**Физико-химические методы определения остаточных концентраций хлорорганических пестицидов в продуктах питания**

Содержание

Введение

1. Общие сведения о хлорорганических соединениях

2. Хлорорганические пестициды в продуктах питания и методы их определения

Литература

**Введение**

Пестициды являются единственным загрязнителем, который сознательно вносится человеком в окружающую среду. Применение пестицидов позволяет получать стабильные урожаи и ограничивать распространение инфекций, передаваемых животными-переносчиками, например, малярии и сыпного тифа. Однако непродуманное использование пестицидов имеет и негативные последствия. Пестициды поражают различные компоненты природных экосистем: уменьшают биологическую продуктивность фитоценозов, видовое разнообразие животного мира, снижают численность полезных насекомых и птиц, а в конечном итоге представляют опасность и для самого человека.

Длительное хранение пестицидов на неприспособленных складах и в разрушенной таре приводит к сильному загрязнению окружающей среды: почвы, водных питьевых источников (даже артезианских вод), в целом агроландшафтов. Оно ведет к появлению устойчивых к ним видов организмов, особенно среди насекомых; губит хищников (естественных врагов вредителей) и других полезных животных. Последнее вызывает резкое увеличение устойчивости к пестицидам возбудителей опасных болезней растений. Например, сейчас уже 110 видов наиболее опасных фитопатогенных грибов стали высокоустойчивыми к 50 наиболее распространенным фунгицидам. А ведь грибные болезни вызывают 80% потерь урожая сельскохозяйственных культур.

Особую опасность представляют хранящиеся стойкие органические загрязнители: хлорорганические соединения, ртутьорганические протравители, а также обладающие высокой токсичностью фосфорорганические и медьсодержащие пестициды, нитросоединения.

Пестициды распространяются на большие пространства, весьма удаленные от мест их применения. Поэтому весьма актуальна проблема определения пестицидов в окружающей среде и продуктах питания.

**1. Общие сведения о хлорорганических соединениях**

**Хлорорганические соединения.** Физико-химические свойства и применение. Хлорорганические соединения (ХОС) широко применяют в качестве инсектицидов, акарицидов и фунгицидов для борьбы с вредителями зерновых, зернобобовых, технических и овощных культур, лесонасаждений, плодовых деревьев и виноградников, а также используются в медицинской и ветеринарной санитарии для уничтожения зоопаразитов и переносчиков болезней. Выпускают их в виде смачивающихся порошков, минерально-масляных эмульсий, дустов. У нас разрешены для применения следующие препараты: гексахлорциклогексан (ГХЦГ), гамма-изомер ГХЦГ (линдан), гексахлорбутадиен (ГХБД), дилор, мезокс, полихлоркамфен (ПХК), тедион, каптан, тиодан и некоторые другие. Запрещено использовать такие опасные пестициды, как альдрин, дильдрин, эндрин и галекрон, ДДТ. Однако ДДТ пока сохраняет свое значение в карантинных ситуациях. Благодаря резко выраженным кумулятивным свойствам и персистентности он пока циркулирует в объектах внешней среды.

ХОС представляют собой галоидопроизводные многоядерных циклических углеводородов (ДДТ и его аналоги), циклопарафинов (ГХЦГ и его аналоги), соединений диеного ряда (альдрин, дильдрин, гексахлорбутадиен, гептахлор, дилор), терпенов (ПХП и ПХК), бензола и других соединений.

Все ХОС плохо растворяются в воде и хорошо в органических растворителях, маслах и жирах. Причем в пресной воде растворимость их выше, чем в соленой (эффект «высаливания»). В водоемах они поглощаются частицами органических веществ и осадком, вследствие чего их свойства и локализация могут меняться в разных типах водоемов. В акваториях, загрязненных нефтью, возникает опасность концентрирования ХОС в пленке, растворимых фракциях и в донном осадке.

ХОС обладают высокой химической стойкостью к воздействию различных факторов внешней среды, относятся к группе высокостабильных и сверхвысокостабильных пестицидов. В почве ДДТ сохраняется 12 и более лет, ПХП н ПХК – до 0,5 – 2 лет, линдан и кельтан – до одного года. Коэффициент выноса ХОС из почвы с поверхностным стоком составляет для ДДТ 0,02 – 0,3%, ГХЦГ – 0,06 – 0,10%, что соответствовало концентрации в воде 0,03 – 0,3 мкг/л (Ц.И. Бобовникова и др.). Обладая этими свойствами, ХОС накапливаются в гидробионтах и передаются по пищевой цепи, увеличиваясь примерно на порядок в каждом последующем звене. Однако не все препараты обладают одинаковой персистентностью и кумулятивными свойствами. В гидросфере и организме гидробионтов они постепенно разлагаются с образованием метаболитов. По вышеназванным причинам в зонах интенсивного земледелия остатки ХОС и метаболитов в организме гидробионтов обнаруживаются постоянно, что следует учитывать при диагностике отравлений.

В пресных и морских водоемах, а также гидробионтах, помимо хлорорганических пестицидов, встречаются сходные с ними полихлорированные бифенилы (ПХБФ) и терфенилы (ПХТФ), используемые в промышленности. По своим физико-химическим свойствам и физиологическому действию на организм, а также методам анализа они весьма близки к хлорорганическим пестицидам. Поэтому необходима дифференциация этих групп хлорированных углеводородов.

**Токсичность.** Механизм действия ХОС на рыб во многом сходен с их влиянием на теплокровных животных. Рыбы и другие водные организмы более чувствительны к ХОС, чем наземные животные. Особенно чувствительны к ХОС водные ракообразные и насекомые, которых нередко используют для контроля загрязнения воды как индикаторные организмы.

