

5. Etlin S., Redko L., Tomachinski G. *Influence of the climate conditions in north-eastern Estonia related to the cardiovascular and respiratory diseases*, Regional problems of medical geography, L., 1987.
6. Eurowinter Group (1997), *Cold exposure and winter mortality from ischaemic heart disease, cerebrovascular disease, respiratory disease, and all causes in warm and cold regions of Europe*. Lancet, May 10; 349(9062): 1341-6.
7. Falcao J., Valente P. *Cerebrovascular diseases in Portugal: some epidemiological aspects*, Acta Med Port. 1997 Aug-Sep;10(8-9): 537-42.
8. Golovina E. G., Rusanov V. I. *Some questions on biometeorology*, St. Petersburg, 1993.
9. Hadjiev D. *Why insults are more frequent in winter?*, www.doctorbg.com.
10. Jonathan R., Lewis K. *Effects of the summer heat wave of 1988 on Daily Mortality in Allegheny country*, Public Health Rep. 1990 May-Jun; 105(3):283–289.
11. Keatinge W.R. Donaldson G.C. *Cardiovascular mortality in winter*, Arctic Med Res., 1995;54 Suppl 2:16-8.
12. Keatinge W. *Winter mortality and its causes*, Int J Circumpolar Health. 2002; 61(4): 292-9.
13. Lapina S. *Relation between the post-operation mortality and meteorological factors*, Biogeography and geography of the soils, medical geography, L., 1975.
14. Makie T., Harada M., Kinukawa N., Toyoshiba H., Yamanaka T., Nakamura T., Sakamoto M., Nose Y. *Association of meteorological and day-of-the-week factors with emergency hospital admissions in Fukuoka, Japan*, Int J Biometeorol. 2002; 46: 38-41.
15. Nayha S., *Cold and the risk of CVD. A review*, Int J Circumpolar Health. 2002; 61(4): 373-80.
16. Ravnjanskaja N., Manasov V. *Analysis of the acute CVD in the conditions of monsoon climate*, In „Realization in the improved effectiveness of medico-geographic researches”, 1991.
17. Ruvkin B. *On the question of meteorological reactions in patients with CVD*, Second scientific symposium on the problems of medical geography, L., 1965.
18. Wyndham C., Fellingham S. *Climate and disease*, S Afr Med J., 1978; 53 (26): 1051-61.

Summary

The present article presents the results of a five-year research (2001-2005) on the influence of the abrupt weather changes calculated by the Index of weather variability provided by V. I. Rusanov on the cerebrovascular disease mortality in the city of Sofia.

Our findings didn't point towards a significant influence of the abrupt weather changes on the mortality related to cerebrovascular diseases. Possible reasons for that had been discussed. The slight discrepancy between these results and the data obtained from the literature makes necessary the further precision of our research on the influence of the abrupt weather changes on cerebrovascular disease mortality, as these are expected to become more frequent, given the currently observed climate changes on a global scale.

НЕУТИЛИЗИРОВАННЫЕ ПЕСТИЦИДЫ ИЗ ЧИСЛА СОЗ И ОЦЕНКА УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ИМИ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ И ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА

Ана Волнянски, док. мед. наук, *Татьяна Стратулат*, док. биол. наук,
Раиса Сырку, док. биол. наук, *Павел Соколюк*

Национальный Центр Общественного Здоровья

Введение. В группу стойких органических загрязнителей (СОЗ) в настоящее время включено более 30 химических веществ, в том числе 8 пестицидов (альдрин, хлордан, дильдрин, эндрин, гептахлор, мирекс, токсафен, ДДТ), широко использовавшихся в сельском хозяйстве в 60-70-е годы прошлого столетия. Эти пестициды относятся к классу хлорорганических соединений (ХОС) и обладают рядом признаков: способностью к биоконцентри-

рованию (или биокумуляции), накоплению в живых организмах, в первую очередь, в тканях, богатых липидами; глобальной распространенностью за счет способности переноситься на большие расстояния; стойкостью к воздействию температуры, инсоляции, влаги и к другим факторам внешней среды [3, 9, 15].

