

Н.Г. Проданчук, член-корр. АМН України, В.Д. Чмиль, д.б.н.

## К ОБОСНОВАННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОНЦЕПЦИИ ПДК ВРЕДНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ОСУЩЕСТВЛЕНИИ ГОСУДАРСТВЕННОГО САНИТАРНО- ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОГО НАДЗОРА ЗА КАЧЕСТВОМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Институт экогигиены и токсикологии им. Л.И.Медведя, г. Киев

По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), в конце прошлого века в промышленности, сельском хозяйстве и быту использовалось более 500 тысяч химических соединений, преимущественно органических, из которых более 40 тысяч были вредными для здоровья человека, а около 12 тысяч — токсичными [1]. Многие химические вещества под влиянием различных производственных процессов и факторов окружающей среды (хлорирование природной воды, отбеливание бумажной массы хлором и др.) способны превращаться в более токсичные соединения. Только для применения в сельском хозяйстве в Украине зарегистрировано более 200 пестицидов. В Украине в настоящее время действуют предельно допустимые концентрации (ПДК) примерно для 1500 химических веществ в воде (из них более 300 для пестицидов в воде водоемов), для более 200 пестицидов в атмосферном воздухе, около 300 ПДК пестицидов в почве и около 1000 максимально допустимых уровней (МДУ) пестицидов в сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах.

Уже только одно количество (далеко не полное) приведенных гигиенических нормативов химических веществ показывает, что задачи химико-аналитического контроля объектов окружающей среды, в ос-

нову которого положен контроль величин ПДК каждого из нормированных веществ, представляются необозримо большими, физически и экономически вряд ли осуществимы. Кроме того, при проведении такого контроля в поле зрения химика-аналитика не могут попасть неизвестные ненормированные химические вещества, которые могут представлять опасность для здоровья человека.

В связи с продолжающимся увеличением числа и количества химических веществ, используемых в промышленности, сельском хозяйстве и быту, и необходимостью повышения эффективности разрабатываемых профилактических мероприятий, направленных на минимизацию неблагоприятного влияния химических веществ на организм человека, очевидно, что нужна новая концепция и методология проведения химико-аналитического контроля объектов окружающей среды.

Дальнейшее рассмотрение вопросов и задач, связанных с совершенствованием химико-аналитического контроля объектов окружающей среды в связи с применением в промышленности, сельском хозяйстве и быту различных химических веществ, будет сделано на примере пестицидов, использование которых в сельском хозяйстве для защи-

ты культурных растений от вредителей, болезней и сорняков вызывает постоянную озабоченность общественности в плане возможного риска для здоровья человека при потреблении питьевой воды и пищевых продуктов, содержащих остатки этих ксенобиотиков.

Прежде, чем перейти к изложению конкретных предложений по реорганизации и проведению химико-аналитического контроля объектов окружающей среды в связи с производством и применением пестицидов следует проанализировать насколько концепция нормирования пестицидов в объектах окружающей среды, сельскохозяйственном и продовольственном сырье и пищевых продуктах и установления соответствующих ПДК и МДУ, действующая в настоящее время в Украине, защищает человека от вредного воздействия пестицидов.

**Вода.** Во всех развитых странах качество воды является предметом особого внимания государственных органов, общественности и средств массовой информации [2]. При этом общественность играет ведущую роль в привлечении внимания администрации к проблемам повышения качества питьевой воды.

Достижение необходимого качества питьевой воды в связи с применением пестицидов, обеспечивающего ее безопасность, возможно только в случае осуществления объективного химико-аналитического контроля за содержанием пестицидов в различных системах хозяйственно-питьевого водоснабжения. В основу такого контроля в большинстве развитых стран Северной Америки, Азии и до недавнего времени в большинстве стран Европы были положены гигиенические нормативы содержания пестицидов в питьевой воде, устанавливаемые международными (ВОЗ, WHO) и региональными (Агентство по охране окружающей среды США, EPA) организациями (табл. 1).

В Украине до недавнего времени для контроля за содержанием пестицидов в питьевой воде использовались ПДК действующих веществ пестицидов для воды открытых водоемов. Ранее уже отмечалось, что давно назрела необходимость пересмотра нашего отношения к назначению этого норматива [3]. Прежде всего этот норматив не подходит для

**Предельно допустимые концентрации (мкг/дм<sup>3</sup>) некоторых пестицидов  
в питьевой воде и воде водоемов хозяйственно-питьевого водопользования**