В организм рыб ХОС поступают осмотически через жабры и через пищеварительный тракт с кормом. Интенсивность поглощения ХОС рыбами увеличивается при повышении температуры воды. Гидробионты способны концентрировать ХОС в гораздо больших количествах, чем в окружающей среде (воде, грунте), коэффициент накопления этих веществ составляет в грунте 100, зоопланктоне и бентосе – 100 – 300, рыбах – 300 – 3000 и более. По этому показателю они относятся к группе веществ со сверхвысокой или с выраженной кумуляцией. Суммарные концентрации ХОС в воде пресных и морских водоемов обычно ниже микрограмма на литр.

В первую очередь ХОС накапливаются в органах и тканях, богатых жирами или липоидами. У рыб их больше всего находят во внутреннем жире, головном мозге, желудочной и кишечной стенке, гонадах и печени, меньше – в жабрах, мышцах, почках и селезенке. С возрастом рыб отмечено увеличение концентрации ХОС. При метаболизме жиров во время голодания и миграции рыб, а также при стрессовых состояниях накопленные в организме ХОС могут вызвать отравления рыб.

ХОС относят к ядам политропного действия с преимущественным поражением центральной нервной системы и паренхиматозных органов, особенно печени. Кроме того, они вызывают расстройство функций эндокринной и сердечнососудистой системы, почек и других органов. ХОС также резко угнетают активность ферментов дыхательной цепи, нарушают тканевое дыхание. Некоторые препараты блокируют SH-группы тиоловых ферментов. ХОС опасны для рыб своими отдаленными последствиями: эмбриотоксическим, мутагенным я тератогенным действием. Они снижают иммунологическую реактивность и повышают восприимчивость рыб к инфекционным болезням. ХОС относятся к группе высокотоксичных для рыб соединений (см. таблицу).

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Название и синонимы препаратов | Виды рыб | Летальные концентрации CK50 по ДВ | | |
|  |  | мг/л | экспозиция | |
| ДДТ (дихлордифенил трихлорэтан, азотокс, |  | 0,032 | 36 ч | |
| дикофан, пентахлорин | Лосось | 0,08 | 36 ч | |
| и др.) | Щука | 0,05\* | 48 ч | |
|  | Карась | 0,07 – 0,03 | 96 ч | |
| ДДТ э. к. | Карп | 0,25 – 0,35\*\* | 48 ч | |
| ДДТ с. п. | Карп | 5,0\*\* | 48 ч | |
| Гамма-изомер ГХЦГ | Карп | 0,17 – 0,28 | 48 ч | |
| 90%-ный технический э. к. | Радужная форель | 0,3\* | 48 ч | |
| (гексахлорциклогексан, |  | 0,2\* | 48 ч | |
| ГХЦГ, линдан, гамма-изомер) | Пескарь | 0,08 | 96 ч | |
|  | Плотва | 0,08 | 24 ч | |
|  | Карась | 0,12 | 48 ч | |
| Гексахлоран технический (8 – 12% гамма-изомера ГХЦГ) | Карп | 2,5 – 12,5\*\* | 96 ч | |
| Гептахлор (велзикол 104, гептамюль) | Карп, радужная форель, щука | 0,4 – 0,6\* | 48 ч | |
|  | Разные виды рыб | 0,008 – 0,019 | 96 ч | |
| Гексахлорбензол | Те же | 0,25 – 3,6 | 96 ч | |
| Полихлоркамфен (ПХК, токсафен, килфен и др.) | Радужная форель | 0,23\* | 48 ч | |
| Окунь | 0,16 | 24 ч | |
|  | Плотва | 0,26 | 24 ч | |
|  | Карп, толстолобик | 0,22 | 96 ч | |
|  | Верховка | 0,04 | 96 ч | |
|  | Вьюн | 0,18 | 96 ч | |
|  | Карп | 0,022\* | 25 дн. | |
| Полидофен (40% ПХК + 20% ДДТ) | Карп | 0,17 | 96 ч | |
| Полихлорпинен (ПХП, стробан) | Карп, линь Пелядь | 1,0\* 0,5\* | 24 ч 24 ч | |
|  | Щука | 0,25\* | 24 ч | |
|  | Плотва, налим | 0,1\* | 24 ч | |
|  | Окунь | 0,05\* | 24 ч | |
| Метоксихлор (марлат) | Разные рыбы | 0,04 | 96 ч |
| Калган (ортоцид) | Радужная форель | 0,25\* | 24 ч |
|  | Карп | 0,25 | 24 ч |
| Кельтан (дикофол, хлорэтанол) | Карп | 2,16 – 2,93 | 96 ч |
|  | Молодь верховки и пескаря | 1,55 – 1,62 | 96 ч |
| Тиодан (эндосульфан, малике, циклодан, ти |  | 0,01\* | 48 ч |
| мул) | Щука | 0,005\* | 48 ч |
|  | Карп | 0,011 | 48 ч |
|  | Разные виды рыб | 0,001 – 0,009 | 48 ч | |

Хроническое отравление карпов ПХК и полидофеном наступает при концентрациях до 1/100 от CK50 (0,004 мг/л), кельтаном до 1/300 от СК50 (0,007 мг/л) и сопровождается гибелью 10 – 60% рыб в течение 60 – 80 дней воздействия. Токсические концентрации других препаратов не установлены. На основании изучения экспериментальных и природных токсикозов у погибших рыб обнаружены остатки некоторых ХОС (см. таблицу).

