

ДИОКСИНЫ И ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ БИФЕНИЛЫ В МЯСЕ КУР ИЗ ЧЕЧЕНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ И РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН

Исследовано содержание диоксинов (ПХДД/Ф) и диоксиноподобных токсичных полихлорированных бифенилов (ПХБ-ВОЗ) в мясе кур, произведенных на птицефабриках Чеченской Республики и Республики Башкортостан, с использованием хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения. Установлено, что во всех пробах присутствуют следовые количества ПХДД/Ф и ПХБ, уровень и соотношение изомеров которых имеют региональные отличия. Исследованы преимущественные пути поступления токсикантов по пищевым цепям. Превышения норм России и Евросоюза в исследованных пробах не установлено, однако требуется контроль за состоянием экобезопасности продукции.

Ключевые слова: мясо кур, диоксины, полихлорированные бифенилы, суперэкоотоксиканты.

Стойкие в окружающей среде диоксины и диоксиноподобные соединения – это 29 изомеров полихлорированных дибензо-пара-диоксинов, дибензофуранов (ПХДД/Ф) и полихлорированных бифенилов (ПХБ-ВОЗ), имеющих высокую токсичность, стабильность в окружающей среде, склонность к биоаккумуляции и биомагнификации, обладающих сходными токсическими эффектами. Их общее содержание выражается в единицах токсического эквивалента (ТЕQ-ВНО), приводящих токсичность отдельных соединений к токсичности 2,3,7,8-ТХДД. По последним рекомендациям ВОЗ введена шкала коэффициентов токсичности WHO-TEF-2005 [15]. Суммарный коэффициент токсичности позволяет сопоставить уровень загрязнения пробы и уровни, признанные как максимально-допустимые. Видовые особенности вносят изменения в шкалу токсичности и несколько различаются для птиц, рыб и млекопитающих.

Исследования загрязнения продуктов птицеводства ведутся в различных странах, в том числе и в России [5, 10, 11, 14]. В 2002 году масштабное исследование более 7270 образцов мяса из 19-ти стран – членов ЕС, Норвегии и Исландии, собранных за период 1999-2009 г. г. показало, что около 8% проб превышало максимально-допустимый уровень ПХДД/Ф и ПХБ. Наивысшие уровни были установлены в печени животных, птицы и рыбы. Рыбий жир содержал максимальные концентрации ПХДД/Ф и ПХБ.

Уровни загрязнения биоты как правило коррелируют с уровнем загрязнения окружающей среды. Отмечено что мясо птицы и яйца (биоконцентраты диоксинов и ПХБ) из хо-

зяйств, расположенных вблизи промышленных предприятий, загрязнены существенно выше, чем выращенные в промышленных условиях: содержание ПХБ в пробах Новомосковска и Чапаевска в 100 раз выше контрольных фоновых значений (последствия производства ПХБ) [5]. Мясо и яйца кур и уток, выращенных вблизи сжигателя полимерных отходов, были загрязнены диоксинами в 10-15 раз выше, чем в сельских районах Англии [11].

При изучении загрязнения донных осадков рек и озер в США было показано, что пик загрязнения окружающей среды диоксинами и ПХБ приходится на конец 60-х – начало 70-х годов XX века, что имело отражение и в загрязнении биоты. Так, при исследовании архивных проб мяса птицы за период 1908–1997 гг. было установлено, что максимальные значения в 1977 г. составляли 1,3 пг/г жира для диоксинов и 2,8 пг/г жира для ПХБ. Постепенное снижение в окружающей среде имело отклик в снижении уровня загрязнения мяса до 0,6 пг/г жира ПХДД/Ф и 0,28 пг/г жира ПХБ-ВОЗ к 1997 г., однако фоновые уровни допромышленного периода (1908 г.) не достигнуты (0,34 пг/г жира ПХДД/Ф и 0,07 пг/г жира ПХБ) [16].

