

## ПРАКТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОТБОРУ СМЫВОВ С КОЖНЫХ ПОКРОВОВ РАБОТАЮЩИХ С ПЕСТИЦИДАМИ ПРИ ОТСУТСТВИИ УТВЕРЖДЕННЫХ МЕТОДИК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

**Федорова Н.Е., Ивченкова А.А.**

*ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана»  
Роспотребнадзора,  
Российская Федерация, Мытищи*

*Для оценки риска здоровью людей, работающих с пестицидами, необходимо иметь достоверные сведения о адсорбции веществ на коже. Проанализированы различные техники отбора смывов с кожных покровов и применяемые для этого растворы. В статье даны практические рекомендации по проведению отбора смывов пестицидов, не вошедших на сегодняшний день в утвержденные методики.*

**Ключевые слова:** смывы с кожных покровов; пестициды.

## PRACTICAL APPROACHES TO THE SELECTION OF WASHES FROM THE SKIN OF WORKING WITH PESTICIDES IN THE ABSENCE OF APPROVED METHODS FOR PERFORMING MEASUREMENTS

**Fedorova N.E., Ivchenkova A.A.**

*FBES «Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman» of  
Federal service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human  
Wellbeing  
Russia, Mytishchi*

*To assess the health risk of people working with pesticides, it is necessary to have reliable information about the adsorption of substances on the skin. Various techniques for collecting swabs from the skin and the solutions used for this were analyzed. The article provides practical recommendations for the selection of pesticide washouts that are not currently included in the approved methods.*

**Key words:** washings from the skin; pesticides.

Высокая биологическая активность пестицидов при малых уровнях воздействия и возможность миграции в окружающей среде обосновывают необходимость разработки системы профилактических мероприятий, обеспечивающих их безопасное применение.

Система мер профилактики отрицательного воздействия пестицидов на организм человека включает гигиеническое нормирование и

регламентирование на этапе регистрационных испытаний препаратов, в том числе оценку риска воздействия пестицидов здоровью работающих.

Согласно действующему законодательству на территории Российской Федерации (РФ) при регистрации новых пестицидов (препаративных форм), перерегистрации препаратов, расширении сферы применения препарата по сравнению с указанной в Государственном каталоге пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории РФ, изменении состава и/или вида препаративной формы, изменении регламентов применения препарата (норма расхода, кратность, сроки выхода) по сравнению с указанными в Государственном каталоге пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории РФ, применении пестицидов с использованием нового вида техники или аппаратуры проводится оценка риска для работающих, являющаяся этапом токсикологогигиенической оценки пестицидов.

Одним из важных разделов регистрационных испытаний пестицидов является гигиеническое изучение условий труда при их производстве и применении и оценка риска неблагоприятного воздействия на работающих, которая проводится в соответствии с [1].

Из возможных путей поступления пестицидов в организм для работающего человека реальную опасность представляют ингаляционный и в наибольшей степени кожный (дермальный). В силу особенностей кожного пути поступления в организм (замедленный процесс детоксикации, обусловленный меньшей активностью некоторых ферментов кожи, длительное депонирование веществ в тканях кожи и др.) химические вещества способны оказывать хроническое токсическое воздействие и после прекращения непосредственного контакта с ними. Опасность кожно-резорбтивного действия повышается для мало летучих соединений. В связи с этим воздействие даже малых доз пестицидов при однократном контакте с кожными покровами может оказывать токсическое действие, выраженность которого зависит не только от продолжительности воздействия и свойств вещества, но и от размеров площади загрязненной кожи и локализации загрязненного участка кожи.

Оценка кожной экспозиции пестицидов должна включать ряд стандартизованных операций, в частности выбор участка кожных покровов для смывов, подбор смывающей жидкости, способа смыва, подготовку проб смывов для последующего анализа и многое другое.

Анализ материалов отечественной и зарубежной литературы по методическим подходам к определению остаточных количеств пестицидов различных классов на кожных покровах работающих, накопленный собственный опыт при разработке методик измерения концентраций действующих веществ в смывах для более 80 пестицидов, например [2-3], обосновали оптимальность применения процедуры выполнения смывов с

открытых и защищенных участков кожи для установления величины кожной экспозиции в реальных условиях применения препарата.

Представленные в литературе методы определения дермальной экспозиции включают мытье (смыв) или протирание кожи, использование псевдо-кожи (например, подкладок, пластыря, специальной одежды, комбинезонов, шапок и перчаток, в том числе покрывающих все тело целиком (комбинезон, носки, перчатки, шапка), так называемый дозиметр всего тела, а также технологий использования флуоресцентной метки и биомониторинга [4].

Согласно [1] выбор смывающей жидкости должен основываться на утвержденных методических указаниях (МУК). Однако не для всех веществ МУК предусматривают анализ смывов с кожных покровов. В том же документе оговаривается возможность при отсутствии метода определения компонента в смывах, для количественной идентификации использовать методические подходы, определенные соответствующими МУК для воздуха рабочей зоны, но это относится только к аналитической части работы.

Один из факторов, определяющих адекватность оценки содержания пестицида на поверхности кожи, является выбор смывающей жидкости. При этом необходимо учитывать в обязательном порядке следующее: растворимость исследуемого вещества, безопасность растворителя для кожных покровов человека, стабильность полученного смыва.