Пик применения ХОС в Молдове пришелся на 1965-1970 годы. В этот период объемы применявшихся препаратов составляли 2,5-3,5 тыс. тонн по действующему веществу, или 22-33 % от общего количества всех применявшихся в те годы средств защиты растений. ХОС использовали для борьбы с различными вредителями в качестве инсектицидной добавки к протравителям семян, в смеси с удобрениями для защиты всходов от повреждения почвообитающими вредителями и для борьбы с насекомыми – переносчиками эпидемий и эпизоотий. После запрещения в 1970-е годы применения ДДТ и других препаратов количество использовавшихся ХОС стало резко снижаться. В результате проводившейся в 90-е годы реорганизации крупных сельскохозяйственных предприятий произошло разрушение складской базы. Из имевшихся в стране 973 складов, на сегодняшний день осталось 432, из которых около половины находится в аварийном или полуразрушенном состоянии [3, 4, 11].

Цель работы-оценка уровня миграции хлорорганических пестицидов в окружающую среду из мест их хранения, определение уровня контаминации продуктов питания и степени биокумуляции в организме человека.

Материалы и методы исследования. Объекты исследования: почва в радиусе до 100 м от складов с глубины 0-10 и 40 см; вода из колодцев и артезианских скважин, расположенных не далее 500 м, и из поверхностных водоемов, расположенных не далее 1,5 км от склада; пробы овощей, молочных и кисло-молочных продуктов, отобранных у индивидуальных производителей и владельцев коров; грудное молоко.

Методами газовой и тонкослойной хроматографии [14] определяли спектр следующих химических соединений: p,p'DDE, p,p'DDD, p,p'DDT, α -, β - и γ - HCH, гептахлор, кельтан и гексахлорбензол. Все пробы были отобраны в 12 населенных пунктах, расположенных на расстоянии не более 1,5 км от складов с неупотребленными пестицидами, из южной, центральной и северной зон республики.

Результаты и дискуссия. Основным местом накопления токсичных соединений в природе является почва [6, 7, 13], из которой они поступают в воду и далее либо непосредственно, либо опосредованно в растения, биоту, гидробионты, животные организмы.

В результате исследований установлено, что все пробы почвы поверхностного слоя с расстояния 1 и 10 метров от складов содержали остаточные количества ХОС. Во всех положительных пробах обнаружен метаболит ДДТ – p,p' DDE, как наиболее стойкий.

Количественное определение метаболитов ДДТ показало, что во всех пробах почвы доминирующими были концентрации p,p' ДДТ, а минимальными – p,p' ДДЕ. Результаты определения остаточных количеств изомеров ГХЦГ, гептахлора и кельтана показали, что в пробах почвы с расстояния 1 и 10 м от склада в 100% случаев определяли наличие β - и γ - HCH, гептахлора и кельтана. С удалением от склада до 100 м частота определения изучаемых ХОС незначительно снижалась (таблица 1).

Таким образом, наибольшие концентрации ХОС накапливаются в поверхностном слое почвы на расстоянии до 10 м от склада. На глубине до 40 см определяемые количества ХОС в 10-100 раз ниже. По мере удаления от склада уровень остаточных количеств ХОС в поверхностном слое также снижается в десятки и тысячи раз, тогда как на глубине 40 см эта тенденция выражена незначительно.

