

## ENGINEERING AND TECHNOLOGY

---

Yermukhanova N.B., Nurzhanova D.B., Tashimova A.A., Ramatullaeva L.

### LEVELS OF XENOBIOTICS IN THE FOOD TESTED FOR STABILITY IN TERMS OF THE METOBOLISM

Yermukhanova N., Master of technical sciences, senior lecturer, department of "Electroenergetics and life safety", Kazakhstan, Kyzylorda State University named after Korkyt Ata, Kyzylorda.

Nurzhanova D., Master of technical sciences, lecturer, department of "Electroenergetics and life safety", Kazakhstan, Kyzylorda State University named after Korkyt Ata, Kyzylorda.

Tashimova A., Master of science, lecturer, department of "Electroenergetics and life safety", Kazakhstan, Kyzylorda State University named after Korkyt Ata, Kyzylorda.

Ramatullaeva L., Candidate of technical sciences, associate professor, M.Auezov South Kazakhstan State University

#### Abstract

The article touches upon the description of the process of metabolism of pollutants, the first and completing products of biotransformation are playing the most important role. The article deals with the experience of defining the remains of nitrates which are found in food. Metabolism of pollutants consists of 2 stages: modification and conjugation. The 1<sup>st</sup> phase defines the level of biotransformation. The 1<sup>st</sup> phase defines the level of biological conjugation of endogenic molecule of interval products of metabolism. It also emphasizes the ecological and social damage caused to human development by chemical materials and gives a detailed description of unhealthy chemicals that aroused health losses. Exploring the biotransformation of xenobiotics in the environment of the Aral region, monitoring and analyzing their migration to water, soil and food. to make the analysis of foods consumed

by the population in the three study sites in the Aral region for the presence of traces of heavy metals and pesticides, and determined the effect of man-made and environmental factors on xenobiotics, estimated exposure levels in humans.

**Keywords:** xenobiotics, migration, biotransformation, metabolism, modification, trophic chains, organochlorine pesticides, maximum traces of heavy metals.

**Введение.** Различные явления экологических взаимоотношений современных людей с факторами окружающей среды является проблемой всеобщего внимания исследователей. Многие хронические заболевания считаются результатом негативного воздействия экологических факторов на организм человека. Возникновение болезни связано со снижением иммунной системы организма. Причинами заболеваний в следствие специфического иммунодефицита являются поражение функций Т и В – лимфоцитов. А неспецифический иммунодефицит связан с поражением элементов иммунной системы косвенно действующих фагоцитов. Во многих случаях случая ксенобиотики, попадая в живые организмы, в процессе биотрансформации образуют негативно воздействующие токсичные метаболиты. К ним относятся:

- токсичные и аллергические реакции;
- снижение иммунитета;
- изменение генетических процессов;
- возникновение различных заболеваний с различными склонностями (доброкачественные и недоброкачественные новообразования);
- нарушение обмена веществ природных процессов в экосистеме естественным путем, их наглядность на уровне биосферы.

Основным органом метаболизма ксенобиотиков в организме человека и животных является печень, потому что здесь трансформация ферментов различна и высока их активность. Вещества, поступившие через желудочно-кишечный тракт, прежде чем попасть в кровеносную систему, проходят через печень, что в соответствии и определяет уровень функции, выполняющей печенью. Тонкая сеть капилляров почек, обширная область связи между кровью и гепатоцитами на клеточном уровне обеспечивает высокий темп элиминации печени токсикантами. Продукты I-фазы метаболизма попадая в кровеносную систему могут воздействовать на организм и его системы. Печень пропускает и продукты II-фазы метаболизма в кровообращение. Продукты изменений могут повторно всасываться из крови почками, легкими, а также печенью. Метаболиты попадают в кишечник, где некоторые их виды реабсорбировались поступают обратно в печень. Многие ксенобиотики,

