

CONȚINUTUL UNOR PESTICIDE ORGANOCOLORATE ÎN *ABRAMIS BRAMA* L. (CYPRINIDAE) DIN FLUVIUL NISTRU

Ivanova Anastasia

Institutul de Zoologie

Rezumat

Lucrarea include rezultatele cercetării conținutului de pesticide organoclorurate în probele de plătică (*Abramis brama* Linnaeus, 1758) din fluviul Nistru. Compușii dicloro-difenil-tricloroetanului (DDT) și compușii lui de transformare DDE și DDD au fost depistați în 94 % de probe analizate. Valorile medii ale concentrațiilor Σ DDT în mușchii corpului, gonade și ficat au constituit 21 ± 4.4 , respectiv, 30 ± 7.2 și 26 ± 5.8 ng/g de masă umedă. Compușii hexaclorociclohexanului (HCH) au fost depistați în 70 % de probe analizate, valorile medii ale concentrațiilor Σ HCH în mușchi, gonade și ficat constituind 2.1 ± 0.82 , 5.0 ± 1.1 și 3.9 ± 0.93 ng/g de masă umedă, corespunzător. Conținutul mai înalt al pesticidelor organoclorurate în gonade și ficat se explică prin proprietățile lipofile ale compușilor organici persistenți, care determină acumularea lor în țesuturile cu un conținut sporit de lipide.

Cuvinte cheie: poluanți organici persistenți, fluviul Nistru, *Abramis brama* Linnaeus, 1758

Adresă pentru corespondență: anastasia.ivanova@zoology.md

Introducere

Pesticidele organoclorurate aparțin grupului poluanților organici persistenți (POP) utilizarea și producerea cărora, conform Convenției de la Stockholm privind

poluanții organici persistenti, actualmente este interzisă. Cu regret, acești compuși sunt depistați în mediul ambiant, inclusiv ecosisteme acvatice. Efectele inhibitoare și toxice ale pesticidelor asupra hidrobionților se manifestă mai pronunțat decât asupra organismelor terestre. În mediul acvatic, POP, fiind substanțe hidrofobe, se adsorb, în marea lor majoritate, pe particulele suspendate. Acești compuși manifestă și proprietăți lipofile, cu tendința de a se acumula în țesuturile adipoase ale organismelor vii [12].

Pentru a determina procesele de migrație a pesticidelor în ecosistemele acvatice, odată cu investigarea acestor substanțe în apă, depuneri subacvatice, este extrem de importantă cercetarea nivelului lor de acumulare în organismele acvatice, în special, cele care prezintă interes economic și care, fiind consumate, pot afecta sănătatea umană.

Procesele de bioacumulare și biomagnificare a pesticidelor în organele și țesuturile hidrobionților de-a lungul lanțurilor trofice sunt extrem de complicate și importante, dar studierea lor este necesară pentru estimarea riscul de poluare a ecosistemelor acvatice, prevenirea efectelor toxice asupra organismelor acvatice și ale celor nefaste pentru sănătatea umană.

Este cunoscut faptul că reziduurile de pesticide organoclorurate, acumulându-se în corpul organismelor acvatice, pot cauza efecte toxice în mod direct și indirect [17]. La etapa de ontogeneză timpurie, compușii organoclorurați pot afecta destul de grav atât icrele depuse, cât și embrionii eclozați și larvele peștilor, care sunt mai puțin protejați decât peștii maturi. Peștii detritofagi și bentofagi pot fi afectați mai intens în comparație cu alte grupuri ecologice de pești, deoarece majoritatea pesticidelor organoclorurate se depozitează în depunerile subacvatice și o bună parte nimerește în speciile detritofage. De menționat efectele acumulative destul de înalte ale DDT și produșilor lui de transformare – DDE și DDD, care pot provoca dereglarea sistemului endocrin, nervos, cât și de reproducere a organismelor atât acvatice, cât și terestre, fiind și cancerigene [16].