| Пестициды                       | WHO  | US EPA | ЕС   | СанПиН<br>2.1.4.559-96<br>(Россия) | ДсанПіН<br>8.8.1.2.3.4-<br>000-2001<br>(Украина) | ДсанПіН<br>(Наказ МОЗ<br>України<br>23.12.1996<br>N383) |
|---------------------------------|------|--------|------|------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Отдельный пестицид              | —    | —      | 0,1* | —                                  | —                                                | —                                                       |
| Пестициды (общее<br>содержание) | —    | —      | 0,5  | —                                  | —                                                | 0,1                                                     |
| Алахлор                         | 20   | 2      | —    | —                                  | 100                                              | —                                                       |
| Альдрин<br>Дильдрин             | 0,03 | —      | 0,03 | 2                                  | 0,4<br>нн                                        | —                                                       |
| Атразин                         | 2    | 3      | —    | —                                  | 1                                                | —                                                       |
| Бентазон                        | 30   | —      | —    | —                                  | 10                                               | —                                                       |
| Карбофуран                      | 5    | 40     |      |                                    | отс.                                             |                                                         |
| Хлортолурун                     | 30   |        |      |                                    | 20                                               |                                                         |
| ДДТ                             | 2    |        |      | 2                                  | 2                                                |                                                         |
| Гептахлор<br>Гептахлорэпоксид   | 0,03 | 0,6    | 0,03 | 50                                 | 1                                                |                                                         |
| Гексахлорбензол                 | 1    | 1      |      |                                    | 1                                                |                                                         |
| Далапон                         |      | 200    |      | 2000                               | 40                                               |                                                         |
| Диносеб                         |      | 7      |      | 100                                |                                                  |                                                         |
| Изопротурон                     | 9    |        |      |                                    | 90                                               |                                                         |
| Линдан                          | 2    | 0,2    |      | 2                                  | 20                                               |                                                         |
| 2М-4Х                           | 2    |        |      |                                    | 3                                                |                                                         |
| Метоксихлор                     | 20   | 40     |      |                                    | 20                                               |                                                         |
| Метолахлор                      | 10   |        |      |                                    | 20                                               |                                                         |
| Молинат                         | 6    |        |      |                                    | 70                                               |                                                         |
| Пендиметалин                    | 20   |        |      |                                    | 20                                               |                                                         |
| Перметрин                       | 20   |        |      |                                    | 50                                               |                                                         |
| Пропанил                        | 20   |        |      |                                    | 100                                              |                                                         |
| Пиридат                         | 100  |        |      |                                    | 2                                                |                                                         |
| Симазин                         | 2    | 4      |      | отс.                               | отс.                                             |                                                         |
| Трифлуралин                     | 20   |        |      |                                    | 20                                               |                                                         |
| 2,4-ДМ                          | 90   |        |      | 500                                | 2                                                |                                                         |
| 2,4-ДП                          | 100  |        |      |                                    | 500                                              |                                                         |
| 2М-4ХП                          | 10   |        |      |                                    | 60                                               |                                                         |

\* Кроме альдрина, дильдрина, гептахлора и гептахлорэпоксида.

оценки реальной опасности для здоровья человека остатков пестицидов, поступающих в организм человека с водой, в связи с тем, что вода открытых водоемов не является питьевой. К тому же сравнение этих нормативов для некоторых пестицидов, установленных в Украине, с нормативами для питьевой воды ВОЗ (табл. 1) показывает, что более

половины этих нормативов на один-два порядка выше нормативов ВОЗ. И, наконец, этот норматив не подходит для целей государственного санитарно-эпидемиологического надзора за применением пестицидов так как, с одной стороны, невозможно обеспечить соблюдение такого норматива в связи с возможностью поступления пестицидов в

открытые водоемы с разных участков их применения различными путями (поверхностный сток с сельскохозяйственных полей, авиа и наземное применение пестицидов в лесу, сточные воды растворных узлов и складов пестицидов и др.), а, с другой стороны, представляется весьма проблематичной сама возможность установления единой

ПДК, которая бы учитывала реальную опасность пестицида для разных представителей флоры и фауны водоема.

Однако, пожалуй самый существенный и очевидный недостаток традиционных способов гигиенического нормирования химических веществ в объектах окружающей среды и, в частности, пестицидов в воде, заключается в том, что каждый новый норматив устанавливается без учета возможного присутствия в воде других пестицидов. В то же время во многих случаях можно предположить, что влияние на организм человека многих остатков пестицидов будет носить аддитивный характер, например, в случае фосфорорганических пестицидов или пестицидов — производных карбаминовой кислоты, которые обладают одним и тем же механизмом токсического действия (ингибирование холинэстеразы) [4, 5]. Принимая во внимание это обстоятельство Сенат и Палата представителей Конгресса США в 1996 г. внесли поправки в прежний Федеральный Акт о инсектицидах, фунгицидах и родентицидах (1972 г.), направленные на обеспечение большей защиты здоровья человека от вредного влияния пестицидов [6]. В соответствии с новым Законом США о защите качества пищевых продуктов все нормативы фосфорорганических инсектицидов и инсектицидов — производных карбаминовой кислоты должны были быть пересмотрены к 1999 г. с учетом их аддитивного действия.

В настоящее время самую надежную защиту здоровья человека в связи с потреблением питьевой воды, в которой могут присутствовать остатки пестицидов, обеспечивает Директива Европейского Экономического сообщества 80/778/ЕЕС, пересмотренная в 1997 г. (98/83/ЕЕС) [7]. В этой Директиве Европейский Союз по сути отказался от установления величин ПДК пестицидов в зависимости от их токсичности и механизма действия. В соответствии с этой Директивой концентрация любого отдельного (одного) пестицида в питьевой воде не должна превышать  $0,1 \text{ мкг/дм}^3$ , а суммарная концентрация всех пестицидов не должна быть больше  $0,5 \text{ мкг/дм}^3$ . Установление таких низких нормативов, действительно отвечающих принципам охраны

здоровья населения в связи с применением пестицидов, стало возможным благодаря использованию для водоподготовки новейших эффективных технологий очистки воды от вредных химических веществ, сочетающих использование традиционных коагулянтов-флокулянтов и песчаных фильтров с адсорбцией на активированном угле, озонированием и мембранными фильтрами [8]. Для контроля таких низких нормативов пестицидов в 1997 г. началась разработка совместного проекта SMT4-СТ96-2142 семи исследовательских центров Франции, Бельгии, Германии, Нидерландов, Испании и Португалии, целью которого являлась разработка метода определения множественных остатков пестицидов в воде с помощью твердофазной экстракции [8]. В соответствии с целью этого проекта был согласован приоритетный список пестицидов, подлежащих контролю в питьевой воде, которые представляли общий интерес для Европейских стран, содержащий 38 пестицидов (27 гербицидов, 7 инсектицидов, 1 фунгицид и 3 метаболита симм-триазинов), и разработана методика определения этого списка пестицидов на основе использования сочетания газовой и жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии, позволяющая контролировать содержание пестицидов в питьевой воде на уровне требований Европейской Директивы.