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Пестицид | Виды рыб | Органы | Остатки ХОС, мг/кг | |
| острое отравление | хроническое отравление |
| ГХЦГ (линдан) | Радужная форель | Печень | 11,7 – 14,6 |  |
| Мышцы | 2,3 – 3,5 |
| ПХК | Карпы (сеголетки) | Внутренние органы | 4,2 – 7.5 | 1,5 – 1, 6 |
| Мышцы | 1,6 – 1,8 | 0.1 – 0.5 |
| Полидофен | Карпы (сеголетки) | Внутренние органы | 3, – 3,9 | 1,5 |
|  |  | Мышцы | 0,3 – 1,5 | 0,1 – 0.5 |
| Кельтан | Карпы (сеголетки) | Внутренние органы | 8 – 24 | 1,5 – 4,4 |
| Мышцы | 5.8 |
| Тиодан(эндосульфан) | Форель, хариус | Жабры |  | 0,4 – 1,5 |
| Печень |  | 0,6 – 4,5 |
| Мышцы |  | 0,3 – 1,0 |
|  | Карповые | рыба целиком |  | 1.0 – 4,7 |

В органах рыб, перенесших отравление, остатки ПХК, полидофена и кельтана обнаруживают до 50 дней, а в трупах рыб до 8. При хранении погибших рыб в холодильнике они сохраняются в тканях около 4 мес.

При поступлении ХОС с кормом интоксикация наступает при достижении летального уровня их содержания в органах рыб, что доказано на экспериментальной модели кумулятивного токсикоза.

В естественных условиях уровень накопления ХОС в рыбах зависит от объема применения и величины остатков пестицидов в сточных водах. В зонах с умеренным применением хлорорганических пестицидов их остатки во внутренних органах рыб составляют: планктонофагов (плотва, тюлька) – 0,01 – 0,5 мг/кг и хищников (судак, окунь, щука) – 0,2 – 2,5 мг/кг. В жировых отложениях возможно увеличение на 1 – 2 порядка.

Из представителей зоопланктона наиболее чувствительны к ХОС водные членистоногие и ракообразные. Токсические концентрации для дафний находятся на уровне 0,001 мг/л, циклопов – более 0,01 мг/л. В то же время простейшие, моллюски, хирономиды к ним довольно устойчивы.

**Симптомы и патоморфологические изменения.** Несмотря на различие в химической структуре, картина отравлений рыб хлорорганическими пестицидами однотипна. В первую очередь они действуют на рыб как нервные яды.

Сроки появления признаков отравления зависят от величины концентраций препаратов и времени их воздействия. При остром отравлении они наступают через несколько часов после начала контакта с ядом, а при хроническом – через 7 – 10 дней.

Наиболее бурно симптомы проявляются при *остром отравлении* и характеризуются они повышенной возбудимостью, резким повышением подвижности рыб, отсутствием реакции на прикосновение к телу, нарушением координации движения (плавание по кругу, спирали, опрокидывание на бок) и полной потерей равновесия, замедлением дыхания. В агональной стадии развиваются параличи, гибель наступает от паралича центра дыхания. При вскрытии погибших рыб обнаруживают выраженное полнокровие внутренних органов, особенно печени и предсердия, иногда встречаются мелкоточечные кровоизлияния в жабрах. Гистологическими исследованиями устанавливают застойную гиперемию сосудов печени, почек, головного мозга, зернистое и жировое перерождение, а при высоких концентрациях вакуольную дистрофию печеночных клеток (иногда их некробиоз), токсический отек жаберных лепестков, незначительное набухание респираторного эпителия.

При *хроническом отравлении* рыбы перестают потреблять корм, угнетены или ведут себя беспокойно, интенсивно плавают у поверхности воды, затем они теряют равновесие, перевертываются на бок и погибают в состоянии депрессии. Печень погибших рыб набухшая, увеличена в объеме, с бледноватым оттенком. Отравление сопровождается тяжелыми дистрофическими и некробиотическими изменениями во внутренних органах и головном мозге. В печени обнаруживают обширные очаги зернисто-жировой и водяночной дистрофии, а также фокусы некробиоза печеночных клеток, снижение или отсутствие в них гликогена. Иногда в печени отмечают гипертрофию клеток с наличием в них митотических фигур деления, а также скопление в их цитоплазме липофусцина.

В почках – дистрофия и последующая деструкция эпителия канальцев. Отмечена дистрофия и некробиоз клеток гемопоэтической ткани.

При высоких концентрациях препаратов жаберные лепестки отечны, респираторный эпителий набухший, отслоен от мембраны, частично десквамирован. При низких концентрациях эти изменения слабо выражены. Постоянно отмечают дистрофию нейронов головного мозга и инволюцию фолликулярного эпителия в яичниках.

В случаях острого и особенно хронического отравления устанавливают снижение уровня гемоглобина и количества эритроцитов (на 10 – 20%), лейкопению (число лейкоцитов снижено на 60%), нейтрофилию, лимфоцитопению. В эритроцитах отмечена гипохромазия, анизоцитоз, пойкилоцитоз, макро- и микроцитоз.

При поступлении пестицидов с кормом обнаруживают десквамативный катар кишечника, застойную гиперемию и дегенеративно-некробиотические изменения в печени.

