

Schädlingsbekämpfung im Vorrats- und Materialschutz mit Sulfurylfluorid

Christoph Reichmuth, Dagmar Klementz

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Vorratsschutz*

Abstract: Pest control in stored product and material protection with sulfuryl fluoride

Sulfuryl fluoride (sulfuryl difluoride, SF) is well established for termite control in wooden houses as Vikane in the US since 1960. About 10 years ago, the company DowElanco (today DowAgroScience) decided to prepare the authorisation of SF also as replacement fumigant for the envisaged phase out of methyl bromide in 2005. The ozone depleting methyl bromide has in the meantime successfully been replaced by SF in many suitable fields of application. SF started to be used against wood boring insects in Sweden and Germany until it was eventually registered 2005 in many European countries also for stored product protection as Profume.

The necessary ct-products (concentration x time of exposure) in the laboratory for effective insect control vary considerably depending on species, developmental stage and temperature. Experimental data require between 14mg/h/l and 1694mg/h/l for lethal treatments at about 25°C with eggs being the most tolerant stage. In practical mill fumigations ct-products of more than 1800mg/h/l did not always control all included eggs of the insect samples even though the air temperature in the mill had been elevated to 35°C. It can be expected that a combination of warming up the object and use of SF may be the approach to meet the high control standards of the food producing industry. New authorisations are expected for various other products than the registered dried fruit and nuts. High purity SF can be used to control insects also in high value wooden artefacts.

Key words: Sulfuryl fluoride, stored product protection, material protection, pest insect control

Prof. Dr. Ch. Reichmuth und Dr. D. Klementz, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Vorratsschutz*, Königin-Luise-Str. 19, D-14195 Berlin;
E-Mail: christoph.reichmuth@jki.bund.de, dagmar.klementz@jki.bund.de

Seit mehreren Jahren ist Sulfurylfluorid (Sulfuryldifluorid, SF) als Schädlingsbekämpfungsmittel für den Materialschutz und den Vorratsschutz gegen Insekten gelistet. Insbesondere der Ersatz des ozonzerstörenden Brommethans wird in diesen Anwendungsgebieten überwiegend mit diesem Wirkstoff realisiert. Sulfurylfluorid gilt seit langer Zeit als ein bewährtes Begasungsmittel gegen Termiten in Holzhäusern in den Vereinigten Staaten. Als 2005 die Industrienationen gemäß den Beschlüssen des Montrealer Protokolls den Ausstieg aus der Brommethantechnologie umsetzten, gab es Zulassungen für die Leerraumentwesung im Vorratsschutz und Genehmigungen für die Verwendung im Holz- und Materialschutz gegen Insekten.

Eigenschaften von Sulfurylfluorid

Bei Sulfurylfluorid handelt es sich um eine geruchlose farblose Substanz. Bei hohen Konzentrationen kann wegen inerter Beimengungen ein leichter Schwefelgeruch auftreten. SF besitzt geringe Wasserlöslichkeit (750 ppm bei 25°C und 1 bar). Der Siedepunkt liegt bei -55°C bei 1 bar und gewährleistet, dass SF unter praktischen Anwendungsbedingungen immer gasförmig vorliegt. Bei Temperaturen dicht am Gefrierpunkt, liegt der Dampfdruck in der Druckgasflasche ebenfalls tiefer, so dass SF dann nur noch langsamer aus der Flasche strömt. Die Dichte der Flüssigkeit in der Gasflasche bei 20°C beträgt 1,36 kg/l, die des reinen Gases 3,52 kg/m³ gegenüber 1 kg/m³ für Luft. Dennoch wird der Stoff im Gleichgewicht in Luft bleiben, wenn er erst einmal gleichmäßig verteilt ist. Das Molekulargewicht 102 ist ähnlich wie bei Brommethan (siehe Tab. 1). Der Dampfdruck bei 21°C beträgt 16 bar und 17,7 bar bei 25°C, bei Brommethan lediglich etwa 2 bar!

* seit 1.1.2008 Julius Kühn-Institut, Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für ökologische Chemie, Pflanzenanalytik und Vorratsschutz

Deshalb verteilt sich SF sehr schnell zu gleichförmiger Konzentration in Luft im Begasungsraum und lässt sich schnell aus den begasten Objekten lüften, dringt aber auch durch viele Materialien sehr schnell hindurch. Bei Temperaturen oberhalb von 400°C zerfällt SF sehr schnell zu Fluorwasserstoff (HF) und Schwefeldioxid (SO₂). Die gebildeten Zerfallsprodukte können mit Wasserdampf schwache Säuren bilden und Oberflächen von Glas, Keramik und Metall abstumpfen.

