



МЕТОДЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ИСЛЕДОВАНИЙ

УДК 504.064.36:577.121: [615/3+632.95+547]

ДИОКСИНЫ И ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛЫ В МЯСЕ И МОЛОКЕ ИЗ РЕГИОНОВ РОССИИ

© 2011 *Амирова З.К., Шахтамуров И.Я.*

Башкирский республиканский научно-исследовательский экологический центр
Чеченский государственный университет

Приводятся экспериментальные данные мониторинга диоксинов и полихлорбифенилов в пробах мяса КРС и свиней, а также в молоке из районов Чеченской Республики и Республики Башкортостан. Данные сопоставлены с информацией, имеющейся для стран Европы и США. Сделан вывод о соответствии продукции нормам России и Европейского Союза.

Experimental data on monitoring of dioxins and PCBs in samples of beef and pork, as well as in milk from the areas of the Chechen Republic and the Republic of Bashkortostan. The data are compared with the available information on Europe and the USA. Conclusion is made about compliance of the product with the standards for Russia and the European Union.

Ключевые слова: диоксины, полихлорбифенилы, загрязнения, мясо, коровье молоко.

Key words: Dioxins, PCBs, pollution, meat, cow milk.

Диоксиноподобные ксенобиотики – это 29 изомеров полихлорированных дибензо-пара-диоксинов, дибензофуранов (ПХДД/Ф) и полихлорированных бифенилов (ПХБ-ВОЗ), имеющие высокую токсичность, стабильность в окружающей среде, склонность к биоаккумуляции/биомагнификации и обладающие сходными токсическими эффектами. Их общее содержание выражается в единицах токсического эквивалента (TEQ-WHO), приводящих токсичность отдельных соединений к токсичности 2,3,7,8-ТХДД [1].

Известно, что уровни загрязнения биоты как правило коррелирует с уровнем загрязнения окружающей среды. В отношении СОЗ это особенно актуально. Биоаккумуляция СОЗ в живых организмах делает биологические ткани наиболее приемлемым объектом мониторинга фонового загрязнения больших территорий.

Мониторинг загрязнения продукции животноводства (мяса и молока) диоксинами и ПХБ проводят в различных странах, в том числе и в России [2, 3]. Так, крупное исследование более 7270 образцов мяса из 19-ти стран ЕС, Норвегии и Исландии, собранных за период 1999-2009 г. г., показало, что 8% проб превышало максимально-допустимый уровень ПХДД/Ф и ПХБ. Наивысшие уровни были установлены в печени животных [4].

Наиболее удобными матрицами являются молоко и мышечные ткани домашних животных, отобранные в частных хозяйствах при свободном выпасе, что позволяет оценить все возможные пути поступления СОЗ.

Пик загрязнения окружающей среды диоксинами и ПХБ приходится на конец 60-х – начало 70-х годов XX века, это подтверждается и прослежено и по загрязнению биоты. Так, в США при исследовании архивных проб мяса говядины и свинины за период 1908 – 1997 г.г. было установлено, что в 1977 году уровень загрязнения мяса диоксинами составлял 1,36 пг ПХДД/Ф /г жира и 2,48 пг ПХБ /г жира. Постепенное снижение концентрации супертоксикантов в окружающей среде в последующие годы привело к снижению уровня загрязнения до 0,89 пг/г жира ПХДД/Ф и 0,46 пг/г жира ПХБ-ВОЗ в 1997 году, однако фоновые уровни доиндуст-



риального периода (1908 г.) не достигнуты. Они составляли 0,34 пг/г жира ПХДД/Ф и 0,07 пг/г жира ПХБ [5].

В настоящее время загрязнение диоксинами и ПХБ является глобальным, практически нет стран и территорий без локальных источников эмиссии, свой вклад вносит и трансграничный перенос токсикантов. Однако основной причиной загрязнения мяса животных являются добавки (как растительные, так и минеральные) в корм животных, которые могут содержать примеси диоксинов и ПХБ. Примером подобного загрязнения является инцидент с загрязненной диоксинами (до 32 пг/г) цитрусовой кожуры в Бразилии в 1997-1998 г.г., используемой для производства пищевых гранул для КРС, что привело к загрязнению мяса, в том числе и в Европе до 7,5 пг/г жира. Минеральные добавки к корму (глины) привели в загрязнению тканей животных и птицы в 1997 г. в США, в 1999 г. – в Нидерландах.