Scopul acestei lucrări a fost investigarea conținutului pesticidelor organoclorurate – hexaclorociclohexanului (HCH), dicloro-difenil-triclorietanului (DDT) și compușilor lui de transformare DDD și DDE – în corpul peștilor detritofagi. A fost cercetat nivelul de acumulare în plătica (*Abramis brama* Linnaeus, 1758) colectată din fl. Nistru. Această specie de ciprinide este destul de răspândită în ecosistemele acvatice ale Republicii Moldova, frecvent înregistrată în capturile industriale și prezintă valoare economică [2].

Materiale și metode

A fost studiat nivelul de acumulare a pesticidele organoclorurate în mușchii corpului, ficatul și gonadele de *A. brama*, care a fost capturată în timpul pescuitului științific în fl. Nistru, în aval de barajul lacului de acumulare Dubăsari, în anul 2018 (Figura 1).



Figura 1. Locul de capturare a *Abramis brama* L. (a) și indivizi selectați pentru prelevarea eșantioanelor biologice (b)

În mușchii corpului, gonade și ficat a fost analizat conținutul HCH(izomerii α -, β -, γ - și δ -HCH), DDT și compușii lui de transformare - DDE și DDD. Prelevarea eșantioanelor biologice (organe și țesuturi de pește), analiza lor fizico-chimică și sinteza datelor obținute a fost efectuată în Laboratorul de Hidrobiologie și Ecotoxicologie al Institutului de Zoologie și în Laboratorul POPs, Universitatea Științelor Agricole din Suedia.

Procedura de extragere a pesticidelor organoclorurate a fost efectuată conform metodei lui Jensen [10]. Pe scurt, eșantioanele cântărite au fost omogenizate cu 25 ml de propanol-2 și izo-hexan:dietileter (3:1, 20 ml), apoi, după centrifugarea lor, faza lichidă a fost trecută în pâlnia de separare, unde a fost adăugată soluția apoasă de acid clorhidric (50 ml). După o agitație ușoară, rezultată în separarea fazelor, faza organică a fost decantată și lăsată să se evaporeze.

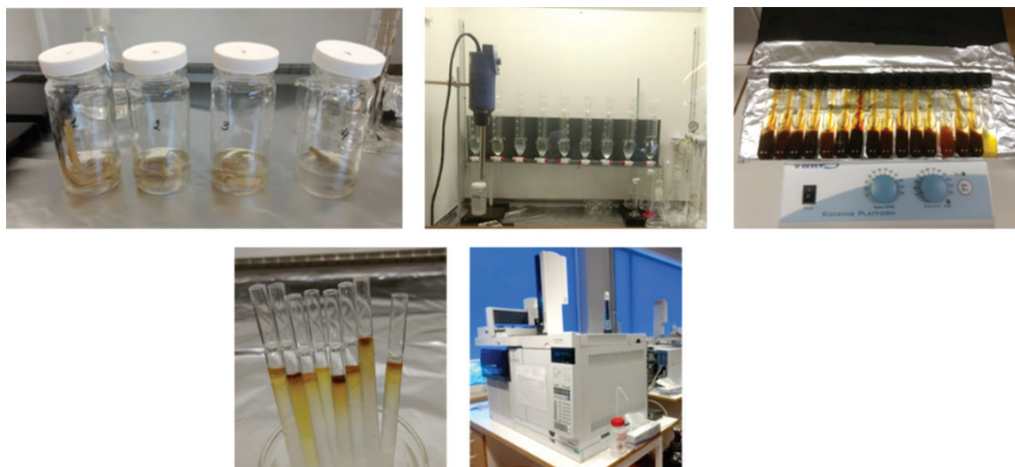


Figura 2. Procesul de determinare a pesticidelor organoclorurate în eșantioanele de pește.

Conținutul de lipide a fost determinat gravimetric. Înlăturarea lipidelor din extracte a fost efectuată cu ajutorul acidului sulfuric concentrat. Pentru purificarea extractelor au fost utilizate coloane umplute cu silicagel acidifiat și sulfat de sodiu anhidru. Concentrarea până la volum de final 0,3 ml a fost efectuată sub un flux ușor de azot.

Determinarea compușilor cloroorganici a fost efectuată prin utilizarea cromatografului gazos (GC 7890A, Agilent Technologies) cuplat cu spectrometru de masă cu triplu cuadropol (7010 GC-MS/MS Triple Quad, Agilent Technologies).

