

Osvrt na toksično djelovanje nekih organsko-kemijskih zagađivača na ribe slatkih voda

I. Jardas

UVOD

Svjedoci smo, nažalost, gotovo bi se moglo reći svakim danom sve većem i učestalom zagađivanju životne sredine. Zagađuje se zrak, tlo, voda (rijeke, jezera, mora). Danas više nitko nije u mogućnosti čak niti nabrojiti sve one elemente i spojeve koje industrija i domaćinstva ispuštaju u okolinu, a čije je štetno djelovanje na najrazličitije životne oblike dokazano. Njih ima na tisuće. Efekti mnogih toksikanata su više ili manje poznati, ali još nismo u mogućnosti spoznati mehanizme njihovog djelovanja. Jasni su samo uzroci i posljedice, a sve ono što se nalazi između toga, ono što zapravo čini suštinu štetnog djelovanja, najčešće za nas ostaje tajna.

Mnoge toksične supstancije čovjek je svjesno proizveo i njima se koristi u industriji, poljoprivredi, šumarstvu i domaćinstvu, a mnoge su nus-produkt, »nužno zlo«, industrije. Čovjek, izgleda, gubi kontrolu nad nekim supstancijama koje svjesno upotrebljava; one se u ciklusu mijene materije opet vraćaju čovjeku, ali kao toksične materije za njega samog, ne uvijek direktno, nego indirektno u lancu ishrane.

U ovom kratkom osvrtu iznose se neke osnovne karakteristike i toksično djelovanje nekih organsko-kemijskih zagađivača koji su česti u prirodi, a to su: fenoli, mineralna ulja, deterdženti i pesticidi. Ovaj osvrt sastavljen je na osnovu literaturnih podataka i odnosi se prvenstveno na ribe slatkih voda. Glavni izvori korištenih podataka dani su u popisu literature na kraju ovog osvrta.

Najveći broj ovdje tretiranih toksikanata može imati povratno štetno djelovanje i na čovjeka, u ovom slučaju eventualno putem ishrane, ali to u ovom osvrtu nije posebno isticano.

1. FENOLI

Pod nazivom »fenoli« podrazumjeva se jedna velika grupa organsko-kemijskih spojeva na bazi benzolove jezgre čiji je prvi i osnovni predstavnik fenol (oksi-benzen, karbolna kiselina). Osnovno je za ovu grupu spojeva da se OH skupina (jedna ili više) veže izravno na benzolovu jezgru. Tu spadaju krezoli, ksiloli, pirogalol, rezorcin i dr.

Djelovanje fenola na život u vodi može biti direktno i indirektno te akutno i subakutno. Direktno djelovanje fenola se očituje pri izravnom kontaktu organizma sa fenolom koji se nalazi otopljen u vodi, a indirektno djeluje preko kontaminirane hrane. Osim toga, zavisno od koncentracija, efekt može biti letalan ili subletal.

Dr Ivan Jardas, viši znanstveni suradnik, Instituta za oceanografiju i ribarstvo, Split.

Kod akutnog trovanja fenol djeluje na ribe kao nervni otrov uzrokujući smrt paralizom. Kod subakutnog trovanja javljaju se upalne (inflamatorne) reakcije i smrt tkiva (nekroze) na vitalnim organima riba, kao, npr. mozgu, jetri, bubrezima, škragama, cirkulatornom sistemu, slezeni i gonadama.

1. 1. Direktna letalna efekta na ribe

Ribe izložene letalnim koncentracijama fenola i krezola postaju nakon nekoliko dana razdražljive; plivaju brzo i pokazuju veliku osjetljivost na vanjske podražaje uz ubranu respiraciju. Također mijenjaju boju i intenzivno izlučuju sluz. Smrt nastupa brzo ili nakon utomljavanja aktivnosti i gubitka ravnoteže uz povremene grčeve. Slične pojave javljaju se u riba i pri trovanju sa ksilolom.

Akutno trovanje sa fenolom uglavnom je ispoljeno u obliku nervne paralize. Poznato je da su fenoli prvenstveno nervni otrovi, koji najprije napadaju bočnu prugu, a zatim postepeno leđnu moždinu i mozak. Dokazano je, da početna reakcija u obliku uznemirenosti u pastrve započinje kod koncentracije od 1,3 mg/l fenola.

Ribe koje žive dugotrajno izložene niskim koncentracijama fenola općenito pokazuju inflamatorne i nekrotske promjene u tkivima, uključujući tu i eritrocite. U detaljnoj studiji sa deverikom (**Abramis brama**), držanoj 7 dana u koncentraciji od 9 mg/l fenola, zapažilo se krvarenje, degenerativne promjene u tkivu kože, mišića, škrge, jetre, slezene i bubrega te nekroze. Zapaženo je također i naglo opadanje broja eritrocita (eritropenija) u perifernoj krvi, kao i opadanje broja leukocita (leukopenija), te oštećenje krvnih stanica. Kod visokih koncentracija fenola (> 6 mg/l) dolazi do razaranja krvnih stanica. Kod pastrve izložene koncentraciji od 1,5 mg/l fenola došlo je do redukcije broja eritrocita uz istovremeno povećanje njihove površine (bubrenje). Kod kalifornijske pastrve (**Salmo gairdneri**) u koncentraciji od 1, 2, 3, 4 i 5 mg/l fenola u trajanju od 18 tjedana nastaju izrazite histopatološke promjene u jetri, srcu, koži i slezeni, dok su crijevni trakt, leđne moždine i strukture za izlučivanje u bubrezima bili isti kao i kod kontrolnih riba.

