

УДК 619:614.31:638.16:632.95.024

## ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ВМІСТУ ХЛОРООРГАНІЧНИХ ТА ФОСФОРОРГАНІЧНИХ ПЕСТИЦИДІВ У МЕДІ ТА ПРОДУКТАХ БДЖІЛЬНИЦТВА

Г. А. Скрипка, В. В. Касянчук  
vkasianchuk@yandex.ua

Сумський національний аграрний університет, вул. Герасима Кондратьєва, 160,  
м. Суми, 32500, Україна

*Метою дослідження було зробити порівняльний аналіз вмісту хлороорганічних і фосфорорганічних пестицидів у меді та продуктах бджільництва, в залежності від їх ботанічного походження та періоду збору. Вміст залишкових кількостей пестицидів визначався методом газової хроматографії на приладі Agilent 7890 A GS System з ЕЗД ( $\mu$ ECD) та ТІД (NPD). Матеріалом для дослідження були зразки меду та інших продуктів бджільництва, відібрані на пасіках Одеської області.*

*Встановлено, що вміст хлороорганічних пестицидів, а саме ГХЦГ та ДДТ, у продуктах бджільництва залежав від їх ботанічного походження та періоду збору, не перевищував ГДР (0,005 мг/кг). Залишків фосфорорганічних та інших хлороорганічних пестицидів виявлено не було. Виявлено порівняно вищі рівні забруднення хлороорганічними пестицидами таких продуктів бджільництва як перга та обніжжя бджолине, вміст яких коливався від <0,001 до 0,0041 мг/кг для ГХЦГ, від <0,001 до 0,0045 мг/кг для ДДТ в обніжжі, та від 0,0028 до 0,0045 мг/кг для ГХЦГ, від 0,002 до 0,0046 мг/кг для ДДТ у перзі. Найменш забрудненим досліджуваними пестицидами було маточне молочко, в якому вміст ГХЦГ коливався від <0,001 до 0,0018 мг/кг, а вміст ДДТ від <0,001 до 0,0016 мг/кг. У меді бджолиному вміст хлороорганічних пестицидів коливався від <0,001 до 0,0031 мг/кг для ГХЦГ, від <0,001 до 0,0028 мг/кг для ДДТ. Найбільш вільним від досліджуваних забруднювачів був акацієвий і липовий мед, найбільш забруднений був соняшниковий мед, що пояснюється різною фізіологічною здатністю рослин акумулювати хлороорганічні пестициди.*

**Ключові слова:** МЕД, ПРОДУКТИ БДЖІЛЬНИЦТВА, ХЛОРООРГАНІЧНІ ТА ФОСФОРОРГАНІЧНІ ПЕСТИЦИДИ, МЕТОД АНАЛІЗУ, ГАЗОВА ХРОМАТОГРАФІЯ, МОНІТОРИНГ, ЗАБРУДНЕННЯ

## COMPARATIVE ANALYSIS OF ORGANOCHLORINE AND ORGANOPHOSPHORUS PESTICIDES IN HONEY AND BEE PRODUCTS

G. A. Skrypka, V. V. Kasyanchuk  
vkasianchuk@yandex.ua

Sumy national agrarian university, Gerasim Kondratyev Str., 160, Sumy, 32500, Ukraine

*The aim of the study was to conduct a comparative analysis of the contents of organochlorine and organophosphorus pesticides to honey and bee products, depending on the botanical origin and period of collection. The content of pesticide residues was determined by gas chromatography on the instrument Agilent 7890 A GS System with  $\mu$ ESD and NPD. The material for the study were samples of honey and other bee products, selected on the apiaries in the Odessa area.*

*It was established that the content of organochlorine pesticides such as dichlorodiphenyltrichloroethane and hexachlorocyclohexane in bee products depended on their botanical origin and period of data collection, and did not exceed the maximum allowable concentration (0.005 mg/kg). Residues of organophosphorus and other organochlorine pesticides were not found. The most contaminated bee products to organochlorine pesticides is ambrosia and bee pollen, the content of which ranged from <0.001 to 0.0041 mg/kg for hexachlorocyclohexane, from <0.001 to 0.0045 mg/kg for dichlorodiphenyltrichloroethane in bee pollen, and from 0.0028 to 0.0045 mg/kg for hexachlorocyclohexane, from 0.002 to 0.0046 mg/kg for dichlorodiphenyltrichloroethane in ambrosia. The least polluted is royal*

*jelly, it has hexachlorocyclohexane content ranged from <0.001 to 0.0018 mg/kg, dichlorodiphenyltrichloroethane content from <0.001 to 0.0016 mg/kg. Contents of organochlorine pesticides in honey ranged from <0.001 to 0.0031 mg/kg for hexachlorocyclohexane, from <0.001 to 0.0028 mg/kg for dichlorodiphenyltrichloroethane, the most free from pollutants studied were acacia honey and linden honey, was the most contaminated sunflower honey, explained by different physiological ability of plants to accumulate organochlorine pesticides.*

**Keywords:** HONEY, BEE PRODUCTS, ORGANOCHLORINE AND ORGANOPHOSPHORUS PESTICIDES, METHODS OF ANALYSIS, GAS CHROMATOGRAPHY, POLLUTION MONITORING