**Содержание остаточных количеств ХОС в почве вокруг складов
с устаревшими пестицидами**

Название препарата	на глубине 10-12 см (мг/кг)			на глубине 40-45 см (мг/кг)			ПДК (мг/кг)
	1 м	10 м	100 м	1 м	10 м	100 м	
ДДТ	3,806	0,049	0,006	0,011	0,066	0,065	0,1
ГХЦГ	0,144	0,04	0,009	0,012	0,026	0,022	0,1
Гептахлор	0,083	0,008	0,004	0,005	0,012	0,048	0,05
Кельтан	0,486	0,010	0,003	0,005	0,024	0,0195	1,0

Концентрации Σ ДДТ, превышавшие ПДК, обнаружены в 17-25% проб почвы поверхностного слоя (пробы на расстоянии 1 м от склада). Сверхнормативные количества ГХЦГ (пробы отобраны на расстоянии 1 и 10 м от склада) установлены в 35% проб. Превышающее нормативы содержание кельтана и гептахлора имело место также в пробах почвы возле склада (6%).

Несмотря на то, что хлорорганические пестициды в настоящее время не используются в сельскохозяйственной практике, высокая персистентность большинства из них продолжает вызывать озабоченность по поводу их наличия в воде, продовольственном сырье и пищевых продуктах [2].

Выполненными исследованиями установлено, что 50% проб питьевой воды, отобранных из колодцев на территории складов и пилотных населенных пунктов, содержат остаточные количества хлорорганических соединений. На первом месте по частоте обнаружения и уровню содержания стоят изомеры ГХЦГ: β -НСН и γ -НСН – в 50% проб. Частота обнаружения p,p' ДДТ и p,p' ДДД составила 16-50%. Практически отсутствовали в воде остаточные количества α -ГХЦГ и p,p' ДДЕ. Гептахлор и кельтан определяли в 33-50% проб.

До 75% проб воды поверхностных водоемов также содержали остаточные количества β - и γ -ГХЦГ. Метаболиты ДДТ и кельтан присутствовали в 50 % проб. Половина проб воды поверхностных водоемов содержала β -НСН в концентрациях, превышающих допустимый уровень (таблица 2).

Таблица 2

**Уровень остаточных количеств ХОС в пробах воды, отобранных вблизи мест
складирования запрещенных и непригодных пестицидов (мг/дм³)**

Место отбора пестицид	I группа		II группа		поверхностный водоем (n=4)	ПДК в воде
	колодец на территории склада (n=6)	колодец на расстоянии 500 м от территории склада (n=4)	колодец на территории склада (n=2)	колодец на расстоянии 500 м от территории склада (n=2)		
Среднее значение, мкг/дм³ (% обнаружения)						
p,p' ДДТ	0,04 (16,6)	0,25 (25)	0,15 (50)	0,2 (50)	0,095 (50)	2,0
p,p' ДДД	0,033 (16,6)	0,15 (25)	0,05 (50)	0 (0)	0,05 (25)	
p,p' ДДЕ	0 (0)	0,05 (25)	0 (0)	0,35 (50)	0 (0)	
α -НСН	0,033 (16,6)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	2,0
β -НСН	0,43 (50)	0,3 (50)	5,5 (50)	0,25 (50)	2,40 (75)	
γ -НСН	0,093 (50)	0,143 (50)	0,3 (50)	0,45 (50)	0,225 (75)	
Гептахлор	0,18 (33,3)	0,625 (50)	0,3 (50)	0,15 (50)	0,10 (25)	1,0
Кельтан	0,367 (33,3)	0,25 (25)	0,1 (50)	0,17 (50)	0,175 (50)	20,0

Таким образом, полученные данные показывают, что жители населенных пунктов, находящихся в непосредственной близости к складам с устаревшими ядохимикатами, подвергаются риску токсического воздействия ХОС, поступающих с питьевой водой.

Исследованиями по определению уровня контаминации овощей остаточными количествами хлорорганических пестицидов установлено их отсутствие в изученных пробах.

Результаты определения остаточных количеств ХОС в пробах молочной продукции показали, что около 50% проб молочных продуктов содержали остаточные количества ХОС. Во всех пробах был определен р'р' DDE. Установленные концентрации ХОС в сметане были в 10-100 раз выше, чем в молоке, но не превышали МДУ (рисунок 1).