Također je ustanovljeno da u šarana (**Cyprinus carpio**) opada količina proteina seruma uz inhibiciju imunoglobulinske strukture, ako se ribe drže 2 mjeseca u koncentraciji od 12,5 mg/l fenola. Isto je zapaženo i kod viših (25 mg/l) i nižih (10 mg/l) koncentracija, dok je vrlo slaba reakcija zapažena kod koncentracije od 1 mg/l fenola.

Pokusima se ustanovilo, da i neki osnovni faktori sredine, kao temperatura, količina otopljenog kisika, pH, tvrdoća vode i salinitet utječu na letalne koncentracije fenola kod riba. Dokazano je da povišenje temperature vode skraćuje vrijeme djelovanja fenola

na preživljavanje riba kod različitih koncentracija. Isto tako je zapaženo da kalifornijska pastrva, koja je prethodno bila aklimatizirana 3 dana na test temperaturi, postaje rezistentnija na povišene koncentracije s daljnjim povećanjem temperature. Naime, letalne koncentracije za 50% riba tokom 2 dana (48-h LC₅₀) pri 6, 12 i 18° C bile su kod 5, 8 i 9,8 mg l fenola. Najnoviji test proveden sa juvenilnim primjercima kalifornijske pastrve (3—5 cm dužine) pokazao je da kod 3—4° C te 12—13° C, nakon perioda aklimatizacije na test temperaturu u trajanju od 3—4 dana, 48-h LC₅₀ je kod 3, odnosno 5 mg l fenola.

Zapaženo je također, da niske koncentracije otopljenog kisika (O₂ ml/l) skraćuje vrijeme reakcije riba na mono-hidroksi-fenole, a kod kalifornijske pastrve snižuje letalne koncentracije. Tako, npr. pad kisika od 100% na 50% vrijednosti zasićenja smanjuje LC₅₀ za oko 20%.

Tvrdoća vode također utječe na prag LC₅₀. 48-h LC₅₀ mono-hidroksi-fenola kod kalifornijske pastrve u vodi sa 320 i 10 mg/l CaCO₃ bila je, npr. kod 6,8, odnosno 5,2 mg/l. To pokazuje da su ribe u mekanoj vodi više podložne utjecaju fenola od onih u tvrdoj vodi.

Pojedini razvojni stadiji riba različito su osjetljivi na fenolna zagađenja. Tako je za jaja kalifornijske i potočne pastrve (**Salmo trutta m. fario**) 17 dana nakon fertilizacije utvrđeno da je 5-dnevna LC₅₀ za fenol kod koncentracija većih od 16 mg l, za jaja 25 dana nakon fertilizacije i 1 dan stare larve kod koncentracija većih od 40 mg l, a za 3 dana stare ribice kod koncentracija većih od 60 mg l, dok je ona bila manja od 10 mg l za 15 dana staru pastrvsku mlad. Prema drugim podacima 24-h LC₅₀ za jednogodišnju kalifornijsku pastrvu bila je kod koncentracije od 11 mg/l, a za 2—3 godine stare pastrve kod koncentracije od 7,5 mg l mono-hidroksi-fenola. Koncentracija fenola koja je bila letalna za adulatnog karasa (**Carassius carassius**), linjaka (**Tinca tinca**) i koljušku (**Gasterosteus aculeatus**) nije očividno bila štetna za njihova jaja i spermu. Prvi znaci oštećenja kod ovih najranijih razvojnih stadija bili su zapaženi kod koncentracija većih od 50 mg l. Ili, npr. embrioni deverike (**Abramis brama**) i srodne vrste **A. ballerus** bili su kod koncentracija fenola od 25—150 mg l više osjetljivi u početnim stadijima embriogeneze i na kraju larvalnog razvoja, međutim, larve su preživljavale 4—11 puta duže od jaja i sperme. Najraniji razvojni stadiji (jaja i sperma) kod grgeča (**Perca fluviatilis**) pokazuju veću rezistentnost na fenol od jednogodišnjih riba. Ovi primjeri pokazuju da ne važi pravilo po kojem bi niži razvojni stadiji, uključujući tu jaja i spermu, bili uvijek osjetljiviji na fenolna zagađenja od sukcesivno naprednijih razvojnih stadija.

1. 2. Subletalno djelovanje

Pod subletalnim koncentracijama općenito podrazumijevamo one koncentracije koje nisu smrtonosne za ribe čak i kod produžene izloženosti određenoj toksičnoj supstanciji. Te koncentracije nisu, međutim, bezopasne jer ipak negativno utječu na rast, metabolizam, reprodukciju, ili pak slabe obrambene mehanizme kod

riba, pa raste mortalitet populacije, opada njena veličina, a mijenja se i njen sastav.

