

БЕЗПЕЧНІСТЬ ЧОРНОМОРСЬКИХ МОЛЮСКІВ ЗА ПОКАЗНИКОМ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

*В статті розглянуто проблему безпечності за показником вмісту важких металів чорноморської рапани різних вікових груп. Методом атомно-емісійної спектроскопії досліджено вміст важких металів (Арсену, Кадмію, Плюмбуму, Цинку, Хрому тощо) у їстівній частині та мушлях чорноморської рапани і двостворкових молюсків: мідії (*Mytilus galloprovincialis*), скафарки (*Skapharca inaequivalis*). Проведено порівняльну оцінку вмісту важких металів у досліджуваних молюсків супраліторалі Чорного моря.*

Ключові слова: безпечність, важкі метали, чорноморська рапана, мідія, скафарка, допустимі рівні.

*Апач М.В., Болила Н.А., Сидоренко Е.В. Безопасность черноморских моллюсков по показателю содержания тяжелых металлов. В статье рассмотрена проблема безопасности потребления черноморской рапаны разных возрастных групп. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии исследовано содержание тяжелых металлов (Арсена, Кадмия, Плюмбума, Цинка, Хрома и др.) в съедобной части и раковинах черноморской рапаны, а также двухстворковых моллюсков: мидии (*Mytilus galloprovincialis*), скафарки (*Skapharca inaequivalis*). Проведена сравнительная оценка содержания тяжёлых металлов в исследованных моллюсков супралиторали Чёрного моря.*

Ключевые слова: безопасность, тяжелые металлы, черноморская рапана, мидия, скафарка, допустимые уровни.

*Apach M.V., Bolila N.O., Sidorenko E.V. Safety of Black Sea shellfishes on indexes of maintenance of heavy metals. In the article the problem of safety is considered on the indexes of content of heavy metals in Black Sea Rapana of different age-dependent groups. Maintenance of heavy metals (Arsenic, Cadmium, Lead, Zinc, Chrome and others like that) is investigational the method of atomic-emission spectrometry in edible part and shells of Black Sea Rapana and bivalves: mussels (*Mytilus galloprovincialis*), skafarka (*Skapharca inaequivalis*). A comparative evaluation of the content of heavy metals in shellfish investigated supralittoral Black Sea.*

Keywords: safety, heavy metals, Black Sea Rapana, mussel, skafarka, safe level.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок з важливими науковими і практичними завданнями. В Чорному морі одним із видів, що набули великого значення для його сучасної екології, став хижий молюск – вселенець рапана (*Rapana Venosa*), яка знищує прибережні поселення мідії – головного фільтратора води, що може призвести до незворотних змін екосистеми Чорного моря. Завдяки високій адаптивності

рапани, а також достатній кормовій базі і відсутності природних ворогів, що стримують її чисельність на батьківщині (морських зірок), вона успішно прижилася в новому для себе ареалі. Надзвичайну пристосованість рапани підкреслює її розселення в різних регіонах Світового океану. Саме тому на сьогоднішній день для українського узбережжя Чорного моря залишається гострою проблема щодо необхідності обмеження кількості рапани за рахунок збільшення об'ємів вилову молюска. Відповідно, постає питання про необхідність дослідження споживних властивостей та безпечності даного молюска з метою виробництва біологічно цінної продукції.

Обсяги вилову рапани в Україні є найнижчими серед усіх причорноморських країн. Найменший вилов рапани на українському узбережжі спостерігався у 2002 році, а найбільший вилов у 2014 році, та склав 91 т та 400 т відповідно. В цілому для періоду 2002 - 2015 рр. за обсягом річного вилову чорноморській рапани в Україні спостерігався позитивний тренд [1]. Однак обсяги вилову молюска можуть бути значно збільшені за умови наявності науково обґрунтованих технологій переробки та логістики рапани.

Вивченню накопичення й особливостям розподілення важких металів у водних організмах присвячено велику кількість наукових праць, зокрема Безматерних Д. М., Васильєв О. Ф., Голованова І. Л., Кундієв Ю. І., Колесников В. С., Себах Л. К., Скальний А. В, Христофорова Н. К. та інші.

Проте, недостатнім є вивчення безпечності чорноморської рапани різних вікових груп за показником вмісту важких металів з метою можливості використання даного молюска у харчовій промисловості.

Доведено, що у надлишкових концентраціях важкі метали виявляють токсичність щодо водяної біоти, а їхнє накопичення в клітинах гідробіонтів знижує якість продуктів промислового рибництва та аквакультури, створює ризик здоров'ю людини [2]. Саме тому дослідження показників безпечності м'яса чорноморської рапани за показником вмісту важких металів як цінної вітчизняної сировини є надзвичайно актуальним.