Rezultate și discuții

A. brama este o specie bentofagă, în componența hranei căreia predomină larvele de chironomide, oligochete, moluștele și detritusul [18]. Anume modul de alimentare al acestei specii contribuie la acumularea compușilor organoclorurați persistenți în cantități sporite.

În rezultatul investigațiilor, au fost depistați compușii DDT în 94% de eșantioane analizate. Conținutul metaboliților a scăzut în următoarea ordine: p,p' -DDE $>$ p,p' -DDD $>$ o,p' -DDD $>$ p,p' -DDT $>$ o,p' -DDE $>$ o,p' -DDT. În mușchii corpului concentrațiile

Σ DDT au variat de la 15 ng/g până la 27 ng/g de masă umedă. În gonadele și ficatul de *A. brama* conținutul sumar al DDT (Σ DDT) a oscilat în limitele 21-41 ng/g și, corespunzător, 19-36 ng/g de masă umedă.

Prezența compușilor de transformare DDD și DDE în țesuturile și organele de *A. brama* în concentrații mai mari decât cele ale compusului parental DDT denotă că o bună parte a DDT în mediul ambiant se află în proces de degradare și, totodată, indică lipsa poluării curente.

Dintre cei patru izomerii analizați ai HCH, în organele și mușchii corpului *A. brama* au fost depistați doar α -HCH și β -HCH (în 70% din toate eșantioanele investigate). Conținutul de Σ HCH în mușchii plăticii a variat în limitele 0,87-3,2 ng/g, fiind maxim în indivizii cu vârsta de 6 ani, cu masa corpului, respectiv, mai mare. Concentrațiile de Σ HCH în gonade și ficat au variat în limitele 3,4-6,6 și 2,8-5,1 ng/g de masă umedă, corespunzător.

Dinamica conținutului izomerilor α - și β -HCH denotă utilizarea pe larg a pesticidului HCH în bazinul hidrografic al fl. Nistru.

Astfel, conținutul de pesticide organoclorurate în gonadele și ficatul de *A. brama* este vizibil mai înalt în comparație cu cel din mușchii corpului (Figura 3).

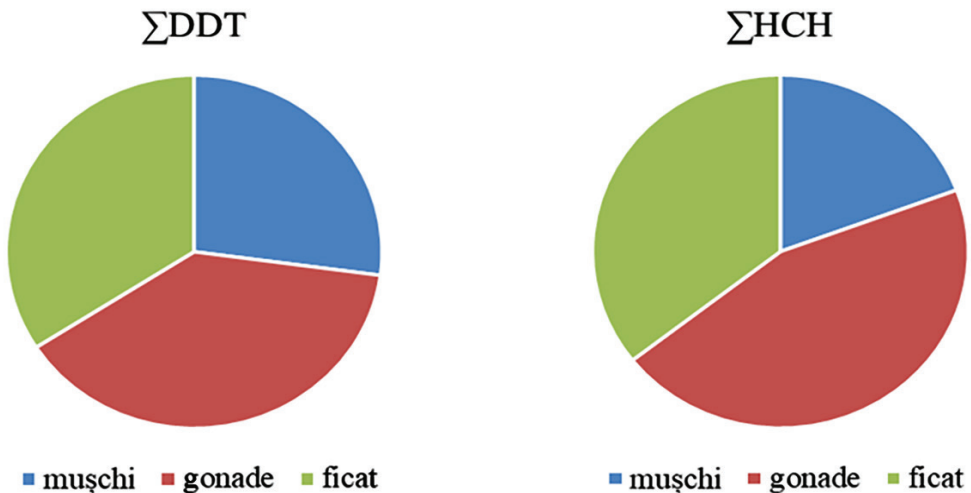


Figura 3. Conținutul pesticidelor organoclorurate în organele și mușchii corpului la *Abramis brama* L. din fl.Nistru.

Procesele de acumulare a poluanților în pești depinde de starea mediului acvatic, starea peștelui, inclusiv vârsta, și intensitatea proceselor metabolice. Distribuția între diferite organe se petrece prin intermediul circuitului sanguin, dar pentru pesticidele organoclorurate este dovedită dependența nivelului de acumulare de conținutul și componența lipidelor, ele acumulându-se preferabil în țesuturi bogate în triacilglicerol [1, 7].