Subletalno djelovanje fenola na ribe najočitije se zapaža kod rasta. Kod šarana, koji je držan 2 mjeseca u koncentraciji od 12,5 mg/l fenola, zapažen je znatan gubitak na težini uz istovremeni pad količine proteina seruma, te kočenje formiranja imunoglobulina. Kod kalifornijske pastrve, držane u koncentraciji od 1—5 mg/l fenola u vremenu od 18 tjedana, zapaženo je zaostajanje u rastu za 20% (kod 1 mg/l), a znatnije zaostajanje rasta kod sukcesivno viših koncentracija.

Subletalne koncentracije mogu također utjecati i na mriješćenje riba. Primjer je vrsta **Lebistes reticulatus** koja je držana godinu dana u koncentraciji od 12,5 mg/l fenola, pri čemu je zapaženo da se prvi puta mrijestila kod 5 mjeseci starosti, dok su se ribe držane u kontroli mrijestile nakon 10 mjeseci starosti. Tu, međutim, nije zapažena redukcija rasta, ali je zato uočena slabija seksualna aktivnost.

Također je zamjećeno da ribe koje su držane u relativno visokim koncentracijama fenola pokazuju kasnije veću podložnost prema oboljenju saprolegnije ili ichthyophthiurusa.

Duži boravak riba u vodi u kojoj se nalazi fenol uvjetuje njegovo akumuliranje u tkivima. Akumulacija fenola ne odvija se u svim tkivima jednako. Najviše se taloži u jetri, ali također znatno i u škrgama, bubrezima, spolnim organima, mišićima i u crijevu (7 mg/kg). Kod kalifornijskih pastrva, uginulih u vodi s 10 mg l fenola, njegova je koncentracija bila veća u koži u odnosu na slezenu, jetru, bubrege i škrge (11—25 mg/kg), a najmanja je bila u mišićima (3,2 mg/kg).

Akumulirani fenol daje ribi neugodan miris i okus. Kratkotrajno izlaganje riba koncentraciji od 2,5 mg/l fenola ne narušava okus mesa niti prouzrokuje loš miris, dok se kod koncentracije od 10 mg/l krezola osjeća samo slabije okuženje mesa. Ksilol i neki drugi konstituenti fenola, uključujući naftole i ksiole, zagađivali su meso deverike već kod koncentracija od 0,5 i 5 mg l, dok su p-klor-fenol i o-klor-fenol uzrokovali neugodan miris mesa šarana već kod koncentracija od 0,06 i 0,15 mg l. O-klor-fenol već kod koncentracije od svega 0,001 mg l zagađuje meso jegulje (**Anguilla anguilla**).

Pored svega što je ranije izneseno može se navesti još i to da fenoli ulaskom u organizam putem hrane oštećuju probavni trakt, izazivaju koagulaciju jajnih stanica, pucanje spermija, odstranjuju sloj sluzokože na epitelu (kod 5 mg l) itd.

* * *

U literaturi se navode veliki rasponi koncentracija fenola (od 0,08 do 1.900 mg/l) koje su štetne za ribe pod određenim uslovima. Općenito se može reći da su salmonidne vrste (kalifornijska pastrva, potočna pastrva, jezerska pastrva, mladica i dr.) osjetljivije na fenolna zagađenja u odnosu na ciprinidne vrste. Za kalifornijsku pastrvu se, npr. prema raznim autorima kao letalna doza za fenol kod 50% riba nakon 24 sata (24-h LC₅₀) navodi kod 5 mg/l pri temperaturi od 18° C, za embrione kod 11 mg/l, a za 1—3 god. stare ribe kod 7,5 mg l pri temperaturi od 12—14° C. Pre-

ma podacima drugih autora 48-h LC₅₀ za istu vrstu bila je na temperaturi od 17° C kod koncentracije od 9,8 mg l, a na temperaturi od 15° C kod koncentracije od 9,3 mg l. Mnogo govori i podatak da je od 25 primjeraka kalifornijske pastrve, u koncentraciji od 1,5 mg l fenola i kod temperature od 14—18° C tokom 18 tjedana, bio 75% -tni mortalitet kod najviše koncentracije (5 mg l), a 28% -tni mortalitet kod koncentracije od 3 mg l. 18-tjedni LC₅₀ u ovom pokusu bio je procijenjen kod približno 4 mg l fenola.

2. MINERALNA ULJA

Pod pojmom mineralnih ulja (ili CCl₄ -ekstraktibilne tvari) podrazumjeva se nafta, benzin, dizel gorivo, mazut, različita ulja kao frakcije sirove nafte, te različita druga maziva.

Štetno djelovanje mineralnih ulja na život u vodi je dvojako. S jedne strane ona djeluje mehanički, a s druge kemijsko-toksički. Mehaničko djelovanje mineralnih ulja očituje se u tome, što se kod organizama koji žive u vodi, ulje taloži na škragama u obliku tankog filma, koji koči respiratorne funkcije, tj. izmjenu plinova (O₂ i CO₂) u krvi, što dovodi, zavisno od koncentracija, do kronične anoksije ili čak do ugušenja organizma. Mehaničko djelovanje mineralnih ulja očituje se i time što se na površini vode stvara tanki uljni film koji također ometa ili potpuno spriječava izmjenu plinova u kontaktnoj zoni voda-zrak, što dovodi do pada otopljenog kisika u vodi, pa i do posljedica vezanih s tim.