Tab. 1: Eigenschaften von Sulfurylfluorid (aus DAVIS und HAREIN, 1984)

Thema	Information
Angebot	in Gasflaschen
Abtötungsgeschwindigkeit	schnell
Durchdringungsfähigkeit	gut
Belüftung nach Begasung	gut
Mischung mit anderen Gasen	Chlorpikrin, nicht in Deutschland
Sorption	ja
Molekulargewicht in g/Mol	102,6
Spezifisches Gewicht (Luft =1)	2,88
Löslichkeit in Wasser	gering
Wärme bei der Verdampfung in cal/g	20,034
Geruch	ohne
Siedepunkt	-52,2°C
Hautabsorption	vernachlässigbar
Chronische Vergiftung	nein
Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) (früher Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK))	5 mg/m ³
Entflammbarkeit	nicht entflammbar
Reaktionsfähigkeit	sehr träge (die Verunreinigungen aus der Produktion können korrosiv sein, F ⁻ und SO ₂)
Gas Maske	Pressluftatmer
Gasmessung	mit Wärmeleitfähigkeitsgerät (Fumiskope) und IR Gerät (hohe Gehalte in Luft); mit Interscan (niedrige Gehalte in Luft)

Toxizität und Wirksamkeit gegen Insekten

Der Stoff ist biologisch sehr aktiv. Bei oraler Aufnahme beträgt die akute LD₅₀ 100 mg/kg für Ratten und Meerschweinchen. Die Inhalation stellt den kritischen Eintritt in den Körper dar, wenn er dem gasförmigen Stoff ausgesetzt wird. Im Insektenkörper wird SF zum Teil gespalten und es bildet sich das Fluorid Anion, welches das Enzym Lipase inhibiert. Auch die Glykolyse, eine wichtige Energiequelle beim Stoffwechsel, wird durch Fluorid inhibiert sowie auch andere Enzymsysteme, die bezüglich ihrer Aktivität von Magnesium abhängen. Bei begasten Insekten erfolgt intensivierte Sauerstoffaufnahme, der Respirationskoeffizient, das Verhältnis von eingeatmetem Sauerstoff zu ausgeatmetem Kohlenstoffdioxid, steigt von 0,5 auf 1. Proteine und Aminosäuren werden vom Insekt beschleunigt verbraucht, um den Energiestoffwechsel auszugleichen. Bei Eiern von Heuschrecken und dem Mehlkäfer *Tenebrio molitor* wurde nach einer Begasung zwischen 20 und 40 % des radioaktiv markierten Schwefels des SF im Proteinhydrolysat und bis zu 75 % im Trichloressigsäure (TCA)-Extrakt gefunden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Widerstandsfähigkeit der Eier besonders durch die Undurchdringlichkeit der Eischale bedingt ist. Große Mengen des Gases werden chemisch in der proteinhaltigen Eischale und den embryonalen Membranen festgehalten (OUTRAM 1967). Beim Mehlkäfer *Tenebrio molitor* sind die 4 Tage alten Eier widerstandsfähiger als die jüngeren Eier und enthalten weniger markierten Schwefel im TCA- und Äther-Extrakt. Bei Versuchen von REICHMUTH & al. (1999) erwiesen sich 1 und 4 Tage alte Eier als widerstandsfähiger gegenüber 2 und 3 Tage alten Eiern. Durch die Schalen dünnwandiger Eier, wie z.B. bei *T. molitor*, dringt schneller mehr SF als durch dickwandigere, wie z.B. bei Heuschrecken (OUTRAM 1966). SF scheint nicht stark mit Lipiden zu reagieren. Aus der Literatur lassen sich zahlreiche Informationen zur Wirksamkeit von SF auf Insekten entnehmen (siehe Tab. 2).

