

**ХИГИЕННА ОЦЕНКА НА НЯКОИ ХИМИЧНИ МЕТОДИ  
ЗА БОРБА СЪС СКЛАДОВИ НЕПРИЯТЕЛИ ПРИ ПШЕНИЦА  
С ОГЛЕД СПАЗВАНЕ НА ЕВРОПЕЙСКИТЕ НОРМИ  
ЗА ПЕСТИЦИДНИ ОСТАТЪЦИ**

**Росица Младенова, Анна Балинова, Дончо Обретенчев**  
Институт за защита на растенията, Костинброд

**Резюме**

*Младенова Р., А. Балинова, Д. Обретенчев, 2006. Хигиенна оценка на някои химични методи за борба със складовите неприятели при пшеница с оглед спазване на Европейските норми за пестицидни остатъци.*

Изследването е насочено към хигиенна оценка на използването на хлорпирифос-метил, пиримифос-метил и делтаметрин за борба със складови неприятели при съхранение на пшеница. При дезинсекция на празни складове, в пробите от зърно, взети в непосредствена близост до стените, съдържанието на хлорпирифос-метил е 0.08 mg/kg, а на пиримифос-метил в границите 0.02 - 0.03 mg/kg. В пробите от основната маса на зърното установените остатъци от тези пестициди са под 0.01 mg/kg. Използването на Децис 2.5ЕК е по-подходящо с оглед безопасното съхранение на суровината, тъй като в пробите от складовете, третирани с този препарат, се установяват остатъци от делтаметрин, отговарящи на изискванията на ЕС към зърно за детски храни. Остатъчните количества от хлорпирифос-метил в зърното при деветмесечно съхранение са 3.3 mg/kg, от пиримифос-метил - 5.2 mg/kg, а от делтаметрин - 2.0 mg/kg. Тези стойности надвишават установените норми за изследваните пестициди в пшеница за обща употреба. Технологичната преработка на третирана пшеница е свързана с отстраняване на основното количество от пестициди с едрите и дребните трици. Фракциите от шротове и брашна са безопасни за обща употреба, с изключение на една фракция шрот, съдържаща остатъчно количество делтаметрин 1.53 mg/kg. Във всички случаи шротовете и брашната не отговарят на Европейските изисквания за безопасни зърнени суровини за производство на детски храни

**Ключови думи:** Складови неприятели - Релдан 50ЕК - Актелик 50ЕК - Децис 2.5ЕК - Остатъчни количества - Хлорпирифос-метил - Пиримифос-метил - Делтаметрин - Съхранение - Смилане

**Abstract**

*Mladenova R., A. Balinova, D. Obretenchev, 2006. Hygiene assessment of some chemical approaches against warehouse pests in wheat concerning EU requirements for pesticide residues*

The study was directed to hygiene assessment of the usage of chlopyriphos-methyl, pirimifos-methyl and deltamethrin against warehouse pests during wheat storage. After

desinsection of empty storage-houses, chlorpyrophos-methyl residues were estimated of 0.08 mg/kg, and pirimifos-methyl residues were between 0.02 and 0.03 mg/kg in samples taken near to the treated walls. In the samples taken from wheat bulk residues below 0.01 mg/kg were detected. Decis 2.5EC was found more applicable concerning safety storage of raw material because of determination of residues meeting EU requirement to pesticide residues in cereal foodstuff intended for baby food production. Residues of chlorpyrophos-methyl in wheat after 9-month storage were 3.3 mg/kg, pirimifos-methyl residues were estimated of 5.2 mg/kg and deltamethrin residues were 2.0 mg/kg. Determined residues exceeded the established MRLs for investigated pesticides in wheat for general usage. Technological processing (milling) of treated wheat was conducive to removing of main amounts of pesticides with bran and semolina fractions. Groats and flour fractions were safe for general usage, except for one groats, containing deltamethrin residue 1.53 mg/kg. In all cases, groats and flours did not meet EU requirements concerning cereal foodstuff intended for baby food production.