В Украине утверждены "Державні санітарні правила і норми. Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання" [9]. В целом этот документ является безусловно шагом вперед по сравнению с прежними нормативами содержания ксенобиотиков в питьевой воде. Тем не менее, с сожалением приходится констатировать, что по непонятным причинам в этом документе норматив суммарного содержания пестицидов в питьевой воде ( $0,1 \text{ мкг/дм}^3$ ) в пять раз ниже Европейского, а норматив содержания одного (отдельного) пестицида вообще отсутствует. В связи с этим следует напомнить, что в Украине в соответствии с действующим законодательством при утверждении гигиенического норматива содержания ксенобиотика в какой-либо матрице обязательно следует указы-

вать официальную методику анализа, которая позволяет контролировать этот норматив. И это правильно. К сожалению, в настоящее время в Украине отсутствуют аттестованные методики анализа, которые бы позволяли контролировать содержание пестицидов в воде на уровне европейских нормативов, не говоря уже о контроле украинского норматива. Кроме того, при установлении такого норматива обязательно необходимо было проверить могут ли отечественные технологии водоподготовки обеспечить соблюдение устанавливаемого норматива, для чего опять же необходима методика анализа, обладающая соответствующим пределом количественного определения. В связи с этим следует признать, что пока украинский норматив содержания пестицидов в питьевой воде носит исключительно декларативный характер.

Таким образом, принимая во внимание вполне очевидное аддитивное неблагоприятное действие отдельных представителей некоторых классов пестицидов на организм человека, следует констатировать, что концепция установления ПДК отдельных пестицидов в воде и их последующего контроля не в состоянии обеспечить безопасность потребления питьевой воды для населения. Практика отказа от нормирования отдельных пестицидов в воде и регулирования содержания остатков пестицидов в воде не с помощью величин ПДК, а исключительно с помощью возможностей современных технологий водоподготовки, исповедуемая Европейским Союзом, в настоящее время является самой привлекательной и прогрессивной с точки зрения защиты здоровья человека от вредного влияния пестицидов, способных попадать в организм с питьевой водой.

**Почва.** Прежде чем перейти к рассмотрению того, насколько величины ПДК пестицидов в почве, устанавливаемые в настоящее время в Украине, связаны с реальными количествами пестицидов, которые могут мигрировать из почвы в культурные растения, корма и воду при применении пестицидов в соответствии с регламентированными нормами расхода, следует получить ответ на следующие два вопроса:

- 1) что входит в понятие "почва"?
- 2) можно ли вообще точно опре-

делить содержание пестицида в почве (или насколько точно можно определить содержание пестицида в почве)?

В соответствии со стандартом ИСО 11074-1 Качество почв [10] "Почва — это верхний слой земной коры, состоящий из минеральных частиц, органического вещества, воды, воздуха и живых организмов". В связи с этим в контексте охраны почв от загрязнения пестицидами следует принимать во внимание поверхностный слой почвы, более глубокие почвенные слои и грунтовые воды.

При попадании пестицида в почву (например, при внесении в почву довсходовых гербицидов) происходит распределение пестицида, главным образом, между минеральными частицами и органическим веществом почвы, где пестицид будет находиться в адсорбированном состоянии почвенными коллоидами (частицами с диаметром  $< 0,2$  мк), и почвенной водой (почвенным раствором), в которой пестицид может находиться в растворенном или суспендированном состоянии [11]. Отсюда следует, что количество пестицида в отобранной пробе почвы в пересчете на абсолютно сухую почву будет изменяться в зависимости от количества внутрипочвенной воды (влажности почвы). Понятно, что простое высушивание навески отобранной пробы почвы до абсолютно сухого состояния, необходимое для проведения дальнейшего анализа, приведет к ошибочному результату, так как в этом случае будет получено суммарное содержание пестицида, находящегося в почве и почвенной воде. В связи с этим очевидна некорректность эксперимента по изучению стабильности пестицидов в почве в соответствии с Методическими указаниями по гигиенической оценке новых пестицидов [12].

Следующий важный вопрос: можно ли в принципе говорить о ПДК пестицидов в почве по аналогии с ПДК пестицидов в воде, воздухе рабочей зоны или МДУ пестицидов в пищевых продуктах?

В свете современных представлений величины ПДК (или МДУ) химических веществ являются стандартами качества воды, воздуха или пищевого продукта, на основе которых осуществляется защита здоровья человека от негативного влия-

ния химических веществ, находящихся в этих объектах. На практике это означает, что в любой момент потребления человеком воздуха, воды или пищевого продукта концентрация какого-либо вещества в этих объектах не должна превышать нормируемого значения. К какому же моменту времени должна быть отнесена величина ПДК пестицида в почве?

Известно, например, что гербициды с установленными нормами расхода могут вноситься в почву до посева культуры, до всходов сорных растений, до всходов культурных растений, после всходов культурных растений и в различные фазы вегетации культуры. Инсектициды, акарициды и фунгициды в основном применяются для обработки наземных частей сельскохозяйственных культур в период их вегетации (в этих случаях очень трудно определить какая же часть количества примененного пестицидного препарата может попасть непосредственно на почву).

С момента попадания пестицида в почву начинаются процессы его инактивации и разложения. Поэтому к моменту начала возможного поступления пестицида из почвы в вегетирующее растение концентрация пестицида в почве в корневой зоне сельскохозяйственной культуры будет существенно отличаться от исходной концентрации пестицида в почве и по мере вегетации сельскохозяйственной культуры будет перманентно уменьшаться. В связи с этим возникает следующий вопрос: какой же момент времени после применения пестицида следует считать точкой отсчета для определения ПДК пестицида в почве? Для ответа на этот вопрос следует рассмотреть факторы, которые влияют на поведение пестицидов в почве.