Analiza concentrațiilor sporite ale poluanților, raportate la o unitate de masă umedă a corpului, înregistrate în cadrul acestui studiu, cât și a datelor din literatura de specialitate poate crea o impresie greșită, precum că peștii cu un conținut mai mare de

lipide pot fi mai vulnerabili față de acești poluanți, în comparație cu peștii cu un conținut de lipide scăzut. De fapt, s-a stabilit că poluanții sunt relativ inofensivi atâta timp cât rămân în depozitele de triacilglicerol și efectele toxice ale poluanților persistenți sunt mai mici în organismele cu un conținut sporit de lipide [5, 6, 11]. Triacilglicerolul are, în temei, rol de sursă de energie, astfel depozitele lui contribuie la eliminarea unei bune părți de poluanți organici din structurile biologic active, inclusiv membrane celulare care, astfel, rămân mai puțin afectate. Totuși, triacilglicerolul mai devreme ori mai târziu se poate epuiza, cum se întâmplă în caz de lipsă de hrană, hibernare ori migrație a peștilor. În acest caz concentrația poluanților organici poate crește din cauza micșorării conținutului de lipide și redistribuirii poluanților, prin sânge, în alte organe și țesuturi, unde pot cauza efecte toxice [4].

Unii autori au constatat în corpul peștilor bentofagi cu un mod de viață mai puțin activ (*Abramis brama* L., *Carassius auratus gibelio* B.) o acumulare a POP în cantități mai mici, în comparație cu peștii bentofagi mai activi (*Rutilus rutilus* L., *Rutilus checheli* N., *Cyprinus carpio* L.) [19, 20].

Materialele disponibile privind conținutul POP în ecosistemele acvatice ale Republicii Moldova, și anume în hidrobionți, sunt insuficiente. Investigațiile recente ale apei și depunerilor subacvatice din r. Prut și fl. Nistru au demonstrat prezența pesticidelor organoclorurate în fiecare probă analizată [3, 8, 9]. Un studiu de peste un deceniu în urmă a demonstrat prezența Σ DDT în organele și țesuturile mai multor specii de pești din fl. Nistru: *Abramis brama*, *Rutilus rutilus checheli*, *Perca fluviatilis*, *Chondrostomus toxostoma*, *Carassius auratus gibelio* și *Cyprinus carpio*. Conținutul maxim de DDT în mușchi a fost de 27,7 ng/g masă umedă, iar în gonade – de 34,2 ng/g masă umedă [13].

Concentrațiile înregistrate în studiul nostru pentru *A. brama* sunt similare celor înregistrate de Sapozhnikova Y. ș.a. [13] (Figura 4, grupul E și F), ceea ce dovedește persistența compușilor studiați și, posibil, existența la momentul actual a surselor de pătrunderea acestor poluanți în apele de suprafață. Analiza rezultatelor cercetărilor efectuate în anii '80 ai sec. XX și în anii '2000 în zona Nistrului Inferior [20] demonstrează concentrații ale pesticidelor organoclorurate în *A. brama* și alte specii de pești de zeci de ori mai mari, comparativ cu datele noastre. Concentrația poluanților în grăsime era aproape de 50 de ori mai mare decât concentrația în gonade în anul 2018 (Figura 4).

Un studiu efectuat în delta Dunării (brațul Chilia) a demonstrat prezența Σ DDT și Σ HCH în mușchii de *A. Brama* în concentrații de 440 ng/g și, respectiv, 770 ng/g masă umedă, și în ficat – de 590 ng/g și, respectiv, 850 ng/g masă umedă. Conținutul Σ DDT și Σ HCH în mușchii de *Perca fluviatilis* a constituit 1370 ng/g și 1360 ng/g masă umedă, corespunzător. De menționat că indivizii de *P. fluviatilis* analizați în studiul dat au fost cei mai tineri și au avut cele mai mici dimensiuni ale corpului [15].