Несмотря на то, что содержание диоксинов и ПХБ в окружающей среде снижается с конца 70-годов, загрязнение пищевых продуктов продолжается вследствие биоаккумуляции токсикантов по пищевым цепям и концентрации их в жире животных. 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.), заражение мяса в Ирландии (2008 г.) и еще не закончившийся инцидент с загрязнением свинины и птицы в Германии (2011 г.). Есть и менее известные случаи. В 2007 г. в результате использования загрязненной диоксидами Суаморпис тетрагонолоба - гуаровой смолы (загуститель Е 412) под запретом оказались молочные продукты фирм Германии и Финляндии: йогурты и кондитерские сливки, в т. ч. импортированные в Россию [3].

Среди жирсодержащих продуктов питания основным компонентом служит мясо домашних кур (*Gallus domesticus*). Только в США производится более 8 млрд. особей кур в год [8]. Соответственно и контроль качества этой продукции становится чрезвычайно важной проблемой. Однако промышленное выращивание птицы осложняется повышенным риском загрязнения конечного продукта не столько в результате экологических территориальных проблем, сколько при поступлении с кормом и пищевыми (минеральными и органическими) добавками к нему.

Один из возможных источников загрязнения диоксидами и СОЗ – минеральная подкормка, состоящая из известняка, ракушечника, яичной скорлупы, серы, красной глины. Используют также древесную золу, которая всегда содержит диоксины и продукты животного происхождения – муку (мясокостную, мясоперьевую, кровяную, крабовую, креветочную, крилевую), полученную путем размола обезжиренных органическими растворителями костей и тканей.

Интенсивное птицеводство невозможно без применения премиксов, белково-витаминно-минеральных добавок, кормовых дрожжей, аминокислот. Большинство из них – продукты, полученные из нормальных парафинов нефти, и природного газа. Сырьем для питательных сред служат: углеводороды нефти (очищенные жидкие парафины, в основном С10-С20), низшие спирты (этанол и метанол), гидролизаты древесных (опилки, стружка, щепа) и сельскохозяйственных (солома, шелуха) отходов, сульфитные щелока целлюлозно-бумажного производства, послеспиртовые барды гидролизно- и сульфитно-спиртовых производств, содержащие сахара (глюкозу, лактозу), а также химикаты и воду. На многих этапах производства добавок при нарушении технологий возможно загрязнение токсичными веществами. Используют и технические жирные кислоты, что при-

вело к загрязнению диоксидами мяса птицы в 2010 г. в Германии.

Материалы и методы исследования

С целью исследования качества мяса кур, производимых в регионах России, были изучены образцы тканей промышленно выращенных бройлеров, а также оценено качество кормовых добавок в птицеводческих хозяйствах двух крупных регионов РФ: Чеченской Республики и Республики Башкортостан.

Основная продукция птицефабрик – бройлер – мясной цыпленок в возрасте 6-8 недель (живая масса 1,4-1,6 кг, содержание жира – 13%). Эффект биоконцентрирования наблюдается в тканях птицы, поскольку бройлер за 44 дня потребляет более 5 кг корма. СОЗ (диоксины и ПХБ), будучи липофильными соединениями, концентрируются в основном в жировой ткани.

Мясо, яйца и субпродукты птицы производятся на нескольких птицефабриках, расположенных вокруг г. Уфы (РБ), наиболее крупными являются птицефабрики Башкирская, Турбаслинская и Юбилейная. Наиболее крупный птицеводческий комплекс Чеченской Республики расположен в с. Автуры Шалинского района. Процедура пробоотбора была проведена в соответствии с требованиями ЕС и РФ [9, 2].

Образцы тканей кур после гомогенизации средней пробы и внесения изотопно-меченых стандартных веществ – аналогов нативных ПХДД/Ф и ПХБ, были подвергнуты экстракции органическими растворителями с последующей очисткой от примесей с использованием серий сорбентов.

Идентификация и количественная оценка содержания 29 индивидуальных соединений ПХДД/Ф и ПХБ-ВОЗ была проведена в ГУ БРЭЦ (г. Уфа) методом высоко разрешающей хроматографии и хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения в соответствии с методами US EPA 1613 и 1668 [12, 13]. Предел обнаружения изомеров ПХДД/Ф составил 0,01-0,7 пг/г, изомеров ПХБ – 0,3-0,6 пг/г, что соответствует требованиям Директивы ЕС 1881/2006 для методов официального контроля уровней диоксинов и диоксиноподобных ПХБ в пищевых продуктах.

