

УДК 504.4.054:556.114(282.247.32)

П.М. ЛИННИК, д. х. н., проф., зав. відділу,  
Інститут гідробіології НАН України,  
просп. Героїв Сталінграда, 12, Київ, 04210, Україна  
e-mail: peter-linnik@ukr.net  
ORCID 0000-0002-2144-4052

## РОЛЬ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН-ЕКЗОМЕТАБОЛІТІВ У МІГРАЦІЇ І ДЕТОКСИКАЦІЇ МЕТАЛІВ У ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ (ОГЛЯД)

---

*В статті узагальнено дані стосовно органічних речовин-екзометаболітів, зокрема вуглеводів, сполук білкової природи, сидерофорів. Показано, що ці речовини займають важливе місце у загальному балансі розчинених органічних речовин та виявляють істотний вплив на якість водного середовища. Вони відіграють важливу роль у міграції металів і їхній детоксикації. Біодоступність металів значною мірою залежить від молекулярної маси комплексних сполук, які утворюються між йонами металів і органічними речовинами-екзометаболітами. Наведено дані стосовно умовних констант стійкості комплексних сполук металів з цими речовинами. Показано, що серед них наявні, принаймні, два класи органічних речовин, які утворюють з йонами металів комплексні сполуки, які характеризуються різною стійкістю. Обговорюються також результати досліджень, які стосуються детоксикації важких металів за наявності у водному середовищі органічних речовин-екзометаболітів.*

**Ключові слова:** органічні речовини-екзометаболіти, гумусові речовини, вуглеводи, білкові сполуки, сидерофори, метали, комплексоутворення, поверхневі води

Поверхневі природні води — складні хіміко-біологічні системи зі змінним хімічним складом та розмаїттям живих організмів, розвиток та функціонування яких залежить від низки чинників водного середовища, у тому числі від наявності в ньому необхідних поживних речовин. Хімічний склад водного середовища істотним чином впливає на життєздатність гідробіонтів, а функціонування останніх неминуче призводить до його змін. Найбільше ці зміни стосуються біогенних та органічних речовин, а також металів-мікроелементів. Отже, у природному водному середовищі постійно відбувається взаємодія між абіотичною і біотичною складовими, що віддзеркалюється на екологічному стані водного об'єкта [5, 19, 64, 70].

---

Ц и т у в а н н я: Линник П.М. Роль органічних речовин-екзометаболітів у міграції і детоксикації металів у поверхневих водах (огляд). *Гідробіол. журн.* 2020. Т. 56. № 3. С. 101—119.

*Розчинені органічні речовини (РОР)* поверхневих природних вод — це широкий спектр органічних сполук з різною будовою та властивостями. Для них характерна надзвичайна різноманітність компонентного складу, оскільки у воді одночасно знаходяться речовини, які належать до різних класів і груп — гумусові речовини (ГР), вуглеводи, білки, ліпіди, амінокислоти, нуклеїнові кислоти та продукти їхнього розщеплення, нижчі жирні кислоти, сечовина, леткі органічні сполуки, феноли та багато інших компонентів. Вони відрізняються між собою будовою, властивостями, розміром молекул, походженням та кількісним вмістом, який істотним чином залежить від низки чинників, зокрема від наявності джерел ГР на водозбірній площі, трофічного статусу водойм, співвідношення швидкостей продукційно-деструкційних процесів, величини стоку тощо.

Джерела походження РОР також різні — це надходження з поверхні водозбору, що стосується переважно ГР, або ж утворення в самих водоймах як результат розвитку й життєдіяльності гідробіонтів та десорбції з донних відкладів, що мають пряме відношення, передусім, до білково-подібних речовин (БПР), вуглеводів, ліпідів тощо. У поверхневих природних водах наявні також складні продукти трансформації різнотипних біомолекул, які утворюються за дії різних біотичних та абіотичних чинників середовища.

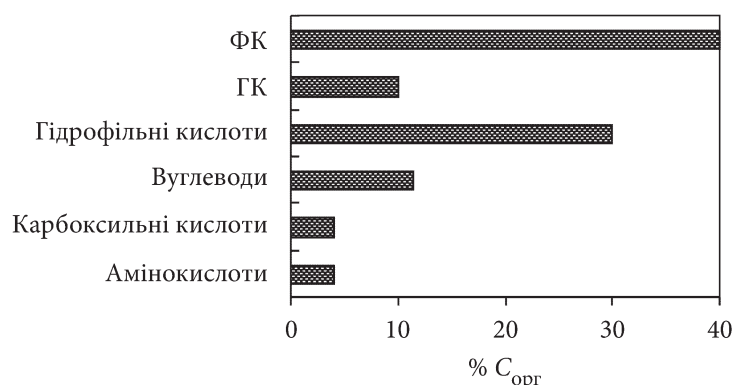
Отже, РОР поверхневих водних об'єктів за своїм походженням діляться на алохтонні й автохтонні. Перші надходять до річок і водойм з поверхневим стоком, тоді як джерело автохтонних органічних сполук — це гідробіонти (водорості, вища водна рослинність, риби тощо).

Домінуючу позицію займають ГР, частка яких досягає 50—80 % РОР поверхневих вод [19, 79]. Як приклад, на рисунку 1 наведено дані стосовно частки окремих груп органічних сполук у загальному балансі РОР річкових вод. Незважаючи на те, що це усереднені показники, навіть з них випливає, що у воді річок частка ГР складає не менше 50 % від загального вмісту карбону органічних сполук.

На детальній характеристиці ГР, їхніх властивостях та значенні для водних екосистем ми не будемо зупинятися в цій статті з тих причин, що ці природні органічні кислоти належать до алохтонних органічних сполук і в багатьох наших працях вони вже висвітлювались [51—53]. Хоча не слід забувати, що певна їхня частина утворюється також в самих водоймах (так званий автохтонний або водний гумус).

Прижиттєві та посмертні виділення гідробіонтів містять у своєму складі різноманітні органічні сполуки, які істотним чином впливають на якість водного середовища як середовища мешкання водних організмів. Серед них найбільшої уваги заслуговують вуглеводи та сполуки білкової природи, які особливо поширені у водоймах з високою біопродуктивністю.

Значна частина органічних речовин потрапляє до природних водних об'єктів в результаті антропогенної діяльності. Це нафтопродукти, феноли, синтетичні поверхнево-активні речовини, пестициди, а також органічні речовини інших класів, які знаходяться в поверхневих водах у

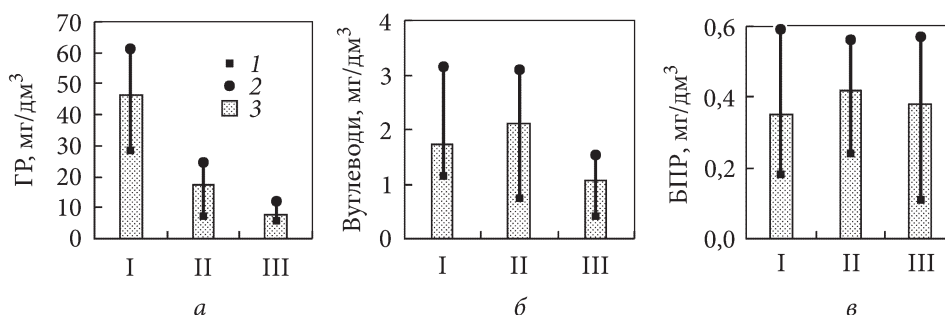


**Рис. 1.** Усереднені величини щодо частки основних класів органічного карбону у річковій воді за даними [19]

дуже низьких концентраціях. Всі вони належать до забруднювальних органічних речовин та негативно впливають не лише на якість водного середовища, а й на розвиток і життєздатність біоти.