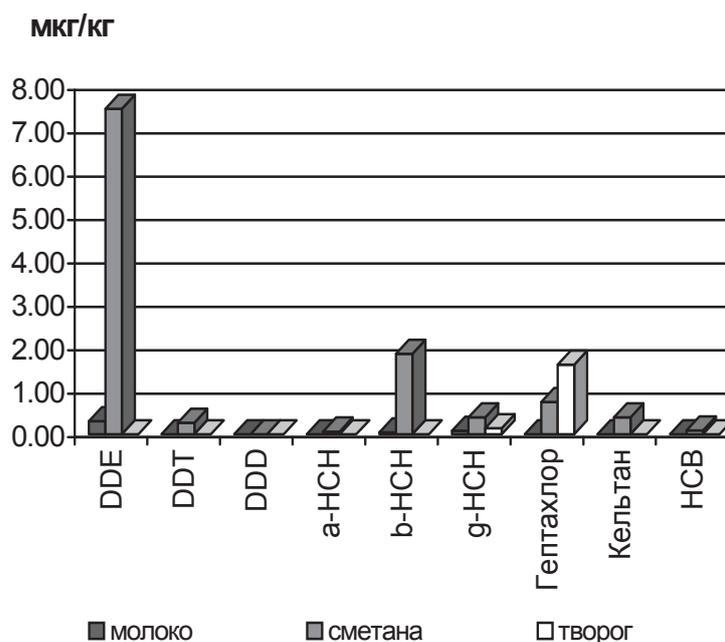


Рисунок 1. Содержание остаточных количеств ХОС в пробах молочных продуктов

Анализ корреляционной зависимости показал, что чем выше уровни загрязнения окружающей среды остаточными количествами ХОС, тем выше уровень их содержания в молочных продуктах.

Хлорорганические соединения плохо растворяются в воде, но хорошо в липидах, что позволяет им накапливаться в жировых тканях человека, в том числе в грудном молоке и сохраняться в виде метаболитов долгие годы. Со времени первых исследований содержания ДДТ в женском молоке (Laud и др., 1951; Jensen, 1966), анализ грудного молока, проводившегося в настоящее время по всему миру, показал глобальное распространение этого персистентного органического соединения [1,5,8,10].

Для оценки уровня носительства ХОС проанализировано 50 проб грудного молока (рисунок 2). Лишь в двух пробах не было обнаружено следов изучаемых ксенобиотиков. Во всех положительных пробах грудного молока определен ДДТ в виде метаболита р,р'-ДДЕ. В 50-55% проб определяли β-НСН. Гептахлор, гексахлорбензол и кельтан обнаружены соответственно в 15, 9,6 и 5,7% проб. Средний уровень содержания остаточных количеств ХОС во всех пробах молока составил $0,019 \pm 0,005$ мг/кг.

В половине всех проб грудного молока концентрация суммы метаболитов ДДТ превышала установленный норматив на молочные продукты, предназначенные для детского питания (0,01 мг/кг). В 7 пробах были определены превышающие норматив концентрации суммы изомеров ГХЦГ (0,02 мг/кг).

