

УДК 574.58: 574.632

МЕТАЛИ У ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМАХ ТА ЇХ ВПЛИВ НА ГІДРОБІОНТИ

Г. Л. Антоняк¹, Т. В. Багдай², О. І. Першин³, О. Є. Бубис¹, Н. Є. Панас², Н. П. Олексюк⁴
halyna_antonyak@yahoo.com

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Саксаганського, 1, Львів, 79005, Україна

²Львівський національний аграрний університет, вул. Володимира Великого, 1, Дубляни, Львівська обл., 80381, Україна

³Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького, вул. Пекарська, 69, Львів, 79010, Україна

⁴Інститут біології тварин НААН, вул. В. Стуса, 38, Львів, 79034, Україна

Оглядова стаття присвячена аналізу сучасних наукових даних щодо екологічних наслідків забруднення водних екосистем металами та процесів, які визначають рівень біоаккумуляції і токсичність металів в організмі гідробіонтів. Описані антропогенні джерела надходження металів у компоненти гідросфери, їхній розподіл між водним середовищем і донним осадам. Доведено, що через стійкість у товщі води та накопичення у донних відкладеннях метали істотно впливають на якість середовища життя водяних організмів. Розглянуті хімічні форми та біологічна доступність металів у водному середовищі, охарактеризовані шляхи їхнього надходження в організм гідробіонтів із зазначенням ролі трофічних взаємовідносин у перенесенні металів між компонентами харчової мережі.

Значна увага приділена аналізу особливостей біоаккумуляції металів в організмі різних груп водяних тварин, залежно від цього процесу геохімічних, сезонно-кліматичних і біологічних чинників. Розглянуті генотоксичні та кумулятивні ефекти металів і екологічні проблеми, пов'язані з їхньою біоаккумуляцією та біомагніфікацією у трофічних ланцюгах. До таких проблем належить зменшення видової різноманітності водяної фауни і флори, дестабілізація та зниження продуктивності прісноводних і морських екосистем.

Зазначено, що за певних внутрішньоклітинних концентрацій шкідливий вплив на гідробіонтів виявляють не лише метали, які не відіграють функціональної ролі в організмі тварин і рослин (Cd, Pb, Hg), а й життєво важливі метали-мікроелементи, надмірна акумуляція яких у клітинах водяної біоти призводить до порушень процесів метаболізму. Проаналізовані внутрішньоклітинні механізми захисту організму гідробіонтів від токсичного впливу металів. Обґрунтована важливість екологічного моніторингу стану компонентів гідросфери та здійснення заходів щодо ремедіації забруднених водних об'єктів.

Ключові слова: МЕТАЛИ, ГІДРОБІОНТИ, РИБИ, ВОДЯНІ ТВАРИНИ, ВОДЯНІ РОСЛИНИ, ВОДНІ ЕКОСИСТЕМИ

METALS IN AQUATIC ECOSYSTEMS AND THEIR IMPACT ON THE HYDROBIONTS

H. L. Antonyak¹, T. V. Bahday², O. I. Pershyn³, O. E. Bubys¹, N. E. Panas², N. P. Oleksiuk⁴
halyna_antonyak@yahoo.com

¹Ivan Franko National University of Lviv, Saksahansky Str., 1, Lviv, 79005, Ukraine

²Lviv National Agrarian University, Volodymyr Velykyi Str., 1, Dubliany, Lviv, 80381, Ukraine;

³Danylo Halytski National Medical University of Lviv, Pekarska Str., 69, Lviv, 79010, Ukraine

⁴Institute of Animal Biology of NAAS, V. Stus Str., 38, Lviv, 79034, Ukraine

The present review article focuses on the impacts of metal pollution on aquatic ecosystems, and the processes that determine the levels of bioaccumulation and toxicity of metals to hydrobionts. Anthropogenic sources of metals and their distribution in water environment and bottom sediments are described. It is shown that metals are persistent in water column and sediments, so they affect significantly the environmental conditions during the hydrobionts life. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems, the routes of exposure of aquatic organisms to metals, and important roles of trophic relations in metal transfer through the food web are considered.

The attention is paid to the peculiarities of metal bioaccumulation in the tissues of different groups of aquatic animals, the dependence of this process on geochemical, seasonal, climatic and biological factors. The genotoxic and cumulative effects of metals and environmental problems associated with their bioaccumulation and biomagnification in food chains are reviewed. These problems include a loss of biodiversity of aquatic species, destabilization and reduced productivity of freshwater and marine ecosystems.

It is noted that not only the non-essential metals (Cd, Pb, Hg), but also essential trace metals, if present in high intracellular concentrations, exhibit harmful effects on aquatic organisms. Cellular defense mechanisms that protect the hydrobionts from toxic effects of metals are also analyzed in the article. The importance of environmental monitoring and remediation of metal contaminated water bodies is emphasized.

Keywords: METALS, HYDROBIONTS, FISHES, AQUATIC ANIMALS, AQUATIC PLANTS, AQUATIC ECOSYSTEMS

МЕТАЛЛЫ В ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ГИДРОБИОНТОВ

Г. Л. Антоняк¹, Т. В. Багдай², О. И. Першин³, О. Е. Бубис¹, Н. Е. Панас², Н. П. Олексюк⁴
halyna_antonyak@yahoo.com

¹Львовский национальный университет имени Ивана Франко, ул. Саксаганского, 1, г. Львов, 79005, Украина

²Львовский национальный аграрный университет, ул. Владимира Великого, 1, г. Дубляны, Львовская обл., 80381, Украина

³Львовский национальный медицинский университет имени Данила Галицкого, ул. Пекарская, 69, Львов, 79010, Украина

⁴Институт биологии животных НААН, ул. В. Стуса, 38, г. Львов, 79034, Украина

Обзорная статья посвящена анализу современных научных данных относительно экологических последствий загрязнения водных экосистем металлами и процессов, которые определяют уровень биоаккумуляции и токсичность металлов в организме гидробионтов. Описаны антропогенные источники поступления тяжелых металлов в компоненты гидросферы, их распределение между водной средой и донным осадком. Показано, что из-за стойкости в толще воды и накопления в донных отложениях металлы существенно влияют на качество среды обитания водных организмов. Рассмотрены химические формы и биодоступность металлов в водной среде, охарактеризованы пути поступления металлов в организм гидробионтов с указанием роли трофических взаимоотношений в их переносе между компонентами пищевой сети.

Значительное внимание уделено анализу особенностей биоаккумуляции металлов в организме различных групп водных животных, зависимости этого процесса от геохимических, сезонно-климатических и биологических факторов. Рассмотрены генотоксические и кумулятивные эффекты металлов и экологические проблемы, связанные с их биоаккумуляцией и биомagnификацией в трофических цепях. К таким проблемам относится уменьшение видового разнообразия водной фауны и флоры, дестабилизация и снижения производительности пресноводных и морских экосистем.

