

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ВМІСТУ ХОП В ДВОСТУЛКОВИХ МОЛЮСКАХ В УКРАЇНІ ТА ІНШИХ ДЕРЖАВАХ СВІТУ

І. А. Фодченко, аспірант

Сумський національний аграрний університет

В результаті проведеного порівняльного аналізу залишкової кількості ХОП в двостулкових молюсках виявлено рівень забруднення ХОП в Україні та в різних країнах світу. Вивчено динаміку накопичення ДДТ (ДДЕ, ДДЕ), ГХЦГ (α , β , γ), гептахлору та алдрину в тканинах і органах мідій. Встановлено, що мідії українського та світового видобутку містять потенційно шкідливі для здоров'я людини концентрації пестицидів. Проведені дослідження підкреслюють важливість моніторингу вмісту забруднювачів в морській продукції.

Ключові слова: Хлорорганічні пестициди, ХОП, алдрин, гептахлор, ДДТ, ГХЦГ, двостулкові молюски, мідії, максимально допустимий рівень, МДР.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Підводний світ морів і океанів – це джерело цінних делікатесних продуктів харчування. Сьогодні на продовольчому ринку представлений різнобарвний асортимент морепродуктів, серед яких широкий попит мають мідії. З давніх часів двостулкові молюски використовувалися людиною. Мідії були та є предметом видобутку заради їх смачного, дуже корисного і легко засвоюваного м'яса. За калорійністю вони можуть перевершувати навіть м'ясо багатьох риб, як морських, так і прісноводних. Містять значну кількість незамінних амінокислот, мікроелементів. У м'ясі мідій містяться жиророзчинні вітаміни А і D, водорозчинні вітаміни групи В (В1, В2, В6, В12), РР та інші. Вміст у м'ясі молюсків всіх незамінних речовин визначає його високу харчову та біологічну цінність, а також деякі лікувальні властивості: надає позитивну дію на загальний обмін речовин, підвищення тонуусу організму [1]. Мешкають мідії практично в усіх глибинах Світового океану. У Японії, Франції, Іспанії, США, Голландії, Німеччині марикультура стала прибутковою галуззю господарювання людини. Щорічні обсяги вирощування безхребетних перевищують сотні тисяч тон і суттєво доповнюють раціони харчування населення в цих країнах. У Німеччині споживання мідій на рік становить понад 16 кг, у Голландії та Англії – 12 кг, в Нідерландах – 10 кг на людину. В раціоні українців частка вживання риби і морепродуктів разом становить близько 12 кг на рік.

Не дивлячись на користь, морепродукти можуть також завдати непоправної шкоди споживачу внаслідок накопичення в собі токсикантів. Щоб уникнути потрапляння їх в організм людини, необхідно проводити суворий контроль вмісту залишків шкідливих речовин в морській продукції, а саме пестицидів.

Зв'язок проблеми із важливими науковими чи практичними завданнями. У зв'язку з підвищенням забруднення морів і океанів в країнах світу, збільшилася небезпека отруєння людей гідробіонтами, які забруднені акумульованими залишками шкідливих речовин, у т.ч. хлорорганічними пестицидами. В більшості

країн Європи та світу вивчається проблема накопичення та розподілу органічних забруднюючих речовин у біологічних об'єктах морського середовища з метою оцінки ризику для людини при споживанні забруднених ХОП водних організмів.

Аналіз основних досліджень і публікацій, в яких започатковано розв'язання даної проблеми. Аналіз даних літератури показує, що стійкі хлорорганічні пестициди, такі як дихлордифенілтрихлорметилметан (ДДТ і його метаболіти дихлордифенілтрихлоретилен – ДДЕ, дихлордифенілтрихлоретан – ДДД), гексахлорциклогексан (ГХЦГ, його ізомери – α , β , γ), є найтоксичнішими для молюсків та, відповідно, людини, яка їх споживає. Дані речовини мають високу хімічну і біологічну стійкість й окремими авторами класифікуються як «імовірні» канцерогени для людини, через що внесені до списку Стокгольмської конвенції, як стійкі органічні забруднювачі (СОЗ) [2, 3]. Через особливу стійкість у навколишньому середовищі, вказані сполуки можуть тривалий час знаходитись у повітрі, воді, ґрунтах і біоті, включатися у харчові ланцюги, передаватися та накопичуватись у тканинах живих організмів, у тому числі людей. СОЗ концентруються в жирових тканинах людей і тварин, в грудному молоці, вони можуть долати значні відстані повітряними, водними потоками та шляхами міграції птахів, тварин і риб, є дуже токсичними, мають канцерогенні та мутагенні властивості.

