

Г. А. Скрипка аспірант, Сумського національного аграрного університету

У статті наведено результати досліджень з визначення вмісту залишкових кількостей хлор та фосфорорганічних пестицидів у воді та ґрунті Одеської області. Встановлено, що вміст цих токсикантів не перевищує гранично допустимих концентрацій. У ґрунті зі всіх досліджуваних пестицидів було знайдено лише ДДТ та його метаболіти у кількості 0,075-0,088 мг/кг та ГХЦГ (сумиш ізомерів) у кількості 0,024-0,03 мг/кг, що не перевищує ГДК.

Ключові слова: мед бджолиний, вода питна, ґрунт, пестициди, метод аналізу, газова хроматографія.

Постановка проблеми в загальному вигляді. Мед являє собою найцінніший продукт харчування. Він, в силу свого складного хімічного складу, має лікувальну дію на організм. Регулярне вживання меду підвищує резистентність організму до різних інфекційних і простудних захворювань. Мед широко використовують у харчопереробній, медичній, косметичній промисловості. Мед та інша продукція бджільництва повинна бути якісною та безпечною, має відповідати вимогам чинних нормативних документів щодо максимально допустимого рівня вмісту речовин, які є небезпечними для здоров'я споживачів [11].

На сьогоднішній день якість продуктів бджільництва, зокрема меду, регулюється низкою нормативних документів. Згідно діючих державних та міжнародних стандартів, мед повинен відповідати показникам безпечності, нормативи яких регламентуються законодавчими актами. Відповідність нормативам безпечності перевіряється державною ветеринарною службою. До показників безпечності відносять наявність в меді токсичних речовин, а саме протимікробних засобів, пестицидів, важких металів, радіонуклідів, вміст яких не повинні перевищувати гранично допустимі рівні, встановлені законодавчими органами [11, 12].

Як відомо, існує потенційна і реальна можливість медоносною бджолою заносити з нектаром і пилом рослин, а також водою хімічні засоби захисту рослин, важких металів, радіонуклідів у вулик та забруднювати ними продукти бджільництва. Такий шлях та перенесення токсикантів призводить до їх накопичення у продуктах бджільництва і негативно впливає на безпечність та якість меду, що потребує ретельного дослідження та контролювання ветеринарною службою.

Аналіз основних досліджень і публікацій, в яких започатковано розв'язання проблеми. Одна з основних проблем сьогодення – забруднення навколишнього середовища, яка має серйозний вплив на здоров'я людини. Усвідомлення цього факту змусило ряд розвинених країн поставити питання про запровадження глобального процесу контролювання забруднювачів у довкіллі та

продуктах харчування. З багатьох сотень тисяч токсичних органічних сполук близько 60 тисяч постійно впливають на живі організми, в тому числі і на людину. Всі вони дуже різні і, для початку, необхідно було вибрати мінімальну групу найбільш небезпечних сполук, усунення яких віталосся б більшістю країн світу. З цих 60 тисяч особливо небезпечних хімічних речовин було вибрано 12 стійких органічних забруднювачів (CO_3), так звана «брудна дюжина». Саме ці 12 CO_3 стали предметом Конвенції, прийнятої в травні 2001 року в Стокгольмі, що отримала назву Стокгольмської конвенції. Список 12 особливо небезпечних для природи і людини токсикантів включає в себе наступні речовини: ДДТ, алдрін, діелдрін, ендрін, хлордан, мірекс, токсафен, гептахлор поліхлорбіфенілі (ПХБ), гексахлорбензол (ГХБ), поліхлордібензодіоксіні (ПХДД), поліхлордібензофурані (ПХДФ) [13].

Для включення у список конвенції були відібрані ще три пестициди, які мають аналогічні властивості: хлордекон, ендосульфат і ліндан (включаючи супутні альфа-і бета-ізомери ГХЦ) [10].