Растворителем, удовлетворяющим первым двум требованиям, в большинстве случаев является этиловый спирт. Но спиртовой раствор не гарантирует хорошую растворимость и сохранность некоторых компонентов.

На основе накопленного практического опыта при работе со смывами с кожных покровов были сделаны выводы об оптимальных подходах к их отбору для обеспечения проведения дальнейшего достоверного количественного анализа пестицидов, не вошедших в утвержденные МУК.

Класс пестицидов, являющихся производными сульфонилмочевины - гербициды широкого спектра действия, в который входят трибенурон-метил, сульфометурон-метил, тифенсульфурон-метил, римсульфурон и другие. Эти препараты обладают высокой биологической активностью, высокой избирательностью, системным продолжительным действием и стойкостью в биологических средах, что обуславливает их широкую распространенность. Являются кислотами. Нуждаются в стабилизации щелочной средой для образования солей, хорошо растворяются в этаноле. Для смывов предлагается 0,02 Н раствор аммиака в этаноле.

Сильно полярные пестициды представляют собой отдельную группу с особым подходом по отбору проб смывов. К ним относятся, например, глифосат, дикват дибромид. Они прекрасно растворимы в воде, соответственно 12 и 700 г/л. В то время как в спиртах дикват дибромид растворим слабо, а глифосат менее 5 г/л. В данном случае вода будет лучшей

смывающей жидкостью. Но следует учитывать, что не всегда у лаборатории есть возможность проанализировать пробы немедленно. Для консервации рекомендуется добавлять 5-10% этанола. Для сильно полярных веществ не исключено взаимодействие со стеклянной поверхностью сосуда, куда помещается проба. Для них применяют пластиковую тару, например, центрифужную полипропиленовую пробирку объемом 50 мл.

Дитиокарбаматы в пестицидных препаратах представлены тирамом, манкоцебом. Оба растворимы в воде – 30 мг/л и 20 мг/л соответственно, и практически не растворимы в этаноле. 50% тирама гидролизуется за 68,5 дней при рН 5, и за несколько часов при рН 9. Манкоцеб гидролизуется на 50% за 36 часов при рН 5 и за 15 при рН 9. Таким образом смывы с кожных покровов для определения дитиокарбаматов лучше отбирать в подкисленную воду (0,01% раствор уксусной кислоты) и проводить анализ таких проб необходимо в течение 1-2 суток, особенно при определении манкоцеба.

Бентазон растворим в воде (0,57 г/л) и в метаноле (1061 г/л). По литературным данным также хорошо растворим в этаноле. Аналогично МЦПА: растворимость в воде 29,4 г/л, в метаноле 775,6 г/л. Следовательно, выбор этанола в качестве смывающей жидкости предпочтителен. Растворимость в воде клопиралида 143 г/л, в этаноле – не указана, но, предположительно, хорошая. Необходимо руководствоваться при анализе содержания бентазона, МЦПА, клопиралида МУК 4.1.3085-13 [5], где они определяются методом газовой хроматографии с проведением дериватизации. Возможно осуществление двух подходов. Провести смыв водой, с дальнейшей обработкой согласно части «Выполнение определения. Метод ГЖХ. Вода». Либо смыть этанолом, упарить пробу на ротационном испарителе и далее следовать части «Выполнения определения. Метод ГЖХ. Воздух рабочей зоны». По такой же схеме рассматриваются условия проведения смыва для пиклорама и аминопиралида.

При анализе пестицидов в смывах с кожных покровов применяют различные современные методы количественного анализа: газовую и высокоэффективную жидкостную хроматографию с различными детекторами. Поскольку речь идет о проведении анализа в отсутствие утвержденных методов, то необходимо проводить для каждого вещества полную валидацию. Для ее проведения целесообразно использовать подготовленную свиную кожу [6]. Конечно, она не является абсолютной имитацией кожи живого человека, со всеми характерными проявлениями, но позволяет получить относительно достоверную модель адсорбции веществ. Для этого проводят нанесения растворов пестицидов не менее чем на четырех различных уровнях концентраций, не менее чем в пяти повторностях в диапазоне предполагаемых реальных значений концентраций.

Для определения влияния собственного фона кожи (эффекта матрицы) при работе с натурными образцами проводят эксперименты методом внесено-

найдено в контрольный смыв до контакта с предполагаемыми ксенобиотиками. Такую оценку необходимо делать с каждой серией проб.

Описанные выше предлагаемые растворы для смывов с кожных покровов и схема валидации были многократно и успешно апробированы на образцах, полученных в натуральных условиях сельскохозяйственного применения пестицидных препаратов.

#### Список литературы

1. Оценка риска воздействия пестицидов на работающих: методические указания (МУ 1.2.3017-12). – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. – 2012. – 15 с.

2. Измерение концентраций химических веществ в воздухе рабочей зоны и смывах и атмосферном воздухе: сборник методических указаний. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. – 2009. – 60 с.

3. Измерение концентраций химических веществ в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов: сборник методических указаний. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. – 2008. – 60 с.

4. Environmental Health Criteria 242. Dermal exposure IOMC Inter-organization programme for the sound management of chemicals. – 2014. – 528 с.

5. Измерение концентраций гербицидов различных классов при совместном присутствии в воздушной среде и воде водоемов хроматографическими методами: методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. – 2013. – 40 с.

6. Гигиенический и аналитический контроль за загрязнениями кожных покровов лиц, работающих с пестицидами: методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. – 2014. – 14 с.