Отмечено, что при определенных внутриклеточных концентрациях вредное воздействие на гидробионтов проявляют не только металлы, которые не играют функциональной роли в организме

животных и растений (Cd, Pb, Hg), но и жизненно важные металлы-микроэлементы, чрезмерная аккумуляция которых в клетках водной биоты приводит к нарушениям метаболических процессов. Проанализированы внутриклеточные механизмы защиты организма гидробионтов от токсического воздействия металлов. Обоснована важность экологического мониторинга состояния компонентов гидросферы и осуществление мероприятий по ремедиации загрязненных водных объектов.

Ключевые слова: МЕТАЛЛЫ, ГИДРОБИОНТЫ, РЫБЫ, ВОДНЫЕ ЖИВОТНЫЕ, ВОДНЫЕ РАСТЕНИЯ, ВОДНЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ

Процеси індустріального розвитку та урбанізації, пов'язані з інтенсивним добуванням і використанням металів, спричинили значне забруднення навколишнього середовища металовмісними відходами виробництва. За останні 200 років техногенні викиди металів у компоненти довкілля істотно зросли і перевищують рівень їхнього надходження із природних джерел [1]. Важливою екологічною проблемою є зумовлене антропогенними чинниками розповсюдження металів у гідросфері, яке спричиняє погіршення якості природних вод — середовища життя водяних організмів [2, 3].

Хоча концентрація металів у водних об'єктах значно менша, ніж вміст інших поллютантів (біогенні елементи, органічні сполуки), ці чинники істотно впливають на всі компоненти гідробіоценозів [4]. Зокрема, це стосується важких металів, екологічні й токсикологічні ефекти яких досі є предметом численних досліджень [1, 5–8].

Зазвичай, важкими вважають метали атомною масою понад 40 а.о.м. [9] або питомою густиною понад 5 г/см³ [1]. Низка важких металів (Fe, Zn, Cu, Mn, Co та ін.) є життєво необхідними (есенціальними) мікроелементами для гідробіонтів; інші (такі як Cd, Pb, Hg) не виконують функцій метаболізму, через що їх зараховують до неесенціальних елементів [9–11]. У надлишкових концентраціях обидві групи металів виявляють токсичність щодо водяної біоти [10, 12, 13], а їхнє накопичення в клітинах гідробіонтів знижує якість продуктів промислового рибництва та аквакультури, створює ризик здоров'ю людини [2, 3, 13, 14].

На сьогодні нагромаджений великий об'єм наукової інформації щодо вмісту металів у воді та донних відкладеннях океанічних і морських акваторій, континентальних водойм і водотоків [3, 8, 14–17]. Багато наукових праць присвячено з'ясуванню механізмів токсичності металів в організмі водяних тварин і рослин за природних умов та в модельних експериментах [2, 12, 13, 18–20]. Метою цієї статті було проаналізувати й узагальнити сучасні наукові дані щодо біоаккумуляції і токсичності металів в організмі гідробіонтів та екологічних наслідків забруднення металами водних екосистем.

Розповсюдження важких металів у гідросфері. Важкі метали належать до основних видів антропогенного забруднення гідросфери, особливо, континентальних водних об'єктів та прибережних зон морів та океанів. У компоненти гідросфери сполуки металів зазвичай потрапляють з атмосферними опадами та поверхневим стоком, через ерозію ґрунту й гірських порід, із промисловими та побутовими стічними водами, відходами, що утворюються під час гірничодобувних робіт і збагачення корисних копалин [2, 3, 6]. Наприклад, стічні води гірничодобувних підприємств містять до кількохсот мг іонів Cr³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ і Cd²⁺ на 1 дм³, а в деяких випадках вміст Cu²⁺ та Fe²⁺/Fe³⁺ у стічних водах копалень може становити понад 1 г/дм³ [21]. Це створює ризик забруднення металами прилеглих ґрунтів і водних об'єктів.

Поверхневий стік із сільськогосподарських угідь, де використовують металовмісні пестициди,

добрива (зокрема суперфосфат, який зазвичай містить домішки кадмію і свинцю) та недостатньо очищені стічні води для зрошення, також є джерелом забруднення металами континентальних водойм і водотоків [22]. Залежно від сезонного використання зазначених чинників на прилеглих територіях концентрація металів у водних об'єктах може змінюватися в різні пори року. Крім того, цей показник залежить від густоти населення та рівня виробничої діяльності у річкових басейнах [16, 22]. Погіршення екологічного стану компонентів гідросфери віддзеркалюють наявні в літературних джерелах результати сучасних досліджень вмісту важких металів у воді європейських річок, який значно перевищує показники, отримані впродовж 1980–1990-х років [23]. Через високий рівень антропогенних викидів важких металів зростає їхня концентрація в морях і океанах, куди ці речовини потрапляють із річок або внаслідок прямого надходження. Страждають від забруднення, головним чином, прибережні райони та естуарії [3, 16, 24].

Концентрація металів у водних об'єктах встановлюється внаслідок складної системи фізичних, хімічних і біологічних процесів та підтримання балансу між вмістом цих чинників у товщі води, суспендованих органічних частинках і донному осаді. Донні відкладення, в яких зазвичай концентрація металів більша, ніж у водному середовищі, за певних умов можуть стати джерелом вторинного забруднення водних мас важкими металами [8]. Надходження металів із донного осаду в товщу води може відбуватися внаслідок зменшення рН середовища та зміни окисно-відновного потенціалу, за дефіциту розчиненого у воді кисню, підвищення концентрації органічних речовин та інших чинників [25, 26]. Під час теплих сезонів (навесні і влітку) метали можуть вивільнятися з донного осаду у воду внаслідок підвищення температури та активації процесів розкладання органічних речовин. Тому підвищення вмісту важких металів у донних відкладеннях, загалом,

вважають показником забруднення водних об'єктів, у тому числі, й за умов, коли у водному шарі їхня концентрація невисока [25]. Донні відкладення відіграють важливу роль у надходженні металів до представників водної біоти. Бентичні організми, які живуть на дні водойми або в донному ґрунті, можуть безпосередньо поглинати поллютанти, акумульовані в частинках осаду, і опосередковувати перенесення металів у товщу води або до представників інших трофічних рівнів [3].

Біоаккумуляція металів. Вплив металів на біотичні компоненти водних екосистем значною мірою визначається їхньою біологічною доступністю та здатністю до біоаккумуляції у клітинах гідробіонтів [9, 15, 27]. Біоаккумуляція полягає у накопиченні металів в організмі в концентраціях більших, ніж у водному середовищі, і є наслідком низки процесів, пов'язаних із надходженням, відкладанням у тканинах, обміном та екскрецією цих чинників [13]. Рівень біоаккумуляції металів є зручним інтегративним показником впливу забрудненого середовища на організм, однак цей доказ залежить від багатьох геохімічних, сезонно-кліматичних і біологічних факторів, зокрема виду і віку гідробіонтів, способів харчування тощо. Результати досліджень вказують про неоднаковий вміст металів в організмі морських тварин і мешканців континентальних водойм, сезонну динаміку акумуляції металів, залежність цього процесу від географічного розміщення і ступеня антропогенного навантаження водних об'єктів [14, 28, 29]. Наявні дані щодо специфіки накопичення металів у тканинах глибоководних і мілководних видів риб [30] та представників іхтіофауни, які живуть поблизу гідротермальних джерел [31]; різного рівня металів у тілі молюсків із субарктичних, помірних, субтропічних і тропічних морських вод [32]; вибіркоче нагромадження кадмію у клітинах окремих груп ракоподібних і ссавців, які заселяють арктичні води, та інших регіональних особливостей

аккумуляції металів в організмі гідробіонтів [28, 33, 34]. З іншого боку, про вплив біологічних чинників на цей показник вказують відмінності в концентрації металів не лише в тілі представників різних рядів і класів водяних безхребетних, які живуть в однаковому середовищі [28, 35], а й в особин, що належать до різних видів одного роду [13].