Периодически возникают инциденты с техногенным загрязнением диоксинами корма и, как следствие, мяса и жира КРС, свиней и птицы.

Это - «куриный кризис» в Бельгии (1999 г.), причиной которого было использование загрязненных ПХБ и диоксинами жиров (загрязнение мяса птицы достигало 51000 пг/г жира ПХБ и 2613 пг/г жира ПХДД/Ф). Это и загрязнение диоксинами свинины в Бельгии (2005-2006 г.г.), в г. в Чили (2008 г.), говядины и свинины в Ирландии в 2008 г., а также еще не закончившийся инцидент с загрязнением свинины и птицы в Германии (2010-2011 г. г.).

Оценка загрязнения наиболее токсичными СОЗ (диоксинами и полихлорбифенилами) необходима для обеспечения безопасности пищевых продуктов наряду с микробиологическим и стандартными санитарно-химическими показателями и применяется для оценки текущего поступления в организм человека (допустимая суточная доза, рекомендованная ВОЗ, составляет 4 пг/кг веса/сутки) [6].

В странах Евросоюза контроль ведется в соответствии с директивой ЕС 1881/2006, в которой нормируется содержание диоксинов и диоксиноподобных ПХБ в мясной, молочной и рыбной продукции, как основных носителей экотоксикантов группы СОЗ. Нормируется и допустимое содержание диоксинов и ПХБ в корме и добавках для животных (таблица 1).

Фактом является то, что информация по загрязнению пищевых продуктов диоксинами поступает в Россию из-за рубежа. Для регионов России известны только эпизодические данные, контроля за содержанием диоксинов в мясо-молочной продукции в стране не ведется, контролируется содержание остаточных количеств только двух групп СОЗ: изомеров и метаболитов ДДТ и ГЦГ, хотя повышенные уровни диоксинов в продуктах питания отмечены не только в импортном сырье. Так, при исследовании сливочного масла ПХДД/Ф были обнаружены в пробах из г. Новомосковска от 4,9 до 53,6, из Уфы - 0,4÷ 6,5, Архангельска - 1,2 ÷ 6,4 и Новодвинска - 1,2÷ 12,1 пг/г [7].

Таблица 1.

Максимально-допустимые уровни диоксинов и ПХБ, ТЕQ, пг/г жира

Продукт	ПХДД/Ф*	Σ ПХДД/Ф/ПХБ**
Мясо КРС, баранина, продукты из них	3,0	4,5
Свинина и продукты из нее	1,0	1,5
Печень животных и продукты из нее	6,0	12
Животный жир, смешанный	2,0	4,0
Добавки к корму животных	0,75	
Молоко и молочные продукты, масло	3,0	6,0

* - нормативы России и ЕС, ** - нормативы Европейского Союза

В случае диоксиновой интоксикации по нормам РФ допускается содержание токсикантов в корме животных для КРС 1200 пг/г диоксинов при десятикратном поступлении и 400 пг/г – при тридцатикратном. Для свиней эти уровни составляют 450 пг/г и 150 пг/г соответственно [8].



С 1 сентября 2008 года вступило в силу Постановление государственного врача РФ от 16 июля 2008 года № 43, в котором вводится контроль диоксинов в мясомолочных продуктах. Эти нормы соответствуют европейским только по диоксинам, не включают в себя ПХБ, но являются прогрессивным шагом по защите безопасности пищевых продуктов.

В Российской Федерации существуют регионы, которые в силу специфических особенностей промышленного и военного техногенеза требуют особого внимания к безопасности производимых в них пищевых продуктов в отношении стойких органических загрязнителей (последствия производства феноксигербицидов, наличие объектов хлорной химии, неконтролируемое сжигание углеводородов нефти, пожары и т.д.).

Это - Башкирия и Чеченская Республика – крупные производители животноводческой продукции (молочно-мясного скота), которая в основном обеспечивает потребности регионов.

