

В. Д. Чмиль, д.б.н.

К ПРОБЛЕМЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АТТЕСТОВАННЫХ МЕТОДИК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ТОКСИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СФЕРЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО НАДЗОРА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ СЕЛЬСКО-ХОЗЯЙСТВЕННОГО И ПРОДОВОЛЬСТВЕННОГО СЫРЬЯ, ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ И ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГУ "Институт экологии и токсикологии им. Л. И. Медведя", г. Киев

Использование аттестованных методик выполнения измерений (МВИ) при осуществлении государственного санитарно-эпидемиологического надзора в Украине нормируется следующими основными документами: Межгосударственным Законом "Об обеспечении единства измерений", Законом Украины "Про метрологію та метрологічну діяльність" и Законом Украины "Про якість і безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини" [1-3].

Межгосударственный Закон "Об обеспечении единства измерений" констатирует, что измерения, результаты которых используются в областях, на которые распространяется государственный метрологический контроль и надзор, должны осуществляться по аттестованным в установленном порядке методикам. Закон Украины "Про метрологію та метрологічну діяльність" определяет работы, измерения, которые относятся к сфере распространения государственного метрологического надзора. К таким работам относят-

ся: работы по обеспечению охраны здоровья и защиты жизни граждан, контроль качества и безопасности продуктов питания, состояния окружающей природной среды и безопасности условий труда, работы, которые выполняются по заданию органов прокуратуры и правосудия и по обязательной сертификации продукции. Закон Украины "Про якість та безпеку харчових продуктів та продовольчої сировини" подтверждает, что методики измерения показателей безопасности пищевых продуктов, продовольственного сырья и сопутствующих материалов должны быть аттестованы в установленном законодательством порядке. Кроме того, Закон Украины "Про внесення змін до Кодексу України про адміністративні правопорушення щодо відповідальності за порушення у сфері метрологічної діяльності" [4] устанавливает, что проведение измерений с использованием неаттестованных МВИ в сферах, на которые распространяется государственный метрологический

надзор, влечет за собой наложение штрафа на должностных лиц предприятий, учреждений и организаций, независимо от формы собственности, граждан — субъектов предпринимательской деятельности от трех до тридцати необлагаемых налогом минимумов доходов граждан.

До недавнего времени подавляющее количество МВИ, используемых для определения содержания токсичных ксенобиотиков в продовольственном сырье, пищевых продуктах и объектах окружающей среды, в Украине не было аттестовано. В настоящее время имеется согласованный Министерством здравоохранения Украины и утвержденный Госстандартом Украины (сейчас Государственный комитет Украины по вопросам технического регулирования и потребительской политики) "Перелік аттестованих методик вимірювань (визначення) вмісту (рівнів) забруднювачів і інших речовин хімічного, біологічного чи іншого походження в харчових продуктах та продовольчій сировині" [5], подготовленный Институтом экологии и токсикологии им. Л.И. Медведя (ЭКОГИНТОКС) и Украинским государственным научно-производственным центром стандартизации, метрологии и сертификации (ныне Укрметрестандарт). Этот Перечень включает методики определения металлов, пестицидов и других токсичных химических веществ, которые были разработаны в бывшем СССР. Согласовано Министерством здравоохранения Украины и утверждено Госстандартом Украины Дополнение к этому Перечню [6].

Несмотря на выход в свет этого Перечня и Дополнения к нему, проблемы, связанные с метрологическим обеспечением измерений содержания токсических химических веществ в продовольственном сырье, пищевых продуктах и объектах окружающей среды, полностью не решены. В большинстве разрабатываемых МВИ в Украине, основанных на хроматографических методах анализа (газовая и высокоэффективная жидкостная хроматография), для идентификации и количественного определения остатков пестицидов и других токсических веществ используется измерение времени удерживания анализируемых веществ и метод абсолютной

калибровки, что существенно снижает достоверность качественного и количественного анализа при практическом использовании МВИ. В то же время один из современных постулатов Агентства по охране окружающей среды США (US EPA) гласит: время удерживания само по себе не может использоваться для идентификации вещества; для этой цели используется только относительное удерживание [7]. Например, при определении остатков пестицидов измеряется относительное удерживание по отношению к хлорпирифосу. Количественный анализ остатков пестицидов выполняется только способом внутреннего стандарта. Отечественные МВИ в области анализа ксенобиотиков, в которых используются вышеуказанные приемы, крайне малочисленны.