В організм більшості водяних тварин (риби, безхребетні) метали потрапляють із водного середовища через зябра та зовнішній покрив і через травний тракт — з кормом, донним осадом і водою, проте внесок кожного з цих шляхів у загальний рівень біоаккумуляції металів у представників різних таксономічних груп тварин неоднаковий [2, 9]. Саме тому, аналізуючи загальний рівень біоаккумуляції металів у тілі гідробіонтів, виділяють ще й процес біологічного концентрування (аккумуляція металів, абсорбованих лише через зовнішній покрив та епітелій зябер) [13, 15, 34].

Для кількісної оцінки рівня біоаккумуляції використовують такі показники, як коефіцієнт біологічного накопичення (співвідношення між вмістом металу в організмі та навколишньому середовищі) і коефіцієнт біологічного концентрування, який вказує на співвідношення між концентрацією металу в організмі та воді (без аналізу рівня його надходження через травний тракт) [13, 15]. Перший із цих показників можна визначити на основі даних, отриманих у польових дослідженнях, а коефіцієнт біоконцентрування, здебільшого, встановлюють у лабораторних експериментах, додаючи метали у водне середовище, в якому утримують риб або інших водяних тварин [9, 13]. Значення обох цих коефіцієнтів зазвичай обернено пропорційні до концентрації металу в середовищі [15]. Результати досліджень вказують на те, що коефіцієнт біологічного накопичення певного металу часто в 100–1000 разів більший, ніж коефіцієнт біологічного концентрування цього металу в організмі гідробіонтів [15]. Така різниця зумовлюється зазвичай меншим вмістом

металів у природних водах (порівняно з концентрацією, яку застосовують під час лабораторних досліджень) і значною часткою трофічного шляху в загальному рівні надходження металів в організм водяних тварин. Наприклад, поглинання з компонентів раціону вважають основним джерелом металів для багатьох водяних безхребетних [13, 36]. Одночасно, на загальну інтенсивність біоаккумуляції металів у тілі тварин-гідробіонтів впливає ще й коефіцієнт їхнього перенесення з попереднього трофічного рівня у ланцюзі живлення, який визначають як співвідношення між концентрацією металів у тканинах водяних тварин і харчових об'єктах [13, 15].

У загальному процесі біоаккумуляції будь-якого металу в організмі тварин-гідробіонтів умовно можна виділити два етапи — поглинання з середовища і накопичення в тканинах. На початковому етапі рівень аккумуляції металів значною мірою визначається їхньою біологічною доступністю та інтенсивністю абсорбції, яка відбувається активним транспортом або полегшеною дифузією в клітинах епітелію зябер, шкіри і травного тракту [27]. Процес абсорбції залежить від хімічної форми й концентрації металів у середовищі та від наявності інших неорганічних або органічних домішок, які впливають на процеси їхнього транспорту в клітини [9, 37]. Наприклад, двовалентним металам у формі вільних (гідратованих) іонів притаманна більша, порівняно з іншими хімічними формами, біологічна доступність, тобто здатність надходити в клітини тварин через транспортні системи плазматичних мембран [9]. У свою чергу, між іонами цих металів встановлюються конкурентні відносини за спільні мембранні сайти зв'язування і транспорту в клітини [38]. Так, катіони неесенціальних елементів (Плюмбум, Кадмій), які конкурують із катіонами Кальцію під час мембранного транспорту, зазвичай, слабо поглинаються в травному тракті тварин-гідробіонтів із компонентів корму [39].

На етапі накопичення у тканинах рівень акумуляції металу визначається специфічними фізіолого-біохімічними чинниками і залежить від потреби організму в цьому металі, рівня його асиміляції та швидкості екскреції [36, 40, 41]. Зокрема, високу концентрацію Цинку і Купруму, яку часто реєструють у тілі ракоподібних і моллюсків, пояснюють активним використанням цих елементів під час синтезу ензимів, Cu-вмісного дихального пігмента гемоціаніну та інших металовмісних білків [13, 34]. Крім того, на процес акумуляції металів впливає вік, стать, репродуктивний статус тварин [38].

Рівень біоакумуляції металів тісно пов'язаний з умовами середовища, способами живлення тварин і сезонно-кліматичними чинниками [8, 37]. Відомо, що рівень акумуляції металів неоднаковий у мешканців прісноводних і солоноводних об'єктів гідросфери, а також у тварин, які заселяють різні ділянки водойми з несхожими екологічними умовами, насамперед, товщу води (пелагіаль) та дно (бенталь) [34, 42, 43]. У низці досліджень встановлений високий вміст Cu, Zn, Cd у тілі бентичних риб і безхребетних через надходження донного осаду в їхній травний тракт [34, 41, 42]. Водночас внаслідок залежності цього показника від способу харчування інтенсивність акумуляції металів може бути різною у рослиноїдних тварин, хижаків, всеїдних і детритофагів [41]. У процесах акумуляції металів у тілі гідробіонтів виявляють і сезонну динаміку. Зокрема, накопичення Кадмію в тілі планктонних ракоподібних найвиразніше відбувається влітку, під час інтенсивного живлення фітопланктоном [28, 35]. Сезонних коливань зазнає концентрація металів і в органах риб та моллюсків, зменшуючись під час зимового періоду [8, 14, 29].

Варто зазначити, що різні органи тварин характеризуються неоднаковим рівнем акумуляції металів. У риб значна кількість металів затримується в клітинах зябер, кишечника, печінки, нирки [30, 31, 33]. Морським ссавцям, які є кінцевою

ланкою харчових ланцюгів і отримують значну кількість металів з кормом, притаманна здатність накопичувати їх у печінці і нирках. Зокрема, під час аналізу розподілу Hg, Pb, Cd, Zn, Cu, Fe, Mn в органах смугастого дельфіна (*Stenella coeruleoalba*) найбільший вміст Кадмію зареєстрований у нирках, а інших елементів — у печінці [44]. У печінці морського котика (*Callorhinus ursinus*) відзначено значний рівень акумуляції Cu, Zn, Cd, Hg, Ag та металоїда Селену [45]. У цьому ж дослідженні доведено, що Cu, Zn, Cd акумулюються зазвичай в цитозолі гепатоцитів, а Hg, Ag, Se — в ядрі, мітохондріях і лізосомах [45].

Для аналізу процесу акумуляції металів у тілі гідробіонтів важливе значення має врахування коефіцієнта їхнього трофічного перенесення з корму та інтенсивності засвоєння в організмі тварин. Внаслідок відмінностей у значеннях цього показника та в біологічній доступності металів із різних кормових об'єктів рівень біоакумуляції може віддзеркалювати ефект біомагніфікації (біологічне підсилення), в результаті якого в організмі консумента встановлюється більша концентрація металів, ніж у компонентах раціону, або ефект «біологічного розбавлення», за якого концентрація металів зменшується з підвищенням трофічного рівня [15, 34].