Tab. 2: Letale Einwirkzeit (EZ) und Konzentration (K) zur Erzielung einer 95 %igen Mortalität bei etwa 25°C aus diversen Literaturstellen, ct-Werte für Eier im Grauton

	Art	Stadium	EZ	K ₉₅ in mg/l	ct ₉₅ in mgh/l
Amerik. Reismehlkäfer	<i>(Tribolium confusum)</i> ³	Ei	16	70,3	1125
Amerik. Reismehlkäfer	<i>(Tribolium confusum)</i> ³	Ei	24	63,0	1512
Amerik. Reismehlkäfer	<i>(Tribolium confusum)</i> ³	Käfer	16	3,4	54
Amerik. Reismehlkäfer	<i>(Tribolium confusum)</i> ³	Käfer	5	11,0	55
Brauner Splintholzkäfer	<i>(Lyctus brunneus)</i> ³	Ei	7	45,5	289
Dornspeckkäfer	<i>(Dermestes maculatus)</i> ⁵	Käfer	22	1,3	29
Dornspeckkäfer	<i>(Dermestes maculatus)</i> ⁵	Ei	22	35	770
Dornspeckkäfer	<i>(Dermestes maculatus)</i> ⁵	Larve	22	1,3	29
Dunkler Pelzkäfer	<i>(Attagenus unicolor)</i> ⁵	Käfer	22	2,0	44
Dunkler Pelzkäfer	<i>(Attagenus unicolor)</i> ⁵	Ei	22	77,0	1694
Dunkler Pelzkäfer	<i>(Attagenus unicolor)</i> ⁵	Larve	22	3,1	68
Dunkler Pelzkäfer	<i>(Attagenus unicolor)</i> ⁵	Larve	16	2,4	38
Dunkler Pelzkäfer	<i>(Attagenus unicolor)</i> ⁵	Ei	16	75,8	1213
Getreidekapuziner	<i>(Rhizopertha dominica)</i> ⁴	Käfer	16	0,6	10
Getreidekapuziner	<i>(Rhizopertha dominica)</i> ⁴	Ei	16	13,7	219
Getreidekapuziner	<i>(Rhizopertha dominica)</i> ⁴	Puppe	16	1,3	21
Getreideplattkäfer	<i>(Oryzaephilus surinamensis)</i> ⁶	Käfer	16	0,9	14
Kabinettkäfer	<i>(Anthrenus flavipes)</i> ⁵	Käfer	22	3,6	79
Kabinettkäfer	<i>(Anthrenus flavipes)</i> ⁵	Ei	22	38,8	854
Kabinettkäfer	<i>(Anthrenus flavipes)</i> ⁵	Larve	22	7,1	156
Khaprakäfer	<i>(Trogoderma granarium)</i> ⁵	Ei	8	>63,0	504
Khaprakäfer	<i>(Trogoderma granarium)</i> ⁵	Larve	8	10,0	80
Khaprakäfer	<i>(Trogoderma granarium)</i> ⁵	Puppe	8	16,0	128
Kleidermotte	<i>(Tineola bisselliella)</i> ⁹	Ei	10	28,0	280
Kleidermotte	<i>(Tineola bisselliella)</i> ⁹	Larve	10	7,0	70
Kornkäfer	<i>(Sitophilus granarius)</i> ¹	Ei	16	49,5	792
Kornkäfer	<i>(Sitophilus granarius)</i> ¹	Larve	16	0,9	14
Kornkäfer	<i>(Sitophilus granarius)</i> ¹	Puppe	16	0,9	14
Kornkäfer	<i>(Sitophilus granarius)</i> ¹	Käfer	5	3,6	18
Kornkäfer	<i>(Sitophilus granarius)</i> ¹	Käfer	16	0,9	14
Kornmotte	<i>(Sitotroga cerealella)</i> ⁸	Ei	16	5,4	86
Kornmotte	<i>(Sitotroga cerealella)</i> ⁸	Larve	16	1,5	24
Kornmotte	<i>(Sitotroga cerealella)</i> ⁸	Falter	16	1,3	21
Mehlmotte	<i>(Ephestia kuehniella)</i> ⁷	Falter	16	2,1	34
Mehlmotte	<i>(Ephestia kuehniella)</i> ⁷	Larve	16	2,6	42
Schwarzer Getreidenager	<i>(Tenebroides mauritanicus)</i> ³	Larve	5	16,4	82
Speichermotte	<i>(Ephestia elutella)</i> ⁷	Ei	16	48,0	768
Speichermotte	<i>(Ephestia elutella)</i> ⁷	Larve	16	4,0	64
Stubenfliege	<i>(Musca domestica)</i> ¹⁰	Fliege	16	0,9	14
Stubenfliege	<i>(Musca domestica)</i> ¹⁰	Puppe	16	1,4	22
Tabakkäfer	<i>(Lasioderma serricorne)</i> ²	Käfer	16	0,9	14

