

## Стойкие органические загрязнители (СОЗ)

К стойким органическим загрязнителям (СОЗ) относятся синтетические органические соединения, отличающиеся наличием в своих структурах большого количества атомов хлора, брома или фтора. Все они были в своё время синтезированы в химических лабораториях, выпускались в промышленных масштабах и долгое время широко применялись в качестве диэлектрических жидкостей в конденсаторах и трансформаторах, гидравлических жидкостей, пламегасителей, пластификаторов, иммерсионных и смазочных масел, фунгицидов, инсектицидов, гербицидов и консервантов древесины. Некоторые из них были обнаружены намного позже первых представителей этой группы в виде незначительных примесей в целевых продуктах производства, но позже оказалось, что вклад этих примесей в биологическую активность СОЗ намного превосходит сами целевые продукты. Это относится к полихлорированным дибензодиоксидам ([ПХДД](#)) и дибензофуранам (ПХДФ) и некоторым полихлорированным бифенилам ([ПХБ](#)).

Эти вещества выпускались в огромных количествах и широко применялись в промышленности и сельском хозяйстве. Объёмы производства этих соединений поддерживались на уровне десятков и сотен тысяч тонн почти 40 лет с начала 30-х годов XX в. до тех пор, пока не стало ясно, что выгоды от их использования намного перекрываются вредом, который СОЗ наносят окружающей среде и здоровью человека. В одном СССР с 1939 по 1993 г.г. было произведено почти 189 тыс. т ПХБ. Печально известный инсектицид [ДДТ](#) производился и применялся в сельском хозяйстве СССР в количестве многих десятков тысяч тонн ежегодно.

За 40 лет накопилось достаточно информации о реальных свойствах СОЗ. Так выяснилось, что такое достоинство СОЗ, как высокая химическая и термическая устойчивость обернулась высокой загрязнённостью окружающей среды этими соединениями даже в местах на значительном удалении от их производства и использования, накоплением их в почве, донных осадках, жировых тканях и включению в пищевые цепи.

А целый ряд аварий на предприятиях, где производились СОЗ, а также общий уровень состояния здоровья работников таких производств даже в штатных режимах позволили сделать вывод об их реальной угрозе здоровью человека. Выяснилось, что СОЗ:

- 1) накапливаются в жировой ткани;**
- 2) повышают риск развития рака;**
- 3) нарушают структуру генетического аппарата;**
- 4) повреждают репродуктивную функцию;**
- 5) угнетают иммунную систему;**
- 6) приводят к патологиям системы кроветворения;**
- 7) нарушают работу печени, почек, нервной и эндокринной систем;**
- 8) СОЗ особенно опасны для эмбрионов и молодняка**

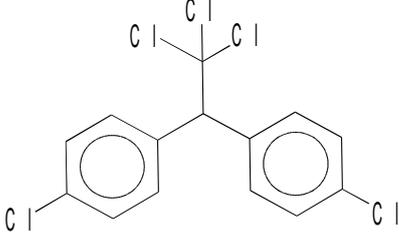
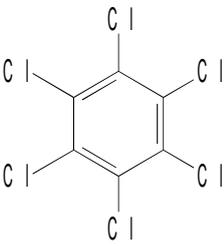
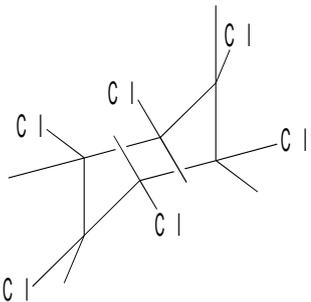
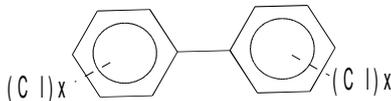
Потом была военная кампания США во Вьетнаме, во время которой в дефолиантах «Reagent Orange» был обнаружен 2,3,7,8-дихлордифенил-п-диоксин, или просто — **диоксин** (самый токсичный из СОЗ). Дело зашло настолько далеко, что пришлось вмешаться учёным, политикам и международным организациям. В результате их совместной деятельности по инициативе ООН в Стокгольме в 1972 г. была организована конференция по проблемам окружающей среды. По итогам конференции была опубликована декларация, в которой были сформулированы основные принципы охраны окружающей среды и здоровья человека. В течение последующих лет усилия в этом направлении привели к запрету в большинстве стран на производство и применение ряда СОЗ, что нашло своё юридическое отражение в подписании в 2001 г. т. н. Стокгольмской конвенции «О стойких органических загрязнителях» (СОЗ). К 2004 г. конвенция была ратифицирована 128 странами и вступила в силу. Это означало полный запрет на производство и использование хлорорганических пестицидов и других СОЗ. Россия

