последние годы уделяется разработке и внедрению новых, в том числе ускоренных методик выявления в сырье и рыбопродукции санитарно-показательных и условно-патогенных микроорганизмов.

Значительное расширение ассортимента пищевой рыбной продукции, выпускаемой в вакуумной упаковке, в определенной мере увеличивает степень возникновения рисков, связанных с развитием условно-патогенной микрофлоры, способной к размножению в анаэробных условиях.

Задачей настоящего исследования являлось определение уровня контаминации различных видов нестерилизуемой рыбной продукции условно-патогенным факультативно-анаэробным микроорганизмом Clostridium perfringens.

Анализировали образцы соленой рыбы, пресервов из рыбы и нерыбных объектов промысла в различных соусах и заливках, а также икорной продукции. Кроме того, на наличие клостридий исследовали пищевые компоненты, входящие в рецептуру отдельных видов рыбных продуктов. Во всех пробах параллельно определяли общее количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов.

По данному показателю все образцы соответствовали требованиям действующих нормативных документов. Микроорганизмы по морфологическим и культуральным признакам сходные с Cl. Perfringens, выделены в 2,8% от общего количества исследованных проб.

Исследования, проведенные в ходе проверки уровня загрязнения сырья, полуфабриката и готовой продукции клостридиальными формами в условиях береговых рыбообрабатывающих предприятий, свидетельствуют о соблюдении санитарно-гигиенических правил и технологических требований, результатом чего является выпуск пищевых продуктов гарантированного качества.

Предполагается продолжение экспериментов в плане отработки ускоренных методов выявления Cl. Perfringens применительно к другим объектам исследования.

В.В. Шендерюк, Л.П. Бахолдина, Н.Л. Чернышева,
С.О. Саядов, О.Л. Дубова, А.А. Морозов
(АтлантНИРО, г. Калининград)

АНТРОПОГЕННЫЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ В ОБЪЕКТАХ ПРОМЫСЛА БАЛТИЙСКОГО МОРЯ

Балтийское море принято относить к закрытому водоему с большим количеством поступающей в него речной воды. Именно этим объясняется низкий уровень солености вод Балтики, значительный период обновления воды (около 30 лет), а также медленное разложение органических веществ и, как следствие, крайняя уязвимость экосистемы. В 70-х годах XX века Балтику считали самым загрязненным из всех европейских морей. Несмотря на меры, принятые Европейским сообществом по уменьшению сбросов неочищенных сточных вод, нынешний уровень загрязнения Балтийского моря различными загрязнителями и до настоящего времени остается довольно высоким.

Ряд токсикантов, осаждаясь, аккумулируется в донных отложениях, но многие накапливаются и в ихтиофауне. При этом содержание ряда загрязнителей в балтийской ихтиофауне выше, чем в объектах промысла других районов Мирового

океана. Так например, содержание хлорорганических пестицидов в рыбах Балтийского моря в 10 раз выше, чем в рыбах Северного моря и рыбах северной части Атлантики, где, например, в треске содержание ДДТ составляло 1,0-1,5 нг/г, сумма ГХЦГ до 10 нг/г, ПХБ 2,5 нг/г, а гексахлорбензола 0,1 нг/г. При этом наибольший уровень содержания стойких органических загрязнителей (СОЗ) зафиксирован в организме рыб южной и северо-восточной части Балтийского моря.

Целью настоящей работы явилось исследование содержания токсичных элементов, хлорорганических пестицидов, полихлорированных бифенилов и полиароматических углеводородов в ихтиофауне Балтики.

Объект и методы исследований

Исследования проводили на следующих объектах промысла: балтийская сельдь, шпрот и треска. Образцы были заготовлены в апреле-мае 2006 г. на СТМ «Атлантида» и в июле-августе 2006 г. на СТМ «АтлантНИРО». Отбор образцов осуществлялся в экономических зонах (ЭЗ) Финляндии, Дании, Швеции.