Coleoptera: Curculionidae¹, Anobiidae², Tenebrionidae³, Bostrichidae⁴, Dermestidae⁵, Silvanidae⁶
 Lepidoptera: Pyralidae⁷, Gelechiidae⁸, Tineidae⁹; Diptera: Muscidae¹⁰

Erkennbar lassen sich die höchsten ct-Produkte für eine 95%ige Abtötung jeweils den Eiern zuordnen. In Praxi wird selbstverständlich bei der Dosierung ein höherer Wert anzusetzen sein, denn einerseits muss ein höherer Bekämpfungserfolg sichergestellt werden - nach Möglichkeit 100% -, um eine schnelle Wiederbesiedlung mit Schadtieren aus den überlebenden Eiern auszuschließen; andererseits können die Insekten derart in Ritzen und unter Maschinen versteckt sein, dass das Gas einige Zeit zur Diffusion benötigt, um das Tier zu erreichen. Die Wirkung des Gases ist stark temperaturabhängig und erfolgt bei erhöhter Temperatur umso leichter. Deshalb wird derzeit vorgeschlagen, auch in der Praxis die Behandlungsobjekte bereits vorher oder auch während der Maßnahme auf Temperaturen von etwa 35°C zu halten (REICHMUTH & al. 2003).

Ausblick

Sulfurylfluorid ist inzwischen recht gut in die Praxis der Mühlenentwesung in Europa eingeführt. An der Anwendung des Fumiguide-Programms zur automatischen Begleitung der Begasung und Versorgung mit den Begasungsparametern muss noch etwas gefeilt werden. Die Warenentwesung - bisher in Deutschland nur für Nüsse und Trockenobst zulässig - wird voraussichtlich noch auf weitere Warengruppen erweitert. Zur Kirchenbehandlung gegen holzerstörende Insekten wird heute an Stelle von Brommethan erfolgreich Sulfurylfluorid eingesetzt. Jegliche Anwendung gegen Insekten im Materialschutz ist erfolgversprechend. Gegebenfalls muss das Gas vorher nochmals gereinigt werden.

Literatur

- MEKLE, R.W.; STEWARD, D. & GLOBUS, O.A. (1963): Fumigant mode of action. Drywood termite metabolism of Vikane fumigant as shown by labelled pool technique. – *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **11**: 226-230.
- OUTRAM, I. (1966): Studies on the sorption and toxicity of sulfuryl fluoride in certain insect species. – Ph.D. Thesis, University of London.
- OUTRAM, I. (1967): Factors affecting the resistance of insect eggs to sulphuryl fluoride – I: The uptake of sulphuryl-³⁵S fluoride by insect eggs. – *Journal of Stored Products Research* **3**: 255-260.
- OUTRAM, I. (1967): Factors affecting the resistance of insect eggs to sulphuryl fluoride – II: The distribution of sulphuryl-³⁵S fluoride in insect eggs after fumigation. – *Journal of Stored Products Research* **3**: 353-358.
- REICHMUTH, CH.; RASSMANN, W.; BINKER, G.; FRÖBA, G. & DRINKALL, M.J. (2003): Disinfestation of rust-red flour beetle (*Tribolium castaneum*), saw-toothed grain beetle (*Oryzaephilus surinamensis*), yellow meal worm (*Tenebrio molitor*), Mediterranean flour moth (*Ephestia kuehniella*) and Indian meal moth (*Plodia interpunctella*) with sulfuryl fluoride in flour mills. – in: CREDLAND, P.F.; ARMITAGE, D.M.; BELL, C.H.; COGAN, P.M.; HIGHLEY, E. (Eds.): Proceedings of the 8th International Working Conference on Stored Product Protection, 22-26 July 2002 – York, UK, 736-738.
- REICHMUTH, CH.; SCHNEIDER, B. & DRINKALL, M.J. (1999): Sulfuryl fluoride (Vikane®) against eggs of different age of the Indian meal moth *Plodia interpunctella* (Hübner) and the Mediterranean flour moth *Ephestia kuehniella* Zeller. – in: ZUXUN, J.; QUAN, L.; YONGSHENG, L.; XIANCHANG, T.; LIANGHUA, G. (Eds.): Proceedings of the 7th International Working Conference on Stored-product Protection. 14-19 October 1998, Beijing, P.R. China – Sichuan Publishing House of Science & Technology, Chengdu, Sichuan Province, P.R. China, Vol. **1**, 416-422.