присоединилась к Стокгольмской конвенции в мае 2002 г., а в 2011 г. Россия её ратифицировала. Основные цели, которые в теории достигались присоединением к Конвенции, заключались в сокращении, остановке и ликвидации производств СОЗ, контролю за выбросами в окружающую среду и разработке мероприятий по деконтаминации зараженных территорий. Но не было ничего сделано для защиты животных и людей, в организм которых они уже проникли и продолжают проникать и накапливаться.

На Конференции в Стокгольме был разработан и утверждён первый список СОЗ, представляющих наибольшую опасность — так называемая «грязная дюжина». В её состав входили как индивидуальные химические соединения, так и целые группы близкородственных веществ.

Изначально в состав «грязной дюжины» входили: альдрин, хлордан, диэльдрин, эндрин, гептахлор, гексахлорбензол, мирекс, токсафен, полихлорированные бифенилы (ПХБ), ДДТ, полихлорированные [дибензо-п-диоксины](#) и полихлорированные дибензофураны. Позже этот список был расширен до 22 членов и, по-видимому, будет расширяться и в дальнейшем.

В таблице ниже представлены структурные формулы некоторых членов семейства СОЗ.

 <p style="text-align: center;">ДДТ</p>	 <p style="text-align: center;">Гексахлорбензол</p>
	

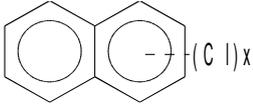
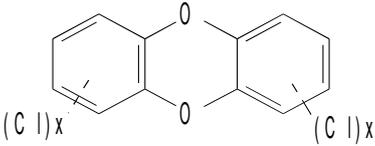
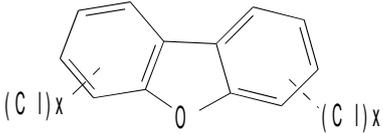
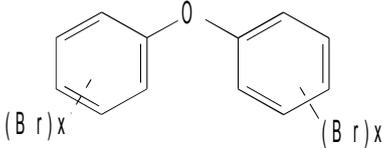
Гексахлорциклогексан (ГХЦГ)	Полихлорированные бифенилы (ПХБ)
 <p data-bbox="261 539 676 629">Полихлорированные нафталины</p>	 <p data-bbox="799 546 1434 636">Полихлорированные дибензо-п-диоксины</p>
 <p data-bbox="261 965 676 1055">Полихлорированные дибензофураны</p>	 <p data-bbox="906 949 1326 1039">Полибромированные дифениловые эфиры</p>

Рисунок 1. Структурные формулы некоторых СОЗ.

Можно отметить, что СОЗ по разнообразию строения уступают **микотоксинам** (МКТ), но превосходят полициклические ароматические углеводороды (**ПАУ**). Вместе с тем, есть общие черты, которые объединяют СОЗ как с МКТ, так и с ПАУ. Есть и различия.

Среди различий необходимо прежде всего отметить «стойкость» в окружающей среде. По этому показателю СОЗ значительно превосходят и МКТ, и ПАУ, поэтому их называют — «стойкие». СОЗ также отличаются не только выдающейся химической, но и значительно более высокой метаболической устойчивостью в системе метаболизма ксенобиотиков позвоночных. Ещё одно отличие заключается в том, что МКТ и в какой-то степени ПАУ можно отнести к «натуральными» соединениям, которые встречались в природе задолго до появления позвоночных и человека на Земле, то СОЗ представляют собой на 99,99% синтетические рукотворные вещества. Кроме того, по токсичности некоторые СОЗ

превосходят все известные ПАУ и МКТ.

