

## Оценка на състоянието на хлорорганични пестициди в България

Л. Петров<sup>1</sup>, Ч. Бонев\*, С. Раковски, Г. Кадинов, Ч. Владов

*Институт по катализ, Българска академия на науките, 1113 София*

*Факс: 02-9712967; ел. поща: bonev@ic.bas.bg*

*<sup>1</sup> Настоящ адрес: Департамент по инженерна химия и материалознание, Инженерен факултет, Университет „Крал Абдулазис“, п.к. 80204, Джеда 21589, Кралство Саудитска Арабия*

Постъпила на 15.12.2011 г.

### Увод

Устойчивите органични замърсители (УОЗ) са токсични химични вещества, които трудно се разграждат, натрупват се в организмите и хранителната верига, пресяят се по въздуха, водата и чрез мигриращите биологични видове през международните граници и се отлагат далече от мястото на тяхното изпускане и могат да предизвикват неблагоприятни последици за човешкото здраве и околната среда [1].

12-те устойчиви органични замърсители, включени в Стокхолмската конвенция [2], са:

– Пестициди – алдрин, диелдрин, ендрин, мирекс, токсафен, хексахлорбензен (ХХБ), хептахлор, хлордан, ДДТ (дихлордифенилтрихлороетан), полихлорирани бифенили (ПХБ) и промишлени химикали;

– Непреднамерено образувани странични продукти – полихлорирани бифенили (ПХБ), полихлорирани дибензо-*p*-диоксини (диоксини), полихлорирани дибензо-*p*-фуранни (фуранни) и хексахлорбензен (ХХБ).

В групата на устойчивите органични замърсители, изброени в Приложение А, част 1 и Приложение Б на Стокхолмската конвенция, са включени следните девет хлор-съдържащи пестициди [2]: алдрин (1,2,3,4,10,10-хексахлоро-1,4,4а,5,8,8а-хексахидро-1,4-ендо,ексо-5,8-диметаноафтаден), диелдрин (1,2,3,4,10,10-хексахлоро-6,7-епокси-1,4,4а,5,6,7,8,8а-октахидроексо-1,4-ендо-5,8-диметан-нафталин), ендрин (3,4,5,6,9,9-хексахлоро-1а,2,2а,3,6,6а,7,7а-октахидро-2,7:3,6-диметано-нафт[2,3-*b*]оксирен), мирекс (1,1а,2,2а,3,3а,4,5,5а,5b,6-додекахлороакта-хидро-1,3,4-метено-1Н-циклобу-та[сd]пентален), токсафен (полихлорирани борнани и камфени), хексахлорбензен, хептахлор (1,4,5,6,7,8,8-хептахлор-3а,4,7,7а-тетрахидро-4,7-метаноинден), хлордан (1,2,4,5,6,7,8,8-октахлоро-2,3,3а,4,7,7а-хексахидро-4,7-метаноинден) и ДДТ (дихлордифенилтрихлоретан, 1,1,1-трихлоро-2,2-бис-(4-хлорофенил)-етан).

В предходни публикации изчерпателно са описани методите за разграждане на устойчиви органични за-

мърсителите, методите за обезвреждане на пестициди и способите за обезвреждане на трансформатори, кондензатори и масла от тях, съдържащи полихлорирани бифенили [3–5].

### Разпространение

В България не са произвеждани устойчиви хлорорганични пестициди. Повечето от пестицидите са внасяни и употребявани главно като продукти за растителна защита. Употребата на устойчиви хлорорганични пестициди в страната е най-интензивна през 60-те години на 20-ти век. След доказване на негативните последици за хората и околната среда и предприетите мерки за забраняване и ограничаване, потреблението на тези пестициди у нас чувствително намалява. Поради нерационално планиране и презапасяване през 60-те години на миналия век в страната са натрупани и залежават известни количества от тези пестициди, които са под контрола на органите на МВР. За употребата на устойчиви пестициди у нас са характерни два етапа: 1950–1970 г. – период на интензивен внос и употреба на устойчиви хлорорганични пестициди и забрана за употребата им през 1969 г., с изключение на токсафен – през 1985 г. и хептахлор – през 1991 г. В по-късен период (1970–1990) незначителна част от употребата на продукти за растителна защита се свързва с пестициди, представляващи устойчиви органични замърсители [6].

