

粮仓中有害气体降解方法研究进展

Research progress on degradation technology of harmful gases in granary

潘迪¹ 马挺军¹ 康凯² 白书培²

PAN Di¹ MA Ting-jun¹ KANG Kai² BAI Shu-pei²

(1. 北京农学院食品科学与工程学院, 北京 102206; 2. 防化研究院, 北京 100083)

(1. College of Food Science and Engineering, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China;

2. Research Institute of Chemical Defense, Beijing 100083, China)

摘要:通过对储粮过程中产生有害气体的来源、种类、危害进行简述,详细介绍了粮仓中主要有害气体磷化氢的降解方法及其原理和优缺点,着重探讨了等离子体技术降解粮仓中有害气体的可行性,提出了该技术实现实际应用所需要解决的问题。

关键词:粮仓;有害气体;磷化氢;等离子体;降解

Abstract: There were many harmful gases in the process of storing grain in large granaries, which can not only cause environmental pollutions, but also endanger people's health. Reducing harmful gases in granaries and ensuring grain quality had become the focus of food storage industry. In this paper, the sources, types and harms of harmful gases produced in the process of grain storage were briefly described, and the relative degradation methods, principles, advantages and disadvantages of phosphine, were also introduced in detail. Furthermore, the feasibility of degradation of harmful gases in granary by plasma technology was emphasized, and the problems to be solved in practical application of this technology were raised.

Keywords: granary; harmful gases; phosphine; plasma; degradation

粮食在储藏过程中遭受储粮害虫的危害会引起数量减少、食用价值降低,全球每年因储粮害虫的危害所引起的粮食损失达5%^[1]。目前,防虫方法可分为物理防治、化学防治和生物防治,而化学防治因杀虫迅速、彻底在粮仓防虫中占主导地位^[2]。熏蒸剂作为最常用的一类化学杀虫剂,沸点低、易挥发,在室温下就可以气化,具有杀虫迅速、操作简单、成本低廉等优点,在储粮害虫防治中应用最广泛^[3]。但在使用化学熏蒸剂防虫储粮时,熏蒸气

体的毒性较大,熏蒸残留的排放和降解问题越来越引起重视。一般情况下,这些熏蒸残留通过通风直接排放到大气中,不仅会严重破坏周边环境,危害附近居民的健康,还造成资源浪费。因此,目前急需对熏蒸后的有害气体进行降解,从而解决粮仓中因有害气体排放所引起的相关问题,达到绿色环保的时代要求。虽然目前关于有害气体降解的方法较多,但普遍存在降解效率低、设备投资巨大、实际应用性能不强等缺点。因此,利用高新技术探索出一种高效的粮仓中有害气体降解方法是当前面临的重大问题。

文章先论述了粮仓中存在的主要有害气体及其危害,然后重点介绍了磷化氢气体的降解方法,着重阐述了等离子体降解磷化氢在食品领域粮仓中的应用前景,旨在不断探究有害气体降解方法,实现降低粮仓中有害气体、保障粮食储存品质的目的,满足广大消费者对食品营养、安全、健康的需求。

1 粮仓中有害气体

粮食在储藏过程中会因熏蒸剂的使用、储存环境条件的不同而产生不同的有害气体,它们绝大多数对人体有害。

1.1 粮仓中有害气体来源

近年来,虽然绿色储粮技术层出不穷,如低温储粮^[4-5]、气调储粮^[6]、惰性粉储粮^[7-8]、环流熏蒸技术储粮^[9-10]等,并取得了一定成果,但绿色储粮技术的成本相对较高,并且储粮的重视程度也存在较大差异,所以中国在实际储粮中仍采用常规储粮法,主要靠化学熏蒸杀虫。因此,化学熏蒸剂残留是产生有害气体的主要来源。此外,粮食也会因孳生霉菌产生有害气体。这些有害气体大多数对人体有害,即使严格按照熏蒸流程,熏蒸结束后依然会有大量的残留。

1.2 粮仓中的有害气体及其危害

在化学熏蒸杀虫过程中,常用的熏蒸剂主要有磷化

作者简介:潘迪,女,北京农学院在读硕士研究生。

通信作者:马挺军(1973—),男,北京农学院教授,硕士生导师,博士。E-mail:mtjingun@163.com

收稿日期:2019-07-22

氢、溴甲烷、氯化苦、硫酰氟和环氧乙烷等^{[11]379,399},它们产生的毒性不容忽视。另外,由于受到各种仓储条件的限制,这些熏蒸剂在粮仓实际应用中存在很大差异。

1.2.1 磷化氢 磷化氢由呼吸道吸入而引起中毒,主要抑制人体的神经系统、呼吸系统、心血管系统和心脏,其中以神经系统受害最早且最为严重^{[11]382}。当它在环境中浓度达到 0.01 mg/L 时,就会使人中毒,成年人在 0.05 mg/L 的浓度下暴露 0.5~1.0 h 就会致死^[12]。磷化氢用于熏蒸杀虫至今已有 80 多年的历史,主要适用于低浓度长时间熏蒸储粮,目前仍是中国相对安全、长期使用的杀虫剂,未来一段时间很难被替代^[13-14]。

