Радојица Кљајић, Ибрахим Елезовић, Вера Војиновић, Славољуб Витороviћ[1] и Часлав Гојнић[2]

ОСТАЦИ ПОСТОЈАНИХ ПЕСТИЦИДА У РИБАМА ЈУЖНОГ ЈАДРАНА И ПОВРШИНСКИХ ВОДА ЦРНЕ ГОРЕ

RESIDUES OF PERSISTENT PESTICIDES IN FISH OF THE SOUTH ADRIATIC SEA AND SURFACE WATER OF MONTENEGRO

Извод

У петогодишњем периоду (1971—1975) испитивани су остаци ХЦХ, линдана, ДДТ, ДДЕ, ДДД, хептахлора, алдринадиелдрина и ендрина у 6 врста морских и четири врсте слатководних риба. Испитивања су вршена у Јужном Јадрану, Скадарском језеру и Ријекама Црне Горе.

Synopsis

In the period from 1971 to 1975 experiments of HCH, Lindan, DDT, DDE, DDD, Heptachlor, Aldrin-Dieldrin and Endrin residues were carried out in 6 types of sea fish and 4 types of freshwater fish. Experiments were carried out in the South Adriatic Sea, the Skadar Lake and in the rivers of Montenegro.

[1] Пољопривредни факултет — Земун

[2] Пољопривредни институт — Титоград

УВОД

Масовна примјена пестицида у агрономији, шумарству, сточарству, индустрији и комуналној хигијени, узроковала је током посљедњих десетак година забрињавајуће појаве загађености многих подручја остацима ових хемијских једињења (К љ а ј и ћ 1970, К љ а ј и ћ et al. 1976). Те чињенице су неоспорне, па се предузима низ мјера и поступака на националном и међународном плану.

Међутим, потенцијалне опасности од загађења вода остацима пестицида и данас се потцјењују, јер се најчешће полази од вјеровања да доспјеле количине у води немају израженији биолошки значај (Mc K i m et al. 1973). Очигледно је посриједи заблуда проистекла из непознавања врло сложених односа и потенцијалног утицаја остатака пестицида на рибе и друге акватичне организме. При томе се губе из вида и чињенице да је за сваку групу организама потребно утврдити посебне категорије степена акутне токсичности. На примјер, уколико би се категоризација опасности за топлокрвне организме примијенила за рибе, добила би се потпуно погрешна процјена, као што је случај са једињењем ендосулфан који се примјењује као инсектицид и родентицид, а чија вриједност LD_{50} перкутано за куниће износи 360 mg/kg, за рибе је веома токсичан и вриједност LC_{50} износи 0,02 μg/l.

Нека једињења су слабо растворљива у води, међу којима су најзаступљенији халогени деривати угљоводоника, те се њихова постојаност одржава веома дуго, 3 — 5 — 7 — 10 и више година (К љ а ј и ћ et al. 1976) и (S ö d e r g r e n 1973) усљед чега се нагомилавају у организму изазивајући потенцијалне хроничне интоксикације (A n o n 1970). „Ланцима исхране“ остаци ових једињења и њихови деградациони производи доспијевају и у човјечји организам.

Управо, у оквиру програма проучавања степена и обима загађености вода приобалног дијела Јадранског Мора (Е л е з о в и ћ et al. 1976) и површинских вода Црне Горе (К љ а ј и ћ et al. 1976) остацима постојаних пестицида жељели смо да утврдимо и загађеност појединих врста риба.

МАТЕРИЈАЛ И МЕТОД РАДА

Од 1971—1975. систематски је праћен ниво садржаја остатака постојаних пестицида у свјежој риби сљедећих врста:

у јужном Јадрану:

— сардела (Clupea pilcherdus L.)
— гирица (Smaris alecdo L.)
— ослић (Merluccius merluccius L.)
— буквица (Boops boops Std.)
— барбун (Mulus barbatus L.)
— арбун (Pagellus erythrimus L.)

у површинским водама:

— шаран (Cyprins carpio L.)
— укљева (Alburnus alburnus lucidus Heck.)
— клијен (Leuciscus cephalus L.)
— јегуља (Anguilla anguilla L.)