УОЗ пестициди са внасяни в България през периода 1950–1990 г., най-интензивно през 60-те години на миналия век. С появата на първите доказателства за тяхното вредно въздействие в страната са предприети действия за забрана на вноса и употребата им в селското стопанство (таблица 1). Не е регистриран внос на мирекс, хексахлорбензен и хлордан [6].

След влизане в сила на забраната за употреба на устойчивите хлороорганични пестициди в България са предприети мерки за тяхната замяна с регистрирани в страната инсектициди, подходящи за всеки конкретен случай на употреба. Алдрин, диелдрин, ендрин, токса-

Таблица 1. Данни за внос и година на забрана на устойчиви пестициди

Препарат	Период на внос/регистрация	Внасяни количества, тон/г	Година на забрана
алдрин	1960–1969	135–220	1969
диелдрин	1960–1969	100	1969
ендрин	1960–1969	100	1969
токсафен	1960–1985	100–150	1985
хептахлор	1960–1990	100	1991
ДДТ	1950–1965	няма данни	1969

фен, хептахлор са заменени успешно с органофосфати, синтетични пиретроиди, фосфили, бензимидазоли, карбамати, бензоилфенилурати и др., а ДДТ – с органофосфати, синтетични пиретроиди и др.

### Налични количества устойчиви пестициди

След 1990 г., поради занижен контрол на съхранение, възникват проблеми със забранените устойчиви пестициди и нарастване на риска за здравето на хората и замърсяване на околната среда. През 1993 и 1995 г. е извършена инвентаризация по документи на забранените (залежали и с изтекъл срок на годност) пестициди от Националната служба по растителна защита, карантина и агрохимия, а през 1996 г. – от Министерството на земеделието и горите. През 1995 г. са декларирани около 47267 kg залежали УОЗ пестициди, от които най-много ДДТ (29234 kg) и хептахлор (11156 kg). Количеството на устойчиви пестициди в България вероятно е по-голямо поради липса на данни, разграбване на изоставените складове вследствие на занижен контрол, невъзможност за идентифициране поради разкъсани опаковки, липса на етикети и смесване с други пестициди. Инвентаризация през 1996 г. установява наличието на 77215 kg устойчиви пестициди, като най-голямо е количеството на токсафен – 34954 kg. Инвентаризация на залежали и забранени за употреба пестициди, извършена от Министерството на земеделието и горите през 2000 г., установява, че общото количество на устойчиви пестициди и смеси от тях е около 57.85 тона, съхранявани в 99 склада на територията на 22 области. Част от тях, 22.25 тона, са идентифицирани като устойчиви органични за-

мърсителни, а останалите 35.6 тона са смеси, съдържащи или замърсени с устойчиви органични замърсители пестициди, съхранявани в 38 склада на територията на 10 области. При инвентаризацията от 2000 г. се установява наличие на залежали устойчиви пестициди и смеси, съдържащи или замърсени с устойчиви органични замърсители, но количествата се различават от декларираните през 1995 и 1996 г. Най-голямо количество представляват смесите с неизвестен състав, съдържащи или замърсени с устойчиви органични замърсители (35591 kg), следвани от ДДТ (10749 kg) и хептахлор (7592 kg). Тези данни не могат да се считат за достатъчно надеждни поради липса на информация за количеството на хлороорганичните пестициди, съхранявани на територията на 6 области (София град, София област, Бургас, В. Търново, Търговище и Сливен). През август 2000 г. от 8 склада за забранени и залежали пестициди от 4 района в страната са взети и анализирани проби от около 41.2 тона залежали пестициди с предполагаемо съдържание на ДДТ, алдрин, диелдрин, хептахлор и ендриин. Анализ на пробите доказва наличието на ДДТ, алдрин и диелдрин в около 28 тона устойчиви пестициди. Идентифицираните количества УОЗ пестициди са опаковани в нови варели, етикетирани, съгласно европейските изисквания, и транспортирани до базова площадка. От районите на София, Пловдив, Шумен и Бургас са изнесени 27680 kg УОЗ пестициди, съдържащи или замърсени с ДДТ, алдрин и диелдрин, за унищожаване в инсинератор в Холандия [6].

