

ВОДНА ТОКСИКОЛОГІЯ

УДК 574.64:639.3:546.3

М.Ю. ЄВТУШЕНКО, д. б. н., проф., проф.,
Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Генерала Родімцева, 19, Київ, 03041, Україна
e-mail: n_yevtushenko@ukr.net
ORCID 0000-0002-8165-8802

С.В. ДУДНИК, к. б. н., ст. наук. співроб.,
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 60, Київ, 01033, Україна
e-mail: swetlanad@ukr.net
ORCID 0000-0003-2361-4999

Н.Я. РУДИК-ЛЕУСЬКА, к. б. н., доц., доц.,
Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Генерала Родімцева, 19, Київ, 03041, Україна
e-mail: rudyk-leuska@ukr.net
ORCID 0000-0003-4355-7071

М.І. ХИЖНЯК, к. с.-г. н., доц., доц.,
Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Генерала Родімцева, 19, Київ, 03041, Україна
e-mail: m.khyzhnjak@gmail.com
ORCID 0000-0003-2350-1919

ЧИННИКИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА СТУПІНЬ ТОКСИЧНОСТІ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ДЛЯ РИБ (ОГЛЯД)

На основі аналізу вітчизняної і зарубіжної наукової літератури висвітлені сучасні уявлення про чинники навколошнього середовища, що впливають на ступінь токсичності сполук важких металів для риб. Показано їх різноспрямовану дію на токсикологічну ситуацію у водних об'єктах.

Ключові слова: металічні отрути, токсичність водного середовища, абіотичні фактори, іхтіофаяун.

Серед численних забрудників водних екосистем сполуки важких металів виступають пріоритетними токсикантами [14, 15, 27], що мають істотний вплив на життєдіяльність риб в усі періоди онтогенезу та рибопродуктивність водойм [6, 16].

Ступінь токсичності цих забрудників значною мірою залежить від багатьох чинників водного середовища, зокрема концентрації сполук ме-

Ц и т у в а н н я: Євтушенко М.Ю., Дудник С.В., Рудик-Леуська Н.Я., Хижняк М.І. Чинники, що впливають на ступінь токсичності важких металів для риб (огляд). *Гідробіол. журн.* 2021. Т. 57. № 2. С. 82—95.

талів у воді, тривалості впливу металічних отрут на організм риб, наявності у водному середовищі комплексоутворювачів, синергізму і антагонізму між металами та іншими токсикантами, температури води, активної реакції (рН) води, концентрації розчиненого у воді кисню, жорсткості води, солоності води тощо.

У наукових джерелах тривалий час існували лише розрізнені відомості про вплив окремих чинників водного середовища на токсикорезистентність риб [17, 25, 26]. Останнім часом з'явилась низка наукових публікацій [7, 9, 12, 14, 28], де вказується на необхідність комплексного підходу до вивчення стійкості риб і їх адаптації до змін умов середовища існування з урахуванням забруднення водойм токсичними речовинами різного походження, серед яких одне з чільних місць займають сполуки важких металів, як широко розповсюджені, високотоксичні, стійкі до розкладання, здатні до біоакумуляції та біомагніфікації [14, 15, 24, 36].

Враховуючи важливість інформації про вплив різних чинників водного середовища на ступінь токсичності важких металів для риб, метою даного огляду стало узагальнення наукових даних, що пояснюють зміни токсичності металічних отрут в умовах багатовекторної різноспрямованої дії чинників середовища. Важливість питання зумовлена також пошуком шляхів встановлення ГДК токсикантів, зокрема важких металів, з урахуванням впливу на організм риб сукупності умов їх існування, а також необхідністю дослідження токсикорезистентності риб в умовах забруднення водойм різного походження.

Загальні закономірності прояву токсичності важких металів залежно від фізико-хімічних умов середовища. Відомо, що першочергову роль у токсичності важких металів для організму риб відіграють їх концентрації у воді та час дії [26, 29, 33, 34, 35]. Реакція риб на токсичну дію проявляється за певної концентрації того чи іншого металу у воді, яка запускає компенсаційно-детоксикаційні механізми. Ці концентрації можуть відрізнятися на декілька порядків, що визначається фізико-хімічними особливостями металів і характером впливу на функції-мішені живих організмів. Концентрації сполук металів, які викликають зворотні зміни в організмах риб і запускають процеси компенсації ушкодження, називаються пороговими [26] і слугують відправною точкою для встановлення ступеня токсичності речовин, а також нормативів якості води, наприклад ГДК [20]. Високотоксичні речовини спричиняють розвиток токсичних ефектів в організмах риб за короткий проміжок часу, а для низькотоксичних характерна пролонгована дія. Ймовірно, іントоксикацію у риб можуть викликати ті концентрації металів у воді, які незворотньо порушують регуляторні процеси, пов'язані з підтриманням іонного гомеостазу [11].