Два основных процесса определяют поведение пестицида в почве — адсорбция и выщелачивание [11, 13].

Адсорбция пестицидов в значительной степени определяет биологическую активность (фитотоксичность) пестицидов (гербицидов) в почве [11]. В свою очередь, величина адсорбции пестицида почвой зависит от природы и физико-химических свойств почвенных коллоидов и пестицида, которые определяют межмолекулярные взаимодействия пестицида с высоко реакци-

онными и высоко специфичными почвенными коллоидами [14,15]. Почвенные коллоиды обычно состоят из органической и минеральной фракции. Адсорбционная способность различных коллоидных фракций характеризуется двумя основными параметрами — катионообменной емкостью (способностью) и площадью поверхности. Органическое вещество (гуминовые кислоты, фульвокислоты, гумин) и глинистые минералы почвы (монтмориллонит, вермикулит и др.), имеющие наибольшую площадь поверхности и катионообменную емкость из всех компонентов почвы, являются доминирующими факторами, которые влияют на взаимодействие молекул пестицида с почвой [14]. Органическое вещество почвы следует рассматривать как наиболее важный параметр, который определяет адсорбцию пестицидов-неэлектролитов в почве, поскольку подвижность этих пестицидов в почве обратно пропорциональна содержанию органического вещества почвы [16].

Адсорбция и десорбция пестицида почвенными коллоидами зависят также от формы и конфигурации молекулы, кислотности или основности, растворимости в воде, распределения заряда органического катиона, полярности, молекулярного размера и поляризуемости [14].

Таким образом, чем сильнее адсорбируется пестицид почвой, тем меньше его фитотоксическое действие и его миграция из почвы в культурные растения. В свою очередь, чем сильнее адсорбируется пестицид почвой, тем быстрее происходит его разложение микроорганизмами [17] и тем меньше вероятность его последующей миграции в культурные растения.

В связи с этим очевидно, что не может быть одной величины ПДК пестицида для разных типов почв. Не может быть и одной величины ПДК пестицида в почве при выращивании различных сельскохозяйственных культур. В свое время было убедительно показано, что корневое или побеговое всасывание пестицида из почвы растениями различается в зависимости от типа растения и применяемого пестицида [18,19].

Другим по важности процессом, который определяет поведение пес-

тицида в почве и должен в принципе также обуславливать величину его ПДК, является выщелачивание. Выщелачивание является основным процессом, в результате которого пестициды, находящиеся в почвенной воде в растворенном или суспендированном состоянии и которые в связи с этим обладают наибольшей вероятностью миграции в культурные растения, удаляются из почвенного профиля под воздействием воды, которая фильтруется через слой почвы [13]. Выщелачивание является единственным процессом, ответственным за вымывание пестицидов из сельскохозяйственных почв, которое может привести к последующему загрязнению подземных и поверхностных вод. Количество выщелачиваемых пестицидов из пахотного слоя почвы зависит от физико-химических свойств пестицида, типа, гидрологии и структуры почвы, агроклиматических условий и продолжительности выпадения дождевых осадков и/или орошения. Как правило, это количество составляет около 1% от примененной массы пестицида, но при определенных условиях может достигать и 5% [13].

Структура и тип почвы сильно влияют на выщелачивание пестицидов. В глинистых почвах происходит агрегирование частиц почвы, которое в дальнейшем приводит к образованию трещин (каналов), через которые может протекать вода. В результате этого большая часть почвенной матрицы может не контактировать с потоком воды, в связи с чем равновесная концентрация растворенного пестицида по всему почвенному профилю не достигается. Напротив, в песчаных и легких суглинистых почвах вода движется между отдельными почвенными частицами внутри почвенной матрицы подобно движению растворителя в хроматографической колонке. Тем не менее имеются доказательства, что и в этих почвах, обладающих гидрофобными свойствами или имеющих гидрологические разрывы, могут образовываться предпочтительные потоки воды, которые также значительно уменьшают контакт воды со всей матрицей почвы [20].

Наличие предпочтительных потоков воды в почве существенно увеличивает риск выщелачивания

пестицидов поверхностными и подземными водами, так как в этом случае биологическая и химическая реакционная способность верхнего слоя почвы не задействована и пестициды быстро достигают подпочвенных слоев, где деградиационные и сорбционные процессы менее эффективны [21].

Хотя в литературе есть данные, демонстрирующие некоторую корреляцию между адсорбцией или выщелачиванием и растворимостью в воде для гербицидов одного и того же химического класса [22,23], имеется значительно больше экспериментальных доказательств, не подтверждающих эту зависимость [11]. В то же время установлено, что выщелачивание прямо связано с адсорбцией пестицидов на почвенных коллоидах [24].

Все вышеизложенное указывает на необходимость проведения тщательных натурных исследований по выщелачиванию пестицидов и их метаболитов в конкретном почвенном регионе до принятия решения об использовании пестицида в сельскохозяйственной практике и установления величины его ПДК в почве. Для этой цели могут быть использованы лабораторные почвенные колонки, тонкослойная хроматография и лизиметры. Однако следует помнить, что распределение пестицида, которое получают при изучении выщелачивания в лабораторных условиях, может значительно отличаться от его распределения в полевых условиях вследствие частого изменения направления движения почвенных вод. В связи с этим полевые исследования являются обязательным элементом при изучении выщелачивания пестицидов.