1.2.2 溴甲烷 溴甲烷是一种强烈的神经毒剂和微弱的麻醉剂,可损害神经系统、肺、肝、肾及心血管系统,其中以神经系统和肺受害最早,当其在空气中浓度达到 8.60~60.00 L/m³时即可导致死亡^[15]。溴甲烷主要用于高浓度短期储粮的熏蒸,由于其对臭氧层有破坏作用,根据《蒙特利尔议定书》的要求和专家的广泛意见,中国农业卫生部规定:从 2019 年 1 月 1 日起,溴甲烷产品的农药登记使用范围变更为“检疫熏蒸处理”,禁止在农业上使用含溴甲烷的产品。

1.2.3 氯化苦 氯化苦是一种强毒性的毒气,具有高度刺激性的催泪及窒息作用,其中毒者由呼吸困难直至失去意识;并且氯化苦熏蒸时易与粮食中的有机成分发生化学反应,生成亚硝酸盐及亚硝胺等致癌成分,间接危害

人们身体健康^{[11]395}。氯化苦施药时工作量大,毒气扩散性差,中国农业卫生部规定:2015 年 10 月 1 日起,氯化苦的登记使用范围和施用方法变更为土壤熏蒸,并且须在专业技术人员指导下使用。

1.2.4 硫酰氟 硫酰氟对人、畜毒性较低,毒性为溴甲烷的 1/3,通过吸入进入人体,主要抑制人的神经系统和呼吸系统^[15]。由于硫酰氟比重大于氧气,长时间吸入也可导致缺氧死亡。作为可与磷化氢交替使用的新型熏蒸剂,硫酰氟能引起强温室效应且价格昂贵,在中国应用较少。

1.2.5 环氧乙烷 环氧乙烷易燃、易爆且有毒,大量吸入会呼吸困难,甚至死亡;并且还能够导致人体体细胞突变,引发生殖细胞遗传毒性,美国国家毒理学计划(NTP)和国际癌症研究机构(IARC)指出,环氧乙烷与人体接触后可引起细胞畸变和癌变,是一种致癌的化学物质^[16]。环氧乙烷广泛应用于消毒杀菌,在粮仓中应用较少。

通过对有害气体危害的分析发现,这些熏蒸剂的共性是对人有较大的刺激性,少量吸入可引起不良反应,如咳嗽、恶心、头痛等;过量吸入可引起中毒,甚至死亡。表 1 对以上几种有害气体的熏蒸特性进行了介绍,结合其应用情况可以发现:在中国长期储粮中磷化氢作为相对安全的熏蒸剂,具有穿透性强、价格便宜、毒害相对较小,是目前防虫的主要熏蒸剂。因此,文章主要对磷化氢熏蒸残留的降解方法作进一步介绍。

表 1 各种有害气体熏蒸特性比较
Table 1 Comparison of fumigation characteristics of various harmful gases

熏蒸剂	理化性质	杀虫机理	优、缺点	工作场所最大允许浓度 ^[17]
磷化氢	无色、具有蒜臭味;熔点-134℃,沸点-87.7℃;具有还原性,易被光解	能抑制虫体内的细胞色素氧化酶和过氧化氢酶的活性,破坏害虫呼吸,使其中毒而亡 ^[18]	优点:对粮食基本无残留、价格低廉、操作方便 缺点:由于长期应用已产生抗药性	≤0.3 mg/m ³
溴甲烷	无色、无味;熔点-93.66℃,沸点 3.6℃;加热易分解	能抑制含 SH 基的酶,如脲酶、磷酸丙糖脱氢酶等,使其甲基化,从而破坏其正常功能 ^[19]	优点:对抗磷化氢的害虫有较好杀灭效果,杀虫快速 缺点:费用较高;易被吸附,生成无机溴残留物;破坏臭氧层	—
氯化苦	室温下为无色或浅黄色油状液体;熔点为-64℃,沸点 112℃	进入虫体后可以生成强酸性物质,引起细胞腐烂、破裂,并使细胞脱水和蛋白质沉淀,进而导致其死亡 ^{[11]394}	优点:杀虫效果好,价格低 缺点:施药时工作量大,挥发性、渗透力和扩散性差	≤1 mg/m ³
硫酰氟	常温常压下为无色无味的气体;熔点-136℃,沸点-55℃	通过释放氟离子抑制害虫体内的糖代谢和脂肪酸循环从而杀死害虫 ^[20]	优点:杀虫效果比磷化氢更快、更彻底,吸附性能较溴甲烷低 缺点:成本较磷化氢高	—
环氧乙烷	室温下为无色、含有芳香醚味气体;熔点-112.2℃,沸点 10.8℃;性质活泼,易燃	可以引起害虫体内大分子物质如蛋白质、DNA 和 RNA 的烷基化而将其杀灭 ^[21]	优点:对细菌、真菌有很好的杀灭效果 缺点:易燃易爆,对害虫毒性适中	—