Наразі наукова інформація не дозволяє визначити єдині математичні залежності розвитку токсифікації водного середовища і іントоксикації у риб. Не беручи до уваги різнонаправлений вплив чинників водного середовища і складність організації гомеостатичних механізмів у риб, у деяких випадках для прогнозу розвитку отруєння рекомендується використовувати залежність Ф. Габера [26, 29], згідно з якою токсичність середо-

вища зростає пропорційно збільшенню концентрації токсикантів у воді і часу їх дії. Проте, наразі експериментально доведено, що у багатьох випадках розвиток інтоксикацій у риб відхиляється від цієї залежності [7, 34, 35]. На перебіг їх отруєння впливають структура і походження токсичних речовин, шляхи їх надходження в організм, механізми токсичної дії. В окремих випадках відмічається концентраційна з насиченням (експоненціальна) залежність, коли токсичність зростає пропорційно збільшенню концентрації до певних меж, після чого залишається сталою, в інших токсичний ефект спостерігається лише після тривалого впливу забруднювачів [7, 16]. Крім того, потрапляючи в організм риб, важкі метали вже в ньому можуть взаємодіяти з іншими хімічними сполуками. У результаті їх участі у біохімічних реакціях, наприклад метилування, кон'югації тощо, утворюються більш токсичні продукти [10, 16]. Доведено, що токсичність ртуті, селену, арсену, хрому, міді, заліза, цинку і олова у риб збільшується у процесі метаболізму. Метаболізовані форми цих елементів є більш токсичними, ніж йони [34, 45, 46].

Багато металічних отрут, особливо ті, що не беруть участі в обмінних процесах організму риб або швидкість надходження яких вище швидкості їх виведення, здатні протягом тривалого часу накопичуватися у тканинах, досягаючи порогових концентрацій [14-16, 34, 36]. Прояв їхньої токсичності залежить від тривалості контакту риб із забрудненим середовищем і наявності стрес-чинників. Акумуляція металів у неактивних тканинах риб при їх існуванні поза межами фізіологічних оптимумів є причиною розвитку гострих кумулятивних токсикозів, навіть при показниках якості води у межах допустимих норм. Особливо часто у риб вони проявляються у нерестовий період, коли посилено використовуються запасні енергомісткі речовини [26, 34, 35].

Фізико-хімічні чинники водного середовища (температура, активна реакція, вміст кисню, жорсткість, солоність тощо) також значною мірою визначають токсикорезистентність організму риб шляхом зміни інтенсивності метаболізму і режимів функціонування різних фізіологічних систем [2, 4, 37, 61, 62]. При цьому зазначені чинники можуть підвищувати ступінь проникності клітинних мембрани для токсикантів або послаблювати компенсаційно-детоксикаційні механізми [28]. Більш токсичними є сполуки, які мають різні функціональні групи, здатні взаємодіяти зі специфічними рецепторами клітинних і внутрішньоклітинних мембран, ферментів або імунопротеїнів [58].

Крім того, іноді змінюється форма, стан і активність самої токсичної речовини, її концентрації у водному середовищі у результаті фізико-хімічних перетворень [22, 30]. Токсичність металів часто залежить від ступеня їх гідратації. Експериментально доведено, що найбільш токсичними сполуками міді є її гідроксиди, а карбонати і фосфати нетоксичні [31, 41]. Токсичність сполук металів визначається також їх розчинністю, ступенем окиснення, здатністю до реакцій заміщення, зв'язування з лігандами, хелатування, осадження. Встановлено тісний взаємозв'язок між токсич-

ністю металів і стабільністю просторового розташування їх електронів [58].

У водному середовищі ступінь активності металічних отрут визначається також явищами синергізму і антагонізму йонів [26, 34]. Синергізм проявляється у підвищенні токсичності речовин у суміші порівняно з чистими розчинами. Експериментально встановлено, що одночасне надходження у водойму солей міді і цинку, міді і кадмію, нікелю і цинку є більш небезпечним для риб, ніж забруднення водоїм високими дозами окремих металів [14, 34]. Підвищення токсичності йонів металів спостерігається за високого вмісту у воді амонійного азоту і амінів, які є продуктами азотистого обміну самих риб і забруднення води якими спостерігається за високої щільності посадки при ставковому або індустріальному рибництві.

Антагонізм йонів металів проявляється у зниженні токсичності речовин у суміші порівняно з чистими розчинами. Для важких металів антагонізм спостерігається вкрай рідко і пов'язаний з хелатування металів органічними лігандами [48].

Форми існування важких металів у водних екосистемах. Важкі метали, які з різних джерел потрапляють у водоїми, залучаються до складних біогеохімічних циклів. При цьому вони набувають форм, які багато в чому залежать від хімічного складу природних вод. Відомо, що останні є складними системами, які містять сукупність неорганічних (OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^{2-} тощо) та органічних (амінокислоти, поліпептиди, білки, гумусові речовини, фульвокислоти, карбонові кислоти, ефіри, кетони тощо) речовин.

За сучасними уявленнями, існування і міграція важких металів у природних водах може відбуватися у трьох основних формах: розчинній, колоїдній та завислій [22, 30]. При цьому виділяють вільну форму, форму гідратованих йонів, неорганічних комплексних сполук (типу CuCl^+ , CuCO_3), органічних комплексних сполук (типу CuNTA), метал-неорганічних колоїдних комплексів (Zn-MnO_2 , Pb-FeOOH), метал-органічних колоїдних комплексів (Cd-гуміни), метал-біологічних асоціатів (Cu-водорости).