## **СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ И ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В МЕДЕ И ПРОДУКТАХ ПЧЕЛОВОДСТВА**

*Г. А. Скрыпка, В. В. Касянчук*  
vkasianchuk@yandex.ua

Сумской национальный аграрный университет, ул. Герасима Кондратьева, 160,  
г. Сумы, 32500, Украина

*Целью исследования было провести сравнительный анализ содержания хлорорганических и фосфорорганических пестицидов в меде и продуктах пчеловодства, в зависимости от их ботанического происхождения и периода сбора. Содержание остаточных количеств пестицидов определяли методом газовой хроматографии на приборе Agilent 7890 A GS System с ЭЗД ( $\mu$ ECD) и ТИД (NPD). Материалом для исследования были образцы меда и других продуктов пчеловодства, отобранных на пасажах Одесской области.*

*Установлено, что содержание хлорорганических пестицидов, а именно ГХЦГ и ДДТ в продуктах пчеловодства зависело от их ботанического происхождения и периода сбора, и не превышало ГДК (0,005 мг/кг). Остатков фосфорорганических и других хлорорганических пестицидов обнаружено не было. Наиболее загрязненными хлорорганическими пестицидами продуктами пчеловодства являются перга и пыльца пчелиная, содержание исследуемых поллютантов колебалось от <0,001 до 0,0041 мг/кг для ГХЦГ, от <0,001 до 0,0045 мг/кг для ДДТ в пыльце, и от 0,0028 до 0,0045 мг/кг для ГХЦГ, от 0,002 до 0,0046 мг/кг для ДДТ в перге. Наименее загрязненным является маточное молочко, в нем содержание ГХЦГ было в пределах от <0,001 до 0,0018 мг/кг, а содержание ДДТ от <0,001 до 0,0016 мг/кг. Содержание хлорорганических пестицидов в меде было в пределах от <0,001 до 0,0031 мг/кг для ГХЦГ, от <0,001 до 0,0028 мг/кг для ДДТ, наиболее низкие уровни исследуемых пестицидов были установлены в акациевом и липовом меде, а наиболее высокие — в подсолнечниковом меде, что объясняется различной физиологической способностью растений аккумулировать хлорорганические пестициды.*

**Ключевые слова:** МЕД, ПРОДУКТЫ ПЧЕЛОВОДСТВА, ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ И ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ, МЕТОД АНАЛИЗА, ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ, МОНИТОРИНГ, ЗАГРЯЗНЕНИЕ

Численні літературні дані свідчать про те, що мед та інші продукти бджільництва є чудовими продуктами харчування та лікарськими засобами. Відомо, що до кладу меду, бджолиного обніжжя, перги, маточного молочка входять різноманітні речовини: вуглеводи, протеїни, жири та жироподібні речовини, органічні кислоти, ензими, вітаміни, гормони, ароматичні речовини, мінеральні

сполуки. Мед та продукти бджільництва володіють протизапальною, антибактеріальною дією, підвищують захисні сили організму людини, її життєвий тонус. Але треба зазначити, що мед і продукти бджільництва володіють високими адсорбційними властивостями, що приводить до нагромадження небезпечних для здоров'я людини речовин, які знаходяться у ґрунті, воді та повітрі.

Тому у результаті діяльності людини, в мед ще до витягання його із стільників, потрапляють сторонні речовини. Погіршення екологічної обстановки призводить до забруднення меду важкими металами, радіонуклідами, пестицидами, а як наслідок лікування бджіл, ветеринарними лікарськими препаратами. На сучасному етапі виробництва продукції бджільництва значне місце займає екотоксикологічна оцінка та контроль якості і безпеки цих продуктів щодо відповідності вимогам, встановленим чинними нормативно-правовими актами [1–4].

Особливу увагу на сьогоднішній день викликають пестициди, порушення сільськогосподарських і гігієнічних регламентів, застосування яких веде до їх накопичення у довкіллі. Пестициди мігрують та накопичуються в різних трофічних ланцюгах: рослини–тварини–людина; вода–зоофітопланктон–риба–людина; рослини–бджоли–людина та ін. Пестициди, які знаходяться у ґрунті та водоймищах, розпадаються дуже повільно і завдають великої шкоди здоров'ю людини. Пестициди різних хімічних груп мають неоднакову стійкість, що зумовлює різну залишкову кількість їх в об'єктах оточуючого середовища [1, 5].

Найбільш стійкими є хлорорганічні пестициди, які давно заборонені для використання, але залишки яких знаходять майже у всіх продуктах харчування, що пояснюється їх тривалим терміном напіврозпаду та здатністю до кумуляції. [6, 7]. Більшість хлорорганічних пестицидів погано розчиняються у воді, але усі вони добре розчиняються в органічних розчинниках і жирах. Відмітна особливість хлорорганічних пестицидів полягає в тому, що вони довго зберігаються в організмі, накопичуються у жировій клітковині та внутрішніх органах. Ця група пестицидів стійка до дії факторів навколишнього середовища. У ґрунті, наприклад, деякі хлорорганічні сполуки зберігаються протягом 10 та більше років. Найважливішою відмінною характеристикою хлорорганічних сполук є

