ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ТОКСИКОЛОГИЯ

УДК 574.5 : 57.044

А.С. Федотов

Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (ФГУП «ВНИРО»), г. Москва

Обоснование предельно допустимой концентрации (ПДК) Манкоцеба для водных объектов рыбохозяйственного значения

Разработана предельно допустимая концентрация (ПДК) Манкоцеба для водных объектов рыбохозяйственного значения. Для обоснования ПДК Манкоцеба проведены исследования по оценке стабильности в воде, влиянию на органолептические и санитарные показатели водной среды, простейших, низшую и высшую водную растительность, зоопланктонные и зообентосные организмы, эмбрионы, предличинки и взрослых рыб, дана оценка генотоксичности. По результатам экспериментальных данных установлено лимитирующее звено – предличинки рыб, для которых максимальная недействующая концентрация является определяющей для установления ПДК. С учетом лимитирующего звена и коэффициентов стабильности, материальной и функциональной кумуляции определена окончательная величина ПДК Манкоцеба для воды водных объектов рыбохозяйственного значения – 0,0001 мг/л. ЛПВ – токсикологический. Класс опасности – 3 (опасное вещество).

Ключевые слова: *вещество, тест-объекты, токсичность, концентрация*

Введение. В связи с широким применением в сельском хозяйстве пестицидов существует возможность попадания самих веществ и вредных продуктов их распада в водоемы рыбохозяйственного значения. Поэтому существует необходимость регламентации их для воды рыбохозяйственных водоемов путем установления предельно допустимых концентраций ($ПДК_{рх}$).

Манкоцеб предназначен для применения в сельском хозяйстве в качестве активно действующего вещества (а.д.в.) различных препаративных форм пестицидов.

ISO: Манкоцеб; IUPAC: марганец этиленбис-дитио-карбамат (полимерный комплекс цинковой соли); CAS №: 8018-01-7; химический класс: дитиокарбамат; структурная формула: $[-SCSNHCH_2CH_2NHCSSMn-]_x(Zn)_y$; эмпирическая формула: $(C_4H_6Mn\,N_2S_4)_x(Zn)_y$; молекулярная масса: 266,31; агрегатное состояние: твердое (кристаллы); цвет, запах: серо-желтого цвета со специфическим запахом; давление пара в мм рт. ст. при 20 °С: незначительное; растворимость в воде: 6 мг/л при 20 °С; растворимость в органических растворителях, мг/100 мл: практически нерастворим в большинстве органических растворителей; температура плавления: разлагается без плавления при 192°С; температура кипения: разлагается при дистилляции; температура вспышки/возгорания: 126°С; стойкость в водных растворах (pH 3–10) при 20 °С: период полураспада при гидролизе при pH 5 – 20 дней, pH 7 – 17 часов, pH 9 – 34 часа; плотность: 450–550 г/л [3].

Цель исследования – разработка и обоснование предельно допустимой концентрации Манкоцеба для водных объектов рыбохозяйственного значения.

Материалы и методы исследования. Методической основой служили «Методические указания по разработке нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (Приказ Росрыболовства № 695 от 04.08.09 г.) [2].

Концентрации в экспериментальной среде учитывали по внесению навесок исследуемого вещества в воду.

Представлены и обобщены материалы по оценке стабильности вещества в воде, влиянию его на органолептические показатели водной среды, гидрохимический режим модельных водоемов, процессы самоочищения водной среды, токсическому влиянию на простейших, низшую водную растительность (фитопланктон), высшую водную растительность, зоопланктон, зообентос, эмбриональное и раннее постэмбриональное развитие рыб, взрослых рыб и их физиолого-биохимические показатели, органолептические показатели бульона и мяса рыб, изучены материальная кумуляция и генотоксичность.

Результаты хронических экспериментов обработаны статистически с использованием критерия Стью-

дента, $t_{стат.} = 2,78$ [1].

В результате проведенных исследований рассчитаны параметры токсичности: $ЛК_0$, $ЛК_{16}$, $ЛК_{50}$, $ЛК_{84}$ и $ЛК_{100}$, $S_{остр.}$, $S_{хрон.}$ и J_{cum} [4]. Установлены пороговые и недействующие концентрации для всех исследованных тест-объектов. Определены лимитирующие звенья, недействующие концентрации которых являлись определяющими при установлении величины ПДК Манкоцеба.

