

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Біологічний факультет

**Кафедра фізіології, імунології і біохімії з курсом
цивільного захисту та медицини**

Кваліфікаційна робота

магістра

**на тему: ВМІСТ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ТКАНИНАХ ОКРЕМИХ ВИДІВ
МОРСЬКИХ РИБ**

Виконала: студентка 2 курсу, групи 8.0912-б-з

спеціальності 091 Біологія

освітньої програми Біологія

І.В. Федік

Керівник к.б.н., доц. Є.Ю. Гороховський

Рецензент к.б.н., доц. Р.О. Литвиненко

Запоріжжя – 2023

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Факультет біологічний

Кафедра фізіології, імунології і біохімії з курсом цивільного захисту та
медицини

Рівень вищої освіти магістр

Спеціальність 091 Біологія

Освітня програма Біологія

ЗАТВЕРДЖУЮ

Зав. кафедри О. Г. Куш

«_____» _____ 2022 р.

**ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТЦІ**

Федік Ілоні Василівни

1. Тема роботи Вміст важких металів у тканинах окремих видів морських
риб

керівник роботи Єгор Юрійович Гороховський, к.б.н., доцент

затверджена наказом вищого навчального закладу від «01» травня 2023р.
№ 645-с

2. Строк подання студентом роботи _____

3. Вихідні дані до роботи вміст важких металів у окремих рибах морських риб

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити): визначення вмісту важких металів у м'язовій тканині минтая, оселедця атлантичного, скумбрії, порівняльний аналіз вмісту важких металів у м'язовій тканині вищезазначених видів риб

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень):
табл. 3.1 - 3.4 - вміст важких металів в тканині окремих видів морських риб

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
4	к.б.н., доцент Гороховський Є.Ю.		

7. Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ п/п	Назва етапів дипломної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітки
1	Огляд літературних джерел. Написання першого розділу роботи	жовтень – грудень 2022	Виконано
2	Вивчення, засвоєння методик дослідження. Написання другого розділу роботи	січень – лютий 2022	Виконано
3	Засвоєння правил техніки безпеки під час виконання експериментальної частини. Написання четвертого розділу роботи	квітень – березень 2023	Виконано
4	Проведення експериментальних досліджень. Оформлення результатів експерименту (таблиці, рисунки). Написання третього розділу роботи	травень, червень, вересень 2023	Виконано
5	Оформлення кваліфікаційної роботи. Передзахист роботи	жовтень – листопад 2023	Виконано
6	Захист кваліфікаційної роботи	грудень 2023	Виконано

Студент _____

І. В. Федік

Керівник роботи _____

Є. Ю. Гороховський

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер _____

Є. Ю. Гороховський

РЕФЕРАТ

В роботі 52 сторінки, 4 таблиці було використано 59 літературних джерела, з них 11 – на іноземній мові.

Актуальність роботи полягає в тому, що на даний час проблема забруднення водних екосистем важкими металами та їх сполуками призводить до їх накопичення в організмі гідробіонтів, які мають промислове значення, що у свою чергу може бути джерелом потрапляння важких металів до організму людини та призводити до гострих та хронічних отруєнь.

Об'єкт дослідження – вміст важких металів у м'язовій тканині морських риб.

Предмет дослідження – вміст Pb, Hg, Cd, Zn, Cu, As у м'язовій тканині минтаю (*Gadus chalcogrammus*), оселедця атлантичного (*Clupea harengus*) та скумбрії (*Scomber scombrus*).

Мета дослідження – визначити вміст Pb, Hg, Cd, Zn, Cu, As у м'язовій тканині *Gadus chalcogrammus*, *Clupea harengus* та *Scomber scombrus*.

У роботі досліджено вміст важких металів (Pb, Hg, Cd, Zn, Cu, As) у м'язовій тканині минтаю (*Gadus chalcogrammus*), оселедця атлантичного (*Clupea harengus*) та скумбрії (*Scomber scombrus*), придбаних у торговельних мережах м. Дніпро. Визначено, що минтай заморожений та оселедець атлантичний є безпечними для споживання. А скумбрія холодного копчення є небезпечною для споживання.

Новизна роботи полягає в тому, що вперше проведено порівняльний аналіз вмісту важких металів в м'язовій тканині минтаю, оселедця атлантичного та скумбрії, придбаних у торговельних мережах м. Дніпро.

МОРСЬКІ РИБИ, М'ЯЗОВА ТКАНИНА, ПЛЮМБУМ, КАДМІЙ, КУПРУМ, ЦИНК, РТУТЬ, МЕРКУРІЙ, АРСЕН

ABSTRACT

In the work of 53 pages, 4 tables, 59 literary sources were used, 11 of them in a foreign language. The objects of the study were some species of marine fish.

The relevance of the work lies in the fact that currently the problem of contamination of water ecosystems with heavy metals and their compounds leads to their accumulation in the body of hydrobionts that are of industrial importance, which in turn can be a source of heavy metals entering the human body and lead to acute and chronic poisoning.

The object of research is the content of heavy metals in the muscle tissue of marine fish.

The subject of the study is the content of Pb, Hg, Cd, Zn, Cu, As in the muscle tissue of pollock (*Gadus chalcogrammus*), Atlantic herring (*Clupea harengus*) and mackerel (*Scomber scombrus*).

The purpose of the study is to determine the content of Pb, Hg, Cd, Zn, Cu, As in the muscle tissue of *Gadus chalcogrammus*, *Clupea harengus* and *Scomber scombrus*.

The paper investigated the content of heavy metals (Pb, Hg, Cd, Zn, Cu, As) in the muscle tissue of pollock (*Gadus chalcogrammus*), Atlantic herring (*Clupea harengus*) and mackerel (*Scomber scombrus*), purchased in retail chains in Dnipro.

The novelty of the work is that, for the first time, a comparative analysis of the content of heavy metals in the muscle tissue of pollock, Atlantic herring, and mackerel, purchased from wholesale chains in Dnipro, was conducted.

HEAVY METALS, LEAD, CADMIUM, COPPER, ZINC, MERCURY, ARSENIC

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
1 ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	9
1.1 Вплив на організм людини токсичних елементів, що містяться в рибній продукції.....	9
1.2 Токсичні та канцерогенні елементи в рибній продукції.....	14
1.3 Біологічна характеристика морських риб.....	20
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	24
2.1 Об'єкт дослідження.....	24
2.2.1 Метод атомно-абсорбційної спектрофотометрії визначення важких металів.....	24
2.2.2 Фотометричний метод визначення вмісту миш'яку (As).....	25
2.2.3 Колориметричне визначення вмісту ртуті.....	27
2.3 Статистична обробка експериментальних даних.....	30
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	32
3.1 Концентрація важких металів у замороженій рибі (<i>Gadus chalcogrammus</i>).....	32
3.2 Концентрація важких металів у солоній рибі (<i>Clupea harengus</i>).....	34
3.3 Концентрація важких металів у копченій рибі (<i>Scomber scombrus</i>).....	35
3.4 Порівняння вмісту важких металів у замороженій, солоній та копченій рибі в мг/кг.....	37
4 ОХОРОНА ПРАЦІ.....	41
ВИСНОВОКИ.....	45
ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ.....	47
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	48

ВСТУП

Риба є цінним харчовим продуктом і є одним із базових продуктів здорового харчування [1]. На заморожену та охолоджену рибу припадає 35 % загального обсягу роздрібного споживання риби та морепродуктів. Ще одним популярним продуктом є солена риба (близько 15%). Копчена риба споживається найменше [2].

Однак при споживанні риби необхідно враховувати, що багато видів риб, які є консументами вищих порядків, здатні накопичувати екотоксиканти у значних кількостях (явище біомагніфікації забруднювачів). Це не тільки негативно впливає на природні популяції, а й створює шлях потрапляння до організму людини ксенобіотиків, зокрема важких металів [3]. Найбільш трагічним прикладом подібного впливу є хвороба Мінамата, яка є наслідком потрапляння до організму людини метилртуті при споживанні риби із забрудненого середовища [4].

Окрім цього, риба та продукти з неї можуть містити шкідливі для здоров'я людини речовини, які потрапили до неї при зберіганні, транспортуванні або технологічних процесах: засолюванні, копченні, консервуванні [5].

Отже дослідження вмісту важких металів в організмі риб, які готові до споживання кінцевим споживачем, є важливим практичним завданням, яке забезпечує безпеку харчування людини.

Об'єкт дослідження -- вміст важких металів в організмі деяких видів морських риб.

Предмет дослідження -- вміст Pb, Hg, Cd, Zn, Cu, As у м'язовій тканині минтаю, оселедця атлантичного та скумбрії.

Для досягнення мети дослідження вирішувались наступні завдання:

1. Визначення вмісту важких металів у м'язовій тканині минтая
2. Визначення вмісту важких металів у м'язовій тканині оселедця атлантичного

3. Визначення вмісту важких металів у м'язовій тканині скумбрії

4. Порівняння вмісту важких металів у м'язовій тканині минтая, оселедця та скумбрії?

Новизна роботи полягає в тому, що вперше був проведений порівняльний аналіз вмісту важких металів у окремих видах морських риб, доступних у торговельних мережах м. Дніпро.

Практичне значення роботи полягає в тому, що отримані результати розширюють уявлення про міграцію важких металів у харчових ланцюгах, та те, як це може впливати на здоров'я людини.

1 ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Вплив на організм людини токсичних елементів, що містяться в рибній продукції

Важкі метали та миш'як належать до токсичних елементів, що підлягають гігієнічному контролю в харчових продуктах. Високу токсичність мають: ртуть, свинець та кадмій, також ці елементи мають здатність накопичуватися в організмі при прийомі їжі протягом тривалого часу [6].

