CALITATEA PRODUSELOR PISCICOLE ÎN RELAȚIE CU METALELE DIN MEDIUL ACVATIC ȘI PROCESELE DE ACUMULARE

QUALITY OF FISHERY PRODUCTS IN RELATION WITH METALS IN THE AQUATIC ENVIRONMENT AND ACCUMULATION PROCESSES

CZU: 502.51:637`8 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.52**

Natalia ZUBCOV,
ORCID: 0000-0001-6048-9395
e-mail: natalia.zubcov@sti.usm.md
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Elena ZUBCOV,
ORCID: 0000-0002-8437-8195
e-mail: ecotox@yahoo.com
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Antoaneta ENE,
ORCID: 0000-0002-6976-0767
e-mail: antoaneta.ene@ugal.ro,
Universitatea Dunarea de Jos, Galati, România
Nina BAGRIN,
ORCID: 0000-0003-4816-4349
e-mail: nina.bagrin@sti.usm.md
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Victor CIORNEA,
ORCID: 0000-0009-6704-8728
e-mail: ciornea.victor@gmail.com
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *Currently, the polyfunctional role of microelements in the metabolic processes of ichthyofauna (respiration, hematopoiesis, digestion, multiplication, increase or decrease of growth intensity resistance) is unanimously recognized, being also an indicator of the quality of fish products. The experimental investigations allowed the elaboration and implementation of the use of microelements-metals to increase the viability of fish in early ontogenesis, to increase the nutritional base in ponds, confirmed and protected by patents and which has essentially improved the technology of artificial fish breeding and served as an essential support in the development of fish farming. By using ICP-OES techniques for metals quantification, and tested regarding the impact of some metals and metalloids on the development of fish, their potential for the accumulation of metals, the concentrations of which are limited for fish products. It is also worth mentioning the redistribution of metals between different organs of fish in depen-*

dence on the intensity of growth and reproduction processes and fish health state. The highest concentrations of metals are recorded in the skin, liver and gills of fish.

Keywords: *aquatic environment, bioaccumulation, fish, metals, metalloids.*
Cuvinte-cheie: *bioacumularea, ecosisteme acvatice, metale, metaloizi, pești.*

INTRODUCERE

Descifrarea și stabilirea legalităților acțiunii elementelor chimice asupra modificării intensității și direcției proceselor de biosinteză nu are doar importanță științifică, ci oferă posibilități mari în utilizarea microelementelor pentru o acțiune țintită asupra diferitelor aspecte ale proceselor metabolice, optimizarea acestora, conținut în pești, mai ales în cazul reproducerii lor artificiale și creșterea în condițiilor de fermă piscicolă. Tehnologiile ecologice pentru creșterea peștilor implică crearea condițiilor ecologice de habitat și hrană de calitate, inclusiv hrană vie, cum ar fi nevertebratele acvatice, algele și microorganismele, care sunt macro-concentratoare de metale în mediul acvatic [1].

MATERIALE ȘI METODE

Materialul pentru Investigațiile realizate s-au colectat din helești piscicole plasate în bazinele hidrografice a fluviului Nistru și râul Prut. Pentru cercetarea nivelului de acumulare a microelementelor-metale și unor metaloizi sau prelevat mostre de piele, ficat și mușchii de pești ciprinide și percide (*Cyprinus carpio, Aristichthys nobilis, Hypophtalmichthys molitrix*, *Carassius auratus gibelio, Stizostedion lucioperca*) nematurizați (vârsta 3-4 ani, pește de comerț) crescuți în helești fermelor piscicole [1,2,3].

Concentrația microelementelor metale și metaloizi în ape, suspensii, hrană și în material biologic s-a efectuat prin metoda standardizată SM SR EN ISO 17294-2:2012, pentru analiza multelementară cu Spectrometru de emisie atomică cu plasmă ă cuplată inductiv ICP-OES, Thermo Scientific iCAP 6200 Duo (Thermo Fisher Scientific), dotat cu softul „iTEVA Software", versiunea 2.8.0.97. Atomizarea aerosolilor s-a asigurat de torța cu plasmă cuplată inductiv într-un flux continuu de argon, cu presiunea 5 bar. În calitate de standard intern sa utilizat liniile spectrele 188,060; 227,318; 361,384 și 391,181 nm ale scandiului – Sc, care permit determinare microelementelor investigate.