Результаты и обсуждение. Результаты токсикологических исследований по разработке и обоснованию предельно допустимой концентрации Манкоцеба для водных объектов рыбохозяйственного значения приведены в таблице 1.

Представленные в таблице 1 данные показывают, что снижение токсичности Манкоцеба в водной среде на 95% происходит за 75,8 суток. Согласно классификации веществ по их стабильности в водной среде Манкоцеб относится к среднестабильным (3 группа). Коэффициент запаса ($К_с$) равен 7,5.

Манкоцеб в концентрациях до 2,5 мг/л не изменяет органолептические показатели водной среды. Концентрация 5,0 мг/л способствует появлению матового оттенка и слабого осадка. Пороговая концентрация для органолептических показателей водной среды составила 5,0 мг/л, недействующая – 2,5 мг/л.

Из всех исследованных гидрохимических и санитарных показателей водной среды наибольшему влиянию со стороны Манкоцеба подвергаются биохимическое потребление кислорода и сапрофитная микрофлора, для которых пороговой является концентрация 1,0 мг/л, недействующей – 0,5 мг/л.

Для показателей жизнедеятельности простейших пороговой концентрацией Манкоцеба является 0,5 мг/л, недействующей – 0,1 мг/л.

Проведенными альгологическими исследованиями установлено, что концентрации Манкоцеба 0,1 мг/л и выше оказались токсичными для одноклеточных водорослей и достоверно отличались от контроля по основным показателям жизнедеятельности – флуоресценции, динамике численности и состоянию водорослевого материала. Пороговой для данных показателей является концентрация 0,1 мг/л (эвтрофирующий эффект). Недействующая концентрация составила 0,05 мг/л.

Экспериментально установлено, что по влиянию Манкоцеба на основные показатели жизнедеятельности элодеи в хроническом эксперименте пороговая концентрация составила 5,0 мг/л, недействующая – 1,0 мг/л.

Установлено, что по влиянию Манкоцеба на основные показатели жизнедеятельности дафний – выживаемость, массу и продукцию, плодовитость, возрастной состав и биомассу популяции пороговой – является концентрация 0,001 мг/л, недействующей – 0,0005 мг/л.

Исследования показали, что по своему токсическому влиянию на основные показатели жизнедеятельности хирономид по стадиям развития – личинка, куколка, имаго – пороговой является концентрация Манкоцеба 0,5 мг/л, недействующей – 0,1 мг/л.

Анализ результатов исследований по изучению влияния Манкоцеба на эмбриональное и раннее постэмбриональное развитие форели позволил установить, что наиболее чувствительными показателями токсического действия на эмбриональное развитие является нарушение синхронности развития зародышей, для которых пороговой является концентрация 0,025 мг/л, недействующей – 0,005 мг/л. Для основных показателей жизнедеятельности предличинок – динамике выклева, длине, массе и частоте сердечных сокращений – пороговой является концентрация 0,001 мг/л, недействующей – 0,00025 мг/л.

Тератологический анализ на икре и предличинках форели позволил установить, что пороговая концентрация Манкоцеба по морфоге незу для икры более 0,025 мг/л, недействующая – 0,005 мг/л; для предличинок пороговая концентрация составила 0,005 мг/л, недействующая – 0,001 мг/л.

Предличинки радужной форели являются лимитирующими при определении величины ПДК Манкоцеба.

Исследованиями по изучению токсического влияния Манкоцеба на годовиков карпа и их физиолого-биохимические и органолептические показатели установлено, что по началу проявления клинических признаков отравления пороговая концентрация составила 0,025 мг/л, недействующая – 0,01 мг/л.

Концентрация Манкоцеба 0,0025 мг/л вызывает патологоморфологические изменения во внутренних органах и тканях годовиков карпа, которая является пороговой, недействующей – 0,0005 мг/л.

Экспериментально установлено, что Манкоцеб способствует изменению в цельной крови рыб эритроцитов, лейкоцитов и общего гемоглобина, что, в конечном итоге, приводит к нарушению всех физиологических функций и, в частности, интенсивности обменных процессов. Подтверждением этого являются статистически достоверные изменения активности в цельной крови рыб фермента пероксидазы – незначительное повышение в начальной стадии отравления и резкое снижение в процессе и к концу токсического воздействия по сравнению с контрольным вариантом. Пороговой для данных показателей является концентрация 0,0025 мг/л, недействующей – 0,0005 мг/л.