В таблица 2 са обобщени данните за наличните количества устойчиви пестициди в България към 1995, 1996 и 2000 г., съгласно извършени инвентаризации по доку-

Таблица 2. Предполагаеми количества устойчиви пестициди в България към 2003 г., kg

УОЗ пестициди и смеси	Декларирани УОЗ пестициди през 1995 г.	Декларирани УОЗ пестициди през 1996 г.	Декларирани УОЗ пестициди през 2000 г.	Предполагаемо количество УОЗ пестициди, 2000 г.	Изнесени за унищожаване в Холандия, 2000 г.	Предполагаемо количество УОЗ пестициди и смеси след износ в Холандия, 2003 г.
алдрин	4926	1563	1395	4926	3531	1395
диелдрин	1726	528	1595	1726	131	1595
ендрин	20	200	204	204	–	204
токсафен	205	34954	720	720	–	м/у 720 и 22255
хептахлор	11156	11156	7592	11156	–	м/у 7592 и 25819
ДДТ	29234	28814	10749	29234	18485	10749
общо УОЗ	47267	77215	22255	47966	22147	22255
смеси	няма данни	няма данни	35591	35591	5533	30058
общо	47267	77215	57846	83557	27680	м/у 52313 и 55877

менти, изнесените за унищожаване през 2000 г., както и състоянието им към края на 2003 г. [6].

Анализ на данните, събрани през проведените в годините инвентаризации на УОЗ пестициди в България, показва, че предполагаемите количества устойчиви пестициди, съхранявани в складове в края на 2003 г., се движат в граници 22.25–25.82 тона, а на смесите, съдържащи и/или замърсени с УОЗ – 30.06 тона, което предполага наличието на общо складирани пестициди, съдържащи или замърсени с устойчиви органични замърсители между 52.3 и 55.9 тона. Наблюдават се разлики в декларираните данни при инвентаризациите на УОЗ пестициди, извършени през 1995, 1996 и 2000 г. от различни институции [6]. Нова подробна инвентаризация на забранените за употреба устойчиви пестициди в България не е извършвана.

### **Налични количества залежали и излезли от употреба пестициди**

През 2000 г. регионалните инспекции по околна среда и води (РИОСВ) съвместно с общинските администрации по места и специалисти от службите по растителна защита правят проверки на място за броя и състоянието на складовете и пестицидите, съхранявани в тях. Залежалите и негодни за употреба пестициди се съхраняват в централизираните и общинските складове и ББ кубове (херметично затворени стоманобетонни контейнери с размери 195×195×195 cm и полезен обем от 5 m<sup>3</sup>).

В края на 2004 г. на територията на страната са регистрирани общо 561 склада, от които 84 централизираните и 477 неремонтираните действащи склада за залежали и с изтекъл срок на годност пестициди, разположени в 460 землища на 130 общини. В 19 области са разположени 1255 броя ББ кубове [6].

През 2004 г. общото количество залежали и негодни пестициди е 11222 тона, като 37.2% от тях са трайно капсулирани в 1255 броя ББ куба, а 41.9% се съхраняват безопасно в 84 централизираните склада. Общото количество на залежалите пестициди през 2004 г. в сравнение с 2003 г. е намаляло с 1172 тона, наново пакетирани и прибрани в централизираните складове пестициди през 2004 г. са се увеличили с 47 тона, а на трайно депонираните в ББ кубове – с 652 тона.

През 2003 г. близо 46% от складовете са охраняеми. Около 52% от складовете са в незадоволително или лошо състояние. 66% от общото количество залежали и негодни пестициди се съхраняват безопасно в централизираните складове и ББ кубове. Останалите 34% се съхраняват в действащи неремонтирани складове, които подлежат на ремонт и саниране, а тези в лошо състояние – на ликвидиране, а площадките и сградите – на саниране.

През 2004 г. охраняемите складове са 38%. Нараства общото количество залежали и негодни пестициди, съ-

хранявани безопасно в централизираните складове и ББ кубове – от 66% през 2003 г. на 79%. Количеството на залежалите пестициди, съхранявани в действащи неремонтирани складове намалява от 37% през 2003 г. на 21% през 2004 г.