Метою роботи є дослідження вмісту важких металів в їстівній частині та мушлях чорноморської рапани різних вікових груп, мідій і скафарок, які являються основною кормовою базою для рапани, впливаючи тим самим на формування її показників безпечності.

Матеріали та методи. Об'єкти дослідження – шести- та дев'ятирічні особини рапани чорноморської (*Rapana Venosa*) та двостворкові молюски мідії (*Mytilus galloprovincialis*) і скафарки (*Skapharca inaequalis*) осіннього

вилову з трьох місць супраліторалі Чорного моря: м. Южний, Одеська область, в бухтах поблизу міст Севастополь та Судак (Крим).

Зібрані гідробіонти відчищали від забруднення та заморожували до температури -18°C для збереження під час транспортування. Для проведення аналізу концентрацій хімічних елементів м'які тканини молюсків витягували з мушлі без використання металевих інструментів, щоб не забруднити пробу молекулами різних металів. У кожній пробі визначали концентрацію хімічних елементів у п'яти повторностях, виражену в мг на 1 кг сухої маси зразка.

Проведено порівняльний аналіз вмісту важких металів в їстівній частині рапани чорноморської та двостворкових молюсків: мідії (*Mytilus galloprovincialis*), скафарки (*Skapharca inaequivalis*). Вміст важких металів визначали методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (АЕС-ІСП) на приладі Optima 2100 DV фірми Perkin Elmer (США) [3]. Для багатоелементного визначення хімічних елементів у біосубстратах гідробіонтів використовували кислотну мінералізацію проб у мікрохвильовій печі MWS-2 (Германія) фірми Berghof згідно методу [4,5]. Статистичну обробку отриманих результатів виконано у середовищі MS Excel за загальноприйнятим методом [6].

Виклад основного матеріалу. До токсичних елементів, вміст яких підлягає гігієнічному контролю належать, перш за все, важкі метали та миш'як (Арсен). Особливе значення серед них надають Плюмбуму, Ртуті та Кадмію, які мають високу токсичність, здатність накопичуватись в організмі при тривалому надходженні з харчовими продуктами.

Вміст важких металів у харчових продуктах і продовольчій сировині не повинен перевищувати гранично допустимі концентрації (ГДК), що вказані в державних стандартах та відповідати встановленим медико-біологічним вимогам [7]. Результати визначення вмісту токсичних елементів у їстівній частині досліджуваних молюсків чорноморської рапани наведено в табл. 1.

Отже, встановлено, що в м'ясі чорноморської рапани, виловленої поблизу м. Судак, з віком (порівнювалися шестирічні та дев'ятирічні особини) підвищується, але знаходиться в допустимих межах вміст Арсену, Купруму, Феруму та Мангану, а вміст Кадмію, Хрому та Цинку навпаки знижується.

Проте проби дев'ятирічної рапани з м. Севастополь (Крим) за вмістом Кадмію, не відповідали вимогам: в них виявлено 3,43 мг/кг з регламентованих 2,0 мг/кг, вміст Арсену в них перевищив допустимий рівень у 10 разів: 12,68 мг/кг проти 2,0 мг/кг, що пояснюється результатом попадання у водне середовище пестицидів та індустриальних стоків, тобто антропогенним впливом.

**Вміст важких металів у істивній частині чорноморської рапани
(*Rapana Venosa*), $M \pm m$, мг/кг**

($n=5$, $P \geq 0.95$)

Хімічний елемент	Рапана шестирічна, м. Южний, Одеська обл.	Рапана дев'ятирічна, м. Южний, Одеська обл.	Рапана, дев'ятирічна, м. Севастополь (Крим)	ГДК, не більше, мг/кг
Арсен (As)	0,50±0,01	0,75±0,19	12,68±0,001	2,0
Кадмій (Cd)	0,093±0,01	0,012±0,01	3,43±0,60	2,0
Хром (Cr)	0,42±0,016	0,10±0,015	0,03±0,002	Не нормується
Купрум (Cu)	1,39±0,004	5,31±0,90	16,72±2,33	30,0
Ферум (Fe)	1,28±0,01	2,07±0,99	3,32±1,42	Не нормується
Манган (Mn)	0,34±0,012	0,76±0,12	0,51±0,017	Не нормується
Нікель (Ni)	0,038±0,013	0,03±0,0033	0,09±0,01	Не нормується
Плюмбум (Pb)	0,019±0,0035	0,02±0,003	0,75±0,25	10,0
Цинк (Zn)	5,30±0,36	4,80±0,26	9,12±2,45	200,0
Ртуть (Hg)	0,006±0,001	0,0059±0,0005	0,12±0,05	0,2

