

POZOSTAŁOŚCI WYBRANYCH FUMIGANTÓW W KOMPONENTACH  
PASZ I ZIARNIE ZBÓŻ

Jan Jagielski

Instytut Ochrony Roślin, Oddział w Sośnicowicach

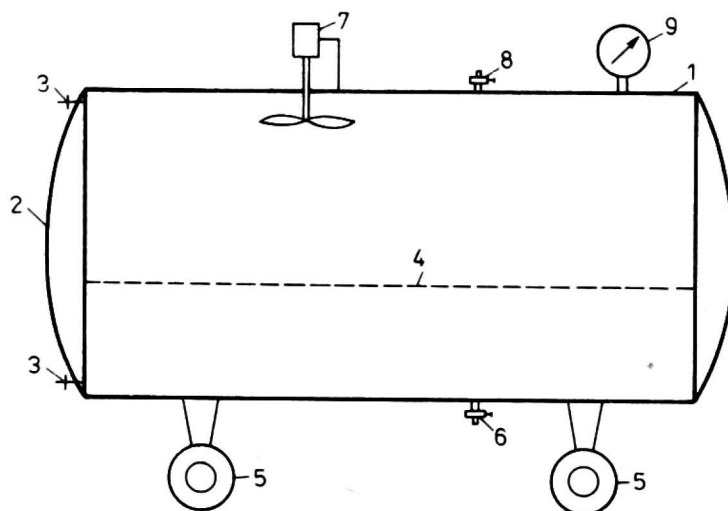
W związku z powszechnie stosowaną w świecie techniką zwalczania szkodników magazynowych przez gazowanie, konieczne stało się opracowanie dynamiki zanikania najczęściej stosowanych środków do gazowania w warunkach polskich. Niniejsza praca obejmuje badanie dynamiki i zanikania czterochlorku węgla w kukurydzy, sorgo, jęczmieniu i pszenicy; dwubromoetanu w pszenicy, jęczmieniu, kukurydzy i sorgo oraz w śrutach bawełnianej i arachidowej; bromku metylu w herbacie i śrutach arachidowej i bawełnianej [1] .

Dwa pierwsze z wymienionych fumigantów badane były z tego względu, że jakkolwiek nie dopuszczone do stosowania w Polsce, bardzo popularne są w krajach pozaeuropejskich, a zwłaszcza w rozwijających się. Problem jest istotny ze względu na importowanie przez Polskę dużych ilości komponentów paszowych i niektórych środków żywnościowych z wymienionych już krajów. W badaniach posługiwano się metodą opracowaną w Pest Infestation Control Laboratory Slough w Anglii, polegającej na zimnej ekstrakcji próbek roztworem acetonu i wody. Osiągnięte wyniki wskazują na konieczność zwrócenia bacznej uwagi na produkty żywnościowe importowane z krajów, gdzie popularnymi fumigantami są dwubromoetan w mieszaninie z czterochlorkiem węgla. Jest to konieczne ze względu na długi czas potrzebny do zaniknięcia pozostałości tych dwu związków, oraz ich szkodliwości [1, 4] .

## MATERIAŁ I METODY

## Gazowanie próbek

Próbki kukurydzy, sorgo, pszenicy i jęczmienia gazowano, jak to opisano w pracy Jagielskiego, Scudamore i Heusera [10]. Pozostałe próbki gazowano w komorze własnej konstrukcji o pojemności 100 dcm<sup>3</sup>.