Среди общих черт СОЗ и ПАУ следует во-первых отметить высокую **липофильность** ( $\text{Log } P_{ow} > 3$ ), повсеместную распространённость в окружающей среде, способность к возгонке из сухого состояния, конденсации на частицах пыли и к трансграничному переносу и аккумуляции на поверхности растений, почвы и в донных отложениях.

С микотоксинами СОЗ объединяет многообразие биологических эффектов: высокая токсичность, влияние на кроветворение, дисбаланс пищеварительной, нервной, иммунной и эндокринной систем, тератогенность и канцерогенность.

Выше было сказано, что повсеместное распространение МКТ и ПАУ в окружающей среде задолго до появления человека привело к тому, что у позвоночных в процессе эволюции возникли системы метаболизма ксенобиотиков, которые с определённой эффективностью были способны нейтрализовать и выводить из организма значительную часть этих веществ. В случае с СОЗ картина выглядит совершенно иначе. В процессе эволюции живые системы никогда не сталкивались с подобными химическими соединениями, которые были синтезированы и применялись человеком в XX веке, поэтому и не смогли к ним приспособиться за короткий срок (<100 лет). Оказалось, что система окисления ксенобиотиков цитохрома Р-450 не способна со сравнимой с другими ксенобиотиками скоростью окислять большую часть представителей СОЗ. Этому препятствует массивная замена атомов водорода в молекулах углеводородов на галогены в этих соединениях и, как следствие, несоответствие диапазонам субстратной специфичности цитохромов печени. К чему это может приводить, описано в разделе, посвящённом наиболее опасному из СОЗ — **ГХДД**. Поэтому СОЗ при попадании в организм позвоночных практически не подвергаются никаким метаболическим превращениям и после нескольких циклов в гепато-энтеральной циркуляции в силу высокой **гидрофобности** ( $\text{Log } P_{ow} > 3$ ) не выводятся из организма, а постепенно депонируются в жировых тканях и в случае животноводства переносятся в готовую продукцию.

Вывести их из организма можно в измеримые сроки только, разомкнув гепато-интестинальную петлю с применением адсорбентов с высоким сродством к гидрофобным ксенобиотикам.

По масштабам загрязнения окружающей среды и кормов для сельскохозяйственных животных СОЗ сопоставимы с МКТ, а иногда их превосходят. Как показывает практика все без исключения продукты питания, которые употребляет человек содержат СОЗ в той или иной концентрации. Основными источниками загрязнения для внутренней среды человека служат профессиональная деятельность занятых на вредных производствах и продукты животного происхождения — мясо, рыба, икра, моллюски-цедильщики (устрицы, мидии, гребешки и т.д.), птица и яйца. Отмечено, что самый большой вклад в этот процесс вносят говядина и молочные продукты. Поэтому существует настоятельная необходимость контролировать корма и продукты животноводства на предмет содержания в них СОЗ. Существует мнение, что у СОЗ, как и у ионизирующей радиации не бывает безопасных доз...

Среди всех СОЗ, которые применялись намеренно или нет, дополнительного внимания заслуживают, пожалуй, только три из них — [ДДТ](#), [ПХБ](#) и [ГХЦГ](#), которым посвящены отдельные статьи на нашем сайте. Первый из них применялся в сельском хозяйстве в количестве десятков тысяч тонн и продолжает производиться и применяться в некоторых странах, вторые продолжают производиться и применяться до сих пор, несмотря на запреты, а третий нигде специально не производился, но продолжает попадать в окружающую среду в измеримых количествах «случайным образом», но неясно, что имеет для животных и человека более негативные последствия.