Плюмбум (свинець) не настільки токсичний для морських організмів, як Ртуть і Кадмій, але його небезпечність у тому, що це кумулятивний токсикант [8]. Саме тому оцінка вмісту Плюмбуму в сировині є дуже важливою та необхідною складовою токсикологічної експертизи. Концентрація Плюмбуму в м'ясі досліджуваних молюсків знаходилася в межах нормативних показників: найменший вміст Плюмбуму виявлено в рапані у віці 6 років з прибережних вод м. Южний, а найбільший в дев'ятирічній рапані з Севастопольської бухти та склали 0,019 і 0,74 мг/кг відповідно. Відомо, що один із механізмів зниження інтоксикації від надходження в організм токсичних елементів, включаючи Плюмбум, є синтез металотіонеїнів, які взаємодіють з важкими металами і блокують їхню токсичну дію. Ймовірно, що в досліджуваних молюсках утворення металотіонеїнів відбувається інтенсивно, що і запобігає накопиченню Плюмбуму в тканинах [9].

Цинк і Купрум, накопичення яких в молюсках виявилось найвищим серед металів, склали в середньому $6,41 \pm 1,02$ та $7,81 \pm 1,01$ відповідно, однак знаходилися в межах ГДК. Між Цинком, Купрумом і Залізом існують складні взаємовідносини. Відомо, наприклад, що надлишок Цинку знижує зміст

Купруму в печінці, а це, у свою чергу, призводить до зниження рівня в ній Заліза. Цинк може брати участь у активізації десятків ферментів. Гормональний метаболізм, імунна реакція, стабілізація рибосом також відбувається за його участі. Цинк є малотоксичним металом для водних організмів, як для прісноводних так і для морських. Що стосується Купруму, то його вміст в морських безхребетних зазвичай вище, ніж в наземних, проте як в організмах суші, так і морських гідробіонтах Купрум по харчовому ланцюгу не накопичується. Купрум відноситься до істинних біоелементів, тобто таких, які постійно містяться в живих організмах, входять до складу ферментів, гормонів, вітамінів і за своїм значенням для організму є незамінними [10], в той же час, Купрум є остротоксичним для більшості прісноводних і морських організмів. Для водних рослин і риби тільки Ртуть токсичніша, ніж Купрум.

В цілому, у тканинах досліджуваних молюсків послідовність накопичення металів в порядку зменшення була наступною: $Zn > Cu > Fe > As > Mn > Cr > Ni > Pb > Cd > Hg$.

Необхідно відзначити, що українські й європейські норми щодо вмісту свинцю та кадмію у молюсках значно відрізняються (рис. 1).

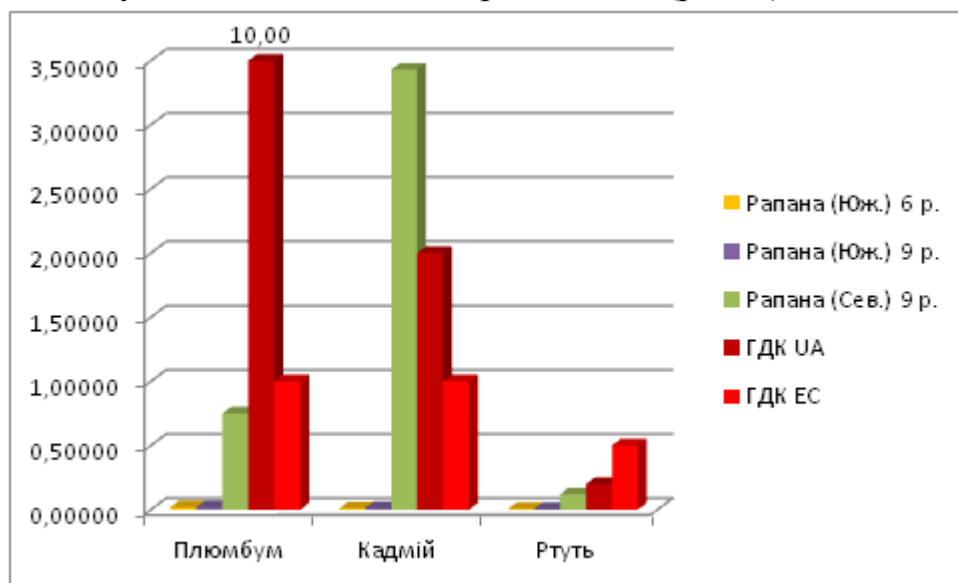


Рис. 1 Максимально допустимі рівні Плюмбуму, Кадмію Ртуті в молюсках

Так, у вітчизняному законодавстві максимально допустимий рівень свинцю нормується в межах 10,0 мг/кг, тоді як для країн Європейської спільноти він майже у 10 разів менший: для двостулкових молюсків 1,5 і для головоногих молюсків без нутроців 1,0 мг/кг. Допустимий вміст кадмію є меншим у 2 рази для України та ЄС: 2,0 мг/кг та 1,0 мг/кг відповідно [11].