Сучасні методи досліджень дають змогу ідентифікувати значну кількість органічних сполук. Хімічна будова і властивості одних із них добре відомі, але наявні й такі РОР, хімічні властивості яких ще й дотепер залишаються не повністю з'ясованими. Передусім, це продукти трансформації різних біомолекул, до яких відносяться і речовини гумусової природи (теригенний і планктоногенний гумус), а також фракція речовин так званого «безбарвного» гумусу [8, 52].

Вміст і компонентний склад РОР поверхневих водних об'єктів — це безпосередній результат і невід'ємна функція всіх фізико-хімічних та біохімічних процесів, які відбуваються у водному середовищі [10, 84]. Одні з них спрямовані на деструкцію і зниження концентрації окремих груп РОР, інші, навпаки, зумовлюють її підвищення. Між усіма цими процесами існує динамічна рівновага, яка саме і визначає компонентне співвідношення РОР. Якісний і кількісний склад РОР поверхневих вод може бути різним і змінюватись залежно від фізико-географічних умов регіону, гідрологічного режиму водних об'єктів, особливостей іхтіофауни і флори, а також характеру та інтенсивності процесів, які в них відбуваються [6, 11, 19, 79]. У цьому можна пересвідчитись на прикладі зміни концентрації окремих груп РОР у поверхневих водах України, що знаходяться в різних природних зонах (рис. 2). В основу цього узагальнення покладено результати досліджень, опубліковані в [4]. Найбільші концентрації ГР характерні для поверхневих вод зони мішаних лісів. При цьому річки басейну Прип'яті вирізняються найвищими показниками вмісту ГР, оскільки їхнє живлення відбувається головним чином за рахунок болотних масивів Українського Полісся, через яке вони протікають [6]. У водосховищах Дніпровського каскаду найбільші концентрації ГР характерні для



**Рис. 2.** Граничні (1, 2) та усереднені (3) величини концентрації ГР (а), вуглеводів (б) і БПР (в) у воді поверхневих водних об'єктів різних природних зон України: I — зона мішаних лісів; II — лісостепова зона; III — степова зона

верхніх Київського і Канівського водосховищ, а вниз за течією відбувається їхнє істотне зниження [4, 7].

Безумовно, РОР — невід'ємна складова природних поверхневих вод, яка виконує багато важливих для гідроекосистем функцій, а саме: бере участь у міграції біогенних та більшості мікроелементів і є важливим джерелом енергії, поживних елементів і органічного карбону для гідробіонтів. Окрім цього, органічні сполуки істотним чином впливають на вміст кисню у воді, а їхні міграційні шляхи залежать від стану кисневого режиму водойм [84]. Біологічно активні компоненти РОР хоча й містяться в малих кількостях, однак істотно впливають на фізіологічні процеси гідробіонтів [10]. Представники деяких класів РОР, зокрема ГР, вуглеводів та БПР, характеризуються комплексоутворювальними властивостями стосовно йонів різних металів, у тому числі й токсичних, і, завдяки зв'язуванню в комплекси, сприяють їхній детоксикації [2—5, 64, 80].

Природні органічні речовини відрізняються між собою своєю біологічною активністю і здатністю до асиміляції гідробіонтами. Ступінь асиміляції цих речовин значною мірою залежить від молекулярної маси сполук, які входять до їхнього складу. Найлегше засвоюються речовини з порівняно невисокою молекулярною масою, яка не перевищує, за різними оцінками, 1—5 кДа.

До складу позаклітинних полімерних сполук, які продукуються в поверхневих природних водах водоростями, вищою водною рослинністю, тваринними організмами та мікроорганізмами, входять автохтонні фульвокислоти, вуглеводи, протеїни, пептиди, амінокислоти, уронові кислоти, ліпіди, органічні сполуки-сидерофори тощо [22, 65].

Детальний аналіз складу позаклітинних полімерних сполук пов'язаний із значними труднощами, оскільки часто це складна суміш білків, вуглеводів, ліпідів, ДНК і речовин гумусової природи [44]. Крім того, навіть біохімічні властивості вуглеводів як одного з основних компо-

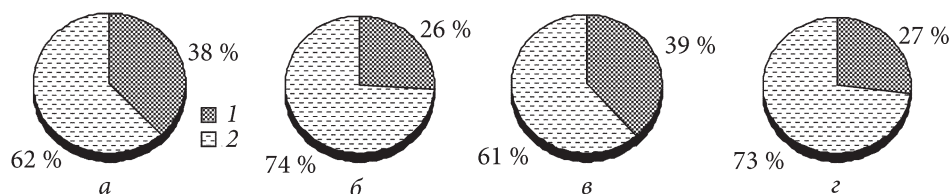
нентів позаклітинних полімерних сполук не завжди вдається з'ясувати через їхні складні структури та унікальні мономерні зв'язки.

Тут ми зосередимось переважно на характеристиці вуглеводів, сполук білкової природи та сидерофорів, тому що ці органічні речовини найпоширеніші серед екзометаболітів гідробіонтів та найбільше вивчені з різних позицій, зокрема їхньої будови, властивостей і екологічного значення у водних екосистемах.

*Вуглеводи.* Як було зазначено вище, концентрація позаклітинних органічних сполук, у тому числі вуглеводів, які продукуються фітопланктоном, залежить від фізіологічного стану клітин водоростей та чинників середовища, зокрема температури, солоності, концентрації поживних речовин, інтенсивності освітлення та наявності у воді токсичних компонентів [38]. У незабруднених поверхневих водних об'єктах різних регіонів світу концентрація вуглеводів знаходиться у доволі широкому інтервалі — від 0,06 до 6,2 мг/дм<sup>3</sup> [49]. В окремих випадках вона може істотно зростати, досягаючи більше 30 мг/дм<sup>3</sup>. Стосується це, передусім, високотрофних озер [27]. В поверхневих водах України межа коливань концентрації вуглеводів складає 0,5—4,9 мг/дм<sup>3</sup> [49]. У загальному балансі РОР частка вуглеводів досягає, за різними оцінками, від 10—12 до 20—24 %  $C_{\text{орг}}$ , хоча може наближатись і до 42 %  $C_{\text{орг}}$  [16, 19, 41]. У поверхневих водах України максимальна частка вуглеводів становить 7,5—22,1 і навіть 36 %  $C_{\text{орг}}$ , коли зростає інтенсивність розвитку фітопланктону [49]. Усереднена частка вуглеводів у загальному балансі РОР дніпровських водосховищ складає 2,3—10,0 % [2, 70].