2 粮仓中磷化氢气体的降解

目前国内外有很多关于降解磷化氢气体的技术方法,主要分为干法和湿法两种。干法是直接燃烧或利用固体吸附剂或氧化剂降解磷化氢,包括燃烧法、催化分解法、吸附法,虽然工艺简单、成本低,但污染环境、催化剂再生困难;湿法主要是利用含氧化剂或催化剂的溶液与磷化氢气体进行液相氧化反应,包括液相氧化还原法、液相催化氧化法、湿式催化氧化法,虽然处理量大且降解效果好,但存在工艺设备易腐蚀、成本过高、二次污染、化学性质不稳定、工艺复杂等问题^[22]。而大型粮仓中的磷化氢气体在熏蒸结束后产生的磷化氢残留浓度比工业生产中的低,且一次排放量较大,因场地有限,所以在对其进行降解时,需要采用合理、有效的降解方法以确保在降解过程中粮食品质的安全。

GB 2715—2005《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定:磷化氢在稻谷中的最大残留限量为 ≤ 0.05 mg/kg。虽然通风处理可以使挥发性残留均降至最高允许残留范围以内,但在通风的短时间内,与弥漫在空气中的磷化氢接触极易被毒害。因此,采用通风的方式直接将熏蒸后的磷化氢残留排放到空气中是不可行的,不符合绿色排放的要求。目前,熏蒸后磷化氢常见的降解方法有吸附法、吸收法、微生物法、光降解法和等离子体降解法等。

2.1 吸附法

吸附法是利用有良好吸附性能的吸附剂对有害气体进行吸附,并且能够实现吸附剂一定程度的再生。早期的研究^[23]用碳吸附法处理磷化氢。近年来,为了克服传统吸附剂吸附性能低、饱和后吸附材料处理困难等不足,改性吸附剂如酸碱改性、硫化改性、金属改性成为研究的热点,其中以金属改性吸附法去除磷化氢研究较多。

高红等^[24-27]开发了一系列过渡金属铜氧化物吸附剂用于吸附净化黄磷尾气中的磷化氢,取得较好的去除效果,但未进行吸附剂回收利用的相关研究。Wang 等^[28]采用活性炭为载体浸渍 HCl、KNO₃、乙二醇溶液净化磷化氢,结果表明,7% (质量分数) HCl 改性活性炭可显著提高吸附净化磷化氢的能力,并且提高反应温度或增加气体含氧量均可提高磷化氢的净化效率,但未给出净化磷化氢的最佳工艺条件。Wilde^[29]采用硫化活性炭吸附磷化氢,结果表明,质量分数为 20% 的硫单质浸渍过的活性炭可将 680 mg/m³ 的磷化氢完全吸附,但需要较高的反应温度且会消耗大量的能量。李云玲等^[30]综述了催化氧化活性炭降解粮仓中磷化氢熏蒸残留的反应机理、工艺流程和再生方法,提到活性炭先吸附磷化氢,再利用活性炭微孔内浸渍的催化剂将其催化氧化,最终生成磷酸;当活性炭饱和和失活时,可用自来水洗涤溶解磷

酸,从而恢复浸渍活性炭降解磷化氢的能力,但并未给出磷化氢的去除效率。综上所述,改性吸附法是一个物理吸附与化学反应相结合的过程,改性吸附剂物理吸附磷化氢后会发生化学转化,使其表面可以得到迅速更新,更新后的表面可以重新获得吸附磷化氢的能力^[31]。相比于其他吸附方法,该方法势必在去除磷化氢方面具有广阔的发展前景,但是对吸附剂的选择性较高。

2.2 吸收法

吸收法是利用磷化氢的强还原性,通过吸收剂与磷化氢气体发生液相氧化反应,将磷化氢气体氧化为磷酸盐。该方法能有效克服吸附材料再生、选择困难的缺点,适合高浓度的有害气体降解。

国内外采用吸附法去除磷化氢的研究较多,而近年来中国的研究最为突出,并且主要集中在金属组成的混合溶液对磷化氢的液相氧化反应上。Qu 等^[32]采用钛/SnO₂阳极电化学方法研究了磷化氢的去除,研究了电流密度、O₂ 含量、气体流速、温度、电解质种类等因素对去除磷化氢的影响。结果表明,在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 水溶液中,电流密度为 53.05 mA/dm²、含氧量(体积分数)为 4.6%、气体流速为 200 mL/min、温度为 65 ℃ 的情况下,磷化氢去除率达 85%,但未对反应器优化和磷酸回收利用进行相关研究。日本 Kyawo KaKo 公司和 Furukawa Mining 公司的专利^[33]介绍了用双氧水为吸收剂处理磷化氢的方法,当填料塔内的吸收液为 5% Ag、6% HClO₄ 和 4% H₂O₂ 的混合液时,能将磷化氢从 1 360 mg/m³ 降到 0.68 mg/m³ 以下。只有当过氧化氢和特定的催化剂同时作用才可以氧化净化磷化氢。Chandrasekaran 等^[34]采用次氯酸钠溶液和硫酸溶液吸收磷化氢,发现该吸收反应伴随着快速准一级反应,二阶速率常数的值是次氯酸溶液的 pH 值和硫酸溶液的浓度的强函数。综上所述,吸附法去除磷化氢成本低廉、效率高,但是也存在反应液处理困难,易造成二次污染等缺点。