В образцах ихтиофауны определяли:

- содержание токсичных элементов – ртуть, свинец, кадмий и мышьяк;
- из индивидуальных полихлорированных бифенилов – 2,4,4'-трихлорбифенил (#28), 2,2',5,5'-тетрахлорбифенил (#52), 2,2',4,5,5'-пентахлорбифенил (#101), 2,3,3',4,4'-пентахлорбифенил (#105), 2,3,4,4',5-пентахлорбифенил (#118), 2,2',3,4,4',5'-гексахлорбифенил (#138), 2,2',4,4',5,5'-гексахлорбифенил (#153), 2,3,3',4,4',5,-гексахлорбифенил (#156), 2,2',3,4,4',5,5'-гептахлорбифенил (#180);
- содержание хлорорганических пестицидов – 4,4`-DDD, 4,4`-DDE, 4,4`-DDT, α-ГХЦГ, β-ГХЦГ, γ-ГХЦГ;
- полиароматические углеводороды – нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(k)флуорантен, фенантрен, бенз(а)пирен, антрацен, флуорантен, бенз(b)флуорантен, дибенз(a,h)антрацен, дибенз(a,h)антрацен.

Определение тяжелых металлов проводили на атомно-абсорбционном спектрометре AA280Z фирмы «Varian» с графитовой кюветой, источниками резонансного излучения определяемых элементов (лампами с полым катодом), а также приставкой для генерации гидридов «Varian VGA77» (для определения ртути). Пробоподготовку для определения металлов проводили по стандартным методикам сухой и мокрой минерализацией (ГОСТ 26929-94).

Полиароматические углеводороды последовательно экстрагировали из гидролизованной пробы гексаном, диметилформамидом и гексаном с последующей очисткой на сефадексе и окиси алюминия.

Разделение, идентификацию и количественное определение проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе Shimadzu LCMS 2010A с УФ- и флуоресцентным детекторами.

Калибровку прибора проводили с использованием стандартных растворов ПАУ (растворы в ацетонитриле) по 4 точкам в диапазоне концентраций от 0,5 до 500 нг/см^3.

Определение полихлорбифенилов (ПХБ) и пестицидов проводили в соответствии с МУК 4.1.1023-01 «Изомерспецифическое определение полихлорированных бифенилов (ПХБ) в пищевых продуктах». Разделение, идентификацию и количественное определение осуществляли на газовом хроматографе «Varian 3400» на колонке DB-1701 30м x 0,25 мм x 0.25 мкм, температура колонки 150-250°С, инжектора 250°С, детектора (ДЭЗ) 300°С. Идентификацию и количественное определение

проводили по времени удерживания индивидуальных конгенеров ПХБ методом внутреннего стандарта.

Результаты и их обсуждение

Результаты по определению содержания токсичных элементов, хлорорганических пестицидов, ПАУ и ПХБ в образцах сельди, шпрота и трески представлены в табл. 1-7.

Анализ полученных значений по содержанию загрязнителей в мышечной ткани рыбы осуществляли с учетом действующих норм в Российской Федерации и в странах ЕС. В России основным документом, устанавливающим предельные уровни содержания токсичных элементов, пестицидов, ПАУ и ПХБ, является СанПиН 2.3.2.1078-01. Из токсичных элементов в рыбе нормируются свинец – 1,0 мг/кг, мышьяк – 5,0 мг/кг, кадмий – 0,2 мг/кг и ртуть – 0,5 мг/кг. ПДК для суммы ПХБ составляет 2,0 мг/кг. Из хлорорганических пестицидов нормируется содержание гексахлорциклогексана (α, β, γ-изомеры) – 0.2 мг/кг и ДДТ и метаболлитов – 0,2 мг/кг. Из всех ПАУ регламентируется лишь содержание бенз(а)пирена, и то в копченой рыбопродукции (0,001 мг/кг).

В ЕС в соответствии с директивой № 466/2001/ЕС от 8 марта 2001 г. в рыбе нормируется содержание свинца, кадмия и ртути; максимальные допустимые уровни свинца в мышечной ткани рыбы составляют 0,2 мг/кг, кадмия –0,05 мг/кг, ртути – 0,5 мг/кг, а из полиароматических углеводородов нормируется только бенз(а)пирен на уровне 2 мкг/кг (0,002 мг/кг) (Директива ЕС №208/2005 от 2.02.2005 г.).

В таблицах приведены минимальные, максимальные и средние значения по содержанию исследованных элементов.

Таблица 1

Содержание металлов в образцах сельди, выловленных в экономической зоне (ЭЗ) Финляндии, Швеции, Дании в весенний и летний период 2006 г.