Один і той же елемент може перебувати у воді одночасно в декількох різних формах, залежно від ступеня розчинності його сполук, валентного стану в даних умовах середовища, здатності до комплексоутворення та інших властивостей. При цьому на міграцію металів у водоїмах впливають не лише концентрації мінеральних і органічних компонентів, але і ступінь взаємодії між ними.

Концентрації вільних і зв'язаних форм металів у воді значною мірою залежать від активної реакції і кількості розчинених у ній органічних сполук внаслідок конкурентного процесу комплексоутворення. Переважна частина металів у природних водах формують комплекси з розчиненими високомолекулярними органічними речовинами, а роль неорганічних комплексоутворювачів більш значна у високомінералізованих промислових водах [21, 23, 31]. Основна частина лабільної фракції важких ме-

талів зв'язана з органічною та колоїдною фракціями, а також із завислими речовинами. Важкі метали, що знаходяться у зависах, формують зв'язки із завислими частинками на основі адсорбції на поверхні мінералів (по типу алюмосилікатів, доломіту, каолініту і т.д.), оксидів металів або за рахунок комплексутворення з гуміновими кислотами [18].

Експериментально доведено, що максимальною здатністю до біоакумуляції водними організмами, а відповідно і високою токсичністю, характеризуються іонні форми важких металів. Метали, зв'язані у комплекси високомолекулярними сполуками, значно менш токсичні, що зумовлено їх нижчою здатністю проникати у живі клітини організму [14, 44, 53, 54], тобто біодоступністю. Метали, що утворюють комплекси з високомолекулярними органічними сполуками, не лише втрачають токсичність, а й у більшості випадків стають практично незасвоюваними для прісноводних організмів. Хелати деяких металів, наприклад кадмію, цинку, свинцю, хрому і марганцю, з гуміновими кислотами менш токсичні порівняно з їх солями, хоча вони зберігають високу розчинність у воді. У той же час токсичність хелатів алюмінію, ртуті, міді, заліза вища порівняно з їх неорганічними солями [19]. Таким чином, токсичність комплексних сполук знижується зі зростанням їхньої стійкості, а іонів металів — при утворенні малорозчинних речовин і випаданні їх в осад [21, 52]. На відміну від високомолекулярних сполук, низькомолекулярні комплекси важких металів, особливо з жиророзчинними лігандами, характеризуються високою біодоступністю і здатні проникати у клітини, викликаючи гострий токсичний ефект.

Під час надходження у природні водойми концентрація сполук важких металів відбувається істотне знижується за рахунок розведення. При цьому у результаті зв'язування іонів органічними та іншими сполуками токсичність самих металів послаблюється, Гостра короткочасна токсичність може проявлятися лише на локальних ділянках. Існує припущення, що у такому випадку токсичність металічних отрут для гідробіонтів визначається не рівнем вмісту токсикантів у воді або в живих організмах, а швидкістю їх надходження в організм і повнотою виведення з організму.

Певна кількість забруднюючих речовин представлена колоїдними формами важких металів. Колоїдні розчини, маючи велику питому поверхню і потужну ємність поглинання, значною мірою абсорбують метали. Це відбувається, як правило, у лужному середовищі. При зміні активної реакції і концентрації інших компонентів природних вод, колоїдні розчини можуть коагулювати, осаджуючи метали або ж віddавати елементи у розчин, збільшуючи вміст їх іонної форми. Встановлено, що при зниженні pH, дефіциті кисню і у присутності хелатоутворювачів метали десорбуються з мулу і переходят у водну товщу, при цьому їх токсичні властивості посилюються [22, 23].

Донні субстрати виступають важливим екологічним чинником самоочищення водних екосистем від важких металів. Ґрунти, що містять значну кількість органічного матеріалу, є потужним депо для токсикантів, у тому числі і сполук металів. Так, концентрація металів у донних відкладах

на два — три порядки вище, ніж у воді [33]. Седиментаційні процеси очищують водну товщу від металічних отрут і формують їх депо у мулах. При цьому донні субстрати токсифікуються і не можуть забезпечувати існування ґрунтової фауни. Витяжки з донних субстратів водойм, забруднених металічними сполуками, високотоксичні.

Вплив абіотичних чинників водного середовища на токсичність важких металів. Температура водного середовища. Серед перерахованих вище абіотичних чинників на токсичність важких металів великий вплив має температура води. Багатьма дослідженнями показано [14, 15, 29, 34], що з підвищенням температури води на кожні 10 °C час виживання риб у середовищі з іонами важких металів, скорочується на 50 %. Посилення токсичності у такому випадку зумовлено зростанням інтенсивності перевігу обмінних процесів в організмі риб, що збільшує дозове навантаження — за одиницю часу в організм надходить більша кількість токсичної речовини [16]. В основі механізму посилення загальної патогенної дії комплексу хімічного і термічного чинників лежить не лише збільшення кількості токсиканта, яка надходить в організм, але і зміна реактивності самого організму, що характеризується більш різким пригніченням життєво важливих функцій, порушенням гомеостазу, зниженням загального опору організму несприятливим умовам існування [32]. Прикладом цього є дані про скорочення часу виживання райдужної форелі у розчинах сульфату цинку за підвищення температури води [50], при цьому мінімальна концентрація токсичної речовини, яка мала шкодочинну дію на організм риб, не змінювалася. За даними [63] за температури 5 °C час виживання атлантичного лосося у розчинах цинку був у чотири рази тривалишим, ніж за 15 °C, при цьому за 5 °C вищою була і мінімальна летальна концентрація металу. Зниження температури води на 10 °C призводило до трикратного зменшення токсичності ртуті, у той же час підвищення на 10 °C (від 18 до 28 °C) збільшувало її удвічі [57, 59].