2.3 微生物法

微生物技术作为新的降解技术而备受关注,该技术可以利用微生物菌群将气相中的磷化氢降解转化为液相磷元素或进入微生物的细胞质,通过微生物代谢实现净化磷化氢的目的,在处理低浓度有害气体方面有广阔的应用前景。

国外利用微生物法降解磷化氢的研究鲜有报道,而中国主要集中在黄磷尾气降解上。Deng 等^[35]在探究微生物法降解磷化氢的方法中发现,厌氧微生物是一种很好的降解磷化氢的驯化菌源,驯化 11 d 即可得到生长迅速且具有较强降解磷化氢气体能力的脱磷优势菌,而好氧菌不能被驯化,但该结论与厌氧条件下产生磷化氢^[36]相悖。在上述驯化条件下,驯化成功的脱磷菌在 25 ℃,磷化氢浓度为 9.52 mg/m³ 或 16.32 mg/m³ 条件下,24 h

后磷化转化率分别为 65.32% 和 68.59%。肖榕等^[37]以活性污泥体系为微生物菌源,在好氧条件下考察了碳源、碳氮比、pH、初始浓度等因素对磷化氢生物降解效果的影响。结果表明:以甲醇为碳源时微生物生长最好,最优碳氮比为 15:1,适宜 pH 为 6.5~7.5,磷化氢浓度高于 20 mg/m³ 时,磷化氢去除率最高可达 78%。但是,文中对微生物降解机理未做详细的研究。刘树根等^[38]采用生物滴滤处理磷化氢气体,结果发现:在进气流量 200 mL/min、氧体积分数 8.2%、磷化氢入口浓度 20 mg/m³ 时,磷化氢降解率可高达 76.8%,该方法相比于以上活性污泥,具有较多的微生物菌群数,且生物滴滤增大了磷化氢溶解性,从而提高了磷化氢的降解率。通过以上研究可知,微生物法对磷化氢有一定降解效果,具有工艺简单、运行成本低等优点,但是存在降解速率低、菌种筛选困难、菌群的驯化和培养较复杂等问题,并且该方法尚处在实验室研究阶段。

2.4 光降解法

光降解法作为一种高级氧化技术,可使磷化氢与大气中的臭氧在紫外线的诱导下发生光解反应,磷化氢分子中 P—H 键的断裂,导致磷化氢分子氧化为 PH₂ 原子团和羟基自由基,而羟基自由基又可将磷化氢分子氧化成 PH₂ 原子团,该原子团进一步被氧气氧化成磷酸盐等氧化态物质^[39],从而去除磷化氢。

尽管国外光降解磷化氢的研究尚未见报道,但是近年来中国相继报道了多种磷化氢尾气光降解的研究,为磷化氢的降解提供了一种工艺简捷、净化效果好、无污染的净化方法。王殿轩等^[40]研究了光源、温度及湿度对 136 mg/m³ 磷化氢的降解效果影响,试验发现在 25 ℃、相对湿度 75% 条件下,连续处理 80 h 后,黑暗处及 254, 365 nm 紫外光下磷化氢降解幅度分别为 9.50%, 86.25%, 63.00%。马梦苹等^[41]也研究了温度、湿度、功率和浓度对磷化氢的降解效果,结果表明,在 25 ℃、相对湿度 75% 条件下,用 40 W 臭氧紫外灯对 136 mg/m³ 磷化氢处理 120 s 后,磷化氢降解幅度为 100%。然而,以上研究中均未研究磷化氢的降解机理。总之,光降解法降解磷化氢在常温常压下即可进行,具有工艺简单、效果显著、无二次污染等优势,然而存在反应过慢、受光源性质的影响较大等缺点。

2.5 等离子体降解法

随着绿色环保意识的增强,粮仓中主要有害气体磷化氢的熏蒸尾气排放标准和监管流程更加严格,尽管已有许多方法均可去除磷化氢残留,但因各自的优缺点和粮食安全的要求,严重影响了各降解方法的应用与推广。为了较好地解决这一问题,需要寻找一些新型降解有害气体的技术,其中,等离子体技术随着科技的进步逐渐进入人们的视线。

2.5.1 等离子体的概念与降解机理 等离子体是物质在受到外界高能量(高温、强电磁场、辐射等)作用产生的高度电离的气体,主要由电子、正负离子、基态原子、激发态原子、活性自由基、射线等组成,其中正负电荷总数相等,呈电中性,故称为等离子体^[42];它是“固、液、气”之外的另一种物质存在形态,称为物质的第四态,也是一种很好的导体。根据热力学平衡可将其分为高温等离子体和低温等离子体,在有害气体处理方面应用最多的是低温等离子体。