Одна из основных причин, которая, по нашему мнению, тормозит наработку аттестованных МВИ для определения токсичных ксенобиотиков, заключается в том, что действующая отечественная процедура аттестации МВИ, т.е. процедура установления соответствия МВИ предъявляемым к ней требованиям, неоправданно сложна и требует проведения длительного метрологического эксперимента. Эта процедура существенно отличается от процедур валидации МВИ (в данном контексте термин "валидация" является синонимом термина "аттестация"), которые используются за рубежом для придания статуса официальных разрабатываемым МВИ. Основное отличие зарубежных процедур валидации МВИ от отечественной процедуры аттестации МВИ заключается в том, что валидация МВИ осуществляется на основе межлабораторных испытаний МВИ. Так, например, программа валидации официальных методов Международной Ассоциации официальных химиков-аналитиков (AOAC International) [8] предусматривает участие в межлабораторных испытаниях МВИ не менее 8 лабораторий (в том числе и лаборатории-разработчика МВИ), тогда как метрологический эксперимент для аттестации отечественных МВИ проводится в одной лаборатории — разработчике МВИ. Кроме получения значительно более достоверных данных о воспроизводимости разработанной МВИ, проведение валидации

МВИ на основе межлабораторных испытаний значительно сокращает трудо- (и соответственно финансовые затраты) лаборатории-разработчика МВИ и сроки проведения валидации в целом. ЭКОГИНТОКС (в статусе независимой лаборатории) регулярно принимает участие в межлабораторных экспериментах по валидации методик определения содержания действующих веществ в пестицидных препаратах, которые проводятся под эгидой Международного совета по сотрудничеству в области аналитической химии пестицидов (CIPAC). Для проведения эксперимента необходима одна неделя; непосредственно измерения занимают два дня.

С целью гармонизации отечественной процедуры аттестации МВИ с международными требованиями в ЭКОГИНТОКСе при поддержке Укрметртестстандарта разработаны Программа и Методическое руководство по организации и проведению межлабораторных испытаний МВИ пестицидов и содержания веществ, мигрирующих из полимерных материалов, эластомеров и изделий из них, в промышленном, сельскохозяйственном и продовольственном сырье, пищевых продуктах, модельных средах, пестицидных препаратах (формуляциях), воде, почве, воздухе, отходах и газовых выбросах, предназначенных для целей государственного санитарно-эпидемиологического надзора за применением пестицидов, полимерных материалов и эластомеров. На основании этих разработок и ст. 21 Закона Украины "Про метрологію та метрологічну діяльність" отдел физико-химического анализа и референс-лабораторий ЭКОГИНТОКС аккредитован Укрметртестстандартом на проведение аттестации МВИ (Аттестат аккредитации от 17.05.2008 г. N MB 01-2008), которые используются в сфере распространения государственного метрологического надзора. В настоящее время закончено формирование первоначального списка лабораторий научно-исследовательских институтов различных министерств и ведомств и санитарно-эпидемиологических станций Министерства здравоохранения Украины, которые изъявили желание участвовать в межлабораторных испытаниях МВИ, и в ближайшее время в Украине стартует

Программа межлабораторных испытаний МВИ.

В аспекте рассматриваемой проблемы в статье необходимо затронуть еще один вопрос, связанный с метрологической оценкой отечественных МВИ.

В соответствии с Международным стандартом ИСО 5725 [9] термин "точность метода или результата измерения" (ассигасу) включает комбинацию случайной и систематической ошибок: сходимости метода или результата измерения (precision) и правильности метода или результата измерения (trueness).

По нашему мнению для правильной метрологической оценки метода измерения (методики выполнения измерений, МВИ), процесса измерения и результата измерения необходимо четко различать, какие ошибки присущи МВИ, какие процессу измерения и какие влияют на результат измерения. Использовать для всех этих случаев один обобщающий термин "точность" нельзя.

МВИ характеризуется только систематическими ошибками, которые таким образом влияют на результат измерения, что измеряемое среднее значение может оказаться выше или ниже истинного значения измеряемой величины. Систематические ошибки, определяющие правильность МВИ, зависят только от физических и химических процессов, лежащих в основе МВИ. Например, для МВИ остатков пестицидов в пищевых продуктах источниками систематических ошибок и степени неправильности МВИ являются необратимая сорбция (конъюгация) части пестицида эндогенными веществами анализируемой матрицы, неполнота десорбции пестицида с молекулярных сорбентов, используемых для очистки экстрактов пестицидов, неполнота протекания реакций дериватизации при использовании реакционной газовой или жидкостной хроматографии и др. Чем меньше систематическая ошибка, тем лучше МВИ.