Rys.1. Schemat komory do gazowania; 1 - korpus komory; 2 - pokrywa wejściowa, 3 - śruby dociskające pokrywę, 4 - półka perforowana, 5 - kółka toczne, 6 - kruciec do pompy próżniowej, 7 - wentylator, 8 - kruciec do pobierania prób, 9 - wentylator

Komora ta połączona była z olejową pompą próżniową, za pomocą której odpompowywano powietrze po uprzednim umieszczeniu wewnątrz komory odpowiedniej próbki. Próbki te wykładano na tackach na ażurowej półce. Po odpompowaniu powietrza do około 0,2 mPa włączano wentylator, zapewniający równomierne rozproszanie zasysanego gazu i przez kruciec wprowadzano określoną ilość cm<sup>3</sup> fumiganta w formie jego par. Kruciec pozostawiono otwarty, aż do wyrównania ciśnień wewnątrz i zewnątrz komory, i dopiero wtedy wyłączano wentylator. Gazowanie prowadzono w temperaturze pokojowej. Aby ustalić stężenia mg/h/cm<sup>3</sup> (k.t.v.). Próbki gazowe pobierano w godzinę po rozpoczęciu fumigacji do kolb okrągłodennych o pojemności 350 cm<sup>3</sup> zawierających 20 cm<sup>3</sup> heksanu cz.d.a. i odpompowanych do 0,006 mPa.

## Aeracja próbek

Po gazowaniu próbki poddawano aeracji w pokojach o temperaturze 10 i 25°C oraz wilgotności 70% w przypadku części pracy wykonanej w Anglii i w pokoju o temperaturze 20°C i wilgotności 80% w przy-

padku pracy wykonanej w kraju. Próbkę do analizy pobierano w stałych okresach do 360 dni licząc od daty zakończenia gazowania.

#### Ekstrakcja i suszenie ekstraktów

Próbki o wadze 20 g pobierano do kolby stożkowej z korkiem na szlif o pojemności 100 cm<sup>3</sup> i poddawano ekstrakcji przy użyciu 60 cm<sup>3</sup> mieszaniny acetonu z wodą (5 + 1) w ciągu 24 godzin dla bromku metylu i 48 godzin dla pozostałych fumigantów [12]. Roztwory ekstrakcyjne w ilości po 10 cm<sup>3</sup> każdy przenoszono do cylindra z korkiem i energicznie wytrząsano najpierw z 1g chlorku sodu cz.d.a. przez 2 minuty, a po odstaniu w ciągu 30 minut i zdekantowaniu klarownego roztworu wytrząsano energicznie z 2 g bezwodnego chlorku wapnia cz.d.a. [9]. Po zdekantowaniu klarownego roztworu poddawano go analizie metodą GLC.

#### Określanie stopnia wilgotności próbek

Stopień wilgotności próbek określano przez ubytek masy wynikły z suszenia 3 g próbki w temperaturze 113°C przez 4 godziny.

#### Analiza ekstraktów

Roztwory wysuszonych ekstraktów analizowano metodą GLC [11]. Stosowano chromatograf gazowy typ N-503 produkcji „Mera” Wrocław z detektorem EC i kolumną szklaną 2 m x 4 mm średnicy wewnętrznej wypełnioną 15% UCON OIL LB550 - X na Chromosorbie W 80/100 mesh. Temperatura kolumny wynosiła przy analizie bromku metylu 60°C, a przy analizie dwubromoetanu 120°C. Przepływ argonu stosowanego jako gaz nośny wynosił 70 cm<sup>3</sup>/min, temperatura detektora 210°C, temperatura dozownika 160°C. Minimalna wykrywalność dla dwubromoetanu wynosiła 0,56 ng, a dla bromku metylu 0,4 ng. Uzyskane wyniki z badania odzysku były zgodne z uprzednio publikowanymi [9, 10].

#### WYNIKI I DYSKUSJA

##### Pozostałości dwubromoetanu i czterochlorku węgla

Wyniki ukazujące dynamikę zanikania dwubromoetanu w badanych próbkach podano w tabelach 1 i 2. Obie śrutę poddawano działaniu

dwubromoetanu w dwu k.t.v., przy czym dawki te przewyższały dość znacznie stosowane w praktyce stężenia. Z przeprowadzonych badań wynika, że dwubromoetan jest związkiem dość wolno zanikającym z gazowanej paszy. Jeszcze po upływie 56 dni od przeprowadzonej fumigacji można w śrucie wykryć pozostałości dwubromoetanu w dość znacznych ilościach. Wyniki te mają potwierdzenie w pracy Alumot i Calderon [1]. Otrzymane rezultaty wykazują zgodność z cytowaną pracą również w przypadku zdolności obu pasz do adsorpcji dwubromoetanu. Z uzyskanych danych wynika, że pozostałości dwubromoetanu zanikają nieco szybciej w śrucie bawełnianej.