Зокрема, ефект «біологічного розбавлення» деяких металів (Cu, Zn, Cd, Pb, Ni) відзначають у риб, що живляться планктоном, клітини якого містять ці метали в значній кількості внаслідок високої здатності планктонів до їхнього біоконцентрування з води [34, 36, 39]. Такий ефект пояснюють низьким рівнем асиміляції металів у представників іхтіофауни та здатністю риб до гомеостатичної регуляції концентрації есенціальних металів шляхом екскреції [34]. Однак за наявності у воді високої концентрації металів у біологічно доступній формі механізми регуляції їхнього вмісту в організмі риб можуть порушуватись, що призводитиме до збільшення рівня акумуляції металів [34].

Біомагніфікація металів.

Важливою проблемою, пов'язаною з забрудненням компонентів гідросфери та акумуляцією поллютантів у клітинах гідробіонтів, є можливість їхньої біомагніфікації у трофічних ланцюгах екосистем [34, 39, 46, 47]. Ще з середини ХХ ст. відомо, що вміст деяких забруднювачів водного середовища послідовно збільшується в ряді організмів, поєднаних трофічними зв'язками в напрямі від нижнього до верхніх рівнів живлення, тобто від продуцентів до вторинних і третинних консументів [48]. Вважають, що трофічне надходження стійких поллютантів-ксенобіотиків може зумовлювати встановлення дуже високої концентрації цих чинників у тканинах хижих риб, водяних ссавців, водоплавних і морських птахів із проявом токсичних ефектів, а іноді й смертельних наслідків. У довготривалій перспективі такі ефекти можуть спричинити негативні зміни у функціонуванні водних екосистем [49] і є потенційно небезпечними для людини — кінцевого споживача морепродуктів і продуктів прісноводного рибництва [3].

Біомагніфікація металів, як однієї з груп поллютантів водного середовища, полягає у послідовному збільшенні їхньої концентрації на кожній ланці трофічного ланцюга, а про біомагніфікаційний потенціал будь-якого металу можна стверджувати, якщо показник співвідношення між його вмістом у тілі хижака і здобичі перевищує одиницю [47, 50, 51]. На сьогодні ефект біомагніфікації детально вивчений для Меркурію та його органічної форми — метилмеркурію (MeHg), які мають найбільшу здатність до біологічного підсилення у трофічних ланцюгах водних екосистем [46, 52, 53]. Наявні дані про те, що ефективність перенесення MeHg від фітопланктону до веслоногих раків в чотири рази більша, ніж Hg^{2+} [52], а у м'язах риб майже 100 % Меркурію міститься у формі MeHg, здатного поширюватись у рибоїдних ланцюгах живлення [38].

Інтенсивна трансформація Hg в органічну форму за участю розповсюджених у донних відкладах мікроорганізмів та ефективність трофічного перенесення між компонентами харчової мережі зумовлюють високий біомагніфікаційний потенціал цього елемента у водних екосистемах [16]. Наявні дані про те, що вміст Меркурію в тілі організмів, які перебувають на вершині харчової піраміди, може бути в десятки й сотні тисяч разів вищим, ніж у воді або донних відкладеннях [54]. До того ж, біомагніфікацію Hg виявляють у харчових мережах і морських, і прісноводних екосистем, незалежно від трофічного стану водойми (евтрофний чи оліготрофний) та географічної широти [39].

Інші метали, загалом, мають низький біомагніфікаційний потенціал, оскільки вміст багатьох із них регулюється в організмі риб і водяних ссавців завдяки гомеостатичному контролю [50, 53]. Саме тому, обчислюючи інтенсивність трофічного перенесення металу між компонентами харчового ланцюга, необхідно враховувати не лише обсяг споживання металу з кормом, а й ефективність його асиміляції та швидкість ексекреції, а також швидкість росту організму-консумента [51]. Довжина трофічного ланцюга також впливає на рівень трофічного перенесення металів [34, 50].

Сучасні методи досліджень дають змогу проаналізувати рівень біомагніфікації металів у морських і прісноводних екосистемах із встановленням трофічного положення організмів у харчовій мережі. Для вивчення зв'язку між трофічним рівнем і концентрацією металів (а також інших поллютантів) у тканинах риб і безхребетних зазвичай використовують співвідношення між вмістом стабільних ізотопів Нітрогену ($^{15}N/^{14}N$). Як відомо, з підвищенням трофічного рівня показник $\delta^{15}N$ зростає, оскільки легший ізотоп (^{14}N) швидше виводиться з організму [50]. Обчислено, що $\delta^{15}N$ збільшується в середньому на 3,4 ‰ у

представників кожного наступного трофічного рівня порівняно з попереднім, хоча загалом діапазон значень $\delta^{15}\text{N}$ знаходиться в межах величин 1,3–5,3 ‰ [55]. За одночасного аналізу показника $\delta^{15}\text{N}$ і вмісту будь-якого металу в тілі водяних організмів, потенційно пов'язаних трофічними зв'язками, можна з'ясувати наявність або відсутність біомагніфікаційного ефекту цього металу.

Із застосуванням показника $\delta^{15}\text{N}$ встановлено, що Zn [39, 47], Cu [34, 36, 47], Cd [47, 50], Ni [47], Cr [46], а також металоїди — Селен [46] і Арсен [39], відкладаючись у тілі гідробіонтів, можуть зазнавати біологічного посилення у певних типах трофічних ланцюгів. Так, біомагніфікацію Zn, Cu, Ni і Cd виявляють у специфічних для морських екосистем ланцюгах живлення, в яких 2-й трофічний рівень займають молюски-фільтратори, рослиноїдні черевоногі молюски та вусоногі раки, а 3-й рівень — м'ясоїдні черевоногі молюски [13, 47]. Біомагніфікацію Cu виявляють і в морських угрупованнях, представлених молюсками та крабами-хижаками (*Charybdis* spp., *Ovalipes punctatus*) [34].

Слід зауважити, що ефект біомагніфікації металів виразніше виявляється у бентичних, ніж у пелагічних трофічних ланцюгах [34, 36]. Така особливість зумовлюється більшим рівнем надходження металів в організм безхребетних, які заселяють бенталь, і меншою здатністю цих тварин до екскреції металів порівняно з рибами, які є компонентами пелагічних ланцюгів живлення [13, 46].