Для определения фоновой концентрации ПХДД/Ф в молоке и тканях животных и косвенной оценки загрязнения сельскохозяйственных районов двух крупных регионов России был оценен уровень загрязнения мяса говядины и свинины из 16-ти частных хозяйств и цельного молока из 6-ти районов РБ. В 6-ти районах Чечни были отобраны пробы говядины и коровьего молока. Свинину в Чеченской Республике не производят.

Определение ПХДД/Ф и ПХБ-ВОЗ проведены методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения в соответствии с методами US EPA 1613B и 1668 B [9, 10].

Результаты количественного химического анализа, приведены в таблицах 2 и 3, изомер-специфического анализа ПХДД/Ф и ПХБ-ВОЗ – в таблицах 4 и 5.

Таблица 2.

Диоксины и ПХБ в пробах мяса и молока из районов РБ, пг ТЕQ /г жира

Показатель	Говядина		Свинина		Молоко	
	ПХДД/Ф	ПХБ	ПХДД/Ф	ПХБ	ПХДД/Ф	ПХБ
Число проб	16		12		6	
Среднее	1,18	1,16	0,59	0,44	1,3	1,26
max	2,59	3,43	1,47	2,32	2,48	2,36
min	0,45	0,3	0,13	0,06	0,8	0,68
Медиана	0,99	0,78	0,55	0,19	1,11	0,95

Таблица 3.

ТЕQ ПХДД/Ф и ПХБ в пробах мяса и молока из районов ЧР, пг/г жира

Показатель	Говядина		Молоко	
	ПХДД/Ф	ПХБ	ПХДД/Ф	ПХБ
Число проб	5		6	
Среднее	1,81	0,31	2,41	0,75
max	2,92	0,63	4,51	0,66
min	0,71	0,16	1,32	0,32
Медиана	1,69	0,26	2,04	0,66

Как следует из таблиц 1-3 уровень загрязнения тканей животных в двух регионах соответствует нормативам допустимого содержания как РФ, так и ЕС. Содержание диоксинов в пробах из Чечни несколько выше, чем в пробах из Башкирии, возможно за счет более высокого содержания жира в пробах мяса – 12,8%, в пробах из Чечни содержание жира было в 2 раза ниже (6,3%). Однако, подобное соотношение ТЕQ ПХДД/Ф отмечено и для проб коровьего молока, что свидетельствует о существующем различии фоновой концентрации диоксинов этих территорий.

В отношении ПХБ, наблюдается обратное соотношение: концентрация ПХБ в пробах мяса и молока из Чечни существенно ниже, что очевидно связано с уровнем и историей техногенной нагрузки обоих регионов. Для Башкирии – это наличие предприятий энергетики, использовавших оборудование большой мощности с использованием ПХБ-содержащих масел, в



Чечне – почти 10-ти летний перерыв до нынешнего этапа начала восстановления промышленности.

В изомерном спектре ПХДД/Ф в пробах из Чечни превалирует группа полихлорированных дибензофуранов – спутников процессов сжигания, что может быть связано с последствиями масштабных пожаров на нефтяных промыслах и аварий на нефтепроводах (табл 4).

Таблица 4.

Изомерный спектр ПХДД/Ф в пробах говядины и молока из РБ и ЧР

ПХДД/Ф	РБ	ЧР	РБ	ЧР
	Говядина		Молоко	
2378-ТХДД	0,04	0,06	0,14	0,28
12378-ПнХДД	0,22	0,42	0,18	0,64
123478-ГкХДД	0,54	0,15	0,74	0,17
123678-ГкХДД	0,17	0,15	1,19	0,3
123789-ГкХДД	0,14	0,2	0,58	0,27
123678-ГпХДД	0,61	0,78	2,5	0,45
ОХДД	4,59	1,99	1,69	3,41
2378-ТХДФ	1,29	1,35	0,14	1,82
12378-ПнХДФ	0,36	1,99	0,17	1,52
23478-ПнХДФ	0,39	1,11	2,32	1,82
123478-ГкХДФ	0,41	1,87	1,5	2,26
123678-ГкХДФ	0,27	0,3	0,52	0,27
123789-ГкХДФ	0,3	0,13	2,17	0,19
234678-ГкХДФ	0,25	0,15	1,92	0,36
1234678-ГпХДФ	0,42	0,46	0,56	1,05
1234789ГпХДФ	0,34	0,38	0,17	0,94
ОХДФ	1,82	1,7	0,59	1,74
TEQ-WHO	1,18	1,16	1,3	2,41

Территориальные различия уровня загрязнения СОЗ биоты, выявленные в данном исследовании, обнаружены и в других странах (рис.1).