W przypadku całego ziarna czterech analizowanych roślin należy stwierdzić, że początkowa sorbcja była wysoka w przypadku kukurydzy i sorgo i relatywnie niska w przypadku pszenicy i jęczmienia (tab. 1-3). Zależność ta występowała zarówno dla dwubromoetanu, jak i dla czterochlorku węgla. Zanikanie pozostałości badanych fumigantów podczas aeracji było znacznie szybsze w przypadku kukurydzy i sorgo, niż w przypadku pszenicy i jęczmienia. Dotyczy to zarówno pozostałości dwubromoetanu, jak i czterochlorku węgla. Poziom pozostałości we wszystkich ziarnach i dla obu fumigantów obniżał się szybciej przy aeracji w temperaturze 25°C, niż przy aeracji w temperaturze 10°C, co jest zgodne z wcześniejszymi pracami [12] i niezgodne z danymi podanymi przez Bielorai i Alumot [3].

#### Pozostałości bromku metylu

Wyniki uzyskane z trzech kolejnych testów, za pomocą których badano dynamikę zanikania bromku metylu w śrutach bawełnianej i arachidowej podano w tabeli 4. W tabeli tej zawarte są również wyniki dotyczące badania dynamiki zanikania bromku metylu w herbacie. Każdą ze śrut gazowano trzema różnymi stężeniami k.t.v. Uzyskane wyniki wykazały, że bromek metylu jest adsorbowany przez badane pasze w bardzo małym stopniu. Ponadto nawet ta nieznaczna ilość bardzo łatwo ulega aeracji, w efekcie czego już po upływie 4 dni od otwarcia komory nie znaleziono jego pozostałości w żadnej z analizowanych próbek pasz. Wyniki te mają potwierdzenie w publikowanej wcześniej pracy Scudamore i Heusera [12]. Szybkość aeracji dla obu pasz jest prawie taka sama w każdym z doświadczeń, lecz odwrot-

Dynamika zanikania dwubromoetanu w nasionach  
kukurydzy, pszenicy, jęczmienia i sorgo

Próbka	k. t. v.	Tempe- ratura aeracji w °C	.Pozostałości fumigantu w mg/kg w kolejnych dniach aeracji											
			0	1	4	7	14	28	90	180	360			
Kukurydza	140	10	175	130	110	61	37	21	3,5	1,8	0,4			
Kukurydza	140	25	162	94	44	21	11	2,5	0,3	0,2	0,06			
Pszenica	140	10	66	44	33	23	15	10	5,3	3,6	0,8			
Pszenica	140	25	61	31	18	12	8,8	4,9	0,6	0,3	0,08			
Jęczmień	140	10	32	17	10	6,3	4,0	2,2	1,9	1,1	n.a.			
Jęczmień	140	25	30	8,1	2,5	2,2	1,2	1,0	0,9	0,4	n.a.			
Sorgo	140	10	136	94	58	45	25	15	8,5	2,4	n.a.			
Sorgo	140	25	131	56	22	14	6,4	2,1	0,9	0,2	n.a.			