Токсичність металів щодо водяних організмів. Рівень біоаккумуляції металів значною мірою впливає на їхню токсичність в організмі гідробіонтів. За певних внутрішньоклітинних концентрацій шкідливий вплив виявляють не лише метали, які не відіграють функціональної ролі в організмі тварин і рослин (Cd, Pb, Hg), а й життєво важливі метали-мікроелементи, надмірна акумуляція яких у

клітинах водної біоти призводить до порушень процесів метаболізму [2, 9, 56]. Однак накопичення есенціальних металів у організмі водяних тварин, зазвичай, менш інтенсивне, ніж неесенціальних, і може досягати значного рівня лише за порогових концентрацій цих чинників у воді [2, 40]. Це зумовлюється меншою швидкістю абсорбції есенціальних мікроелементів через більшу концентрацію останніх у водних об'єктах і коротшим, порівняно з неесенціальними металами, періодом їхньої екскреції з клітин та організму [40]. Зокрема, гомеостатична регуляція вмісту Цинку в організмі тварин здійснюється активніше, ніж близького до нього за хімічними властивостями Кадмію, в зв'язку з чим останній упродовж тривалого часу затримується в тілі гідробіонтів [1].

Токсичність металів тісно пов'язана з їхньою біологічною доступністю, і у багатьох металів, наявних у водних екосистемах, найпридатнішою для абсорбції в клітинах біоти є іонна форма, яка, здебільшого, є й найбільш токсичною. Формування комплексів із наявними у воді органічними речовинами призводить до зменшення рівня надходження металів через зябра і шкіру тварин і, відповідно, знижує їхню токсичність [57]. Меркурію, навпаки, притаманна більша біодоступність у формі MeHg, який утворюється за участю мікроорганізмів, розповсюджених у донних відкладеннях і воді [16].

Відомо, що різні органи і тканини тварин-гідробіонтів характеризуються неоднаковою чутливістю до впливу металів. Клітини гонад, нервової, лімфоїдної тканин частіше, ніж інші клітини, зазнають ураження під впливом неесенціальних металів, навіть за надходження їх у невисокій концентрації [58, 59]. Шкідливі ефекти, спричинені акумуляцією цих металів у організмі водяних тварин, виявляються насамперед зменшенням репродуктивної здатності, порушенням процесів ембріонального розвитку, збільшенням рівня захворюваності та уповільненням

швидкості росту [5, 60]. У риб, виловлених у забруднених металами водоймах, виявляють зміни метаболізму в клітинах імунної, кровотворної, нервової та ендокринної систем, печінки, зябер, кісток, шкіри [58, 61–64].

Зумовлені надмірним надходженням металів розлади метаболізму спричиняють структурні зміни в організмі риб (деформацію скелету) та аномалії поведінки [62, 64–68]. Порушення функцій нервової системи та опорно-рухового апарату можуть призводити до зменшення здатності цих організмів знаходити їжу й уникати хижаків [18]. Зокрема, збільшення вразливості перед хижаками, значне зниження рухової активності, втрату рівноваги виявляють у риб під впливом катіонів Pb^{2+} , які зумовлюють зменшення провідності нервової тканини [65, 68]. Істотні зміни рухової функції у риб спричиняє й Меркурій, який є потужним нейротоксином [67].

У деяких випадках наявність металів у високих концентраціях призводить до масової загибелі мешканців водойм. Насамперед це стосується безхребетних тварин, окремі популяції яких часто зникають з гідроекосистем за накопичення металів у донних відкладеннях і воді [69]. Зменшення чисельності риб або вимирання деяких видів іхтіофауни також виявляють у забруднених металами водоймах [18]. Високий вміст металів у воді, особливо, небезпечний для молодих особин, клітини яких інтенсивно абсорбують метали з води та корму. Накопичення металів у тканинах личинок риб призводить до пригнічення їхнього росту, зменшення виживання, порушення харчової активності, збільшення вилову хижаками [18, 65, 67].

На клітинному рівні дія металів часто пов'язана з порушенням структури і функцій плазматичних мембран і внутрішньоклітинних органел та супроводжується широким спектром змін метаболізму, залежно від концентрації та тривалості впливу на організм водяних тварин [2, 12, 19, 61, 70, 71]. Вважають, що

істотну роль у токсичності металів, передусім неесенціальних, відіграє висока спорідненість із реакційно активними функціональними групами ($-SH$, $-NH_2$ та ін.) [2]. Крім того, неесенціальні метали можуть заміщувати життєво важливі мікроелементи у структурі металоензимів та інших біомолекул. Так, у токсичних наслідках впливу Кадмію істотну роль відіграє заміна катіонів Zn^{2+} , Cu^{2+} і Ca^{2+} на Cd^{2+} у структурі білків [1].

Важливою ланкою механізму шкідливої дії металів в організмі гідробіонтів є їхні прооксидантні ефекти [64, 71–75]. Як відомо, іони перехідних металів (насамперед Fe, Cu, Cr) індукують утворення вільних радикалів та реакційно активних форм кисню, які стимулюють процес пероксидного окиснення ліпідів, спричиняють оксидативні пошкодження молекул білків і нуклеїнових кислот, змінюючи таким чином редокс-стан клітин та експресію генів [72–74]. Інші метали, зокрема, Hg, Cd, Pb зумовлюють порушення функції антиоксидантної системи, інактивуючи тіолвмісні антиоксиданти і ензими [1, 75].

Активація редокс-чутливих факторів транскрипції (NF- κ B, AP-1, p53) є ще однією ланкою механізму, за допомогою якого метали можуть впливати на клітинний метаболізм. Ці фактори контролюють експресію генів, які беруть участь у регуляції росту, диференціації та апоптозу клітин [76].

Однією з найважливіших проблем, пов'язаних із накопиченням металів в організмі гідробіонтів, є генотоксичний вплив цих чинників [77, 78]. Здатність спричиняти пошкодження молекул ДНК у клітинах риб та інших водяних тварин встановлена для таких елементів, як Hg, Cd, Pb, Cr, Zn, Cu [56, 75, 78, 79]. Генотоксичні ефекти Hg, Cd, Cu виявляють і в клітинах водяних рослин [80].

Потрібно зауважити, що через особливості захисних механізмів у різних груп гідробіонтів і розбіжності в адаптаційних реакціях на наявність металів

у середовищі, антропогенне забруднення водних об'єктів більшою мірою позначається на представниках водної фауни, ніж на популяціях водяних рослин. Як відомо, рослини здатні накопичувати метали, секвеструючи їх у вакуолях та клітинній стінці, утворенням комплексів із внутрішньоклітинними хелаторами [81–83]. Однак окремі ланки метаболізму рослинних клітин виявляють значну чутливість до впливу металів. Характерні наслідки впливу Cd, Pb, Hg, Cr, Cu на водяну рослинність — інгібування фотосинтезу, зміни структури та пригнічення синтезу молекул хлорофілу, індукція оксидативного стресу [12, 82, 84–86]. Зокрема, у клітинах рослин *Elodea*, *Callitriche*, *Lemna*, *Ceratophyllum*, поширених у водоймах, відзначено заміщення Mg^{2+} в молекулах хлорофілу на іони Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , що супроводжується втратою функцій цього пігменту [84]. За високих концентрацій метали дестабілізують структуру плазматичних мембран і хлоропластів, зумовлюють старіння та некроз рослинних клітин, загибель водоростей і вищих водяних рослин [82, 86].