Більшість з цих речовин давно застаріли та заборонені до використання у розвинених країнах та їх виробництво припинено, залишилися тільки невитрачені запаси в сховищах, та забруднені ними ґрунти. Але це не стосується ДДТ, який досі використовується у ряді країн для боротьби з переносниками таких хвороб як малярія або кліщовий енцефаліт [9, 10, 13].

Велика частина хлорвмісних речовин, включно більшість CO_3 , надзвичайно небезпечні. Останні кілька десятиліть відбулося швидке зростання промисловості, що призвело до широкого використання високотоксичних хімічних сполук. CO_3 зберігаються в навколишньому середовищі протягом тривалого часу до свого повного розкладання. Ці токсиканти переносяться на великі відстані в усі куточки земної кулі повітряними масами, причому навіть у райони, що віддалені на тисячі кілометрів від найближчого джерела CO_3 . Також ці хімічні сполуки мають здатність до кумуляції в тканинах всіх живих організмів, які споживають CO_3 разом з їжею, питною водою або атмосферним повітрям

[9, 10, 13].

У результаті цього СОЗ присутні повсюдно. Вони мають здатність накопичуватися в жирових тканинах тварин, що знаходяться у верхніх ланках харчових ланцюгів, включно людину, при цьому вони можуть досягати таких концентрацій, що в 70 тис. разів перевищують фонові рівні. До ефектів впливу СОЗ на живі організми відносять вроджені вади розвитку, утворення ракових пухлин, порушення імунної та репродуктивної систем. Особливо схильні до дії СОЗ новонароджені, які отримують їх з молоком матері або через плаценту. В організмі людини на сьогоднішній день міститься приблизно 500 антропогенних хімічних речовин - потенційних отрут, яких не було до 1920 року. Багато з них - СОЗ, серед яких діоксини, ПХБ і ДДЕ - продукт розкладання ДДТ [9, 10, 13].

Зараз вже неможливо знайти ділянку на земній поверхні (включаючи заповідники), абсолютно вільну від залишків пестицидних сполук. Вміст пестицидів у ґрунті зазвичай невеликий, однак пестициди мають здатність збільшувати свої концентрації по трофічних ланцюгах. Залишки найбільш стійких пестицидів та їх метаболітів частіше виявляються в продуктах тваринництва порівняно з продукцією рослинництва [13].

В продуктах бджільництва найбільш часто, як і в інших харчових продуктах, містяться залишки ДДТ та його метаболіти, ГХЦГ і його ізомери. Через вміст у ґрунті вони в надмірній кількості накопичуються в рослинах, від яких по трофічному ланцюгу передаються бджолам і далі через продукти бджільництва людям [9, 10].

Ґрунт є основним акумулятором пестицидів, які накопичуються в ньому в результаті адсорбції їх молекул ґрунтовими колоїдами. Чим вище доза внесення і стійкіше токсикант, тим довше він зберігається і тим небезпечніше його дія. Так, в Канаді та США були відзначені токсичні концентрації гербіцидів у цукрових буряках, які були вирощені після обробленої ними кукурудзи. Одночасно в ґрунті відбуваються і процеси розкладання пестицидів, характер і швидкість яких залежить від хімічної природи препаратів, а також від водно - фізичних характеристик та хімічного складу ґрунту [13].

Не менш важливим джерелом потрапляння пестицидів у продукцію рослинництва та тваринництва є водойми, забруднення яких виникає внаслідок міграції пестицидів в результаті стоку талих, дощових і ґрунтових вод з сільськогосподарських і лісових угідь. У різних країнах світу у воді відкритих водойм виявлені ДДТ, ДДЕ, ліндан, ГХЦГ, токсафен та інші препарати, однак лише в окремих випадках відзначені концентрації, досягають небезпечного рівня [9].