попадая в организм подвергаются биотрансформации и выходят в виде метаболитов. В метаболизме ксенобиотиков участвуют около 30-ти ферментов. Есть две фазы: 1) модификация – образование функциональных групп или же высвобождение; 2) конъюгация – к функциональным группам присоединяются другие группы и молекулы. Во многих случаях метаболизм ксенобиотиков проходит по этому порядку, но если в молекуле ксенобиотика есть функциональная группа, то процесс сразу переходит в конъюгацию. Обычно 2 периода, в особенности в совместном воздействии, снижают гидрофильность, активность и токсичность молекул. Третий период – это уже не метаболизм, а жизнедеятельность ксенобиотиков – связывание ксенобиотиков и их метаболитов с последующим выведением их из клеток и из всего организма. В основу биотрансформации, в большинстве случаев, относится энзиматическое изменение молекул. Биологическая значимость этого явления – преобразование химического вещества в удобную форму для выведения из организма, наряду с этим сокращение времени его воздействия. Несмотря на доминирование процесса метаболизма ксенобиотиков в печени, в этом процессе участвуют и другие органы. В почках и легких бывают энзимы метаболизма I-II-фазы, где особенное значение имеют почки. В этом органе работает система удержания конъюгации продуктов катаболизма в печени. Активность таких органов как: кишечник, мозг, половые железы, поджелудочная железа, кровь здесь низкая. Но наличие энзимов, усиливающих процесс биотрансформации, при отравлении токсичными ксенобиотиками может стать основой развития патологических процессов в этих органах. Энзимы, участвующие в метаболизме ксенобиотиков сконцентрированы внутри клетки. Их немногочисленное число в результате фракции растворения цитозола находятся в митохондриях, а большинство в мягкой эндоплазматической сетке. Одна часть ферментной системы метаболизма ксенобиотиков накапливается в жидкостях организма. Поэтому основную группу ферментов, участвующих в метаболизме ксенобиотиков называют «микросомными энзимами» [3], [9], [10]. В реакциях энзимного окисления, щелочности и в восстановлении соединений метаболизма ксенобиотиков в плазме крови собираются микросомы и цитозоль. Кислая среда желудка и слабо-щелочная среда кишечника способствуют активности некоторых токсичных соединений (например, сульфат свинца переходит в мало всасываемый растворимый хлорид свинца). Яд, попавший в желудок поражает слизистые оболочки (ртуть, цезий, уран и др.). Вредные вещества проникают в организм человека и через неповрежденные участки, т.е. это не только проникновение токсичных веществ в виде растворов и пыли через руки, но и всасывание токсичных паров и газов воздушной среды рабочей зоны через потожировые железы

с последующим попаданием в кровь. К таким веществам относят: быстрорастворимые в воде и жирах углекислоты, бензол, анилин и др. Если кожные покровы повреждены, то и вероятность проникновения вредных веществ повышается. Первый и главный путь детоксификации ксенобиотиков в организме – изменение химической структуры ядов. Например, органические соединения в большинстве случаев подвергаются гидроксигированию, ацетилированию, окислению, метилированию, восстановлению, т.е. в итоге это приводит к образованию в большом количестве ядовитых и активных веществ. В снижении токсичности воздействия веществ определенную роль играет и является вторым путем депанирование. Депанирование является временным путем снижения токсичности циркулирующих в крови ядов. Например, тяжелые металлы остаются в костных тканях, печени, почках (ртуть, кадмий). Третий путь детоксификации ядов – выведение их из организма, проходит разными путями: через дыхательную систему, пищеварительную систему, почки, кожные покровы. Пути выведения ядов зависят от их круговорота в организме и физико-химического состава. Например, органические соединения алифатических и ароматических рядов в основном выходят в виде вдыхаемого воздуха целиком через почки, желудок и кишечник. Тяжелые металлы, согласно правилам, выводятся через пищеварительную систему. Выведение через протоки пото-жировых желез минимально. Некоторые яды (свинец, кобальт и др.) могут собираться в молоке кормящей женщины) [7], [9], [11].