**Key words:** Warehouse pests – Reldan 50EC – Actelik 50EC – Decis 2.5EC – Pesticide residues – Chlorpyrophos-methyl – Pirimifos-methyl – Deltamethrin – Storage - Milling

## УВОД

При складово съхранение на зърнените култури е необходимо провеждане на редица мероприятия с цел опазването им от неприятели. Необходимо е хигиенизиране на помещенията преди внасяне на зърното, поддържане и почистване на използваната транспортна техника, често обследване на складовете за поява на вредители, поддържане на постоянни условия на съхранение на зърното и периодично аериране, както и третиране с пестициди през периода на съхранение.

Най-често прилагана практика за борба със складовите неприятели е дезинсекция на празни складови помещения с инсектициди преди насипване на зърното (Цветков и др., 1983, 1984). Разрешените за това продукти у нас са инсектициди на базата на органофосфорни съединения или пиретроиди (Списък на разрешените за употреба ПРЗ, 2004). Те се прилагат с помощта на тракторна пръскачка или атомираещ електрически разпръсквач като разредени разтвори при кратковременна експозиция.

Друг подход за борба със складови неприятели е директното прилагане на защитни средства (протектанти) върху зърното в складовете чрез пръскане (Обретенчев и др., 1995). Разрешени за такава употреба продукти у нас през 2004 година са Актелик 50ЕК (а.в. пиримифос-метил) и Релдан 50ЕК (а.в. хлорпирифос-метил) (Списък на разрешените за употреба ПРЗ, 2004), а в момента за директно третиране на зърно е разрешен само препаратът Актелик 50ЕК (а.в. пиримифос-метил). Протектантите се прилагат превантивно или като изстребителна мярка в случаи на установена зараза от складови неприятели върху зърното. Процедурата е със сравнително ниска икономическа ефективност, когато се налага обработването на големи количества зърно за сравнително кратък срок на съхранение. Възможно е да настъпи влошаване на хранителните качества на зърното вследствие миризмата, придадена от използваните пестициди. Затова напоследък все по-често прилаганият начин за борба със складовите неприятели е използването на фумиганти на основата на алуминиев или магнезиев фосфид.

Прилагането на химически средства срещу неприятели в складовете е свързано с установяване на остатъчни количества от приложените пестициди в зърнената продукция (Holland et al., 1994). Контролирането им в зърно, използвано като суровина, както и в крайните хранителни продукти на зърнена основа е задължително, поради нежеланото им натрупване в организма и нарушаване нормалните му функции. Необходимо е да се отделя специално внимание на безопасността на зърно, предназначено за производство на детски храни, тъй като бебетата и малките деца

са особено чувствителни и уязвими към вредни вещества в храната. Максимално допустимото количество (МДК) на пестицидни остатъци в суровини от зърнен производ, предназначени за детски храни, за страните от Европейския съюз е 0.01 mg/kg за всяко индивидуално съединение (Commission Directive 2003/13/EC). Това изисква контролиране на суровините преди влагането им в производство на детски храни. От друга страна, е необходимо непрекъснато усъвършенстване на методите за анализ на пестицидни остатъци за прецизно оценяване на безопасността на суровините.

Настоящото изследване е насочено към хигиенна оценка на някои инсектициди - хлорпирифос-метил, пиримифос-метил и делтаметрин при различни начини на приложение за борба със складови неприятели при съхранение на зърно от пшеница. Проучени са методите на дезинсекция чрез третиране на празни складове и следреколтно третиране на зърно. Представени са изследвания за нивата на остатъчните количества в зърното в зависимост от разстоянието от третираните стени на складовете и изменението на пестицидните остатъци в третирана пшеница в течение на деветмесечно съхранение. Анализирани са продукти от преработката на зърното за установяване разпределението на пестицидните остатъци в отделните фракции. Направена е оценка за съответствие с Европейските норми за пестицидни остатъци в суровини суровини, предназначени за детски храни.

## МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Извършено е третиране на пет празни складови помещения в Североизточна България с продукти за растителна защита, които са разрешени за дезинсекция срещу складови неприятели. Активните вещества хлорпирифос-метил, пиримифос-метил и делтаметрин са приложени в съответствие с препоръчаните в практиката дози (табл. 1). След третирането в складовете е внесено зърно за съхранение при нормално приетите в практиката условия и срокове. Десет дни след първоначалната обработка, от всеки склад са взети проби на различно разстояние от третираните стени – около стените (на разстояние до 10 cm) и от основната маса (на разстояние над 10 cm от стените). Определено е съдържанието от пестициди във взетите проби.

**Таблица 1.** Използвани продукти за дезинсекция на празни складове срещу складови неприятели.

**Table 1.** List of products used for disinsection of empty storage-houses against warehouse pests.

Зърно база Storage-house	Инсектицид Insecticide	Активно вещество Active ingredient	Доза, mg a.v./m <sup>3</sup> Application rate, mg a.i./m <sup>3</sup>	МДК, mg/kg MRL, mg/kg
Белтун Beltun	Релдан 50ЕК Reldan 50EC	хлорпирифос-метил chlorpyrifos-methyl	300	3.0
Варна Varna	Актелик 50ЕК Actelik 50EC	пиримифос-метил pirimifos-methyl	150	5.0
Варна Varna	Децис 2.5ЕК Decis 2.5EC	делтаметрин deltamethrin	50	1.0
Генерал Тошево General Toshevo	Актелик 50ЕК Actelik 50EC	пиримифос-метил pirimifos-methyl	200	5.0
Добрич Dobrich	Децис 2.5 ЕК Decis 2.5EC	делтаметрин deltamethrin	80	1.0

В лабораторни условия е проследено влиянието на периода на съхранение върху в пшеница, третирана след прибиране на реколтата срещу складови неприятели.

**Хигиенна оценка на някои химични методи за борба със складовите неприятели при пшеница с оглед спазване на Европейските норми за пестицидни остатъци**

Проби по 40 kg силна пшеница сорт “Момчил” са третирани с Релдан 50ЕК и Актелик 50ЕК в доза 20 ml/t, както и с Децис 2.5ЕК в доза 4 mg/kg активно вещество. Зърното е съхранено при постоянна температура на помещението 20°C ± 2°C и влажност 70% ± 5%. На 7-мия ден, както и 1, 3, 6 и 9 месеца след третиране на зърното са взети проби за анализ на остатъчните количества от пестициди.

За установяване на разпределението на остатъчните количества от пестициди в продуктите на преработка, представителни проби от 3 kg. от зърното, третирано с Релдан 50ЕК, Актелик 50ЕК и Децис 2.5ЕК са смлени във фракционираща мелница Бюхлер. Получените 8 фракции от брашна, шротове, дребни и едри трици са анализирани, като е определено съдържанието на пестицидите във всяка от тях.

Във всички случаи са извършвани анализи на две паралелни проби зърно

Аналитичното определяне на съдържанието на пестициди в пшеница е извършено след екстракция на остатъците от цяло зърно с ацетон. Суровият екстракт е пречистен допълнително със специфичен сорбент (графитизиран въглен GCB) и инструменталното определяне е извършено с газов хроматограф, снабден с електрон-улавящ детектор (HP 5890 II series). Аналитичният метод е оптимизиран за количествено определяне на ниски концентрации, границата на откриване на метода е 0.005 mg/kg и поради достатъчно високата му чувствителност той е подходящ за прилагане при анализ на суровини, предназначени за детски храни.

### РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Влажната дезинсекция на наблюдаваните складове е проведена при спазване на карантинните срокове и след насипване на пшеница в тях, в проби от 10-тия ден след третирането са установени остатъчни количества от пестициди (табл. 2).