Inițial materialul biologic a fost supus digestiei cu acid azotic și sau cu amestec de acizi clorhidric și azotic în Digester cu microunde Speed Wave four SW-4 (Berghof) la temperaturi de până la 300 °C și presiuni ridicate de până la 100 bar în corespunderea cu metodele standardizate ISO 15587-1, ISO 15587-2, EPA 200.2,3050 și 3051A. O parte de mostre biologice au fost cercetate - prin metoda de adsorbție atomică ,utilizând spectrofotometru AAS Analyst-400 [1,2,3].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Este bine cunoscut faptul că aproape toate metalele au o importanță vitală fiind parte-componentă și catalizatori în procesele biochimice care se petrec în plante și organisme

vii (Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Ni, Al ș.a.) însă acești ecotoxicanți au proprietăți de acumulare în mediu de trai și organisme vii până la valori mari devenind toxice [4,5]. Un șir de metale Hg, Bi, Cd pot provoca efecte toxice în concentrații de zecimi de micrograme.

Procesele de acumulare a metalelor în corpul peștilor sunt destul de inegale, fiind în dependență atât de proprietățile biologice ale speciilor de pești (vârsta, tipul de nutriție, intensitatea creșterii, perioada de înmulțire etc.), proprietățile chimice-biologice ale metalelor, starea a mediului acvatic și a compoziției furajelor.

Alături de perioada de embriogeneză noi am divizat trei etape pentru evaluarea influenței și proceselor de acumulare în pești a metalelor care sunt în dependență nu numai de factorii de mediul de trai, dar, și mai mult, de raportul proceselor de creștere și înmulțire - etapa de ontogeneză timpurie (embrioni, larve) etapa de creștere (de la puiet de o vară până la pește de comerț ne maturizat) și al-treilea -pești maturizați și pești-reproducători [4,6,7].

La etapele embrioni-larve peștii sunt extrem de sensibile la modificarea medului acvatic, însă pentru majoritatea metalelor (Zn, Fe, Cu, Mo, Mn, Co, Ni) este stabilită o corelație evidentă liniară (r=0,84-0,96) între dinamica acestor metale în mediu de trai și conținutul metalelor în corpul larvelor de pești. Modelările de laborator cu larve de 3-5 zile a peștilor ciprinide au permis stabilirea concentrațiilor toxice a mai multor metale . Modelări experimentale au demonstrat destul de evident existența si efectul de sinergism (Cu si Zn, Zn și Cd) și antagonism (Co și Fe, Cu și Mn) pentru un șir de metale privind nivelul de toxicitate a acestora asupra dezvoltarea larvelor de pești [4,6].

Astfel larvele peștilor pot servi un indicator foarte util în aprecierea calității apei privind conținutului metalelor și stabilirea diapazonului necesar și cel periculos și toxic în mediul de trai a peștilor.

La etapa de puiet , există o corelare între nivelul metalelor în apă și în corpul puiet , dar modelările au arătat o influență dominantă și corelație mai evidentă între conținutul în nutriție și puiet fiind în dependența de vârstă și particularitățile speciilor de pești inclusiv preferințele de nutriție (omnivori, ierbivori, răpitori) [4].

Nivelul de acumulare în peștii de comerț și celor maturizați sexual este și mai complicat, am observat că există procesele de redistribuire a metalelor între diferite organe în dependență de proceselor de crește și celor de înmulțire [4,6].

Investigațiile experimentale ne-au permis elaborarea și implementarea utilizării microelementelor-metale pentru creșterea viabilității peștilor în ontogeneza timpurie, pentru creșterea bazei nutriționale din iazuri, confirmate și protejate prin brevete și care a îmbunătățit esențial tehnologia de creștere a peștilor și a servit drept suport esențial în dezvoltarea pisciculturii [5,6,8].

Procesul de acumulare a metalelor în pești depinde foarte mult de componența și proprietățile apelor cum este mineralizarea, temperatura, valorile pH, nivelul de saturației apei cu oxigen, existența substanțelor organice ș.a. Mineralizarea apelor în heleștiele monitorizate a oscilat între 750-1350 mg/l, apele fiind din grupa celor de hidrocarbonat, clasa calciu , valorile pH au fost în limitele 8,00-8,87, saturația apelor cu oxigen dizolvat

a constituit 68-92%. Astfel parametrii principali corespund cerințelor pentru ecosisteme cu destinația de creșterea peștilor.

Nivelul de acumulare ale mai multor metale și metaloizi investigați au fost depistați în mușchii corpului și cele mai înalte - în ficat (Tabelul 1).

Concentrațiile de metalele și metaloizii investigați în peștii din helești ale bazinelor hidrografice ale fl. Nistru și r. Prut sunt mult mai mici de cele înregistrate în peștii importați și comercializați în Republica Moldova.