低温等离子体产生方式有电晕放电、介质阻挡放电、辉光放电、弧光放电、微波放电、射频放电等,目前电晕放电、介质阻挡放电应用广泛^[43]。在室温下,通过施加电压,背景气体电离,等离子体可产生大量的离子、高能电子、激发态的原子、分子和自由基等活性物质(如·OH、O₃、H₂O₂、HO₂·和·O),同时伴随多种物理效应(如紫外光照射、高能电子、冲击波等)^[44]。其降解有害气体的作用机理为:① 等离子体中的高能电子直接作用于有害气体分子使其化学键断裂,分解成单质原子或无害分子;② 等离子体中的自由基等活性物质将有害气体氧化分解成无害物质^[45]。

2.5.2 国内外的研究进展 近年来,等离子体技术被广泛应用到诸多领域,尤其在有害气体净化领域发挥了巨大的优势。国内外已有大量关于等离子体处理有害气体的研究,主要针对汽车尾气、有机挥发性气体、工业废气等的治理上,并取得了显著的效果。王保伟等^[46]采用同轴圆管式介质阻挡反应器降解高浓度甲苯,考察了反应器参数、操作参数等对甲苯转化率影响,结果表明,适宜的放电间距 3 mm,放电长度 90.0 mm,输入功率 24 W,气体流量 250 mL/min,初始甲苯浓度 5 600 mg/m³,此时甲苯转化率 71.1%。Kuroki 等^[47]采用脉冲介质阻挡放电,研究了湿度、流速和初始浓度对 CH₃Br 降解率的影响。结果发现,相对湿度对 CH₃Br 的降解影响较小;随着气体流量的增加,CH₃Br 降解效率降低,但 CH₃Br 的降解量增加。当气体流速为 1 L/min,初始浓度为 3 800, 1 900 mg/m³ 时,CH₃Br 的降解效率达到 95% 以上。但是,文中未对放电条件做相应的研究。李保国等^[48]采用脉冲电晕放电等离子体降解硫化氢,当气体初始浓度≤360 mg/m³、流量≤1 200 mL/min 时,在脉冲峰压 30 kV、脉冲频率 80 Hz 的放电条件下,硫化氢净化率≥99.92%,但未对降解机理进行详细介绍。

虽然等离子体降解技术降解有害气体效果显著,但单一的等离子体降解有害气体时生成的副产物较多,能量效率低,且对于高浓度的物质降解不完全,甚至造成二次污染。为了改善这一现象,将等离子体技术与其他技术(催化剂、吸附剂、生物技术等)联用受到广大研究者的青睐,目前以低温等离子体与催化剂联用的研究最多^[49]。

Zhu 等^[50]采用介质阻挡放电等离子体联合 Cu/Ce 复合催化剂降解甲醛,结果表明,等离子体协同 CuO 和 CeO₂ Cu/Ce 复合催化剂对甲醛降解效果的影响。试验结果表明,CuO 和 CeO₂的结合可以显著地提高甲醛的降解率,而 CuO 或 CeO₂单独存在时却对甲醛的降解效果有负影响,且降解率比单独使用等离子体时低。Song 等^[51]采用 DBD 等离子体协同 CeMn/TiO₂ 和 CoMn/TiO₂ 催化剂去除氯苯(CB),研究发现与单独使用等离子体相比,低温等离子体(NTP)催化系统对 CB 的降解率和对 CO₂ 的选择性更好,并且 NTP 结合 CoMn/TiO₂ 催化剂的性能优于 CeMn/TiO₂,其对 CB 的去除率最高为 97.1%,碳平衡为 99.1%,CO₂ 选择性为 65.5%。Lee 等^[52]用 DBD 催化降解苯时采用多孔性材料 γ -Al₂O₃ 作为催化剂载体,从而提高苯去除率。

2.5.3 等离子体降解磷化氢 在常压下,以空气为背景气体,介质阻挡放电等离子体中电子的能量为 1~10 eV^[53],而磷化氢分子中 P—H 键的键能为 3 eV,且相比于常见的挥发性有机气体,磷化氢具有化学结构简单,性质活泼,相对容易降解的优点,因此采用等离子体降解磷化氢是可行的。

目前国内外采用等离子体降解磷化氢的相关文献较少。马懿星等^[54]曾采用电晕放电处理磷化氢,考察了输入能量密度(SIE)、氧气浓度、初始浓度对磷化氢转化效果的影响并分析其转化途径,结果表明:SIE 越高,氧气浓度越低,初始浓度越低,磷化氢转化率越来越高。在氧气浓度低于 0.1%时,磷化氢转化为 H₂、单质磷和少量的磷酸,当氧气高于 0.7%时,磷化氢转化为磷酸,而没有 H₂ 和磷单质生成。但是,文中未给出磷化氢的转化效率。尽管利用等离子体降解磷化氢的降解机理尚不完善,但是可以借鉴挥发性有机化合物降解的相关技术及研究^[55-56],等离子体降解磷化氢的机理可推断为:等离子体产生的活性粒子可与磷化氢发生频繁的碰撞,使其化学键打开,并发生一系列化学反应将其降解为磷酸或单质磷;同时等离子体放电产生的紫外光辐射等物理效应,可加速磷化氢的降解。