Вміст руті вперш за все контролюють у рибі та рибних продуктах, молочних та зернових продуктах. Кадмію – у рибних, м'ясних та молочних продуктах. Свинцю – у м'ясі, рибі та консервах, рослинних та молочних продуктах.

Токсичні та канцерогенні елементи, такі як ртуть, кадмій, свинець, іноді можуть міститися в рибній продукції через забруднення водних джерел, де риба живе. Вплив цих елементів на організм людини може бути шкідливим і варіюється залежно від дози, тривалості впливу та інших факторів [7]. Для зменшення ризику отруєння цими елементами, важливо вибирати рибу, яка була виловлена в чистих водах та перевірена на вміст токсичних речовин. [3–4]

Ртуть (Hg, Меркурій) – високотоксичний елемент, що здатен накопичуватись в рослинах, організмах людей та тварин, тобто є отрутою кумулятивної дії. Від виду сполуки залежить її токсичність, різний вид сполук по різному всмоктуються і виводяться з організму. Взаємодія з сульфгідрильними групами білків є механізмом токсичної дії ртуті. Блокує їх та зміцнює свої властивості [8].

Миш'як (As, Арсен) – його сполуки дуже отруйні. Може зустрічатися в природі і бути включеним в харчових продуктах, воді та деяких ґрунтах. Великі дози миш'яку можуть спричинити серйозні гострі та хронічні отруєння, що проявляються симптомами, такими як головний біль, блювота, пошкодження нервової системи та інші проблеми зі здоров'ям. Токсична дія арсену пов'язана з

механізмом токсичної дії з блокуванням SH-груп білків і ферментів, що в свою чергу виконують в організмі різноманітні функції. Використовується в різних галузях промисловості, таких як виробництво напівпровідників, але з дотриманням відповідних заходів безпеки для захисту від отруєння. Люди повинні уникати контакту з великими дозами миш'яку та збалансовувати свою дієту, щоб уникнути великих витрат цього отруйного елемента [9].

Мідь – перевищення 100 –150 мг в організмі призводить до руйнування слизової шлунково-кишкового тракту і дихальних шляхів. Є необхідним мікроелементом для організму людини і входить до складу деяких ферментів [10].

Свинець – утворює колоїдні розчини в крові та шлунковому соку. Потрапляючи в організм людини катіони свинцю 75–80% залишаються в ньому. Дія свинцю на організм людини неоднакова. Захищає скло від радіоактивного випромінювання, також функцію виконує в рентгенівському кабінеті [10].

Кадмій – викликає сильну токсичну дію при потраплянні до організму. Токсична дія пов'язана з блокуванням сульфгідрильних груп білків. Є антагоністом кобальту, цинку, селену, тобто інгібує активність ферментів, які містять катіони вказаних металів. Порушує обмін заліза та кальцію. Ефекти кадмію: мутагенний, канцерогенний і тератогенний [10].

Сучасна економічна ситуація в Україні зумовила зростання інтересу до поповнення раціону дарами природи, особливо рибою. За величиною коефіцієнта небезпеки (HQ) оцінювали не канцерогенний ризик, що передбачає допустимі норми надходження хімічних речовин в організм людини, серед яких Fe, Mn, Cu і Cd не перевищують одиницю, що свідчить, що ймовірність негативних наслідків щоденного надходження заліза, марганцю і міді є дуже низькою. і потрапляють в організм людини протягом життя внаслідок вживання риби. За загальноприйнятими методиками [9], проводили оцінку канцерогенного і не канцерогенного ризику для цього використовували середньо добову дозу надходження хімічних речовин з харчовими продуктами.

В табл.1 вказана величина не канцерогенного ризику, обумовленого надходженням хімічних речовин при споживанні риби населенням [9].

Для Pb та Zn коефіцієнт небезпеки, HQ був >одиниці (1,06 та 4, 60), це свідчить про те, що за умови щоденного споживання риби є наявність виникнення не канцерогенних ефектів. Сприяє найбільшій небезпеці виникнення гормональних порушень про це свідчить HQ = 5,70, уражає репродуктивну і центральну нервову систему.

Ймовірність збільшення частоти пухлин у людей внаслідок перорального введення хімічних канцерогенів розуміється як оцінка канцерогенного ризику шляхом розрахунку індивідуальних, популяційних і сумарних значень ризику.

Таблиця 1.1 Величина не канцерогенного ризику, обумовленого надходженням хімічних речовин при споживанні риби населенням [11]

Назва елемента	Середньо- добова доза I, мг/(кг/день)	Референтна доза при хронічному пероральному надходженні RfD, мг/кг	Коефіцієнт небезпеки, HQ	Органи й системи організму, що уражуються
Мідь	0,0032	0,019	0,17	Шлунково- кишковий тракт, печінка

Цинк	0,0160	0,004	4,60	ЦНС, кров, вади розвитку, репродуктивна система, гормональні порушення
Свинець	0,0005	0,001	1,06	Нирки, гормональні порушення
Кадмій	0,000014	0,3	0,00005	Кров
Сумарний ризик	Коефіцієнт небезпеки HQ			
	HQ загальний		5,84	
	HQ вади розвитк		4,60	
	HQ шлунково-кишковий тракт		0,17	
	HQ печінка		0,17	
	HQ кров		0,018	
	HQ гормональні порушення		5,70	
	HQ ЦНС		4,60	
	HQ репродуктивна система		4,60	
	HQ нирки		1,06	
	HQ слизові оболонки		0,02	
	HQ імунна система		0,02	
	HQ шкіра		0,02	

Дослідженими хімічними елементами були речовини, що доведені канцерогенним ефектом, ними були Pb та Cd. Індивідуальні, популяційні і сумарні канцерогенні ризики при пероральному надходженні хімічних речовин

внаслідок споживання риби вказані в табл.1.2.

Таблиця 1.2 Величини канцерогенних ризиків при пероральному надходженні хімічних речовин внаслідок споживання риби [11]

Назва канцерогенної речовини	Індивідуальний канцерогенний ризик ICR	Популяційний канцерогенний ризик PCR і кількість очікуваних випадків раку	Рівень індивідуального канцерогенного ризику	Щорічний внесок у загальну онкозахворюваність, осіб
Свинець	$2,4 \cdot 10^{-5}$	1,61	низький	0,023
Кадмій	$0,45 \cdot 10^{-5}$	0,31	низький	0,004
Сумарний ризик	$2,85 \cdot 10^{-5}$	1,92	низький	0,028

Встановлено рівень канцерогенного ризику вживання риби протягом життя, для Pb, що становить 2,4 випадки, Cd – 0,45 за критеріальною шкалою можна оцінити як низький ризик (існує ще і допустимий ризик). Сумарний ризик становить 1,92 випадки, що сприяють виникненню онкологічних захворювань різної локалізації. Однак слід зазначити, що через стохастичну природу канцерогенного процесу, тривалий інкубаційний період, різницю у віковій чутливості та складність часової та вікової залежності смертності людей неможливо точно передбачити в людській популяції [12].

На організм людини впливають важкі метали. Вони мають змогу накопичуватись в організмі людини, особливо в кістках, мають змогу виштовхувати з організму корисні елементи Mg, Ca і т.д. [12].

У міру забруднення річок і рівня води токсичні речовини потрапляють у океан, а потім в організми мешканців океану (риба і морепродукти). Накопичення важких металів відбувається найбільше в тілах організмів, що знаходяться вище за харчовим ланцюгом (хижі риби) [12].

1.2 Токсичні та канцерогенні елементи в рибній продукції

Екологічний стан ставів впливає на вирощування риби, яка придатна для харчування, зі стічними водами доквілля надходять важкі метали у водойми.

Такі метали як Mn, Ni, Fe, Zn, Cu, Pb, Cd, Sr є небезпечними забруднювачами рибних водойм, навіть якщо вони мають малу концентрацію токсично впливають на водні організми, унаслідок біоаккумуляції в тканинах та органах в рибі.

Фізіологічні концентрації Zn, Mn, Ni, Fe є необхідними, завдяки ним здійснюються регуляторні функції в організмах риб, складових ферментів. Також такі елементи як свинець та кадмій мають біологічну роль яку не визначено в організмах риб, і які в свою чергу не в значних концентраціях впливають на стан організму в рибі [13].

Кровотечу у травному тракті риб, анемію, зниження імунітету риб спричиняє свинець, а отруєння кадмієм викликає пошкодження зябр епітелію, епідермісу шкіри, може викликати затримку росту риби [13,14].

Меншою мірою вивчено залежність накопичення деяких важких металів тканинах та органах риби. Накопичення має залежність від геохімічних чинників особливостей живлення, типу водойми, різних чинників середовища [15].

Було проведено дослідження [15] відмінностей впливу більш токсичних металів в органах і тканинах лускатого коропа і плитки, проведений детальний аналіз на вміст токсичних елементів в який і входила пробо підготовка плитки та коропа. Визначено, що важкі метали знаходяться не рівномірно в організмі риб, супроводжуються підвищеними концентраціями. В період осені вміст важких металів в риб зменшується, в порівнянні з літнім періодом.

Також було з'ясовано, що зі збільшенням концентрації у кістках, зумовлено збільшеним вмістом мінеральних речовин в структурах та опорній тканині. Цей висновок витікає з даних по вмісту токсичних елементів у водоймах [16].

Фізико – хімічна сорбція, що проходить на поверхні тіла призводить до накопичення металів. Метали мають змогу концентруватися в печінці, зябрах та нирках організму . У м'язовій тканині міститься найменша кількість металів, з розрахунком на одиницю ваги [17].

Накопичення важких металів в тканинах та органах риб, розміщення у порядку зі збільшення до зменшення:

Fe – скелет → зябра → філе → шкіра;

Mn – шкіра → скелет → зябра → філе;

Sr – зябра → скелет → філе → шкіра;

Cu – зябра → скелет → шкіра → філе;

Ni – зябра → скелет → шкіра → філе;

Zn – зябра → скелет → шкіра → філе;

Cd – скелет → шкіра → зябра → філе;

Pb – скелет → зябра → шкіра → філе.