Виділення невирішених раніше частин

загальної проблеми. Пестициди являють собою потужний, постійно негативно діючий екологічний фактор. Вони потрапляють у ґрунт, атмосферу, водойми і в продукцію сільського господарства. Отже, основними джерелами потрапляння пестицидів у мед є медоносні рослини, вода, ґрунт та самі бджоли. Вивчення вмісту залишкових кількостей пестицидів у цих об'єктах є важливою ланкою контролю якості та безпечності продукції бджільництва.

Постановка завдання. Метою даного дослідження було проведення моніторингу залишкові кількості хлорорганічних (ХОП) та фосфорорганічних (ФОП) пестицидів у воді та ґрунті Одеської області, що являються первинною ланкою виробництва бджолиного меду та зробити порівняльний аналіз вмісту цих токсикантів.

Матеріали і методи дослідження. Матеріалом для досліджень слугували проби ґрунту та води, які відбиралися в різні періоди медозбору (з квітня по серпень) з різних районів Одеської області. Проби ґрунту відбиралися в радіусі 2,5 – 3 км від пасік методом «конверта», на глибині від 0 до 10 см, загальною вагою 200 грам сухої ваги, з площі, де росли медоносні рослини; проби води відбиралися з колодязів та джерел централізованого водопостачання, що використовуються для напування бджіл, а також були досліджені проби води з водоймищ, що були поблизу пасік та дощова вода. Проби води збиралися у хімічно чистий посуд загальним об'ємом 500 мілілітрів, проби з водоймищ збирали на глибині приблизно 30 см від дзеркала водойми. Об'єктом досліджень були токсикологічні показники, а саме вміст залишків хлорорганічних пестицидів: ДДТ (та його метаболіти), ГХЦГ (α , β , γ – ізомери) та фосфорорганічних пестицидів: хлорофос, метафос, ДДВФ, базудин, карбофос. Лабораторні дослідження проб ґрунту та води за вище вказаними показниками здійснювали у державній міській лабораторії ветеринарної медицини м. Одеса згідно затверджених методик. Визначення пестицидів проводилося методом високоефективної газової хроматографії на приладі Agilent 1260. Пробопідготовку здійснювали шляхом екстрагування залишків пестицидів гексаном та з ацетоном, подальшою очисткою екстракту в системі рідина/рідина та використанням Florisil-колонки (твердофазна екстракція).

Результати власних досліджень та їх обговорення. Дослідження були спрямовані на визначення залишків хлорорганічних та фосфорорганічних пестицидів у воді, до якої мали доступ бджоли; ґрунті, на якому зростали медоносні рослини, та на їх токсикологічну оцінку. В таблиці 1 надані гранично допустимі концентрації вмісту залишків діючої речовини

пестицидів у воді та ґрунті згідно Державних санітарних правил та норм ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001 «Допустимі дози, концентрації, кількості та рівні вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водоймищ, ґрунті». В таблицях 1 та 2 представлені гранично

допустимі концентрації вмісту залишків діючої речовини пестицидів у воді та ґрунті згідно до Державних санітарних норм та правил «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» ДСанПіН 2.2.4-171-10 [7, 8].

Таблиця 1.

Гранично допустимі концентрації вмісту залишків діючої речовини пестицидів у воді водойм та ґрунті (n=16)

№з/п	Назва показника	ГДК/ОДР у воді водойм, мг/м ³	ГДК/ОДР у ґрунті мг/кг
1	Алдрин	0,0004	Не нормується
2	ГХЦГ, суміш ізомерів	0,02	0,1
3	Гептахлор	0,001	0,05
4	ДДТ та його метаболіти	0,002	0,1
5	Базудин	0,004	0,1
6	ДДВФ	0,01	0,1
7	Карбофос	0,05	2,0
8	Хлорофос	0,01	0,5
9	Метафос	0,002	0,1

Таблиця 2.