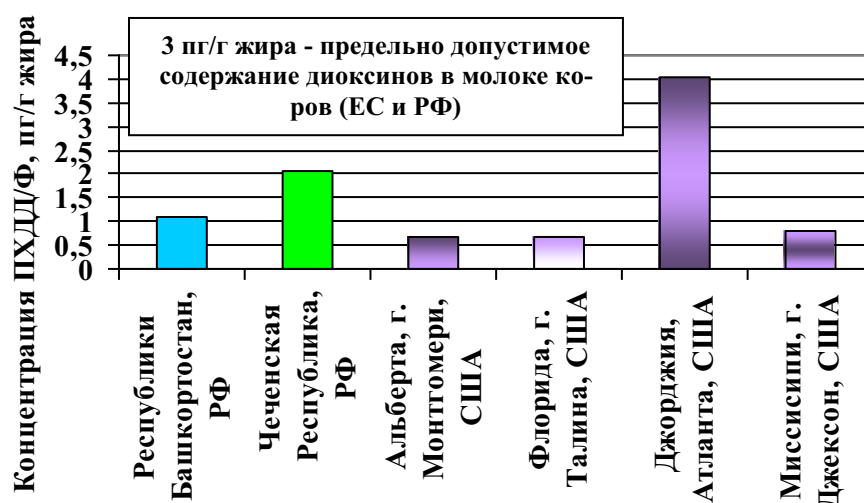


Рис.1. Диоксины в молоке из регионов России и США

Так, в исследованиях, проведенных в 4-х штатах США при среднем содержании диоксинов в молоке коров (0,71 пг/г жира), уровни загрязнения различаются в несколько раз [11].

В масштабном исследовании EPA и USDA установлено, что средний уровень загрязнения диоксинами 63-х образцов говядины в США составил 0,89 пг/г жира (I-TEQ) при вариации значений от 0,52 до 4,1 пг/г в зависимости от вида КРС и региона [4].



Различия в спектре изомеров из регионов России и США отражены на рис. 2 и 3. Как для проб мяса, так и молока выявлены повышенные концентрации гекса- и гепта- изомеров ПХДД/Ф в пробах США и полихлорированных dibензофуранов – в пробах говядины из Чечни, а также в пробах молока из регионов России.