**Диагноз** ставят на основании комплексных исследований; анамнестических данных, клинико-анатомической картины интоксикации и обнаружения пестицидов в воде, грунте, органах рыб и других гидробионтах. Хлорорганические пестициды в этих объектах определяют газохроматографическим методом согласно «Методическим указаниям по определению ХОП и ПХБ при их совместном присутствии в объектах внешней среды и биоматериале:», утвержденным Минздравом СССР. Для определения ПХК, полидофена и кельтана в воде и органах рыб разработаны и утверждены ГУВ Госагропрома СССР методы тонкослойной хроматографии.

Прямым доказательством отравления рыб служат обнаружение ХОС в воде и органах рыб на уровне вышеприведенных летальных показателей и наличие клинико-анатомических признаков интоксикации. В сомнительных случаях данные химического анализа необходимо сравнивать с остатками ХОС в органах рыб из благополучных водоемов. В рыбах и других объектах из крупных естественных водоемов дополнительно определяют содержание полихлорбифенилов.

**Профилактика** заключается в недопущении внесения ХОП в водоохранной зоне, склоновых участках и основной водосборной площади водоемов, соблюдении правил применения, хранения, транспортирования и утилизации пестицидов, периодическом контроле их остатков в воде, грунте, гидробионтах. Присутствие ХОС в воде рыбохозяйственных водоемов не допускается. Допустимые остаточные количества гексахлорана (сумма изомеров) в рыбе 0,2 мг/кг, ДДТ в рыбе и рыбных консервах 0,2 мг/кг (временно), ПХК и ПХП не допускаются, для остальных ХОС не установлены.

Рыба, содержащая остатки хлорорганических пестицидов, реализуется согласно санитарно-гигиеническим правилам. [1–3]

**2. Хлорорганические пестициды в продуктах питания и методы их определения**

# Молоко – объект индикации токсической нагрузки хлорорганических пестицидов на человека

Применение персистентных пестицидов в качестве химических средств защиты растений от вредных организмов на культурах полевого севооборота, как правило, приводит к накоплению токсичных остатков действующих веществ и продуктов их деградации в почве обработанных полей, последующей миграции в объекты окружающей среды, и вторичному поступлению их в растения полевых культур, что обусловливает содержание остаточных количеств пестицидов в готовой сельскохозяйственной продукции [1, 2].

Товарная часть растениеводческой продукции используется человеком как готовые пищевые продукты и как сырье для их изготовления, а побочная – в качестве зеленых кормов, силосной массы для домашних животных. Потребление животными кормов, содержащих остатки персистентных пестицидов, а человеком загрязненных пищевых продуктов растительного и животного происхождения является основным путем поступления токсичных веществ в его организм.

При длительном поступлении остатков пестицидов с пищевыми продуктами в организм человека или кормами в организм животного токсичные вещества постепенно накапливаются в них и оказывают отрицательное воздействие на разные функциональные системы организмов, вызывая нарушения в их работе. Очищение от вредных веществ осуществляется путем метаболического превращения токсикантов до более подвижных в тканях соединений, способных легче исходных веществ выводиться из организма. Процесс выведения вредных действующих веществ и метаболитов пестицидов из организма теплокровных с биологическими жидкостями и фекальными массами очень продолжителен, а его интенсивность в большой мере связана со степенью токсической нагрузки ксенобиотиков на человека или животное [3].

Индикатором степени и качества токсической нагрузки пестицидов на человека и домашних животных, живущих в определенном сельскохозяйственном регионе, могут служить уровни содержания этих пестицидов в молоке человека и теплокровных животных. Однако наиболее удобным и доступным индикатором воздействия пестицидов на организмы можно считать молоко рогатого скота, в первую очередь – коровье. Большим достоинством данного объекта индикации токсической нагрузки является неограниченность возможности отбора биоматериала и бездефицитность объемов, необходимых для проведения санитарно-гигиенических исследований, поскольку стада рогатого скота имеются почти в каждом хозяйстве разных сельскохозяйственных регионов.

Цельное коровье молоко, и приготовленные из него молочные продукты, являются важным компонентом пищевого рациона человека. Поэтому содержание в молочных продуктах вредных веществ (например, п, п'-ДДТ и его производные, изомеры ГХЦГ и др.) на уровнях, превышающих величину максимально допустимого уровня (МДУ), может стать причиной возникновения риска для здоровья населения. Среди разных возрастных групп населения, группой повышенного риска к воздействию хлорорганических пестицидов (ХОП) и продуктов их превращения считаются дети, потребляющие больше молочных продуктов, чем взрослые. Особому риску подвергаются дети младшего и раннего возраста, для которых молоко и молочные продукты являются основной и незаменимой частью пищевого рациона. Уменьшить воздействие ХОП на население позволяет санитарно-гигиенический контроль за соблюдением МДУ остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, предлагаемых потребителю.

Изучение уровней токсической нагрузки персистентных ХОП на крупный рогатый скот (КРС) и сельское население проводилось в начале 90-х годов в одном из хозяйств Киевской области. Исследовались образцы цельного коровьего молока, а также местные зеленые корма и силос, изготовленный из зеленой массы растений, возделывавшихся в хозяйстве культур. Указанные образцы отбирались на фермах хозяйства в разное время года и исследовались на содержания остаточных количеств инсектицидов ДДТ и ГХЦГ, то есть их действующих веществ и продуктов превращения (п, п'- и о, п'-ДДТ, п, п'- и о, п'-ДДЭ, п, п'- и о, п'-ДДД; -, -, -, - изомеры ГХЦГ). Измерения массовой доли ХОП в исследовавшихся образцах выполнялись методом газожидкостной хроматографии на двух видах набивных колонок с использованием электроннозахватного детектора. Для селективного количественного анализа многокомпонентной смеси производных п, п'-ДДТ и изомеров ГХЦГ использовались стеклянные набивные колонки размером 1000x3 и 2000x3 мм, соответственно заполненные сорбентами Хроматон N-AW-DMCS (0,16–0,20 мм) с 5% неподвижной фазы SE-30 и Хроматон N-AW-HMCS (0,125–0,160 мм) со смесью неподвижных фаз 1,5% OV-17 + 1,95% QF-1 [4].