Результаты и обсуждение

Изомерспецифический количественный анализ токсичных СОЗ свидетельствуют о на-

личии изомеров диоксинов и ПХБ как в образцах комбикорма, так и в мясе птицы (табл. 1, 2).

Установлено, что содержание диоксинов в комбикорме птицы является незначительным и практически не отличается в двух регионах, чего нельзя сказать о содержании ПХБ, ТЕQ которых в пробах из РБ в 2 раза выше. Следует отметить, что концентрация ПХБ в окружающей среде и образцах биоты как правило в 1000 раз выше концентрации диоксинов, однако расчеты с учетом токсичности приводят к сопоставимым значениям ТЕQ.

Вследствие эффекта биоаккумуляции идентичное соотношение двух групп токсикантов (ПХДД/Ф и ПХБ) сохраняется и в жире птиц (рис. 1).

Содержание диоксинов несколько выше в пробах комбикорма и, как следствие, в мясе кур из Чеченской Республики, хотя эти различия находятся в допустимых пределах и демонстрируют региональные фоновые уровни загрязнения.

В изомерный спектр полихлорированных бифенилов, определенных в образцах РБ основной вклад вносят «индикаторные» ПХБ (№№ 105, 118, 156, 167), что также объясняется большей техногенной нагрузкой крупного промышленного центра – г. Уфы. Концентрация изомеров ПХБ преобладающие в Республике Башкортостан также не превышают допустимого порога, а территорию Чеченской Республики в отношении загрязнения ПХБ можно рассматривать как условно «чистую» [7].

Таблица 1. ТЕQ ПХДД/Ф и ПХБ в пробах комбикорма и мяса птицы из Башкирии

Птицефабрика	Комбикорм, мг/г веса		Мясо птицы, мг/г жира	
	ПХДД/Ф	ПХБ-ВОЗ	ПХДД/Ф	ПХБ-ВОЗ
Юбилейная	0,16	0,11	1,38	1,42
Турбаслинская	0,18	0,34	1,49	1,86
Башкирская	0,11	0,23	1,81	0,93
Среднее	0,15±0,04	0,23±0,12	1,56±0,22	1,40±0,47

Таблица 2. ТЕQ ПХДД/Ф и ПХБ в пробах комбикорма и мяса птицы из Чечни

Район	Селение	Комбикорм, мг/г веса		Мясо птицы, мг/г жира	
		ПХДД/Ф	ПХБ	ПХДД/Ф	ПХБ
Шалинский	Автуры	0,25	0,05	1,86	0,38
Шелковской	Бороздиновская	0,16	0,11	1,13	1,07
Курчалоевский	Цоцан-Юрт	0,18	0,1	2,05	1,06
Наурский	Николаевская	0,12	0,11	1,53	0,89
Среднее		0,18±0,05	0,09±0,03	1,64±0,40	0,85±0,32

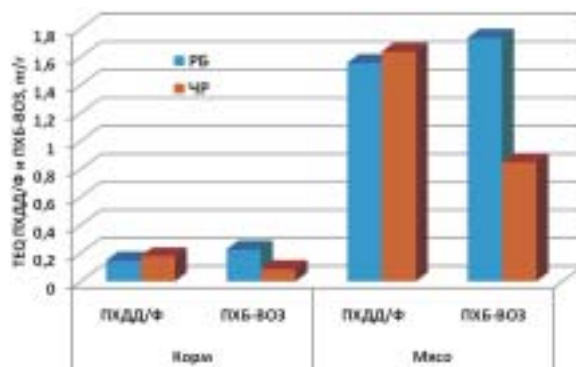


Рисунок 1. Диоксины и ПХБ в пробах из регионов России (среднее)