До складу вуглеводів входять прості (редуковані) сахари (суміш моно-, ди-, і трисахаридів та їхніх похідних) та складніші за структурою вуглеводи, зокрема олігосахариди, полісахариди і вуглеводоподібні сполуки (складні комплекси вуглеводів з іншими класами речовин, наприклад з ГР), нейтральні альдози, а також уронові кислоти [21, 47, 71, 77]. Як приклад, наводимо дані стосовно складу вуглеводів у воді естуарію р. Мандові (Індія) [47]. Так, усереднена частка полісахаридів, вільних моносахаридів і уронових кислот в період мусону становила відповідно 87,4±5,2, 12,6±5,2 та 10,5±3,0 % загального вмісту вуглеводів та істотно відрізнялась в період, що передував мусону (67,3±9,4, 32,7±9,4 та 24,5±5,2 %). З наведених даних видно, що домінують полісахариди, і це характерно також для інших водойм, зокрема водосховищ [36, 75]. У водних об'єктах України більшу частку вуглеводів становлять високомолекулярні сполуки з молекулярною масою в широкому діапазоні — від 5,0 до 70,0 і навіть >70,0 кДа (рис. 3) [49]. Їхня частка досягає 61,5—74,0 % загальної концентрації вуглеводів у воді. Вона знижується влітку завдяки трансформації високомолекулярних речовин у сполуки з меншою молекулярною масою.

Екзополісахариди, синтезовані мікроорганізмами, істотно відрізняються за складом, а отже, і за своїми хімічними та фізичними властивостями. Одні з них представлені як нейтральні макромолекули, а певна частина інших — це поліаніонні сполуки, що зумовлено наявністю уронових кислот, серед яких найпоширеніша d-глюкуронова кислота [56, 77].



**Рис. 3.** Частка різних за молекулярною масою фракцій вуглеводів у деяких поверхневих водних об'єктах України: а — верхня ділянка Канівського водосховища, затока Оболонь; б — р. Десна, гирло; в — оз. Велике Чорне; г — верхній Китаївський ставок, м. Київ; 1 —  $\leq 5,0$  кДа, 2 —  $> 5,0$ —70,0 кДа

Сполуки білкової природи, які знаходяться у поверхневих водних об'єктах, значною мірою впливають на життєздатність гідробіоти та на фізико-хімічні процеси, які відбуваються у воді і донних відкладах. Білки беруть участь у взаємодії між гідробіонтами, в метаболізації забруднювальних речовин, виступають джерелом енергії і будівельного матеріалу для живих організмів, сприяють формуванню якості води, фіто- і зооценозів [70].

Надходження білкових сполук до поверхневих вод відбувається як шляхом алохтонного привнесення, так і за рахунок внутрішньоводоймових процесів, важлива роль яких стає помітною в кінці літнього періоду. У водне середовище надходять поліпептидні компоненти з продуктів прижиттєвих виділень і розкладу гідробіонтів, насамперед планктонних і бентосних організмів, чисельність яких у цю пору року зростає. Певний внесок у цей процес вносять залишки планктону і вищих водних рослин, що відмирають. Вміст білкових речовин у синьозелених водоростях, таких як *Anabaena cylindrica* і *Microcystis aeruginosa*, становить 30—35 % сухої речовини [13]. Природні популяції *Aphanizomenon flos-aquae* містять понад 40 % білкових компонентів.

Серед білкових речовин, які виділяються водоростями, виявлено альбуміни, глобуліни і лугорозчинні білки. За даними [12], у складі білкових компонентів водоростей *Microcystis aeruginosa* і *Aphanizomenon flos-aquae* міститься 30 % водорозчинних білків, приблизно 12 % становлять білки, що розчинні в лугах, і майже 60 % білків залишаються в осаді, тобто вони належать до таких, які важко вилучаються. Частка білків у складі органічних речовин — продуктів виділень ціанобактерій більша, ніж полісахаридів, що меншою мірою характерно для інших класів фітопланктону [22]. Дуже часто до групи БПР відносять білкові сполуки (протеїни), олігопептиди, пептиди і зв'язані амінокислоти.

Концентрація БПР у незабруднених поверхневих водах порівняно невисока і змінюється найчастіше в межах 0,11—2,9 мг/дм<sup>3</sup> [50]. У досліджених нами водних об'єктах України вміст органічних речовин цієї групи рідко перевищував 0,65—1,04 мг/дм<sup>3</sup>. Частка БПР у складі РОР становить 1,7—7,8 % загального вмісту розчинного  $C_{орг}$ . За середніми показниками вона навіть нижча — 1,2—2,6 %  $C_{орг}$ , що узгоджується з результа-

тами інших дослідників. Середньорічні та середньосезонні показники вмісту розчинних білків у воді дніпровських водосховищ дещо вищі і варіюють у межах 0,18—1,30 мг/дм<sup>3</sup>, а усереднена їхня частка не перевищує 1,5—3,5 % C<sub>орг</sub> [1]. Мінімальна їхня концентрація спостерігається навесні, а максимальна — в осінньо-зимову пору року.

*Сидерофори* — органічні речовини, які продукуються прісноводними і морськими ціанобактеріями та гетеротрофними бактеріями. Відносяться до низькомолекулярних органічних лігандів (за різними оцінками, молекулярна маса становить 0,5—1,5 та 0,2—2,0 кДа) з високою спорідненістю і специфічністю до йонів Fe<sup>3+</sup> [9, 15, 37, 48, 62, 74, 85]. Як відомо, при значенні рН близькому до 7,0 розчинність Fe(III) дуже низька, внаслідок чого мікроорганізми не здатні його асимілювати з навколишнього середовища. Через це виникає дефіцит цього важливого біоелемента. Щоб його покрити, мікроорганізми виділяють органічні речовини-сидерофори, здатні зв'язувати йони Fe<sup>3+</sup> у міцні комплекси, які згодом потрапляють всередину клітини мікроорганізму за допомогою механізмів активного транспорту. Велика група сидерофорів — це похідні гідроксамової кислоти, яка вважається сильним хелатором. Наявна інформація про те, що сидерофори утворюють також комплекси з йонами інших елементів, зокрема з Mo(VI), Mn(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Al(III) і Cr(III) [9, 20, 74].

Сидерофори — це велика група речовин, що відрізняються хімічною структурою. Відомо, що у їхньому складі нараховується не менше ніж 500 різних сполук [74].

*Комплексоутворення за участі органічних речовин-екзометаболітів.* Результати багаточисельних досліджень показують, що позаклітинні органічні речовини здатні до зв'язування йонів металів та металоїдів. Більшість йонів металів, зокрема такі як Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> та деякі інші, утворює з позаклітинними органічними речовинами хелатні сполуки [30, 35].

Багато досліджень присвячено комплексоутворенню за участі вуглеводів, їхні результати узагальнено в низці оглядових статей [18, 42, 87]. Розкрито механізм комплексоутворення та наведено константи стійкості комплексних сполук металів з вуглеводами [87]. Комплексоутворення відбувається завдяки наявності в структурі вуглеводів електронегативних функціональних груп. Тому в низці робіт [45] зазначено, що зв'язування йонів металів у комплекси відбувається набагато активніше, коли у складі вуглеводів наявні уронові кислоти, які характеризуються від'ємним зарядом.