综上所述,低温等离子体具有快速、高效、无残留、能耗低的特点,在降解有害气体上发挥了巨大的优势。近年来,尽管等离子体技术成为国内外研究的热点,但是在食品领域该技术主要应用于食品的杀菌、保鲜研究,而对降解食品中有害气体的研究,尤其是粮仓中的熏蒸尾气的研究鲜有报道,并且该技术在实际应用中还面临着投资大、存在氮氧化合物和臭氧等副产物问题,所以联合其他技术开发高效的等离子体降解磷化氢技术是今后主要的研究方向,不仅为熏蒸减排、降低环境污染提供技术支撑,还能在保证粮食安全的前提下,保持粮食的品质和营养,从而提升储粮行业科技水平,使中国粮食食用安全

处于新高度。在提倡绿色环保的今天,等离子体降解法必将成为粮仓中有害尾气净化的理想选择方案。

3 总结与展望

粮仓内会因不同熏蒸剂的应用而存在不同的有害气体,这些气体有剧毒,不能直接排放到大气中,需要对其进行降解。磷化氢作为中国长期应用的熏蒸剂,目前已有大量的降解方法,也取得了一定的效果。就现阶段而言,粮仓中磷化氢气体降解的研究还是以改性活性炭吸附法、吸收液吸收法为主。但是,该工艺存在吸附剂材料选择性及稳定性差、再生困难、需频繁更换吸附材料,连续性差等缺陷。等离子体降解法能有效降解粮仓中磷化氢,不仅能够克服改性活性炭吸附工艺中的缺陷,等离子体产生的活性物质还可以与多种有害气体进行反应。因此,在食品领域将等离子体技术运用到粮仓有害气体降解中将会是今后值得深入研究和推广的方向,而等离子体降解粮仓中磷化氢气体可以从以下方面进行展开。

(1) 目前,有害气体的降解研究主要针对单一气体,而粮仓中有害气体种类较多。因此,在降解有害气体试验中需增加有害气体种类。

(2) 现阶段关于等离子体降解机理的研究尚不全面,仍需要深入探究等离子体降解的机理,建立降解磷化氢动力学反应模型。

(3) 粮仓中有害气体成分复杂,浓度不同、化学性质差异较大,且各种气体降解的难易度不同。因此,需优化降解过程的工艺参数,提高降解率。

(4) 等离子体放电过程中可能有副产物如氮氧化合物、臭氧等的存在,虽然协同催化剂能够降低副产物,但仍不能完全消除。因此,今后仍需开发新型催化剂满足降解需求。

参考文献

- [1] 胡丽华,郭敏,张景虎,等. 储粮害虫检测新技术及应用现状[J]. 农业工程学报, 2007, 23(11): 286-290.
- [2] ROZMAN V, KALINOVIC I, KORUNIC Z. Toxicity of naturally occurring compounds of Lamiaceae and Lauraceae to three stored-product insects [J]. Journal of Stored Products Research, 2007, 43(4): 349-355.
- [3] ZHOU Li-yang, WANG Shao-jin. Verification of radio frequency heating uniformity and Sitophilus oryzae control in rough, brown, and milled rice [J]. Journal of Stored Products Research, 2016, 65: 40-47.
- [4] 李新宇,熊旭波,张岩,等. 热管低温储粮技术对小麦品质的影响[J]. 中国粮油学报, 2015(1): 107-111.
- [5] 葛蒙蒙,马涛,陈家豪. 绿色储粮技术及其使用效果分析[J]. 粮食科技与经济, 2019(1): 53-55.
- [6] 张敏,周凤英. 粮食储藏学[M]. 北京: 科学出版社, 2010:

- 229-232.
- [7] 张振军, 曹阳, 李建智, 等. 食品级惰性粉内环流施用研究[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2019, 40(3): 1-5.
 - [8] MEWIS I, ULRICH S C. Action of amorphous diatomaceous earth against different stages of the stored product pests *Tribolium confusum*, *Tenebrio molitor*, *Sitophilus granarius* and *Plodia interpunctella* [J]. Journal of Stored Products Research, 2001, 37(2): 153-164.
 - [9] 国家粮食局. LS/T 1201—2002 磷化氢环流熏蒸技术规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 3.
 - [10] XUE Jun, ZHOU Lin-li, LIU Lei, et al. Control system of grain circulation fumigation based on agent[J]. Scientific Journal of Control Engineering, 2017(1): 1-8.
 - [11] 白旭光. 储粮害虫与防治[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
 - [12] 龚镇. 化工百科全书[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 436-437.
 - [13] HORN P. Control of *Brevipalpus chilensis* with phosphine on fresh fruits under cold storage fumigations[C]// NAVARRO S, BANKS H J, JAYAS D S, et al. Proceedings of 9th International Conference of Atmosphere and Fumigation in Stored Products 15-19 October 2012, Antalya, Turkey. Turkey: [s.n.], 2012: 231-235.
 - [14] NAYAK M K, HOLLOWAY J C, PAVIC H, et al. Developing strategies to manage highly phosphine resistant populations of flat grain beetles in large bulk storages in Australia[C]// CARVALHO M O, FIELDS P G, ADLER C S, et al. Proceedings of the 10th International Working Conference on Stored Product Protection 27 June to 2 July 2010, Estoril, Portugal. Berlin: [s.n.], 2010: 396-401.
 - [15] 谢俭波, 李长升, 王永利. 四种熏蒸剂杀虫灭鼠效果评价[J]. 医学动物防制, 2003, 19(3): 157-160.
 - [16] MELNICK R L, SILLS R C. Comparative carcinogenicity of 1, 3-butadiene, isoprene, and chloroprene in rats and mice[J]. Chemico-biological interactions, 2001, 135: 27-42.
 - [17] 中华人民共和国卫生部. GBZ 2.1—2007 工业场所所有害因素职业接触限值 第1部分: 化学有害因素[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2007: 7.
 - [18] 黄建国, 白旭光. 农户储粮百问百答[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999: 94-102.
 - [19] GREENBERG J O. The neurological effects of methyl bromide Poisoning[J]. Ind Med Surg, 1971, 40(4): 27.
 - [20] 严晓平, 穆振亚, 李丹丹, 等. 硫酰氟防治储粮害虫研究和应用进展[J]. 粮食储藏, 2018, 47(4): 15-19.
 - [21] 姚松银, 黄谊, 段雨琼, 等. 复方熏蒸剂杀菌杀虫效果研究[J]. 中华卫生杀虫药械, 2011, 17(5): 356-359.
 - [22] 余琼粉, 易红宏, 唐晓龙, 等. 磷化氢净化技术及其展望[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(10): 87-91, 132.
 - [23] COLABELLA J M, STALL R A, SORENSON C T. The adsorption and subsequent oxidation of AsH_3 and PH_3 on activated carbon[J]. Journal of Crystal Growth, 1988, 92 (1/2): 189-195.
 - [24] 高红, 张永, 宁平, 等. 金属改性碳脱除 PH_3 和 H_2S 动力学及反应机理研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(2): 301-305.
 - [25] LI Shan, HAO Ji-ming, NING Ping, et al. Preparation of Cu-Fe nanocomposites loaded diatomite and their excellent performance in simultaneous adsorption/oxidation of hydrogen sulfide and phosphine at low temperature [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 180(1): 23-35.
 - [26] YU Qiong-fen, NING Ping, YI Hong-hong, et al. Effect of preparation conditions on the property Cu/AC adsorbents for phosphine adsorption[J]. Separation Science and Technology, 2012, 47(3): 527-533.
 - [27] 蒋明, 宁平, 徐浩东, 等. 改性活性炭吸附净化低浓度磷化氢[J]. 高校化学工程学报, 2012(4): 685-691.
 - [28] WANG Xue-qian, NING Ping, SHI Yun, et al. Adsorption of low concentration phosphine in yellow phosphorus off-gas by impregnated activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1/2/3): 588-593.
 - [29] WILDE J. Absorbent mass for phosphine; Internationale veraffentli-chungsnummer, WO 00/21644 A3 [P]. 2000-04-20.
 - [30] 李云玲, 黄健翔. 催化氧化活性炭法净化磷化氢熏蒸尾气综述[J]. 环保科技, 2016, 22(4): 62-64.
 - [31] XU Xuan-wen, HUANG Guo-qiang, QI Shuai. Properties of AC and 13X zeolite modified with CuCl_2 , and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, in phosphine removal and the adsorptive mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 316: 563-572.
 - [32] QU Guang-fei, ZHANG Jian, LIN Yi-lu, et al. Electrochemical method for wet removal of phosphine[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2015, 34(6): 1 640-1 646.
 - [33] HERMAN T, SODEN S. Efficiency handling effluent gases through chemical scrubbing [C]// WERNER Luft. AIP Conference Proceedings 19-20 January 1988, Denver, CO, USA. New York: [s.n.], 1988: 99-108.
 - [34] CHANDRASEKARAN K, SHARMA M M. Absorption of phosphine in aqueous solutions of sodium hypochlorite and sulphuric acid[J]. Chemical Engineering Science, 1977, 32 (3): 275-280.
 - [35] DENG Jing, CHEN Liang, WEI Wen. The study on removal the PH_3 in CO by dephosphorization bacteria[J]. Advanced Materials Research, 2013, 781/782/783/784: 861-868.
 - [36] 王瑾丰, 牛晓君, 马金玲, 等. 厌氧条件下微生物将磷还原为磷化氢[J]. 微生物学通报, 2015, 42(1): 34-41.
 - [37] 肖璐, 刘树根, 杨希, 等. 活性污泥体系中磷化氢生物降解