У той же час іншими дослідженнями встановлено протилежну закономірність впливу температури на токсичність важких металів. За даними, наведеними в аналітичному огляді [60], підвищення температури води знижувало токсичність іонів цинку. У зв'язку з цим, слід звернути увагу на те, що під впливом температури в організмі риб не лише інтенсифікується обмін речовин, але і зростає дисиміляція токсикантів та прискорюється їхнє виведення з організму [2], що знижує токсичний ефект.

На підставі визначення летальних концентрацій сульфату міді і цинку для золотої рибки, райдужної форелі й канального сомика за різних температурних режимів (5, 12 і 18 °C для райдужної форелі та 5, 15 і 30 °C — для інших видів риб) було встановлено [61], що гостро летальні концентрації металів мало залежать від температури води. У дослідженнях [59] коливання температури води також не позначалися на гостро летальніх концентраціях міді, цинку і нікелю, у той же час підпорогові і порогові концентрації кожного окремого металу у діапазоні від 5 до 30 °C знижувалися більше, ніж утричі.

Відмінності у впливі температури на токсичність різних металічних отрут залежать також від виду риб. Для золотої рибки, яка виявилася найбільш чутливим об'єктом, зростання температури призводило до зниження летальної концентрації — міді у 4,5 раза, цинку — у сім 7 раз [61]. Летальні концентрації важких металів для окремих видів риб за певних температур можуть відрізнятися в десятки раз, перевищуючи відмінності, викликані термічними змінами. Все це вказує на те, що при оцінці впливу токсикантів на екосистему водойм необхідно брати до уваги і видовий склад їхньої іхтіофауни.

Водночас, отруєння риб важкими металами у водоймах з підвищеною температурою може відбуватись лише при збереженні токсичних властивостей самих сполук упродовж тривалого часу. Токсичність забруднювачів зростає через збільшення їх розчинності, а значить і біодоступності.

Є відомості про залежність концентрації металів у природних водах від сезонів року: вона вище влітку, і нижче взимку, що також пояснюється більшою розчинністю неорганічних сполук металів за вищих температур і їх осадженням на дно водойми за низьких [13]. Це використовується для розробки особливих режимів скидання стічних вод металургійних підприємств у зимовий час і промивання русла річок у літній.

На думку деяких інших дослідників [7, 37] чутливість організму риб до дії токсикантів зростає як з підвищенням, так і зі зниженням температури за межі оптимальних фізіологічних норм певного виду.

Таким чином, через значний вплив температурного чинника на токсичність сполук важких металів стають зрозумілими можливі наслідки особливо різкого перепаду температур, що зустрічається у природних водоймах, або зумовленого скиданням підігрітих вод теплових електростанцій. Різкі перепади температури у водоймах з підвищеною концентрацією важких металів призводять до масової загибелі риб, особливо промислово цінних видів.

pH водного середовища. На концентрацію іонів важких металів у водоймах також істотно впливає водневий показник. Як правило, значення pH у водоймах не виходять за межі, необхідні для нормальної життєдіяльності більшості гідробіонтів (6,5—8,5). Проте, навіть у такому інтервалі форма, а відповідно і активність іонів металів значно змінюються. Іноді спостерігаються сильні коливання pH води, максимальні значень досягаються влітку у dennі години ($\text{pH} = 9$), при цвітінні водойм ($\text{pH} = 10,5$), на мілководдях, у заростях вищої водної рослинності ($\text{pH} = 11$) [16].

Закономірне зниження pH спостерігається взимку, коли процеси фотосинтезу у водоймах слабшають, а також при випадінні тривалих і рясніх дощів, особливо на територіях з потужними промисловими комплексами. У результаті забруднення атмосферного повітря викидами промислових підприємств відбувається закислення природних і рибогосподарських водойм [16]. Зміна pH у кислу сторону викликає зростання міграційної активності рухомих форм важких металів, особливо у донних мулах. Регіональні кислі опади призводять до збільшення у воді концент-

рацій алюмінію, заліза, марганцю і міді. У Канаді, наприклад, у період дощів pH води у верхів'ях річок нижче 6,0. При цьому концентрація алюмінію у воді збільшується від витоку до гирла, досягаючи середнього значення в 355 мкг/л. Аналогічним чином зростає концентрація заліза, марганцю і міді (середні значення досягають відповідно 317, 16 і 11 мкг/л) [49].

Експериментально доведено, що при закисленні води концентрація йонів цинку може зростати в 20—50 раз, нікелю — у 3—16, заліза — у 9—14, марганцю і міді — у 3—5, свинцю, кобальту і кадмію — в 1,5 разу [1]. У підкислених озерах, як правило, реєструється більш високий вміст ртуті у воді і в рибах [43].