Санітарно-токсикологічні показники безпечності та якості питної води (n=16)

№з/п	Назва показника	Нормативи для питної води	
		водопровідної, з пунктів розливу та бюветів, мг/дм ³	з колодязів та каптажів джерел мг/дм ³
1	Пестициди ^{1,2}	≤ 0,0001	не визначаються
2	Пестициди (сума) ^{1,3}	≤ 0,0005	не визначаються

¹ Пестициди включають органічні інсектициди, органічні гербіциди, органічні фунгіциди, органічні нематоциди, органічні акарициди, органічні альгіциди, органічні родентициди, органічні слімициди, споріднені продукти (серед них регулятори росту) та їх метаболіти, продукти реакції та розпаду. Перелік пестицидів, що визначаються у питній воді, встановлюється в кожному конкретному випадку та повинен включати тільки ті пестициди, що можуть знаходитись в джерелі питного водопостачання.

² Норматив для кожного окремого пестициду. У разі наявності в джерелі питного водопостачання алдрину, діелдрину, гептахлориду та гептахлорепоксиду їх вміст у питній воді повинен становити не більше ніж 0,03 мкг/куб.дм для кожної з цих речовин.

³ Сума пестицидів визначається як сума концентрацій кожного окремого пестициду.

Результати досліджень вмісту залишкових кількостей пестицидів в воді та ґрунті представлені в таблиці 3.

Таблиця 3.

Вміст залишкових кількостей пестицидів у зразках води та ґрунту (n=16)

№ з/п	Назва показника	Вода				ґрунт, мг/кг
		Водойми, мг/м ³	Дошова, мг/м ³	З колодязів, мг/м ³	З центрального водопостачання, мг/м ³	
1	Алдрин	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
2	ГХЦГ суміш ізомерів	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,024-0,03
3	Гептахлор	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
4	ДДТ та його метаболіти	<0,001-0,0019	<0,001	<0,001	<0,001	0,075-0,088
5	Базудин	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
6	ДДВФ	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
7	Карбофос	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
8	Хлорофос	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
9	Метафос	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

*- довірна ймовірність P = 0,95

Як видно з даних, наведених у таблиці 3, залишкових кількостей хлор та фосфор органічних пестицидів у зразках води не було знайдено (їх кількість не перевищувала діапазон вимірювання приладу), окрім ДДТ – 0,0019 мг/м³ (одиничний випадок у пробі води з водойми), що не перевищує ГДК; у ґрунті зі всіх досліджуваних

пестицидів було знайдено лише ДДТ та його метаболіти у кількості 0,075 – 0,088 мг/кг та ГХЦГ (суміш ізомерів) у кількості 0,024 – 0,03 мг/кг, що не перевищує ГДК, але свідчить про наявність стійких органічних забруднювачів у ґрунтах, де ростуть медоносні рослини. Вміст залишкових кількостей пестицидів майже не коливався в

залежності від періоду та регіону відбору зразків.

Висновки На підставі отриманих результатів досліджень, можна констатувати наступне: залишкові кількості фосфорорганічних пестицидів у воді та ґрунті відсутні; вміст залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів у воді та ґрунтах присутній, але не перевищує гранично допустимі концентрації, однак це може призвести до накопичення даних токсикантів у медоносних рослинах та організмі бджіл, що негативно відображається на показниках якості та безпечності меду та інших продуктів бджільництва.

Перспективи подальших досліджень у даному напрямку.

Результати досліджень можуть бути використані при визначенні та аналізуванні основних джерел забруднення залишковими кількостями пестицидів меду та іншої продукції бджільництва Одеської області. У перспективі це дасть можливість здійснювати контролювання цих токсикантів у галузі бджільництва.