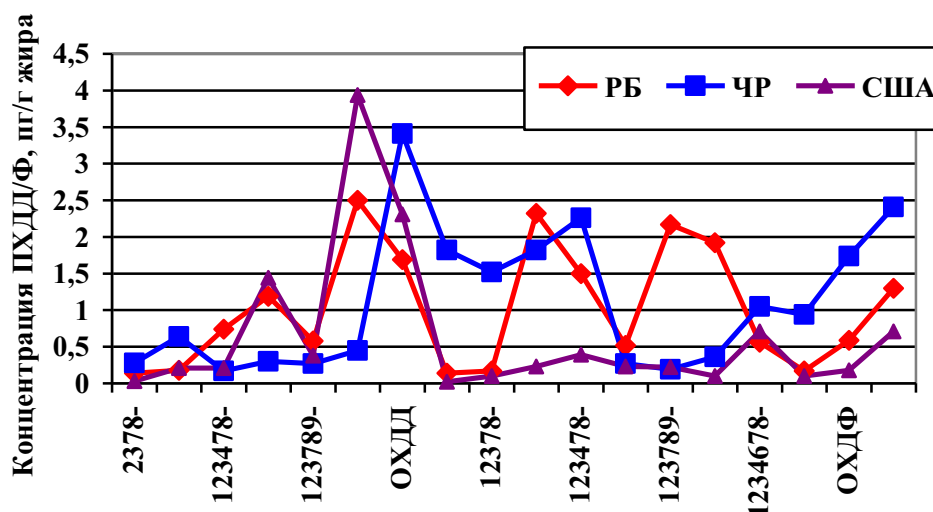


Рис. 2. ПХДД/Ф в пробах молока из 2 республик РФ и 8 штатов США

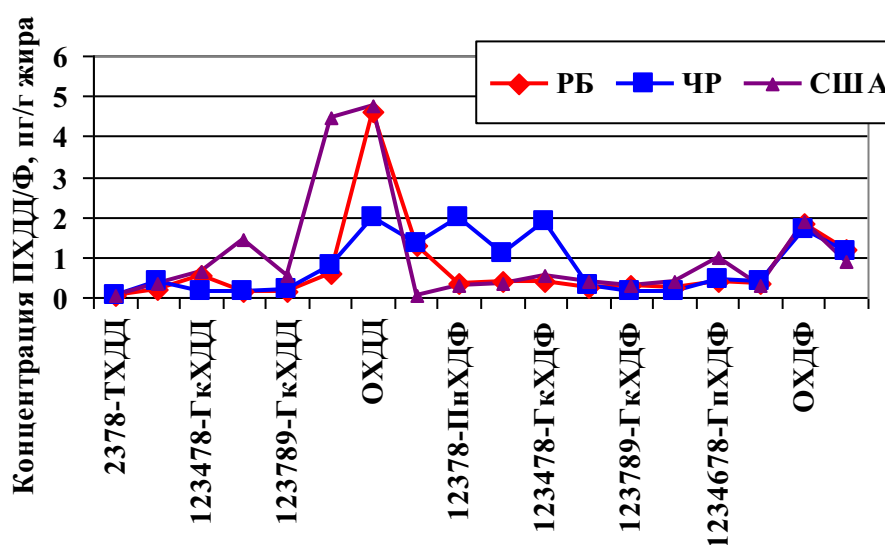


Рис. 3. Изомеры ПХДД/Ф в пробах говядины из регионов России и США

Исследования ПХБ-ВОЗ в пробах пищевых продуктов проводят в основном в США и странах Европы. В национальном исследовании, проведенном в США был установлен уровень содержания диоксиноподобных ПХБ в пробах говядины - 0,46 пг/г, а в пробах молока – 0, 43 пг/г жира [4]. Подобный уровень содержания ПХБ-ВОЗ был выявлен в пробах говядины из Швейцарии (0,25 - 0,42 пг/г жира) [12]. Значения в пределах 0,2 -1,8 пг/г жира сообщаются как уровень ПХБ по стране в пробах молока из Германии [13].

Из сопоставления этих значений с данными табл. 5 следует, что если в пробах молока содержание токсичных ПХБ соответствует уровням, выявленным для европейских стран, то пробы говядины из российских регионов имеют относительно повышенный уровень токсикантов группы ПХБ.



Таблица 5.

ПХБ в пробах говядины и молока из Башкории и Чечни

ПХБ-ВОЗ	РБ	ЧР	РБ	ЧР
	Говядина		Молоко	
33'44'-ТХБ (77)	22,28	6,31	15,25	11,63
344'5'-ТХБ(81)	2,91	0,61	37,79	1,6
233'44'-ПнХБ(105)	857,5	132,5	1467,76	233,28
2344'5'-ПнХБ(114)	64,24	11,7	134,41	20,27
23'44'5'-ПнХБ(118)	2470,84	433,1	4334,95	812,35
2'345'5'-ПнХБ (123)	46,23	7,78	142,78	16,0
33'44'5'-ПнХБ (126)	6,84	2,83	12,39	6,91
233'44'5'-ГкХБ(156)	149,17	35,91	285,83	55,1
233'44'5'-ГкХБ(157)	37,33	8,96	73,47	14,93
23'44'55'-ГкХБ(167)	65,25	14,07	120,18	24,64
33'44'55'-ГкХБ(169)	0,75	0,35	1,88	0,63
233'44'55'-ГпХБ(189)	6,57	2,05	12,53	5,96
ТЕQ-WHO	1,81	0,31	1,26	0,75

Среди ПХБ преобладают индикаторные изомеры, концентрация которых в 3-5 раз различается в зависимости от региона (рис.4).