Мідь має біологічне значення в організми риб, що зумовлено участю в будові ферментів, які в свою чергу беруть участь в окисно-відновних процесах, в формуванні структурної і кісткової тканини. Іони міді відіграють значну роль переносників електронів та фактор обумовлюючий ферментно – субстратний комплекс. Фізіологічною нормою міді в організмах риб можна приймати концентрацію мікроелемента який задано в м'язах скелету – 0,01-0,3 мг/кг, згідно з даними для прісноводної риби [18].

Реалізацію через ферменти в організм риб має манган. Специфічний вплив на обмінні процеси і впливає на фосфорно-кальцієвий обмін, активує обмін жирів,білків. В залежності від раціону риб залежить їхній ріст, якщо в риб є нестача мангану то можна спостерігати вкорочення тіла. Накопичення відбувається в скелеті, мікроелементи яких містяться у вигляді зябр і неорганічних сполук. Потрапляє з водою та кормом в організм риб. Виникнення абсорбції пов'язано з потраплянням мангану з води через зябра, потрапляння мангану також пов'язано з особливістю їхнього живлення [19].

Цинк обумовлений обміном речовин, що мають у своєму складі

цинковмісні ферменти багатьох ланок. Досліджено стабільність мембран еритроцитів та обміну незамінних жирних кислот. З корму доступно від 25 до 70 %. Якщо в організмі риб замало міститься цинку, це призводить до затримання росту, риба менша стає споживати корм, зростає загибель риб. Дослідження які спрямовані на визначення концентрації цинку в екосистемах рибацьких ставів мають практичне значення, їх виконували з метою виявлення нестачі або надлишку в раціоні риб [20].

Супроводження інтоксикації свинцем досягається активністю ферментів травної системи та відбувається гуморальне ураження імунітету риб. Одержані результати свідчать про те, що важкі метали накопичуються в організмі риб, а саме в лускатого коропа і плитки, у зябрах та кістках, мало накопичуються у філе та шкірі [21].

В природних умовах важкі метали змінюють свою форму знаходження накопичуючись у різних компонентах екосистеми. Риба є поширеним харчовим продуктом, завдяки їй чому існує висока ймовірність попадання важких металів в організм людини. Надходження металу через кишково-шлунковий тракт сприяло акумуляції свинцю.

Можна виділити дві стадії процесу виникнення важких металів в організмі гідробіотів. Перша стадія включає в себе проходження швидкого поглинання елемента з водного середовища та хімічними взаємодіями з поверхневими структурами. Поглинання організму питомою поверхнею активністю хімічних груп, що мають змогу зв'язувати метал. Лімітування іншими факторами відбувається за рахунок насичення, а саме факторами проникнення металу через структуру мембрани, обмін речовин в організмі, швидкість виведення тощо, визначають другу стадію. Коли метал досягає певної концентрації в організмі, виникає динамічна рівновага між надходженням і виведенням [22].

Велика варіабельність вмісту важких металів у водних організмах зумовлена хімічними умовами води, формами елементів у навколишньому середовищі, умовами вирощування, сезонними факторами, забрудненням,

розміром тварин, метаболічними потребами, умовами вирощування, інтенсивністю обміну та багатьма іншими факторами [23].

Накопичування важких металів залежить від концентрації інших металів у водному середовищі. При цьому процес адсорбції може бути посилений або послаблений. Таким чином, при комбінованому впливі міді та цинку на сома було помічено, що накопичення одного зменшилося в присутності іншого [24]. Це було в основному викликано складною взаємодією проникнення міді та цинку через мембрану, так пояснюється механізмом дії важких металів.

У промислових риб розподілення та вміст важких металів має ряд закономірностей. В ряді більшості мікроелементів зростає концентрація : прісноводні > напівпрісноводні > морські > океанічні, що в свою чергу вказує на накопичення катіонного та аніонного складу металів, також і іонної сили середовища [25].

В організм потрапляють іони важких металів з оточуючого середовища і відбувається їх накопичення в тканинах та органах. Тривалістю дії, метаболічними потребами організму в деяких елементах, а також концентрацією у воді визначають стадію тканинного акумулювання. Патологічні зміни в організмі гідробіотів виникають унаслідок підвищення концентрації іонів важких металів. Висновком можна зробити, що завдяки накопичуванню важких металів у риб, залежить від фізіологічних та біохімічних індивідуальностей водного середовища, активний і регульований тканино специфічний процес [26].

Антропогенного впливу зазнає р. Дніпро особливо під час аварії на Чорнобильській АЕС, внаслідок підриву дамби Каховської гідроелектростанції Україна втратила 35-40% запасів прісної води - обсяг, який можна було б споживати упродовж року [27]

Для оцінки якості водоймища використовують дані про мікроелементний склад тканин риби. Трофічний верхній рівень у біоценозах складають і виражену здатність накопичувати метали мають риби. Риба є одним із компонентів раціону харчування людей, надмірний вміст металів у рибних

продуктах негативно позначається на здоров'ї людини як споживача цієї продукції [28].

На прикладі Київського водосховища розподіл важких металів в організмах промислових риб також неоднорідний і залежно від їх фізико-хімічних властивостей і функціональних особливостей органів і тканин. Найбільше міді, заліза і цинку накопичується в печінці, а марганцю і кобальту — в зябрах. Токсичні метали (свинець, кадмій) більше концентруються в зябрах і шкірі. Залізо і цинк домінували в усіх органах і тканинах, а кобальт і кадмій мали найнижчі типові концентрації [29].

Токсичним ефектами металів є: швидкість росту зменшується, відбувається зменшення репродуктивної здатності. При високих концентраціях металів до загибелі мешканців водоймищ. Для молодшої риби наявність важких металів значно впливає на їхнє виживання, відбувається пригнічення росту личинок харчова поведінка порушується відразу ж спостерігається вилов риб хижакими. Загалом токсична дія металів на фауну риб проявляється порушенням процесів росту та розмноження, ембріонального розвитку, пригніченням імунітету, змінами кровотворної, нервової та ендокринної систем, клітин шкіри, печінки, зябер та кісток. Під впливом плумбуму у риб відбувається уповільнення активної рухливості, втрата рівноваги, збільшення вразливості перед хижаками [30]. Cd, Cr, Zn сприяють судоми у риб, збільшення інтенсивності плавання. Накопичення кадмію та деяких інших токсичних металів у рибах часто пов'язане з адаптаційними змінами, які відбуваються у гідробіотів щодо детоксикації та зменшення шкідливого впливу цих елементів на представників рибної фауни [30]. Токсичні ефекти важких металів часто пов'язані з впливом на плазматичну мембрану та функцію органел, порушенням захисних клітинних механізмів і широко поширеними метаболічними змінами, залежно від концентрації та тривалості впливу водної біомаси тварин. Дія кадмія обумовлюється метаболічними показниками, обміном вуглеводнів також впливає на активність ферментів у детоксикації шкідливих речовин. Дослідження показали, що під впливом кадмію та інших

важких металів (цинку, міді) відбувається пошкодження мембранної структури клітин печінки та інших клітин, що супроводжується значним підвищенням активності трансаміназ у клітинах печінки, плазмі деяких прісноводних риб [31].

Досліджувалися річки [32] Київського водосховища. Висновками досліджень були: вода струмка в літно-осіннє міжсезоння містить незначні кількості (крім заліза та марганцю) мікроелементів і важких металів, які не перевищують встановлені санітарно-рибогосподарські ГДК, вміст токсичних металів визначають їх біоконцентрації; краснопірка є концентратором заліза, свинцю і кадмію, а окунь – міді, лящ – марганець та цинк.

Сертифікат відповідності має бути у рибної продукції. При ідентифікації потрібно достовірно підтвердити відповідність продукції задля безпеки життя, здоров'я і вимогами обов'язковій сертифікації.

Безпека риби має підтверджуватись тобто, мати відсутність солей важких металів (такі як ртуть, миш'як і мідь), декарбоксілювання амінокислот (гістамін та нітрозаміни), радіонукліди, бензопірен, і мікробіологічні показники мають бути в нормі. Вміст перевірки показників в рибі можна пояснити тим, що риби може викликати гостре отруєння або захворювання, що може мати летальний результат.

1.3 Біологічна характеристика морських риб

"Скумбрія" (холодного копчення) – родина Scombridae. Тіло має веретеноподібну форму і вкрите дрібною лускою. Спина скумбрії синьо-зелена з вигнутими чорними смугами. Немає плавального міхура.

Скумбрію рис.1.1 можна назвати пелагічною рибою, яка подорожує зграями і любить тепло. Має високу швидкість, за один кидок досягає 77 км/год. Є теплолюбною рибою. Якщо вода починає остигати восени або

взимку, риба мігрує вздовж узбережжя Америки та Європи. Або в районах Мармурового і Чорного морів [33]. Має особливість легко переробляється людським організмом. Корисна для людини і містить: фосфор, йод, кальцій, натрій, магній, цинк і фтор, ніацин, вітамін D.



Рисунок 1.1 – Скумбрія [34]

Є жирною рибою, калорійність якої вдвічі перевищує показники білої риби. Однак ненасичені жири з риби мають більшу цінність для людського організму, ніж насичені жири з тваринних джерел. Вчені довели, що тільки завдяки наявності в рибі Омега-3 жирних кислот можна уникнути захворювань серця і судин. Також знижується ризик утворення тромбів. Омега-3 покращує капілярний кровообіг [35].

Жирна риба може поліпшити зір, пам'ять і зробити процес захворювання на псоріаз легше. Морська риба містить повний комплекс вітамінів і високий рівень вітаміну D. Корисний жир міститься в печінці риби, так як в ній міститься велика кількість вітамінів A і D.