Метали можуть впливати на гідробіонтів не лише безпосередньо, через надходження в їхній організм із водного середовища, а й опосередковано, змінюючи структуру харчових мереж у гідроекосистемах. Прикладом опосередкованого впливу металів на водяних тварин, які живляться планктоном, можуть бути ефекти, зумовлені накопиченням їх у тілі планктонтів. Відомо, що Cd, Pb, Hg здатні пригнічувати розвиток та спричиняти загибель мікроводоростей і планктонних тварин-фільтраторів [57]. Зменшення чисельності окремих популяцій цих організмів у забруднених металами водоймах може опосередковано впливати на виживання і видову різноманітність їхньої фауни та інших планктоноїдних тварин.

Механізми захисту водяних тварин від шкідливого впливу металів. Як відомо, токсична дія металів виявляється, коли рівень їхнього

надходження й акумуляції перевищує потужність захисних систем організму та клітин [9, 13]. У водяних тварин здатність до дезінтоксикації металів значною мірою визначається властивостями і вмістом внутрішньоклітинних білків металотіонеїнів (МТ), які беруть участь у хелатуванні металів [30, 33, 81, 87, 88]. Доведено, що спорідненість молекул МТ з іонами металів за умов *in vitro* зменшується в ряді: $Hg^{2+} > Cu^{+}$, Ag^{+} , $Bi^{3+} > Cd^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$ [87]. Експресія генів, які визначають структуру МТ у клітинах хребетних індукується іонами Zn^{2+} і Cd^{2+} , а крім того, у багатьох видів риб, ракоподібних, молюсків встановлено індукцію синтезу цих білків ще й під впливом Hg^{2+} , Cu^{+} і Ag^{+} [33, 87]. Варто зазначити, що металотіонеїнам безхребетних тварин притаманна значна гетерогенність структури і функцій, яка забезпечує роль цих білків у дезінтоксикаційних процесах залежно від змін умов навколишнього середовища [87, 88]. Найбільший рівень експресії генів МТ у двостулкових молюсків виявляється в клітинах гепатопанкреасу (травної залози) [3, 87], у риб — в гепатоцитах, клітинах нирки та зябер [30, 75, 89], у водяних ссавців — у клітинах печінки та нирки [44]. Інтенсивний синтез молекул металотіонеїнів у гепатоцитах водяних хребетних тварин дає змогу локалізувати метали в печінці, де відбувається депонування надлишку есенціальних і детоксикація неесенціальних металів [12].

Гепатоцитам водяних тварин притаманні й інші механізми знешкодження металів. Зокрема, в цих клітинах синтезується металозв'язувальний білок феритин, який задіяний насамперед у депонуванні Феруму, однак здатний зв'язуватись і з катіонами Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{+} [40]. У печінці відбувається інтенсивний синтез антиоксидантів, зокрема глутатіону, який утворює комплекси з іонами металів і сприяє їхній екскреції з жовчю [75]. Крім того, у печінці риб і водяних ссавців акумулюється Селен — елемент із антиоксидантними й дезінтоксикаційними

властивостями [45]. Відомо, що в гепатоцитах водних ссавців Se утворює комплекси з іонами Hg^{2+} в еквімолярному співвідношенні [45, 90] і бере участь у дезінтоксикації Cd, Pb та інших неесенціальних металів [72].

Іншою ланкою захисних механізмів в організмі водних тварин є здатність ізолювати метали в зовнішніх покривах та окремих компартментах клітин. Зокрема, хітиновий панцир значно зменшує рівень біоконцентрування металів із води в організмі ракоподібних [13]. Слиз, який виділяється з епітелію зябер, перешкоджає надходженню металів в організм риб [75]. Доведено, що з компонентами слизу може зв'язуватися до 95 % Cd і 99 % Hg [91].

В організмі багатьох видів безхребетних наявні металовмісні гранули, в яких метали секвеструються у біологічно неактивній формі [3, 13, 27]. У ракоподібних ці гранули зазвичай містяться в епітеліальних клітинах гепатопанкреасу або нирки [13]. Гранули, в яких відкладаються неесенціальні метали, можуть утворюватись і в організмі хребетних тварин. Зокрема, у базальних мембранах клітин проксимальних каналців нирки дельфіна *Lagenorhynchus acutus* виявлені шаруваті сферокристали, які містять кальцію фосфат у комплексі з Кадмієм [92]. Крім того, у печінці морських тварин виявляють нерозчинний HgSe, який вважають кінцевим продуктом дезінтоксикації Hg [90].

Значення аналізу біоаккумуляції металів для екологічного моніторингу. Аналіз процесів біоаккумуляції металів та загальних закономірностей реагування організму гідробіонтів на забруднення середовища має важливе значення для екологічного моніторингу та надійної оцінки стану компонентів гідросфери і водних екосистем [93]. Насамперед, це стосується визначення біоіндикаторних видів водних тварин і рослин, динаміка популяцій яких може віддзеркалювати ступінь забруднення води та рівень нагромадження металів у донних

відкладеннях. Відомо, що у водних екосистемах, які зазнають впливу металів, відбувається зменшення біорізноманіття внаслідок загибелі чутливих до забруднення видів, підвищення домінування толерантних видів або поєднання обох цих чинників [94]. Зокрема, зі збільшенням рівня забруднення донних відкладень у прибережних районах морів та океанів і промислових портах різноманітність і чисельність популяцій водних тварин скорочуються, а у бентичних і пелагічних угрупованнях гідробіонтів, що заселяють такі райони, зростає домінування видів, стійких до впливу поллютантів [95]. Те ж саме стосується і водних рослин. У морських літоральних зонах, де вміст металів більший, ніж в інших ділянках акваторії, видовий склад водоростей небагатий, з домінуванням опортуністичних видів зі швидкими темпами росту [96]. Стійкі до забруднення та опортуністичні види загальноновизнані як потенційні біоіндикатори систем, які зазнають впливу поллютантів [94].

Водночас важливою є ідентифікація чутливих до впливу металів ланок метаболізму в клітинах гідробіонтів, аналізуючи які, можна оцінити стан водного середовища та його придатність для життя водних організмів [97, 98]. Результати такого аналізу можуть бути основою для екологічного менеджменту водних об'єктів та здійснення практичних заходів щодо санації та біологічної ремедіації забруднених металами компонентів гідросфери.

Висновки

Зумовлене антропогенними чинниками розповсюдження металів у компонентах гідросфери є одним із факторів екологічного ризику для людини та функціонального стану водних екосистем. Метали стійкі у водному середовищі і впродовж тривалого часу зберігаються у товщі води і донних відкладеннях, які за

певних умов (підвищення температури, зміни рН середовища і окисно-відновного потенціалу, дефіцит Оксигену, збільшення концентрації органічних речовин) можуть стати джерелом вторинного забруднення водних мас. Через те наявність металів істотно впливає на якість середовища життя всіх груп водяних організмів. Насамперед, небезпечне надходження в гідросферу неесенціальних елементів (Hg, Cd, Pb), здатних нагромаджуватись у клітинах гідробіонтів, виявляючи кумулятивну токсичність та генотоксичність. Есенціальні метали також здатні до біоаккумуляції, і надмірне накопичення таких елементів, як Fe, Zn, Cu, Mn, супроводжується порушенням метаболізму в клітинах водяної біоти. З огляду на токсичні та мутагенні ефекти металів акумуляція їх в організмах і трофічних ланцюгах може зумовлювати зменшення видової різноманітності водяної фауни і флори, порушувати стабільність і знижувати продуктивність морських та прісноводних екосистем. В організмі водяних тварин і рослин функціонують механізми знешкодження неесенціальних і надлишку есенціальних металів. Низка металозв'язувальних білків, насамперед металотіонеїни, відіграють важливу роль у детоксикаційних механізмах та захисті гідробіонтів від впливу металів за умов їх надходження з водного середовища. Аналіз процесів накопичення металів у клітинах гідробіонтів, зокрема, представників іхтіофауни має важливе значення для екологічної оцінки стану водних екосистем та обґрунтовує безпечність споживання продуктів риборівництва для людини.