В отличие от МВИ, процесс измерения характеризуется главным образом случайными ошибками, возникающими из-за неизвестных и ненормируемых погрешностей процесса измерения и, зависящими, главным образом, от опыта оператора (химика-аналитика). Чем более

опытен оператор, тем меньше случайная ошибка измерения и тем выше сходимость измерений. Строго говоря, случайная ошибка измерения косвенно связана и с МВИ. Чем больше стадий в МВИ и чем они сложнее, тем больше вероятность того, что будут допущены случайные ошибки оператором при выполнении каждой из этих стадий. Однако МВИ позволяет прогнозировать только вероятность (возможность) допущения случайных ошибок оператором, но, ни в коем случае не может определять величину этих ошибок.

Процесс измерения может сопровождаться и систематическими ошибками, связанными с используемыми средствами измерений (приборы, мерная посуда). Такие систематические ошибки перед процессом измерения должны быть исключены или, по крайней мере, сведены к минимуму посредством регулярной поверки средств измерений (хроматографы, спектрофотометры, весы и др.).

Следует заметить, что величина систематической ошибки, сопровождающей процесс измерения, может включать систематическую ошибку, зависящую от индивидуальных особенностей оператора, в том числе и физических недостатков, например, от различной степени дальтонизма или от предубеждений или предвзятости оператора. Для того чтобы избежать такого рода систематических ошибок или, по крайней мере, учесть эти ошибки при интерпретации результатов измерения, нужно помнить о возможных недостатках человеческого организма и учитывать это при комплектовании штата лаборатории аналитической химии.

Однако, следует заметить, что при выполнении измерений систематические ошибки, связанные с конкретным оператором и используемыми средствами измерений, практически не скажутся на результате измерения, так как одни и те же ошибки будут сопутствовать как построению градуировочных зависимостей для расчета результата измерения и определению процента возврата, так и процессу измерения, т.е. все измерения, которые выполняются, например, при анализе токсических веществ, являются косвенными.

И, наконец, результат измерения, т.е. точность результата, зависит как от систематической ошибки (правильности МВИ), так и от случайных ошибок (сходимости измерений), допускаемых оператором в процессе измерения.

Таким образом, МВИ следует характеризовать правильностью, процесс измерения сходимостью, а результат измерения правильностью МВИ и сходимостью процесса измерения. МВИ не может быть точной или не точной, сходимой или не сходимой. МВИ может быть только правильной или неправильной. Процесс измерения не может быть точным или неточным, правильным или неправильным. Процесс измерения может быть только сходимым или несходимым. И, наконец, результат измерения может быть точным или неточным.

В связи с вышеизложенным, плохая воспроизводимость, которая может быть получена при проведении аттестации (валидации) МВИ в соответствии со стандартом ИСО 5725, не должна рассматриваться как недостаток МВИ. Воспроизводимость, которая оценивается с помощью относительного стандартного отклонения, в этом случае характеризует только опытность персонала лабораторий, принимающих участие в процедуре аттестации (валидации), и не является параметром МВИ.

Разработчик (автор) МВИ несет ответственность только за правильность (качество) физических и химических процессов, которые положены им в основу МВИ, т.е. разработчик несет ответственность только за правильность МВИ. Разработчик не может нести ответственность за уровень опытности персонала лаборатории, которая будет использовать МВИ. В свою очередь оператор не может нести ответственность за правильность МВИ; он отвечает только за получение сходимых результатов измерения. Чем более опытен оператор, тем выше сходимость результатов измерения.

В Европейском Союзе при анализе пестицидов величины правильности МВИ и сходимости процесса измерения нормируются в установленном порядке [10]. В Украине, в соответствии с Постановлением Главного государственного санитарного врача Украины от 20 апреля 1999 г. N20 [11], величина правиль-

ности определения (процента возврата) токсических веществ должна составлять не менее 70 % и не более 120 %. Величина сходимости (повторяемости или воспроизводимости), т.е. относительное стандартное отклонение процесса измерения должна составлять < 20 %. Эти параметры находятся на уровне современных международных требований. Величина процента возврата (процента определения) должна обязательно входить в формулу расчета результата анализа.