їх здатність у великих кількостях накопичуватися в продуктах тваринного та рослинного походження. Ця група пестицидів має нейротоксичну, гепатотоксичну, канцерогенну дію на організм людини, має цитогенетичну активність та ембріотоксичні властивості [8, 9]. Ще одна група сполук, яка донедавна була найпоширенішою у світовому пестицидному асортименті — фосфорорганічні пестициди. Ці речовини тривалий час широко використовувалися для захисту від шкідливих організмів. Основною перевагою фосфорорганічних пестицидів є відносно низька персистентність (порівняно з хлорорганічними сполуками) у навколишньому середовищі та організмі тварин. Більша частина фосфорорганічних сполук не володіє вираженою здатністю до кумуляції. Недоліками є те, що вони мають високу гостру нейротоксичну дію на людей і тварин, а також швидке формування резистентних популяцій шкідників при систематичному їх застосуванні. Більшість з цих сполук на сьогоднішній день заборонені [6, 9].

На сьогоднішній день існує перелік СОЗ (стійкі органічні забруднювачі), до якого входять такі пестициди: альдрин, хлордан, дільдрин, ендрін, гептахлор, гексахлорбензол, мірекс, токсафен, ДДТ (заборонений для використання у сільському господарстві, але використовується в деяких країнах для боротьби з переносниками захворювань згідно з вимогами ВОЗ), а також хлордекон, ендосульфат та ліндан (включаючи супутні альфа- і бета-ізомери ГХЦГ). Максимально допустимі рівні залишкових кількостей цих речовин у продуктах харчування зарегламентовані у державних і світових стандартах.

Нашою метою було дослідити та порівняти вміст залишкових кількостей хлорорганічних і фосфорорганічних пестицидів у меді та продукції бджільництва, відібраних у 2013 році з пасік різних районів Одеської області.

## Матеріали і методи

Матеріалом для досліджень були проби меду, обніжжя, перги та маточного молочка, які були відібрані на пасіках Білгород-Дністровського, Овідіопільського та Роздільнянського районів Одеської області в період медозбору у 2013 році. Об'єктом досліджень були залишки хлороорганічних пестицидів (альдрін, гептахлор, ДДТ (та його метаболіти), ГХЦГ ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ізомери) та фосфорорганічних пестицидів (хлорофос, метафос, ДДВФ, карбофос, базудін). Визначення пестицидів проводилося методом газової хроматографії після відповідного екстрагування їх з проби розчинниками, очистки екстракту за допомогою твердофазної екстракції. Ідентифікація здійснювалася за часом утримання, а кількісне визначення — методом зовнішніх стандартів за площею піків. Межа кількісного визначення методу для хлороорганічних пестицидів становила 0,001 мг/кг, для фосфорорганічних пестицидів 0,01 мг/кг. Для проведення досліджень використовували газовий хроматограф «Agilent 7890 A GS System» з ЕЗД ( $\mu$ ECD) та ТІД (NPD).

*Реактиви і розчини.* Для проведення досліджень використовували ацетон х.ч., гексан для хроматографії фірми «Merk», диетиловий ефір, вільний від перекису, стабілізований «медичний», сульфат натрію, безводний, х.ч., фірми «Fluka», додекан, 99,8 %, фірми «Fluka», флорисіл для хроматографії фірми «Fluka»; стандартні зразки пестицидів (ДСЗУ, ФХІ ім. Богатського, Одеса, Україна) з концентрацією 100,0 мкг/см<sup>3</sup>.

*Підготовка проб для дослідження. Екстрагування*

Мед. 30,0±0,01 г меду змішували в фарфоровій ступці з такою кількістю сульфату натрію безводного, щоб виникла кашкоподібна суміш, яку переносили в колбу на 500 см<sup>3</sup>. Пестициди екстрагували 100 см<sup>3</sup> ацетону на струшувачі 30 хв. Екстракт декантували через скляну лійку із шаром безводного сульфату натрію в колбу на 250 см<sup>3</sup>. Залишок струшували з

додатковими 50 см<sup>3</sup> ацетону 20 хв і екстракт знову декантували через шар безводного сульфату натрію. Об'єднані екстракти випаровували на ротаційному випарювачі при температурі 50 °С під низьким тиском. Перед випаровуванням додавали 0,5 см<sup>3</sup> додекану. Сухий залишок розчиняли в 5 см<sup>3</sup> гексану [10–19].

Обніжжя, перга. 30,0±0,01 г бджолиного обніжжя/перги поміщали в конічну колбу. Пестициди екстрагували 100 см<sup>3</sup> ацетоном на струшувачі 30 хв. Екстракт декантували через скляну лійку із шаром безводного сульфату натрію в колбу на 250 см<sup>3</sup>. Залишок струшували з додатковими 50 см<sup>3</sup> ацетону 20 хв і екстракт знову декантували через шар безводного сульфату натрію. Об'єднані екстракти випаровували на ротаційному випарювачі при температурі 50 °С під низьким тиском. Перед випаровуванням додавали 0,5 см<sup>3</sup> додекану. Сухий залишок розчиняли в 5 см<sup>3</sup> гексану [10–19].