Za organizme koji žive u vodi veće značenje ima kemijski-toksično djelovanje mineralnih ulja. Kemijski djeluje onaj dio koji se u vodi otapa, vrlo fino dispergira, ili ulazi u organizam putem već zagađene hrane.

Zapaženo je da je većina larvi riba držanih u vodi koja je sadržavala ulja i uljnih produkata bila abnormalna (zakrivljenje tijela) i neaktivna. Već kod koncentracije od 10⁻⁴ ml l praktično su sve larve imale defekt i ugibale su već slijedeći dan. U koncentraciji od 10⁻³ ml l bilo je 23—40% nenormalnih larvi, dok ih u kontroli nije bilo više od 7—10%. Najaktivnije larve bile su nakon eklozije odvojene i izvrgnute koncentraciji ulja od 0,1 ml l i mazuta od 0,01 ml l, pri čemu su uginule drugi dan.

Ulja i uljni derivati su, izgleda, najopasniji za razvoj jaja riba. Destrukcija jaja kod plosnatice **Rhombus maeoticus** (morska riba) ustanovljena je već kod koncentracija od 10⁻³ do 10⁻⁴ ml l. Veće ribe, suprotno tome, podnose znatno veća uljna zagađenja. Mladi primjerci špara (**Diplodus annularis**) i lumbraka (**Symphodus tinca**) (morske ribe) ostaju aktivni u koncentraciji ulja od 0,25 ml l kroz nekoliko dana. Ali, primijećeno je da se cipal (**Mugil sp.**), koji se normalno razvija u čistoj vodi za nekoliko mjeseci, u zagađenoj vodi sa 0,25 ml l ulja razvija znatno duže.

Takoder je utvrđeno da mineralna ulja i derivati kemijski djeluju na respiratorni epitel škruga i uzrokuju degeneraciju epitelnih stanica. Isto tako je poznato da ova zagađenja izazivaju oštećenja limfnog sistema,

te degenerativne promjene u jetri, bubrezima i mozgu.

Spomenimo još na kraju da se u nafti i njenim derivatima nalaze mnoge kancerogene kemijske supstancije, a to su pretežno one koje su po svom sastavu aromatskog karaktera, tj. od kojih su molekule cikličkog nezasićenog karaktera i čiji se osnovni dio sastoji od benzena, toluena, naftalena, antracena, fenantrena i sl. Od oko 13 kancerogenih sastojaka koje sadrži nafta, odnosno njeni derivati, najefektniji su 3,4 -benzpiren i 1, 2, 5, 6 -dibenzantracen, ali također i neki drugi spojevi (fenantren, piren, koronen i dr.).

3. DETERDŽENTI

Deterdženti su uglavnom sastavljeni od dugog lanca organskih hidrofobnih supstancija (ostatka masne kiseline, polimera etilena i sl.) koje su združene s nekim hidrofilnim radikalom (mineralnom ili organskom lužinom). Deterdženti mogu biti anionski, kationski ili ajonski, već prema tome da li se aktivni dio molekule usmjeruje prema anodi, katodi, ili je pak neosjetljiv na elektrolizu. S obzirom na toksičnost posebno su štetni ionski deterdženti, od kojih su anionski u najširoj upotrebi u domaćinstvu.

Otapanjem deterdženata u vodi stvaraju se monomolekularni spojevi površinski aktivnih tvari koji djeluju na temperaturu površine vode, prijenos kisika, pH vrijednost i sl.

Deterdženti djeluju na organizme dvojako: fizički i kemijski. Fizički utjecaj deterdženata na ribe je sličan onom kod mineralnih ulja, tj. površinski aktivne tvari, koje se hvataju na škragama riba, negativno djeluju na proces disanja, tako da se riba zapravo uguši, iako je voda dovoljno zasićena kisikom. Smanjenjem količine kisika u vodi i povišenjem temperature raste toksičnost deterdženata, međutim, pojedine vrste deterdženata različito se ponašaju u tom pogledu. Isto tako povećana tvrdoća vode pospješuje djelovanje anionskih deterdženata, a neki se deterdženti ponašaju i kao narkotična sredstva.

3. 1. Subletalno djelovanje deterdženata

Pored toga što kože respiratorne procese u riba, deterdženti također uzrokuju i anatomske promjene na respiratornom epitelu škruga. Te promjene ne moraju uvijek dovesti do ugibanja ribe, ali svakako dovede do oštećenja respiratornih funkcija vjerojatno za jedan duži period vremena. Utvrđeno je da 24-satna izloženost ribe **Lepomis gibbosus** (sunčanica) subletalnoj koncentraciji alkil-benzen-sulfonata (18 mg l kao BAS mješavina) rezultira tipičnim oštećenjima škruga, koja traju čak 8 tjedana. Uočeno je također da su ova oštećenja škržnog epitela bila škodljiva u vodi s niskom koncentracijom kisika. Kod jedne druge ribe (**Pimephales promelas**) uočeno je, da je otpornost prema insekticidima bila upola veća, ako je riba prije držana u subletalnoj koncentraciji LAS-a (0,1 mg l). Isto je tako uočeno da kod šarana raste sposobnost akumulacije fenola, ako se u vodi nalazi nešto otop-