Важлива характеристика стійкості комплексних сполук з органічними лігандами — це константа стійкості. Часто для порівняння використовують значення логарифмів констант стійкості. Нами узагальнено наявні в літературі дані стосовно логарифмів умовних констант стійкості комплексів металів з органічними сполуками-екзометаболітами (табл. 1). З хімічної точки зору можна стверджувати, що в таких комплексних сполуках метали достатньо міцно зв'язані. Часто вони не поступаються стій-

Таблиця 1  
 Логарифми умовних констант стійкості комплексних сполук металів з органічними лігандами (продуктами метаболізму) поверхневих природних вод

Органічні ліганди	pH	Метали	$\lg K_{ст}$	Методи визначення	Літературні джерела
Сполуки білкової природи	7,5	Cu(II)	6,2—6,9	Диференційна пульсуюча анодна інверсійна вольтамперометрія (DPASV)	[81]
Органічні речовини — продукти виділень <i>Daphnia magna</i>	6,3	Cu(II)	8,6 ( $\lg K_I$ ) 6,4 ( $\lg K_{II}$ )	Іон-селективні електроди	[33]
Органічні речовини — продукти метаболізму фітопланктону	7,6	Cu(II)	7,7—8,6	Іонообмінний з використанням аморфного оксиду MnO <sub>2</sub>	[83]
Бактеріальні позаклітинні полімери	6,8	Cu(II)	7,69	Гель-хроматографія	[72]
Сидерофори — продукти виділень синьозелених водоростей <i>Anabaena flos-aquae</i> та <i>Anabaena cylindrica</i>	6,25	Cu(II)	7,0—10,2	Іон-селективні електроди	[62]
Органічні сполуки — продукти виділень морських водоростей <i>Thalassiosira weissflogii</i> , <i>Skeletonema costatum</i> та <i>Emiliana huxleyi</i>	×	Cu(II)	6,18—7,25	Диференційна пульсуюча анодна інверсійна вольтамперометрія (DPASV)	[76]
Триптофан, білкові сполуки або позаклітинні полімерні сполуки	4,0—8,0 7,0 ×	Cd(II) Hg(II) Pb(II) Cu(II)	7,28—8,83 3,28—4,12 ( $\lg K_I$ ) 4,28—4,49 ( $\lg K_{II}$ ) 3,1—4,9 ( $\lg K_I$ ) 3,2—4,6 ( $\lg K_{II}$ ) 7,82—9,56	Флуоресцентна спектроскопія	[91] [28] [90]



Продовження табл. 1

Органічні ліганди	pH	Метали	lg K <sub>ст</sub> '	Методи визначення	Літературні джерела
Органічні сполуки — продукти виділень водоростей <i>Microcystis aeruginosa</i> , <i>Anabaena spiroides</i> та <i>Aulacoseira granulata</i>	6,8	Cu(II)	8,8—9,3 (lg K <sub>i</sub> ) 6,6—8,3 (lg K <sub>ii</sub> )	Іон-селективні електроди	[40]
Органічні речовини — продукти морських гетеротрофних бактерій	8,15	Cd(II)	6,8—7,5 (lg K <sub>i</sub> ) 6,2 (lg K <sub>ii</sub> )	Катодна інверсійна вольтамперометрія	[85, 86]
Органічні речовини — продукти виділень прісноводних зелених водоростей <i>Scenedesmus acutus</i>	7,8	Cu(II)	15,0—16,5 (lg K <sub>i</sub> ) 11,6—13,6 (lg K <sub>ii</sub> )	Метод гасіння флуоресценції	[60]
Органічні речовини — продукти метаболізму морських ціанобактерій <i>Synechococcus</i> sp. протягом «цвітіння» води у фіордї Норвегії	7,7—8,2	Cu(II)	4,85—5,36/5,26±0,29 15,24—15,96 (lg K <sub>i</sub> ) 12,91—13,40 (lg K <sub>ii</sub> ) 8,18—9,39 (lg K <sub>iii</sub> )	Анодна й катодна інверсійна вольтамперометрія	[29, 67, 68]
Органічні сполуки — продукти метаболізму фітопланктону або деструкції залишків організмів	×	Zn(II) Mn(II) Zn(II)	8,56±0,18 (lg K <sub>i</sub> ) 8,70—9,15 (lg K <sub>i</sub> ) 9,4—10,2 (lg K <sub>i</sub> )	Диференційна пульсуюча анодна інверсійна вольтамперометрія (DPASV)	[66]
Сидерофори	×	Fe(III)	23,9—>24	Електрохімічний метод CLE—ACSV	[48, 88]

Продовження табл. 1

Органічні ліганди	pH	Метали	$\lg K_{ст}$	Методи визначення	Літературні джерела
Сидерофори — продукти виділень синьозелених водоростей <i>Anabaena flos-aquae</i> та <i>A. cylindrica</i>	6,25	Fe(III)	13,0 ( $\lg K_{Cl}$ ) 11,0 ( $\lg K_{Cl}$ ) 30,0	Адсорбційна катодна інверсійна вольтамперометрія (ACSV) ×	[73] [15, 62, 74]
Органічні сполуки — продукти виділень водоростей <i>Emiliania huxleyi</i>	×	Fe(III)	20,7—21,5	Полярографічний метод	[23]
Органічні сполуки — продукти виділень морських діатомових водоростей <i>Skeletonema costatum</i>	×	Cu(II)	7,9—8,7	Анодна інверсійна вольтамперометрія	[58]
Органічні речовини морської води	×	Ni(II)	17,3—18,7 ( $\lg K_{Cl}$ )	Катодна й анодна інверсійна вольтамперометрія	[32, 82]
Органічні речовини — продукти виділень водоростей <i>Dunaliella tertiolecta</i>	×	Zn(II) Cu(II)	10,0—10,5 9,5 ( $\lg K_{Cl}$ ) 8,4 ( $\lg K_{Cl}$ )	×	[39]
Органічні речовини — продукти виділень водоростей <i>Anabaena flos-aquae</i> та <i>Anacystis nidulans</i>	6,25	Pb(II) Cu(II)	8,4 ( $\lg K_{Cl}$ ) 7,2 ( $\lg K_{Cl}$ ) 8,0—10,0	Йон-селективні електроди	[61]

Продовження табл. 1

Органічні ліганди	pH	Метали	$\lg K_{ст}$	Методи визначення	Літературні джерела
Екзополісахариди — продукти виділень водоростей <i>Scenedesmus acuminatus</i> (Chlorophyceae)	×	Cu(II)	6,4( $\lg K_{II}$ )	×	[57]
Сидерофори	×	Zn(II) Cu(II) Mn(II) Fe(III)	19,8 22,3 17,3 29,8	×	[25, 74]
Білковоподібні речовини — продукти виділень водоростево-бактеріальної біоплівки	6,0—8,0	Al(III)	5,89—6,95	Флуоресцентна спектроскопія	[55]

Примітка.  $\lg K_{ст}$  і  $\lg K_{II}$  — значення логарифмів умовних констант стійкості з урахуванням зв'язування йонів металів різними класами органічних речовин, які входять до складу екзометаболітів; «×» — відповідних даних не наведено.

кості комплексів металів з ГР [5, 65, 70, 80]. У таблиці 2 для порівняння наведено дані стосовно логарифмів умовних констант стійкості металів з ГР.

Особливо високою стійкістю характеризуються комплексні сполуки Fe(III) з сидерофорами. Оскільки в їхній структурі наявні гідроксаматні, катехольні й карбоксильні групи, то саме вони беруть участь у зв'язуванні йонів металів та утворенні комплексів [37, 74]. Хоча стійкість комплексних сполук Zn(II), Cu(II), Mn(II) з сидерофорами дещо менша, ніж Fe(III) з цими ж лігандами [25, 74].

За своєю стійкістю істотно відрізняються також комплексні сполуки металів з вуглеводами. Виявилось, що більшою стійкістю характеризуються комплекси Fe(III), Ni(II), Cu(II), V(IV) [87]. Звичайно, тут не береться до уваги та обставина, що самі вуглеводи належать до легкоокиснюваних органічних сполук і у водоймах зазнають деструкції при підвищенні температури та активізації бактеріальної діяльності.