Следует заметить, что в комментариях на стр. 3 ГОСТа Российской Федерации Р ИСО 5725-1-2002 [12], который представляет собой полный аутентичный текст международного стандарта ИСО 5725-1:1994, сделанными научным редактором перевода, написано следующее: "Термин "правильность" в отечественных нормативных документах до настоящего времени не применялся". Нельзя не возразить научному редактору и не отметить, что термин "процент возврата", который характеризует правильность МВИ, был введен в отечественные нормативные документы (методические указания), регламентирующие процедуры определения остатков пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде, которые утверждались Министерством Здравоохранения бывшего СССР, в начале 80-х годов прошлого столетия на основании работ, выполненных во Всесоюзном научно-исследовательском институте гигиены и токсикологии пестицидов, полимеров и пластических масс (ныне Институт экогигиены и токсикологии им. Л. И. Медведя Министерства здравоохранения Украины, ЭКОГИНТОКС) [13,14].

Таким образом, основной метрологической характеристикой, которую следует принимать во внимание при аттестации МВИ, является правильность МВИ. Основная метрологическая характеристика процесса измерения — сходимость измерений. Точность характеризует результат измерения.

Следует заметить, что в бывшем СССР и в настоящее время в Украине в текстах опубликованных МВИ, предназначенных для контроля за содержанием различных химических веществ в продовольственном сырье, продуктах питания и объектах окружающей среды, приводятся

величины относительного стандартного отклонения и производной от этой величины — величины доверительного интервала. Подобное, с нашей точки зрения, является неправильным, поскольку вводит в заблуждение пользователей методик и приводит к тому, что при осуществлении контроля химии-аналитики используют эти величины при выражении результата измерения тогда, как значения этих величин должен определить и рассчитать каждый химик-аналитик на своем рабочем месте из своих собственных данных, полученных при выполнении анализа (измерения), и только эти значения использовать при интерпретации полученных результатов измерения. Эти величины должны представляться разработчиком методики только при рассмотрении методики в соответствующих инстанциях при ее утверждении и ни в коем случае не должны приводиться в тексте методики, предназначенной для практического использования. В МВИ должны быть указаны только нормативные документы, устанавливающие нормы погрешности измерений, и приведены величины нормируемых погрешностей.

Руководящий документ Европейской Ассоциации защиты растений устанавливает и соотношения между гигиеническими нормативами — максимально допустимыми уровнями (МДУ) или предельно допустимыми концентрациями (ПДК) действующих веществ пестицидных препаратов и пределами количественного определения (ПКО) (limit of quantification, LOQ) МВИ, которые используются для определения остатков действующих веществ препаратов [10]. Эти соотношения для растительного сельскохозяйственного сырья, продуктов питания растительного и животного происхождения, кормов приведены в таблице.

Для питьевой воды ПКО на уровне 0,1 мкг/л (норма для питьевой воды в соответствии с требованием Европейской Директивы 80/778/ЕЕС) является обязательным [15].

Вышеупомянутым Постановлением в Украине также введены соотношения между величинами МДУ, ПДК и ПКО химических веществ МВИ. В ближайшее время необходимо привести эти соотношения в соответствие с международными требованиями. Практика показывает, что требование этого Постановления, заключающееся в том, что ПКО МВИ при величине гигиенического норматива от < 0,5 до 0,01 мг/кг (л) должен быть на уровне 1/2 норматива, в ряде случаев недостижимо, особенно в МВИ, предназначенных для определения остатков пестицидов в растительных и животных маслах и жирах. В результате разработанные МВИ, которые не отвечают требованиям Постановления по этому пункту, получают статус временных, и к настоящему времени уже накоплен полный сборник таких временных МВИ. В тоже время, например, требования Агентства по охране окружающей среды США (US EPA) [7] содержат следующую формулировку по этому вопросу: "Предел количественного определения методики должен быть равен или меньше величины ПДК или МДУ". Далее следует следующая фраза: "чем меньше предел обнаружения и предел количественного определения, тем лучше".