T a b e l a 2

## Dynamika zanikania dwubromoetanu w śrucie bawełnianej i arachidowej

Próbka	k. t. v. mgh/dcm <sup>3</sup>	Tempe- ratura aeracji w °C	Pozostałości fumigantu w mg/kg w kolejnych dniach aeracji								
			0	1	2	4	7	14	28	56	112
Śruta bawełniana	400	20	120	96	42	20	17	12	6	1,7	0,17
Śruta bawełniana	5000	20	1140	823	590	486	192	89	40	9,6	0,67
Śruta arachidowa	400	20	105	72	66	37	31	26	15	5,5	0,67
Śruta arachidowa	5000	20	1167	480	405	375	295	147	96	30	3,4

Dynamika zanikania czterochlororku węgla w nasionach  
kukurydzy, pszenicy, jęczmienia i sorgo

Próbka	k.t.v. mgh/dcm <sup>3</sup>	Tempe- Pozostałości fumigantu w mg/kg w kolejnych dniach ratura aeracji aeracji											
		0	1	2	4	7	14	28	90	180	360		
Kukurydza	8100	10	770	960	454	430	300	210	170	21	12,3	n.a.	
Kukurydza	8100	25	790	840	300	210	137	53	30	3,1	1,5	1,0	
Pszenica	8100	10	134	111	113	107	90	65	54	5,3	3,7	1,8	
Pszenica	8100	25	134	91	73	53	42	25	9,9	3,2	1,3	0,9	
Jęczmień	5900	10	112	103	86	80	56	41	17	6,0	1,6	n.a.	
Jęczmień	5900	25	106	51	30	16	11	5,6	2,8	1,4	1,1	n.a.	
Sorgo	5900	10	870	530	412	340	270	210	93	33	7,8	n.a.	
Sorgo	5900	25	630	370	190	105	73	51	15	5,2	3,7	n.a.	

n.a.-Nie analizowano.



## Dynamika zanikania bromku metylu w śrucie arachidowej, bawełnianej i herbacie

Próbka	k. t. v. mgh/dcm <sup>3</sup>	Tempe- ratura aeracji w °C	Pozostałości fumigantu mg/kg w kolejnych godzinach aeracji									
			0	1	2	4	24	48	96	168	336	720
Śruta arachidowa	18,4	20	2,85	2,77	2,22	1,52	0,07	n.w.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Śruta arachidowa	25,3	20	8,60	3,76	3,36	2,45	0,101	n.w.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Śruta arachidowa	138	20	19,25	11,95	10,42	6,9	0,38	0,01	n.w.	n.w.	n.a.	n.a.
Śruta bawełniana	18,4	20	2,82	1,84	1,36	0,92	0,09	n.w.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Śruta bawełniana	25,3	20	6,33	3,49	2,76	1,97	0,26	0,018	n.w.	n.w.	n.a.	n.a.
Śruta bawełniana	184	20	23,7	13,2	9,75	6,04	0,48	0,028	n.w.	n.w.	n.a.	n.a.
Herbata	1660	20	183,6	177,1	147,4	116,6	12,96	n.w.	n.a.	n.w.	n.a.	n.a.
Herbata	15700	20	1419,6	1272,0	1187,0	985,6	533,6	442,4	44,8	152,3	2,72	n.w.

n.w. - Nie wykryto, n.a. - nie analizowano.



nie niż w przypadku dwubromoetanu nieco wyższa dla śruty arachidowej. Dane dotyczące gazowania herbaty wykazują, że nawet wtedy, gdy dawka bromku metylu jest bardzo duża, pozostałości utrzymują się maksymalnie przez okres 14 dni, a szybkość zanikania pozostałości jest bardzo duża.

#### WNIOSKI

1. Najwolniej zanikającym fumigantem był czterochlorek węgla. Po upływie 180 dni od rozpoczęcia doświadczenia pozostałości jego występowały we wszystkich badanych próbkach, niezależnie od temperatury aeracji. Z tego powodu wszelkie środki żywnościowe, importowane z krajów, w których do gazowania stosuje się czterochlorek węgla, powinny być badane pod względem zawartości jego pozostałości.

2. Dwubromoetan jest również środkiem charakteryzującym się wolnym zanikaniem z gazowanych próbek. W całym ziarnie znaleziono jego pozostałości we wszystkich analizowanych przypadkach jeszcze po upływie 180 dni. W przypadku badanych śrut znaleziono pozostałości po upływie 112 dni, ale należy wziąć pod uwagę, że stosowano dawkę znacznie większą od zalecanych. Uzyskane wyniki wskazują na konieczność zwrócenia bacznej uwagi na wszelkie produkty importowane z krajów, gdzie stosuje się dwubromoetan.

