, при разложении переходит в кислород, выделяя тепло (подобно горению). При самораспаде он превращается в молекулярный и далее в обычный кислород, что делает его экологически чистым средством. Озон обладает выраженным бактерицидным, фунгицидным и дезодорирующим действием, что позволяет использовать его в процессах послеуборочной обработки семян и зерна, существенно увеличивая сроки их безопасного временного хранения и сокращая время низкотемпературной сушки. Это обеспечивает снижение



пиковых нагрузок на зернообрабатывающее оборудование и энергоемкость процесса. Газ озон известен с 18 века, а с конца 19 века стал применяться в медицине как бактерицидное средство. Озоном успешно обрабатывали гнойные раны, получая положительный эффект заживления. В то же время озон нашел применение в дезинфекции воды. Помимо экологичности и высокой эффективности применение озона отличается и технологическими преимуществами, одним из которых является короткий срок экспозиции. Так, для традиционной фумигации мельницы фосфином приходится выводить ее из

эксплуатации на 4-5 суток. Если для дезинсекции мельницы использовать озон с концентрацией около 1 г/м³, то весь период обработки не превысит одних суток.

Установлено увеличение сроков безопасного хранения зерна в 1,5...2 раза, повышение семенных качеств на 15 %, снижение длительности низкотемпературной сушки и расхода энергии на сушку зерна на 15...20 %.

Важнейшей задачей технологии обработки семян и зерна является снижение энергоемкости процесса и предотвращение потерь. Известен способ обработки зерна в котором используется озono-воздушная смесь с концентрацией озона 4...10 мг/м³. Указывается, что применение этого способа обеспечивает обеззараживание семян, а также ускоряет сушку. Установлено сильное фунгицидное действие озона, а том числе на семена и зерно.

При концентрации озона 2,5 мг/л и десятиминутной экспозиции гибель спор и плесени составляет 95 %. Половые клетки насекомых и клещей наиболее чувствительны к мутагенному действию озона. Мутации, вызванные озоном, связаны с химическими изменениями в хромосомах половых клеток. Таким образом большинство спариваний не будет успешным. Обработку зерна с концентрациями озона 30...60 мг/м³ проводили не менее трех раз через каждые 7...10 дней, при экспозиции 30...60 мин. Гибель основных вредителей зерна достигала до 100%.



Сушку зерна озono-воздушной смесью проводили в складском помещении вместимостью 1200 т, оснащенном тепловентиляционной установкой.

Применение озono-воздушных смесей в процессах послеуборочной обработки семян и зерна позволяет решить две значимые задачи:

- увеличить сроки безопасного хранения семян (зерна) в 1,5...2 раза по сравнению с вентилированием материала наружным воздухом и тем самым соответственно предотвратить порчу и потери зернового материала.
- повысить качество семенного материала (энергию прорастания и всхожесть) при незавершенном периоде его послеуборочного дозревания. Отмечен также сопутствующий эффект: озono-воздушная смесь освобождает зерновую массу (особенно влажную и засоренную) от насекомых и вредителей, отпугивает грызунов и птиц.

Зерно, семена или комбикорма озонируются путем продува озono-воздушной смесью силосов или буртов. Экспозиция обработки и концентрация озона зависят от культуры, степени заражения продукта и его объема. В процессе обработки озон одновременно уничтожает как вредителей зерна (хрущак, мукоед, долгоносик, другие насекомые), так и патогенные микроорганизмы (пеницилий, фузариум, фомопсис и т.д.) и продукты их жизнедеятельности (микотоксины).