Испитивани су остаци сљедећих халогених деривата угљоводоника:

ХЦХ — алфа изомер 1, 2, 3, 4, 5, 6-хексахлорциклохексан
линдан — гама изомер 1, 2, 3, 4, 5, 6-хексахлорциклохексан
ДДТ — 1, 1, 1-трихлор-2, 2-бис (п-хлорфенил) етан
ДДЕ — 1, 1-дихлор-2, 2-бис (п-хлорфенил) етилен
ДДД — 1, 1-дихлор-2, 2-бис (п-хлорфенил) етан
хептахлор — 1, 4, 5, 6, 7, 8, 8-хептахлор-3а, 4, 7, 7а-тетрахидро-4, 7-метаноинден
алдрин — 1, 2, 3, 4, 10, 10-хексахлор-1, 4, 4а, 5, 8, 8а-хексахидро-1, 4-ендо-егзо-5, 8-диметанонафталин
диелдрин — 1, 2, 3, 4, 10, 10-хексахлор-6, 7-епокси-1, 4, 4а, 5, 6, 7, 8, 8а-октахидро-1, 4-ендо-егзо-5, 8-диметанонафталин
ендрин — 1, 2, 3, 4, 10, 10-хексахлор-6, 7-епокси-1, 4, 4а, 5, 6, 7, 8, 8а-октахидро-егзо-1, 4-егзо-5, 8-диметанонафталин.

Анализирани узорци екстраховани су петролетером, а затим пречишћавани на колони флорисила и силикагела. Пестициди су квалитативно и квантитативно одређивани методом гасно-течне хроматографије (Pesticide Analytical Manual 1968).

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

За вријеме испитивања од 1971—1975. добивени резултати обрађени су и приказани сумарно у табелама 1—4. У првој и другој табели приказани су показатељи загађености појединих врста риба Јужног Јадрана, а у трећој и четвртој Скадарског језера и ријека Зете и Мораче.

Поред минималних и максималних граница у оквиру којих је утврђиван садржај остатака испитиваних пестицида, приказане су и средње вриједности за сваку врсту риба. Да би се сагледала хигијенска исправност риба као намирница, извршено је поређење добивених резултата са толерантним дозама остатака пестицида (Сл. лист СФРЈ, 17/1976).

Добивени резултати показују:

— у свих 10 врста испитиваних риба остатке ХЦХ, линдана, ДДТ и његових деривата ДДД и ДДЕ,

— хептахлор и хептахлор-епоксид нијесу констатовани само у буквици и барбуну,

— алдрин-диелдрин нијесу констатовани само у јегуљи,

— ендрин није констатован ни у једној врсти риба.

Таб. 1. Остаци HCH, линдана, ДДТ у рибама Јужног Јадрана
Tab. 1. Residues of HCH, Lindan, DDT in fishes of South Adriatic

mg/kg

Врста рибе Fish species	ХЦХ			Линдан			ДДТ + ДДЕ + ДДД		
	просјек average	min.	max.	просјек average	min.	max.	просјек average	min.	max.
Сардела (Clupea pilcherdus L.)	0,329*	0,250	0,411*	0,806*	0,516	0,995*	2,274	1,341	3,611*
Гирица (Smaris alecdo L.)	0,328*	0,224	0,426*	0,679*	0,290	1,016*	2,465	2,077	3,089*
Ослић (Merluccius merluccius L.)	0,353*	0,061	0,700*	0,588*	0,139	1,220*	2,190	1,340	2,970
Буквица (Boops boops Std.)	0,199	0,043	0,520*	0,293	0,057	0,690*	2,188	1,734	2,810
Барбун (Mulus barbatus L.)	0,305*	0,020	0,990*	0,303*	0,056	0,660*	2,149	1,466	2,930
Арбун (Pagellus erythrimus L.)	0,375*	0,027	0,720*	0,440*	0,111	0,829*	2,094	1,787	2,720
Толерантне дозе Tolerancies	0,300			0,500			3,000		

Напомена: * изнад толерантних количина (Лит., 8)
Remark: * above tolerancies

Таб. 2. Остаци алдрина–диелдрина, хептахлор–х. епоксида и ендрина у рибама Јужног Јадрана
Tab. 2. Residues of aldrin–dieldrin, heptahlor–H. epoksid, endrin in fishes of South Adriatic

Врста рибе Fish species	Алдрин — Диелдрин			Хептахлор—Х. епоксид			Ендрин
	просјек average	min.	max.	просјек average	min.	max.	
Сардела (Clupea pilcherdus L.)	0,043	0,009	0,103	0,038	0,011	0,123*	0,000
Гирица (Smaris alecdo L.)	0,056	0,024	0,105	0,097	0,062	0,126*	0,000
Ослић (Merluccius merluccius L.)	0,140*	0,046	0,242*	0,031	0,000	0,080	0,000
Буквица (Boops boops L.)	0,190*	0,000	0,336*	0,000	—	—	0,000
Барбун (Mulus barbatus L.)	0,166*	0,047	0,351*	0,000	—	—	0,000
Арбун (Pagellus erythrimus L.)	0,192*	0,080	0,325*	0,006	0,000	0,024	0,000
Толерантне дозе Tolerancies		0,100			0,100		0,001