Tabelul 1. Diapazonul concentrației metalelor și unor metaloizi în mușchii corpului (M), piele(S), și ficatul(L) peștilor ciprinide și percide din helești cu pește de comercializare, colectate în perioada vegetală.

µg/g		*Cyprinus carpio*	*Aristichthys nobilis*	*Hypophtalmichthys molitrix*	*Stizostedion lucioperca*	*Carassius auratus gibelio*
Ag	M	0,00-0,005	0,00-0,006	0,00-0,004	0,00-0,005	0,00-0,008
Ag	S	0,015-0,02	0,01-0,02	0,015-0,028	0,015-0,025	0,01-0,015
Ag	L	0,01-0,02	0,01-0,02	0,01-0,02	0,01-0,02	0,01-0,02
Al	M	0,11-0,12	0,08-0,13	0,14-0,20	0,12-0,15	0,10-0,12
Al	S	0,21-0,30	0,29-0,32	0,32-0,75	0,18-0,24	0,12-0,28
Al	L	0,18-0,20	0,27-0,30	0,38-0,84	0,27-0,38	0,15-0,35
As	M	0,026-0,040	0,027-0,042	0,030-0,054	0,032-0,056	0,030-0,038
As	S	0,030-0,060	0,030-0,046	0,037-0,059	0,035-0,058	0,032-0,040
As	L	0,036-0,044	0,034-0,048	0,040-0,060	0,040-0,065	0,032-0,042
Bi	M	0,02-0,04	0,01-0,02	0,02-0,04	0,03-0,05	0,01-0,02
Bi	S	0,03-0,05	0,02-0,03	0,04-0,06	0,03-0,05	0,02-0,03
Bi	L	0,03-0,06	0,03-0,05	0,05-0,07	0,03-0,06	0,03-0,05
Cd	M	0,00-0,01	0,00-0,01	0,00-0,01	0,00-0,01	0,00-0,01
Cd	S	0,00-0,015	0,00-0,014	0,00-0,012	0,00-0,011	0,00-0,015
Cd	L	0,01-0,02	0,01-0,017	0,01-0,012	0,01-0,015	0,01-0,01
Cr	M	0,000-0,005	0,000-0,010	0,001-0,004	0,000-0,006	0,002-0,007
Cr	S	0,003-0,007	0,004-0,012	0,005-0,008	0,004-0,008	0,003-0,007
Cr	L	0,005-0,010	0,004-0,009	0,006-0,010	0,005-0,009	0,004-0,011
Co	M	0,01-0,03	0,01-0,02	0,02-0,03	0,01-0,02	0,01-0,03
Co	S	0,01-0,02	0,01-0,03	0,03-0,04	0,01-0,03	0,01-0,03
Co	L	0,02-0,04	0,02-0,05	0,02-0,04	0,02-0,04	0,02-0,05
Cu	M	0,044-0,082	0,041-0,055	0,042-0,058	0,038-0,049	0,041-0,050
Cu	S	0,056-0,102	0,067-0,082	0,083-0,110	0,078-0,099	0,059-0,083
Cu	L	0,100-0,156	0,080-0,102	0,099-0,150	0,089-0,126	0,105-0,148
Fe	M	0,65-0,74	0,23-0,68	0,32-0,58	0,43-0,75	0,52-0,69
Fe	S	0,72-1,17	0,74-0,99	0,58-1,25	0,66-1,20	0,82-1,10