Нами проводились багаторічні дослідження розподілу металів серед комплексних сполук з

РОР різної хімічної природи (ГР, вуглеводи, БПР) у різнотипних водних об'єктах. Результати цих досліджень показали, що, незважаючи на першочергову участь ГР у комплексоутворенні, певну частину металів було виявлено у складі нейтральних комплексів з вуглеводами (рис. 4).

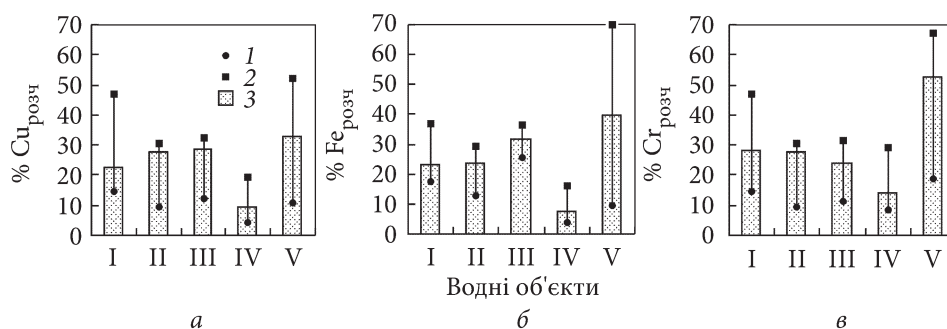
Частка зазначених комплексних сполук металів зростала влітку і восени, коли збільшувалась концентрація вуглеводів. У річках басейну Прип'яті, що характеризуються високими показниками вмісту та домінуванням ГР у складі РОР, частка нейтральних комплексів металів була найменшою. Водночас, у малих водоймах м. Києва, до яких належать Китаївські ставки, частка зазначених комплексних сполук була найбільшою, оскільки більшість з них — це високотрофні водойми. Саме в них весною та влітку відбувається інтенсивний розвиток фітопланктону як важливого джерела накопичення у воді органічних речовин-екзометаболітів, головним чином вуглеводів, що зв'язують йони металів у комплекси [54].

Таблиця 2

Логарифми умовних констант стійкості комплексів металів з  
ГР поверхневих природних вод

Ліганди	Метали	Log $K_{ML}$	Літературні джерела
Фульвокислоти (ФК) поверхневих вод	Cu(II)	7,0—8,1 (lg $K_I$ ) 5,4—6,1 (lg $K_{II}$ )	[24]
Автохтонні ФК	Cu(II)	7,84—7,96 (lg $K_I$ ) 7,06—7,67 (lg $K_{II}$ )	[89]
ФК поверхневих вод	Ni(II)	5,7	[59]
ФК, вилучені з підзолистих ґрунтів	Fe(III)	10,3±0,3	[31]
	Cu(II)	5,5±0,1	
	Pb(II)	7,0±0,3	
	Cd(II)	4,0±0,3	
	Zn(II)	3,0±0,23	
ФК, вилучені з води естуарію	Fe(III)	11,2± 0,1	[14]
РОР озерної води	Fe(III)	25,6—26,2	[69]
Гумінові кислоти	Fe(III)	10,0	[78]
	Cr(III)	6,0	
ФК, вилучені з річкової води	Hg(II)	5,62—5,72	[34]
ФК поверхневих вод	Fe(III)	8,6 (lg $K_I$ )	[17]
		9,6 (lg $K_{II}$ )	
	Zn(II)	3,53—6,40	[70]

Примітка. lg  $K_I$  і lg  $K_{II}$  — значення логарифмів умовних констант стійкості з урахуванням зв'язування різними комплексоутворювальними центрами.



**Рис. 4.** Граничні (1, 2) та усереднені (3) значення частки нейтральних комплексних сполук Cu (а), Fe (б) і Cr (в) у воді деяких водних об'єктів України: I, II, III — Київське, Кременчуцьке і Каховське водосховища; IV — річки басейну Прип'яті; V — Китаївські ставки, м Київ. Частку нейтральних комплексів виражено у відсотках від загальної концентрації розчинної форми кожного з металів

Комплексоутворення за участі органічних речовин-екзометаболітів як важливий чинник детоксикації металів. Завдяки зв'язуванню йонів металів у комплекси за участі органічних речовин-екзометаболітів істотно знижується концентрація у воді цієї їхньої форми знаходження як найбільш токсичної для гідробіонтів. Це було встановлено на прикладі низки металів, зокрема Cu(II), Cd(II) та деяких інших [46, 63, 68]. Так, інгібіторний вплив йонів  $Cd^{2+}$  на ріст водоростей *Chlorella* sp. істотно знижувався за наявності у водному середовищі глутатіону або цистеїну [46]. В цій же роботі зазначено, що фітохелатини, які належать до групи пептидів — похідних глутатіону, продукуються рослинами як реакція на токсичну дію йонів  $Cd^{2+}$ . В іншій роботі [26] досліджено вплив органічних речовин, які продукуються водоростями *Anabaena spiroides*, на токсичність  $Cu^{2+}$  для гіллястовусих ракоподібних *Ceriodaphnia cornuta*, які мешкають у тропічних прісних водах. Показано, що за наявності у водному середовищі  $30 \text{ мг/дм}^3$  таких органічних сполук токсичність йонів  $Cu^{2+}$  знижується в 4 рази (за їхньої відсутності та присутності  $EC_{50}$  становила відповідно 5,2 і  $20,5 \text{ мкг } Cu^{2+}/\text{дм}^3$ ).

Зв'язування металів у комплекси з позаклітинними полімерними органічними сполуками призводить не лише до зменшення концентрації «вільних» йонів як найтоксичнішої форми, але й до зниження їхньої біодоступності, оскільки такі комплексні сполуки характеризуються як високомолекулярні. Їхня асиміляція водною біотою стає можливою лише після розщеплення до низькомолекулярних сполук за дії чинників середовища (підвищення температури, фотоліз, бактеріальна активність тощо), що характерно, передусім, влітку.

Встановлено важливу роль сидерофорів у захисті бактерій від токсичного впливу металів, пестицидів, патогенів тощо [25, 74]. Останнім часом значну увагу приділяють дослідженню властивостей комплексних

сполук металів з вуглеводами в медицині, оскільки виявлено їхню антиканцерогенну дію [43].

### Висновки

Таким чином, біотична складова водних екосистем істотним чином впливає на хімічний склад водного середовища. У процесі свого розвитку гідробіоти асимілюють різноманітні хімічні речовини, знижуючи їхню концентрацію у воді. Водночас, до водного середовища надходить низка органічних речовин — продуктів життєдіяльності та розкладу решток відмерлих організмів за участі мікрофлори. Ці речовини впливають на хімічний склад води, передусім на кисневий режим водних об'єктів, служать поживним середовищем для інших груп гідробіотів та відіграють важливу роль в міграції металів та їхній детоксикації. Сучасні методи досліджень дозволяють провести ідентифікацію органічних речовин-екзометаболітів. Серед них найбільше досліджено вуглеводи, сполуки білкової природи, ліпіди, поліпептиди, сидерофори тощо.