Показатель	Содержание металлов, мг/кг			
	Pb	As	Cd	Hg
	ЭЗ Финляндии, весна 2006 г.			
Мин.	0,040	0,040	0,008	0,006
Макс.	0,050	0,040	0,012	0,012
Среднее	0,050	0,040	0,010	0,009
	ЭЗ Финляндии, лето 2006			
Мин.	0,040	0,025	0,005	0,002
Макс.	0,110	0,232	0,077	0,040
Среднее	0,060	0,114	0,027	0,017
	ЭЗ Швеции, весна 2006 г.			
Мин.	0,040	0,020	0,010	0,010
Макс.	0,080	0,050	0,020	0,010
Среднее	0,060	0,030	0,010	0,010
	ЭЗ Швеции, лето 2006 г.			
Мин.	0,040	0,023	0,006	0,002
Макс.	0,140	0,281	0,240	0,056
Среднее	0,070	0,102	0,046	0,015
	ЭЗ Дании, весна 2006 г.			
Мин.	0,040	0,039	0,009	0,007
Макс.	0,070	0,048	0,017	0,009
Среднее	0,060	0,044	0,013	0,008
	ЭЗ Дании, лето 2006 г.			
Мин.	0,110	0,089	0,033	0,005
Макс.	0,200	0,130	0,089	0,042
Среднее	0,150	0,110	0,058	0,025

По содержанию токсичных элементов в образцах сельди можно отметить некоторые сезонные колебания, а также изменения уровней содержания металлов в зависимости от места вылова. В летний период отмечается некоторый прирост в уровнях содержания практически всех элементов. Так, если среднее содержание мышьяка в весенний период составляло 0,04 мг/кг, то в летний средний уровень составил 0,11, при максимальном содержании 0,232 мг/кг (весной 0,043 мг/кг). По кадмию летний максимум достигал 0,077 мг/кг, что превышало предельный уровень, установленный Директивой № 466/2001/ЕС (0,05 мг/кг). В образцах сельди, выловленной в зоне Дании летом 2006 г., содержание свинца было на уровне предельной концентрации, установленной в странах ЕС (0,2 мг/кг).

Содержание свинца, кадмия и мышьяка в балтийской сельди, выловленной весной 2006 г., выше, чем в образцах, заготовленных весною 2006 г.

Таблица 2

Содержание металлов в образцах шпрота, выловленных в ЭЗ Финляндии, Швеции и Дании

Показатель	Содержание металлов, мг/кг			
	Pb	As	Cd	Hg
	ЭЗ Финляндия, весна 2006 г.			
Мин.	0,050	0,035	0,007	0,006
Макс.	0,090	0,059	0,011	0,007
Среднее	0,070	0,047	0,009	0,0065
	ЭЗ Финляндии, лето 2006 г.			
Мин.	0,060	0,023	0,007	0,004
Макс.	0,230	0,165	0,025	0,032
Среднее	0,100	0,084	0,017	0,018
	ЭЗ Швеции весна 2006 г.			
Мин.	0,040	0,040	0,010	0,004
Макс.	0,080	0,060	0,020	0,010
Среднее	0,060	0,050	0,010	0,007
	ЭЗ Швеции, лето 2006 г.			
Мин.	0,040	0,063	0,007	0,005
Макс.	0,180	0,351	0,043	0,041
Среднее	0,090	0,148	0,016	0,019
	ЭЗ Дании, весна 2006 г.			
Мин.	0,070	0,038	0,007	0,004
Макс.	0,100	0,064	0,014	0,008
Среднее	0,090	0,056	0,011	0,006
	ЭЗ Дании, лето 2006 г.			
Макс.	0,210	0,138	0,082	0,022
Мин.	0,150	0,098	0,059	0,016
Среднее	0,180	0,118	0,071	0,016

В образцах шпрота, выловленного летом 2006 г. в экономической зоне Финляндии, отмечено значительное накопление свинца, кадмия, мышьяка, ртути. Так, максимальное содержание свинца в образце летнего шпрота Финской зоны составило 0,230 мг/кг при норме ЕС – 0,2 мг/кг. В образце шпрота, заготовленного в зоне Дании летом 2006 г., отмечается и превышение ПДК ЕС по кадмию.