Зниження pH і дефіцит розчиненого кисню за відсутності комплексоутворювачів сприяє посиленому переходу металів з донних відкладів у товщу води [21, 22]. Швидкість перебігу цих процесів прямо залежить від концентрації металів у ґрунтах. Отже, зміщення рівноваги у системі «ґрунти — вода» під впливом ацидифікації може привести до істотного забруднення водного середовища важкими металами, що значно вплине на умови проживання риб і відобразиться на їх фізіологічному стані. Зміна активної реакції середовища істотно позначається насамперед на токсичності некомплексних сполук важких металів [40, 55]. Характер впливу pH на токсичність йонів Cd змінюється залежно від їх концентрації у воді і присутності інших металів [3]. Автор не виключає і того, що характер впливу pH на токсичність йонів металів змінюється за різних рівнів мінералізації води, як це встановлено в експериментах з міддю і цинком.

Показано, що на нерестовищах концентрація більшості важких металів вище, а в донних відкладах русла річки — мінімальна [1]. Це пояснюється тим, що у замкнутих, непроточних і малопроточних водоймах, а також на нерестовищах накопичення важких металів відбувається більш інтенсивно за рахунок надходження хімічних речовин з атмосферними опадами, а також у результаті деструкції і мінералізації багатшого біогенного матеріалу.

У нейтральних і лужних середовищах важкі метали перебувають у формі менш активних і нерозчинних гідроксидів, карбонатів і фосфатів. Токсичність останніх досить істотно відрізняється від токсичності металів у йонній формі і найчастіше вона набагато нижча або взагалі не проявляється.

Кислотність середовища має як безпосередній, так і опосередкований вплив на організм гідробіонтів, особливо риб. Вона викликає суттєві зрушенні у перебігу окисно-відновних процесів, порушує буферність крові, дихання, харчування, знижує виживання. Дослідженнями, проведеними на молоді *Oncorhynchus mykiss* Walb., встановлено, що токсичність йонів міді, цинку і кадмію збільшувалася зі зниженням pH від 7,0 до 4,7 [42]. У лабораторних умовах дія неорганічних забруднюючих речовин, особливо алюмінію, за низьких значень pH викликала підвищенну смертність мо-

лоді смугастого окуня [62] чим пояснюють скорочення його чисельності уздовж східного узбережжя США.

Існує припущення, що збільшення резистентності водних тварин до катіонів важких металів, зокрема міді, за високих значень pH пояснюється фізіологічними змінами в їхньому організмі, які полягають у зменшенні ступеня проникності покривів тіла для іонів і нижчим рівнем їх накопичення у тканинах.

Вміст розчиненого кисню у воді. Резистентність риб до іонів важких металів значною мірою визначається концентрацією у воді кисню — за її зниження токсичність зростає [50, 60]. Експериментально доведено, що за насичення води киснем на рівні 30 % резистентність риб до металевих отрут знижується у сім раз порівняно зі 100 % [29]. Автори вважають, що це пов'язано з підвищеннем вмісту гемоглобіну у крові і збільшенням швидкості її циркуляції через залозистий апарат зяберних пелюсток в умовах кисневого дефіциту.

Солоність води. Рівень мінералізації природних вод також має істотний вплив на токсичність важких металів. Експериментально доведено, що з підвищеннем солоності токсичність іонів нікелю, марганцю, хрому і ртуті зростає [25, 26]. Це може бути пов'язано із синергізмом іонів [14, 25]. У той же час відзначається і зниження токсичності важких металів у високомінералізованих водах. З фізико-хімічної точки зору це пояснюється тим, що багато аніонів, наприклад фосфати і карбонати, осаджують катіони металів у формі малорозчинних і менш токсичних сполук. З біологічної точки зору зниження токсичності важких металів у високомінералізованих водах пов'язано зі зниженням клітинної проникності за рахунок регуляційних механізмів іонних каналів клітинних мембрани [14].

Жорсткість води. Відмічають також зворотний зв'язок між жорсткістю води і ступенем токсичності іонів важких металів [38, 39, 46, 56]. Однією з основних причин ослаблення токсичності солей важких металів у високомінералізованих водах є утворення нерозчинних осадів, що зумовлює зміну активної концентрації токсичного агента. При цьому не виключається і вплив іонів кальцію та магнію на проникність біологічних мембрани для гідратованих іонів і комплексних сполук металів [21, 22]. Експериментально доведено, що у жорсткій воді кадмій менш токсичний, ніж у м'якій. З огляду на відсутність відмінностей між концентрацією металу у воді і ступенем його акумуляції організмом риб у м'якій та твердій воді, припускається, що відмінності у токсичності визначаються якраз фізіологічними механізмами [56]. Така ж залежність характерна для іонів свинцю [46, 47]. Середньолетальна концентрація міді у м'якій воді (розведений дистильованою) у чотири — п'ять раз нижче, ніж у жорсткій [51]. У той же час збільшення жорсткості води, а отже і концентрації у ній магнію та кальцію, по ідеї, повинно було б супроводжуватися посиленням токсичності середовища за рахунок зростання кількості вільних іонів важких металів внаслідок їх витіснення з комплексоутворюючими центрів лужноземельними за їх істотного переважання. Це припущення

підтверджено дослідженнями, в яких виявлено, що гумінові кислоти практично не знижують токсичності міді у воді високої жорсткості, тобто іони кальцію витісняють мідь із координаційних центрів її комплексних сполук із гуміновими кислотами, сприяючи, тим самим, збереженню її високої токсичності [51]. Дослідженнями, проведеними на райдужній форелі, також встановлено, що токсичність іонів цинку зростає зі збільшенням жорсткості води, при цьому характер залежності виживання риб від концентрації цинку різний для м'якої (12 мг CaCO₃/л) і жорсткої (320 мг CaCO₃/л) води [50, 64].