Аналіз результатів багаточисельних досліджень зазначених речовин свідчить про їхню важливу роль у зв'язуванні йонів металів у комплексні сполуки. Причому комплексоутворення за участі органічних речовин-екзометаболітів призводить до зниження концентрації лабільної фракції металів, у тому числі так званих «вільних» йонів, як найбільш токсичної форми для гідробіотів. За міцністю зв'язування йонів металів у комплексах з цими речовинами вони не поступаються комплексним сполукам з гумусовими речовинами як найпоширенішою групою розчинених органічних речовин. Отже, завдяки комплексоутворенню з екзометаболітами відбувається детоксикація металів. Однак варто зауважити, що органічні речовини-екзометаболіти, зокрема вуглеводи і сполуки білкової природи, належать до легкоокиснюваних речовин, а тому здатні до розщеплення, яке може бути причиною вивільнення йонів металів зі складу комплексних сполук зі згаданими речовинами. У такому разі токсичність може зростати за рахунок появи у воді цієї форми важких металів.

Найбільших успіхів досягнуто у дослідженні комплексних сполук металів з органічними речовинами-екзометаболітами, що знаходяться в естуарієвих і морських водах. Найвірогідніше, це зумовлено тим, що зазначені речовини становлять значну частку у складі розчинених органічних речовин цих вод, на відміну від поверхневих прісних вод, де часто домінують алохтонні органічні речовини.

У низці робіт розкрито й інші властивості цих речовин, зокрема протекторні, транспортні та антиканцерогенні, що представляється важливим не лише з екологічних позицій, але й перспектив їхнього використання в медицині.

#### Список використаної літератури

1. Денисова А.И., Тимченко В.М., Нахшина Е.П. и др. *Гидрология и гидрохимия Днепра и его водохранилищ*. Киев: Наук. думка, 1989. 216 с.

2. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П., Игнатенко И.И. Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции. *Методы и объекты химического анализа*. 2007. Т. 2, № 2. С. 130—146.
3. Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П. О некоторых особенностях комплексообразования Al(III) с гумусовыми веществами. *Методы і об'єкти хімічного аналізу*. 2009. Т.4, № 1. С. 73—84.
4. Линник П.М., Жежеря В.А., Линник Р.П. Дослідження співіснуючих форм хімічних елементів у природних поверхневих водах як один з пріоритетних напрямків розвитку сучасної гідрохімії. *Проблеми гідрології, гідрохімії і гідроекології*. Київ: Ніка-Центр, 2019. С. 165—180.
5. Линник П.Н., Набиванец Б.И. *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах*. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 270 с.
6. Майстренко Ю.Г. Органическое вещество воды и донных отложений рек и водоемов Украины. Киев: Наук. думка, 1965. 240 с.
7. Осадча Н.М. Закономірності міграції гумусових речовин у поверхневих водах України. *Автореф. дис... д-ра геогр. наук*. К., 2011. 32 с.
8. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. *Автореф. дис... д-ра хим. наук*. М., 2000. 50 с.
9. Русакова М.Ю., Галкін Б.М., Філіпова Т.О. та ін. Продукція сидерофорів бактеріями роду *Pseudomonas*. *Мікробіологія і біотехнологія*. 2014. № 4. С. 88—95.
10. Секи Хумитаке. *Органические вещества в водных экосистемах*. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 200 с.
11. Семенов А.Д. Органические вещества в поверхностных водах Советского Союза. *Автореф. дис... д-ра хим. наук*. Новочеркасск, 1971. 41 с.
12. Сиренко Л.А. Физиологические основы размножения синезеленых водорослей в водохранилищах. Киев: Наук. думка, 1972. 204 с.
13. Судьина Е.Г., Шнюкова Е.И., Костлан Н.В. и др. *Биохимия синезеленых водорослей*. Киев: Наук. думка, 1978. 264 с.
14. Abualhaija M.M., Whitby H., van den Berg C.M.G. Competition between copper and iron for humic ligands in estuarine waters. *Mar. Chem.* 2015. Vol. 172. P. 46—56.
15. Ahmed E., Holmström S.J.M. Siderophores in environmental research: roles and applications. *Microbial Biotechnology*. 2014. Vol. 7. P. 196—208.
16. Alberts J.J. Dissolved carbohydrate distribution and dynamics in two southeastern United States reservoirs. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 1988. Vol. 45. P. 325—332.
17. Alberts J.J., Giesy J.P. Chapter 16. Conditional stability constants of trace metals and naturally occurring humic materials: application in equilibrium models and verification with field data. *Aquatic and terrestrial humic materials*. Ed. by Christman R.F., Gjessing E.T. Ann Arbor Sci. Publ., 1983. P. 333—348.
18. Alekseev Yu.E., Garnovskii A.D., Zhdanov Yu.A. Complexes of natural carbohydrates with metal cations. *Rus. Chem. Rev.*, 1998. Vol. 67, N 8. P. 649—669.
19. *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter*. Ed. by Findlay S.E.G., Sinsabaugh R.L. San Diego: Academic Press, 2003. 512 p.
20. Bellenger J.P., Wichard T., Kustka A.B., Kraepiel A.M.L. Uptake of molybdenum and vanadium by a nitrogen-fixing soil bacterium using siderophores. *Nat. Geosci.* 2008. Vol. 1. P. 243—246.
21. Biersmith A., Benner R. Carbohydrates in phytoplankton and freshly produced dissolved organic matter. *Mar. Chem.* 1998. Vol. 63. P. 131—144.
22. Bittar T.B., Vieira A.A.H., Stubbins A., Mopper K. Competition between photochemical and biological degradation of dissolved organic matter from the cyanobacteria *Microcystis aeruginosa*. *Limnol. Oceanogr.* 2015. Vol. 60. P. 1172—1194.
23. Boye M., Van den Berg C.M.G. Iron availability and the release of iron-complexing ligands by *Emiliania huxleyi*. *Mar. Chem.* 2000. Vol. 70. P. 277—287.