През 2001 г. са ремонтирани 124 склада в 12 общини. През 2002 и 2003 г. са ремонтирани складове в 34 общини. В ББ кубове са съхранени пестициди в 16 общини. През 2003 г. са санирани и ликвидирани над 80 склада, а поради засилен контрол и прецизна инвентаризация на територията на страната са открити повече от 90 нови склада. Проблемът с безопасното съхранение на забранените и с изминал срок на годност пестициди е напълно решен в областите Габрово, Русе, Смолян, Ямбол, Велико Търново, Кърджали, Разград, Сливен и Търговище. През 2004 г. са ремонтирани общинските складове в 7 общини. В стоманобетонни контейнери са съхранени пестициди в 23 общини. Броят на централизираните складове в сравнение с 2003 г. нараства с 12, а на ББ кубовете – с 298. Същевременно броят на неремонтираните действащи складове намалява с 102. През 2004 г. са ликвидирани 113 склада и са регистрирани нови 24 неремонтирани склада. В 100 общини безопасно са събрани негодните за употреба пестициди, обработени с инертни материали, наново пакетирани, транспортирани и съхранени в железобетонни контейнери (ББ кубове) или в ремонтирани складове. Повишената активност към трайно и екологосъобразно депониране на залежалите и негодни пестициди в новоизградени и ремонтирани централизираните складове или ББ кубове за периода 2001–2004 г. е представена на сравнителната таблица 3 [6].

През 2003 г. са обособени 15 нови площадки с 247 нови ББ куба, в които са прибрани приблизително 993 тона залежали и негодни за употреба пестициди. Същевременно броят на централизираните новоизградени или основно ремонтирани складове за негодни пестициди, отговарящи на изискванията за безопасно съхранение, нараства от 37 през 2002 г. на 72 през 2003 г., а броят на складовете в лошо състояние намалява съответно от 678 на 579. През 2004 г. 652 тона залежали пестициди са капсулирани в 298 нови ББ куба. Броят на новоизградените или изцяло ремонтирани централизираните складове нараства от 72 на 84 през 2004 г., а броят на неремонтираните складове в лошо състояние намалява с 18% спрямо 2003 г. – от 579 на 477.

Количествата неизвестни залежали и негодни пестициди в складове и ББ кубове непрекъснато нарастват за периода 2001–2003 г., поради ежегодното откриване на нови количества, които по същество представляват опасни отпадъци. През 2003 г. неизвестни продукти за растителна защита вече са 12382 тона. През 2004 г. се наблюдава намаление на количествата неизвестни залежали пестициди от 12382 на 11222 тона [6].

На таблица 4 е посочено разпределението на количествата на неидентифицирани залежали и с изтекъл

Таблица 3. Общо количество залежали и негодни пестициди в складове и ББ кубове за периода 2001–2004 г. в България

Год.	Складове за залежали и негодни пестициди			Известни залежали пестициди в складове	Неизвестни залежали пестициди в складове	Залежали пестициди в складове	Площадки за ББ кубове	ББ кубове	Неизвестни залежали пестициди в ББ кубове	Неизвестни залежали пестициди в складове и ББ кубове	Залежали пестициди в складове и ББ кубове
	общо	центр.	неремонт.	к-во	к-во	общо	общо	общо	общо	общо	общо
	бр.	бр.	бр.	тона	тона	тона	бр.	бр.	тона	тона	тона
2001	772	16	756	2138	3427	5565	20	468	1851	5278	7416
2002	715	37	678	1955	4431	6386	40	710	2566	6997	8952
2003	651	72	579	12	8823	8835	55	957	3559	12382	12394
2004	561	84	477	2.8	7008.2	7011	60	1255	4210.5	11218.7	11221.5

Таблица 4. Количества неидентифицирани залежали и с изтекъл срок на годност пестициди, съхранявани в централизиранни и действащи неремонтирани складове и ББ кубове по области за 2004 г.