**Таблица 2.** Остатъчни количества от пестициди в пшеница от складови бази, третирани срещу складови неприятели.

**Table 2.** Pesticide residues in whole grain from the storage-houses treated against warehouse pests.

Зърно база Storage-house	Проби, взети в близост до стените (под 10 cm) Samples taken near to walls (bellow 10 cm)		Проби, взети далеч от стените (над 10 cm) Samples taken far from walls (above 10 cm).	
	Пестицид Pesticide	Остатъчно количество Residue	Пестицид Pesticide	Остатъчно количество Residue
Белтун Beltun	хлорпирифос-метил chlorpyrifos-methyl	0.08 ± 2.2	хлорпирифос-метил chlorpyrifos-methyl	0.008 ± 0.8
Варна Varna	делтаметрин deltamethrin	0.007 ± 4.3	делтаметрин deltamethrin	< 0.005
Варна Varna	пиримифос-метил pirimifos-methyl	0.02 ± 9.4	пиримифос-метил pirimifos-methyl	0.006 ± 0.0
Генерал Тошево General Toshevo	пиримифос-метил pirimifos-methyl	0.03 ± 4.6	пиримифос-метил pirimifos-methyl	0.006 ± 0.0
Добрич Dobrich	делтаметрин deltamethrin	< 0.005	делтаметрин deltamethrin	< 0.005

В пробите от складовете в Белтун, Генерал Тошево и една от зърнобазите във Варна, взети в непосредствена близост до стените е установено съдържание на хлорпирифос-метил и пиримифос-метил, което надвишава допустимите норми според Европейските изисквания към суровините, предназначени за детски храни. В случаите на дезинсекция с Децис 2.5ЕК в пробите, взети в непосредствена близост до стените се установяват остатъци, които са в границата на допустимите концентрации за едната зърнобаза във Варна (0.007 mg/kg остатъчен делтаметрин) и даже под границата на определяне на метода за склада в Добрич. Това показва, че използването на Децис 2.5ЕК е по-подходящо с оглед безопасното съхранение на суровината. Тъй като остатъчните количества в проби, взети близо до стените (табл. 2), са многократно по-ниски от установените МДК за изследваните пестициди в пшеница за обща употреба (Наредба 31 на МЗ), продукцията може да бъде окачествена като безопасна за възрастното население.

Във всички проби, взети от основната маса пшеница, т. е. далеч от третираните стени, са установени остатъци от пестициди, близки или под границата на определяне на аналитичния метод. В тези случаи съхранената пшеница може да бъде окачествена като безопасна по отношение на остатъчни количества от пестициди като за обща употреба, така и за малки деца.

Проучено е влиянието на периода на съхранение на третирана пшеница върху нивата на пестицидни остатъци в лабораторни условия. За тази цел са приложени разрешените за 2004 година продукти Релдан 50ЕК и Актелик 50ЕК. Извършено е допълнително третиране на пшеницата с препарата Децис 2.5ЕК, който се използва в други страни, макар да не е препоръчан за такава обработка у нас. Резултатите от анализите на зърното в различните периоди на съхранение, представени в таблица 3, показват, че остатъчното количество от хлорпирифос-метил намалява бързо до 30-тия ден, след което се наблюдава незначително допълнително разграждане и намаляване на концентрацията. В края на периода на наблюдение съдържанието на хлорпирифос-метил надвишава нормата за пшеница, установена в Наредба 31 (Наредба 31/29.12.2003 на МЗ). Третирането на пшеница след прибиране на реколтата с препарата Актелик 50ЕК е свързано с постепенно намаляване на остатъчните количества от пиримифос-метил в зърното. Девет месеца след третирането се установява остатъчно количество 5.2 mg/kg, което слабо надвишава установената норма за съдържание на пиримифос-метил в пшеница за обща употреба.