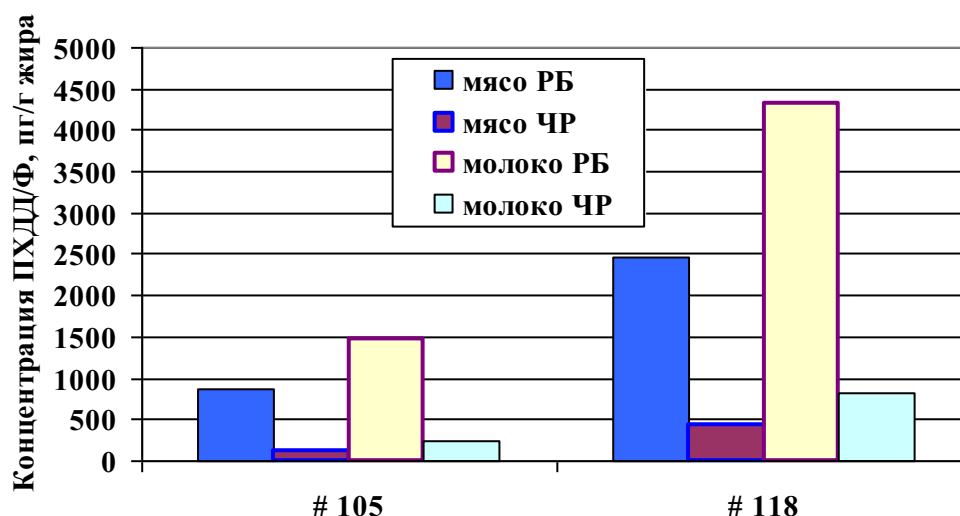


Рис. 4. Концентрация индикаторных изомеров ПХБ в молоке и мясе

Проведенный мониторинг биологических объектов на содержание ПХДД/Ф и ПХБ-ВОЗ в двух крупных регионах России показал, что уровень загрязнения образцов мяса говядины, отобранных в районах РБ и ЧР, не превышает нормативов допустимого содержания РФ и норм Европейского Союза (менее 4,5 пг/г жира по сумме ТЕQ ПХДД/Ф и ПХБ). Более жесткие нормативы для свинины (2,5 пг/г жира суммы ПХДД/Ф/ПХБ) также выдержаны в продукции РБ.

Исследования загрязнения молока коров показало, что в целом все пробы соответствуют нормативам РФ и ЕС, однако несут в себе следы загрязнения диоксинами и ПХБ, уровень которых меняется в зависимости от региона.

В целом экологическую обстановку в Республике Башкортостан и Чеченской Республике в отношении загрязнения мясомолочной продукции ПХДД/Ф и ПХБ-ВОЗ можно оценить как относительно благополучную, однако присутствие токсикантов в тканях и молоке животных свидетельствуют о наличии локальных источников загрязнения.