В диапазоне исследованных концентраций от 0,0005 до 0,25 мг/л Манкоцеб не изменяет органолептические показатели бульона и мяса рыб. Максимальная исследованная концентрация 0,25 мг/л является недействующей для органолептических показателей бульона и мяса рыб.

Исследование специфического действия Манкоцеба в тесте Эймса (*Saimonella typhimurium*) показало отсутствие мутагенного эффекта в диапазоне концентраций от 0,0001 до 0,001 мг/л. Цитологические исследования политенных хромосом личинок хирономид свидетельствуют, что Манкоцеб в этом же диапазоне концентраций не обладает способностью репрограммировать активность генов. Максимальная исследованная концентрация 0,001 мг/л является

Таблица 1

Токсикометрические параметры, пороговые и недействующие концентрации Манкоцеба для водных объектов рыбохозяйственного значения

Охраняемое звено	Тест-организмы	Тест-функция, тест-параметр	Продолж. опыта, сут.	Пороговая конц.; токсикометр. параметры, мг/л	Недейств. конц, мг/л
1	2	3	4	5	6
Стабильность	Водная среда	Снижение токсичности	30	$\tau_{95\%}$ = 75,8 суток, среднестабилен, Кс = 7,5	
Органолептика	Водная среда	Цвет, осадок		5,0	2,5
Санитарный режим	Водная среда	Кислород	15	>5,0	5,0
		РН	30	>5,0	5,0
		$N\text{-}NH_4^+$	15	2,5	1,0
		$N\text{-}NO_2^-$	15	5,0	5,0
		$N\text{-}NO_3^-$	30	5,0	5,0
		БПК	7	>1,0	0,5
		Сапрофиты	7	>1,0	0,5
Простейшие	*Paramecium caud*.	Численность	5	0,5	0,25
Фитопланктон	*Scenedesmus Obliquus* (Turb.)	$ЭК_{50}$	72 ч	195,31	
		$ЭК_{16}/ЭК_0$	21	0,5	0,06
		Численность	21	0,1	0,05
		Флуоресценция	21	0,1	0,05
		РН	21	250,0	50,0
		Кислород	21	250,0	50,0
Высшая водная растительность	*Elodea canadensis* Richx.	$ЛК_{50}$	10	750,0	
		Выживаемость	30	6,02	1,51
		Рост стебля, боковых побегов и корней	30	5,0	1,0
Зоопланктон	*Daphnia magna* St.	$ЛК_{50}$	2	0,094	
		Выживаемость	30	0,0012	0,0005
		Масса и продукция	30	0,001	0,0005
		Плодовитость	30	0,001	0,0005
		Возрастной состав и биомасса	30	0,001	0,0005
Зообентос	*Chironomus Dorsalis* Meig.	$ЛК_{50}$	4	26,82	
		Выживаемость	27	0,6	0,15
		Стадии развития	27	0,5	0,1
		Сроки вылета комаров	27	0,5	0,1

Охраняемое звено	Тест-организмы	Тест-функция, тест-параметр	Продолж. опыта, сут.	Пороговая конц.; токсикометр. параметры, мг/л	Недейств. конц, мг/л
1	2	3	4	5	6
Рыбы: ранний онтогенез	Икра *Salmo Irideus*	$ЛК_{50}$	45	0,125	
		Выживаемость	45	0,03	0,008
		Стадии развития	45	0,025	0,005
	Предличинки *Salmo Irideus*	$ЛК_{50}$	2	0,034	
		Выживаемость	14	0,0012	0,0003
		Отставание выклева	14	0,001	0,00025
		Длина	14	0,005	0,001
		Масса	14	0,001	0,00025
		Ритм сердечных сокращений	14	0,001	0,00025
		Тератогенный эффект	14	0,005	0,001
Взрослые рыбы	Годовики: *Cyprinus Carpio* L.	$ЛК_{50}$	4	2,08	
		Выживаемость	30	0,03	0,01
		Клиника	30	0,025	0,01
		Патоморфология	30	0,0025	0,0005
		Гематология	30	0,0025	0,0005
		Биохимия	30	0,0025	0,0005
		Материальная кумуляция	30	Кн < 1	$Кз_н = 0$
		Функциональная кумуляция	30	$I_{cum} = 6,2$	Kj = 1
Органолептика	Бульон и мясо рыб	Цвет, запах, консистенция		>0,25	0,25
Мутагенность	*Salmonella Thyphimurium*		2	Отсутствует	
Цитотоксичность	Зообентос *Chironomus plumosus*		20	>0,001	0,001

недействующей по мутагенным и цитотоксическим свойствам.