24. Breault R.F., Colman J.A., Aiken G.R., McKnight D. Copper speciation and binding by organic matter in copper-contaminated stream water. *Environ. Sci. Technol.* 1996. Vol. 30. P. 3477—3486.
25. Chen Y., Jurkewitch E., Bar-Ness E., Hadar Y. Stability constants of pseudobactin complexes with transition metals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1994. Vol. 58. P. 390—396.
26. Choueri R.B., Gusso-Choueri P.K., Melão M.G.G. et al. The influence of cyanobacterium exudates on copper uptake and toxicity to a tropical freshwater cladoceran. *J. Plankton Res.* 2009. Vol. 31, N 10. P. 1225—1233.
27. Chróst R.J., Münster U., Rai H. et al. Photosynthetic production and exoenzymatic degradation of organic matter in the euphotic zone of a eutrophic lake. *J. Plankton Res.* 1989. Vol. 11, N 2. P. 223—242.
28. Comte S., Guibaud G., Baudu M. Relations between extraction protocols for activated sludge extracellular polymeric substances (EPS) and complexation properties of Pb and Cd with EPS. Part II. Consequences of EPS extraction methods on Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> complexation. *Enz. Microb. Technol.* 2006. Vol. 38, N 1—2. P. 246—252.
29. Croot P.L., Moffett J. W., Brand L.E. Production of extracellular Cu complexing ligands by eucaryotic phytoplankton in response to Cu stress. *Limnol. Oceanogr.* 2000. Vol. 45, N 3. P. 619—627.
30. Decho A.W. Microbial biofilms in intertidal systems: an overview. *Continental Shelf Research.* 2000. Vol. 20. P. 1257—1273.
31. Dinu M.I. Interaction between metal ions in waters with humic acids in gley-podzolic soils. *Geochemistry International.* 2015. Vol. 53, N 3. P. 265—276.
32. Ellwood M.J., Van den Berg C.M.G. Zinc speciation in the Northeastern Atlantic Ocean. *Mar. Chem.* 2000. Vol. 68. P. 295—306.
33. Fish W., Morel F.M.M. Characterization of organic copper-complexing agents by *Daphnia magna*. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 1983. Vol. 40, N 8. P. 1270—1277.
34. Fu P.Q., Wu F.C., Liu C.Q. et al. Fluorescence characterization of dissolved organic matter in an urban river and its complexation with Hg(II). *Appl. Geochem.* 2007. Vol. 22. P. 1668—1679.
35. Geesey G.G., Jang L. Interactions between metal ions and capsular polymers. *Metal ions and bacteria*. Ed. by Beveridge T.J., Doyle R.J. New York: Wiley, 1989. P. 325—357.
36. Giroldo D., Vieira A.A.H. Polymeric and free sugars released by three phytoplanktonic species from a freshwater tropical eutrophic reservoir. *J. Plankton Res.* 2005. Vol. 27, N 7. P. 695—705.
37. Gledhill M., Buck K.N. The organic complexation of iron in the marine environment: a review. *Marine Science Faculty Publications.* 2012. Vol. 3. Article 69. P. 1—17.
38. Gonzalez-Davila M. The role of phytoplankton cells on the control of heavy metal concentration in seawater. *Mar. Chem.* 1995. Vol. 48. P. 215—236.
39. Gonzalez-Davila M., Santana-Casiano J.M., Perez-Pefia J., Millero F.J. Binding of Cu(II) to the surface and exudates of the alga *Dunaliella tertiolecta* in seawater. *Environ. Sci. Technol.* 1995. Vol. 29, N 2. P. 289—301.
40. Gouvêa S.P., Vieira A.A.H., Lombardi A.T. Copper and cadmium complexation by high molecular weight materials of dominant microalgae and of water from a eutrophic reservoir. *Chemosphere.* 2005. Vol. 60. P. 1332—1339.
41. Gueguen C., Guo L., Wang D. et al. Chemical characteristic and origin of dissolved organic matter in the Yukon River. *Biogeochem.* 2006. Vol. 77. P. 139—155.
42. Gyurcsik B., Nagy L. Carbohydrates as ligands: coordination equilibria and structure of the metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2000. Vol. 203, N 1. P. 81—149.
43. Hartinger C.G., Nazarov A.A., Ashraf S.M. et al. Carbohydrate-metal complexes and their potential as anticancer agents. *Curr. Med. Chem.* 2008. Vol. 15, N 25. P. 2574—2591.
44. Jiao Y., Cody G.D., Harding A.K. et al. Characterization of extracellular polymeric substances from acidophilic microbial biofilms. *Appl. Environ. Microbiology.* 2010. Vol. 76, N 9. P. 2916—2922.



45. Kaplan D., Christiaen D., Arad S. Chelating properties of extracellular polysaccharides from *Chlorella* sp. *Appl. Environ. Microbiology*. 1987. Vol. 53, N 12. P. 2953—2956.
46. Kaplan D., Heimer Ya.M., Abeliovich A., Goldsbrough P.B. Cadmium toxicity and resistance in *Chlorella* sp. *Plant Sci*. 1995. Vol. 109. P. 129—137.
47. Khodse V.B., Bhosle N.B., Matondkar S.G.P. Distribution of dissolved carbohydrates and uronic acids in a tropical estuary, India. *J. Earth Syst. Sci.* 2010. Vol. 119, N. 4. P. 519—530.
48. Kraemer S.M., Butler A., Borer P., Cervini-Silva J. Siderophores and the dissolution of iron-bearing minerals in marine systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2005. Vol. 59. P. 53—84.
49. Linnik P.N., Ivanechko Ya.S. Dissolved carbohydrates in the surface water bodies of Ukraine. *Hydrobiol. J.* 2014. Vol. 50, N 6. P. 87—107.
50. Linnik P.N., Ivanechko Ya.S. Dissolved protein-like substances in surface water bodies of various types. *Ibid.* 2015. Vol. 51, N 2. P. 85—104.
51. Linnik P.N., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P., Zhezherya V.A. Humic substances in surface waters of the Ukraine. *Rus. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 83, N 13. P. 2715—2730.
52. Linnik P.N., Vasilchuk T.A. Role of humic substances in the complexation and detoxification of heavy metals: case study of the Dnieper reservoirs. *Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice*. Ed. by I.V. Perminova, K. Hatfield, N. Hertkorn. NATO Sci. Ser. IV: Earth and Environ. Ser. Dordrecht: Springer, 2005. Vol. 52. P. 135—154.
53. Linnik P.N., Vasilchuk T.A., Linnik R.P. Humic substances of natural waters and their importance for aquatic ecosystems: A review. *Hydrobiol. J.* 2004. Vol. 40, N 3. P. 79—101.
54. Linnik P.N., Zhezherya V.A., Linnik R.P. Role of neutral fraction of dissolved organic matter in the migration of metals in surface waters: II.<sup>1</sup> Neutral metal complexes in water bodies of different types. *Rus. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87, N. 13. P. 3233—3243.
55. Liu J., Zhang D., Pan X.-L., Wang L. Characterization of the complexation between Al<sup>3+</sup> and extracellular polymeric substances prepared from alga-bacteria biofilm. *Chin. J. Appl. Environ. Biol.* 2009. Vol. 15, N 3. P. 347—350.
56. Лоалс М., Олиер Р., Гезеннек Ж. Uptake of lead, cadmium and zinc by a novel bacterial exopolysaccharide. *Wat. Res.* 1997. Vol. 31, N 5. P. 1171—1179.
57. Lombardi A.T., Hidalgo T.M.R., Vieira A.A.H. Copper complexing properties of dissolved organic materials exuded by the freshwater microalgae *Scenedesmus acuminatus* (Chlorophyceae). *Chemosphere*. 2005. Vol. 60, N 4. P. 453—459.
58. Lorenzo J.I., Nieto-Cid M., Álvarez-Salgado X.A. et al. Contrasting complexing capacity of dissolved organic matter produced during the onset, development and decay of a simulated bloom of the marine diatom. *Mar. Chem.* 2007. Vol. 103. P. 61—75.
59. Makharadze G., Goliadze N., Makharadze T., Supatashvili G. The determination of average stability constant of nickel-FA complex at pH = 8.0 by the solubility method. *J. Chem. Chem. Eng.* 2014. Vol. 8. P. 344—348.
60. McIntyre A.M., Guéguen C. Binding interactions of algal-derived dissolved organic matter with metal ions. *Chemosphere*. 2013. Vol. 90. P. 620—626.
61. McKnight D.M., Morel F.M.M. Release of weak and strong copper-complexing agents by algae. *Limnol. Oceanogr.* 1979. Vol. 24, N 5. P. 823—837.
62. McKnight D.M., Morel F.M.M. Copper complexation by siderophores from filamentous blue-green algae. *Ibid.* 1980. Vol. 25, N 1. P. 62—71.
63. Moffett J.W., Brand L.E. Production of strong, extracellular Cu chelators by marine cyanobacteria in response to Cu stress. *Ibid.* 1996. Vol. 41, N 3. P. 388—395.
64. Moore J.W., Ramamoorthy S. Heavy metals in natural waters: Applied monitoring and impact assessment. New York: Springer-Verlag, 1984. 268 p.
65. Mostofa K.M.G., Liu C.-Q., Feng X. et al. Complexation of dissolved organic matter with trace metal ions in natural waters. *Photobiogeochemistry of Organic Matter*. *Envi-* ISSN 0375-8990. Гідробіологічний журнал. 2020. 56(3)