Иногда сам процесс метаболизма ксенобиотиков может стать первопричиной развития интоксикации. Например, при биологическом окислении ароматических углеводов в клетках формируются ареноксины, образующие ковалентную связь с нуклеофильной структурой (с белками, сульфгидрильными группами, нуклеиновыми кислотами) и активизирующие окисление насыщенных оксидов. Точно по такому механизму воздействуют на организм ксенобиотики как галогенированный бензол, нафтонол и др.

Наиболее распространенными среди химических веществ, попадающих в окружающую среду – являются отходы минеральных удобрений и пестицидов, используемых в сельском хозяйстве. Для человека опасны все их виды. У нас используют пять видов. Незначительные концентрации пестицидов в окружающей среде и в продуктах питания оказывают небольшое влияние, но в областях где их используют в обширных количествах они вызывают эпидемические масштабы реакции. Некоторые пестициды участвуют в образовании в организме канцерогенных N-нитрозаминов. Многие пестициды и другие химические токсиканты являются липофильными агентами, которые

предрасположены к замедленному выведению из организма и к процессам метаболизма [3].

К ним относятся: ДДТ (1.1.1-трихлор-2,2-бис-(4-хлорфенил) этан), диоксины, 30%-е содержание производственных ДДТ, ПХБ для насекомых нетоксичны, а для человека опасны своим ядовитым воздействием. Здесь, если чистое ДДТ в растениях распадается на 90% через месяц, то для распада технического препарата понадобится около 180 лет. Хлорированные фенолы и много циклические ароматические углеводороды по сравнению с другими веществами являются канцерогенами прямого воздействия. Результатом их наличия в определенной концентрации в продуктах питания может стать эндоэкологическая эпидемия, поражающая печень и почки. Максимально допустимая концентрация показателей вторичного воздействия пестицидов в сельскохозяйственных продуктах питания рассмотрена (по Соколову И.М., Глазовскому М.А.):

- 1 мг/кг- и выше.....0 балл
- 1- 0,1мг/кг .....1 балл
- 0,1-0,01мг/кг.....2 балла
- меньше 0,01 мг/кг..3 балла
- 0.....4 балла.

Анализируя на основе этих показателей, во всех зонах по СЗ видно что показатели колеблются в пределах от 0 до 4-х баллов [6]. Чем больше накапливаются в почве токсиканты, тем больше они аккумулируются в растениях, которыми питаются животные. В исследованиях проводимых по методике определения показателей гербицидов и пестицидов в почве концентрации пестицидов ДДТ, ГХЦГ, гамма ГХЦГ, 2М-4Х, используемых против вредителей и сорняков сельскохозяйственных растений были выше допустимой нормы (таблица 1).

Показатели воздействия вторичной токсичности пестицидов рассматривают на основе баллов устойчивости в почве показателей воздействия пестицидов ( по Соколову И.М., Глазовскому М.А.):

- меньше 1-го месяца.....2 балла
- 1-6 месяцев.....4 балла
- 6-24 месяца.....6 баллов
- больше 24-ех месяцев .....8 баллов

Уровень устойчивости пестицидов в почве можно приблизительно определить по длительности пребывания их в почве [6].

**Материалы и методы исследований.** По результатам, проведенного в Кызылординской области мониторинга, в экологическом и медико-санитарном направлении в почве, в воде, в тканях растений и животных было выявлено повышение уровня показателей солей тяжелых

металлов, пестицидов, гербицидов, таких токсикантов как различные образования производных гидразина. Согласно Положению Высшего Совета Республики Казахстан «О мероприятиях по радикальному изменению благосостояния жителей Аральского региона» (18.01.1992 г) Аральский регион рассматривали, условно поделив его на три зоны т.е. экологически более менее оптимальная юго-восточная (Жанакорганский, Шиелинский районы) - зона (ЮВ), зона экологической катастрофы северо-западная (Арал, Казалинский, Жалагашский районы) - зона (СЗ), а также расположенная между ними зона экологического кризиса город Кызылорда - (ГК) . ЮВ – юго-восточная зона; ГК– город Кызылорда; СЗ – северо-западная зона[1], [2].