Маточне молочко. 10,0±0,01 г маточного молочка змішували в фарфоровій ступці з такою кількістю сульфату натрію безводного, щоб виникла кашкоподібна суміш, яку переносили в колбу на 200 см<sup>3</sup>. Пестициди екстрагували 50 см<sup>3</sup> ацетону на струшувачі 30 хв. Екстракт декантували через скляну лійку із шаром безводного сульфату натрію в колбу на 250 см<sup>3</sup>. Залишок струшували з додатковими 25 см<sup>3</sup> ацетону 20 хв і екстракт знову декантували через шар безводного сульфату натрію. Об'єднані екстракти випаровували на ротаційному випарювачі при температурі 50 °С під низьким тиском. Перед випаровуванням додавали 0,5 см<sup>3</sup> додекану. Сухий залишок розчиняли в 5 см<sup>3</sup> гексану [10–19].

*Очистка.* Очистку проводили на приладі для твердофазної екстракції фірми Varian, використовували патрони Varian для твердофазної екстракції пористі, які готували до роботи таким чином: насипали шар активованого флорисілу висотою 2 см та шар безводного сульфату натрію також висотою 2 см і змочували їх 10 см<sup>3</sup> гексану. Отримані екстракти наносили на

підготовлений патрон. Елюювали патрони зі швидкістю на більше 5 мл/хв сумішшю елюентів (гексана з діетилефіром), об'ємом 30 см<sup>3</sup>. Елюат концентрували з додаванням 0,5 см<sup>3</sup> додекану до об'єму 3 см<sup>3</sup> [10–19].

Сконцентрований елюат переносили у віялки для проб об'ємом 1,5 см<sup>3</sup>, які розміщували в треку автоінжектора. Хроматографічне розділення і кількісне визначення проводили при наступних умовах (Газовий хроматограф «Agilent 7890 A GS System»):

*Для визначення хлорорганічних пестицидів (детектор ЕЗД/μECD):*

Газ носій — азот, 60 см<sup>3</sup>/хв, піддув — гелій, 3 см<sup>3</sup>/хв, ділення потоку 1:3; температура інжектора: 250 °С; колонка: Agilent HP-5MSI, (довжина 30 м; внутрішній діаметр 0,25 мм, товщина нерухомої фази 0,25 мкм), температура колонки: 80 °С за 1 хв; 180 °С за 4,33 хв; 205 °С за 16 хв; 290 °С від 16 до 23 хв; температура детектора: 300 °С; об'єм введення: 1 мкл [20–22].

*Для визначення фосфорорганічних пестицидів (детектор ТІД/NPD):*

Газ носій — гелій 30 см<sup>3</sup>/хв, піддув — водень, 3 см<sup>3</sup>/хв, повітря, 60 см<sup>3</sup>/хв, ділення потоку 1:3; температура інжектора: 200 °С; колонка: Agilent HP-5, (довжина 30 м; внутрішній діаметр 0,32 мм, товщина нерухомої фази 0,25 мкм); температура колонки: 75 °С за 0 хв; 200 °С за 21,25 хв; температура детектора: 300 °С; об'єм введення: 1 мкл [20–22].

*Час утримання пестицидів*

Хлорорганічні пестициди: α-ГХЦГ — 6,756 хв; β-ГХЦГ — 7,214 хв; γ-ГХЦГ — 7,33 хв; гептахлор — 8,950 хв; альдрин — 9,850 хв; ДДЕ — 13,410 хв; ДДД — 15,401 хв; ДДТ — 17,431 хв [7, 8, 10].

Фосфорорганічні пестициди: ДДВФ — 4,057 хв; базудин — 7,635 хв; метафос — 8,564 хв; карбофос — 9,486 хв; хлорофос — 11,547 хв [20–22].

### Результати й обговорення

У результаті дослідження встановлено, що зразки різних видів продуктів бджільництва в різній мірі

містили залишки хлорорганічних пестицидів (ДДТ (та його метаболіти), ГХЦГ (α, β, γ-ізомери)). Інших пестицидів як хлорорганічних, так і фосфорорганічних у досліджуваних зразках продуктів бджільництва виявлено не було. Результати досліджень вмісту хлорорганічних пестицидів у меду та інших продуктах бджільництва представлені у таблиці.

Результати досліджень представлені як середні величини із зазначенням їх максимального та мінімального рівня. Всього було досліджено 40 проб меду, в тому числі: 10 проб з різнотрав'я (в тому числі різнотрав'я з рапсом та соняшником), 8 проб з акації (в тому числі з акації та різнотрав'я), 8 проб з липи, 6 проб з гречихи та 8 проб з соняшнику; 35 проб обніжжя бджолиного, в тому числі: 9 проб з акації (в тому числі з акації та різнотрав'я), 10 проб з різнотрав'я (в тому числі різнотрав'я з рапсом та соняшником), 8 проб з гречихи, 8 проб з соняшнику; 20 проб перги; 15 проб маточного молочка.