У рибі присутній вся група вітамінів групи B, які беруть участь в засвоєнні білка.

У продажі скумбрія може бути з головою і без. Риба холодного копчення безпечніша, тому що відрізняється технологією приготування. Спочатку проходить систему трубопроводів в якій відбувається осідання шкідливих речовин на стінах, завдяки чому не потрапляє на рибу. Замаринування і витримання риби в холодному димі, корисно впливає на наш організм:

"Минтай" заморожена риба. Минтай рис.1.2 – сімейство тріскових, мешкає в північних морях Тихого океану. Тріска хороша тим, що багата м'ясом. Містить вітамін Е, аскорбінову кислоту, комплекс А, РР, В, мінеральні солі - калію, магнію, кальцію, заліза, фосфору, цинку, кобальту, марганцю, містить і жири, наповнений полі ненасиченими жирними кислотами Омега-3 та Омега-6. Йод покращує функцію щитовидної залози, запобігає гіпотиреозу та ендемічному зобу. Селен здатний нейтралізувати активність шкідливих речовин, що надходять в організм. Користь регулярного вживання ікри минтая полягає в позитивному впливі на роботу нервових клітин і всієї центральної нервової системи, а завдяки здатності підвищувати засвоєння заліза ікру можна використовувати для профілактики анемії. Крім того, він виводить з організму зайву воду і зміцнює кістки, кістки, хрящі і зуби, тому його необхідно включати в раціон людей похилого віку. Але в ікрі немає мікроелементів йоду і хрому, яких багато в печінці риб. Цінні продукти покращують зір і покращують стан волосся, кутикулу і нігтів. Печінка часто бере участь в комплексному лікуванні захворювань системи кровообігу, серця і судин.

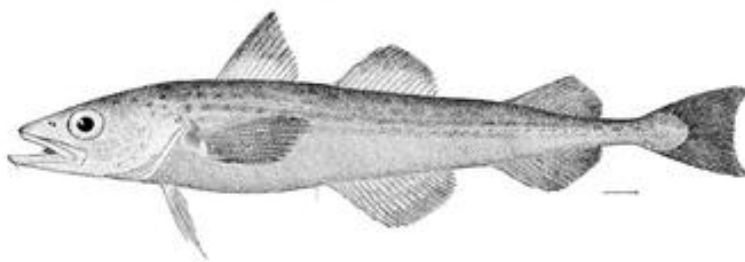


Рисунок 1.2 – Минтай [36]

За вмістом білка, селену і йоду займає перше місце серед інших риб. Жирні кислоти здатні знизити рівень «шкідливого» холестерину, стимулювати обмінні процеси в організмі і нормалізувати артеріальний тиск. Високоякісний білок покращує роботу мозку та травної системи. Вилов щорічно зменшується, тому що відбувається скорочення популяції. Є довгожителем. Живуть до 20

років досягаючи 1 метра в довжину, саме для продажу виловлюють цих риб до 50 см. Має особливість життя на глибині, тому й має великі очі, впродовж доби може різко змінювати глибину проживання від 100 м і до 400 і глибше. Продається в замороженому вигляді або в концервах. Ікра "Минтаю" порівняна за смаковими і корисними властивостями з ікрою лосося, а печінка "Минтаю" має корисні речовини та вітаміни, що зрівнялись з цією печінкою може тільки печінка акули [37, 38].

У продажі зустрічається тушка минтаю з головою та без неї. Швидка замороження уповільнює процес втрачання смаку та аромату. Купивши заморожену рибу, слід упевнитись, що вона не піддавалась повторній заморожці.

Заморожена риба має тривалий термін придатності і може зберігатися в морозильній камері протягом тривалого часу, що дозволяє мати доступ до риби в будь-який час, навіть якщо вона не сезонна. Менш схильна до розмноження мікроорганізмів і хвороботворних бактерій, що робить її відносно безпечною для вживання. Легко доступна в супермаркетах та магазинах продуктів і не вимагає швидкого приготування, оскільки вона вже очищена та підготовлена.

Процес заморожування викликає утворення льоду в тканинах риби, що може вплинути на її структуру та текстуру. При розморожуванні риби лід розморожується, і це може призвести до втрати вологи та зміни текстури [39-41]. Зберігається за дуже низьких температур, зазвичай нижче 0 °C .

Оселедець атлантичний рис.1.3 є родиною оселедцевих. Мешкає у північній частині Атлантичного океану. Має темне забарвлення спини, сріблястого кольору черево та боки, добре розвинені зуби. Верхня частина риби має зелено – синій або чорно – блакитний відтінок [42-44].

Оселедець може бути копченим, солоним і маринованим. Є джерелом вітамінів А, D, B12, PP та полі ненасичених жирних кислот. Майже не містить вуглеводів.

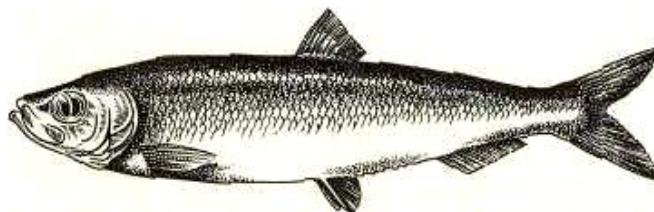


Рисунок 1.3 – Оселедець [45]

Калорійність свіжого оселедця становить 161 ккал на 100 г продукту [44]. Підготовлений зрілий оселедець містить близько 20% білка. Білок оселедця містить незамінні амінокислоти.

Солоня риба залишається багатим джерелом білка та інших поживних речовин, таких як вітаміни та мінерали. Зберігається за кімнатної температури, тому немає необхідності використовувати морозильник. Містить велику кількість солі, і її вживання у великих кількостях може бути шкідливим для здоров'я, особливо для людей із високим тиском чи проблемами із серцем. Обробка сіллю може призвести до втрати деяких вітамінів та мінералів, таких як вітамін В1.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

В торговельних мережах м. Дніпро були придбані: скумбрія копчена у кількості 3 шт. – зразки №1а, 1б, 1в; минтай заморожений у кількості 3 шт. – зразки №2а, 2б, 2в; оселедець атлантичний солоний у кількості 3 шт. – зразок №3а, 3б, 3в.

2.2 Методи визначення важких металів в тушках риби

2.2.1 Метод атомно-абсорбційної спектrophотометрії визначення важких металів

Згідно з ДСТУ 7670:2014 проводили визначення вмісту важких металів (Cu, Pb, Cd, As, Zn) [46]. Проводили суху мінералізацію (що передбачало повне розкладання органічної речовини шляхом спалювання), що полягало в озоленні зразків.

Муфельну піч яку налаштували на температуру $250\pm 25^{\circ}\text{C}$, і поступово збільшували температуру до $450\pm 25^{\circ}\text{C}$ кожні 30 хвилин, помістили чашу із зразками мороженої, солоної та холодного копчення риби. Мінералізація тривала при цій температурі 10–15 годин, поки не отримали золу сірого кольору.

Чашу з зразками охолоджували до кімнатної температури і по краплях змочували вміст розчином азотної кислоти концентрованої мінімальною кількістю.

Випаровування кислоти відбувалося насухо на повільному вогні електроплити. Ставили в електропіч з температурою $300\pm 25^{\circ}\text{C}$ і залишали в теплі 0,5 години (цикл проводили декілька разів).

Зола яка набувала білого кольору без обвуглювальних частин, тоді вважали, що мінералізація закінчилася. Наявність обвуглених частинок говорила про те, що потрібне повторення оброблення азотною кислотою або з дистильованою водою. Екстракт використовували для подальшого визначення токсичних елементів.

Концентрація важких металів в тканинах риб розраховувалася за формулою:

$$C = \frac{K \cdot j \cdot v}{P} \quad (2.1)$$

де C – концентрація металу в пробі, мг/кг;

J – концентрація металу в аналізованому розчині, мкг/мл;

v – об'єм розведеної проби, мл;

P – маса золи, г;

K – коефіцієнт оголення, г золи/ г сухої маси [46].

2.2.2 Фотометричний метод визначення вмісту миш'яку (As)

Мінералізація зразків була заснована на обвуглені з використанням суміші оксиду магнію і нітрату магнію в спиртовому розчині. А потім вже проводили саму ж мінералізацію [47].

Проводили розчинення золи в 30-50 см³ HCl (0,3 моль/дм³) і уникали розбрикування, додавали HCl з густиною 1,19 г/см³ (з розрахунку 4 см³ кислоти на 1 г оксиду магнію) яку додали в зразок перед озоленням. Зольний розчин використовували для подальшого визначення.

Встановлювали прилад рис. 2.1 для перегонки та абсорбції миш'яку, підготавлювали необхідні реагенти (абсорбційний розчин, лужний розчин

миш'яку, робочий розчин миш'яку, розчин порівняння), відганяли утворений водень, що містив миш'як, все це відбувалося протягом 60 хвилин. Абсорбційний розчин який був каламутний, проціжували його через ватний тампон, що був розташований на насадці лійки.

Оптичну густину розчинів порівняння та проби відносно поглинаючого розчину вимірювали на фотоелектричному колориметрі при $\lambda=520+10$ нм у кюветах з відстанню між робочими поверхнями 20 мм.

Отриманим значенням оптичної густини з допомогою градуйованого графіку знаходили масу миш'яку.