Выведение веществ, поступивших в организм зависит от 3-х физико-химических показателей: растворимости в воде, жирах и способности к диссоциации. Большинство из ряда металлов выводятся из организма очень замедленно и способны накапливаться в печени, в почках, в костных тканях. К таким металлам относятся: свинец, кадмий, медь, цинк, кальций и т.д. Быстро диссоциируемые соединения бария, бериллия и свинца, образовав прочную связь с кальцием и фосфором, собираются в костных тканях.

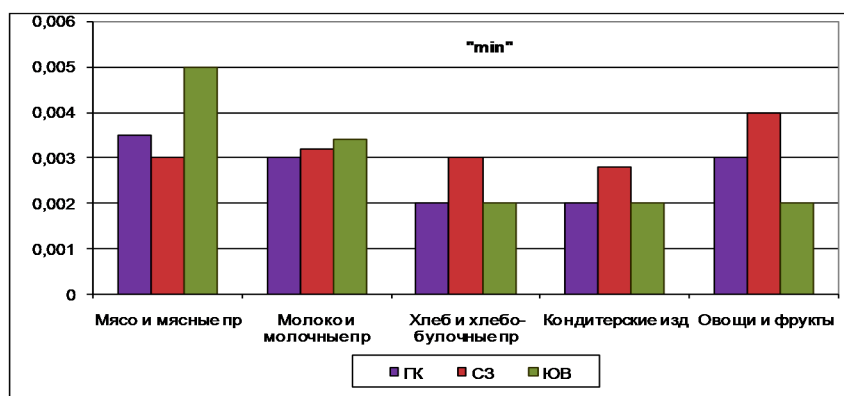


Рисунок 1- “min” следы кадмия (мг/кг) в некоторых продуктах питания трех зон Аральского региона за I - полугодие 2015 года

В рисунке - 1 приведены показатели найденных следов кадмия в продуктах питания Аральского региона ЮЗ - в мясных и молочных продуктах высокое - 0,005; 0,004 мг/кг, СЗ –в хлебо-продуктах - 0,003 мг/кг, в овощах и садово-бахчевых продуктах 0,0035 мг/кг, ГК - 0,0032-0,002 мг/кг.

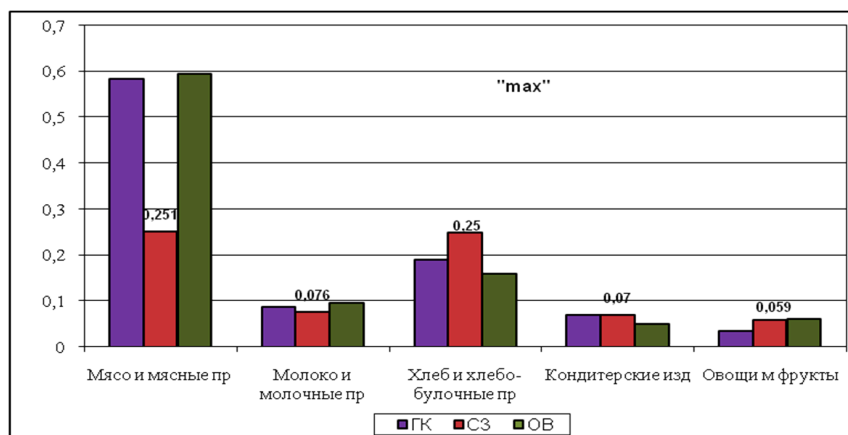


Рисунок 2 - “ max ” следы кадмия (мг/кг) в некоторых продуктах питания трех зон Аральского региона за I - полугодие 2015 года

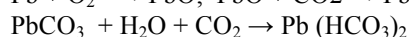
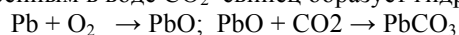
В рисунке - 2 приведены показатели “ max ” следов кадмия в продуктах питания Аральского региона: в ГК - в мясных продуктах - (0,3 мг/кг) высокое, в хлебо-продуктах относительно повышенное; в ЮЗ - в мясных продуктах (0,3 мг/кг), в овощах и садово-бахчевых продуктах - (0,060 мг/кг); в ГК высоко содержание в мясных продуктах.