Надежность идентификации соединений ХОП, обнаруженных методом ГЖХ, подтверждена и другими хроматографическими методами (ВЭЖХ, ТСХ).

Наблюдения за содержанием ХОП в молоке, отбиравшегося в летний период в течение двух лет на фермах из холодильных установок, показали, что суммарные количества п, п'-ДДТ и его производных, а также суммарные количества изомеров ГХЦГ в исследовавшихся образцах, в основном, были ниже МДУ для молока и молочных продуктов, потребляемых населением (0,05 мг/кг), а также предназначенных для детского питания **(табл. 1)**. Только в одном случае уровень суммарного содержания п, п'-ДДТ и его производных достигал МДУ, установленного для молочных продуктов детского питания (0,01 мг/кг) [5, 7–9]. Основными остатками ХОП в коровьем молоке являлись п, п'-ДДЭ – метаболит п, п'-ДДТ и -изомер ГХЦГ.

Из данных таблицы 1 видно, что уровни содержания ХОП в молоке в разное время отбора проб несколько отличались. Это могло быть связано как с изменением условий содержания животных (стойловый или пастбищный режим содержания) в разные периоды года, так и особенностями кормового рациона. Например, при скармливании коровам сена и частичном докорме силосом (апрель) или при переходе на пастбищный выпас (июнь, июль) уровень содержания п, п'-ДДТ и его производных в молоке заметно увеличивался, а при введении в рацион зеленой массы сельскохозяйственных культур (сентябрь, ноябрь) – снижался.

Суммарное содержание изомеров ГХЦГ в молоке увеличивалось в тех случаях, когда кормовой рацион КРС большей частью состоял из зеленых кормов (июль, ноябрь), выращенных на обработанных инсектицидом полях **(табл. 2)**. При скармливании животным, в основном, сена и небольшого количества силоса, а также при выпасе на пастбище (апрель, июнь), загрязнение молока изомерами ГХЦГ уменьшалось.

Нами рассчитаны уровни возможного суточного поступления ХОП в организм человека с учетом нормы суточного потребления населением молока и молочных продуктов (в пересчете на молоко), составляющей 1,225 кг/сут [6]. Суммарное суточное поступление изомеров ГХЦГ колебалось от 0,001 до 0,007 мг/сут, а суммарное суточное поступление п, п'-ДДТ и его производных – в пределах от 0,003 до 0,01 мг/сут. Установленные уровни не превышали МДУ **(табл. 3)**.

В лаборатории экспертизы пищевых продуктов ежегодно осуществляется контроль за содержанием ХОП в продуктах растительного и животного происхождения, поступающих на прилавки продовольственных магазинов г. Киева. При проведении в 2002 году экспертных исследований молочной продукции установлено, что содержание остаточных количеств ХОП не превышало МДУ для молока и молочных продуктов (в пересчете на молоко) для взрослого и детского контингента населения.

В число молочных продуктов, исследуемых на содержание п, п'-ДДТ и его производных, а также изомеров ГХЦГ, входили: твердые и плавленые сыры, сметана, творог, сырковая масса и другие виды молочной продукции **(табл. 4)**.

Остатки ХОП в молочных продуктах, прошедших санитарно-гигиенический контроль в 2002 году, обнаруживались, в основном, в виде п, п'-ДДЭ-метаболита п, п'-ДДТ и -изомера ГХЦГ.

На основании данных таблицы 4 проведен расчет возможного суточного поступления ХОП в организм человека, с молоком и молочными продуктами, поступавшими на прилавки г. Киева **(табл. 5)**.

Согласно данным таблицы 5, суточное поступление суммарного количества изомеров ГХЦГ в организм человека с молочными продуктами в 2002 году составляло от 0,0001 до 0,0007 мг/сут, а суммарного количества п, п'-ДДТ и его производных – 0,0005–0,0028 мг/сут.

Сравнивая уровни суточного поступления ХОП в организм человека с молоком и молочными продуктами, установленные нами в начале 90-х годов, с уровнями, выявленными в 2002 году, видно, что суточное поступление изомеров ГХЦГ и производных п, п'-ДДТ с молоком в организм человека уменьшилось в 10 и 4–6 раз соответственно.

Таким образом, количественное содержание изомеров ГХЦГ и производных п, п'-ДДТ в молоке КРС отражает процесс постепенного снижения степени загрязнения объектов окружающей среды остатками инсектицидов и одновременно является индикатором возможной токсической нагрузки ХОП на животных и человека.