Библиографический список

1. Van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M, De Vito M, Farland W, Feeley M, Fiedler H, Hakansson H, Hanberg A, Haws L, Rose M, Safe S, Schrenk D, Tohyama C, Tritscher A, Tuomisto J, Tysklind M, Walker N, Peterson RE. The 2005 WHO Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. // *Toxicol Sci.*-2006.-93(2).- p. 223-241.
2. Results of the monitoring of dioxin levels in food and feed. *EFSA Journal.*-2010.-8(3).-P. 1385.- www.efsa.europa.eu.
3. Ревич Б.А., Шелепчиков А.А., Бродский Е.С., Сергеев О.В., Михалюк Н.С. Содержание полихлорированных бифенилов и хлорорганических пестицидов в куриных яйцах, полученных в различных регионах России // *Вопросы питания*, 2007, № 4. — С. 58–64.
4. Winter D., Cleverly D., Meier K., Dupuy A., Burne Ch., Deyrup C., Ellis R., Ferrario G., Harless R., Leese W., Lorber M., McDaniel D., Schaum J., Walcott. A statistical survey of dioxin-like compounds in Unated States beef. A progress report // *Chemosphere.*-1996.-v. 32(3).-p.p. 469-478.
5. Winter D., Anderson S., Lorber M., Ferrario G., Burne Ch. Trends in dioxin and PCB concentrations in meat samples from several decades of the 20 th century. // *Organohal. Comp.* – 1998.- v. 38.-p.p. 75-78.
6. Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI), WHO, May 25-29 1998, Geneva, Switzerland WHO 28 p.
7. Ключев Н.А., Курляндский Б.А., Ревич Б.А., Филатов Б.Н. Диоксины в России. Под ред. Курлянского Б.А.- 2001.- М. - ВИНТИ. - 212 с.
8. Рекомендации по диагностике, профилактике и лечению токсикозов животных, вызванных диоксинами.- М.— ФГНУ Росинформагротех.-2006.—16 с.
9. Method USEPA 1613 “Tetra-through Octa- Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS” EPA number: 821B94005, 1999- 77 p.
10. Method US EPA 1668 B Chlorinated Biphenyl Congeners in water, soil, Sediments, biosolids and tissue by HRGC/HRMS. Nov. -2008.
11. Shhuda L., Schaum J., Lorber M., Ferrario J.,Sears Ph. Evaluation of dioxin in US cow’s milk.// *Organohalogen Compound.*- 2004.-v.66.-p.p. 1952-1957.
12. Hess H., Geinoz M. A farm survey on the presence of dioxins and dl-PCBs in beef production system in Zwetzeland.// *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*-2011.-15(SI).- p.p.31-37.
13. Fidler H.Dioxins in milk, meat, eggs and fish. Food Safety. Contaminants and toxins. Edit. By J. D’Mello.-2003.-p.p.125-153.

Bibliography

1. Van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M, De Vito M, Farland W, Feeley M, Fiedler H, Hakansson H, Hanberg A, Haws L, Rose M, Safe S, Schrenk D, Tohyama C, Tritscher A, Tuomisto J, Tysklind M, Walker N, Peterson RE. The 2005 WHO Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. // *Toxicol Sci.*-2006.-93(2).- p. 223-241.
2. Results of the monitoring of dioxin levels in food and feed. *EFSA Journal.*-2010.-8(3).-P. 1385.- www.efsa.europa.eu.
3. Revich B., Shelepchikov A., Brodsky E., Sergeev O., Mikhalyuk N. The content of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in eggs produced in different regions of Russia // *Nutrition*, 2007, № 4. — p.p 58-64.
4. Winter D., Cleverly D., Meier K., Dupuy A., Burne Ch., Deyrup C., Ellis R., Ferrario G., Harless R., Leese W., Lorber M., McDaniel D., Schaum J., Walcott. A statistical survey of dioxin-like compounds in Unated States beef. A progress report // *Chemosphere.*-1996.-v. 32(3).-p.p. 469-478.
5. Winter D., Anderson S., Lorber M., Ferrario G., Burne Ch. Trends in dioxin and PCB concentrations in meat samples from several decades of the 20 th century. // *Organohal. Comp.* – 1998.- v. 38.-p.p. 75-78.
6. Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI), WHO, May 25-29 1998, Geneva, Switzerland WHO 28 p.
7. Klyuyev N, Kurlandskiy, B, Revich B., Filatov, B. Dioxins in Russia. Ed. Kurlyanskyi B.-2001 .- М. - VINITI. - 212 p.p.
8. Recommendations for diagnosis, prevention and treatment of toxicoses of animals caused by the dioxins .- М. - FSSI Rosinformagroteh.-2006.-16.
9. Method USEPA 1613 “Tetra-through Octa- Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS” EPA number: 821B94005, 1999- 77 p.
10. Method US EPA 1668 B Chlorinated Biphenyl Congeners in water, soil, Sediments, biosolids and tissue by HRGC/HRMS. Nov. -2008.
11. Shhuda L., Schaum J., Lorber M., Ferrario J.,Sears Ph. Evaluation of dioxin in US cow’s milk.// *Organohalogen Compound.*- 2004.-v.66.-p.p. 1952-1957.
12. Hess H., Geinoz M. A farm survey on the presence of dioxins and dl-PCBs in beef production system in Zwetzeland.// *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*-2011.-15(SI).- p.p.31-37.
13. Fidler H.Dioxins in milk, meat, eggs and fish. Food Safety. Contaminants and toxins. Edit. By J. D’Mello.-2003.-p.p.125-153.