Експериментально доведено також, що різні компоненти жорсткості мають неоднаковий вплив на токсичність важких металів. У дослідах на *Salvelinus fontinalis* встановлено, що у присутності іонів кальцію, магнію і вуглекислоти токсичність металів знижується, а сульфат-іони і іони натрію такого впливу не чинили [5].

Висновки

Оцінка якості води різними водокористувачами у нашій країні досі базується на визначенні відповідних показників і їх порівнянні з експериментально встановленими гранично допустимими концентраціями. При цьому не враховується багатовекторний вплив комплексу чинників водного середовища, які можуть як посилювати токсичність забруднювачів, так і послаблювати її. Врахування зазначених вище особливостей прояву токсичності сполук металів в умовах динамічних режимів водойм, особливо в умовах глобального потепління, дозволить більш об'єктивно оцінювати токсикологічну ситуацію у водоймах і прогнозувати наслідки їх забруднення цими сполуками. Майже не досліджені залишається питання впливу означених чинників на періодичне підвищення чи зниження токсичності важких металів у водному середовищі, про що є лише поодинокі публікації [8].

Список використаної літератури

1. Андрианов В.А. Исследование влияния техногенной системы на окружающую среду: автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Москва, 1995. 21 с.
2. Брагинский Л.П. Экологические подходы к исследованию механизмов действия токсикантов в водной среде. *Формирование и контроль качества поверхности вод*. Киев : Наук. думка, 1975. Вып. 1. С. 5—15.
3. Буздуган В.К. Экологические аспекты острой токсичности тяжелых металлов и их влияние на общий обмен у массовых видов водных беспозвоночных: автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Киев, 1987. 25 с.
4. Бурдин К.С. Основы биологического мониторинга. Москва : Изд-во МГУ, 1985. 160 с.
5. Ваганова В.С., Ваганов А.С., Давыдова О.А. Мониторинг влияния жесткости воды на распределение тяжелых металлов в водных экосистемах. *Всеросс. научно-практик. конф. Экологические проблемы промышленных городов : Тез. докл. (Саратов, 2011 г.)*. Саратов, 2011. С. 34—36.
6. Гандзюра В.П. Продуктивность биосистем за токсичного забруднення середовища важкими металами. Київ : Обрїї, 2002. 248 с.
7. Гандзюра В.П., Грубінко В.В. Концепція шкодочинності в екології. Київ; Тернопіль: Вид-во Терноп. нац. пед. ун-ту, 2008. 144 с.

8. Гандзюра В.П., Томиш Ю.С., Корево Н.І. Особливості впливу важких металів на риб за хронічного та періодичного забруднення водного середовища. *Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. Сер. Біологія*. 2015. № 3—4. С. 116—119.
9. Гелашвили Д.Б., Безруков М.Е., Бельшева О.И., Черников А.А. Количествоные методы оценки куммулятивного и комбинированного действия ксенобиотиков. *Екологіческий мониторинг*. Н. Новгород, 1998. Ч. III. С. 175—217.
10. Голиков С.Н., Саноцкий И.В., Тиунов Л.А. Общие механизмы токсического действия. Ленинград : Медицина, 1986. 280 с.
11. Головенко Н.Я., Карасева Т.Л. Сравнительная биохимия чужеродных соединений. Киев : Наук. думка, 1983. 199 с.
12. Грубинко В.В. Каскадный принцип организации биохимической адаптации рыб: шкала времени, интенсивности, специфичности. *Екологическая физиология и биохимия рыб*. Ярославль, 2000. Т. 1. С. 71.
13. Грушко Я.М. Ядовитые металлы и их неорганические соединения в промышленных сточных водах. Москва : Медицина, 1972. 176 с.
14. Дудник С.В., Євтушенко М.Ю. Водна токсикологія: основні теоретичні положення та їхне практичне застосування : монографія. Київ : Вид-во Українського фітосоціологічного центру, 2013. 295 с.
15. Євтушенко Н.Ю., Дудник С.В. Механизмы поступления, распределения и выведения металлов из организма рыб (обзор). *Гидробиол. журн.* 2014. Т. 50, № 4. С. 63—77.
16. Євтушенко М.Ю., Дудник С.В. Водна токсикологія: підручник. Херсон: ОЛДІ-ПЛЮС, 2016. 606 с.
17. Ершов Ю.А., Плетенева Т.В. Механизмы токсического действия неорганических соединений. Москва : Медицина, 1989. 272 с.
18. Жулидов А.В. Физико-химическое и химическое состояние металлов в природных водах: токсичность для пресноводных организмов. *Екологическое нормирование и моделирование антропогенного воздействия на водные экосистемы*. Ленинград : Гидрометеоиздат, 1988. Вып.1. С. 78—82.
19. Левина Е.Н. Общая токсичность металлов. Москва : Медицина, 1972. 23 с.
20. Лесников Л.А. Разработка нормативов содержания вредных веществ в воде рыбоводственных водоемов. *Сб. научн. тр. Гос.НИИОРХ*. 1979. Вып.144. С. 3—41.
21. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Комплексообразование ионов металлов в природных водах. *Гидробиол. журн.* 1983. Т. 19, № 3. С. 82—95.
22. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Ленинград : Гидрометеоиздат, 1986. 269 с.
23. Линник П.Н., Искра И.В. Роль растворенных органических веществ в миграции цинка, свинца и кадмия в водохранилищах Днепра. *Вод. ресурсы*. 1997. Т. 24, № 4. С. 494—502.
24. Литвинова Т.Г., Мельник А.П., Стецюк З.А. і ін. Фактори накопичення важких металів в екосистемі Дніпровських водосховищ. *Риб. госп-во*. 2005. Вип. 64. С.131—143.
25. Лукьяненко В.И. Физиолого-биохимические аспекты водной токсикологии. *Влияние загрязняющих веществ на гидробионтов и экосистемы водоемов*. Ленинград. 1979. С. 49—56.
26. Лукьяненко В.И. Общая ихтиотоксикология. Москва : Легк. и пищ. пром-сть, 1983. 320 с.
27. Мартин Р. Бионеорганическая химия токсичных ионов металлов. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. Москва : Мир, 1993. С. 25—61.
28. Марценюк В.М. Особливості регуляції енергозабезпечення адаптації риб до дії абіотичних та антропогенних чинників: автореф. дис. ... канд. біол. наук. Київ, 2019. 24 с.
29. Метелев В.В., Канаев А.И., Дзасохова Н.Г. Водная токсикология. Москва : Колос, 1971. 247 с.