Таким чином, визначення ступеня забруднення мідій хлорорганічними пестицидами (ХОП) та оцінка ризику накопичення токсичних речовин в морепродуктах, а саме, мідіях, для здоров'я людини, є дуже актуальною темою для науковців сьогодні.

Мета роботи. Метою роботи було провести порівняльний аналіз вмісту залишкової кількості ХОП в мідіях українського та світового видобутку на базі отриманих результатів власних досліджень і даних іноземних наукових джерел.

Матеріали і методи досліджень. Дослідження з визначення вмісту залишкової кількості ХОП в мідіях українського та світового видобутку виконувались в хіміко-

токсикологічному відділі Одеського філіалу ДНДІЛДВСЕ. В якості матеріалу для досліджень використовували мідії чорноморські живі та мідії варено-морожені з харчового місцевого ринку м. Одеса (виробництво Чилі, Китай). Мідії чорноморські відбиралися у різні сезони року з прибережної зони Одеської області, шляхом вилову з глибини 4 м. Дослідження були спрямовані на визначення залишків хлорорганічних пестицидів, їх метаболітів в тканинах (зябра, мантия, нога) та внутрішніх органах мідій (шлунок). Використовували стандартні методи дослідження ХОС: ДСТУ EN 1528-1:2002; EN 1528-2:1996; EN 1528-3:1996; EN 1528-4:1996; ДСТУ EN 12393-(1;2;3):2003; ДСТУ 4514:2006. Визначення пестицидів проводилося методом газової хроматографії на хроматографі BRUKER 456-GS.

З метою порівняльної оцінки отриманих даних провели аналіз наукових публікацій

зарубіжних авторів щодо визначення ХОП в мідіях в Україні та країнах світу.

Результати власних досліджень та їх обговорення. За результатами власних досліджень в усіх пробах мідій було виявлено наступні токсиканти: ДДТ, гептахлор, алдрин та ГХЦГ. Накопичення ХОП залежало від місць відбору мідій. Найбільш високі рівні досліджуваних хімічних сполук виявлено в мідіях із акваторії селища Ліски, а найменші у мідіях, відібраних із зони пляжу Дельфін. Високий вміст ХОП припадає на гептахлор – 0,8 мг/кг порівняно із вмістом ДДТ – 0,23 мг/кг, ГХЦГ – 0,2 мг/кг та алдрину – 0,017 мг/кг (рисунк 1 А). В мідіях варено-морожених найбільш високий рівень досліджуваних хімічних сполук виявлено в продукції виробництва Чилі – 0,16 мг/кг, а найменші – виробництва Китай – 0,13 мг/кг (рисунк 1 В).

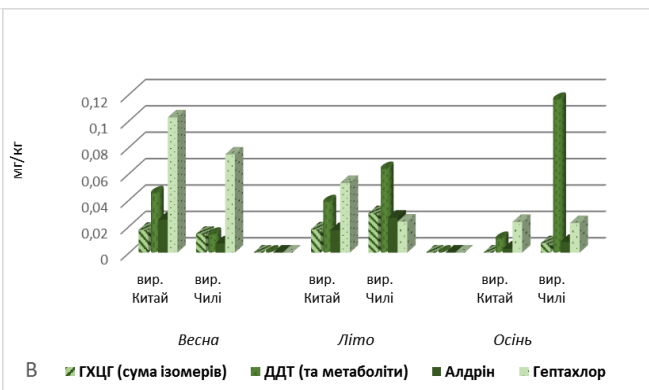
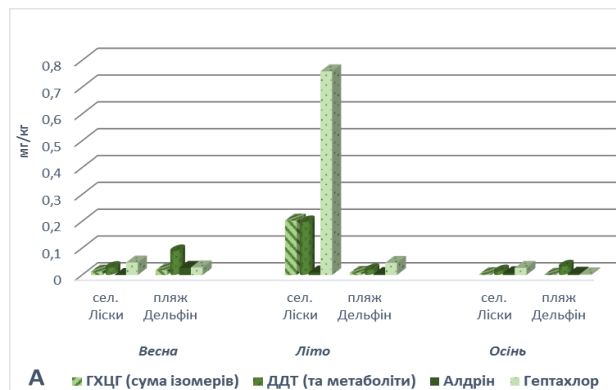