Как и в образцах сельди, все элементы в более высоких концентрациях содержатся в образцах летнего шпрота.

Образцы трески были заготовлены в ЭЗ Швеции и Дании.

Таблица 3

Содержание металлов в образцах трески, выловленных в ЭЗ Швеции и Дании

Показатель	Содержание металлов, мг/кг			
	Pb	As	Cd	Hg
	ЭЗ Швеции, весна 2006 г.			
Мин.	0,060	0,040	0,020	0,010
Макс.	0,130	0,080	0,030	0,030
Среднее	0,090	0,060	0,020	0,020
	ЭЗ Швеции, лето 2006 г.			
Мин.	0,060	0,050	0,020	0,010
Макс.	0,090	0,110	0,030	0,040
Среднее	0,080	0,080	0,020	0,020
	ЭЗ Дании, весна 2006 г.			
Мин.	0,070	0,058	0,018	0,019
Макс.	0,120	0,090	0,031	0,034
Среднее	0,090	0,072	0,025	0,026
	ЭЗ Дании, лето 2006 г.			
Мин.	0,100	0,056	0,017	0,008
Макс.	0,180	0,090	0,034	0,035
Среднее	0,130	0,073	0,026	0,021

Содержание тяжелых металлов в балтийской треске, выловленной в зоне Швеции и Дании, не превышало норм, установленных директивой ЕС № 466/2001/ЕС. В образцах трески, выловленной в зоне Швеции летом 2006 г., отмечалось более высокое содержание таких элементов, как мышьяк и ртуть. Сезонные колебания в содержании свинца, кадмия и ртути в образцах трески, выловленной в зоне Дании, незначительны, тем не менее, в летних образцах отмечается более высокий уровень.

Превышения норм, установленных для токсичных элементов в российском законодательстве, не отмечено ни в одном образце.

Данные по содержанию хлорорганических соединений (ПХБ и пестицидов) в образцах сельди, шпрота и трески, выловленных в ЭЗ Финляндии, Швеции и Дании весной и летом 2006 г., приведены в табл. 4-6.

Таблица 4

Содержание хлорорганических соединений в образцах сельди, выловленных в ЭЗ Финляндии, Швеции и Дании (весна и лето 2006 г.)

Показатель	Содержание хлорорганических соединений, мг/кг					
	ПХБ		Сумма ГХЦГ		Сумма ДДТ	
	весна	лето	весна	лето	весна	лето
	ЭЗ Финляндии					
Макс.	0,0210	0,0260	0,0043	0,0040	0,0100	0,0080
Мин.	0,0120	0,0120	0,0037	0,0020	0,0080	0,0040
Среднее	0,0165	0,0190	0,0031	0,0030	0,0090	0,0060
	ЭЗ Швеции					
Макс.	0,0470	0,0670	0,0030	0,0030	0,0030	0,0030
Мин.	0,0280	0,0210	0,0050	0,0030	0,0080	0,0030
Среднее	0,0375	0,0379	0,0090	0,0030	0,0150	0,0060
	ЭЗ Дании					
Макс.	0,1180	0,0320	0,0030	0,0030	0,0030	0,0060
Мин.	0,0430	0,0200	0,0030	0,0020	0,0030	0,0110
Среднее	0,0750	0,0270	0,0060	0,0030	0,0040	0,0150

Таблица 5

Содержание хлорорганических соединений в образцах шпрота, выловленных в ЭЗ Финляндии, Швеции и Дании весной и летом 2006 г.

Показатель	Содержание хлорорганических соединений, мг/кг					
	ПХБ		Сумма ГХЦГ		Сумма ДДТ	
	весна	лето	весна	лето	весна	лето
	ЭЗ Финляндии					
Макс.	0,0230	0,0180	0,0088	0,0030	0,0094	0,0090
Мин.	0,0170	0,0080	0,0073	0,0030	0,0070	0,0015
Среднее	0,0190	0,0130	0,0081	0,0030	0,0082	0,0030
	ЭЗ Швеции					
Макс.	0,0460	0,0680	0,0030	0,0030	0,0050	0,0040
Мин.	0,0170	0,0090	0,0055	0,0040	0,0055	0,0089
Среднее	0,0315	0,0282	0,0080	0,0050	0,0190	0,0140
	ЭЗ Дании					
Макс.	0,0300	0,0350	0,0090	0,0040	0,0040	0,0120
Мин.	0,0070	0,0440	0,0040	0,0030	0,0020	0,0070
Среднее	0,0200	0,0530	0,0060	0,0040	0,0030	0,0100

Таблица 6

Содержание хлорорганических соединений в образцах трески, выловленных в ЭЗ Швеции и Дании в весенний и летний период 2006 г.