Перспективи подальших досліджень. Перспективним є вивчення впливу чинників водного середовища на розподіл важких металів у товщі води та донних відкладеннях, особливостей біоаккумуляції есенціальних та неесенціальних металів і трофічного перенесення їх між компонентами пелагічних і бентичних ланцюгів живлення та з'ясування адаптаційних механізмів, які

визначають стійкість гідробіонтів до впливу важких металів і зумовлюють здатність окремих видів водяних тварин і рослин накопичувати їх, що матиме вагоме значення в біоіндикаційних дослідженнях та процесах біоремедіації водних об'єктів.

1. Järup L. Hazards of heavy metal contamination. *Br. Med. Bull.*, 2003, vol. 68 (1), pp. 167–182.
2. Health A. G. Water pollution and fish physiology. Florida, CRC press, 1995, 384 p.
3. Guéguen M., Amiard J. C., Arnich N. et al. Shellfish and residual chemical contaminants: hazards, monitoring, and health risk assessment along French coasts. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 2011, vol. 213, pp. 55–111.
4. Schwarzenbach R. P., Escher B. I., Fenner K., Hofstetter T. B., Johnson C. A., von Gunten U., Wehrli B. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 2006, vol. 313 (5790), pp. 1072–1077.
5. Ansari T. M., Marr I. L., Tariq N. Heavy metals in marine pollution perspective — a mini review. *J. Appl. Sci.*, 2004, vol. 4, pp. 1–20.
6. Csavina J., Field J., Taylor M. P., Gao S., Landázuri A., Betterton E. A., Sáez A. E. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Sci. Total Environ.*, 2012, vol. 433, pp. 58–73.
7. Naser H. A. Assessment and management of heavy metal pollution in the marine environment of the Arabian Gulf: A review. *Mar. Pollut. Bull.*, 2013, vol. 72, pp. 6–13.
8. Ibrahim A. T., Omar H. M. Seasonal variation of heavy metals accumulation in muscles of the African catfish *Clarias gariepinus* and in River Nile water and sediments at Assiut Governorate, Egypt. *J. Biol. Earth Sci.*, 2013, vol. 3 (2), pp. B236–B248.
9. Rand G. M., Wells P. G., McCarty L. S. Introduction to aquatic toxicology. In: *Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate and Risk Assessment*. Ed. by G. M. Rand. 2nd ed. London: Taylor and Francis, 1995, pp. 3–68.
10. Langston W. J., Bebianno M. J. Metal Metabolism in Aquatic Environments. Springer Science and Business Media, 1998, 448 p.
11. Andreini C., Bertini I., Rosato A. Metalloproteomes: a bioinformatic approach. *Acc. Chem. Res.*, 2009, vol. 42 (10), pp. 1471–1479.

12. Meyer J. S. Toxicity of Dietborne Metals to Aquatic Organisms. Allen Press/ACG Publishing, 2005, 303 p.
13. Rainbow P. S. Trace metal bioaccumulation: Models, metabolic availability and toxicity. *Environ. Int.*, 2007, vol. 33, pp. 576–582.
14. Bahnasawy M. H., Khidr A. A., Dheina N. A. Assessment of heavy metals concentrations in water, plankton and fish of Lake Manzala, Egypt. *Egypt J. Aquat. Biol. Fish*, 2009. vol. 13 (2), pp. 117–133.
15. DeForest D., Brix K., Adams W. Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: The inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration. *Aquat. Toxicol.*, 2007, vol. 84, pp. 236–246.
16. Costa M. F., Landing W. M., Kehrig H., Barletta M., Holmes C. D., Barrocas P. R., Evers D. C., Buck D. G., Vasconcellos C. A., Hacon S. S., Moreira J. C., Malm O. Mercury in tropical and subtropical coastal environments. *Environ. Res.*, 2012, vol. 119, pp. 88–100.
17. Andrusyshyn T., Grubinko V. Seasonal dynamics of heavy metals in water and bottom sediments of the river Zbruch. *Herald of Lviv University. Biological series*, 2012, vol. 58, pp. 165–174 (in Ukrainian).
18. Khayatzadeh J., Abbasi E. The effects of heavy metals on aquatic animals. In: The 1st International Applied Geological Congress, Islamic Azad University. Mashad Branch, Iran, 2010, pp. 688–694.
19. Grubinko B. The role of metals in hydrobionts adaptation: evolutionary and ecological aspects. *Scientific records of Ternopil National Pedagogical University. Series Biology*, 2011, № 2 (47), pp. 237–262 (in Ukrainian).
20. Bubys O. E., Antonyak H. L. Effects of cadmium, lead and chromium (VI) on the activities of enzymes of antioxidant system in the cells of duckweed (*Lemna minor* L.). *Herald of the Lviv University. Series Biology*, 2014. Issue 65, pp. 161–169 (in Ukrainian).
21. Stanković V., Božić D., Gorgievski M., Bogdanović G. Heavy metal ions adsorption from mine waters by sawdust. *Chem. Ind. Chem. Eng. Quarterly*, 2009, vol. 15 (4), pp. 237–249.
22. Ritter L., Solomon K., Sibley P., Hall K., Keen P., Mattu G., Linton B. Sources, pathways, and relative risks of contaminants in surface water and groundwater: a perspective prepared for the Walkerton inquiry. *J. Toxicol. Environ. Health. A.*, 2002, vol. 65 (1), pp. 1–142.
23. Baudrimont M., Schafer J., Marie V., Maury-Brachet R., Bossy C., Boudou A., Blanc G. Geochemical survey and metal bioaccumulation of three bivalve species (*Crassostrea gigas*, *Cerastoderma edule* and *Ruditapes philippinarum*) in the Nord Medoc salt marshes (Gironde estuary, France). *Sci. Total Environ.*, 2005, vol. 337 (1–3), pp. 265–280.
24. Wu G., Shang J., Pan L., Wang Z. Heavy metals in surface sediments from nine estuaries along the coast of Bohai Bay, Northern China. *Mar. Poll. Bull.*, 2014, vol. 82 (1–2), pp. 194–200.
25. Linnik P. N., Ignatenko I. I. Desorption of molybdenum from sediments on the effect of different concentrations of fulvic acid and dissolved oxygen. *Scientific works of Ukrainian Hydrometeorological Institute*, 2006, issue 255, pp. 104–112 (in Ukrainian).
26. Yevtushenko M. U., Khizhnyak M. I., Dudnyk S. V. On the issue of establishing a system of biomonitoring of industrial fishing ponds. *Fisheries science of Ukraine*, 2011, № 1, pp. 39–49 (in Ukrainian).
27. Guo F., Yao J., Wang W. Bioavailability of purified subcellular metals to a marine fish. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2013, vol. 32 (9), pp. 2109–2116.
28. Zauke G. P., Schmalenbach I. Heavy metals in zooplankton and decapod crustaceans from the Barents Sea. *Sci. Total Environ.*, 2006, vol. 359 (1–3), pp. 283–294.
29. Gavrilovic A., Srebocan E., Pompegotal J., Petrinc Z., Prevendar-Crnica A., Matasin Z. Spatiotemporal variation of some metal concentrations in oysters from the Mali Ston Bay, south-eastern Adriatic, Croatia — potential safety hazard aspect. *Veterinarni Medicina*, 2007, vol. 52 (10), pp. 457–463.
30. Siscar R., Koenig S., Torreblanca A., Solé M. The role of metallothionein and selenium in metal detoxification in the liver of deep-sea fish from the NW Mediterranean Sea. *Sci. Total Environ.*, 2014, vol. 466–467, pp. 898–905.
31. Company R., Felicia H., Serafim A., Almeida A. J., Biscoito M., Bebianno M. J. Metal concentrations and metallothionein-like protein levels in deep-sea fishes captured near hydrothermal vents in the Mid-Atlantic Ridge off Azores. *Deep-Sea Res. Pt. I*, 2010, vol. 57, pp. 893–908.
32. Szefer P., Fowler S. W., Ikuta K., Osuna F. P., Ali A. A., Kim B. S., Fernandes H. M., Belzunce M. J., Guterstam B., Kunzendorf H.,