Fe	L	1,15-1,38	1,02-1,22	1,10-1,40	0,99-1,66	1,15-1,88
Hg	M	0,000-0,008	0,000-0,005	0,000-0,006	0,000-0,004	0,001-0,006
Hg	S	0,001-0,005	0,002-0,003	0,001-0,005	0,001-0,005	0,002-0,007
Hg	L	0,001-0,003	0,001-0,004	0,002-0,006	0,001-0,008	0,002-0,009
Mn	M	0,21-0,34	0,33-0,42	0,21-0,24	0,24-0,32	0,28-0,45
Mn	S	1,21-1,88	1,42-1,67	1,45-1,84	1,08-1,68	1,22-2,12
Mn	L	0,88-1,42	1,15-1,88	1,32-1,92	1,44-1,88	1,35-2,20
Mo	M	0,03-0,14	0,02-0,12	0,05-0,15	0,03-0,10	0,03-0,14
Mo	S	0,05-0,18	0,05-0,20	0,07-0,20	0,04-0,19	0,05-018
Mo	L	0,12-0,29	0,10-0,28	014-0,32	0,10-0,22	0,08-0,22
Ni	M	0,02-0,10	0,06-0,12	0,07-0,18	0,06-0,15	0,05-0,14
Ni	S	0,08-0,20	0,10-0,18	0,18-0,30	0,17-0,28	0,11-0,31
Ni	L	0,10-0,45	0,12-0,30	0,15-0,50	0,16-0,48	0,11-0,45
Pb	M	0,01-0,02	0,01-0,02	0,01-0,02	0,01-0,02	0,01-0,02
Pb	S	0,02-0,03	0,02-0,05	0,02-0,04	0,01-0,03	0,02-0,04
Pb	L	0,02-0,04	0,02-0,04	0,02-0,05	0,01-0,05	0,02-0,05
Sr	M	0,21-0,26	0,20-0,22	0,18-0,28	0,14-0,25	0,20-0,58
Sr	S	0,25-0,33	0,24-0,48	0,22-0,42	0,19-0,36	0,28-0,69
Sr	L	0,30-0,58	0,29-0,62	0,32-0,54	0,30-0,52	0,38-0,87
Se	M	0,17-0,24	0,18-0,26	0,15-0,25	0,16-0,20	0,20-0,34
Se	S	0,18-0,32	0,20-0,30	0,21-0,37	0,17-0,36	0,22-0,45
Se	L	0,22-0,48	0,26-0,52	0,28-0,55	0,20-0,44	0,24-0,54
Zn	M	0,70-1,12	0,88-1,15	0,78-1,20	0,68-0,99	0,74-1,22
Zn	S	0,88-1,28	0,99-1,32	1,02-1,48	0,99-1,22	0,87-1,12
Zn	L	1,15-1,48	1,21-1,52	1,32-1,50	1,22-1,41	1,12-1,33

Ca exemplu, concentrațiile de arsenicul (As – 2,2-7,4 mg/kg) în sardine *Sardina pilchardus*, precum și în dorada -*Sparus aurata* și peștii sable - *Anoplopoma fimbria* depășesc concentrațiile maximă admisă (CMA) pentru produsele din pește de 3-7 ori. De asemenea, conținutul de plumb în *Anoplopoma fimbria* și tonul -*Thunnus albacares*) a depășit de aproape două ori CMA. De mare îngrijorare sunt concentrațiile de bismut (Bi) găsit în somonul de Atlantic (*Salmo salar*) din Norvegia și dorada - *Sparus aurata* . Concentrațiile de zinc 103-134 mg/kg și crom– 6,6 mg/kg în mai multe specii comercializate depășesc CMA pentru produsele din pește [9].

De constatat faptul că oligoelementele cu o toxicitate pentru sănătatea umană Cd, Cr, Hg în majoritatea de cazuri (70-80 %) nu s-au depistat în mușchii peștilor din heleștieiele investigați , fiind în cantități care nu depășesc 0,005-0,017 µg/g în pielea și ficatul peștilor. Însă Pb , As și *Bi (nu este în lista elementelor limitate)* s-au înregistrat în toate exemplarele investigate, fiind maxime în ficatul peștilor, dar ca și concentrațiile altor metale și metaloizi nu depășesc limitele FAO și UE și nu pot fi periculoase deoarece nu prezintă riscuri pentru sănătatea umană [10,11.12.13].

CONCLUZII

Cunoașterea legalităților bioacumulării și descifrarea importanței elementelor chimice în procesele metabolismului a peștilor în condițiile de creștere dirijată, cât și stabilirea modificării intensității și direcției proceselor prezintă o importanță majoră în descifrarea funcționării ecosistemelor acvatice privind circuitul elementelor chimice în lanțurile trofice și sunt necesare și pentru argumentarea și dezvoltarea biotehnologiilor de sporirea rezistenței peștilor și creșterea productivității piscicole în ecosistemele acvatice prin utilizarea microelementelor.

Tehnologiile ecologice pentru creșterea peștilor în condițiile dirijate sunt axate pe optimizarea proceselor metabolice la diferite etape de dezvoltare a peștilor (ontogeneza timpurie, etapa de creștere a puietului, creșterea peștelui de comerț, dezvoltarea peștilor maturizați și peștilor reproducători) prin crearea condițiilor ecologice de habitat, utilizarea hranei de calitate, inclusiv menținerea hranei vie (microorganisme, alge, nevertebrate planctonica și bentonice).

În heleștiele piscicole investigate nu au fost stabilite concentrații de metale și metaloizi mari în apă și suspensii care ar prezenta pericol pentru creșterea peștelui și sănătatea umană.