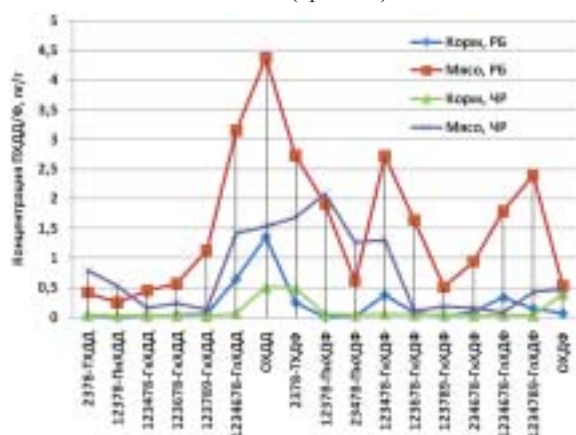


Рисунок 2. Изомеры ПХДД/Ф в пробах комбикорма и мяса птицы из Башкирии и Чечни

Изомерный состав диоксинов и ПХБ, выявленный в пробах из двух регионов, несмотря на соответствие в обоих случаях нормативам РФ (диоксины) и ЕС (диоксины и ПХБ), обладает рядом отличий (табл. 3).

На рис. 2 приведено распределение изомеров диоксинов в двух типах проб, из которого следует, что для проб мяса из ЧР характерно повышенное значение низкохлорированных изомеров диоксинов, а в пробах РБ преобладают высокохлорированные изомеры (гекса-окта-изомеры).

Наиболее токсичные тетра- и пентахлорированные изомеры полихлорированных диоксинов и фуранов являются последствиями процессов сжигания. Наличие высокохлорированных изомеров отражает ситуацию долговременного загрязнения территории вокруг г. Уфы – промышленного

центра хлорной химии, многолетнего накопления токсикантов, неизбежно повышающих фоновые уровни [1].

Вывод о соответствии качества продукции птицеводства можно сделать на основе норм предельно-допустимого содержания ПХДД/Ф и ПХБ-ВОЗ.

Так, 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 (табл. 4).

В таблице 5 приведены нормативы СанПиН 2.3.2.2401-08, которые соответствуют санитарно-гигиеническим нормам Европейского Союза только по одной из групп соединений – диоксинам, не включают в себя ПХБ, но являются прогрессивным шагом по защите безопасности пищевых продуктов в Российской Федерации [4].

Имеются также пределы допустимого содержания в корме животных в случае диоксиновой интоксикации [6]. Так, при десятикратном поступлении с комбикормом для кур допускается наличие диоксинов до 15 пг/г, при тридцатикратном – 0,5 пг/г.

При сопоставлении нормативов ЕС и РФ и полученных данных установлено, что уровни загрязнения тканей птиц диоксидами всех исследованных образцов мяса (кроме пробы из с. Цоцан-

Таблица 3. Содержание ПХДД/Ф/ПХБ в комбикорме (пг/г) и мясе птицы (пг/г жира)