Таким образом, гармонизация процедуры аттестации МВИ в Украине в соответствии с международными требованиями и рассмотрение результатов аттестации МВИ с учетом высказанных соображений позволит уменьшить нагрузку на одну лабораторию при проведении метрологического эксперимента, сократит сро-

ки его проведения и самое главное позволит объективно оценить достоинства и недостатки МВИ в процессе метрологического эксперимента и облегчит поиск причин, приводящих к получению невоспроизводимых результатов при использовании аттестуемой МВИ. Внедрение в практику методик определения множественных остатков токсичных ксенобиотиков, которые пройдут процедуру такой аттестации, безусловно повысит качество и эффективность санитарно-эпидемиологического надзора за применением химических веществ в промышленности, сельском хозяйстве и быту.

В связи с рассматриваемой проблемой, нельзя не коснуться и вопроса использования МВИ на основе тонкослойной хроматографии (ТСХ) для определения остатков пестицидов при проведении санитарно-эпидемиологических экспертиз сельскохозяйственного и продовольственного сырья, пищевых продуктов и объектов окружающей среды. В свое время, когда инструментальные методы анализа, главным образом на основе газовой хроматографии, еще только начинали появляться в аналитических лабораториях развитых стран и не были доступны для широкого использования, МВИ с использованием количественного варианта ТСХ с визуальной оценкой содержания ксенобиотиков в пищевых продуктах и объектах окружающей среды вследствие своей экспрессности и низкой стоимости сыграли большую роль в становлении химико-аналитической службы Министерства здравоохранения и других ведомств бывшего СССР [16]. Однако по мере развития аналитического приборостроения и возможности использования в связи с этим технологий анализа на основе высокоразрешающей и высокоэффективной газовой и жидкостной хроматографии, ТСХ была вытеснена из количественного анализа вследствие своей более низкой чувствительности и селективности [17]. Кроме того, визуальное детектирование большинства аналитов после их взаимодействия на хроматографических пластинках с проявляющими реагентами для образования окрашенных продуктов реакции требует эффективной очистки экстрактов анализируемых проб от коэкстрак-

Таблица

Соотношения между величинами МДУ и ПДК и пределами количественного определения МВИ

МДУ (ПДК), мг/кг	ПКО, мг/кг
> 0,5	0,1
0,1	0,05
0,05	0,02
<0,05	МДУ(ПДК) × 0,5
МДУ(ПДК)*	МДУ(ПДК)*

Примечание: * означает, что МДУ(ПДК) установлен на уровне ПКО

тивных веществ, способных маскировать аналиты. Ко всему этому добавляется невозможность получения количественных результатов анализа и вытекающая отсюда невозможность проведения аттестации методик на основе полуколичественного варианта ТСХ. Количественная оценка аналитов на тонкослойных хроматограммах с помощью различных денситометров, которые одно время появились на рынке, как показала практика, значительно проигрывает по точности и воспроизводимости результатов инструментальному хроматографическому детектированию с помощью детекторов газовых и жидкостных хроматографов, а стоимость приличного современного денситометра вполне сопоставима со стоимостью газового или жидкостного хроматографа.

Тем не менее, следует указать на одну возможность, которая позволяет полуколичественному варианту ТСХ оставаться полезным инструментом в лабораторной практике. Это обусловлено тем, что в соответствии с современными требованиями необходимо, чтобы результат анализа, например, пищевых продуктов на содержание остаточных количеств пестицидов был обязательно подтвержден с помощью метода, который отличается от метода, который был использован для первоначального определения. Подобное требование связано с тем, что в анализируемой матрице могут присутствовать вещества, которые могут быть ошибочно идентифицированы как пестициды. Для детектора газового хроматографа по захвату электронов это эфиры фталевой кислоты, а для фосфор-селективного детектора азот- и серусодержащие соединения [17]. В этом случае на помощь приходит ТСХ. Совпадение величины хроматографического удерживания R_f аналита и свидетеля — аналитического стандарта аналита, который наносится на ту же хроматографическую пластинку, и окраски аналита и стандарта является необходимыми критериями для подтверждения результатов первоначального анализа.

ТСХ незаменимый инструмент и при проведении скрининговых исследований, когда необходимо, например, проанализировать большое количество однотипных проб на содержание пестицидов [18]. В этом случае все пробы, давшие "по-

ложительную" реакцию с ТСХ, далее анализируют специфическим инструментальным методом (ГХ, ВЭЖХ, ГХ/МС, ЖХ/МС), а результаты анализа проб с "отрицательной" реакцией рассматриваются как окончательные без дополнительной проверки.