Напомена: * изнад толерантних количина (Лит., 8)
Remark: * above tolerancies

Таб. 3. Остаци линдана и ДДТ у рибама површинских вода Црне Горе
Tab. 3. Residues of HCH, Lindan, DDT in fishes in the waters of Montenegro

mg/kg

Врста рибе Fish species	ХЦХ			Линдан			ДДТ + ДДЕ + ДДД		
	просјек average	min.	max.	просјек average	min.	max.	просјек average	min.	max.
Шаран (Cyprinus carpio L.)	0,326*	0,188	0,486*	0,608*	0,402	0,975*	1,609	0,520	2,533
Укљева (Alburnus alburnus lucidus Heck)	0,225	0,028	0,700*	0,332	0,030	1,068*	1,690	0,560	2,614
Клијен (Leuciscus cephalus L.)	0,069	0,047	0,090	0,093	0,084	0,102	0,809	0,475	1,142
Јегуља (Anguilla anguilla L.)	0,157	0,149	0,165	0,325	0,307	0,344	3,893*	3,602	4,184*
Толерантне дозе Tolerancies	0,300			0,500			3,000		

Напомена: * изнад толерантних количина (Лит., 8)
Remark: * above tolerancies

Таб. 4. Остаци алдрина–диелдрина, хептахлора–х. епоксида и ендрина у рибама површинских вода Црне Горе

Tab. 4. Residues of Aldrin–dieldrin, Heptahlor–h. epoksid in Fishes of waters Montenegro

mg/kg

Врста рибе Fish species	Алдрин — Диелдрин			Хептахлор—Х. епоксид			Ендрин
	просјек average	min.	max.	просјек average	min.	max.	
Шаран (Cyprinus carpio L.)	0,210*	0,073	0,333*	0,055	0,025	0,172*	0,000
Укљева (Alburnus alburnus lucidus Heck.)	0,029	0,000	0,097	0,065	0,014	0,125*	0,000
Клијен (Leuciscus cephalus L.)	0,210*	0,155	0,266*	0,075	0,056	0,094	0,000
Јегуља Anguilla anguilla L.)	0,000	—	—	0,182*	0,168	0,198*	0,000
Толерантне дозе Tolerancies		0,100			0,100		0,001

Напомена: * изнад толерантних количина (Лит., 8)
Remark: * above tolerancies

Значајност констатованих количина појединих пестицида такође је различита. Анализирањем само средњих вриједности произилази да количине ХЦХ и линдана премашују толерантне дозе остатака пестицида у 6 врста риба (сардела, гирица, ослић, барбун, арбун и шаран). Средње вриједности остатака алдрина и диелдрина утврђене су у већим количинама од толерантних, такође у 6 врста риба (ослић, буквица, барбун, арбун, шаран и клијен).

Средње вриједности остатака хептахлор-хептахлорепоксида и ДДТ--ДДД-ДДЕ премашују толерантне дозе само у јегуљи.

Поређењем степена загађености појединих врста риба произилази:

— укљева је загађена, али у границама толерантних доза остатака,

— у буквице и клијена средње вриједности премашују толерантне дозе са по једним пестицидом,

— сардела, гирица и јегуља са по два пестицида, и

— ослић, барбун, арбун и шаран, са по три пестицида.

Поређењем степена и обима загађености риба мора, Скадарског језера и ријека произилази да су морске рибе нагомилале релативно веће количине остатака испитиваних пестицида.

Ако се ови резултати упореде са добивеним резултатима испитивања остатака пестицида у површинским водама и мору (Елезовић et al. 1976), може се констатовати да „ланац исхране“ (Кљајић et al. 1976) представља основну могућност нагомилавања постојећих пестицида у рибама.

Наиме, степен и обим загађености вода Јужног Јадрана, Скадарског Језера и ријека Црне Горе разликују се међусобно, али су разлике мање изражене него што се то испољава у рибама. Море, а, на одређен начин, и Скадарско Језеро, представљају средине у којима је могућност нагомилавања „ланцем исхране“ знатно израженија.

Наше опредјељење да резултате анализирамо у односу на толерантне дозе остатака пестицида у намирницама, треба посматрати не само са становишта хигијенске исправности појединих врста риба већ и да би се указало на изузетну сложеност процеса у „ланцу исхране“.

Наиме, степен и обим загађености вода Јужног Јадрана, Скадарског Језера и ријека Црне Горе нижи је преко 1 000 пута него што је то случај у риба. Према томе, хигијенска исправност представља мјерљивији показатељ степена и обима загађености вода од „сигурности“ 1/50.