Рис.1. Вміст хлорорганічних пестицидів в чорноморських мідіях живих (А-селище Ліски, пляж Дельфін) та варено-морожених (В-виробництво Чилі, Китай)

В результаті порівняльного аналізу накопичення ХОП у тканинах живих мідій у різні періоди року встановлено, що відсоткове співвідношення вмісту ХОП у тканинах та органах мідій посезонно суттєво відрізнялось. Загальний вміст ХОС в тканинах мідій природної популяції вказано на рисунку 2. Найвищий відсоток накопичення ХОП в частинах тіла мідій

спостерігали влітку, а найнижчий – восени.

Незалежно від пори року у мідіях з акваторії селища Ліски вміст гептахлору переважав порівняно із вмістом ДДТ, ГХЦГ та алдрину. Найбільше ХОП акумулювалися у внутрішніх органах, а саме (травних) – до 70 %, найменша кількість ХОП виявлена в нозі – від 5 % до 17 %.

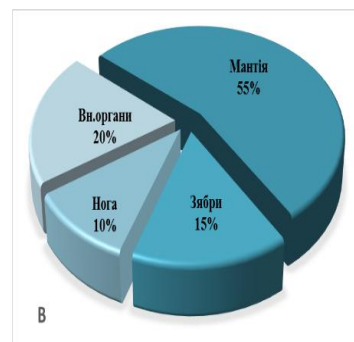
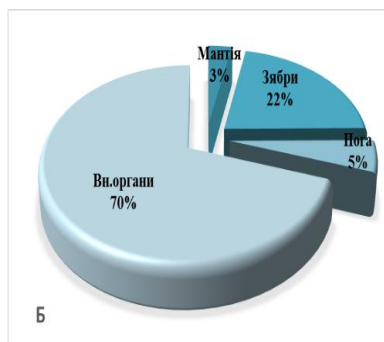
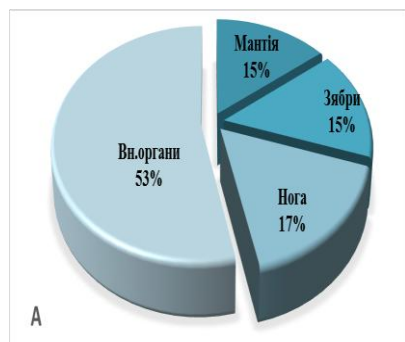


Рис. 2. Розподілення ХОП в тканинах чорноморських мідій живих в різні сезони (А-восени, Б-влітку, В-навесні)

В тканинах та органах мідій іноземного походження акумуляція ХОП була більш

рівномірною (рис. 3).