Таким образом адсорбция и выщелачивание являются важными факторами, которые определяют поведение пестицида в полевых условиях. Как правило, пестициды с низкой подвижностью или высокой адсорбируемостью на данном типе почвы будут представлять меньшую опасность как с точки зрения их миграции из почвы в культурные растения, так и с точки зрения возможного загрязнения ими поверхностных и подземных вод. В связи с этим нормирование пестицидов в почве должно проводиться с обязательным учетом типа и гидрологических особенностей почвы, выра-

щаемых сельскохозяйственных культур и ожидаемых климатических условий в конкретном сельскохозяйственном регионе. Не может быть одной величины ПДК пестицида для всех почв и для всех выращиваемых сельскохозяйственных культур. Кроме того, не все количество пестицида, находящегося в почве, будет представлять опасность с точки зрения загрязнения культурных растений, кормов и грунтовых вод. Если в случае воды, воздуха или пищевого продукта все количество пестицида, находящегося в этих матрицах, представляет опасность для здоровья человека, то в случае оценки опасности пестицида, находящегося в почве (в аспекте загрязнения выращиваемой сельскохозяйственной продукцией и грунтовых вод), нельзя механически ориентироваться на общую величину загрязнения пестицидом почвы (валовую концентрацию), которая определяется в результате анализа. В последнем случае представляет опасность только та часть валовой концентрации пестицида, которая находится в подвижной форме в почвенном растворе, тогда как значительная часть количества пестицида, находящегося в почве, не будет принимать участия в загрязнении выращиваемой сельскохозяйственной продукцией и грунтовых вод. Следует заметить, что целесообразность установления региональных ПДК с учетом различных почвенно-климатических условий отмечалась еще в середине 80-х годов прошлого века в работах отечественных гигиенистов; была разработана методика для расчета таких ПДК [25]. К сожалению, эти разработки не получили дальнейшего развития.

**Пищевые продукты.** Пищевые продукты представляют собой единственную матрицу, для которой концепция установления и контроля величин МДУ пестицидов в наибольшей степени отвечает своему назначению — минимизации вредного влияния пестицидов на организм человека в связи с потреблением пищевых продуктов, содержащих остатки пестицидов. Во многом это обусловлено тем, что большинство пищевых продуктов (фрукты, овощи, зерновые и др.) могут содержать только те пестициды, которые использованы для защиты данной сельскохозяйственной культуры. В

самом крайнем случае количество применяемых пестицидов может достигать 3-х (гербицид, инсектицид, фунгицид). Тем не менее даже в этом случае вероятность аддитивного влияния этих пестицидов на организм человека практически отсутствует в связи с различными механизмами их биологического действия. Однако при этом нельзя не принимать во внимание аддитивное влияние одного и того же пестицида на организм в связи с различными видами экспозиций (вода, пищевой продукт) и потреблением различных пищевых продуктов, которые могут содержать остатки одного и того же пестицида, и суммирование токсического эффекта при потреблении пищевых продуктов, содержащих различные пестициды с одинаковым типом биологического действия (фосфорорганические пестициды, карбаматы и др.). Нельзя упускать из вида и аддитивность токсического действия на организм в связи с токсикологически значимыми продуктами разложения применяемых пестицидов.

При установлении МДУ пестицидов в пищевых продуктах для адекватной защиты детского населения US EPA ввело дополнительный 10-кратный фактор безопасности. Кроме того, учитывая аддитивное воздействие на организм представителей некоторых классов пестицидов (ФОП, карбаматы), принято решение с момента принятия Закона о защите качества пищевых продуктов (3 августа 1996 года) пересмотреть все существующие нормативы в соответствии с новым установленным стандартом безопасности. 33% существующих нормативов должны были быть пересмотрены в течении 3 лет, 66% — в течении 6 лет и 100% — в течении 10 лет.

Европейская Директива по детскому питанию 1999/39/ЕС от 1 июля 2002 года ограничила остатки всех пестицидов до максимального уровня 0,01 мг/кг в этих пищевых продуктах. Директивы ЕС 1999/39 и 1999/50 запрещают продажу пищевых продуктов для детского питания, содержащих остатки любого пестицида выше 0,01 мг/кг. В связи с этим лаборатории аналитической химии, которые контролируют содержание остатков пестицидов в пищевом сырье, должны располагать методиками анализа множествен-

ных остатков пестицидов на уровне 0,005 мг/кг для всех пестицидов.

В работах отечественных гигиенистов, направленных на защиту детского контингента населения в связи с применением пестицидов, основной упор делается на то, что продовольственное сырье для производства продуктов детского питания, особенно для детей раннего возраста, должно выращиваться без применения пестицидов на почвах, не содержащих остатки пестицидов и других опасных агрохимикатов [26]. Несмотря на бесспорную привлекательность такого подхода нельзя не отметить, что практическая реализация этого подхода в современных условиях в силу ряда объективных причин будет связана с большими (и едва ли разрешимыми) трудностями.

Что же необходимо сделать для того, чтобы привести в соответствие с международными требованиями нормирование пестицидов в различных средах и матрицах и химико-аналитический контроль за безопасностью потребления человеком воды и пищевых продуктов в связи с применением пестицидов в Украине?

При нормировании пестицидов в воде прежде всего следует отказаться от установления величин ПДК для воды водоемов (водных объектов) хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования по следующим причинам:

- в связи с многочисленными, различными и зачастую непредсказуемыми и неизвестными путями поступления пестицидов в открытые водоемы величины ПДК пестицидов в них не могут регулироваться, в результате чего теряется одно из основных назначений гигиенического норматива;
- в связи с тем, что вода открытых водоемов не является питьевой и не предназначена для прямого потребления человеком;
- в связи с невозможностью установления единой экологически безопасной величины ПДК пестицида в воде открытого водоема, которая бы была безвредной для всех представителей фауны и флоры водоема с обязательным учетом аддитивности воздействия представителей некоторых классов пестицидов;
- в связи с трудностью в настоящее время моделирования в научно-

исследовательских учреждениях Украины водных экосистем, отвечающих международным требованиям;

- в связи с тем, что разработка и установление экологических ПДК выходит за пределы сферы деятельности и компетенции специалистов по гигиене применения пестицидов.