ljenog deterdženta. Nedavno (1969.) je primjećeno da ribe općenito pokazuju patološke reakcije prema intoksikaciji sa površinski aktivnim tvarima, koje se ispoljavaju u porastu hemoglobina i broja eritrocita uz istodobno smanjenje broja leukocita (leukopenija), što se može smatrati obrambenom reakcijom. Kronična izloženost riba ovoj supstanciji dovodi do njihovog ugibanja. Dokazano je također da deterdženti usporavaju rast ribe *Lepomis macrochirus* kod subletalnih koncentracija silkil-benzen-sulfonata, a isto tako i kod vrste *Lebistes reticulatus* držane 45 dana u koncentraciji od 1 mg l tetra-propilen-benzol-sulfonata, za koje vrijeme je također zapaženo i oštećenje jetre.

Vršeni su neki pokusi i sa jajima i spermom pastrve. Tretiranjem sperme i jaja sa dodecil-benzol-sulfonatom u koncentraciji od 5 i 10 mg l zapaženo je usporeno kretanje sperme, a mnoga jaja, koja je bilo moguće fertilizirati, pucala su nakon toga.

Dobiveni su također podaci da meki i tvrdi BAS deterdženti uzrokuju oštećenja kemoreceptora kod ribe *Ictalurus natalis*, što joj je otežavalo traženje i kontakt sa hranom. Ova oštećenja trajala su 4—6 tjedana, nakon čega se ponovno primjećivala njihova normalna funkcija.

Pokusi koji su vršeni s tenzidima (površinski aktivne tvari u deterdžentima) pokazali su da su tvrdi tenzidi jače toksični od mekih. Toksična granica za tvrde tenzide općenito se kreće između koncentracija od 10 i 20 mg l, a mekih tenzida već kod koncentracije od 4 mg l, ali samo za osjetljivije vrste riba, kao, npr., za kalifornijsku pastrvu. Srećom koncentracije tenzida u površinskim vodama su daleko ispod praga toksičnosti za ribe i ostali živi svijet slatkih voda. U zaslanjenim vodama toksičnost tenzida naglo raste zbog snažnijeg djelovanja na površinsku napetost u tom mediju.

3. 2. Letalne koncentracije deterdženata

Jednim pokusom 1962. godine ustanovljeno je da ribe ugibaju u akvariju nakon 2 sata ako se u njemu nalazi 20 mg l deterdženata, bez obzira što je sadržaj kisika bio normalan. Ako je sadržaj kisika manji od 8,5—9 mg l vrijeme do ugibanja riba se skraćuje.

Ribe obično podnose vrlo visoke koncentracije deterdženata ako ih primaju putem hrane, tj. deterdženti nemaju nikakvo značajnije djelovanje na probavni trakt riba.

Kod pastrva je uočeno, da letalne doze površinski aktivnih tvari dovode do potpunog propadanja respiratornog epitela škrge. Kod pastrva (*Salmo trutta*), npr. koje su držane u letalnim koncentracijama anionskog deterdženta natrium-lauril-sulfonata (18—1000 mg l), primjećeno je da kod koncentracija do 120 mg l dolazi do smrti (nekroze) epitelnih stanica škrge i njihovog potpunog razaranja, uz još neke druge popratne pojave. Kod viših koncentracija dolazilo je do akutnih inflamatornih procesa, bržeg propadanja i otkidanja škržnog epitela, hemolize i, osim kod najviših koncentracija, kolapa bazalnih stanica. Srednje poluvrijeme preživljavanja kod koncentracija do 120 mg l bilo je obično duže od jednog sata (od 45—0,86 sati),

a kod viših koncentracija vrlo kratko (od 0,26—0,07 sati).

Letalne doze nekih deterdženata sa sličnim djelovanjem bile bi slijedeće: TBS 10—12 mg l, alkil-benzol-sulfonat 5—7 mg l, 5-fenil-dekan 40—45 mg l i za Na-dezoksiholat 300 mg l.

Anionskim aktivnim tvarima spadaju i sapuni, kojih se letalne doze kreću od 8—14 mg l. Djelovanje sapuna očituje se pored smanjenja površinske napetosti također i promjenom pH vrijednosti vode. Riba ugibaju u slučaju smanjenja napetosti površine ispod 50 din cm² pod utjecajem deterdženata, dok je za sapune ta vrijednost kod 62 din cm².

4. PESTICIDI

Pod pojmom pesticida podrazumjevamo sredstva kojima se uništavaju štetočine (biljke i životinje). S obzirom na grupe štetočina na koje djeluju nazivaju se fungicidima, herbicidima, insekticidima, akaricidima, nematocidima, rodenticidima i dr. Njihova toksičnost zasniva se na bazi nekih toksičnih elemenata ili spojeva, ali najčešće na bazi klora (organoklorni pesticidi) i fosfora (organofosforni pesticidi). Toksičnost ostalih pesticida zasniva se na bazi klora, arsena, bakra, cijanida, natrijum-selenata, ugljensulfata i dr.