Област	В централизиранни складове		В действащи неремонтирани складове		Общо складове	Общо складове	Ликвидирани складове	В ББ кубове		Общо kg
	складове	количество	складове	кол				кубове	кол	
	бр.	kg	бр.	kg				бр.	kg	
Благоевград			17	66340	17	66340	4	11	42300	108640
Бургас	3	152100	27	113033	30	265133	20	123	511240	776373
Варна	6	213330	3	62600	9	275930	8	70	161150	437080
Велико Търново	9	1046675	8	41368	17	1088043	0	11	30000	1118043
Видин			14	66940	14	66940	6	45	174000	240940
Враца	1	291185	23	176100	24	467285	0			467285
Габрово	3	82979			3	82979				82979
Добрич			23	102760	23	102760	8	131	506600	609360
Кърджали	8	316849	4	11335	12	328184	0			328184
Кюстендил	3	129102			3	129102				129102
Ловеч	1	66400	42	174350	43	240750	3			240750
Монтана			17	63640	17	63640	10	177	596000	659640
Пазарджик			19	45521	19	45521	4	1	1370	46891
Перник			12	56636	12	56636	0	49	196000	252636
Плевен	3	105951	89	340712	92	446663	4			446663
Пловдив	13	585342	3	38600	16	623942	14	6	36600	660542
Разград	5	116655	1	6250	6	122905	1			122905
Русе	4	84187			4	84187		111	235197	319384
Силистра	1	39225	21	85485	22	124710	2			124710
Сливен			4	3455	4	3455	1	176	864400	867855
Смолян	5	94170			5	94170		1	5000	99170
София			40	367414	40	367414	0	64	256000	623414
Стара Загора	4	188745	57	229651	6	418396	27	69	341000	759396
Търговище	4	184145	3	7600	7	191745	1	14	18300	210045
Хасково	5	571340	35	94766	40	666106	0	50	103000	769106
Шумен	1	8050	15	153624	16	161674	0	100	281300	442974
Ямбол	5	426700			5	426700		46	235000	661700
Общо	84	4703130	477	2308180	561	7011310	113	1255	4210487	11221797

срок на годност пестициди, съхранявани в централизиранни и действащи неремонтирани складове и ББ кубове по области за 2004 г. [6].

В края на 2004 г. общото количество на залежалите и негодни пестициди е 11222 тона, съхранявани в 561 склада и 1255 ББ куба. Залежалите пестициди с неизвестен състав възлизат на 11219 тона, от които 4703 тона се съхраняват в 84 централизиранни склада, 2308 тона –

в 477 неремонтирани склада и 4211 тона – в 1255 ББ куба. Общото количество на залежалите и с изтекъл срок на годност пестициди, съхранявани в обезопасени и отговарящи на всички изисквания складове и ББ кубове, е 8914 тона. Количеството на неизвестните залежали и с изтекъл срок на годност пестициди, съхранявани в 477 неремонтирани и необезопасени складове, е 2308 тона [6].

Министерството на околната среда и водите и местните власти полагат непрекъснато усилия за подобряване на условията за съхранение на залежалите и с изтекъл срок на годност пестициди според съвременните изисквания.

### Литература

1. Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, Technical Guidelines on Wastes Comprising or Containing PCBs, PCTs and PBBs, <http://www.basel.int>.
2. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, <http://www.pops.int>.
3. Л. Петров, Ч. Бонев, С. Раковски, Г. Кадинов, Ч. Владов, Химия и индустрия, 78 (2007) 1.
4. Л. Петров, Ч. Бонев, С. Раковски, Г. Кадинов, Ч. Владов, Химия и индустрия, 78 (2007) 41.
5. Л. Петров, Ч. Бонев, С. Раковски, Г. Кадинов, Ч. Владов, Химия и индустрия, 79 (2008) 1.
6. Национален план за действие за управление на устойчивите органични замърсители в Република България, Министерство на околната среда и водите, София, 2006.

## Assessment of chlororganic pesticides in Bulgaria

L. Petrov <sup>1</sup>, Ch. Bonev\*, S. Rakovsky, G. Kadinov, Ch. Vladov

*Institute of Catalysis, 1113 Sofia, Bulgaria*

*Fax: +359-2-9712967, e-mail: bonev@ic.bas.bg*

*<sup>1</sup> Present address: SABIC Chair of Catalysis, Chemical and Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, King Abdulaziz University, P.O. Box 80204, Jeddah 21589, Saudi Arabia*

### Abstract

An account is given of the assessment of chlororganic pesticides in Bulgaria. Information is provided on the distribution of pesticides treated by the Stockholm Convention as persistent organic pollutants (POPs). Stockpiles of available and obsolete POPs pesticides are reported.

*Keywords:* Chlororganic pesticides; POPs assessment.