De menționat faptul necesității de a stabili concentrațiile optime și cele toxice ale diferitor microelemente metale în ecosistemelor acvatice pentru crearea condițiilor prielnice de stimularea creșterii peștilor și obținerea produsului piscicol ecologic luând în considerație și existența proceselor de redistribuirea metalelor între diferite organe ale peștilor în funcție de intensitatea proceselor de creștere/reproducere și de starea sănătății peștilor [4,7]. Aceste investigații sunt importante și pentru valorificarea sustenabilă a resurselor acvatice.

REFERINȚE

1. ZUBCOV E et all Ecotoxicological investigations of aquatic ecosystems (study of ecotoxicants). In *Ecotoxicological methodological guide for environmental monitoring: problematics, laboratory techniques and health risk investigation*. (Eds.E.Zubcov & A. Ene). I.S.F.I. Tipografia Centrală Chișinău.2021. Cap.2. P.38-53.112 pp. ISBN 978-9975-157-99-5.
2. CIORNEA V.et all, Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES) for environmental analysis. In: *High-performance analytical techniques for the monitoring of toxicants in environment.* (Ed. A. Ene). Edit. Casa Cărții de Știință. Cluj-Napoca: 2021. 37-44.
3. ZUBCOV E., CIORNEA V.,ENE A. Micro- macroelement analysis of environmental components . In *Guidance of the monitoring of water quality and assessment of the ecological status of aquatic ecosystems*, Chisinau. I.S.F.I.Tipografia Centrală, 2021. Cap.II . p.8-16. ISBN 978-9975-157-05-6
4. ZUBCOVA N. Legitățile de acumulare și rolul microelementelor în ontogeneza

peştilor/Закономерности накопления и роль микроэлементов в онтогенезе рыб . Edit. Știința. Chișinău. 2011. 88 pp. ISBN 978-9975-67-753-0 [in Rusă]
5. ZUBCOV E. et.al. Procedeu de intensificare a dezvoltării bazei trofice naturale în heleșteie. Brevet de invenție nr. 449. BOPI, 2011, nr.12
6. ZUBCOV E., et.al. Repartizarea, migrația și rolul microelementelor în apele de suprafață. In: Microelementele în componentele biosferei și aplicarea lor în agricultură și medicină. Monografie colectivă. 2016, Cap. IV p.78-107. ISBN 978-9975-51-724-9.
7. ZUBCOV E. et.al. Assessment of copper and zinc levels in fish from freshwater ecosystems of Moldova. Environmental Science and Pollution Research. 2012. 19(6)p. 2238-2247. În: https://doi.org/10.1007/s11356-011-0728-5
8. ZUBCOV E. et al. Procedeu de creştere a peştilor reproducători de ciprinide în heleşteie. Brevet de invenţie nr. MD 1646 Z 2023.05.31 Agenţia de Stat pentru Proprietatea Intelectuală
9. ZUBCOV E. et al. The content of metals in fresh and frozen fish imported in Moldova,2020 International Conference ”Environmental Toxicants in Freshwater and Marine Ecosystems in the Black Sea Basin”,Kavala, GREECE, 2020. September 8-11,
10. CORDELI A-N. et al. Bioaccumulation of Metals in Some Fish Species from the Romanian Danube, *FISHES***,** 2023, *8*(8), 387p.; În: https://doi.org/10.3390/fishes8080387
11. VAROLA, M.; SÜNBÜL, M.R. Environmental contaminants in fish species from a large dam reservoir and their potential risks to human health. Ecotoxicol. Environ. Saf. 2019, 169, 507–515.
12. Codex Alimentarius /Internațional Food Standarts, 2024, În: https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/ codex-texts/list-standards/en/
13. RegulamentuL (UE) nr. 508/2014 al Parlamentului European și al Consiliului din 15 mai 2014 privind Fondul European pentru pescuit și afaceri maritime și de abrogare a Regulamentelor (CE) nr. alimentarius2328/2003, (CE) nr. 861/2006, (CE) nr. 1198/2006 și (CE) nr. 791/2007 ale Consiliului și a Regulamentului (UE) nr. 1255/2011 al Parlamentului European și al Consiliului, În: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/RO/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014R0508&from=en

NOTĂ. Investigațiile s-au realizat în cadrul Programelor naționale proiectul nr. 20.80009.7007.06 AQUABIO (2020-2023)*,* Subprogramul 010701 pentru 2023-2026 și Internaționale proiectul BSB27 MONITOX ,BSB165 HydroEcoNex (POC , bazinul Mării Negre, anii 2014-2020), 2SOFT ½,47 (POC RO-MD, anii 2014-2020) Autorul AE este recunoscătoare și pentru grantul nr. 9187/2023, cu finanțarea Universității Dunărea de Jos din Galați, România.