Для контроля за содержанием пестицидов в питьевой воде необходимо составить и официально утвердить приоритетный список пестицидов, подлежащих санитарно-эпидемиологическому контролю в питьевой воде, т.е. в воде поверхностных (реки, озера) и подземных (колодцы, артезианские скважины) водоисточников, прошедшей стадию водоподготовки, с учетом объемов и ассортимента пестицидов, применяемых в сельском хозяйстве Украины. При этом следует принять во внимание, что, например, 80% европейского приоритетного списка пестицидов, подлежащих контролю в питьевой воде, составляют гербициды и продукты их разрушения [8].

В самое ближайшее время необходимо внести коррективы в ДсанПиН "Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарського-питного водопостачання", т.е. привести в соответствие с европейскими нормативами величины ПДК для отдельного пестицида и их суммы.

В отличие от воды почва представляет собой малодинамичную многопараметрическую систему, характеризующуюся наличием различных видов, типов и подтипов, стандартизовать которые возможно только в результате проведения сложных теоретических и экспериментальных исследований [27]. Этим объясняется тот факт, что до начала 70-х годов прошлого столетия почва была единственным элементом биосферы, в котором в бывшем СССР и в большинстве развитых стран не нормировалось содержание химических веществ-загрязнителей. И сегодня на международном уровне нормативов содержания загрязнителей в почве, в том числе и пестицидов, нет. Эти нормативы присутствуют, как правило, в некоторых национальных стандартах. Это обусловлено конечно же не недоработкой со стороны соответствующих международных организаций

в области стандартизации, а принципиальной невозможностью разработки таких стандартов, которые были бы легитимными на международном уровне. На национальном же уровне, в том числе и в Украине, эти стандарты (величины ПДК) для того, чтобы они имели рациональный смысл и практическую ценность, должны разрабатываться, как минимум, для каждого типа почв. При этом следует отметить, что такая разработка потребует проведения обширных и чрезвычайно сложных экспериментов как в лабораторных, так и в полевых условиях, и повлечет за собой весьма и весьма значительные финансовые затраты. Тем не менее даже и в этом случае невозможно будет гарантировать получение действительно достоверных результатов, поскольку практически невозможно учесть все факторы, которые могут влиять на систему "почва-пестицид" в условиях конкретного почвенного и климатического региона.

Принимая во внимание все вышеизложенное следует признать нецелесообразной разработку величин ПДК пестицидов в почве на основе алгоритма, который используется в настоящее время в Украине, вследствие невозможности стандартизации и стабилизации условий воспроизведения эксперимента и невозможности получения в связи с этим нормативов, которые бы реально отражали опасность загрязнения выращиваемой сельскохозяйственной продукции, грунтовых и подземных вод пестицидами для различных почвенных и климатических регионов в случае превышения этих нормативов. Всем разработанным до настоящего времени величинам ПДК в почве следует придать статус ОДК (ориентировочной допустимой концентрации) и впредь при гигиенической оценке новых пестицидов разрабатывать только величины ОДК. Для того, чтобы величины ОДК пестицидов в почве как можно точнее отражали реальную ситуацию необходимо пересмотреть "Временные методические указания по применению расчетного метода обоснования ориентировочных допустимых концентраций (ОДК) пестицида в почве" (№2283-81 от 14.01.81 г.) и вернуться к расчету региональных ОДК на основе существующей методики [25].

Для совершенствования нормирования пестицидов в пищевых продуктах прежде всего необходимо составить приоритетный список пестицидов, подлежащих санитарно-эпидемиологическому контролю в овощах, фруктах и зерновых культурах, т.е. в матрицах, подверженных непосредственному воздействию пестицидов, и составляющих основную часть пищевого рациона. Далее необходимо разработать программу пересмотра МДУ пестицидов, способных оказывать аддитивное действие на организм человека (в первую очередь фосфорорганических пестицидов). При этом следует не упускать из вида и токсикологически значимые продукты разложения пестицидов. Игнорировать дальше очевидную возможность нахождения в пищевом рационе человека не одного, а нескольких пестицидов и продуктов их разложения, обладающих одним и тем же механизмом биологического действия, нельзя. В связи с этим для совершенствования нормирования пестицидов, обладающих одинаковым механизмом действия (разработка величин МДУ и допустимой суточной дозы -ДСД), предлагается, по аналогии с полихлорированными дибензодиоксинами [28], выражать токсичность фосфорорганических пестицидов и карбаматов с помощью коэффициентов токсичности. Например, токсичность фосфорорганических пестицидов может быть выражена по отношению к паратион-метилу (метафосу) — наиболее токсичному среди применяемых в сельском хозяйстве ФОП, коэффициент токсичности которого принимается за единицу. В табл. 2 приведены рассчитанные таким образом коэффициенты токсичности для некоторых ФОП. В табл. 3 приведены рассчитанные коэффициенты токсичности по отношению к карбофурану для карбаматов. Для расчета коэффициентов токсичности, приведенных в табл. 2 и 3, были использованы величины ЛД<sub>50</sub> для крыс [29]. Величины ДСД и МДУ в этих случаях должны выражаться в "метафосном" или "карбофурановом" эквиваленте. Расчет концентрации ФОП или карбаматов в анализируемых матрицах, которая в данных случаях называется эквивалентной токсической концентрацией, следует производить путем ум-

ножения значений концентраций отдельных пестицидов на соответствующие им значения коэффициентов токсичности.