- ronmental Science and Engineering*. Ed. by Mostofa K.M.G., Yoshioka T., Mottaleb A., Vione D. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. P. 769—849.
66. Muller F.L.L., Gulin S.B., Kalviny Å. Chemical speciation of copper and zinc in surface waters of the western Black Sea. *Mar. Chem.* 2001. Vol. 76. P. 233—251.
67. Muller F.L.L., Jacquet S., Wilson W.H. Biological factors regulating the chemical speciation of Cu, Zn, and Mn under different nutrient regimes in a marine mesocosm experiment. *Limnol. Oceanogr.* 2003. Vol. 48, N 6. P. 2289—2302.
68. Muller F.L.L., Larsen A., Stedmon C.A., Søndergaard M. Interactions between algal-bacterial populations and trace metals in fjord surface waters during a nutrient-stimulated summer bloom. *Limnol. Oceanogr.* 2005. Vol. 50, N 6. P. 1855—1871.
69. Nagai T., Imai A., Matsushige K. et al. Voltammetric determination of dissolved iron and its speciation in freshwater. *Limnology*. 2004. Vol. 5. P. 87—94.
70. Osadchyy V., Nabyvanets B., Linnik P. et al. *Processes determining surface water chemistry*. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. 270 p.
71. Paulsen B.S., Aslaksen T. Extracellular polysaccharides from *Ankistrodesmus densus* (Chlorophyceae). *J. Phycol.* 1998. Vol. 34. P. 638—641.
72. Rudd T., Sterritt R.M., Lester J.N. Formation and conditional stability constants of complexes formed between heavy metals and bacterial extracellular polymers. *Water Res.* 1984. Vol. 18, N 3. P. 379—384.
73. Rue E.L., Bruland K.W. Complexation of iron(III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method. *Mar. Chem.* 1995. Vol. 50. P. 117—138.
74. Schalk I.J., Hannauer M., Braud A. New roles for bacterial siderophores in metal transport and tolerance. *Environmental Microbiology*. 2011. Vol. 13, N 11. P. 2844—2854.
75. Striquer-Soares F., Chevolut L. Particulate and dissolved carbohydrates and proteins in Lobo Reservoir (Sao Paulo State, Brazil): relationships with phytoplankton. *J. Plankton Res.* 1996. Vol. 18, N 4. P. 521—537.
76. Strmečki S., Plavšić M., Steigenberger S., Passow U. Characterization of phytoplankton exudates and carbohydrates in relation to their complexation of copper, cadmium and iron. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 2010. Vol. 408. P. 33—46.
77. Sutherland I.W. Biofilm exopolysaccharides: a strong and sticky framework. *Microbiology*. 2001. Vol. 147. P. 3—9.
78. Takahashi Y., Minai Y., Ambe S. et al. Simultaneous determination of stability constants of humate complexes with various metal ions using multitracer technique. *Sci. Total Environ.* 1997. Vol. 198. P. 61—71.
79. Thurman E.M. *Organic geochemistry of natural waters*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers Group, 1985. 497 p.
80. Tipping E. *Cation binding by humic substances*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 434 p.
81. Tuschall J.R., Brezonik P.L. Characterization of organic nitrogen in natural waters: its molecular size, protein content and interactions with heavy metals. *Limnol. Oceanogr.* 1980. Vol. 25, N 3. P. 495—504.
82. Van den Berg C.M.G., Nimmo M. Determination of interactions of nickel with dissolved organic material in seawater using cathodic stripping voltammetry. *Sci. Total Environ.* 1987. Vol. 60. P. 185—195.
83. Van den Berg C.M.G., Wong P.T.S., Chau Y.K. Measurement of complexing materials excreted from algae and their ability to ameliorate copper toxicity. *J. Fish. Res. Board Can.* 1979. Vol. 36, N 8. P. 901—905.
84. Vasilchuk T.A., Osipenko V.P., Yevtukh T.V. Peculiarities of migration and distribution of the main groups of organic matter in the water of the Kiev reservoir depending on the oxygen regime. *Hydrobiol. J.* 2011. Vol. 47, N 2. P. 97—107.
85. Vraspir J.M., Butler A. Chemistry of marine ligands and siderophores. *Ann. Rev. Mar. Sci.* 2009. Vol. 1. P. 43—63.

86. Whitby H., Posacka A.M., Maldonado M.T., Van den Berg C.M.G. Copper-binding ligands in the NE Pacific. *Mar. Chem.* 2018. Vol. 204. P. 36—48.
87. Whitfield D.M., Stojkovski S., Sarkar B. Metal coordination to carbohydrates. Structures and function. *Coord. Chem. Rev.* 1993. Vol. 122. P. 171—225.
88. Witter A.E., Hutchins D.A., Butler A., Luther G.W. Determination of conditional stability constants and kinetic constants for strong model Fe-binding ligands in seawater. *Mar. Chem.* 2000. Vol. 69. P. 1—17.
89. Wu F.C., Midorikawa T., Tanoue E. Fluorescence properties of organic ligands for copper(II) in lake Biwa and its rivers. *Geochem J.* 2001. Vol. 35. P. 333—346.
90. Wu F.C., Tanoue E. Geochemical characterization of organic ligands for copper(II) in different molecular size fractions in Lake Biwa. *Japan. Org. Geochem.* 2001. Vol. 32, N 11. P. 1311—1318.
91. Zhang D.Y., Pan X.L., Mostofa K.M.G. et al. Complexation between Hg(II) and biofilm extracellular polymeric substances: an application of fluorescence spectroscopy. *J. Hazard Mater.* 2010. Vol. 175. P. 359—365.

Надійшла 17.02.2020

P.M. Linnik, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Head of Department,  
Institute of Hydrobiology of the NAS of Ukraine,  
12 Geroyiv Stalingrada Ave, Kyiv, 04210, Ukraine  
e-mail: peter-linnik@ukr.net  
ORCID 0000-0002-2144-4052

THE ROLE OF ORGANIC SUBSTANCES-EXOMETABOLITIES IN MIGRATION  
AND DETOXIFICATION OF METALS IN SURFACE WATERS (A REVIEW)

The article summarizes the data on organic substances-exometabolities, in particular carbohydrates, compounds of protein nature, siderophores. It has been shown that these substances play an important role in the overall balance of dissolved organic matter and have a significant effect on the quality of the aquatic environment. They play an important role in the migration of metals and their detoxification. The bioavailability of metals depends to a large extent on the molecular weight of the complex compounds formed between metal ions and exometabolities. The data concerning the conditional constants of stability of complex compounds of metals with these substances are given. It is shown that there are at least two classes of organic substances which form complex compounds with different metal ions with different stability. The results of researches concerning to detoxification of heavy metals at presence in the aquatic environment of organic substances-exometabolities are discussed also.

**Keywords:** *organic substances-exometabolities, humic substances, carbohydrates, protein compounds, siderophores, metals, complexation, surface water.*