Показатель	Содержание ПХБ, мг/кг		Сумма ГХЦГ, мг/кг		Сумма ДДТ, мг/кг	
	весна	лето	весна	лето	весна	лето
	ЭЗ Швеции					
Макс.	0,105	0,025	0,004	0,003	0,003	0,003
Мин.	0,009	0,007	0,003	0,003	0,001	0,003
Среднее	0,058	0,017	0,014	0,003	0,004	0,003
	ЭЗ Дании					
Макс.	0,015	0,033	0,003	0,003	0,003	0,003
Мин.	0,006	0,018	0,003	0,003	0,003	0,003
Среднее	0,010	0,024	0,003	0,003	0,003	0,003

Накопление хлорорганических соединений в рыбах находится в зависимости от их жирности, размера и возраста. Так, в образцах сельди и шпрота их содержится значительно больше, чем в тощей треске, тем не менее, содержание хлорорганических пестицидов и ПХБ в исследованных образцах не превышало норм СанПиН 2.3.2.1078-01.

В табл. 7 приведены минимальные, максимальные и средние значения содержания суммы ПАУ.

Таблица 7

Суммарное содержание ПАУ в образцах сельди, трески и шпрота, выловленных весной и летом 2006 г.

Показатель	Суммарное содержание ПАУ, мкг/кг сырой массы					
	ЭЗ Финляндии		ЭЗ Швеции		ЭЗ Дании	
	весна	лето	весна	лето	весна	лето
	Сельдь балтийская					
Макс.	2,23	3,58	2,50	4,45	3,04	7,01
Мин.	1,74	0,69	1,57	1,03	2,26	2,14
Среднее	1,99	2,09	2,02	2,39	1,33	4,63
	Шпрот балтийский					
Макс.	2,05	2,06	4,33	4,26	4,85	6,23
Мин.	1,81	0,67	3,12	1,44	1,36	4,58
Среднее	1,95	1,47	3,51	2,35	2,92	5,41
	Треска балтийская					
Макс.	-	-	4,64	3,22	6,56	6,15
Мин.	-	-	2,39	0,84	1,42	1,86
Среднее	-	-	3,14	1,97	4,03	3,85

Диапазон суммарных концентраций ПАУ в исследованных видах балтийских рыб находится в пределах 0,6-7,0 мкг/кг. Как уже отмечалось, в странах ЕС производится нормирование содержания в рыбе лишь бенз(а)пирена, в России производится нормирование данного ПАУ лишь в копченой продукции. В ближайшее время в ЕС будут регламентироваться и другие канцерогенные ПАУ (Директива 2005/108/ЕС от 4.2.2005 г.).

Максимальный уровень содержания ПАУ отмечен в образцах рыб, выловленных в зонах Дании и Швеции. Из индивидуальных идентифицированных ПАУ основная доля принадлежит бенз(а)антрацену, хризену и пирену. Бенз(а)пирен был индентифицирован только в отдельных образцах шпрота, при этом его содержание изменялось от 0,04 мкг/кг до 0,15 мкг/кг.

Как показывают данные, средние значения содержания ПАУ в образцах трески находятся на уровне 3,0-4,0 мкг/кг сырой массы рыбы. Эти значения несколько выше, чем среднее содержание ПАУ в сельди и шпроте.

Выводы

Проведенные исследования показали, что по содержанию таких элементов, как мышьяк, свинец и кадмий, отмечаются некоторые сезонные колебания и накопление их несколько выше в летний период.

В образцах сельди и шпрота, выловленных в зоне Дании, отмечается превышение норм ЕС по содержанию кадмия (летний период) и приближение к нормам ЕС по содержанию свинца.

Содержание хлорорганических соединений в исследованных образцах гидробионтов колеблется в широких пределах, однако уровень загрязнения ими рыб Балтийского моря невысок.