Между ними существуют довольно заметные различия по нахождению в настоящее время в природных ландшафтах. ПХБ и диоксины формируют некий основной базовый фон, который может выдавать некоторые «всплески» в местах производства и промышленного использования ПХБ в недалёком прошлом. ДДТ и другие СОЗ, которые в прошлом находили применение в качестве пестицидов в сельском хозяйстве, например, ГХЦГ, альдрин, гептахлор и др., до сих пор (спустя более 30 лет) образуют в почве и кормах достаточно обособленные «пятна».

Это связано с «традициями» применения тех или иных пестицидов в разных сельскохозяйственных регионах СССР. Так, например, в Калужской области в молоке коров нами обнаружены метаболиты ДДТ, альдрин, диэльдрин и гептахлор, а в западных и северо-восточных районах Московской области в молоке были найдены ДДТ и его метаболиты и различные изомеры ГХЦГ, а альдрин, диэльдрин и гептахлор обнаружены не были. В этом направлении по изучению географии распространения разных СОЗ в сельскохозяйственных ландшафтах нашей страны предстоит большая и целенаправленная работа. К великому сожалению, в нашей стране за последние 30 лет не смогли вырастить достаточное количество компетентных специалистов в данной области. А некоторые «старые» кадры с советских времён даже не «подозревают» о существовании такой проблемы.

Как уже подчёркивалось ранее, очень крупные ресурсы мирового сообщества направлены на избавление от СОЗ и последствий их применения в планетарном масштабе, но ничего пока не делается для того, чтобы избавить животных и людей, которые уже подверглись воздействию этих опасных экотоксикантов, от их токсического действия. В настоящее время эта проблема может быть в значительной степени решена только при целенаправленном использовании по настоящему эффективных энтеральных адсорбентов в ветеринарии и медицине. Первые реальные и обнадеживающие результаты в этом направлении нами уже получены.

## **Рекомендуемая литература**

1. Стокгольмская Конвенция о стойких органических загрязнителях (2001) Стокгольм.
2. Б.А.Ревич // Стойкие органические загрязнители в местных продуктах питания: риски для здоровья населения // (2014) ИНП РАН.
3. Ю.А. Трегер // Стойкие органические загрязнители. Проблемы и пути их решения // Вестник МИТХТ (2011), т. 6, № 5, стр. 87-97.
4. Ю.А. Трегер // СОЗ — стойкие и очень опасные // Chemical

Journal (2013) №1, стр. 30-34.

5. G. I. Agapkina, , E. S. Efimenko, E. S. Brodskiy, et.al. // Concentration and Distribution of Polychlorinated Biphenyls in Soils of Moscow // Moscow University Soil Science Bulletin (2011) Vol. 66, № 1 pp. 36-41.
5. Environmental Pollution by Pesticides // C. Edwards Ed., Plenum Press (1973) p. 542.
6. Donald Mackay, Wan Ying Shiu, Kuo-Ching Ma, Sum Chi Lee // Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Second Ed. (2006) // CRC, Taylor & Francis Group, LLC
7. Euro Chlor Risk Assessment for the Marine Environment OSPARCOM Region - North Sea (2002)
8. S. Safe, S. Bandiera, T. Sawyer, et al. // PCBs: Structure-Function Relationships and Mechanism of Action // Environmental Health Perspectives (1985) Vol. 60, pp. 47-56.
9. R.E. Duggan, J.R. Weatherwax // Dietary intake of pesticide chemicals. Calculated daily consumption of pesticides with foods are discussed and compared with currently accepted values // Science (1967) Sep 1;157(3792) pp.1006-10.
10. A. Sotnichenko, E. Pantsov, D. Shinkarev and V. Okhanov. Hydrophobized Reversed-Phase Adsorbent for Protection of Dairy Cattle against Lipophilic Toxins from Diet. Efficiency *In Vitro* and *In Vivo*. Toxins (2019), 11(5), 256-281.

**А.И.Сотниченко, В.В.Оханов**

**01.01.2020**

**Москва**