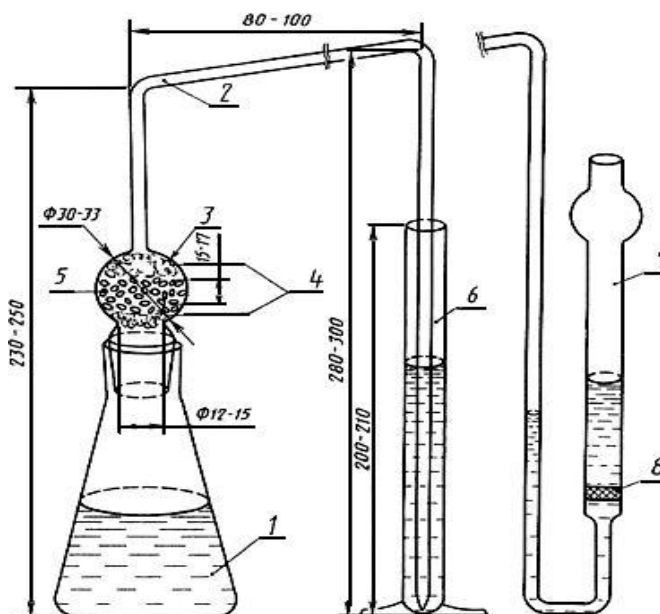
Розрахунок масової частки арсену проводили за формулою:

$$\chi = \frac{m_1 - m_2}{m} \quad (2.2)$$

де m_1 - маса арсену в випробувальному розчині знайдена за градуйованим графіком, мкг;

m_2 - маса арсену в контрольному розчині знайдена за градуйованим графіком, мкг;

m - маса наважки продукту, що взята на мінералізацію, г.



1 - реакційна колба, 2 - трубка, що з'єднується зі шлифом та капіляром, 3 - розширення для вати, 4 - вата, що пропитана уксуснокислим свинцем, 5 - гранули КОН, 6 - циліндр з поглинаючим розчином, 7 - поглинальний прибор з поглинаючим розчином, 8 - пориста складова пластина

Рисунок 2.1 – Прилад для відгонки і поглинання миш'яку

2.2.3 Колориметричне визначення вмісту ртуті

Визначення вмісту ртуті яке засновано на руйнуванні аналізованого зразка сумішшю азотної кислоти і сірчаної кислоти. Порівнювали зі стандартною шкалою при осадженні ртуті йодидом міді у вигляді тетраїодомеркуріата міді. Готували суспензію йодиду міді, основним та стандартним розчином була ртуть, а складений розчин містив сірчаноокислу мідь і сірчаноокислий натрій. "Відкритим" способом проводилась деструкція. Колба яка містила охолоджений деструктатор до неї додавалася суспензія йодиду міді 15 см³.

Перемішували колби три рази та залишали у спокої поки не відбулося повне осадження осаду, через одну годину зливали. Перед тим як збовтували та переносили на фільтр осад до нього добавляли 15 см³ розчину Na₂SO₄ концентрацією 10 г/дм³. Після фільтрування, промивали осад сумішшю 1:1 (ацетон + Na₂SO₄ концентрацією 10 г/дм³). Промивання відбувалося до тих пір поки не зник жовтий колір з промивної води, а рН < 5. Осад висушувався і оброблявся на фільтрі розчином йоду 3,5 г/дм³ в залежності від кольору осаду (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Визначення аликвотного об'єму за кольором осаду

Колір осаду	Приблизний вміст ртуті, мкг	Об'єм розчину йоду концентрації 3,5 г/дм ³ для розчинення ртуті, см ³	Аликвотний об'єм, що взяли для колориметру - вання, см ³
Білий	0,0-0,5	6,0	6,0
Білий	0,5-5,0	10,0	3,0 або 6,0
Білий з рожевим відтінком	5,0-15,0	15,0	0,5; 1,0 або 2,0
Блідо- рожевий	15,0-25,0	25,0	0,5; 1,0 або 2,0
Ярко- рожевий	Більш 25,0	25,0	0,5 та 1,0

Готувалася градуйована шкала.

Аліквотний об'єм який брали з табл. 3.1 переносили в пробірку розчином йоду 2,5 г/дм³ і доводили до 6 см³.

Таблиця 3.2 – Побудова градуйованої шкали

Кількість стандартного розчину ртуті, см ³	Об'єм розчину йоду концентрації 2,5 г/дм ³ , см ³	Вміст ртуті, мкг
0,00	6,00	0,00
0,15	5,85	0,15
0,25	5,75	0,25
0,50	5,50	0,50
0,75	5,25	0,75
1,00	5,00	1,00
1,25	4,75	1,25
1,50	4,50	1,50
1,75	4,25	1,75
2,00	4,00	2,00

Додавався складений розчин з бюретки по 3 см³, закривався пробками, відбувалося збовтування і витримування у певному місці поки не відбулося повне осадження.

Візуальним порівнянням кольору осаду в колориметричному методі виконували визначення ртуті, виконували у всіх пробірках градуйованої шкали.

Масову частку ртуті в мг/кг обчислювали за формулою:

$$\chi = \frac{(m_2 - m_1) * V}{V_1 * m} \quad (2.3)$$

де m_2 - маса ртуті в аліквотному обсязі, взятому для колориметрування,

яка визначена за градуїованою шкалою, мкг;

m_1 - маса ртуті в контрольному досліді, яка визначена за градуїованою шкалою, мкг;

V - об'єм розчину йоду концентрації 3,5 г/дм³, см³

V_1 - аліквотний об'єм, см³

m - маса зразку, яка взята для деструкції, г.

Обчислювали до третього десяткового знаку [48].

2.3 Статистичний метод обробки отриманих результатів

З математичних методів статистичні методи є поширеними. Їх використання передбачає опрацювання експериментальних даних для обґрунтування висновків. Необхідно знайти середнє арифметичне:

$$X_{\text{cp}} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n}$$

(2.4),

де X_1, X_2, X_3, X_n – статистичні ряди, n – вибірка.

Знаходження відхилення від середнього арифметичного кожного члена статистичного ряду відбувається таким чином:

$$|X_{\text{cp}} - X_1|$$

$$|X_{\text{cp}} - X_2|$$

(2.5)

$$|X_{\text{cp}} - X_3|,$$

Де X_{cp} – середнє арифметичне, X_1, X_2, X_3 – статистичні ряди.

Вказуванням похибки визначається практична корисність будь-якого вимірювання, тобто кількісна характеристика відхилення результату вимірювання від істинного значення вимірюваної фізичної величини.

$$m_x = \sqrt{\frac{\sum f_i (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}}$$

(2.6)

де m_x – похибка середнього арифметичного, f_i – частота варіанта, X_i – варіант вибірки, \bar{X} – середнє арифметичне, n – вибірка.

Результат статистичної обробки отриманих даних:

$$X \pm m_x \quad (2.7),$$

де X - середнє арифметичне, m_x – похибка середнього арифметичного.

Критерій Стюдента визначали, щоб переконатись у двох порівнюваних параметрів як різницю середніх арифметичних двох параметрів поділену на корінь квадратний із суми квадратів похибок середнього арифметичного двох параметрів:

$$t_\phi = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{(m_{x1}^2 + m_{x2}^2)}} \quad (2.8)$$

При $t_\phi \geq 3$ різниця між двома параметрами достовірна, якщо $t_\phi \leq 3$ – то звертаються до таблиці Стюдента. Рівень надійності оброблених результатів дослідження становить 95% [49].

3 ЕКСПРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Концентрація важких металів у замороженій рибі (*Gadus chalcogrammus*)

Найнижчий вміст свинцю був виявлений у тушках риби зі зразку 1б (0,445±0,110 мг/кг). У тушках риби зі зразків 1а та 1в вміст свинцю був дещо вищий (на 45,6% та 37,5% відповідно), але статистично значимої різниці між зразками виявлено не було. Найбільший вміст ртуті містив зразок 1б (0,08±0,02 мг/кг), відповідно у 4 рази ($p<0.05$) менший (зразок 1б) і у 2,5 рази ($p<0.05$) менше (зразок 1в) зразка 1а.

Вміст цинку найменше було знайдено у зразку 1в, що був менший від зразку 1а у 1,13 разів ($p<0.05$) і у 1,12 разів ($p<0.05$) відповідно від зразку 1б.

Концентрація кадмію зразок 1а менший від зразка 1б у 4,3 рази ($p<0.05$) і відповідно у 3 рази ($p<0.05$) зразка 1в.

Вміст міді у зразку 1а був більший на 1,4 разів ($p<0.05$) зразка 1в (найменший вміст міді 1,778±0,407 мг/кг).

Найбільший вміст миш'яку містив зразок 1в (0,16±0,01 мг/кг) який більший за зразок 1а у 0,6 разів ($p<0.05$) та у 0,9 разів ($p<0.05$) від зразку 1б.

Минтай заморожений зображено на рис.3.1[50].



Рисунок 3.1 – Минтай заморожений

Зазначимо, що встановлені концентрації у тушках минтаю є меншими за граничні показники, регламентовані ДСТУ 4868:2007 “Риба морожена” (вміст Pb не більше 1,0 мг/кг, вміст Hg не більше 0,4 мг/кг, вміст Zn не більше 40,0 мг/кг, вміст Cd не більше 0,2 мг/кг, вміст Cu не більше 10,0 мг/кг, вміст As не більше 5,0 мг/кг) та відповідають Національним гігієнічним правилам і нормативним документом «Нормування граничного вмісту окремих шкідливих речовин у харчових продуктах» від 18.05.2013 р. № 774/23306" [51-52].