30. Нахшина Е.П. Микроэлементы в водохранилищах Днепра. Киев : Наук. думка, 1983. 160 с.
31. Осадча Н.М., Ситник Ю.М., Євтушенко М.Ю. Ступінь закомплексованості міді у воді Шацьких озер. *Екологічні аспекти осушувальних меліорацій в Україні* : Тез. доп. конф. Київ : Знання, 1992. С. 120—121.
32. Савицкий И.В. Значение теплового фактора при отравлениях, вызванных профессиональными ядами из группы тяжелых металлов. *Врачебное дело*. 1971. № 3. С. 138—142.
33. Филенко О.Ф., Хоботьев В.Г. Загрязнение металлами. *Общая экология, биоценология, гидробиология*. 1976. Вып. 3. С. 110—145.
34. Филенко О.Ф., Михеева И.В. Основы водной токсикологии. Москва : Колос, 2007. 144 с.
35. Флеров Б.А. Эколо-физиологические аспекты токсикологии пресноводных животных. Ленинград : Наука, 1989. 144 с.
36. Хоменчук В.О., Курант В.З., Коновець І.М., Грубінко В.В. Вплив деяких фізико-хімічних параметрів водного середовища на накопичення важких металів в організмі коропа. *Доп. НАНУ*. 2000. № 5. С. 173—176.
37. Щербань Э.П. Токсичность ионов некоторых металлов в зависимости от температуры. *Гидробиол. журн.* 1977. Т. 13, № 44. С. 86—92.
38. Calamari D., Marchetti R., Vailati C. Influence of water hardness on cadmium toxicity to *Salmo gairdneri* Rich. *Water Res.* 1980. Vol. 14, N 10. P. 1421—1426.
39. Carroll J.J., Ellis S.J., Oliver W.S. Influence of hardness constituents on the acute toxicity of cadmium to brook trout (*Salvelinus fontinalis*). *Bull. Environ Contam Toxicol.* 1979. Vol. 22. P. 575—581.
40. Chakoumakos C., Russo R.C. Thurston R.V. Toxicity of copper to cutthroat trout (*Salmo clarki*) under different conditions of alkalinity, pH and hardness. *Environ. Sci Technol.* 1979. Vol. 13, N 2. P. 213—219.
41. Cowan C.E., Jenne E.A., Kinnison R.R. Methodology for determining the toxic chemical species of copper in toxicity experiments and natural waters. Proced. of the 18th Annual Conference on Trace Substances in Environmental Health. Columbia, Missouri, 1984.
42. Cusimano R.F., Brakke D.F., Chapman G.A. Effects of pH on the toxicity of cadmium, copper and zinc to steelhead trout (*Salmo gairdneri*). *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 1986. Vol. 43. P. 1497—1503.
43. Davies P.H., Goette J.P., Sinley Y.R., Smith N.F. Acute and chronic toxicity of lead to rainbow trout *Salmo gairdneri* Rich. *Ibid.* 1980. Vol. 14, N 10. P. 1421—1426.
44. Florence T.M. The speciation of trace elements in waters. *Talanta*. 1982. Vol. 29, N 5. P. 345—364.
45. Hodson P.V., Borgmann U., Shear H. Toxicity of copper to aquatic biota. *Copper in the environment*. New York, Wiley, 1979. P. 307—372.
46. Hodson P.V., Blunt B.R., Jensen D., Morgan S. Effect of fish age on predicted and observed chronic toxicity of lead to rainbow trout in Lake Ontario Water. *J. GT Lakes Res.* 1979. N 5. P. 84—89.
47. Gallacher J., Harris L., Elwood P.C. Lead toxicity from water. *Nature*. 1983. Vol. 28, N 305. P. 280.
48. Karel A.C. de Schamphelaere, Colin R.J. A biotic ligand model predicting acute copper toxicity for *Daphnia magna*: The effects of calcium, magnesium, sodium, potassium, and pH. *Environ. Sci. Technol.* 2002. Vol. 36, N 1. P. 48—54.
49. Kwiatkowski R.E. Water quality in selected Canadian river basins — St. Croix, St. Lawrence, Niagara, Souris and the Fraser Estuary. Water Quality Branch, Environment Canada. Ottawa, IWD Scientific Series, 1986. 67 p.
50. Lloyd R. The toxicity of zinc sulphate to rainbow trout. *Ann. Appl. Biol.* 1960. Vol. 48, N 1. P. 84—94.
51. Mantoura R.F., Dixon A., Riley J.P. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuar. Coastal. Mar. Sci.* 1978. Vol. 6. N 4. P. 387—406.