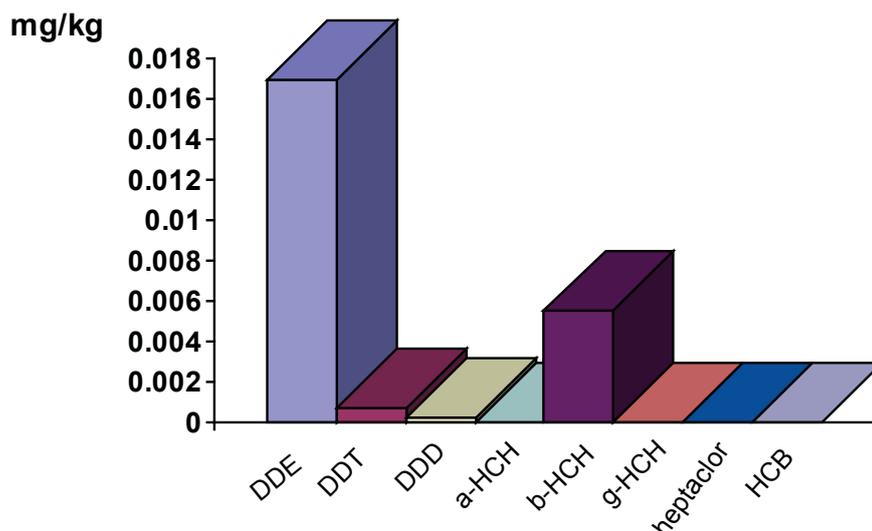


Рисунок 2. Содержание остаточных количеств ХОС в пробах грудного молока

Таким образом, выполненные нами исследования по определению остаточных количеств хлорорганических соединений в грудном молоке убедительно подтверждают факт широкого носительства ДДТ среди жительниц различных регионов республики, основная часть которых не подвергалась непосредственному воздействию хлорорганическими пестицидами (родились в основном после 1977 г). Работами Комаровой Л.И. [12] было показано, что при содержании ДДТ в цельном женском молоке на уровне 0,1 мг/л в организм ребенка в первые месяцы жизни, высасывающего 700-800 мл молока ежедневно, поступает 0,07-0,08 мг ДДТ.

Выводы

1. Основным источником загрязнения окружающей среды хлорорганическими соединениями являются запасы устаревших пестицидов и почва, прилегающая к складам. Доминирующими загрязнителями почвы являются метаболиты ДДТ.

2. Пробы воды, как питьевого назначения, так и из открытых водоемов, в 50% случаев контаминированы остаточными количествами хлорорганических соединений, преимущественно изомерами β- и γ- ГХЦГ, метаболитом ДДТ - p,p' DDE. Количества хлорорганических соединений, которые могут поступать в организм человека с питьевой водой, не превышают допустимой суточной дозы, но могут представлять риск для здоровья детей.

3. Сметана является молочным продуктом, наиболее контаминированным остаточными количествами ХОС, в основном p,p'DDE. Исследованиями показано, чем выше уровень содержания ХОС в объектах окружающей среды, тем выше их уровень в молочных продуктах.

4. Уровень контаминации организма человека остаточными количествами p,p'DDE носит повсеместный характер по всей территории Республики Молдова. Концентрации p,p'DDE в грудном молоке варьируют от 0,006 до 0,038 мг/кг, составляя в среднем 0,019±0,005 мг/кг.

Литература

1. Craan A.G., Haines D.A. *Twenty-five years of surveillance for contaminants in human breast milk: Environmental contamination and toxicology*. 1998; 35: 702-710.
2. Cadocinicov O., Izmailova D. *Pesticides stockpiles sites: assessment of pollution levels after repackaging*. 9th International HCH and Pesticides Forum for Central and Eastern European, Caucasus and Central Asia Countries. Abstracts, September 20-22, Chisinau, Republic of Moldova. 2007: 79.
3. GEF PAD Grant for Preparation of Sustainable Persistent Organic Pollutants (POPs) Stockpiles Management Project. Environmental impact assessment and environmental management plan. 2003; E 1198, V.1: 1-17.