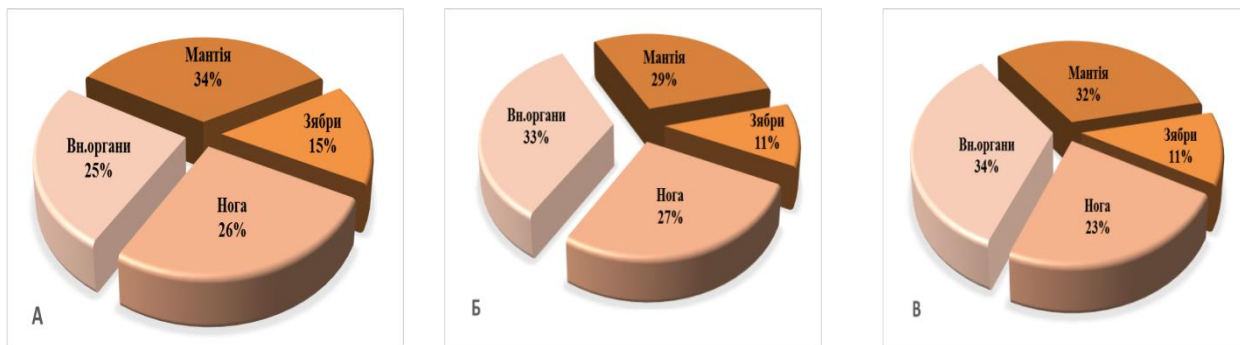


Рис. 3. Розподілення ХОП в тканинах мідій варено-морожених іноземного походження в різні сезони (А - восени, Б - влітку, В - навесні)

Вміст ХОП становив в різних частинах тіла від 11% до 34 %: в мантиї – до 34 %, внутрішніх органах (травних) – до 34 %, нозі – до 27 %, зябрах – до 15 %. Відносно рівномірне розподілення ХОП в тканинах та органах можна пояснити імовірним впливом технологічної обробки мідій (бланшування, заморозки).

Таким чином, в мідіях українського та іноземного видобутку ми виявляли вміст залишкових кількостей ХОП. За встановленими нормами європейських країн вміст таких пестицидів, як ДДТ, алдрин, ГХЦГ перебував у межах МДР, а вміст гептахлору в українських мідіях перевищував МДР.

Аналіз наукових європейських джерел також свідчить про вміст залишкових кількостей пестицидів в мідіях. Так, в Польщі при дослідженні синіх мідій *Mytilus trossulus*, як індикаторних організмів на вміст ХОП, в південній частині Балтійського моря виявляли високі рівні органічних забруднювачів у кількості 11,2 нг/г⁻¹ (вологої ваги). Вміст в мідіях пестицидів, у т. ч. ДДТ, вказує на безпосередній вплив наземних джерел (комунально-побутових) на південну частину Балтійського моря [4].

Хлоровані пестициди були виявлені в мідіях (*Mytilus galloprovincialis*), зібраних в лагуні Венеції та поза лагуною в Адриатичному морі (Італія 2007 р.) від 2,6±0,8 до 37±4 нг/г⁻¹, що вказує на значно вище забруднення в центральній частині затоки по відношенню до північної і південної. У мідій з Порто Маркера (Porto Marghera) хлорорганічні пестициди мали концентрації, потенційно шкідливі для здоров'я людини [5].

При дослідженні мідій з місця вирощування в Хорватії (Malostonski zaljev) та з прибережних вод Адриатичного моря (2005-2007 р.) вміст органічних забруднювачів коливався між 0,07 та 7,58 нг/г⁻¹ сухої речовини (з заливу Малі Стон) та 0,07-14,3 нг/г (з прибережних вод Адриатичного моря). Виявлено зниження рівня β-ГХЦГ, DDD і підвищені рівні γ ГХЦГ та ДДТ у 2007 році. Підвищення забруднюючих речовин були відмічені в густонаселених та промислових областях, але в цілому дані вказують на відносно низький рівень забруднення східного узбережжя

Адріатики [6, 7].

Аналіз наукових джерел азіатських країн показав, що вміст ХОП (ДДТ) в поверхневих водах і прісноводних молюсків у водних каналах (м. Ханой, В'єтнам) був в діапазоні від 7 до 80 нг/г в опадах та від 6 до 864 нг/г (сухої ваги) в м'яких тканинах молюсків. В населених місцях показники були вище, ніж в сільських районах, що вказує на використання ДДТ як інсектицид [8].

Для вимірювання вмісту хлорорганічних забруднювачів в таких країнах як Азія, Камбоджа, Китай, Гонконг, Індія, Індонезія, Корея, Малайзія та В'єтнам були використані мідії, зібрані з прибережних вод країн. Найвищі рівні ДДТ були виявлені в мідіях з Гонконгу, В'єтнаму та Китаю від 21 до 58000 нг/г, ГХЦГ – від 0,90 до 230 нг/г ліпідів мас. ГХЦГ було знайдено в Індії та Китаї. Результати вказують на те, що ці країни відіграють роль ймовірних джерел викидів відповідних забруднювачів в Азії та, в свою чергу, можуть впливати на їх глобальний розподіл [9].