У досліджуваних зразках меду, встановили, що більш високий рівень забруднення ГХЦГ (α, β, γ-ізомери) та ДДТ (та його метаболіти) спостерігався у соняшниковому меду, який був отриманий у серпні, порівняно до зразків меду іншого ботанічного походження. Найбільш вільним від цих токсикантів був монофлорний мед, такий як акацієвий та липовий, що були отримані за період травня та червня, тоді як вміст залишкових кількостей пестицидів у меду з різнотрав'я, за весь період медозбору, був на постійному рівні. Поліфлорний мед, зібраний з таких медоносів, як акація та різнотрав'я, був більш забрудненим, ніж монофлорний мед з акації, в ньому було знайдено залишки ДДТ (та його метаболіти), в той час, як акацієвий мед був вільним від цього пестициду. Монофлорний мед з гречихи, за вмістом залишкових кількостей досліджуваних пестицидів, був приблизно на одному рівні з медом, отриманим з різнотрав'я.

**Вміст залишкових кількостей хлороганічних пестицидів у зразках продуктів бджільництва, мг/кг, в залежності від ботанічного походження та періоду збору**

Продукти бджільництва	Джерело збору	Період збору	ГХЦГ ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -ізомери) мг/кг	ДДТ (та його метаболіти) мг/кг
Мед	Різотрав'я	Травень	0,0017–0,002	0,0015–0,0019
	Різотрав'я з рапсом		0,002–0,0025	0,0015–0,002
	Акація	Травень–червень	<0,001*–0,0017	<0,001
	Акація з різотрав'ям		<0,001–0,002	<0,001–0,0018
	Різотрав'я	Червень-липень	0,0018–0,002	0,0014–0,002
	Липа		<0,001–0,0016	<0,001–0,0015
	Різотрав'я	Липень	0,0019–0,0022	0,0017–0,0023
	Різотрав'я з соняшником		0,0017–0,0025	0,0019–0,0024
	Гречка		0,0018–0,0025	0,0017–0,0022
	Різотрав'я	Серпень	0,0017–0,0023	0,0016–0,0023
Соняшник	Серпень	0,0024–0,0031	0,0019–0,0028	
Обніжжя	Акація	Травень	<0,001–0,0016	<0,001–0,0017
	Різотрав'я, рапс	Травень–червень–липень	0,0028–0,003	<0,0022–0,0027
	Липа	Липень	0,0018–0,002	0,0016–0,002
	Гречиха	Липень	0,0023–0,0026	0,0021–0,0024
	Соняшник	Серпень	0,003–0,0041	0,003–0,0045
Перга		Травень	0,0028–0,0031	0,002–0,0027
		Червень	0,0026–0,0032	0,002–0,0026
		Липень	0,0027–0,003	0,0023–0,0036
		Серпень	0,0033–0,0045	0,003–0,0046
Маточне молочко		Травень	<0,001	<0,001
		Червень	<0,001–0,0013	<0,001
		Липень	<0,001–0,0015	<0,001–0,0014
		Серпень	<0,001–0,0018	<0,001–0,0016

Примітка: \* — довірна ймовірність  $P = 0,95$

Аналогічна тенденція спостерігалася в інших продуктах бджільництва. Так, монофлорне обніжжя, зібране переважно з таких рослин, як акація та липа, було найменш контаміноване пестицидами. Найбільш забрудненим було обніжжя, зібране бджолами за період цвітіння рослини-медоносу соняшника. У перзі вміст залишкових кількостей пестицидів за період з травня по червень був приблизно однаковим, а у липні та серпні місяцях спостерігалася його збільшення, особливо на тих пасіках, де бджоли отримували взяток з рослини-медоносу соняшника.

Маточне молочко було найчистіше щодо вищезазначених пестицидів, але їх вміст у ньому також збільшувався у середині та наприкінці медозбору.

Отже, як свідчать дані таблиці, вміст ГХЦГ ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ізомери) та ДДТ (та його метаболіти) в меді та інших продуктах бджільництва знаходиться в межах допустимих нормативів, встановлених вітчизняними законодавчими актами (ГДР не більше 0,005 мг/кг).

Найменший вміст вказаних пестицидів у продуктах бджільництва можна розглядати як їх відсутність,

оскільки вміст залишків пестицидів менше, ніж 0,001 мг/кг, перебуває за межею визначення цього методу. Також з таблиці видно, що продукти бджільництва в різній мірі містили залишки пестицидів, що залежало від біологічних особливостей рослин-медоносів. З літературних джерел відомо, що різні рослини мають неоднакову здатність до кумуляції залишків пестицидів з ґрунту, що відображується на їх накопиченні у меді та інших продуктах бджільництва. Вірогідність забруднення продукції бджільництва пропорційна спорідненості пестициду з рослиною, безпосередньо з якої бджоли отримували нектар. Неполарні пестициди (до яких відносять хлорорганічні пестициди) споріднені з рослинами, які мають ліпіди, каротин, віск. До таких рослин, наприклад, відносять соняшник, який має потужну кореневу систему, яка здатна до вилучення з ґрунту пестицидів [3, 23, 24]. Так, мед та продукти бджільництва, зібрані у період, коли бджоли збирали нектар переважно з таких рослин як акація та липа (монофлорні), практично не містили залишків пестицидів, або містили їх в дуже малій кількості. Тоді як продукти бджільництва, отримані в період, коли бджоли збирали пилок з таких рослин як лугові трави, гречиха та соняшник, містили пестициди в більшій кількості.