Таким чином, досліджувані проби м'язової частини чорноморської рапани з прибережних вод м. Южний (Одеська обл.) відповідають навіть більш жорстким міжнародним вимогам за цими показниками, що характеризує Одеську область по санітарно-гігієнічним нормам концентрації досліджених важких металів як перспективну експортоорієнтовану акваторію для вилову та переробки молюсків.

На процес акумуляції металів впливає вік, стать, репродуктивний статус тварин. Рівень біоаккумуляції металів тісно пов'язаний з умовами середовища, способами живлення тварин і сезонно-кліматичними чинниками.

Однією з найважливіших проблем, пов'язаних із накопиченням металів в організмі гідробіонтів, є генотоксичний вплив цих чинників. Здатність спричиняти пошкодження молекул ДНК у клітинах риб та інших водяних тварин встановлена для таких елементів, як Hg, Cd, Pb, Cr, Zn, Cu [12].

Згідно з вітчизняним законодавством, в молюсках не нормуються такі метали як: Хром, Манган, Ферум та Нікель, що пояснюється їх відносною безпечністю для гідробіонтів.

Фактором формування безпечності рапани є оцінка показників вмісту важких металів у молюсках - фільтраторах - мідіях та скафарках, які є основною кормовою базою чорноморської рапани (табл. 2).

Таблиця 2

**Вміст важких металів у їстівній частині двостулкових молюсків,
M±m, мкг/г**

(n=5, P ≥ 0.95)

Хімічний елемент	Двостулкові молюски		ГДК, не більше, мг/кг
	мідії (<i>Mytilus galloprovincialis</i>), м. Судак	скафарки (<i>Skapharca inaequivalis</i>), м. Судак	
Арсен (As)	0,34±0,02	0,01±0,001	2,0
Кадмій (Cd)	0,02±0,003	0,002±0,001	2,0
Хром (Cr)	0,03±0,002	0,032±0,004	Не нормується
Купрум (Cu)	0,05±0,02	0,28±0,02	30,0
Ферум (Fe)	1,76±0,12	0,81±0,27	Не нормується
Манган (Mn)	0,19±0,08	0,04±0,01	Не нормується
Нікель (Ni)	0,18±0,001	0,014±0,003	Не нормується
Плюмбум (Pb)	0,19±0,09	0,4±0,014	10,0
Цинк (Zn)	3,64±0,24	1,13±0,02	200,0
Ртуть (Hg)	0,43±0,001	0,41±0,019	0,2

Отже, в м'язовій частині досліджуваних мідій і скафарок вміст Ртуті склав $0,43 \pm 0,001$ та $0,41 \pm 0,019$ відповідно проти $0,2$ мг/кг регламентованих законодавством, таким чином перевищивши у 2 рази гранично допустимі концентрації. Ртуть (Hg) є дуже отруйною речовиною. Особливо токсичними є органічні сполуки ртуті: метилртуть, етилртуть тощо.

Вміст усіх інших важких металів в досліджуваних молюсках відповідав встановленим максимально допустимим рівням.

В організм молюсків, зокрема рапани чорноморської, важкі метали із водного середовища потрапляють через травний тракт — з кормом, донним осадом і водою а також через зовнішній покрив – мушлю. Тому проведено дослідження вмісту важких металів в мушлях рапани та стулках мідій, які останнім часом все активніше використовують як мінеральні добавки (табл.3).

Таблиця 3

Вміст важких металів у мушлях молюсків, $M \pm m$, мг/кг
($n=5, P \geq 0.95$)

Хімічний елемент	Мушлі рапани (Rapana Venosa)	Стулки мідії (Mytilus galloprovincialis)	ГДК, не більше, мг/кг
Арсен (As)	0,0002	Не виявлено	0,1
Кадмій (Cd)	Не виявлено	Не виявлено	0,05
Купрум (Cu)	1,13	1,24	5,0
Плюмбум (Pb)	0,0097	0,0095	0,5
Цинк (Zn)	13,7	6,58	70,0
Ртуть (Hg)	0,00025	0,0004	0,03

Таким чином, вміст важких металів у досліджуваній сировині не перевищує допустимих меж згідно з СанПіН 2.3.2.1078-01 «Гігієнічні вимоги безпечності і харчової цінності харчових продуктів», що говорить про раціональність переробки мушлі рапани в якості мінеральної добавки.