Таблица 1. Уровни содержания ХОП в молоке коров (средние показатели по трем стадам хозяйства), 1990–1991 гг.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Время отбора проб молока (месяц)** | | **Сумма изомеров ГХЦГ (мг/кг)** | | **Сумма производных п, п'-ДДТ (мг/кг)** |
| Июнь | | 0,0011 (0,0006–0,0017) | | 0,0037 (0,0024–0,0057) |
| Сентябрь | | 0,0015 (0,0012–0,0029) | | 0,0030 (0,0024–0,0057) |
| Ноябрь | | 0,0021 (0,0019–0,0029) | | 0,0020 (0,0023–0,0042) |
| Апрель | | 0,0014 (0,0010–0,0023) | | 0,0109 (0,0030–0,0274) |
| Июль | | 0,0054 (0,0027–0,0090) | | 0,0051 (0,0022–0,0071) |
| Сентябрь | | 0,0013 (0,0010–0,0017) | | 0,0025 (0,0020–0,0031) |
| Таблица 2. Уровни содержания ХОП в зеленых кормах и силосе (1990–1991 гг.) | | | | | |
| **Вид корма** | **Сумма изомеров ГХЦГ (мг/кг)** | | **Сумма производных п, п'-ДДТ (мг/кг)** | | |
| **Зеленая масса:** кукурузы | 0,0012 (0,0006–0,0026) | | 0,0062 (0,0027–0,0286) | | |
| сахарной свеклы | 0,0020 (0,0010–0,0029) | | 0,0045 (0,0020–0,0097) | | |
| **Силос:** из ботвы сахарной свеклы | 0,0035 (0,0032–0,0046) | | 0,0043 (0,0039–0,0062) | | |
| из зеленой массы кукурузы | 0,0059 (0,0037–0,0078) | | 0,0042 (0,0031–0,0059) | | |
| из зеленой массы гречихи | 0,0096 (0,0081–0,0118) | | 0,0021 (0,0015–0,0036) | | |

Таблица 3. Уровни возможного суточного поступления ХОП в организм сельского жителя с молоком и молочными продуктами (в пересчете на молоко), 1990–1991 гг.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Время отбора проб молока (месяц)** | **Сумма изомеров ГХЦГ (мг/кг)** | **Сумма производных п, п'-ДДТ (мг/кг)** |
| Июнь | 0,0014 | 0,0045 |
| Сентябрь | 0,0018 | 0,0037 |
| Ноябрь | 0,0026 | 0,0025 |
| Апрель | 0,0017 | 0,0134 |
| Июль | 0,0066 | 0,0062 |
| Сентябрь | 0,0016 | 0,0031 |

Таблица 4. Уровни содержания ХОП в молочных продуктах в пересчете на молоко (2002 г.)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Пробы молочных продуктов** | **Сумма изомеров ГХЦГ (мг/кг)** | **Сумма производных п, п'-ДДТ (мг/кг)** |
| Сыры: твердые | 0,0006 (0,0002–0,0008) | 0,0022 (0,0012–0,0024) |
| плавленые | 0,0004 (0,0003–0,0005) | 0,0023 (0,0019–0,0024) |
| Сметана | 0,0003 (0,0002–0,0004) | 0,0011 (0,0009–0,0012) |
| Сырковая масса | 0,0002 (0,0001–0,0002) | 0,0006 (0,0005–0,0007) |
| Творог | 0,0001 (<0,0001–0,0002) | 0,0004 (0,0002–0,0005) |
| Кисломолочные продукты | <0,0001 | 0,0004 (0,0003–0,0005) |

Таблица 5. Уровни возможного суточного поступления ХОП в организм человека с молоком и молочными продуктами (в пересчете на молоко), г. Киев, 2002 г.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Пробы молочных продуктов** | **Сумма изомеров ГХЦГ (мг/кг)** | **Сумма производных п, п'-ДДТ (мг/кг)** |
| Сыры:  твердые | 0,0007 | 0,0027 |
| плавленые | 0,0005 | 0,0028 |
| Сметана | 0,0004 | 0,0014 |
| Сырковая масса | 0,0003 | 0,0007 |
| Творог | 0,0001 | 0,0005 |
| Кисломолочные продукты | 0,0001 | 0,0005 |

**«Вольтамперометрический комплекс ИВА-5 для мониторинга элементов – токсикантов в воде и пищевых продуктах» [10]**

Контроль содержания токсичных металлов на уровне предельно-допустимых концентраций в природных, питьевых, сточных водах, продуктах питания и продовольственном сырье является важной проблемой, решение которой требует создания новых средств измерения и экспрессных, надежных методов анализа. Метод инверсионной вольтамперометрии, реализованный с использованием графитовых толстопленочных модифицированных электродов, обладает высокой чувствительностью и селективностью, низким влиянием матрицы и простотой в выполнении, легко автоматизируется. Это послужило основой при разработке лабораторного вольтамперометрического комплекса «ИВА-5».

Комплекс включает: электронный блок, электрохимический датчик, программное обеспечение, методическое обеспечение. Электронный блок позволяет в автоматическом режиме выполнять стадии накопления определяемого компонента на рабочем электроде, регистрации и измерения полезного сигнала и регенерации поверхности рабочего графитового электрода. Электрохимический блок связан через коллектор с электронным блоком и включает магнитную мешалку, электрохимическую ячейку, электроды. Индикаторным электродом является уникальный твердофазный графитсодержащий сенсор. Его преимущества перед российскими и зарубежными аналогами: экологическая безопасность; электрохимическая регенерация в процессе анализа; высокая чувствительность и селективность; широкий спектр определяемых элементов, простота и низкая стоимость. Различные варианты этого сенсора запатентованы. Программное обеспечение работает в операционной среде Windows в интерактивном режиме. Программа задает значения всех входных параметров, необходимых для выполнения анализа, обеспечивает математическую обработку аналитических сигналов, расчет концентрации определяемых веществ. Полученные экспериментальные данные могут быть выведены на печать в виде стандартного протокола или помещены в буфер обмена для передачи другим приложениям. Методическое обеспечение комплекса ИВА-5 включает метрологически аттестованные методики измерения концентраций меди, свинца, кадмия, цинка, никеля, хрома, молибдена, марганца, мышьяка, олова и ртути в диапазоне 0,01–10 000 мкг/л.