**Таблица 3.** Остатъчни количества от изследваните пестициди в третирано зърно в зависимост от периода на съхранение.

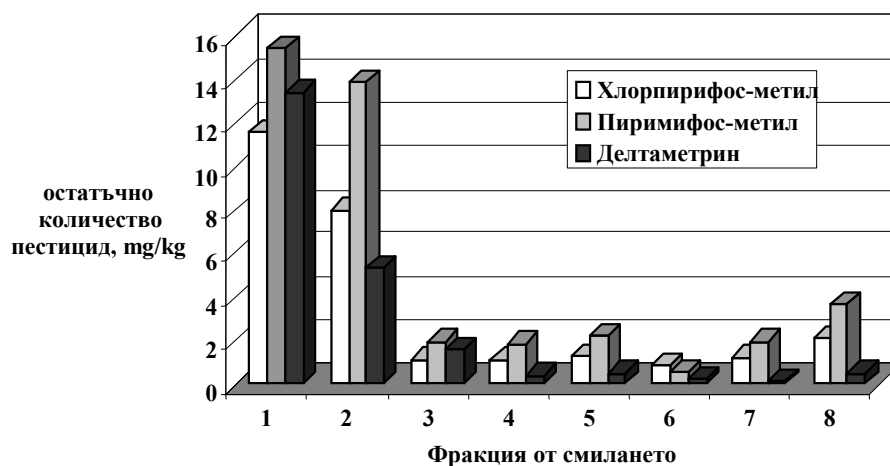
**Table 3.** Residues of investigated pesticides in treated grain depending on storage period.

Пестицид Pesticide	Остатъчни количества, mg/kg ± SD Pesticide residues, mg/kg ± SD					
	Дни след третирането, Days after treatment					
	0	7	30	90	180	270
Хлорпирифос-метил Chlorpyrifos-methyl	7.8 ± 0.6	5.4 ± 0.4	3.4 ± 0.6	3.0 ± 0.2	3.1 ± 0.05	3.3 ± 0.04
Пиримифос-метил Pirimifos-methyl	9.7 ± 0.7	6.8 ± 0.6	7.2 ± 0.1	6.9 ± 0.3	6.5 ± 0.2	5.2 ± 0.1
Делтаметрин Deltamethrin	2.4 ± 0.2	2.1 ± 0.08	2.1 ± 0.09	2.2 ± 0.1	-	2.0 ± 0.09

При обработване на пшеница с Децис 2.5ЕК се установи, че делтаметрин не претърпява значително намаляване на концентрацията в процеса на съхранение. Остатъчните количества от делтаметрин в зърното остават практически непроменени през периода на изследване – около 2 mg/kg. Тези данни са в съответствие с резултати

от други изследвания, намерени в литературата, за стабилността на делтаметрин при избраните условия на съхранение (Holland et al., 1994).

Данните, получени за остатъчните количества на пестициди в цялото зърно са недостатъчни за детайлното изясняване на разпределението им в пшеницата. Затова допълнително е извършено фракциониращо смилане на зърно и отделните фракции са анализирани за определяне на остатъчните количества от пестициди в тях. Резултатите от анализите на два вида трици, три фракции шротове и три фракции брашна, получени от смилането на сериите пшеница, третирани с Актелик 50ЕК, Релдан 50ЕК и Децис 2.5ЕК на 270-тия ден след третирането, са представени на фигура 1.



**Фигура 1.** Остатъчни количества от изследваните пестициди във фракциите, получени при смилане на пшеница 9 месеца след третиране срещу складови неприятели. Фракции: 1-едри трици; 2 - дребни трици, 3 – I шрот, 4 – II шрот, 5– III шрот, 6 – I брашно, 7 – II брашно; 8 – III брашно.

**Figure 1.** Pesticide residues in the fractions after milling of the grain after 9-month storage period and treatment against warehouse pests. Fractions: 1- bran, 2 – semolina, 3 – I groats, 4 – II groats, 5 – III groats, 6 – I flour, 7 – II flour, 8 - III flour.

Най-високо е съдържанието на всички пестициди с едрите и дребните трици. В останалите фракции, получени от смилането на пшеница, обработена с Релдан 50ЕК, се откриват остатъчни количества под 2.1 mg/kg. Като се има предвид, че предимно тези фракции се използват като храни, може да се направи заключение, че така съхранената пшеница може да бъде използвана като суровина за обща употреба. Във всички фракции обаче остатъчните количества от хлорпирифос-метил надвишават стойността 0.01 mg/kg, възприета като Европейска норма за остатъци от пестициди в суровини от зърнен произход, предназначени за производство на детски храни.