Висновки. В результаті систематизації проведених досліджень встановлено, що за вмістом Кадмію проби рапани з прибережних вод м. Севастополь (Крим) не відповідали вимогам: в них виявлено $3,43$ мг/кг з допустимих $2,0$ мг/кг. Вміст Арсену в рапані, виловленої біля м. Севастополь перевищив допустимий рівень у 10 разів: $12,68$ мг/кг проти $2,0$ мг/кг, що пояснюється результатом попадання у водне середовище пестицидів та

індустріальних стоків, тобто антропогенним впливом. Оцінка токсикологічної безпечності чотирьох інших досліджуваних молюсків супраліторалі Чорного моря, а саме: рапани шість та дев'яти років з бухти м. Южний (Одеська обл.), двостулкових мідії та скафарки (м. Судак, Крим) засвідчила вміст важких металів (Арсену, Кадмію, Хрому, Міді, Феруму, Мангану, Нікелю, Плюмбуму та Цинку) у межах, що не перевищують ГДК для нерибної сировини відповідно до законодавства України.

Доведено, що в м'ясі чорноморської рапани з віком підвищується, але знаходиться в допустимих межах, вміст Арсену, Купруму, Феруму та Мангану, а вміст Кадмію, Хрому та Цинку знижується, що показує їх варіативність залежно від віку та ареалу існування.

Встановлено, що вміст важких металів в мушлях чорноморської рапани не перевищує допустимих нормативних меж, що говорить про раціональність та перспективність переробки мушлі для виробництва мінеральних добавок.

Визначено, що показники вмісту токсичних елементів за нормативами України та країн ЄС значно відрізняються. Відповідно, для забезпечення конкурентоспроможності рибних продуктів вітчизняних виробників, українське законодавство потребує подальшої гармонізації з міжнародними вимогами та директивами ЄС.

Список використаних джерел

1. Фактори формування споживних властивостей чорноморської рапани / Апач М.В., Сидоренко О.В., Ситник Ю. М. // Наук. збірник «Інтегроване управління водними ресурсами». – 2014. – №2. – С. 232-237.
2. Біологія тварин. «Метали у водних екосистемах та їх вплив на гідробіонтію – 2015. - т. 17. - № 2.
3. Методические указания 4.1.1482-03 «Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой». - М.: Минздрав России, 2003.- 16 с.
4. DSTU ISO 11885–1996. State Standard 11885–1996 Determination of 33 elements by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma in water. Kyiv, Derzhspozhyvstandart Ukrayiny, 2007, 14 p.
5. Methodical instructions 4.1.1482-03 "Determination of chemical elements in biological samples and preparations by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma mass spectrometry with inductively coupled plasma". Moscow, Minzdrav Rossii, 2003, 16 p.
6. Antononov M. Y. Mathematical processing and analysis of biomedical data, Kyiv, VMD, 2006, 558 p. (in Russian)
7. Наказ Міністерства охорони здоров'я України "Державні санітарні норми та правила "Медичні вимоги до якості та безпечності харчових продуктів та продовольчої сировини" № 1140 від 29.12.2012 р.
8. Тяжелые металлы в промышленных и культивируемых моллюсках залива Петра Великого. – Владивосток : Дальнаука, 1993. – 296 с.

9. Скальный А. В. Химические элементы в физиологии и экологии человека / А. В. Скальный. - М.: ОНИКС–Мир, 2004. – 216 с.
10. Ковальский В. В. Геохимическая экология. – М.: Наука, 1974. – 280 с.
11. Єсіна Л. М. Аналіз показників безпечності, що встановлені в Україні та країнах ЄС для рибних продуктів / Л. М. Єсіна, Л. М. Горобець // Основные результаты комплексных исследований в Азово-Черноморском бассейне и Мировом океане. 2011 – № 49. – С. 147 - 157.
12. Valko M., Morris H., Cronin M. T. D. Metals, Toxicity and Oxidative Stress. Cur. Med. Chem., 2005, vol. 12, pp. 1161–1208.

*Стаття рекомендована до друку професором КНТЕУ Карпенком П.О.
Стаття поступила в редакцію 23.12.2015 р.*