В Азіатсько-тихоокеанському регіоні було досліджено молюсків, зібраних з прибережних вод азіатських країн: Камбоджа, Китай, Індія, Індонезія, Японія, Корея, Малайзія, Філіппіни, Сінгапур та В'єтнам (1994, 1997-2001). Показники залишкових кількостей ДДТ та ГХЦГ в мідіях з країн, що розвиваються, були вище, ніж у розвинутих країнах. Високі рівні залишкових кількостей ДДТ були виявлені у мідіях з Китаю (830-54,000 нг/г ліпідних мас) і В'єтнамі (220-34,000 нг/г ліпідних мас). ГХЦГ надзвичайно високого рівня виявлені у мідій з Індії (20-430 нг/г ліпідних мас), відносно високі концентрації в Китаї (21-110 нг/г ліпідних мас), що пов'язано з промисловою діяльністю та свідчить про використання ДДТ та ГХГ уздовж прибережних вод азіатських країн, що розвиваються [10].

Дослідження тканин мідій вздовж берегів Кореї (2002-2007р.) показало підвищені концентрації ХОП: ГХЦГ – на ділянках поблизу непромислових комплексів і ДДТ – на ділянках поблизу як непромислових, так і промислових комплексів [11].

Аналіз наукових джерел країн Африки показав забруднення ХОС (ДДТ, DDD, DDE, α - ГХЦГ, γ - ГХЦГ, β - ГХЦГ, алдрин, гептахлор та

ін.) риби та мідій (*Mytilus edulis*) з лагуни Мулай-Буссельхам (Moulay Bousselham Lagoon, Марокко). ДДТ і його метаболіти були виявлені у всіх видів мідій, концентрація ХОС коливалась між 4,53-16,81 нг/г. В низьких концентраціях був присутній ліндан. Величини ХОП, виявлених у молюсків, мідій з лагуни Мулай Боуссельхам, не перевищували максимальних меж для морських організмів [12].

Таким чином, вивчені нами наукові публікації свідчать про вміст залишкових кількостей пестицидів в мідіях в різних країнах світу в концентраціях, що часто перевищують МДР забруднювачів в харчовій продукції.

Результати проведених нами досліджень з виявлення ХОП в мідіях українського, іноземного вилову та дані аналізу світових джерел підкреслюють актуальність проблеми забруднення токсикантами морської продукції як з боку якості і безпеки харчової продукції, так і з екологічної точки зору.

Висновки. 1. В мідіях українського вилову встановлено вміст ХОП: гептахлор 0,75, ДДТ – 0,2, ГХЦГ – 0,007 й алдрин – 0,003 мг/кг. Найчастіше пестициди виявляли в літній період року. Вміст гептахлору перевищував МДР, встановлений європейськими країнами, а ДДТ, алдрин, ГХЦГ – знаходились у межах норми.

2. В мідіях іноземного видобутку (Чилі, Китай) було виявлено ХОП в концентрації від 0,13 до 0,16 мг/кг, що не перевищувало встановлену норму.

3. Аналіз світових наукових публікацій показав, що в Китаї, В'єтнамі та Індії вміст ХОП в мідіях перевищував МДР. При чому, в країнах, що розвиваються, показники вмісту ХОП були вище, ніж у розвинутих країнах. Найбільші концентрації ХОП, потенційно шкідливих для здоров'я людини в мідіях, виявлено в таких країнах, як Польща, Італія, В'єтнам, Камбоджа, Китай, Гонконг, Індія, Індонезія, Корея, Малайзія, Японія, Сінгапур, що вказує на безпосередній вплив наземних джерел (комунально-побутових, стоки від промислових і міських районів).

4. Порівняльний аналіз встановленого вмісту ХОП в мідіях українського та іноземного видобутку та даних світових джерел свідчить про постійний вміст залишкових кількостей пестицидів, який причому як в Україні, так і багатьох країнах світу перевищує або знаходиться у верхній межі МДР. Результати проведених досліджень підкреслюють важливість удосконалення регуляторної програми моніторингу з метою попередження забруднення морського середовища токсикантами та контролю якості і безпеки морської продукції.