Ступінь забрудненості меду та продуктів бджільництва пестицидами слід пов'язувати не стільки з видовими особливостями рослин-медоносів, скільки з

рівнем забрудненості певними пестицидами ґрунтів та їх здатністю тривалий час зберігатися [25]. Найбільше накопичення залишкових кількостей пестицидів спостерігалось у продуктах бджільництва, коли бджоли брали взяток з лугових та польових рослин, що пояснюється більшою вірогідністю накопичення цих сполук у ґрунтах, які підлягали обробці пестицидами у минулому.

На рисунку 1 представлено узагальнені значення вмісту досліджуваних пестицидів у продуктах бджільництва. Як свідчать дані, що наведені на рисунку 1, найбільш контамінованими пестицидами були такі продукти бджільництва як обніжжя та перга і в меншій мірі маточне молочко. Мед за вмістом цих пестицидів має проміжні значення. Отримані дані, свідчать про те, що мед та продукти бджільництва, що вироблені в Одеській області, за вмістом пестицидів можна віднести до якісних і безпечних для здоров'я споживачів.

Аналіз середніх значень вмісту ГХЦГ ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ізомери) та ДДТ (та його метаболіти) в меду залежно від ботанічного походження та періоду збору (рис. 2) показав, що майже всі зразки меду містили більше залишкових кількостей ГХЦГ ніж ДДТ, окрім зразків меду з різнотрав'я, які були зібрані за період червня, липня та серпня, контамінація яких вищевказаними пестицидами знаходилась на однакових рівнях, в деяких пробах превалював вміст ДДТ.

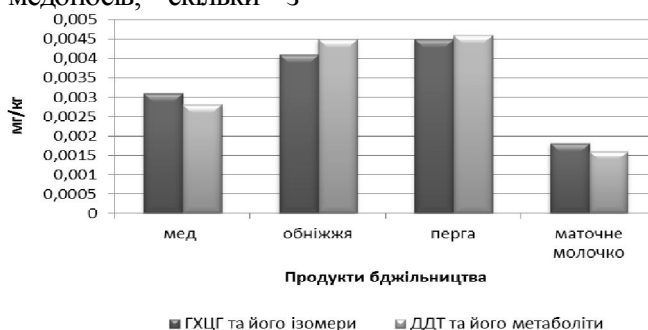


Рис. 1. Порівняльний аналіз забрудненості хлорорганічними пестицидами продуктів бджільництва в залежності від їх виду (середні значення)

Слід також зазначити, що мед, зібраний у травні, був менш контамінованим порівняно до меду, зібраному в серпні. У зазначених видах монофлорного меду, який зібрали за період

з травня по червень, вміст ГХЦГ та ДДТ був в середньому нижчим на 0,001–0,0015 мг/кг, ніж у зразках монофлорного меду, який зібрали за період липня та серпня.

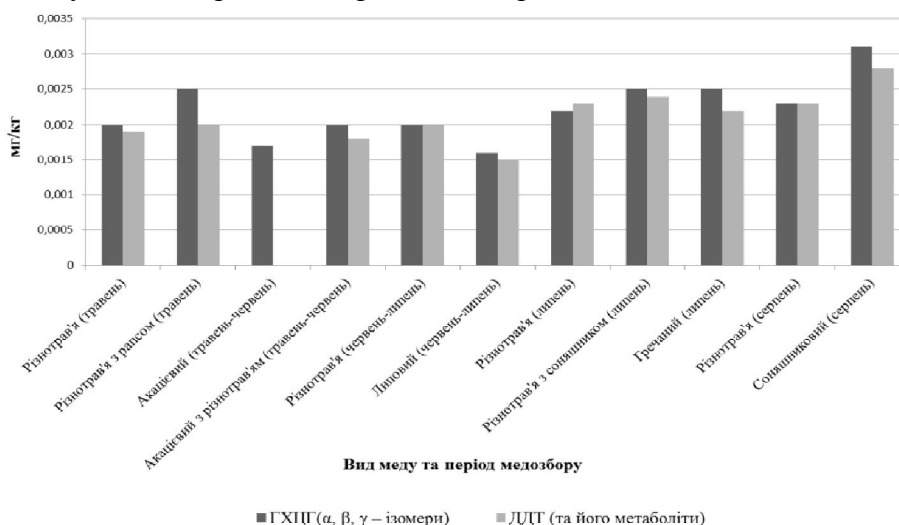


Рис. 2. Вміст залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів (ГХЦГ α, β, γ-ізомери, ДДТ та його метаболіти) у меді бджололиному в залежності від ботанічного походження та періоду мезозбору

Проаналізували динаміку концентрації ГХЦГ (α, β, γ-ізомери) та ДДТ (та його метаболіти) за середніми даними, отриманими при дослідженні проб обніжжя бджололиного. Згідно з даними, наведеними на рисунку 3, обніжжя бджололине з соняшнику має найбільш високий рівень контамінації зазначеними пестицидами порівняно до інших ботанічних видів обніжжя. На другому місці за рівнем забруднення вищезазначеними пестицидами знаходиться обніжжя, що має

походження з різотрав'я. Обніжжя, що було зібране з акації мало самий низький рівень контамінації. В той же час не було зафіксовано чіткої тенденції щодо порівняльного вмісту ГХЦГ(α, β, γ-ізомери) та ДДТ (та його метаболіти) в обніжжі бджололиному: в акацієвому та соняшниковому обніжжі превалювали ДДТ (та його метаболіти), в обніжжі з гречихи — ГХЦГ (α, β, γ-ізомери), а в обніжжі з липи — досліджувані пестициди мали однакові значення.