Изложенное выше свидетельствует о назревшей необходимости пересмотра "Методических указаний по гигиенической оценке новых пестицидов" (Киев, 1988).

В основу реорганизации и проведения химико-аналитического контроля за качеством объектов окружающей среды и пищевых продуктов в связи с применением пестицидов, отвечающего международным требованиям, должна быть положена методология определения множественных остатков пестицидов, которая позволит охватить несколькими методиками весь ассортимент пестицидов, используемых в сельском хозяйстве Украины. Такая методология является доминирующей в современной аналитической химии пестицидов и широко используется контролирующими агентствами США (US EPA, US FDA) и странами-участницами Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР). Внедрение этой методологии в практику будет иметь ряд важных преимуществ по сравнению с используемыми в настоящее время в Украине МВИ, которые, как правило, предназначены для определения только одного пестицида в каждой анализируемой матрице. Эти преимущества заключаются в следующем: увеличивается общее количество пестицидов и продуктов их разрушения, которые могут быть определены в одной пробе, общее время анализа значительно уменьшается, значительно снижаются финансовые затраты на проведение анализа и, наконец, применяемые методики при необходимости могут быть быстро приспособлены к новым матрицам и новым пестицидам.

При проведении химико-аналитического контроля за содержанием остатков пестицидов в питьевой воде следует отказаться от использования для этих целей величин ПДК пестицидов для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования и руководствоваться при этом исключительно европейскими нормативами как для отдельных пестицидов, так и для их суммы. Для этих целей и для оценки эффективности технологий водоподготовки необходимо

Таблица 2

**Коэффициенты токсичности действующих веществ фосфорорганических пестицидов**

| Действующее вещество     | Коэффициент |
|--------------------------|-------------|
| Паратион-метил (метафос) | 1           |
| Хлорпирифос              | 0,02        |
| Фозалон                  | 0,02        |
| Диметоат                 | 0,007       |
| Диазинон                 | 0,002       |
| Фенитротион              | 0,002       |
| Фоксим                   | 0,001       |

Таблица 3

**Коэффициенты токсичности действующих веществ карбаматов**

| Действующее вещество | Коэффициент |
|----------------------|-------------|
| Карбофуран           | 1           |
| Форметанат           | 0,5         |
| Метиокарб            | 0,4         |
| Пропоксур            | 0,2         |
| Бендиокарб           | 0,1         |
| Фуратиокарб          | 0,1         |
| Пиримикарб           | 0,06        |
| Триметокарб          | 0,06        |
| Этиофенкарб          | 0,04        |
| Бенфуракарб          | 0,03        |
| Карбарил             | 0,03        |
| Карбосульфат         | 0,03        |
| Изопрокарб           | 0,02        |
| Ксилкарб             | 0,02        |
| Фенобукарб           | 0,01        |
| ХМС                  | 0,01        |
| Метолкарб            | 0,01        |

разработать и аттестовать методику определения множественных остатков пестицидов в питьевой воде в соответствии с разработанным приоритетным списком пестицидов.

Для проведения химико-аналитического контроля за содержанием остатков пестицидов и величинами их ОДК в почве необходимо разработать и аттестовать методику определения множественных остатков пестицидов, которая должна включать все пестициды, которые в настоящее время используются в сельском хозяйстве Украины.

Для проведения химико-аналитического контроля за содержанием остатков пестицидов и величинами их МДУ в овощах, фруктах и зерновых культурах необходимо разработать и аттестовать методики определения множественных остатков пестицидов в соответствии с разрабо-

танным приоритетным списком пестицидов. Основной упор при осуществлении государственного санитарного-эпидемиологического надзора за применением пестицидов на этих культурах должен быть сделан не на химико-аналитическое определение остатков пестицидов в этих матрицах, а на постоянный контроль за правильным использованием разработанных регламентов и соблюдением норм расхода пестицидов. Контроль за содержанием остатков пестицидов в производимой сельскохозяйственной продукции с помощью разработанных методик анализа множественных остатков должен проводиться только в отдельных случаях (периодически) с целью подтверждения того, что разработанные регламенты и нормы расхода пестицидов выдерживаются.