4. Grama Mariana, Ciobu Victor Management of the NATO/PFP-OSCE/ENVSEC Project for the destruction of pesticides and dangerous chemicals in the Republic of Moldova. 9th International HCH and Pesticides Forum for Central and Eastern European, Caucasus and Central Asia Countries. Abstracts, September 20-22, Chisinau, Republic of Moldova 2007: 10-11.
5. Harris C.A., Woolridge M.W., Hay A.W.M. *Factors affecting the transfer of organochlorine pesticide residues to breast milk*: Chemosphere. 2001; 43:243-256.
6. Lunyov Michael *Obsolete pesticides and control of organochlorine toxicants in soil*. 9th International HCH and Pesticides Forum for Central and Eastern European, Caucasus and Central Asia Countries. Abstracts. September 20-22, Chisinau, Republic of Moldova. 2007: 62.
7. Moklyachuk L., Slobodeniuk O. et. al. *The ecotoxicological estimation of the sites polluted with obsolete pesticides*. 9th International HCH and Pesticides Forum for Central and Eastern European, Caucasus and Central Asia Countries. Abstracts. September 20-22, Chisinau, Republic of Moldova. 2007: 76.
8. Noren Koidu, Meironyte Daiva. *Certain organochlorine and organobromine contaminants in Swedish human milk in perspective of past 20-30 years*. Chemosphere. 2000; 40:1111-1123.
9. Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. Global Report 2003, GEF/UNEP Chemical: 207.
10. Zastenskaya I., Marusich N., Barkatina E. *Chloroorganic pesticides in food, breast milk and adipose: past and present situation in Belarus*. 9th International HCH and Pesticides Forum for Central and Eastern European, Caucasus and Central Asia Countries. Abstracts, September 20-22, Chisinau, Republic of Moldova. 2007: 75.
11. Достижения гигиены и токсикологии пестицидов по изучению хлорированных углеводородов. Отчет о НИР, Москва, 1982; т.2: 132.
12. Комарова Л.И. *Носительство ДДТ и некоторые стороны его влияния на организм человека*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата медицинских наук, Киев, 1969, 12с.
13. Мельничук С.Д., Лоханская Л.И. и др. *Комплексные исследования загрязненности территорий, прилегающих к складам непригодных пестицидов*. Чистота довкілья в нашому місті, Третя міжнародна конференція. Праці та повідомлення, Севастополь, 2-5 жовтня, 2007: 92.
14. Методические указания по избирательному газохроматографическому определению хлороорганических пестицидов в биологических средах (моче, крови, жировой ткани и грудном женском молоке), Киев, ВНИИГИНТОКС, 1984: 19-25.
15. Отчет о научно-исследовательской работе «Гигиеническое значение накопления пестицидов в объектах внешней среды и вопросы организации санитарного надзора за химизацией сельского хозяйства в Молдавской ССР», Кишинев. 1976: 38.

Rezumat

Scopul acestei lucrări constă în evaluarea nivelului migrării pesticidelor organoclorurate interzise și inutilizabile în mediul ambiant din locurile de stocare, determinarea nivelului de contaminare a produselor alimentare și gradul de bioacumulare a acestor compuși în organismul uman. În rezultatul cercetărilor efectuate s-a constatat, că probele de sol și 50 % probe de apă sunt contaminate cu izomerii β- și γ- HCH, metabolitul DDT - p,p' DDE. Smântâna este cel mai contaminat produs lactat cu p,p'DDE. Nivelul contaminării organismului uman cu reziduurile de DDE (metaboliți DDT) poartă un caracter uniform pe întreg teritoriul Republicii Moldova. Concentrația de p,p'DDE în laptele matern constituie în mediu 0,019±0,005 mg/kg.

Summary

The aim of the work consists in the assessment of the migration level of obsolete organochlorine pesticides through the environment, determination of contamination level of foods, and the intensity of their bioaccumulation in the human organisms; estimation of the risk for population health. The results of the research ascertained that soil probes and 50% of water probes are contaminated with the isomers of β- and γ-HCH, metabolite of DDT - p,p'DDE. Among the milk products, sour cream has the highest level of contamination with p,p'DDE. The levels of contamination of human organisms with DDE residues (DDT metabolites) are characterized by uniformity on the entire territory of the Republic of Moldova. P,p'DDE contamination in human milk represents an average of 0,019 ± 0,005 mg/kg.