Таким образом, в соответствии с действующим в Украине законодательством, методики на основе полуколичественной тонкослойной хроматографии не могут использоваться в исследованиях, связанных с проведением государственных (полевых) предрегистрационных испытаний пестицидов и с проведением санитарно-эпидемиологических экспертиз. Возможное использование метода "количественной" тонкослойной хроматографии с различными вариантами спектрофотометрии (денситометры и т.п.) для конечного определения однозначно проигрывает по эффективности разделения компонентов анализируемых смесей, чувствительности и точности определения аналитов методам газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

К рассматриваемой проблеме примыкает таковая, связанная с нормированием и определением пестицидов в продуктах переработки сельскохозяйственного и продовольственного сырья и разработкой и аттестацией соответствующих МВИ. Прежде всего необходимо отметить, что в соответствии с Законом Украины "О пестицидах и агрохимикатах" [19], определение и нормирование остатков пестицидов в продуктах переработки сельскохозяйственного и продовольственного сырья (растительные масла, соки, вина, мука и хлебобулочные изделия, сахар и др.) не является задачей, которая должна быть решена в процессе проведения государственных (полевых) предрегистрационных испытаний пестицидов. При этом следует подчеркнуть, что она, даже при большом желании, не только не должна, но и не может быть решена потому, что для ее решения необходимо располагать данными по остаткам пестицидов в продуктах переработки сельскохозяйственного и продовольственного сырья, полученными в результате использования промышленных технологий, которое выращено с применением зарегистрированных пестицидов. А в соот-

ветствии со статьей 6 Закона Украины "О пестицидах и агрохимикатах": "Сельскохозяйственная продукция, полученная в результате проведения полевых испытаний препаратов, подлежит уничтожению с соблюдением требований санитарных правил по безопасности для здоровья человека и охраны окружающей природной среды".

Таким образом, вопросы определения и нормирования остатков пестицидов в продуктах переработки сельскохозяйственного и продовольственного сырья не могут являться предметом рассмотрения на заседаниях Комиссии по комплексному гигиеническому нормированию и регламентации пестицидов и агрохимикатов Комитета по вопросам гигиенического регламентирования МЗ Украины при обсуждении результатов государственных (полевых) предрегистрационных испытаний пестицидов по следующим причинам:

- 1) определение и нормирование остатков пестицидов в продуктах переработки сельскохозяйственного и продовольственного сырья не является задачей, которая должна быть и может быть решена в процессе проведения государственных (полевых) испытаний пестицидов;
- 2) отсутствуют данные по остаткам пестицидов в продуктах переработки сельскохозяйственного и продовольственного сырья, полученные в результате использования промышленных технологий переработки сельскохозяйственного и продовольственного сырья, выращенного с применением пестицидов.

Тем не менее, необходимо отметить, что не должна вызывать никаких сомнений, за исключением некоторых случаев, необходимость нормирования и определения остатков пестицидов в продуктах переработки сельскохозяйственного и продовольственного сырья (растительные масла, соки, вина, мука, сахар и др.).

Основное требование к таким определениям заключается в том, что эти определения должны проводиться только с использованием проб продуктов промышленной переработки сельскохозяйственного сырья, выращенного по технологиям с применением зарегистрированных пестицидов. Само собой разумеется, что такие определения и

последующее нормирование должно проводиться в рамках специальной самостоятельной программы, которая ни коим образом не должна быть связана с программой государственных (полевых) предрегистрационных испытаний пестицидов.

При решении вопроса, связанного с целесообразностью нормирования остатков пестицидов в продуктах промышленной переработки сельскохозяйственного и продовольственного сырья, необходимо рассмотреть две возможные ситуации: 1) нормирование остатков пестицидов в продуктах промышленной переработки отечественного сельскохозяйственного и продовольственного сырья; 2) нормирование остатков пестицидов для целей санитарно-эпидемиологического контроля импортируемых пищевых продуктах, являющимися продуктами промышленной переработки сельскохозяйственного и продовольственного сырья.

По нашему мнению для производственных целей не следует устанавливать МДУ остатков пестицидов в продуктах переработки отечественного сельскохозяйственного и продовольственного сырья, а можно ограничиться только установлением МДУ остатков пестицидов в сырье, из которого затем будет произведен данный пищевой продукт. Установленная величина МДУ остатка пестицида в сырье должна обеспечить и безопасное потребление произведенного из него пищевого продукта с учетом суточного его потребления.