**Результаты и обсуждение.** При определении концентраций тяжелых металлов для живых организмов в качестве микроэлементов используют такие понятия как: «следы», «малые концентрации», «редкие», «распавшиеся» микроэлементы (по Вернадскому В.И., Кларку Ф., Гольдшмидту В., Ферсману А.С.). Поэтому если минимальная концентрация соответствует - «следам», то максимальная концентрация соответствует - «малым концентрациям». Среди тяжелых металлов есть и те, которые в свою очередь необходимы для человека и других живых организмов, они относятся к биогенным элементам. Остальные тяжелые металлы после попадания в живые организмы оказывают негативное влияние, отравляя или же вызывая смертельную опасность. Такие металлы относятся к классу ксенобиотиков, т.е. несовместимы с живыми организмами. Для защиты окружающей среды специалисты классифицировали и выделили среди металлов – токсикантов особо опасные. К ним относятся: кадмий, медь, мышьяк, никель, ртуть, свинец, цинк и хром. Из них высоко ядовиты – ртуть, свинец и кадмий, что связано с биологической активностью тяжелых металлов.

Физиологическое воздействие ионов различных металлов на человека и животных зависит от природы металлов, типа соединений, а также от их концентрации [6], [8]. Чувствительность животных и растений к металлам показана по следующему ряду:  $Hg > Cu > Zn > Ni > Pb > Cd > Cr > Sn > Fe > Mn > Al$ . В целом хотя у этого ряда есть своя основная характеристика изменений, чувствительность у всех меняется не одинаково. У многих металлов есть способность к образованию комплекса. Ионы таких металлов в водной среде гидрируются и способны формировать разные гидро-комплексы, состав которых зависит от кислотности раствора. Если в растворе есть какие нибудь анионы или молекулы органических соединений, тогда устойчивость и структура ионов этих металлов образуют различные комплексы. Попадая из внешней среды в водную рН баланс кадмия с  $pH = 9$   $CdOH$  повышается до  $pH = 11$   $Cd(OH)_2$ . При  $pH=8,5$  в речной воде образуется комплексная связь с ионами хлорида  $CdCl_3$ ,  $CdCl_4$ . Кадмий и в морской воде формирует с ионами хлорида комплексную связь  $CdCl_2$ ,  $CdCl_3$ .

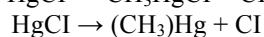
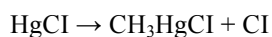
Большинство тяжелых металлов в водной системе биологической среды сосредотачиваются в виде природных осадков, даже в воде сохраняются малые концентрации. Уровень концентрации свинца в составе осадков колеблется в пределах от 1 до 50 мкг/л. А в местах добычи свинца концентрация может достигать до 1000 мкг/л. В воде и в воздухе свинец вступает в связь с кислородом.

$Pb + O_2 + H_2O \rightarrow Pb(OH)_2$  В основной среде свинец в достаточных концентрациях образует пюмбиты. В соединении с растворенным в воде  $CO_2$  свинец образует гидрокарбонат.



Если отсутствуют растворимые комплексные формы свинца, при  $pH > 6$  проходит полная сорбция. Попадая из внешней среды в водную при  $pH > 9$  баланс свинец образует  $\rightarrow Pb(OH)_3O$ , а при  $pH = 6-11 \rightarrow Pb(OH)^{6+}$ . При  $pH=8,5$  в речной воде образуется комплексное соединение с ионами хлорида  $PbCl_4^{2-}$ . В морской воде в форме  $Cl$   $pH = 8,1-8,2$  свинец в доминирующей форме  $PbOH$  не вступает в реакцию с комплексами хлорида [6].