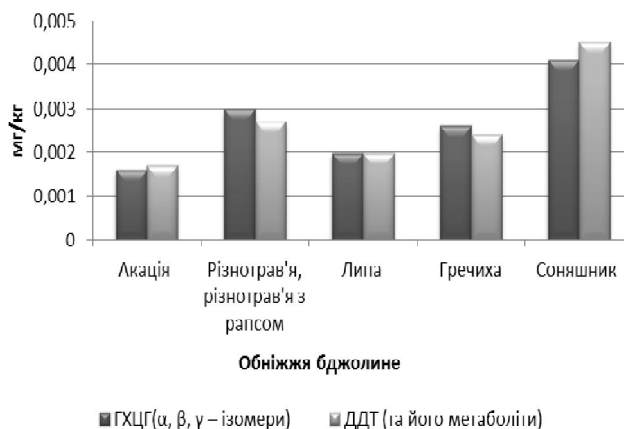


Рис. 3. Вміст залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів (ГХЦГ α, β, γ-ізомери, ДДТ та його метаболіти) в обніжжі бджололиному в залежності від його ботанічного походження



Вміст залишкової кількості пестицидів у перзі графічно зображено на рисунку 4. Спостерігається підвищення контамінації перги пестицидами всередині та наприкінці періоду медозбору. У досліджених пробах перги, зібраних за період з травня та червня, превалювала наявність залишків ГХЦГ ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ізомери), у пробах, зібраних за період липня — ДДТ (та його метаболіти), у пробах, зібраних за період серпня ГХЦГ ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ізомери) та ДДТ (та його метаболіти) містились практично у рівних кількостях.

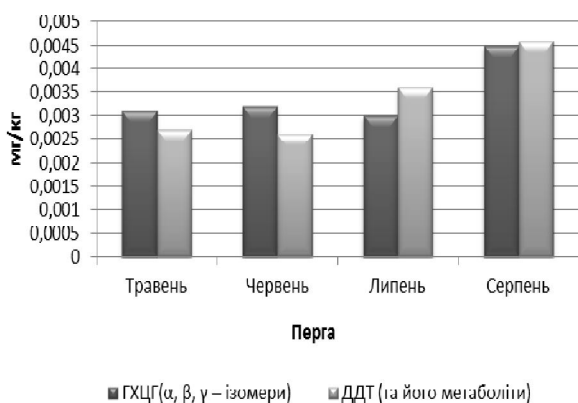


Рис. 4. Вміст залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів (ГХЦГ  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ізомери, ДДТ та його метаболіти) в перзі в залежності від періоду збору

У пробах маточного молочка (рис. 5) вміст залишкових кількостей ГХЦГ ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ізомери) превалював над вмістом ДДТ (та його метаболіти), збільшення контамінації пестицидів відбувалось у липні та серпні.

## Висновки

1. Залишкові кількості хлорорганічних пестицидів, а саме ГХЦГ ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ізомери) та ДДТ (та його метаболіти), у продуктах бджільництва, відібраних на пасіках Одеської області у 2013 році не перевищують ГДК (0,005 мг/кг), що свідчить про їх токсикологічну безпечність.

2. Найбільша контамінація ГХЦГ ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ізомери) та ДДТ (та його метаболіти) спостерігається у перзі та обніжжі, що вказує на здатність пестицидів акумулюватися у цих продуктах внаслідок їх присутності у рослинах-медоносах. Кількість пестицидів у перзі досягала 0,0045 мг/кг для ГХЦГ ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ізомери) та 0,0046 мг/кг для ДДТ (та його метаболіти); в обніжжі ці пестициди досягали 0,0041 мг/кг для ГХЦГ ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ізомери) та



Рис. 5. Вміст залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів (ГХЦГ  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ізомери, ДДТ та його метаболіти) в маточному молочку в залежності від періоду збору

0,0045 мг/кг для ДДТ (та його метаболіти), та залежала від їх ботанічного походження.

3. Найменша кількість залишків пестицидів спостерігалась у маточному молочку порівняно з іншими продуктами бджільництва, та становила 0,0018 мг/кг для ГХЦГ ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ізомери) та 0,0016 мг/кг для ДДТ (та його метаболіти).

4. Накопичення пестицидів у меду залежала від ботанічного походження меду і коливалась від  $<0,001$  до 0,0031 мг/кг для ГХЦГ ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ізомери) та  $<0,001$  до 0,0028 мг/кг для ДДТ (та його метаболіти). Найбільш «чистим» серед досліджуваних видів меду за ботанічним походженням був акацієвий мед, найбільш «забрудненим» був соняшниковий мед, що відображає різні властивості рослин до накопичення пестицидів.

**Перспективи подальших досліджень.** Вдосконалити проведення ветеринарно-санітарної експертизи меду та продуктів бджільництва щодо вмісту пестицидів на основі аналізу ризику та провести дослідження фізико-хімічних показників меду.