Лабораторный аналитический комплекс «ИВА-5» включен в Госреестр средств измерений (сертификат №9953) и рекомендован к применению Федеральным государственным центром экологического контроля и анализа Министерства природных ресурсов России.

**Пестициды группы хлорфеноксикарбоновых кислот**

Применение капиллярного электрофореза

Применение пестицидов было и остается одним из основных путей интенсификации сельскохозяйственного производства. Однако, будучи чужеродными химическими веществами, вносимыми в окружающую среду, пестициды могут представлять собой известную опасность для природы и человека. Многие пестициды способны длительно сохраняться в среде обитания людей, попадая из одного объекта среды в другой и превращаясь в более токсичные соединения. Согласно мировой экологической статистике пестициды входят в группу экотоксикантов, составляющих так называемую «грязную дюжину» [1].

В качестве гербицидов наибольшее распространение получили хлорфеноксикарбоновые кислоты (ФКК) и их производные. Ввиду отсутствия приемлемых альтернативных способов борьбы с сорняками производство и потребление пестицидов этой группы продолжает возрастать. Общая формула для соединений группы хлорфеноксикарбоновых кислот.

Известно влияние заместителей R1 и R2 на гербицидную активность этих соединений. В общем случае возрастание активности происходит при R=Hal, причем максимум гербицидной активности наблюдается при наличии в бензольном кольце двух атомов хлора, при дальнейшем росте числа атомов Hal гербицидная активность снижается. Таким образом, соединения группы 2,4 – дихлорфеноксикарбоновых кислот являются самыми активными гербицидами и, следовательно, наиболее широко используются. Активному распространению соединений группы 2,4 – Д способствует также наличие у отдельных ее представителей (2,4 – Д, 2,4 – ДМ, 2М-4ХП) гормональных свойств: применение препаратов, содержащих указанные гербициды, ведет к интенсификации биосинтеза белка, стимулированию корнеобразования и ускорению дозревания плодов [2].

Наиболее распространенные пестициды группы ФКК и их ПДК в водных объектах представлены в табл. 1.

Таблица 1. Перечень наиболее распространенных пестицидов группы ФКК и их ПДК в объектах окружающей среды

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Название*** | ***Синоним или краткое обозначение*** | ***ПДК, мг/л*** |
| *Кислота феноксиуксусная* | *ФУК* | *1 (питьевая вода)* |
| *Кислота 2,4 – дихлорфеноксиуксусная* | *2,4 – Д* | *0,03 (питьевая вода) 1 (природная)* |
| *Кислота 2-метил-4 хлорфеноксиуксусная* | *2М-4Х, МСРА* | *0,02 (воды рыбохоз. водоемов) 0,04 (сан-быт.)* |
| *Кислота 2,4,5 – трихлорфеноксиуксусная* | *2,4,5 – Т* | *Запрещена к применению!* |
| *Кислота 2,4 – дихлорфенокси-α-пропионовая* | *Дихлорпроп, 2,4 – ДР* | *0,5 (питьевая) 0,62 (природная)* |
| *Кислота 2-метил-4-хлорфенокси-α-пропионовая* | *Мекопроп, 2М-4ХП, МСРР* | *–* |
| *Кислота 2,4,5 – трихлорфенокси-α-пропионовая* | *2,4,5 – ТР, Silvex* | *–* |
| *Кислота 2,4 – дихлорфенокси-α-масляная* | *2,4 – ДВ* | *0,01 (питьевая)* |

В народном хозяйстве представители ФКК применяются в качестве гербицидов (для борьбы с сорняками), арборицидов (для уничтожения малоценных пород кустарников), альгицидов (для уничтожения водных растений при зарастании водоемов). Попадая в различные объекты окружающей среды, пестициды накапливаются в них либо включаются в различные миграционные цепи (рис. 1). При этом в каждом из объектов окружающей среды пестициды подвергаются всевозможным процессам разложения. ФКК характеризуются сравнительно низкой персистентностью – способностью сохраняться какое-либо время в окружающей среде, не теряя своей биологической активности, и, например, в почве подвержены каталитическим процессам разложения с участием микроорганизмов и ферментов: деалкилированию, дегалогенированию, гидролизу, разрыву кольца и т.д. с образованием в конечном итоге 2,4 – Д и 2,4 – ДХФ (2,4 – дихлорфенола), более стабильных, чем исходные соединения. Обладая хорошей растворимостью в воде, продукты разложения вымываются из почвы и поступают в грунтовые воды, а затем в открытые водные объекты.

Кроме того, в водные объекты ФКК могут поступать как при непосредственном внесении ядохимикатов в водоемы (в качестве альгицидов), так и со стоками химических и родственных производств. В водных объектах ФКК также претерпевают разложение до 2,4 – Д и 2,4 – ДХФ [3].

Стабильность 2,4 – Д в различных объектах отражена в табл. 2 и зависит как от физико-химических свойств вещества, так и биологической природы среды, температуры, влажности, УФ-радиации и т.д.

Таблица 2. Стабильность 2,4 – дихлорфеноксиуксусной кислоты   
в объектах окружающей среды.

|  |  |
| --- | --- |
| ***Объект среды*** | ***Максимальная стабильность препарата, сутки*** |
| *Почва* | *300–500* |
| *Растительные материалы* | *120–180* |
| *Водные организмы* | *100–150* |
| *Водная среда* | *120* |

О распределении 2,4 – Д в водных объектах имеются противоречивые данные. Учитывая коэффициенты распределения пестицида между отдельными компонентами биосферы, в [4] было показано, что наибольшая доля 2,4 – Д накапливается в воде (93,8%), а в [3] продемонстрировано распределение 2,4 – Д при поступлении в воду: основная доля (60%) метаболизируется в растительном материале в виде конъюгатов, незначительная часть (5–10%) адсорбируется донными осадками, песком и 30% остается в воде.