Ова констатација истовремено указује да ова проучавања треба наставити обухватањем и појединих компонената „ланца исхране“, а не само вода и риба.

ЗАКЉУЧАК

У периоду од 1971—1975. систематски је праћен ниво садржаја остатака постојаних пестицида у свјежој риби сљедећих врста: у Јужном Јадрану: сардела, гирица, ослић, буквица, барбун, арбун. У површинским водама: шаран, укљева, клијен и јегуља.

Испитивани су остаци сљедећих пестицида: ХЦХ, линдан, ДДТ, ДДЕ, ДДД, хептахлор, хептахлорепоксид, алдрин, диелдрин, ендрин.

Добивени резултати указују:

— у свих 10 врста испитиваних врста риба констатовани су остаци ХЦХ, линдана, ДДТ и његових деривата ДДД и ДДЕ;

— хептахлор и Х. епоксид нијесу констатовани само у буквици и барбуну;

— алдрин-диелдрин нијесу констатовани само у јегуљи;

— ендрин није констатован ни у једној врсти риба;

— ХЦХ и линдан премашују толерантне дозе у шест врста риба (сардела, гирица, ослић, барбун, арбун и шаран);

— алдрин-диелдрин премашују толерантне дозе, такође у шест врста риба (ослић, буквица, барбун, арбун, шаран и клијен);

— хептахлор — Х. епоксид и ДДТ-ДДД-ДДЕ премашују толерантне дозе само у јегуљи;

— морске рибе су нагомилале релативно веће количине остатака испитиваних пестицида него рибе Скадарског језера и ријека.

ЛИТЕРАТУРА

Anon (1970): Third Report of the Research Committee on Toxic Chemicals. London, Agricul. Research Council.

Елезовић, И., Кљајић, Р. и Гојнић, Ч. (1976): Резултати петогодишњег проучавања загађености вода приобалног дела Јадранског мора на Црногорском приморју постојаним пестицидима. Симпозијум „Стање, заштита и унапређење човјекове средине у Црној Гори", Херцег-Нови.

Кљајић, Р. (1970): Нужност синхронизованог програмирања примене пестицида у циљу смањења контаминације на најмању меру. Храна и исхрана, XI, 1—2: 5—11.

Кљајић, Р., И. Елезовић и Б. Живковић (1976): Загађеност хидросистема Дунав—Тиса—Дунав и водотокова у САП Војводини остацима пестицида и сродних токсиканата. Гласник пољопр. произв. прераде и пласмана, 3: 1—20.

Кљајић, Р., Елезовић, И. и Гојнић, Ч. (1976): Резултати петогодишњег проучавања загађености површинских вода СР Црне Горе постојаним пестицидима. Симпозијум „Стање, заштита и унапређење човјекове средине у Црној Гори", Херцег-Нови.

McKim, J. M., Cristensen, G. M., Tucher, J. H., Benoit, D. A. and Levis, M. J. (1973): J. Water Pollut. Cont. Fed., *46*, 1370—1407.

* * * Pesticide Analytical Manual, US dept. Health, Education and Welfare, FDA, Washington D.C., Second Ed., 1968.

* * * Правилник о максимално дозвољеним количинама пестицида у животним намирницама. Службб. лист СФРЈ, 17/1976.

Södergren, A. (1973): VATTEN, 2, 90—107.

Radojica KLJAJIĆ, Ibrahim ELEZOVIĆ, Vera VOJINOVIĆ, Slavoljub VITOROVIĆ and *Časlav GOJNIĆ*

RESIDUES OF PERSISTENT PESTICIDES IN FISH OF THE SOUTH ADRIATIC SEA AND IN SURFACE WATER OF MONTENEGRO

Summary

In the period from 1971 to 1975 experiments were carried out concerning residues of persistent pesticides in 6 types of sea fish and 4 types of freshwater fish*.

The residues were determined by a gas-liquid chromatography equiped with an electroncapture detector system.

Table 1 shows HCH, Lindan, DDT residues in fish of the South Adriatic Sea. The results give approximate annual data showing annual minimum and maximum values.

The designation x indicates that the found values are above the national tolerant quantities.

Table 2 shows Aldrin-Dieldrin, Heptachlor-Heptachlorepoxid and Endrin residues in fish of the South Adriatic Sea as well.

Table 3—4 show HCH, Lindan, DDT, Aldrin-Dieldrin, Heptachlor-Heptachlorepoxid and Endrin residues in fish of surface waters of Montenegro (the Skadar Lake and rivers).

In the scope of the obtained results it may be stated, as a general conclusion, that sea fish have been accumulating relativelly greater quantities of the tested pesticide residues than the fish of the Skadar Lake or the rivers.