- 特性[J]. 环境工程学报, 2018, 12(3): 855-862.
- [38] 刘树根, 苏福家, 李婷, 等. 生物滴滤法净化低浓度磷化氢及其微生物群落分析[J]. 环境工程学报, 2018, 12(12): 124-132.
- [39] BURROWS H D, CANLE L M, SANTABALLA J A, et al. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B Biology, 2002, 67(2): 71-108.
- [40] 王殿轩, 冷本好, 安西友, 等. 光源及温湿度条件对磷化氢光降解的影响[J]. 植物检疫, 2013, 27(5): 45-49.
- [41] 马梦苹, 尹绍东, 张来林, 等. 不同条件对臭氧紫外灯降解粮库磷化氢熏蒸尾气速率的影响[J]. 粮食与饲料工业, 2015(9): 17-20.
- [42] 许根慧, 姜恩永, 盛京. 等离子体技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 2.
- [43] 陈鹏, 陶雷, 谢怡冰, 等. 低温等离子体协同催化降解挥发性有机物的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(9): 4 284-4 294.
- [44] KRUGLY E, MARTUZEVICIUS D, TICHONOVAS M, et al. Decomposition of 2-naphthol in water using a non-thermal plasma reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 260: 188-198.
- [45] ATKINSON R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions[J]. Chemical Reviews, 1986, 86(1): 69-201.
- [46] 王伟伟, 姚淑美, 彭叶平, 等. 介质阻挡放电等离子体降解高浓度甲苯[J]. 环境工程学报, 2018, 12(7): 1 977-1 985.
- [47] KUROKI T, OISHI T, YAMAMOTO T, et al. Bromomethane decomposition using a pulsed dielectric barrier discharge[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2013, 49(1): 293-297.
- [48] 李战国, 胡真, 闫学锋, 等. 低温等离子体治理 H_2S 污染的实验研究[J]. 环境工程学报, 2006, 7(10): 106-108.
- [49] 张硕, 梁旭, 于欣扬, 等. 低温等离子体协同催化技术降解 VOCs 现状[J]. 环境保护与循环经济, 2019, 39(2): 22-26, 70.
- [50] ZHU Xin-bo, GAO Xiang, QIN Rui, et al. Plasma-catalytic removal of formaldehyde over Cu-Ce catalysts in a dielectric barrier discharge reactor[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 170/171: 293-300.
- [51] SONG Hua, HU Fang-yun, PENG Yue, et al. Non-thermal plasma catalysis for chlorobenzene removal over $CoMn/TiO_2$, and $CeMn/TiO_2$: Synergistic effect of chemical catalysis and dielectric constant[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 347: 447-454.
- [52] LEE B Y, PARK S H, LEE S C, et al. Decomposition of benzene by using a discharge plasma-photocatalyst hybrid system[J]. Catalysis Today, 2004, 93(9): 769-776.
- [53] JURGEN M, MARTIN S, RAFL S, et al. Nonthermal plasma chemistry and physics[M]. New York: CRC Press, 2013: 128.
- [54] 马懿星. 电晕放电协同分离转化黄磷炉气中粉尘和磷硫杂质[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016: 47-56.
- [55] LU Wen-jing, ABBAS Y, MUSTAFA M F, et al. A review on application of dielectric barrier discharge plasma technology on the abatement of volatile organic compounds [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2019, 13(2): 30.
- [56] DU Chang-ming, HUANG Ya-ni, GONG Xiang-jie, et al. Plasma purification of halogen volatile organic compounds[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2018, 46(4): 838-858.

(上接第 215 页)

- [4] 荣辉, 吴兵兵, 杨贤庆, 等. 水酶法提取生物油脂的研究进展[J]. 食品工业科技, 2017, 38(2): 374-378.
- [5] 朱凯艳. 利用水相同时提取花生油和蛋白工艺的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2012: 4.
- [6] ROSENTHAL A, PYLE D L, NIRANJAN K. Simultaneous aqueous extraction of oil and protein from soybean: Mechanisms for process design [J]. Food & Bioproducts Processing, 1998, 76(4): 224-230.
- [7] 周末, 张凌雁, 于修焯, 等. 蔗糖溶液辅助水剂法提取苦杏仁油的工艺研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(12): 6-9.
- [8] 郝文杰, 张继, 姚健, 等. 乙醇水剂法提取野山杏仁油及组成成分分析研究[J]. 应用化工, 2017, 46(4): 677-680.
- [9] 娄丽丽, 章绍兵. 吐温辅助水剂法同步制备芝麻油和芝麻蛋白的研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(12): 5-8.
- [10] 李维静, 王改玲, 曹珂珂. 水剂法萃取腰果仁油的工艺研究[J]. 蚌埠学院学报, 2014, 3(4): 16-20.
- [11] 李鹏飞. 水酶法提取花生油及蛋白质[D]. 无锡: 江南大学, 2017: 32-46.
- [12] 赵翔. 花生水剂法提油过程形成乳状液的酶法破乳研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2012: 19-22.
- [13] 宁正祥. 食品成分分析手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 152-153.
- [14] 王瑛瑶, 王璋. 水酶法从花生中提取油与水解蛋白的研究[J]. 食品与机械, 2005, 21(3): 17-20.
- [15] 吴浩. 高油脂物料微细粉碎技术及实验研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008: 51-55.
- [16] 姜波, 沙吾列, 范圣第. 桃仁油中脂肪酸的 GC-MS 分析[J]. 中国油脂, 2008(11): 71-72.
- [17] 马玉花, 赵忠, 李科友, 等. 不同产地苦杏仁油的含量及成分分析[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(11): 70-73.
- [18] 杨玉蓉, 李安平, 钟政昌, 等. 桃仁多肽的酶法制备及其抗氧化活性分析[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(4): 93-100.