Аналогични резултати са получени за остатъчните количества на пиримифос-метил във фракционирана пшеница. С изключение на едрите и дребните трици, останалите фракции са безопасни за обща употреба. Остатъчните количества от делтаметрин надвишават допустимите концентрации в едрите и дребни трици многократно, а в първата фракция шрот се открива 1.53 mg/kg делтаметрин. Нито един продукт на преработка не отговаря на Европейските изисквания за безопасни зърнени суровини, предназначени за детски храни.

От направеният анализ на приложението на някои химични средства за борба със складовите неприятели могат да бъдат направени следните изводи:

При дезинсекция на празни складове срещу неприятели е възможно замърсяване на продукцията, намираща се в близък контакт с обработените стени. Може да бъде препоръчан за прилагане продукта Децис 2.5ЕК, тъй като остатъчните количества от делтаметрин пшеница при този метод на обработка са минимални и суровината отговаря на Европейската норма за съдържание на пестициди в детски храни.

Следреколтното третиране на пшеницата за съхранение срещу складови неприятели е свързано с наличие на измерими остатъчни количества от изследваните пестициди даже след 9-месечно съхранение. Пшеницата, обработена с Актелик 50ЕК или Релдан 50ЕК, не е подходяща като суровина за производство на детски храни. Остатъчните количества от делтаметрин в пшеница, обработена с Децис 2.5ЕК в използваната концентрация, остават непроменени за изследвания период и надвишават официално приетата МДК от 1.0 mg/kg за съдържание на делтаметрин в пшеница.

При технологична преработка (смилање) на пшеницата основното количество от пестициди остава в продуктите едри и дребни трици. Въпреки това сред анализиранияте фракции брашна и шротове не е открита такава, която отговаря на изискванията за безопасни суровини за детски храни. Поради това може да бъде препоръчано суровините, предназначени за производство на детски храни, да не бъдат подлагани на директно третиране срещу складови неприятели с изследваните инсектициди. Суровините и готовата продукция на база пшеница, предназначени за деца, трябва да бъдат контролирани по отношение съответствието им с европейските норми за съдържание на пестициди.

### БЛАГОДАРНОСТ

Представеното проучване е финансирано от договор SfP 977983 по програма "Наука за мир" на НАТО.

### ЛИТЕРАТУРА

- Наредба № 31/29.12.2003** на Министерството на здравеопазването за норми на максимално допустимите количества на остатъци от пестициди в храни.
- Обретенчев, Д., Д. Цветков и Хр. Атанасов, 1995.** Ефикасни контактни инсектициди за дезинсекция на пшенични запаси в силосни клетки срещу основните складови неприятели от разред твърдокрили (Coleoptera), част I. Научна конференция "Съвременна растителна защита", София, Октомври, с. 326-332.
- Цветков, Д., Хр. Атанасов и Д.Обретенчев, 1983.** Проучване ефикасността на механичните аерозолни за дезинсекция на празни складове против складови неприятели. Растениевъдни науки. 20(5): 60-70.
- Списък на разрешените за предлагане на пазара и употреба продукти за растителна защита, регистрираните торове и почвените подобрители, 2004.** Министерство на земеделието и горите, София.
- Цветков, Д., Хр. Атанасов и Д. Обретенчев, 1984.** Усъвършенстване на технологията за дезинсекция на празни складове и силоси. Растителна защита, 12: 32-37.
- Commission Directive 2003/13/EC** on processed cereal-based foods and baby foods for infant and young children 2003. OJ of the EU L41/33-36.
- Holland, P.T., D.Hamilton, B.Ohlin and M.Skidmore, 1994.** Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products. Pure and Applied Chemistry 66:335-356.

**Хигиенна оценка на някои химични методи за борба със складовите неприятели при пшеница  
с оглед спазване на Европейските норми за пестицидни остатъци**

---

---