Velik broj pesticida i u ogromnim količinama primjenjuje se osobito u poljoprivredi. Ispiranjem zemljišta, zračnim strujanjem i drugim putevima dospjevaju u vode gdje štetno djeluju na život u njima. Neki pesticidi su vrlo postojani i sporo se uklanjaju iz okoline (za DDT se poluvrijeme raspadanja mjeri u dekadama), pa mogu štetno djelovati na život u vodi i duže vrijeme nakon aplikacije. Tako je, napr. u uzgajalištu lososa u New Brunswicku (Zaljev St. Lawrence, Kanada), nakon zaprašivanja šuma na tom području početih 1952. sa DDT-om, zapaženo tokom nekoliko prvih godina velik mortalitet mladih lososa. Taj mortalitet varirao je između 50 i 98% s obzirom na veličinu riba i način mriješćenja.

Neki pesticidi i u subletalnim količinama uvjetuju različite patološke promjene na nekim vitalnim organima kod riba. Te promjene, međutim, nisu specifične za djelovanje pojedinih pesticida, već su slične onima koje uvjetuju i druge toksične materije.

Štetan utjecaj pesticida na ribe je složen i mnogostruk. Pokusi koji su do sada vršeni u vezi s tim pokazuju da, pored letalnog efekta, oni vrše utjecaj na rast, kondiciju, obrambene funkcije organizma, hematokrit, aktivnost enzima, reprodukciju, smanjuju otpornost prema nepovoljnim ekološkim faktorima (smanjena količina kisika) i sl. Zapaženo je, npr. da ribe koje su bile izložene utjecaju pesticida, zbog slabljenja obrambenih mehanizama, lakše oboljevaju od sekundarnih infekcija, posebno gljivične prirode, i parazitizma. Zapaženo je da se kod salmonida povećava osjetljivost na furunkulozu (čiravost pastrva) tamo gdje je ustanovljena izvjesna akumulacija DDT-a u njihovom tijelu.

Posebni problem predstavlja akumuliranje nekih pesticida u tijelu riba. Prema podacima objavljenim za rijeku Hudson (SAD) koncentracija metabolita DDT-ia i dieldrina iznosila je u vodi svega $0-20 \times 10^{-3}$ ng/ml, dok je u planktonu nađeno $20-150$ ng/g svježeg uzorka, školjkama $30-100$ ng/g, u nekim ribama (jedna grupa) od $30-100$ ng/g, a drugih od $100-1000$ ng/g, te u pticama od $1000-3000$ ng/g. Sukcesivno je, prema tome, rasla i vrijednost faktora koncentracije (CF). Kod planktona CF je bio $1000-7500$, školjaka $1500-5000$, kod riba $1500-50.000$ (uzimajući u obzir obje grupe), a kod ptica čak $50.000-150.000$. Ovaj primjer, a i mnogi drugi također, pokazuju da se akumulirane količine pesticida sukcesivno povećavaju u lancu ishrane, tako da konačni predatori u tom lancu, uključujući i čovjeka, putem hrane mogu unijeti u organizam značajne količine tih materija. Ne tako drastičan primjer akumulacije DDT-ia i dieldrina u ribama može se navesti i za jezero Michigan, gdje je u proljeće 1969. u lososima *Oncorhynchus kisutch* dokazana količina do 20 ppm DDT-ia i do 0,32 ppm dieldrina. S obzirom na količinu dieldrina u jestivim djelovima ribe, to je bilo za 0,02 ppm više od maksimalno dopustive količine. U isto vrijeme prekomjerne količine DDT-ia bile su zabilježene i u ribi *Coregonus hayi*. Prema podacima »National Pesticide Monitoring Program U. S.« u ukupno 12, od 44 jezerska i riječna uzorka, kod svih, ili bar nekih riba, ustanovljene su koncentracije DDT-ia veće od 5 ppm, a u 8 uzoraka srednje koncentracije za sve ispitane ribe prelazile su tolerantni nivo.

Dokazano je da se pesticidi naročito akumuliraju u masnom tkivu i da, prema tome, postoji jasna korelacija između nivoa akumuliranih pesticida i sadržaja lipida. Navedimo kao primjer akumulaciju DDT-ia i njegovih metabolita te dieldrina u mišićima i jetri evropske jegulje iz ušća rijeke Medway (Egleska). U mišićima riba manjih od 30 cm, kod prosječno 4% heksan-ekstraktibilnih masti, nađeno je u srednjaku $195,5$ ng DDT-ia i njegovih metabolita i $77,1$ ng dieldrina, a kod riba većih od 30 cm, sa prosječnim sadržajem od 10,3% heksan-ekstraktibilnih masti, količina od $300,3$ ng DDT-ia i metabolita te $111,1$ ng dieldrina. U jetri je ovako pravilan odnos bio donekle poremećen. Slična korelacija dokazana je i kod nekih sjevernoatlantskih riba (*Merlangius merlangus*, *Platichthys flesus*, *Pleuronectes platessa* i dr.).