52. Modak D.P., Singh K.P., Chandra H., Ray P.K. Mobile and bound forms of trace metals in sediments of the lower Ganges. *Water Res.* 1992. Vol. 6, N 11. P. 1541—1548.
53. Nelson A., Donkin P. Processes of bioaccumulation: the importance of chemical speciation. *Mar. Pollut. Bull.* 1985. Vol. 16, N 4. P. 164—163.
54. Ortner P.B., Kreader C., Harvey G.R. Interactive effects of metals and humus on marine phytoplankton carbon uptake. *Nature*. 1983. Vol. 301. P. 57—59.
55. Pagenkopf G.K. Gill surface interaction model for trace-metal toxicity to fishes: role of complexation, pH, and water hardness. *Environ. Sci. Technol.* 1983. Vol. 17, N 6. P. 342—347.
56. Pascoe D., Evans S.A., Woodworth J. Heavy metal toxicity to fish and the influence of water hardness. *Environ. Contam. Toxicol.* 1986. Vol. 15. P. 481—487.
57. Paulose P.V., Mahajan C. L. Effects of temperature on toxicity and accumulation of mercuric compounds in a fish *Gambusia affinis*. *Compar. Physiol. Ecol.* 1987. Vol. 12, N 1. P. 52—54.
58. Picot A., Gaignault J.-C., Glomot R. Les principaux Aspects des relations entre la structure moléculaire et la toxicité. *L'Actualité chimique*. 1984. N 108. P. 22—28.
59. Rehwoldt R., Lawrence L., Shaw C., Wirkowski E. The acute toxicity of some heavy metal ions toward benthic organisms. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1973. N 10. P. 291—294.
60. Report on Zinc and Freshwater Fish. Water quality criteria for Europeas freshwater fish: EIFAC Technical Paper. Rome, 1973. N 21. 23 p.
61. Smith K.T., Cousins B.J. Intracellular and extracellular aspects of zinc absorption by isolated, vascularly perfused rat, intestine. *Fed. Proc.* 1979. Vol. 38, N 3. P. 282—284.
62. Schmitt Ch.J., Whyte J.J., Brumbaugh W.G., Tillitt D.E. Biochemical effects of lead, zinc, and cadmium from mining on fish in the Tri-States district of Northeastern Oklahoma, USA. *Environ. Toxicol. Chem.* 2005. Vol. 24. P. 1483—1495.
63. Sprague J.B. Factors that modify toxicity. Fundamentals of aquatic toxicology — methods and applications., New York, Hemisphere Publishing Corporation. 1985. P. 124—163.
64. Solbe J.F. The toxicity of zinc sulphate to rainbow trout in very hard water. *Water. Res.* 1976. Vol. 8, N 6. P. 389—391.

Надійшла 10.08.2020

N.Yu. Yevtushenko, Dr. Sci. (Biol.), Prof., Prof.,
National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,
19 General Rodimtsev St., Kyiv, 03041, Ukraine
e-mail: n_yevtushenko@ukr.net
ORCID 0000-0002-8165-8802

S.V. Dudnyk, PhD (Biol.), Senior Researcher,
Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64 Volodymyrska str., Kyiv, 01033, Ukraine
e-mail: swetlanad@ukr.net
ORCID 0000-0000-0003-2361-4999

N.Ya. Rudyk-Leuska, PhD (Biol.), Assoc. Prof., Assoc. Prof.,
National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,
19 General Rodimtsev St., Kyiv, 03041, Ukraine
e-mail: rudyk-leuska@ukr.net
ORCID 0000-0003-4355-7071

M.I. Khuzhniak, PhD (Agr. Sc.), Assoc. Prof., Assoc. Prof.,
National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,
19 General Rodimtsev St., Kyiv, 03041, Ukraine
e-mail: m.khyzhnjak@gmail.com
ORCID 0000-0003-2350-1919

FACTORS DETERMINING THE DEGREE OF TOXICITY OF HEAVY METALS TO FISH (A REVIEW)

Based on the analysis of domestic and foreign sources of scientific information to explore the development of toxic effects in organisms of different species of fish under the influence of heavy metal compounds, modern ideas about environmental factors that affect the toxicity of metal poisons to fish. The multi-vector, multidirectional effect on the toxicological situation in water bodies of the complex factorial of reservoirs have been identified.

Key words: *metal poisons, aquatic toxicity, abiotic factors, ichthyofauna.*