С воздушными потоками атмосферы и с помощью микроорганизмов экосистемы ртуть в виде газа может перейти в биогенный элемент. Ее относительная низкая токсичность из биоорганического соединения переходит в высоко-ядовитую метиловую ртуть.





Метилловые группы переходят в ионы ртути с метилкобаламинами, не входящих в специальные биологические ферменты бактерий [6].

Сложная экологическая ситуация в Аральском регионе связана с изменением уровня и состава сточных вод. В верхних и нижних течениях реки Сырдарья в результате снижения воды из коллекторов повысился ядовитый-токсичный состав. В реке Сырдарья повысились концентрации сульфатов от 140 до 780 мг/л, нитратов до 18,2 мг/л, а концентрации хлорорганических соединений превысили допустимую концентрацию в 2 раза. В Сырдарье зафиксировано превышение концентрации меди, кобальта, кадмия, мышьяка в 2 раза, а концентрации свинца в 3 раза. В составе подземных вод выше допустимых норм концентрации стронция 1,3-1,8 раза, железа в 2 раза. Наблюдаются обширные загрязнения окружающей среды отходами транспортировки ядовитых химикатов. В составе прибрежной почвы реки Сырдарья концентрация много-циклового канцерогенного бензопирена составила 42,2-48,7 мкг/кг, а его концентрация в воде составила 0,013-0,014 мкг/кг, что выше допустимой нормы в 3 раза [4], [5].

Наблюдается повышение концентраций солей тяжелых металлов в нижнем течении реки Сырдарьи. Начиная с Казалинска в нижнем направлении концентрация ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  составила соответственно 44.0, 70., 5.3 және 21.5 мкг/л. В бессточной системе озера Камбаш концентрация ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  составила соответственно 115.5-209.0, 171.7-350.0, 17.0-23.8 и 94.2-107.7 мкг/л.

Миграция ксенобиотиков в Аральском регионе по трем зонам ЮЗ, СЗ и ГК в сравнительном анализе воды, почвы, воздуха и продуктов питания показала:

- в воде Аральского региона хлорорганические пестициды Гамма ГХЦГ, ДДТ, базагран, в северно-западных районах в водах рисовых посевных полей ГХЦГ, ДДЭ, 2,4-ДДД, 2,4-Д, бета ГХЦГ, а среди показателей пестицидов альфа ГХЦГ самый высокий показатель у пестицида 2,4-ДДД.

- по результатам исследований на наличие пестицидов, использованных до 2014 года видно, что в составе основных продуктов питания населения найдены: в мясе гамма ГХЦГ, молочно-кефирных продуктах бетта ГХЦГ, в чае, рисе ДДТ, в напитках дикофон, в маслах ГХЦГ. В исследованиях по всем трем зонам определено наличие: в мясных продуктах остатки альфа, бетта, гамма ГХЦГ, альдрин, базудин, ДДЭ, ДДТ. Даже пестициды типа (ДДТ, ДДД, ДДЭ), сокращенные в объемах использования за последние 10 лет до сих пор оказывают свое негативное воздействие. Концентрации пестицида ДДТ, используемого в хлопковых полях, обнаружена в артезианских колодцах на глубине 80

метров, а также в поливных арычных системах концентрация превысила норму в 3-4 раза.

Таблица 1

Показатели нитратов и пестицидов в составе почвы по результатам лабораторного контроля Аральского региона, 2011-2012 г.г. (1- полугодие)

Название объектов исследования	Пестициды	Пробы, число анализов	Найденные положительные результаты	Мак показатели	Мин показатели	Выше ПДК пробы % показатели
2014год 1-полугодие						
Почва- ГК	Суми-альфа	6	5/1	2,0	0,15	33,3%
Почва- ЮЗ	2М-4Х	119	2/-	0,02	0,08	0,30 %
Почва- СЗ	ДДТ	16	2/-	0,03	0,02	0,24%
2015 год 1-полугодие						
Почва- ГК	Гамма ГХЦГ	124	5/2	0,04	0,03	1,48%
Почва- ЮЗ	Гамма ГХЦГ	124	2/-	0,06	0,04	0,33 %
Почва- СЗ	ДДТ	119	2/-	0,08	0,05	0,24%
	Базагран	58	4/3	0,18	0,1	0,11%