1. Blasco C., Fernandes M., Pena A., Lino C. Assessment of Pesticide Residues in Honey Samples from Portugal and Spain. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2003, vol. 51, no. 27. Available at: <https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/10589/1/Assessment%20of%20Pesticide%20Residues%20in%20Honey%20Samples%20from%20Portugal%20and%20Spain.pdf>
2. Cornet V. A., Pidlisnyuk V. V. Problem useless and forbidden pesticides for Ukraine and their effects on health of the population. *Environmental safety*, 2010, vol. 10, no. 2. Available at: [http://www.kdu.edu.ua/EKB\\_jurnal/2010\\_2\(10\)/pdf/43.pdf](http://www.kdu.edu.ua/EKB_jurnal/2010_2(10)/pdf/43.pdf)
3. Crook L. S. Ecotoxic effect of pesticides in agrocenoses Ukraine as a function of physical and chemical structure of the molecules. Candidate veterinary sci. diss. Kyiv, 2001. 160 p. (In Ukrainian).
4. Bohatko N. M., Olejnik L. V., Vlasenko V. V. Guidelines on veterinary-sanitary examination of honey and other bee products. Bila Tserkva, 2008. 62 p. (In Ukrainian).
5. Kahanets A. A. Effect of sanitation honey production, different botanical origin, in terms of its quality and safety. Candidate veterinary sci. diss. Sumy, 2012. 175 p. (In Ukrainian).
6. Yevtushenko M. D., Mariutin F. M., Turenko V. P. Phytopharmacology. Kyiv, Visha Osvita, 2004. 426 p. (In Ukrainian).
7. Levchenko V. I., Rozumnyuk A. V., Novozhytska Y. M. ta in. The veterinary toxicology of laboratory. Bila Tserkva, 2012, 216 p. (In Ukrainian).
8. Malinin O. A., Khmel'nitsky G. A., Kutsan A. T. Veterinary toxicology. Korsun-Shevchenkivskiy, ChP Maydanchenko, 2002, 464 p. (In Ukrainian).
9. Chmylenko F. O., Sidorova L. P. [Chemical control of food quality]. Dnipropetrovsk, 2006, 304 p. (In Ukrainian).
10. DSTU EN 1528-1-2002 Fatty food. Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs). General EN 1528-1:1996, IDT 18 p. (in Ukrainian).
11. DSTU EN 1528-2-2002 Part 2. Fatty food. Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs). Extraction of fat, pesticides and PCBs, and determination of fat content. EN 1528-2:1996, IDT 21 p. (In Ukrainian).
12. DSTU EN 1528-3-2002 Part 3. Fatty food. Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs). Clean-up methods. EN 1528-3:1996, IDT 22 p. (In Ukrainian).
13. DSTU EN 1528-4-2002 Part 4. Fatty food. Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs). Determination, confirmatory tests, miscellaneous. 16 EN 1528-4:1996, IDT 16 p. (In Ukrainian).
14. DSTU EN 12393-1:2003 Foods of plant origin — Multiresidue methods for the gas chromatographic determination of pesticide residues — Part 1: General considerations. EN 12393-1:1998, IDT 16 p. (In Ukrainian).
15. DSTU EN 12393-2:2003 Foods of plant origin — Multiresidue methods for the gas chromatographic determination of pesticide residues — Part 2: Methods for extraction and cleanup. EN 12393-2:1998, IDT 34 p. (In Ukrainian).
16. DSTU EN 12393-3:2003 Foods of plant origin — Multiresidue methods for the gas chromatographic determination of pesticide residues — Part 3: Determination and confirmatory tests. EN 12393-3:1998, IDT 14 p. (in Ukrainian).
17. DSTU 3127-95 State standart 3127-95. Pollen load and compositions (flower pollen). Kyiv, State Standard of Ukraine, 1996, 25 p. (In Ukrainian).
18. GOST 30349-96 State standart 30349-96. Fruits, vegetables and derived products. Methods for determination of organochlorine pesticides residues. Kyiv, State Standard of Ukraine, 1998, 16 p. (In Ukrainian).
19. SOU 01.25-37-371:2005. State standart 01.25-37-371:2005. Veterinary-sanitary examination of bee products. The conduct. Kyiv, Ministry of Agrarian Policy of Ukraine, 2005, 45 p.
20. Polishchuk V. P. Beekeeping. Lviv, Ukrainskiy pasechnyk, 2001. 296 p. (In Ukrainian).
21. Tsarev N. I., Tsarev V. I., Katrakov I. B. Practical Gas Chromatography. Barnaul, 2000. 165 p. (In Russian).
22. Hayver. K. High-performance gas chromatography, 1993. 288 p.
23. Lischuk A. M., Galenko R. S., Ecological and toxicological evaluation of honey over the content of residual amounts of persistent organochlorine pesticides. Proc. of the Scientific Journal of the National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine. Kyiv, 2009, pp. 207–213 (in Ukrainian).
24. Pashayan S. A. Ecological and biological bases of determining resistance to diseases of bees. Ekaterinburg, 2012. 294 p. (In Russian).
25. Melnyk M. V. Veterinary-sanitary examination of honey in environmental conditions Ukraine. Candidate veterinary sci. diss. Kyiv, 2002. 185 p. (In Ukrainian).