Da bi se dokazalo toksično djelovanje nekih pesticida na ribe vršeni su mnogi eksperimenti. Tretiranjem šarana sa različitim subletalnim koncentracijama Na-Ta (natrium-triklor-acetat), zapažene su nekrotske promjene na epitelu i povećanje mukoznih stanica na škrgama. Nekrotske promjene zapažene su i na jetri kod zlatnog karasa (*Carassius auratus*), koji su bili izloženi utjecaju BHC, a kronični nefritis pod utjecajem DDT-ia. Kod jedne druge vrste ribe (*Lepomis macrochirus*), koja je držana 16 tjedana u subletalnim koncentracijama natrium-acetata, došlo je do histopatoloških promjena na srcu, jetri, škrgama te do degeneracije oogeneze i oocita. Kod larvalnih stadija paklare (*Lampetra fluviatilis*) i pastrve, nakon tretira-

nja s TFM, zapažena je pojačana mukozna sekrecija na škrgama i vazodilatacija (širenje krvnih žila) u jetri i kloaci.

Neki pesticidi utječu i na promjenu hematokrita i smanjenje količine hemoglobina kod riba. Kod ribe *Ictalurus punctatus* (vrsta južnog i jugozapadnog dijela Sjeverne Amerike), nakon dužeg izlaganja subletalnim koncentracijama DDT-ia, zapaženo je smanjenje količine hemoglobina u eritrocitima, ali bez redukcije njihovog broja. Kod iste vrste primjećene su i neke hematološke promjene i pod utjecajem apholata. U nekim drugim eksperimentima sa 2,4-D zabilježene su kod riba veće hematokritske vrijednosti i to 1-2 dana nakon izlaganja navedenom pesticidu u koncentraciji od 10 mg/l. Nakon 7 dana vrijednosti hematokrita bile su iste kao i kod riba u kontrolnim uvjetima. Neke mikrohematološka istraživanja vršena su i kod riba iz kontaminiranih voda s pesticidima, ali uočene promjene nije bilo moguće povezati s utjecajem određenih pesticida. Isto tako nije nađena korelacija između nekih hematoloških promjena kod riba i utjecaja malationa.

Kod izlaganja riba subletalnim koncentracijama organsko-fosfornih insekticida primjećena je inhibicija holinesterazne aktivnosti. Tako je, np. kod riba, koje su ulovljene u vodi zagađenoj sa malationom, zapaženo smanjenje aktivnosti holinesteraze u mozgu za čitavih 40%. Kod nekih riba, prema drugim zapažanjima, aktivnost holinesteraze nije dosegla svoj normalni nivo niti 60 dana nakon izlaganja riba niskim koncentracijama parathiona. Istraživanja efekta dvaju insekticida (DDT i aldrin) »in vitro« te DDT-ia »in vivo« kod 6 enzima jetre i 4 enzima mišića mladih primjeraka cipla glavaša (*Mugil cephalus cephalus*), pokazala su da DDT »in vivo« (tretman sa 0,0005 i 0,001 mg/l DDT-ia u trajanju od 7 dana) najvećim dijelom smanjuje aktivnost enzima jetre i mišića, a ujedno znatno usporava neke metaboličke procese, u prvom redu respiraciju. Efekt ovih insekticida »in vitro« (1-5 mg/l) bio je različit; oni su većim dijelom povećavali aktivnost enzima jetre.

Promjene u rastu i reprodukciji mogu se također povezati s utjecajem pesticida. Tako je, npr. kod šarana držanih 63 dana u vodi kontaminiranoj s Na-Ta došlo do pada težine za 10%. Nazadovanje u rastu bilo je primjećeno i kod ribe *Lepomis macrochirus* tokom tretmana na natrium-arsenatom i bromiranim heptaklorom. Prema drugim podacima dobiveni su suprotni efekti, tj. bolji težinski prirast kod riba koje su držane u subletalnim koncentracijama dieldrina. Isto tako bolji prirast težine bio je zapažen i kod vrste *Lepomis macrochirus* tokom tretmana u bazenima sa 2,4-D, no ovaj fenomen objašnjen je efektom razrednjenja populacije i održavanjem korova na niskom nivou.

Smanjenu reprodukciju kod vrste *Poecilia reticulata* uvjetuju subletalne koncentracije dieldrina, a životna sposobnost jaja pastrve može se direktno dovesti u vezu s niskim koncentracijama DDT-ia. Kod nekih pastrva primjećeno je da njihovo izlaganje prema koncentraciji od 3 mg DDT-ia/kg tjelesne težine ne uvjetuje smanjenje broja i volumena jaja, ali uzrokuje po-

rast mortaliteta larvi. Isto tako primjećene su promjene u razvoju ovarija kod ribe **Fundulus majalis** (vrsta istočnog dijela Sjeverne Amerike) pod utjecajem ap-holata, te promjene u testikularnom tkivu kod ribe **Poecilia reticulata** 134 dana nakon držanja u subletalnim koncentracijama TEPA (25 mg/l).