В связи с вышеизложенным, отечественные перерабатывающие предприятия должны осуществлять только контроль поступающего сырья. Если получено разрешение на реализацию сырья на основании того, что МДУ конкретного пестицида не превышает регламентируемого значения, обеспечивающего и безопасность произведенного продукта переработки, это автоматически влечет за собой разрешение на реализацию и продуктов переработки этого сырья без дополнительного

контроля. Нельзя, например, давать разрешение на реализацию яблок и запрещать к реализации яблочный сок, произведенный из этих яблок.

Однако для целей периодического санитарно-эпидемиологического контроля за деятельностью (добросовестностью) отечественных перерабатывающих предприятий следует устанавливать величины МДУ остатков пестицидов в продуктах переработки сельскохозяйственного и продовольственного сырья. Эти же величины МДУ остатков пестицидов будут использованы и для контроля импортных пищевых продуктов, являющихся продуктами переработки сельскохозяйственного и продовольственного сырья.

При решении вопроса о целесообразности определения и нормирования остатков пестицидов в продуктах переработки сельскохозяйственного и продовольственного сырья, кроме вышеперечисленных аспектов, необходимо обязательно принимать во внимание физико-химические свойства пестицидов и матриц, в которых они находятся, а именно сорбционные свойства пестицидов и гидрофильные и липофильные свойства пестицидов (растворимость в воде и органических растворителях) и матриц, которые и определяют переход пестицидов из сельскохозяйственного и продовольственного сырья в продукты их переработки. Например, преимущественно липофильный характер некоторых пестицидов будет приводить к тому, что эти пестициды не будут переходить в производимые фруктовые и овощные соки, а будут оставаться главным образом в растительной матрице, в связи с чем, реальное содержание пестицида в соке будет значительно ниже его содержания в исходном сырье. С другой стороны, при производстве растительных масел липофильные пестициды будут концентрироваться в продукте переработки, и содержание пестицида в масле будет выше, чем в исходном сырье. Высоко гидрофильные пестициды-электролиты,

обладающие сильными сорбционными свойствами и низкой растворимостью в органических растворителях и жирах (дикват, глифосат, 2,4-Д), вообще не могут попадать в растительные масла при переработке сырья вследствие необратимой адсорбции на эндогенных веществах матрицы, поэтому отпадает необходимость нормирования этих пестицидов в растительных маслах. Последний пример относится к тем случаям, когда не нужно нормировать остатки пестицидов в продуктах переработки сельскохозяйственного и продовольственного сырья, разрабатывать и аттестовывать соответствующие МВИ и проводить последующее определение остатков.

Изучение процессов переработки сельскохозяйственного и продовольственного сырья с точки зрения возможного наличия в продуктах переработки остатков пестицидов занимает одно из главных мест среди исследований, необходимых для оценки новых и периодического пересмотра зарегистрированных пестицидов при расширении сферы их применения, в Международной программе по химической безопасности (IPCS) [20]. Руководящие документы Организации ООН по вопросам продовольствия и сельского хозяйства (ФАО) [21] регламентируют процедуру и необходимые параметры (фактор переработки, предуборочный интервал и др.), позволяющие достоверно оценить наличие остатков пестицидов в продуктах переработки сельскохозяйственного и продовольственного сырья.

Таким образом, для решения вопросов, связанных с определением и нормированием остатков пестицидов в продуктах переработки сельскохозяйственного и продовольственного сырья с учетом мирового опыта исследований в этой области необходимо разработать "Национальную программу определения и нормирования остатков пестицидов в продуктах промышленной переработки сельскохозяйственного и продовольственного сырья".

ЛИТЕРАТУРА

1. Межгосударственный Закон "Об обеспечении единства измерений". Межпарламентская Ассамблея государств-участников Содружества Независимых Государств, Протокол №12-97 двенадцатого заседания Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации.
2. Закон України "Про метрологію та метрологічну діяльність" від 11 лютого 1998 року №113/98-ВР.
3. Закон України "Про якість і безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини" від 23 грудня 1997 року №771/97-ВР (стаття 12 у редакції Закону України від 24.10.2002 р.№191-IV).