A fost stabilită următoarea ordine de descreștere a compușilor: DDD > DDT > DDE, ceea ce dovedește prezența în apele Dunării a poluării recente cu DDT. Rezultatele noastre, de asemenea, au fost similare celor obținute în cadrul unui studiu efectuat în delta Dunării și Marea Neagră în anul 2010 [14].

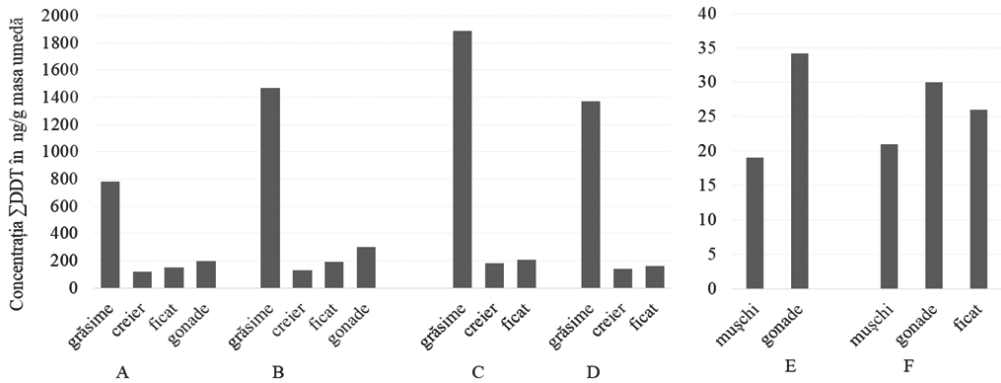


Figura 4. Conținutul de ΣDDT (ng/g de masă umedă) în organe și mușchii corpului la *Abramis brama* L. din sectorul inferior al fl. Nistru: (grupul A și B – limanul fl. Nistru, anii de studiu -1981 și 1987, respectiv [20]; grupul C și D – stațiunea Maiaki, anii de studiu -1987 și 2003, respectiv [20]; grupul E – aval de Dubăsari, anul 2001 [13]; grupul F – aval de Dubăsari, anul 2018).

Concluzii

Reziduurile pesticidelor organoclorurate au fost depistate aproape în fiecare probă analizată de plătică (*Abramis brama* Linnaeus, 1758, Cyprinidae). Concentrațiile înregistrate sunt similare rezultatelor obținute recent de către alți cercetători, ceea ce demonstrează persistența acestor compuși în mediul acvatic. Comparativ cu mușchii corpului, în gonadele și ficatul de *A. Brama* a fost depistat un conținut mai înalt de pesticide organoclorurate, fenomen explicat prin proprietățile lipofile ale compușilor organici persistenți și, corespunzător, acumularea mai intensă în țesuturile relativ bogate în lipide.

În scopul aprecierii gradului de acumulare și de poluare cu poluanți organici persistenți, este necesar un studiu complex al componentelor ecosistemelor acvatice.

Bibliografie

- Bernhoft A.; Hektoen H.; Skaare J. U.; Ingebrigtsen K. Tissue distribution and effects on hepatic xenobiotic metabolising enzymes of 2,3,3',4,4' pentachlorobiphenyl (PCB-105) in cod (*Gadus morhua*) and rainbowtrout (*Oncorhynchus mykiss*). Environmental Pollution, 85(3), 1994, pp. 351-359.
- Bulat Dm., Bulat Dn., Toderăș I., Usatîi M., Zubcov E., Ungureanu L. Biodiversitatea, bioinvazia și bioindicația: (în studiul faunei piscicole din Republica Moldova): Monografie, AȘM, IZ. Chișinău, 2014, 430 p.
- Ciornea V., Ivanova A., Zubcov E., Ene A. Determination of some organochlorine pesticides in the waters of the Prut River. Annals of the University Dunarea de Jos of Galati: Fascicle II, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, 39(1), 2016, pp.81-85
- Ewald G.; Larsson P.; Linge H.; Okla L.; Szarzi N. Biotransport of organic pollutants to an inland Alaska lake by migrating sockeyesalmon (*Oncorhynchus nerka*). Arctic, vol.51. no. 1, 1998, pp. 40-47.
- Falandysz J., Wyrzykowska B., Warzocha J., Barska I., Garbacik-Wesołowska A., Szefer P. Organochlorine pesticides and PCBs in perch *Perca fluviatilis* from the Odra/Oder riverestuary, Baltic Sea. Food Chemistry, 87(1), 2004, pp.17-23.