Анализ данных по оценке рыбохозяйственного норматива (ПДК) Манкоцеба в соответствии с «Методическими указаниями по разработке нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов ПДК вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (Приказ Росрыболовства № 695 от 04.08.2009 г.), показал, что лимитирующим звеном при оценке ПДК вещества являются предличинки рыб, для которых максимальная недействующая концентрация Манкоцеба равна 0,00025 мг/л. Наименьшая величина из всех максимальных недействующих концентраций на исследуемые показатели принимается как предельно допустимая концентрация для вещества (ПДК). В данном случае концентрация 0,00025 мг/л определяет величину ПДК Манкоцеба.

Стабильность ($t_{95\%}$) Манкоцеба в воде составляет 75,8 суток, чему соответствует коэффициент стабильности 7,5 (Кс = 7,5), среднестабилен, 3-я группа.

Манкоцеб не обладает способностью к материальной кумуляции, коэффициент накопления < 1, коэффициент запаса < 1 ($Кз_н = 0$).

Коэффициент функциональной кумуляции Манкоцеба для лимитирующего звена – предличинок рыб – равен 2,5, чему соответствует коэффициент запаса (Kj = 1).

$$ПДК = \frac{Lim}{Кс + Кз + Kj} = \frac{0,001}{8,5} = 0,0001 \text{ мг/л}$$

Следовательно, в результате проведенных расчетов определена и экспериментально обоснована

максимальная недействующая концентрация Манкоцеба, составляющая величину 0,0001 мг/л, полученная с учетом суммы коэффициентов запаса.

Выводы. Для воды водных объектов рыбохозяйственного значения рекомендуемая Манкоцеба: ПДК$_{рх}$ – 0,0001 мг/л. ЛПВ – токсикологический. Класс опасности – 3 (опасное вещество).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лакин Б.Ф.* Биометрия. – М., 1973.
2. Методические указания по разработке нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (Приказ Росрыболовства № 695 от 04.08.09г). – М., 2009.
3. Паспорт для проведения исследований по токсикологической оценке опасности Манкоцеба технического для рыб. – М., ООО «Агрорус и Ко», 2005. – 3 с.
4. *Прозоровский В.Б.* Использование метода наименьших квадратов для про-

A.S. Fedotov

Validation of the Maximum Allowable Concentration of Mankoceb for fishery water bodies

Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography, Moscow

A Maximum allowable concentration (MAC) of Mankoceb was set for fisheries water bodies. To validate the Mankoceb MAC, investigations were performed into its stability assessment in water, effects on organoleptic and sanitary characteristics of the water medium , protozoa, lowest and highest vegetation, zooplanctonic and zoobenthos organisms, embryos, yolk fries, matured fishes; the assessment of genotoxicity is presented. Based on experimental data, yolk fries were chosen as a limiting object as for them the maximum non-effective concentration is determinant to set the MAC. Taking into account this limiting object, coefficients of stability and material and functional accumulation, the definitive magnitude of the Mankoceb MAC in fisheries water bodies was set equal to 0.0001 mg/l, toxicology limiting indicator of harmfulness, hazard class 3 (hazardous substance).

Материал поступил в редакцию 21.05.2012 г.

УДК 504.45.054-034+595.324.2

Влияние нано-, микрочастиц и ионов цинка на выживаемость и плодовитость Ceriodaphnia affinis Lillijeborg при хроническом действии

В. А. Гремячих,
И. И.Томилина

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Институт биологии внутренних вод
им. И.Д. Папанина РАН»,
пос. Борок, Ярославская обл.

Изучено токсическое действие различных соединений цинка на биологические параметры представителя планктонных ракообразных *Ceriodaphnia affinis* Lillijeborg. По показателям 48-часовой и 7-суточной LC$_{50}$ отмечена более высокая токсичность для цериодафний суспензий микро- и наночастиц оксида цинка, по сравнению с растворами сульфата цинка. Показатель средней продолжительности жизни животных в растворах $ZnSO_4$ носил дозозависимый характер и статистически значимо снижался с увеличением концентрации вещества. Достоверное снижение показателя суммарной плодовитости рачков за жизненный цикл было зарегистрировано для всех исследованных веществ и концентраций, за исключением наночастиц оксида цинка с концентрацией 0,001мг/л.

Ключевые слова: цинк, наночастицы, цериодафнии