4. Закон України "Про внесення змін до Кодексу України про адміністративні правопорушення щодо відповідальності за порушення у сфері метрологічної діяльності" від 9 липня 1999 року № 898-XIV
5. Перелік атестованих методик вимірювань та методик визначення вмісту (рівнів) забруднювачів та інших речовин хімічного, біологічного чи іншого походження в харчових продуктах та продовольчій сировині. — Київ, 2000.
6. Доповнення до "Переліку атестованих методик вимірювань та методик визначення вмісту (рівнів) забруднювачів та інших речовин хімічного, біологічного чи іншого походження в харчових продуктах та продовольчій сировині. — Київ, 2001.
7. Schmelzer L. F. Роль державних лабораторій у практиці використання пестицидів. Доповідь на Міжнародному семінарі US EPA-UNDP "Дотримання норм і правил у практиці застосування пестицидів. Аналітична хімія пестицидів". — Київ, 2001.
8. Official Method of Analysis of AOAC International. Ed. P.Cunnif. 16th Edition. V.1.1999. Maryland, USA. P.xxii-xxvi.
9. ISO 5725:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.
10. Commission guidance document on residue analytical methods. European Commission. Directorate General for Agricultural Doc. 8024/VI/97-21.10.97.
11. Постанова №20 Головного державного санітарного лікаря України від 20.04.1999 року "Про використання норм точності і правильності вимірювань при здійсненні контролю за вмістом хімічних речовин в продовольчій сировині, продуктах харчування і об'єктах довкілля і відповідності між величинами МДР і ГДК і границями аналітичного визначення хімічних речовин.
12. ГОСТ Р ИСО 5725-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.
13. Васягина Р. Д., Чмиль В. Д. Газо-жидкостная хроматография металлогидрида / Труды Второго Всесоюзного совещания по исследованию остатков пестицидов и профилактике загрязнения ими продуктов питания, кормов и внешней среды. Методы анализа. — Таллин, 1971. — С. 44-46.
14. Чмиль В. Д., Клисенко М. А. Определение остаточных количеств препарата М-1 в картофеле методом газожидкостной хроматографии // Вопр. питания. — 1974. — № 3. — С. 81-83.
15. Council Directive 80/778/EEC of 15 July 1980 relating to the quality of water intended for human consumption.
16. Чмиль В. Д., Проданчук Н. Г. Развитие хроматографических методов анализа токсических органических веществ в Украине (к 100-летию открытия хроматографии) // Совр. пробл. токсикол. — 2003. — № 4. — С. 73-79.
17. Кодекс Алиментариус. Остаточные содержания пестицидов в пищевых продуктах. Методы / Пер. с англ. — М.: "Весь Мир", 2007. — 18 с.
18. Чмиль В. Д. Состояние и перспективы использования современных инструментальных методов анализа пестицидов в Украине // Совр. пробл. токсикол. — 2002. — № 2. — С. 56-61.
19. Закон Украины "О пестицидах и агрохимикатах" от 2 марта 1995 года №86/95-ВР.
20. International Programme on Chemical Safety. WHO/PCS/06.2.-2006.
21. FAO Manual of the submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residues levels in food and feed. FAO, Rome.-1997.

В. Д. Чмиль

**ДО ПРОБЛЕМИ ВИКОРИСТАННЯ
АТЕСТОВАНИХ МЕТОДИК ВИКОНАННЯ
ВИМІРЮВАНЬ ТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН У
СФЕРІ ДЕРЖАВНОГО МЕТРОЛОГІЧНОГО
НАГЛЯДУ ПРИ ПРОВЕДЕННІ САНІТАРНО-
ЕПІДЕМІОЛОГІЧНИХ ЕКСПЕРТИЗ
СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОЇ І
ПРОДОВОЛЬЧОЇ СИРОВИНИ, ХАРЧОВИХ
ПРОДУКТІВ І ОБ'ЄКТІВ ДОВКІЛЛЯ**

У статті розглядається сучасний стан і перспективи впровадження в Україні атестованих методик виконання вимірювань вмісту токсичних ксенобіотиків в сільськогосподарській і продовольчій сировині, харчових продуктах і об'єктах довкілля.

V. D. Chmil

**TO THE PROBLEM OF THE USE
OF THE ATTESTED METHODS OF TOXIC
SUBSTANCES MEASURING IN THE SPHERE
OF STATE METROLOGY SUPERVISION
DURING CONDUCTING OF SANITARY
EPIDEMIOLOGY EXAMINATIONS TO
AGRICULTURAL AND FOOD RAW MATERIAL,
FOOD PRODUCTS AND OBJECTS
OF ENVIRONMENT**

In the article the modern consist and prospects of introduction in Ukraine of the attested methods of contents toxic xenobiotics in the agricultural and food raw material, food products and objects of environment are considered.