Изомеры ПХДД/Ф	Башкирия (n=3)		Чечня (n=4)	
	корм	мясо	корм	мясо
2378-ТХДД	0,02±0,01	0,42±0,16	0,04±0,04	0,79±0,21
12378-ПнХДД	< 0,01	0,25±0,35	0,03±0,01	0,53±0,15
123478-ГкХДД	0,02±0,01	0,45±0,11	0,03±0,03	0,16±0,09
123678-ГкХДД	0,04±0,03	0,57±0,25	0,03±0,02	0,24±0,11
123789-ГкХДД	0,06±0,07	1,13±1,02	< 0,020,01	< 0,13
1234678-ГпХДД	0,65±0,35	3,15±0,02	0,07±0,02	1,42±0,89
ОХДД	1,36±0,35	4,37±2,68	0,51±0,27	1,54±0,97
2378-ТХДФ	0,25±0,38	2,73±1,25	0,49±0,32	1,69±1,02
12378-ПнХДФ	< 0,01	1,91±2,21	0,06±0,08	2,08±1,85
23478-ПнХДФ	0,02±0,02	0,61±0,64	0,05±0,02	1,27±0,62
123478-ГкХДФ	0,38±0,11	2,72±1,94	0,06±0,09	1,31±0,24
123678-ГкХДФ	0,08±0,06	1,64±0,66	0,04±0,02	< 0,11
123789-ГкХДФ	< 0,02	0,51±0,21	0,05±0,03	0,18±0,07
234678-ГкХДФ	0,1±0,15	0,94±0,94	0,03±0,03	0,16±0,05
1234678-ГпХДФ	0,34±0,29	1,79±1,2	0,04±0,02	< 0,09
1234789-ГпХДФ	0,15±0,22	2,4±1,55	0,03±0,03	0,43±0,18
ОХДФ	0,07±0,07	0,53±4,72	0,4±0,06	0,48±0,21
Сумма ПХДД/Ф	3,60±0,50	26,12±14,53	1,98±0,35	12,61±8,32
Изомеры ПХБ-ВОЗ	Башкирия (n=3)		Чечня (n=4)	
	корм	мясо	корм	мясо
33'44'-ТХБ (77)	9,73±3,15	18,76±7,83	4,32±0,79	16,28±7,13
344'5'-ТХБ(81)	4,01±1,27	2,15±1,24	0,27±0,06	0,59±2,21
233'44'-ПнХБ(105)	241,68±149,5	509,4±294,1	102,71±16,9	64,81±32,9
2344'5'-ПнХБ(114)	21,48±13,2	29,42±16,9	7,00±1,15	5,38±1,26
23'44'5'-ПнХБ(118)	1766,67±965,4	932,26±538,3	227,92±45,2	261,32±153,4
2'345'5'-ПнХБ (123)	< 0,01	17,53±10,1	4,21±0,9	6,56±2,78
33'44'5'-ПнХБ (126)	< 0,01	0,36±0,21	0,5±10,34	0,49±0,19
233'44'5'-ГкХБ(156)	23,24±12,4	34,75±20,1	6,55±3,32	9,65±3,17
233'44'5'-ГкХБ(157)	5,06±2,12	8,65±5,0	1,53±0,76	3,35±1,1
23'44'55'-ГкХБ(167)	8,75±3,78	19,44±11,2	1,92±1,51	75,35±12,9
33'44'55'-ГкХБ(169)	< 0,01	0,84±0,48	< 0,01	< 0,05
233'44'55'-ГпХБ(189)	0,91±0,21	0,49±0,28	0,09±0,11	0,84±0,29
Сумма ПХБ-ВОЗ	2081,56±786,9	1574,0±512,7	357,00±68,5	444,67±106,5

Таблица 4. Максимально-допустимые уровни ТЕQ-WHO ПХДД/Ф и ПХБ в продукции птицеводства, согласно директиве ЕС 1881/2006

Продукт	ПХДД/Ф	ПХДД/Ф/ПХБ
Домашняя птица и фермерская дичь	2,0 пг/г липидов	4,0 пг/г липидов
Жир домашней птицы и фермерской дичи	2,0 пг/г липидов	4,0 пг/г липидов
Корм на основе растительных жиров	0,75 пг/г	0,5 пг/г
Минеральные добавки	0,5 пг/г	0,35 пг/г

Таблица 5. Допустимые уровни диоксинов в мясе и жире птицы (расчет на жир)

Индекс, группа продуктов	Показатели	ПДК, мг/кг
Мясо птицы, в том числе полуфабрикаты, охлажденные, подмороженные, замороженные (все виды птицы для убоя, пернатой дичи)	Диоксины	0,000002
Субпродукты (печень), полуфабрикаты из субпродуктов птицы	Диоксины	0,000006
Жир птицы	Диоксины	0,000002

Юрт Курчалоевского района ЧР) ниже предельно допустимых значений (2 мг/г жира).

На основе экспериментальных данных, полученных в исследовании, были рассчитаны факторы биоаккумуляции изомеров диоксинов и ПХБ (BAFs) в жировой составляющей мяса птицы для каждого изомера как отношение концентрации изомера к его концентрации в корме. Суммарное значение фактора для диоксинов в системе жир птицы – корм составил $6,8 \pm 0,6$.

Повышенные значения фактора биоаккумуляции (до 20) отмечены для тетра- и пента-изомеров, значение 1,2 – для окта- изомеров диоксинов. Аналогичные тенденции в биоаккумуляции изомеров ПХДД/Ф отмечены в исследованиях USEPA и CEPA [8].