Pored toksičnog djelovanja pesticida na ribe, rano je zapažena i sposobnost očitog oporavljanja riba nakon jednokratnog tretmana s raznim pesticidima i usprkos ozbiljnih oštećenja. Kod vrste **Lepomis microchirus**, nakon jednokratnog tretmana s hydrotolom 191 u koncentracijama između 0,03 i 0,3 mg/l, zapažene su ozbiljne lezije na škragama, jetri, testisima (hipertrofija testikularnih stanica) i krvi, ali već nakon 14 dana počele su nestajati lezije na škragama, promjene na testisima nakon 28 dana, a na jetri nakon 56 dana. Slično je zapaženo i kod srodne vrste **L. macrochirus** kod koje je, nakon tretmana s 2,4-D (0,1—10 mg/l), došlo do pojave lezija na jetri, vaskularnom sistemu i mozgu, ali već nakon 14 dana te su lezije postepeno nazadovale. Nakon 28 dana one su bile vidljive još samo kod najviših koncentracija, ali i one su nestale poslije 84 dana.

Izgleda da kod riba koje žive u zagađenoj sredini postoji mogućnost adaptacije na pojedine pesticide. Otporne postaju ne samo pojedine ribe, ili grupe riba, nego i cijele populacije. Te ribe mogu akumulirati znatno veće količine pesticida u svom tijelu s obzirom na druge ribe, pa stoga postaju potencijalna opasnost za svoje predatore, uključujući i čovjeka. Ta sposobnost privikavanja riba na zagađenja pesticidima nije još dovoljno istražena.

SUMMARY

A review of toxic effects of some organo-chemical pollutants on freshwater fishes

Elementary characteristics and toxic effects on the freshwater fishes of some in the nature the most frequent pollutants: phenols, mineral oils, detergents and pesticides is reviewed. This review is compiled on the literature data. Principal sources of data are given at the end of the literature list.

Effects of the treated pollutants on freshwater fishes is complex and multifarious. They damage vital organs of fishes, weaken vital, reproductive and de-

fense ability, and cause death in extreme cases. Some pollutants (phenols, pesticides) are accumulated in fishes in a large quantities, and perform potential danger for human health.

LITERATURA

- Abel, P. D., (1976): Toxic action of several lethal concentrations of an anionic detergent on the gills of the brown trout (*Salmo trutta* L.). *J. Fish Biol.*, 9 (3): 441-446.
- Fonselius, S. H., (1972): On Eutrophication and Pollution in the Baltic Sea. *Mar. Poll. and Sea Life*, Fishing News (Books) Ltd. London, p. 23—32.
- Jardas, I., (1973): Mineralna ulja i fenoli u morskoj vodi i njihov utjecaj na neke organizme uz istočnu obalu Jadrana. *Morsko ribarstvo*, god. XXV, br. 4:159—164.
- Jardas, I., (1977): O nekim mogućim uzrocima nestajanja riba uz istočno-jadransku obalu. *Morsko ribarstvo*, god. XXIX, br. 4: 146—149.
- Kneip, T. J., Howells, G. P. and Wrenn, M. F., (1972): Trace Elements, Radionuclides and Pesticide Residues in the Hudson River. *Mar. Poll. and Sea Life*, Fishing News (Books) Ltd. London, p. 169—173.
- Mironov, O. G., (1972): Effects of Oil Pollution on Flora and Fauna of the Black Sea. *Mar. Poll. and Sea Life*, Fishing News (Books) Ltd. London, p. 222—224.
- Mann, H. G. H., (1972): Toxicity and Degradation of Tensides in Sea Water. *Mar. Poll. and Sea Life*, Fishing News (Books) Ltd. London, p. 248—250.
- Mitrović, V. V., (1972): Sublethal Effects of Pollutants on Fish. *Mar. Poll. and Sea Life*, Fishing News (Books) Ltd. London, p. 252—257.
- Petrović, G., (1964): Utjecaj otpadnih voda na živi svijet vodotoka. IV Zbornik referata sa Jugosl. savjet. o otpad. vodama i zaštiti od zagađenja, p. 185—190.
- Stout, V. F., Beezhold, F. L. and Houle, C. R., (1972): DDT Residue Levels in some U. S. Fishery Products and some Treatments in Reducing them. *Mar. Poll. and Sea Life*, Fishing News (Books) Ltd. London, p. 550—553.
- Trites, R. W., (1972): The Gulf of St. Lawrence from a Pollution Viewpoint. *Mar. Poll. and Sea Life*, Fishing News (Books) Ltd. London, p. 59—72.
- Tudor, M. and Bannister, J. V., (1978): On the effects of DDT on enzyme activities in *Mugil cephalus* L. *IVes Journées Étud. Pollutions*, CIESM, Antalya, p. 445—447.
- Vranjican, V., (1972): Kancerogene kemijske supstancije u nafti. *INA-Vjesnik ind. nafte*, god. IX, br. 372/373, 10 p.
- Vranjican, V., (1973): Kancerogene kemijske supstancije u nafti. *INA-Vjesnik ind. nafte*, god. X, br. 374, 6 p.
- Wharfe, J. R. and Van den Broek, W. L. F., (1972): Chlorinated Hydrocarbons in Macroinvertebrates and Fish from the Lower Medway Estuary, Kent. *Mar. Poll. Bull.*, 9 (3): 76—79.
- Waluga, D., (1966): Peripheral Blood of the Bream (*Abramis brama* L.). *Acta Hydrobiol.*, Krakow, 8 (2): 87—95.