6. Geyer H. J.; Steinberg C. E.; Scheunert I.; Brüggemann R.; Schütz W.; Kettrup A.; Rozman K. A review of the relationship between acute toxicity (LC50) of γ -hexachlorocyclohexane (γ -HCH, Lindane) and total lipid content of different fish species. *Toxicology*, 83(1-3), 1993, pp. 169-179.

7. Hellou, J., Warren, W. G. and Payne, J. F. Organochlorines including polychlorinated biphenyls in muscle, liver, and ovaries of cod, (*Gadus morhua*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 25(4), 1993, pp. 497-505.

8. Ivanova A. Long-term residue of DDT compounds in surface sediments from the Dniester River. *Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători*. Ediția 7, Vol. 1, 15 iunie 2018, Chișinău. Tipogr. „Biotehdesign”, 2018, p. 154-159. ISBN 978-9975-108-45-4.

9. Ivanova A. Organochlorinated compounds in the Prut River sediments. *Analele Universității ”Dunărea de Jos” din Galați. Fascicula II, Matematică, fizică, mecanică teoretică / Annals of the ”Dunarea de Jos” University of Galati. Fascicle II, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics*, 41(1), 2018, pp. 40-47.

10. Jensen S., Lindqvist D., Asplund L. Lipid extraction and determination of halogenated phenols and alkylphenols as their pentafluorobenzoyl derivatives in marine organisms. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(13), 2009, pp. 5872-5877.

11. Lassiter R. R.; Hallam T. G. Survival of the fattest: Implications for acute effects of lipophilic chemicals on aquatic populations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9(5), 1990, pp. 585-595.

12. McKim J. M. Physiological and biochemical mechanisms that regulate the accumulation and toxicity of environmental chemicals in fish // *Bioavailability: physical, chemical and biological interactions*, 1994, pp. 179-201

13. Sapozhnikova Y.; Zubcov N.; Hungerford S.; Roy L. A.; Boicenco N.; Zubcov E.; Schlenk D. Evaluation of pesticides and metals in fish of the Dniester River, Moldova. *Chemosphere*, 60(2), 2005, pp. 196-205.

14. Stancheva M.; Georgieva S.; Makedonski L. Persistent organic pollutants - PCBs and DDTs in fish from Danube river and from Black Sea, Bulgaria, CBU International Conference Proceedings, 1, 2013, pp. 354-361.

15. Sytnik Y.; Mardarevych M.; Bersan T. Organochlorine pesticides in fish of the Kiliya delta of the Danube (2003-2005), *Ribogospodars'kanauka Ukraïni*, 2015(3), pp. 46-54.

16. Thomas M.; Lazartigues A.; Banas D.; Brun-Bellut J.; Feidt C. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments and fish from freshwater cultured fishponds in different agricultural contexts in north-eastern France. *Ecotoxicology and environmental safety*, 77, 2012, pp. 35-44.

17. Брагинский Л. П. Пестициды и жизнь водоемов. Киев: Наукова думка, 1972, 200 с.

18. Житенева Т. С., Иванова М. Н., Половкова С. Н. Особенности питания рыб в водоемах с зарегулированным стоком. Биологические ресурсы гидросферы и их использование. Москва: Наука, 1984, с. 132-160.

19. Какаранза С. Д., Маковецкая И. М., Семенова О. А., Никулин В. В. Эколого-геологические исследования Днестровского лимана. Интегрированное управление природными ресурсами трансграничного бассейна Днестра. Материалы Международной конференции. Кишинев, 16-17 сентября 2004 г., с. 143.

20. Сьтник Ю.М., Колесник Н.Л., Берсан Т.А. Хлороорганические пестициды в органах и тканях рыб устьевого участка Днестра и Днестровского лимана (обзор). *Рибогосподарська наука Украïни*, 3, 2012, с. 8-13.