Экологическая безопасность пестицидов связана с их избирательностью, а также большей или меньшей персистентностью. Класс ФКК относится к среднетоксичным соединениям, значительно уступая по токсичности, например, группе хлорорганических пестицидов. Тем не менее ряд представителей ФКК обладают отдаленным токсическим действием: так у 2,4,5 – Т выражено эмбриотропное действие и этот препарат запрещен к применению в России.

Будучи ксенобиотиками, вносимыми в окружающую среду, пестициды представляют собой несомненную опасность для природы и человека. Важную роль в предотвращении негативных последствий применения пестицидов играет контроль за содержанием их токсических остатков в объектах окружающей среды, растениеводческой продукции, кормах и продуктах питания. Наиболее широко для анализа пестицидов класса ФКК используют физико-химические методы и в первую очередь ГЖХ и ВЭЖХ, отличающиеся высокой селективностью и чувствительностью определения ФКК [5,6,7,8]. Однако кроме вышеуказанных достоинств методики имеют ряд недостатков. Так, например, используемые в ГЖХ-варианте дериватизирующие агенты представляют собой высокотоксичные соединения, а в ВЭЖХ-варианте известно мешающее влияние гуминовых кислот и связанные с этим дрейф базовой линии, трудности при идентификации и количественном определении. Кроме того, оба хроматографических метода анализа характеризуются сложностью аппаратурного оформления.

В гораздо меньшей степени для аналитического контроля различных объектов на содержание пестицидов используют фотометрические, электрохимические, иммуноферментные методы и методы биоиндикации [5,9]. Большинство указанных методов характеризуются длительностью пробоподготовки, использованием большого количества (и объемов) реактивов, некоторые требуют наличия дорогих специфических реагентов.

Относительно новым, экспрессным и достаточно чувствительным методом анализа пестицидов является капиллярный электрофорез [8,9]. ФКК в нейтральных и щелочных растворах диссоциируют с образованием органических анионов. Этот факт определяет самый простой вариант их анализа методом капиллярного электрофореза – так называемый зонный электрофорез, при котором компоненты пробы, введеной с входного конца кварцевого капилляра, разделяются в электрическом поле за счет их различных подвижностей и детектируются в виде дискретных зон индивидуальных компонентов. Необходимо отметить важность разделения и последующего определения не только самих ФКК, но и продуктов их деструкции, многие из которых также оказывают токсическое воздействие на окружающую среду и человека. Для ФКК таким сопутствующим компонентом является 2,4 – дихлорфенол (2,4 – ДХФ).

В качестве разделительной системы выбрана смесь приоритетных гербицидов (кислоты: феноксиуксусная, 2,4 – дихлорфеноксиуксусная (2,4 – Д), 2,4,5 – трихлорфеноксиуксусная, 2,4 – дихлорфенокси-α-пропионовая и 2,4 – дихлорфенокси-α-масляная) и конечного продукта их разложения (2,4 – дихлорфенол). Все компоненты обладают заметным поглощением в УФ-области. Работа выполнялась на приборе «Капель-103» (НПФ АП «Люмэкс»), с кадмиевой лампой (λраб 228,8 нм); длина используемого кварцевого капилляра 65 см (эффективная длина – 55 см); внутренний диаметр капилляра 75 мкм.

Оптимизировались следующие условия разделения ФКК методом зонного электрофореза:

* Выбор ведущего электролита, оптимизация концентрации и рН.
* Ввод пробы (гидродинамический, электрокинетический), оптимизация времени ввода для гидродинамического способа. Оценка способа ввода с выходного конца капилляра.
* Рабочее напряжение.
* Полярность прибора.

**Литература**

1. Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде./ Пер. с англ. М.: Мир, 1992. – 281 с.
2. Давидюк Е.И. Эколого-гигиеническая оценка загрязнения объектов агробиоценоза некоторыми хлорорганическими пестицидами // Актуальні проблеми екогігієни і токсикології: Матеріали наук.-практ. конф. Київ, 28–29 травня, 1998. – К., 1998. – С. 79–82.
3. Лунев М.И. Пестициды и охрана агрофитоценозов. – М.: Колос, 1992. –267 с.
4. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочник. Т. 1. – М.: Колос, 1992. –566 с.
5. Федорова Л.М., Белова Р.С. Производные хлорфеноксиуксусных кислот и охрана окружающей среды. Саратов: СГУ, 1983. – 124 с.
6. Прогнозирование поведения пестицидов в окружающей среде. Тр. Сов.-амер. симпоз. Ереван, октябрь 1981. Л.: Гидрометеоиздат, 1984. – 306 с.
7. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. М.: Колос, 1977. – 215 с.
8. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. М.: Колос, 1983. – 297 с.
9. Методика выполнения измерений массовой концентрации 2,4 – Д, симазина, атразина в питьевой воде, воде водоемов и водоисточников методом ВЭЖХ. Уфа, РБ.АП-31/96.

10. В.М. Камышов, Х.З. Брайнина, Л.Э. Стенина, О.В. Инжеватова. «Вольтамперометрический комплекс ИВА-5 для мониторинга элементов – токсикантов в воде и пищевых продуктах»