Совершенствование методоло-

гии нормирования вредных химических веществ в объектах окружающей среды, сельскохозяйственном и продовольственном сырье, пищевых продуктах и вытекающая отсюда необходимость модернизации проведения химико-аналитического контроля за их содержанием в этих матрицах — ключ к уменьшению вредного влияния ксенобиотиков на человека. Гарантией получения реальных результатов модернизации химико-аналитического контроля за содержанием ксенобиотиков в среде обитания человека является наличие в государственной санитарно-эпидемиологической службе Украины испытательных лабораторий, аккредитованных в соответствии с ДСТУ ISO/IEC 17025-2001 [30], и повседневное выполнение аккредитованными лабораториями требований этого стандарта.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.А., Кимстач В.А., Кузьмин Н.М. и др. Концепция химико-аналитического контроля объектов окружающей среды // Ж.Рос.хим.о-ва им.Д.И.Менделеева.—1993.—Т.37, №4.—С.20-27.
2. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник (3-е изд., перераб. и доп.). — М., 2000.—848 с.
3. Проданчук Н.Г., Подрушняк А.Е., Чміль В.Д. К проблеме использования величин допустимой суточной дозы при установлении гигиенических нормативов пестицидов в продуктах питания и объектах окружающей среды // Современные проблемы токсикологии.—2002.—№2.—С.51-55.
4. Каган Ю.С. Общая токсикология пестицидов. — К., 1981.—174 с.
5. Проданчук М.Г. Развитие научных идей Ю.С.Кагана в современной токсикологии // Актуальные проблемы токсикологии. Тезисы докладов. Научная конференция, посвященная 75-летию со дня рождения член-корреспондента НАН, АМН Украины, профессора, доктора медицинских наук Юрия Соломоновича Кагана, 7-8 октября 1999 г. - Киев, 1999.— С.6-15.
6. Food Quality Protection Act of 1996, Public Law 104-170.
7. Council Directive EC 98/83 on the quality of water intended for human consumption, 3 November 1998.
8. Jaskulke E., Patty L., Bruchet A. Evaluation of Pesticide Residues in Water. (Pesticide Chemistry and Bioscience. The Food-Environment Challenge. Ed. Brooks G.T., Roberts T.R.). R.S.C., Cambridge, 1999. —P.368-385.
9. Державні санітарні правила і норми. Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарського-питного водопостачання. Затверджено наказом МОЗ України 23.12.1996 р., №383.
10. International Standard ISO 11074-1. First edition. Soil quality — Vocabulary. Part 1: Terms and definitions relating to the protection and pollution of the soil. Reference number ISO 11074-1:1996 (E/F/R).
11. Gerber H.R., Guth J.A. Short theory, techniques and practical importance of leaching and adsorption studies // Proc. Eur. Weed Res. Coun. Symp. Herbicides-Soil.—1973. — P.51-69.
12. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов. — Киев, 1988.
13. Carter A.D. Leaching Mechanisms. (Pesticide Chemistry and Bioscience. The Food-Environment Challenge. Ed. Brooks G.T., Roberts T.R.). R.S.C.—Cambridge, 1999.—P.291-301.
14. Bailey G.W., White J.L. Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil // Residue Rev. —1970.—V.32.—P.51-69.
15. Hayes M.H.B., Stacey M., Thompson J.M. Adsorption of s-triazine herbicides by soil organic-matter preparations // Isotopes and Radiation in Soil Organic Matter Studies. 1968. Internat. Atomic Energy Agency, Vienna. — P.75.
16. Helling C.S. Pesticide mobility in soils // Soil Sci. Soc. Amer. Proc.—1971.—V.35. —P.732-748.
17. Лус М. Феноксикарбоновые кислоты (Разложение гербицидов. Под. ред. П. Керни и Д. Кауфмана. Пер. с англ., под ред. Н.Н. Мельникова). — М.: Мир, 1971.—С.9-56.
18. Strickler E.L., Knake L., Hinsley T.D. Soil moisture and effectiveness of pre-emergence herbicides // Weed Science.—1969.—V.17.—P.257-259.
19. Nishimoto R.K., Appleby A.P., Futrick W.R. Plant response to herbicide placement in soil // Idem.—P.475-478.
20. Flury M., Leuenberger L., Studer B. et al. Pesticide transport through unsaturated field soils: Preferential flow. — ETH, Zurich, 1994.
21. Jarvis N.L. Modelling the impact of preferential flow on solute transport in soils. (Physical non-equilibrium in soils: modelling and applications. Ed. Selim H.M. and Ma L.). Ann Arbor Press, 1998.—P.195-222.
22. Bailey G.W., White J.L., Rothberg T. Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: role of pH and chemical character of adsorbate // Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.—1968.—V.32.—P.222-234.
23. Koren E., Foy C.L., Ashton F.M. Adsorption, volatility and migration of thiocarbamate herbicides in soil // Weed Science.—1969.—V.17.—P.148-153.
24. Guth J.A. Adsorption und einwaschverhalten von pflanzenschutzmitteln in boden // Schr. Reihe Ver. Wass.-Boden-Lufthyg. Berlin-Dahlem. 1972, Heft 37.—P.143-154.
25. Гончарук Е.И., Сидоренко Г.И. Гигиеническое нормирование химических веществ в почве. Руководство.— М.: Медицина, 1986.—320 с.
26. Антонович Е.А., Подрушняк А.Е. Совершенствование методологии оценки риска, связанного с применением пестицидов, с учетом возрастной чувствительности детей. // Матеріали науково-практичної конференції "Актуальні проблеми екології і токсикології", 28-29 травня 1998 р. - Київ, 1998.— Ч.1.—С.10-20.
27. Фомин Г.С., Фомин А.Г. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. Справочник.— М.: "Протектор", 2001.—304 с.
28. Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C. et al. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife // Environ. Health Perspect.—1998.—V.106.—P.775-792.
29. The e-Pesticide Manual 2001-2002 (Twelfth Edition) Version 2.1. Ed. Tomlin C.D.S. British Crop Protection Council.
30. ДСТУ ISO/IEC 17025-2001 Загальні вимоги до компетентності калібрувальних та випробувальних лабораторій.

М.Г.Проданчук, В.Д.Чміль

### ПРО ОБГРУНТОВАНІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ КОНЦЕПЦІЇ ГДК ШКІДЛИВИХ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН ПРИ ЗДІЙСНЕННІ ДЕРЖАВНОГО САНИТАРНОГО-ЕПІДЕМІОЛОГІЧНОГО НАГЛЯДУ ЗА ЯКІСТЮ ДОВКІЛЛЯ І ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

В статті розглядаються питання, пов'язані з необхідністю вдосконалення нормування пестицидів в об'єктах довкілля і харчових продуктах і проведення хіміко-аналітичного контролю за вмістом залишків пестицидів в різних матрицях. Сформульовані пропозиції щодо вирішення цих питань в Україні.

N.G.Prodanchuk, V.D.Chmil

### THE GROUNDNESS OF THE USE CONCEPTION OF MRL XENOBIOTICS FOR THE SANITARY- EPIDEMIOLOGICAL QUALITY CONTROL OF ENVIRONMENT AND FOODSTUFFS

The questions of the necessity improvement of the hygienic standardization pesticides in environment and foodstuffs and chemical-analytical control of pesticides residues are considered. The suggestions for the decision these questions in Ukraine are formulated.