По результатам двух исследований, учитывая, что в почве СЗ в 1-х полугодиях 2014-2015 г.г. есть пестициды типа ДДТ и отходы базагран, миграция пестицидов в почве проходит не только по цепи «почва-растение», их наличие определено и в почве посевных полей с арычной системой полива, а также в воде из коллекторов. Большая часть этих вод впитывается почвой, а остальная их часть попадает обратно в реку загрязняя ее. Отсюда и вывод: во время миграции ксенобиотиков избыток их концентрации в составе продуктов питания, проходя по трофической цепочке, усиливается или же замедляется, проникнув в результате биохимических процессов в организм человека, приобретают способность образовывать соединения. У выше указанных хлорорганических пестицидов есть свойство химической, физической и фотодеградационной высокой устойчивости. Гигиенические нормативы пестицидов устанавливаются с учетом их физико-химического соединения и отходов метаболитов в продуктах питания, а также активностью всасываемости в оболочку клеток.

Выводы. Токсичное воздействие ксенобиотиков на организм характеризуется уровнями биотрансформации и поражения с внешней среды, а также статусом способности противостояния организма к воздействиям из внешней среды. Снижение функций иммунной системы приводит к обессиливанию или же снижению способности противостояния систем и механизмов против различных новообразований, расположенности к инфекционным заболеваниям. Первичной причиной

дефицита иммунной системы являются внутренние отклонения клеток и в большей степени генетические изменения. А второй причиной иммунодефицита является влияние экологических природных факторов – беспрерывной миграции ксенобиотиков (тяжелые металлы, пестициды, радиоактивные вещества и воздействие лекарственных препаратов и др.), неполноценное питание.

**References:**

- [1] Baevsky RM Environmental monitoring of teaching health // Medical-ecological problems in Aral and health: Science collection. - Nukus, 1991. - P.65-68.
- [2] Berdenkulova A. Z// The level of soils and water pollution in Aral Sea Basin and its relationship with the functional activity of thyroid system of this region's residents.- Autoabstract. 03.00.16 – ecology. – 20 p.
- [3] Kutsenko. SA Principles of Toxicology. St. Petersburg - 2002 Section 6. – 365p.
- [4] Method for measuring the mass fraction of metals and metal oxides in soil samples by powder X-ray fluorescence analysis.// M049 - P / 04 "NPO" Spectron "- St. Petersburg, 2004. - P.18-22.
- [5] Palgova LK Characteristics of hepatorenal manifestations in Aral population under intense stress chemicals. -Diss ... associated doctor 14.00.07 - Hygiene. - Almaty, 1993. – P. 62-65.
- [6] Sadovnikova.L.K. Ecology and environmental protection in the chemical contamination. Moscow, "High School" - 2006, - 268p.
- [7] Sharipova MA Bigaliev AB Zhunusova KH Khalilov MF The use of pathogenic criteria for the environmental assessment of the environment // Herald KNU. Environmental Series 2000. - № 1 (8). - P.42-44.
- [8] Lozanovskii IN, Orlov DS, Sadovnikova LK Ecology and conservation of the biosphere by chemical pollution. - M.: Higher. wk., -1998, - 287p.
- [9] Migration of heavy metals in the environment. // E.G.Peryazeva, A.M.Plyusnin, V.I.Gunin // journal. - "Ecology and Industry Russian", October 2001. - P.29-31.
- [10]Journal of Biomedical // popular science medical journal // T-4 – March 2010. – P.115-118.
- [11]Migratsiya heavy metals in the system "soil-plant". // L.V.Shvedova, T.A.Chesnokova, A.V.Nevsky //.– Journal. "Engineering Ecology», – №2. 2004. – P.46 -53.