Список використаної літератури:

1. ДСТУ ГОСТ 27384:2005 Вода. Норми похибки вимірювань показників складу і властивостей. -7 с.
2. ДСТУ ISO10301:2004 Якість води. Визначення високо летких галогенованих вуглеводнів методом газової хроматографії 33 с.
3. ГОСТ 24481-80 Вода питьевая. Отбор проб. - 4 с.
4. ГОСТ Р 51209-98 Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией. -7 с. [Електронний ресурс] Режим доступу до документа http://www.complexdoc.ru/pdf/ГОСТ%20Р%2051209-98/gost_r_51209-98.pdf
5. ГОСТ Р 51232-98 Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества [Електронний ресурс] Режим доступу до документа <http://www.complexdoc.ru/text/ГОСТ%20Р%2051232-98>
6. ГОСТ 27065-86 Качество вод. Термины и определения [Електронний ресурс] Режим доступу до документа <http://www.complexdoc.ru/text/ГОСТ%2027065-86>
7. Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною", наказ №400 від 12.05.2010 р. [Електронний ресурс] Режим доступу до документа <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10/page>
8. Державні санітарні правила та норми ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001. Допустимі дози, концентрації, кількості та рівні вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водоймищ, ґрунті. Міністерство охорони здоров'я України (МОЗ), правила № 137 від 20.09.2001 [Електронний ресурс] Режим доступу до документа <http://ukraine.uapravo.net/data/akt9/page8.htm>
9. Загрязнение пестицидами открытых водоемов и источников водоснабжения [Електронний ресурс] Режим доступу до документа http://onlygoodnewsclub.ru/borba_s_vreditelyami/sovmeshchenie_insekto-karitsidov_i_fungitsidov_dlya_odnovremennoy_borbyi_s_vreditelyami_i_boleznyami_rasteniy_zagryaznenie_pestitsidami_otkrytyih_vodoemov_i_istochnikov_vodosnabzheniya.html
10. Опасные пестициды и СПМРХВ - Пособие для НПО [Електронний ресурс] Режим доступу до документа http://www.ipen.org/ipenweb/documents/book/hazpesticides_guide_russian.pdf
11. Про якість та безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини : Наказ України (№ 2809-IV) від 06.09.2005р. / Верховна Рада України. – Офіц. вид. – К. : Парлам. вид-во, 2005. – 350 с. – (Державний департамент ветеринарної медицини).
12. Про бджільництво : Закон України (№ 1492-III) від 22 лютого 2000 р. / Верховна Рада України. – Офіц. вид. – К. : Парлам. вид-во, 2000. – 15 с.
13. «Эко-Согласие» Центр по проблемам окружающей среды и устойчивого развития. СОЗ: В опасности наше будущее. [Електронний ресурс] Режим доступу до документа <http://www.ecoaccord.org/pop/2003/index.htm>

Скрыпка Г.А., ИСТОЧНИКИ ОСОБО ОПАСНЫХ ПЕСТИЦИДОВ ДЛЯ ПРОДУКЦИИ ПЧЕЛОВОДСТВА

В статье приведены результаты исследований по определению содержания остаточных количеств хлор и фосфорорганических пестицидов в воде и почве Одесской области. Установлено, что содержание этих токсикантов не превышает предельно допустимых концентраций. В почве из всех пестицидов было найдено только ДДТ и его метаболиты в количестве 0,075-0,088 мг/кг и ГХЦГ (смесь изомеров) в количестве 0,024-0,03 мг/кг, что не превышает ПДК.

Ключевые слова: мед пчелиный, вода питьевая, почва, пестициды, метод анализа, газовая хроматография.

Skrypka G.A. SOURCES OF HIGHLY HAZARDOUS PESTICIDES TO BEE PRODUCTS

The results of studies to determine the content of residual chlorine and organophosphorus pesticides in water and soil Odessa area. It is established that the content of these toxic substances does not exceed the maximum allowable concentrations. In the soil of all pesticides found only DDT and its metabolites in the amount of 0,075-0,088 mg / kg and HCH (mixed isomers) in an amount 0,024-0,03 mg / kg, which is not privyshaet MPC.

Key words: honey bee, drinking water, soil, pesticides, method of analysis, gas chromatography

Рецензент: д.вет.н, професор Фотіна Т.І.

Дата надходження до редакції: 12.12.2013 р.