Перспективи подальших досліджень. Заплановано експериментальні дослідження на біологічних тест-об'єктах з метою вивчення імовірної токсичності залишкової кількості ХОП у

концентраціях, встановлених в мідіях українського видобутку.

Список використаної літератури:

1. Кузнецов И. Дары моря на нашем столе. *Экология и жизнь*. 2010. № 2. С. 88.
2. Hanke W., Jurewicz J. The risk of adverse reproductive and developmental disorders due to occupational pesticide exposure: an overview of current epidemiological evidence. *International journal of occupational medicine and environmental health*. 2004. Vol. 17. №. 2. P. 223-243.
3. Stevens J. L., Northcott G. L. et al. PAHs, PCBs, PCNs, organochlorine pesticides, synthetic musks, and polychlorinated n-alkanes in UK sewage sludge: survey results and implications. *Environmental Science & Technology*. 2003. Vol.37. №. 3. P. 462-467.
4. Potrykus J., Albalat A., Pempkowiak J., Porte C. Content and pattern of organic pollutants (PAHs, PCBs and DDT) in blue mussels *Mytilus trossulus* from the southern Baltic Sea. *Oceanologia*. 2003. Vol.45. №. 2. P. 337-355.
5. Monteduro R. A., Pellizzato F., Sperti L., Pavoni B. Contamination in *Mytilus galloprovincialis* by chlorinated hydrocarbons (PCBs and pesticides), PAHs and heavy metals in the lagoon of Venice. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2007. Vol. 27. №. 5. P. 437-459.
6. Kožul D., Romanić S. H., Kljaković-Gašpić Z., Veža J. Levels of organochlorine compounds in the Mediterranean blue mussel from the Adriatic Sea. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 2009. Vol.83. №. 6. P. 880-884.
7. Kljaković-Gašpić Z., Herceg-Romanić S., Kožul D., Veža J. Biomonitoring of organochlorine compounds and trace metals along the Eastern Adriatic coast (Croatia) using *Mytilus galloprovincialis*. *Marine pollution bulletin*. 2010. Vol.60. №. 10. P. 1879-1889.
8. Nhan D. D., Carvalho F. P., Tuan N. Q. et al. Chlorinated pesticides and PCBs in sediments and molluscs from freshwater canals in the Hanoi region. *Environmental Pollution*. 2001. Vol.112. №. 3. P. 311-320.
9. Ramu K., Kajiwarra N., Sudaryanto A. et al. Asian Mussels Watch Program: Contamination Status of Polybrominated Diphenyl Ethers and Organochlorines an Coastal Waters of Asians Countrses. *Environmental science & technology*. 2007. Vol. 41. №. 13. P. 4580-4586.
10. Monirith I., Ueno D., Takahashi S. et al. Asia-Pacific mussel watch: monitoring contamination of persistent organochlorine compounds in coastal waters of Asian countries. *Marine Pollution Bulletin*. 2003. Vol. 46. №. 3. P. 281-300.
11. Choi H. G., Moon H. B., Choi M., Yu J. et al. Mussel watch program for organic contaminants along the Korean coast, 2001–2007. *Environmental monitoring and assessment*. 2010. Vol. 169. №. 1-4. P. 473-485.
12. Bouchaib B., Mohamed F., Larbi I., Pierre L. Résidus de pesticides organochlorés chez les bivalves et les poissons de la lagune de Moulay Bouselham (Maroc). *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie*. 2007. Vol. 3. №. 1.

References:

1. Kuznetsov I. (2010), "Seafood on our table" [Daryi morya na nashem stole], *Ecology and life*, № 2, pp. 88. (in Russian)
2. Hanke W., Jurewicz J. (2004), "The risk of adverse reproductive and developmental disorders due to occupational pesticide exposure: an overview of current epidemiological evidence", *International journal of occupational medicine and environmental health*, Vol. 17, №. 2, pp. 223-243.
3. Stevens J. L., Northcott G. L. et al. (2003), "PAHs, PCBs, PCNs, organochlorine pesticides, synthetic musks, and polychlorinated n-alkanes in UK sewage sludge: survey results and implications", *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, №. 3, pp. 462-467.
4. Potrykus J., Albalat A., Pempkowiak J. and Porte C. (2003), "Content and pattern of organic pollutants (PAHs, PCBs and DDT) in blue mussels *Mytilus trossulus* from the southern Baltic Sea", *Oceanologia*, Vol. 45, №. 2, pp. 337-355.
5. Monteduro R. A., Pellizzato F., Sperti L. and Pavoni B. (2007), "Contamination in *Mytilus galloprovincialis* by chlorinated hydrocarbons (PCBs and pesticides), PAHs and heavy metals in the lagoon of Venice", *Polycyclic Aromatic Compounds*, Vol. 27, №. 5, pp. 437-459.
6. Kožul D., Romanić S. H., Kljaković-Gašpić Z. and Veža J. (2009), 'Levels of organochlorine compounds in the Mediterranean blue mussel from the Adriatic Sea', *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, Vol. 83, №. 6, pp. 880-884.
7. Kljaković-Gašpić Z., Herceg-Romanić S., Kožul D. and Veža J. (2010), "Biomonitoring of organochlorine compounds and trace metals along the Eastern Adriatic coast (Croatia) using *Mytilus galloprovincialis*", *Marine pollution bulletin*, Vol. 60, №. 10, pp. 1879-1889.
8. Nhan D. D., Carvalho F. P., Tuan N. Q. et al. (2001), "Chlorinated pesticides and PCBs in sediments and molluscs from freshwater canals in the Hanoi region", *Environmental Pollution*, Vol. 112, №. 3, pp. 311-320.
9. Ramu K., Kajiwarra N., Sudaryanto A. et al. (2007), "Asian Mussels Watch Program: Contamination Status of Polybrominated Diphenyl Ethers and Organochlorines an Coastal Waters of Asians Countrses", *Environmental science & technology*, Vol. 41, №. 13, pp. 4580-4586.

10. Monirith I., Ueno D., Takahashi S. et al. (2003), "Asia-Pacific mussel watch: monitoring contamination of persistent organochlorine compounds in coastal waters of Asian countries", *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 46, №. 3, pp. 281-300.

11. Choi H. G., Moon H. B., Choi M., Yu J. et al. (2010), "Mussel watch program for organic contaminants along the Korean coast, 2001–2007", *Environmental monitoring and assessment*, Vol. 169, №. 1-4, pp. 473-485.

12. Bouchaib B., Mohamed F., Larbi I. and Pierre L. (2007), "Résidus de pesticides organochlorés chez les bivalves et les poissons de la lagune de Moulay Bousselham (Maroc). *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie*, Vol. 3, №. 1.

Фодченко И. А. Сравнительный анализ содержания ХОП в двустворчатых моллюсках в Украине и других странах мира.

В результате проведенного сравнительного анализа остаточного количества ХОП в двустворчатых моллюсках установлен уровень загрязнения ХОП в Украине и в разных странах мира. Изучена динамика накопления ДДТ (ДДЭ, ДДЭ), ГХЦГ (α , β , γ), гептахлора и алдрина в тканях и органах мидий. Выявлено, что мидии украинской и импортной продукции содержат потенциально вредные для здоровья человека концентрации пестицидов. Проведенные исследования подчеркивают важность мониторинга содержания токсикантов в морской продукции.

Ключевые слова: хлорорганические пестициды (ХОП), алдрин, гептахлор, ДДТ, ГХЦГ, двустворчатые моллюски, мидии; максимально допустимый уровень (МДУ).

Fodchenko I. A. Comparative analysis of pesticide quantity in bivalve mollusks in Ukraine and other countries of the world.

As a result of the comparative analysis of the residual quantity of OCPs in bivalve mollusks, the level of OCPs contamination in Ukraine and in different countries of the world was detected. The dynamics of accumulation of DDT (DDE, DDE), HCH (α , β , γ), heptachlor and aldrin in tissues and organs of mussels was studied. It is established that the mussels of Ukrainian and imported products contain potentially harmful concentrations of pesticides for human health. The studies emphasize the importance of monitoring the presence of pollutants in marine products.

Keywords: organochlorine pesticides (OCPs), aldrin, heptachlor, DDT, HCH, bivalve mollusks, mussels, maximum allowable levels (MRL).