3. Bromek metylu jest bardzo słabo adsorbowany przez gazowane próbki. Nawet w przypadku gazowania bardzo dużą dawką bromku metylu pozostałości jego zanikają dosyć szybko. Konieczne natomiast staje się kontynuowanie badań w kierunku poszukiwania pozostałości nieorganicznego bromu jako efektu gazowania [5], ze względu na dużą reaktywność bromku metylu [7].

#### LITERATURA

1. Alumot E., Calderon M.: Bromine residues in oil seeds and oil meals after fumigation with ethylene dibromide. J. Sci. Fd. Agric., 1965, 16, 464-468.
2. Amir D., Volcani R.: Effect of dietary ethylene dibromide on bull semen. Nature., 1965, 206, 99.
3. Bielorai R., Alumot E.: The temperature effect on fumigant desorption from cereal grain. J. Agric. Food Chem., 1975, 23, 3, 426-429.

4. Bierer B.W., Vicevs C.L.: The effect of egg size and production on fungicide and fumigated grains fed to hens. J. Amer. Vet. Med. Ass., 1959, 134, 452.
5. Dumas T.: Inorganic and organic bromide residues in foodstuffs fumigated with methyl bromide and ethylene dibromide at low temperatures. J. Agr. Fd. Chem., 1973, 21, 3, 433-435.
6. Heuser S.G.: Residues in wheat and wheat products after fumigation with ethylene dibromide, J. Sci. Fd. Agric., 1961, 12, 103-115.
7. Heuser S.G.: The occurrence and significance of bromide residues in foodstuffs in relation to fumigation practice. Trop. Stor. Prod. Inf., 1975, 29, 15-20.
8. Heuser S.G., Scudamore K.A.: Determination of ethylene chlorohydrin, ethylene dibromide and other volatile fumigant residues in flour and whole wheat. Chem. Ind., 1967, 1557-1560.
9. Heuser S.G., Scudamore K.A.: Determination of fumigant residues in cereals and other foodstuffs: a multi - detection scheme for gas chromatography of solvent extracts. J. Sci. Fd. Agric., 1969, 20, 566-572.
10. Jagielski J.S., Scudamore K.A., Heuser S.G.: Residues of carbon tetrachloride and 1,2-dibromethane in cereals and processed foods after liquid fumigant grain treatment for pest control. Pest. Sci., 1978, 9, 117-126.
11. Report by the panel on fumigant residues in grain. The determination of residues of volatile fumigants in grain. Analyst, 1974, 99, 571-576.
12. Scudamore K.A., Heuser S.G.: Residual free methyl bromide in fumigated commodities. Pest. Sci., 1973, 1, 14-17.

Я. Ягельски

ОСТАТКИ ИЗБРАННЫХ ФУМИГАНТОВ В КОМПОНЕНТАХ КОРМОВ И ЗЕРНЕ ХЛЕБОВ

Р е з ю м е

Применяя четырехлорид угля, бромистый метил и дибромэтан фумигировано зерно кукурузы, пшеницы, ячменя, чай и прессированное зерно хлопчатника и земных орешков. Остаточные количества препаратов определяно по 1-300 днях после фумигации. Бромистый метил исчезал

очень быстро, но остаточные количества четырехлорида угля и дибромметана были очень персистентные.

J. Jagielski

RESIDUES OF SOME FUMIGANTS IN FODDER COMPONENTS AND GRAIN

S u m m a r y

Grain of corn, wheat and barley, tea, cottonseed meal and groundnutseed meal were fumigated with carbon tetrachloride, methyl bromide and dibromoethan. The residues of fumigants were determined after 1 to 300 days after treatment. Methyl bromide showed the quickest disappearance, while residues of carbon tetrachloride and dibromoethan were very persistent.