Биоаккумуляция ПХБ происходит менее интенсивно, фактор биоаккумуляции составил около $1,2 \pm 0,2$ для суммы ПХБ, однако тетра-изомеры ПХБ имеют повышенные значения фактора – около 3,0, что свидетельствует о избирательном процессе биоаккумуляции.

Установленные закономерности биоаккумуляции диоксинов и полихлорированных бифенилов в системе «комбикорм – мясо птицы» в условиях промышленного разведения демонстрируют необходимость контроля основного источника загрязнения – корма и добавок.

Показано, что техногенная нагрузка на территорию является дополнительным, помимо корма, источником загрязнения диоксинами и ПХБ птицы даже в условиях промышленного разведения.

23.03.2011

Список литературы:

1. Амирова, З.К. Диоксины в окружающей среде, нагрузка на человека и иммунологические аспекты воздействия диоксинов на фоновом уровне и в когортных группах / Э.А. Крутлов. – Уфа: Реактив, 1998. – 115 с.
2. Методические указания по отбору проб мяса, мясопродуктов, рыбы, рыбопродуктов, кормов для определения ПХДД/Ф методом хромато-масс-спектрометрии. – М.; 1999. – 8 с.
3. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ №64 от 30.08.2007 г.
4. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ №43 от 16 июля 2008 года.
5. Ревич, Б.А. Содержание полихлорированных бифенилов и хлорорганических пестицидов в куриных яйцах, полученных в различных регионах России / Б.А. Ревич, А.А. Шелепчиков, Е.С. Бродский, О.В. Сергеев, Н.С. Михалюк // Вопросы питания. – 2007. – №4. – С. 58–64.
6. Рекомендации по диагностике, профилактике и лечению токсикозов животных, вызванных диоксинами. – М.: ФГНУ Росинформагротех, 2006. – 16 с.
7. Мониторинг стойких органических соединений на территории Чеченской Республики / И.Я. Шахтамиров [и др.]. – Грозный: ЧГУ, 2010. – 238 с.
8. Burke C. Bioaccumulation factors and intake of 2,3,7,8-polychlorinated dibenzo-p-dioxins in the domestic chicken / Burke C., Ferrario J. // *Organohalogen Compounds*. – 2003. – P. 60-65.
9. Commission regulation EU №1881, 1883/2006.-OJ EU L 39/49. – 2006. – 12 p.
10. Di Gang J. Contamination of chicken eggs from 17 countries by dioxins, PCBs and hexachlorobenzene / Di Gang J., Petrik M. // *The Egg Report*, IPEN. -2005. – P. 49.
11. Lovett A. PCB and PCDD/F concentration in eggs and poultry meat samples from known urban and rural locations in Wales and England / Lovett A., Foxall C. // *Chemosphere*. – 1998. – V. 37, №9-12. – P. 1171-1685.
12. Method USEPA 1613 B «Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS». – 1994. – 77 p.
13. Method US EPA 1668 B «Chlorinated Biphenyl Congeners in water, soil, sediments, biosolids and tissue by HRGC/HRMS». – 2008. – 128 p.
14. Results of the monitoring of dioxin levels in food and feed. EFSA Journal.-2010.-8(3).-P. 1385.– www.efsa.europa.eu.
15. Van den Berg M. The 2005 WHO Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds / Van den Berg M., Birnbaum L.S., 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 R.E. // *Toxicol Sci*. – 2006. – V. 93 (2). – P. 223-241.
16. Winter D. Trends in dioxin and PCB concentration in meat samples from several decades of the 20th century / Winter D., Anderson S., Lorber M., Ferrario J., Byrne C. // *Organohalogen Compounds*. – 1998. – V. 38. – P. 75-78.

Сведения об авторах:

Амирова Зарема Канзафаровна, директор Башкирского государственного научно-исследовательского экологического центра, доктор биологических наук
450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр-т Октября, 147, тел./факс: (347) 2840781, (347) 2843503,
e-mail: ecocnt@ufanet.ru

Шахтамиров Иса Янарсаевич, заведующий кафедрой зоотехнии Чеченского государственного университета, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент
364020, Чеченская Республика, г. Грозный, ул. Кутузова, 5, тел.: (8712) 223964, (8712) 223739, e-mail:
cleanecology95@mail.ru