Таблиця 3.1 – Вміст важких металів у замороженій рибі (минтай) в мг/кг

Показник	Норма стандарту ДСТУ 4868:2007	Заморожений минтай		
		Зразок 1а	Зразок 1б	Зразок 1в
Pb	$\leq 1,0$ мг/кг	0,648± 0,108	0,445± 0,110	0,612± 0,049
Hg	$\leq 0,4$ мг/кг	0,02± 0,00009#	0,08± 0,02	0,05± 0,001*
Zn	$\leq 40,0$ мг/кг	13,59± 0,76	13,57± 1,62	12,01± 2,58
Cd	$\leq 0,2$ мг/кг	0,015± 0,007	0,035± 0,007*	0,011± 0,001*
Cu	$\leq 10,0$ мг/кг	1,270± 0,343	1,272± 0,168	1,778± 0,407
As	$\leq 5,0$ мг/кг	0,11 ±0,04	0,15± 0,01	0,16± 0,01

Примітки:

* – порівняно із зразком 1а;

– порівняно із зразком 1б;

§ – порівняно із зразком 1в;

різниця між показниками достовірні при $p \leq 0,05$

3.2 Концентрація важких металів у солоній рибі (*Clupea harengus*)

Вміст важких металів в солоній рибі (атлантичний оселедець) представлено в табл. 3.2. Що показує найбільший вміст свинцю містив зразок 2а ($0,232 \pm 0,045$ мг/кг), що у 0,9 разів ($p < 0.05$) більший за 2б і 2в зразків.

Ртуті міститься менша кількість у зразку 2а, зразок 2б більший у 2 рази ($p < 0.05$), а зразок 2в у 3 рази ($p < 0.05$).

Солоня риба (оселедець атлантичний) зображено на рис. 3.2.



Рисунок 3.2 – Оселедець атлантичний (солоня риба)

Вміст кадмію міститься однакова кількість у зразках 2б і 2в, а зразок 2а менший у 1,3 рази ($p < 0.05$). Цинку в зразку 2а менший вміст у 1,1 разів ($p < 0.05$) в порівнянні з 2б, 2в. Концентрація міді найменша у зразку 2в і різниця у 4 рази ($p < 0.05$) зі зразком 2а та 1,4 рази ($p < 0.05$) зі зразком 2б. Вміст миш'яку у 1,5 рази ($p < 0.05$) більше (зразок 2б і 2в) ніж у зразку 2а. Концентрації важких металів в солоній рибі (атлантичний оселедець) відповідають ДСТУ 4868:2007 [51].

Таблиця 3.2 – Вміст важких металів в солоній рибі (атлантичний оселедець)

Показник и	Норма стандарту ДСТУ 4868:2007	Оселедець атлантичний (малосолоний)		
		Зразок 2а	Зразок 2б	Зразок 2в
Pb	$\leq 1,0$ мг/кг	0,232± 0,045	0,200± 0,028	0,208± 0,017
Hg	$\leq 0,4$ мг/кг	0,03± 0,03	0,06 ±0,001	0,09 ±0,02
Cd	$\leq 0,2$ мг/кг	0,03 ±0,007	0,04 ±0,001	0,04± 0,012
Zn	$\leq 40,0$ мг/кг	6,08± 0,61	6,72± 0,84	6,68± 0,52
Cu	$\leq 10,0$ мг/кг	0,810± 0,38	0,279± 0,032	0,199± 0,06
As	$\leq 5,0$ мг/кг	0,12± 0,01 [§]	0,18± 0,02*	0,18± 0,04

Примітки:

* – порівняно із зразком 2а;

– порівняно із зразком 2б;

§ – порівняно із зразком 2в;

різниця між показниками достовірні при $p \leq 0,05$.

3.3 Концентрація важких металів у копченій рибі (*Scomber scombrus*)

В табл.3.3 представлений вміст важких металів (Pb, Hg, Cd, Zn, Cu, As) в рибі холодного копчення (скупбрії), ці дані показують, що не всі досліджувані зразки відповідають вимогам стандарту, а саме вміст Hg в скупбрії холодного копчення перевищує норму в зразку 3а на 3% від норми.

Таблиця 3.3 Вміст важких металів в рибі холодного копчення(скупбрія)

Показники	Норма стандарту ДСТУ 4868:2007	Скупбрія холодного копчення		
		Зразок 3а	Зразок 3б	Зразок 3в
Pb	$\leq 1,0$ мг/кг	0,248±	0,187±	0,191±
		0,012	0,017*	0,053
Hg	$\leq 0,4$ мг/кг	0,14±	0,41±	0,03±
		0,02	0,02	0,03
Cd	$\leq 0,2$ мг/кг	0,019±	0,022±	0,024±
		0,0034	0,0012	0,0034
Zn	$\leq 40,0$ мг/кг	13,4±	11,9±	20,8±
		0,57 [#]	1,72	3,47*
Cu	$\leq 10,0$ мг/кг	0,769±	0,578±	1,8±
		0,269	0,089	0,25*
As	$\leq 5,0$ мг/кг	0,14±	0,08±	0,23±
		0,02	0,02	0,02*

Примітки:

* – порівняно із зразком 3а;

– порівняно із зразком 3б;

§ – порівняно із зразком 3в;

різниця між показниками достовірні при $p \leq 0,05$.

Скумбрію холодного копчення представлено на рис. 3.3.



Рисунок 3.3 – Скумбрія холодного копчення

Вміст Pb більше у зразку 3а у 1,3 рази за 3б і 3в зразків.

Ртуті містилось найбільше у зразку 3б ($0,41 \pm 0,02$ мг/кг) у 2,9 рази ($p < 0,05$) ніж у зразку 3а та у 13,6 разів ($p < 0,05$) від 3в, що перевищувало норму (не більше 0,4 мг/кг).

Концентрація кадмію зразку 3а у 1,1 рази ($p < 0,05$) більший зразка 3б, і у 1,3 рази ($p < 0,05$) зразка 3в.

Цинку найбільше містилося у зразку 3в який у 1,7 разів ($p < 0,05$) більший зразка 3в і у 1,5 ($p < 0,05$) разів від зразку 3а.

Вміст міді найменше містилося у зразку 3б який у 1,3 рази ($p < 0,05$) менше від зразка 3а і у 3,1 разів відповідно зразка 3в.

Миш'яку містилась найменша кількість у зразку 3б, що у 1,8 разів ($p < 0,05$) більше зразка 3а та у 2,9 разів відповідно зразка 3в.

Різні види риб можуть мати різний рівень накопичення важких металів через їхню біологічну специфіку та місце в ланцюгу живлення.

3.4 Порівняння вмісту важких металів у замороженій, солоній та копченій рибі в мг/кг

З таблиці 3.4 видно, що вміст важких металів різнився, тому що види риб були різні через їхню біологічну специфіку та місце в ланцюгу живлення. Середовище проживання риби, її харчова база, рівень забруднення водоймища та багато інших аспектів, які впливають на вміст важких металів.

Риба, що мешкала в забруднених водоймах або регіонах з високим рівнем промислового забруднення, може накопичувати більше важких металів. Старіші риби мають більше часу для накопичення важких металів у своєму організмі, тому можуть мати вищий вміст порівняно з молодшими особинами.

Таблиця 3.4 – Порівняння вмісту важких металів у замороженій, солоній та копченій рибі в мг/кг

Показник	Норма за ДСТУ 4868:2007	Минтай	Оселедець	Скумбрія
Pb	$\leq 1,0$ мг/кг	0,568± 0,063	0,213± 0,010*	0,209± 0,020*
Hg	$\leq 0,4$ мг/кг	0,050± 0,017	0,060± 0,017	0,193± 0,113
Zn	$\leq 40,0$ мг/кг	13,057± 0,523	0,037± 0,003*	0,022± 0,001*
Cd	$\leq 0,2$ мг/кг	0,020± 0,007	6,493± 0,207*	15,367± 2,751*
Cu	$\leq 10,0$ мг/кг	1,440± 0,169	0,403± 0,209*	1,049± 0,380
As	$\leq 5,0$ мг/кг	0,140± 0,015	0,160± 0,020	0,150± 0,044

Примітки: * – порівняно із минтаєм; # – порівняно із оселедцем; § – порівняно із скумбрією.

Таблиця 3.5 – Різниця між показниками достовірні при $p \leq 0,05$ для T-критерію для зазначених пар порівняння з табл.3.4

Види риб	Pb	Hg	Cd	Zn	Cu	As
Минтай Оселедець	0,027	0,704	0,002	0,001	0,020	0,474
Минтай Скумбрія	0,021	0,331	0,002	0,031	0,421	0,845
Оселедець Скумбрія	0,845	0,359	0,031	0,083	0,229	0,849

Впливають і такі фактори як: температура води, рН середовища, рівень солоності води та інші фактори також можуть впливати на здатність риби накопичувати важкі метали.

В табл.3.4 представлені найбільші показники вмісту важких металів різних видів риби. Можна зробити висновки, що минтай (заморожений) містив найбільшу кількість свинцю в порівнянні з оселедцем та скумбрією, що різнилися у 2,8 разів ($p \leq 0,05$) і відповідно у 2,6 разів ($p \leq 0,05$).

Скумбрія (холодного копчення) містила найбільший вміст ртуті 0,41 мг/кг, що перевищувало норму у 0,01 мг/кг. Що свідчить про те, що скумбрія (холодного копчення) є небезпечною для споживання. Вміст ртуті мав різницю із минтаєм у 5 разів ($p \leq 0,05$) і оселедцем у 4,6 разів ($p \leq 0,05$).

Вміст цинку спостерігалась більша кількість у скумбрії 20,8 мг/кг, що у 1,5 разів ($p \leq 0,05$) менше минтаю та у 3,1 разів ($p \leq 0,05$) менше оселедця відповідно. Концентрація кадмію містилась більшою у оселедцю атлантичному, що становила 0,040 мг/кг, у 1,1 разів ($p \leq 0,05$) та 1,7 разів ($p \leq 0,05$) від скумбрії відповідно. Вміст міді складав 1,8 мг/кг у скумбрії холодного копчення, що було більшим результатом від минтаю у 1,0 разів ($p \leq 0,05$) та від оселедцю у 2,2 рази ($p \leq 0,05$) відповідно. Концентрація миш'яку становила найбільший вміст в скумбрії холодного копчення 0,23 мг/кг, що у 1,4 рази ($p \leq 0,05$) більше від минтаю і у 1,3 рази ($p \leq 0,05$) від оселедцю.

Отже найбільший вміст важких металів містила скумбрія холодного

копчення, в якій показник вмісту ртуті перевищував норму, така риба є не безпечною для споживання. Найбезпечніше споживати оселедець та минтай.

Інформація з літературних джерел [53-56] показує якими можуть бути межі коливання металів і якими може бути розкид чисел, він значний, в більшій мірі залежить від елементів які є в складі води, ланцюзі харчування, проживання.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ

Перед початком експериментальних досліджень було проведено інструктаж з техніки безпеки, охорони праці та дії при надзвичайних ситуаціях. При виконанні кваліфікаційної роботи були дотриманні всі правила.

Перед початком роботи в лабораторії слід отримати належну підготовку та інструкції щодо безпеки від кваліфікованого інструктора або керівництва лабораторії.

Всі працівники повинні використовувати відповідний особистий захист, включаючи халати, рукавиці, окуляри або захисні шоломи, які зменшують ризики контакту з небезпечними речовинами.

Лабораторії повинні бути обладнані ефективною системою вентиляції для видалення запахів, пилу, газів та інших шкідливих речовин з робочого простору. Всі хімічні та біологічні речовини повинні бути належно позначені та зберігатися відповідно до інструкцій та стандартів безпеки [57].

Повинні проводитись регулярні інспекції обладнання та систем безпеки, щоб впевнитися, що вони функціонують належним чином.

Працівники повинні проходити навчання з питань безпеки та регулярно оновлювати свої знання. Робота з відкритим полум'ям забороняється

Біологічні та хімічні відходи повинні видалятися та знешкоджуватися відповідно до законодавства та нормативів безпеки.

В лабораторії повинні бути розроблені та вивчені плани дій в разі аварій, витоків речовин або інших надзвичайних ситуацій[57].

Проводять організаційно – технологічні заходи (інструктажі з заборони паління).

У приміщенні є план евакуації . З пожежною охороною міститься внутрішній телефон. У приміщенні дотримуються усіх вимог по пожежонебезпеці.

Розрізняють шкідливі й небезпечні фактори. Небезпечний фактор

призводить до травм і може сприяти погіршенню здоров'я. Шкідливий може призводити до меншої працездатності, захворювань, професійних захворювань.

Відповідальність несе завідувач за техніку безпеки в лабораторії Також проводять вступний інструктаж і проводиться іспит з техніки безпеки, стажування. Люди які не вивчили правила роботи з конкретними приладами до роботи з ними не допускаються[58].

Всі виробничі приміщення за стадією небезпеки ураження електрострумом поділяють на три :

- 1) без небезпеки;
- 2) з підвищеною небезпекою;
- 3) особливо небезпечні.

Захисне заземлення та занулення є засобами захисту від ураження струмом.

Робоче місце є тимчасовим (тобто в момент коли робітник працює саме на даному робочому місці) перебуванням в процесі трудової діяльності.

Систему заходів та пристроїв, що забезпечують гарну роботу зорового аналізатора та виключення негативного впливу світла виконують виробничі освітлювачі. Має бути загальне рівномірне освітлення, при роботі з документами освітлення має бути комбінованим [58].

Забезпечення безпеки праці у лабораторії – це завдання великої ваги, і воно вимагає ретельного вивчення та дотримання відповідних процедур та інструкцій. У разі сумнівів або питань щодо безпеки, слід звертатися до спеціалістів або керівництва лабораторії для отримання консультації та допомоги [59].

Правильна установка та регулярна перевірка лабораторного обладнання має бути.

Наявність відповідного обладнання для захисту від виникнення аварій (наприклад, біологічні сейфи, автоклави).

Безпечна обробка і утилізація біологічних відходів.

Строгий контроль за забрудненням і розподілом матеріалів.

Розробка і регулярна перевірка планів евакуації та екстрених сценаріїв.

Періодичне медичне обстеження працівників, які працюють з біологічними матеріалами високого ризику.

Регулярне навчання працівників з охорони праці та правил безпеки.

Ці заходи спрямовані на мінімізацію ризиків і забезпечення безпеки працівників та оточуючого середовища [59].

Техніка безпеки при роботі на комп'ютері.

ДСАнПН 3.3.2.007-98 «Державні санітарні правила і норми роботи з візуальним дисплейним терміналом електронно-обчислювальних машин» (затверджені Постановою Головного державного санітарного лікаря України №7 від 10 грудня 1998 р.; ДСАнПН 3.3.2.007-98).

Експлуатація персонального комп'ютера може викликати небезпечні фактори:

- електромагнітне випромінювання, що може бути завищеним;
- завищена статистична електрика;
- занижена іонізація повітря;
- перенапруга зору;
- недосконала освітленість на робочому місці.

Працюючи з електроприладами слід перевіряти наявність напруги на верхніх губах рубильників. Можливість одночасного дотику до металевих корпусів або металевих конструкцій і струмопровідних елементів може привести до ураження електричним струмом.

При працюванні необхідно періодично проходити навчання надавання першої медичної допомоги, перевірку знань охорони здоров'я [59].

Проходити медичні огляди позачергові.

Робота має виконуватись працівником лише та, що визначена робочою інструкцією.

Необхідно завжди перевіряти наявність засобів індивідуального захисту .

Охорона праці підтримує заходи та засоби збереження в перше чергу

здоров'я людини, її життя та працездатність.

ВИСНОВКИ

1. Визначення вмісту важких металів в замороженій рибі на прикладі минтаю з різних мереж міста Дніпро, вказує на те, що заморожена риба є безпечною для споживання. Вміст Pb, мг/кг: 0,648; 0,445; 0,612 мг/кг. Вміст Hg становив, мг/кг: 0,02; 0,08; 0,05 мг/кг. Вміст Zn, мг/кг: 13,59; 13,57; 12,01 мг/кг. Вміст Cd, мг/кг: 0,015; 0,035; 0,011. Вміст Cu мг/кг: 1,270; 1,272; 1,778. Вміст As мг/кг: 0,11; 0,15; 0,16.

2. Вміст важких металів в солоній рибі (оселедцю атлантичному) були в межах норми (вміст Pb, мг/кг: 0,232; 0,200; 0,208. Вміст Hg становив, мг/кг: 0,03; 0,06; 0,09. Вміст Zn, мг/кг: 6,08; 6,72; 6,68. Вміст Cd, мг/кг: 0,03; 0,04; 0,04. Вміст Cu мг/кг: 0,810; 0,279; 0,199. Вміст As мг/кг: 0,12; 0,18; 0,18). Це означає, що риба була виловлена в місцях з низьким забрудненням і може бути віднесена до безпечних для споживання джерел білка і інших корисних речовин. Є безпечною для споживання.

3. В скумбрії холодного копчення лише вміст ртуті перевищував межу норми в одному зразку 3б від норми не більше 0,4 мг/кг, а результат був 0,41 мг/кг, що на 0,01 мг/кг вище норми. Перевищення вмісту ртуті може свідчити про потенційну загрозу для здоров'я споживачів, оскільки ртуть є важким металом, який може бути шкідливим для організму людини при великих концентраціях.

4. Найбільший вміст ртуті був визначений у скумбрії холодного копчення, також скумбрія холодного копчення містила найбільше цинку, міді, миш'яку в порівнянні з минтаєм замороженим і оселедцем атлантичним; концентрація кадмію була більшою у оселедця атлантичного.

ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

Відповідно до отриманих результатів дослідження можна рекомендувати вживання мороженої та солоні риби, доступної у торгових мережах. Вживання копченої риби (скумбрії) потрібно обмежувати, зважаючи на підвищений рівень ртуті в ній. Окрім цього можна рекомендувати купувати морожену рибу та рибні продукти лише при наявності сертифіката відповідності санітарно-гігієнічним нормам.

Отримані результати дослідження можуть бути використані під час викладання навчальної дисциплін “Безпека життєдіяльності”, тема: “Основи здорового способу життя: здорове харчування”, та навчальної дисципліни “Токсикологія”.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Антоняк Г.Л., Багдай Т.В., Першин О.І., Бубис О.Є., Панас Н.Є., Олексюк Н.П. Метали у водних екосистемах та їх вплив на гідробіонтів. *Біологія тварин*. 2015. Т. 17. С. 9–24.
2. Storelli M. M. Toxic metals in aquatic organisms and the associated human health risk from seafood consumption. *Environment International*. 2019. P. 124-135.
3. Колесник Н.Л. Вплив важких металів на харчову цінність коропа і товстолобика в умовах інтенсивного вирощування. *Рибогосподарська наука України*. 2012. № 1. С. 100-104.
4. Зербино Д.Д. Экологическая патология: проблема превентивной медицины. концепция первичной профилактики. Часть 10. Болезни, вызываемые тяжелыми металлами. Ртутная болезнь. *Мистецтво лікування*. 2010. №10. С. 1-4.
5. Ротаєнко Ю., Касянчук В. Система заходів по зниженню вмісту небезпечних чинників в ланцюгу: водойма-риба-рибопродукція. IV Міжнародна науково-технічна конференція “Стан і перспективи харчової науки та промисловості”. *Міністерство Освіти і Науки України Тернопільський Національний Технічний університет імені Івана Пулюя*. 2017. С. 44-45.
6. Снітинський В. В., Онисковець М. Я. Основні механізми токсичної дії йонів важких металів на організм риб. *Науковий вісник Львівського Національного університету ветеринарної медицини та біотехнології ім. С. З. Гжицького*. 2011. Т.13. С. 471–477.
7. Authman M.M., Zaki M.S., Khallaf E.A. Use of fish as bioindicator of the effects of heavy metals pollution. *Journal of Aquaculture Research & Development J Aquaculture Research and Development*. 2015. Vol. 6. P. 4.

8. Дубініна А.А. Токсичні речовини в харчових продуктах і методи їх визначення. Київ: ВД «Професіонал». 2012. 384 с.
9. Assessing and managing the risks of hazardous substances in fish and fishery products. *Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)*. 2017. P.123-129.
10. Добрянська Г.М., Мельник А.П., Янович Н.Є. Особливості накопичення важких металів в організмі різних видів риби. *Науковий вісник ЛНУВМБТ імені С.З. Гжиського*. 2012.
11. Мислива Т.М. Важкі метали і мікроелементи в органах й тканинах представників іхтіофауни малих річок Житомирського Полісся. *Вісник ЖНАЕУ*. 2016. Т.1. №1. 26-35.
12. Eisler. R. Compendium of Trace Metals and Marine Biota. *Vertebrates R. Eisler* . 2009. Vol. 2. P. 522.
13. Якович Н.Є., Якович Д.О. Роль мікроелементів у життєдіяльності ставкових риби. *Науковий вісник*. 2014. Т. 16 . С.345-373.
14. Методичні рекомендації. Періодичність контролю продовольчої сировини та харчових продуктів за показниками безпеки МОЗ України від 7.12.2011. №886. База даних " Законодавство України". ВР України. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v0329282-04#Text>.
15. Ben Omar M., Mendiguchía C., Marhraoui M., Lafaoui G., Oulad-Abdellah M.K. Distribution of heavy metals in marine sediments of Tetouan coast (North of Morocco): natural and anthropogenic sources. *Environ. Earth Sci.* 2015. Vol. 74. P. 4171–4185.
16. Врублевська Т.Я., Най А., Бонішко О., Добрянська О. Моніторинг вмісту важких металів у водному басейні Добротвірської теплоелектростанції. *Тези доповідній Київської конференції з аналітичної хімії. Сучасні тенденції*. 2016. С. 91.
17. Shang Y.C. Integrated fish farming in China. *Aquaculture Mag.* 2008. V. 14. №2. P. 28–33.

18. Monfort M.C. Peche et aquaculture en Republique populaire pe Chine. *Peche Marit.* 2008. № 1322. P. 479–484.
19. Цуркан Л.В., Воліченко Ю.М., Шерман І.М. Особливості зимівлі цьоголітків рослиноїдних риб в умовах Півдня України. *Вісник аграрної науки Причорномор'я.* 2018. Вип. 2. С. 67–71.
20. Грициняк І.І. Науково-практичні основи раціональної годівлі риб. Київ: Рибка моя. 2007. С. 306.
21. Марценюк В.М., Потрохов О.С., Зінковський О.Г. Фізіолого-біохімічні особливості пристосування окуня річкового та коропа звичайного до дії підвищеної температури води. *Гидробиологічний журнал.* 2017. Т.53. С. 66–75.
22. Польовий А.М., Жигайло О.Л. Раціональне використання природних ресурсів в галузях АПК: навчальний посібник. Одеса : Одеський державний екологічний університет, 2021. 270 с.
23. Varadi L., Ronyal A. The history, present research woks, and future potential of sturgeon culture in Hungary. Booklet of abstracts: 3d Intern, sympos. on sturgeon. Piacenza, Italy 2007. P. 211–212.
24. Безусов А.Т., Манолі Т.А. Щодо питання про утворення біогенних амінів у харчових продуктах. *Наукові праці.* 2019. Т 8. С. 40-46.
25. Татаров А.В. Автоматизований контроль якості води. *Наукові записки.* 2012. Вип.2. С. 262-264.
26. Курант В.З., Хоменчук В.А., Бияк В.Я. Пути проникновения и содержания тяжелых металлов в организме рыб (обзор). *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Сер. Біологія.* 2011. Вип.2. С. 262-269.
27. Балабан Р. Б. , Курант В. З. Деякі аспекти білкового обміну риб за дії важких металів. Сучасні проблеми теоретичної та практичної іхтіології : мат. VI Міжнар. іхтіологічної наук.-практ. конф. Тернопіль, 2013. С. 23–24.
28. Мельник А.П., Куганський С.В., Власова Н.М., Михайленко Н.Г. Вміст та розподіл важливих металів в органах і тканинах промислових видів

риб Київського водосховища. *Рибогосподарська наука України*. 2009. №1. С. 93-98.

29. Багдай Т. В. Адаптивні зміни метаболізму у коропа лускатого на забруднення води важкими металами та пестицидами : автореф. дис. канд. Львів. 2016. С.22.

30. Цуркан Л.В., Воліченко Ю.М., Шерман І.М. Особливості зимівлі цьоголітків коропа в умовах Півдня України. *Таврійський науковий вісник*. 2018. Вип. 100. Т. 2. С. 331–336

31. Шерман І. М., Евтушенко М. Ю. Теоретичні основи рибництва : підручник для ВНЗ III-IV рівнів акред. для підготовки фахівців напряму "Водні біоресурси та аквакультура". К. : Фітосоціоцентр. 2012. С. 484.

32. Мельник А.П., Куганський С.В., Власова Н.М., Михайленко Н.Г. Вміст та розподіл важливих металів в органах і тканинах промислових видів риби Київського водосховища. *Рибогосподарська наука України*. 2009. №1. С. 93-98.

33. Корево Н. І., Гандзюра В. П. Особливості впливу важких металів на рибу за різної величини добового раціону. Біологічні дослідження: збірник наукових праць. 2015. С.184–187.

34. Г.М.Михальчук. Навчально-методичний посібник за редакцією Г.М.Михальчук майстра виробничого навчання Коломийського індустріально – педагогічного технікуму. *Рибні товари* .2015 р. С.68.

35. Співак В.В., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. Адсорбція йонів важких металів природними та модифікованими бентаноїдами. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Харків. 2010. Вип.11. С. 117–127.

36. Смирнюк Н.І. Забезпеченість населення України рибою та рибною продукцією на сучасному етапі становлення ринкових відносин. *Рибогосподарська наука України*. 2007.С. 76 -83

37. Хоменчук В. О., Курант В.З., Грубінко В.В. Біологічні бар'єри накопичення металів рибами. 2013. С. 287–291.

38. Amer M. W., Khalili F. I., Awwad A. M. (2010). Adsorption of lead, zinc and cadmium ions on polyphosphate-modified kaolinite clay. *Journal of environmental chemistry and ecotoxicology*. Vol. 2. P. 1-8.
39. Binkowski, Ł. J. Cadmium concentrations and their implications in Mallard and Coot from fish pond areas. *Chemosphere*. Vol. 119. 2015. P. 620–625.
40. Feng J. Transference of heavy metals (Hg, Cu, Pb and Zn) with the trophic structure in a polyculture pond: evidence from nitrogen stable isotope. *Aquac Res*. Vol. 47. 2016. P. 1996–2003.
41. Андрющенко А. І., Вовк Н. І. Аквакультура штучних водойм. Частина II: індустріальна аквакультура: підручник. Київ, 2014. С. 586.
42. Паска М.З. Методи контролю харчових виробництв. Навчальний посібник. Львів, 2012. С.105.
43. Жежеря В.А. Уміст та форми знаходження металів у озерах. *Наукові праці*. 2016. Вип. 269. С. 70-86.
44. Бондар О.І. Сучасні проблеми гідротехнічних споруд в Україні. *Вісник НАН України*. 2014. С. 40-47.
45. Шевченко В.В., Єрмілова І.А. Товарознавство та експертиза споживчих товарів. *ИНФА-М*. 2018. С.58.
46. ДСТУ 7670:2014 Сировина і продукти харчові. Готування проб. Мінералізація для визначення вмісту токсичних елементів. [Чинний від 01.07.2015].-Київ.2016. С. 18 с.
47. ГОСТ 26930-86 Сырье и продукты пищевые. Метод определения мышьяка.- Издательство стандартов. [Дата введения 1987-01-01]. 1987. С. 15.
48. ГОСТ 26927-86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути. .- Издательство стандартов. [Дата введения 1989-07-01]. (Межгосударственный стандарт). 1986. 12 с.
49. Гаркавий В.Г., Ярова В.В. Математична статистика. Київ: Професіонал. 2004. 484 с.

50. ДСТУ 2284:2010 Риба жива. Загальні технічні умови: (чинний від 01.01.2012). Національний стандарт України -К.: Держспоживстандарт України. 2012. 26 с.

51. ДСТУ 4868:2007 Риба морожена. Технічні умови. Київ: Держспоживстандарт. 2008. 23 с.

52. Державні гігієнічні правила і норми " Регламент максимальних рівнів окремих забруднюючих речовин у харчових продуктах " від 18.05.2013 № 774/23306. База даних " Законодавство України"/ВР України.

53. Черниченко І.О. Канцерогени у продуктах харчування, оцінка небезпеки. *Гігієна населених місць*. 2013. № 61.С 156-163.

54. Любарська Л.С. Гігієнічна оцінка забезпечення харчового раціону населення України цинком і міддю. Київ. 2016. 138 с.

55. Грубінко В. В. Роль металів в адаптації гідробіонтів: еволюційно-екологічні аспекти. *Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Біологія*. Тернопіль. 2011. № 2. С. 237–262.

56. СОУ 15.2-34821206-027:2009 Риба дрібна холодного копчення. Технічні умови, Київ: Державний комітет рибного господарства України. [Чинний 01.07.2010]. С.12.

57. Вахонева Г.М. Основи охорони праці в Україні. Харків, 2019. 508 с.

58. Кузнецов В.А. Пожежна безпек. Харків: Фактор. 2008. С.575

59. Ткачук К.Н., Халімовський М.О., Запарний В.В. та ін. Охорона праці та промислова безпека. *Навчальний посібник*. 2006. 280 с.