- Wołowicz M., Hummel H., Deslous-Paoli M. A comparative assessment of heavy metal accumulation in soft parts and byssus of mussels from subarctic, temperate, subtropical and tropical marine environments. *Environ. Pollut.*, 2006, vol. 139, pp. 70–78.
33. Fernandes D., Bebianno M. J., Porte C. Hepatic levels of metal and metallothioneins in two commercial fish species of the Northern Iberian shelf. *Sci. Total Environ.*, 2008, vol. 391 (1), pp. 159–167.
34. Zeng Y., Huang X., Gu B., Zhang D., Zhang X., Ye F. Analyzing biomagnification of heavy metals in food web from the Pearl River Estuary, south China by stable carbon and nitrogen isotopes. *Fresenius Environ. Bull.*, 2013, vol. 22 (6), pp. 1652–1658.
35. Ritterhoff J., Zauke G. P. Trace metals in field samples of zooplankton from the Fram Strait and the Greenland Sea. *Sci. Total Environ.*, 1997, vol. 199 (3), pp. 255–270.
36. Wang W. X. Interactions of trace metals and different marine food chains. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 2002, vol. 243, pp. 295–309.
37. Rainbow P. S., Black W. H. Physicochemistry or physiology: cadmium uptake and effects of salinity and osmolality in three crabs of different ecologies. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 2005, vol. 286, pp. 217–229.
38. Dehn L. A., Follmann E. H., Thomas D. L., Sheffield G. G., Rosa C., Duffy L. K., O'Hara T. M. Trophic relationships in an Arctic food web and implications for trace metal transfer. *Sci. Total Environ.*, 2006, vol. 362 (1–3), pp. 103–123.
39. Campbell L. M., Norstrom R. J., Hobson K. A., Muir D. C., Backus S., Fisk A. T. Mercury and other trace elements in a pelagic Arctic marine food web (Northwater Polynya, Baffin Bay). *Sci. Total Environ.*, 2005, vol. 351–352, pp. 247–263.
40. Kalay M., Canli M. Elimination of essential (Cu, Zn) and non-essential (Cd, Pb) metals from tissues of a freshwater fish *Tilapia zilli*. *Turk. J. Zool.*, 2000, vol. 24, pp. 429–436.
41. Silva E. I. L., Shimizu A. Concentrations of trace metals in the flesh of nine fish species found in a hydropower reservoir in Sri Lanka. *Asian Fish. Sci.*, 2004, vol. 17, pp. 377–384.
42. Zuhartini N. M., Saim H. Determination of Heavy Metal in Pelagic Fish, Demersal Fish and Shellfish. 2nd International Conference on Ecological, Environmental and Biological Sciences (EEBS'2012) Oct. 13–14, 2012, Bali (Indonesia), pp. 36–37.
43. Wei Y., Zhang J., Zhang D., Tu T., Luo L. Metal concentrations in various fish organs of different fish species from Poyang Lake, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2014, vol. 104, pp. 182–188.
44. Cardellicchio N., Giandomenico S., Ragone P., Di Leo A. Tissue distribution of metals in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) from Apulian coasts, Southern Italy. *Mar. Environ. Res.*, 2000, vol. 49, pp. 55–66.
45. Ikemoto T., Kunito T., Tanaka H., Baba N., Miyazaki N., Tanabe S. Detoxification mechanism of heavy metals in marine mammals and seabirds: interaction of selenium with mercury, silver, copper, zinc and cadmium in liver. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2004, vol. 47 (3), pp. 402–413.
46. Ikemoto T., Tu N. P., Okuda N., Iwata A., Omori K., Tanabe S., Tuyen B. C., Takeuchi I. Biomagnification of trace elements in the aquatic food web in the Mekong Delta, South Vietnam using stable carbon and nitrogen isotope analysis. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2008, vol. 54 (3), pp. 504–515.
47. Cardwell R. D., Deforest D. K., Brix K. V., Adams W. J. Do Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn biomagnify in aquatic ecosystems? *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 2013, vol. 226, pp. 101–122.
48. Odum E. P. *Fundamentals of Ecology*. Elsevier, 1971, 574 p.
49. Mason C. F. *Biology of freshwater pollution*. 4rd ed. Essex Univ., 2002, 387 p.
50. Cheung M. S., Wang W. X. Analyzing biomagnification of metals in different marine food webs using nitrogen isotopes. *Mar. Poll. Bull.*, 2008, vol. 56, pp. 2082–2088.
51. Reinfelder J. R., Fisher N. S., Luoma S. N., Nichols J. W., Wang W. X. Trace element trophic transfer in aquatic organisms: a critique of the kinetic model approach. *Sci. Total Environ.*, 1998, vol. 219 (2–3), pp. 117–135.
52. Morel F. M., Kraepiel A. M. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, 1998, vol. 29, pp. 543–566.
53. Hao Y., Chen L., Zhang X., Zhang D., Zhang X., Yu Y., Fu J. Trace elements in fish from Taihu Lake, China: levels, associated risks, and trophic transfer. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2013, vol. 90, pp. 89–97.
54. Wright D. A., Welbourn H. *Environmental Toxicology*. Cambridge University Press, 2002, 630 p.

55. Cabana G., Rasmussen J. B. Comparison of aquatic food chains using nitrogen isotopes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1996, vol. 93 (20), pp. 10844–10847.
56. Harabawy A. S., Mosleh Y. Y. The role of vitamins A, C, E and selenium as antioxidants against genotoxicity and cytotoxicity of cadmium, copper, lead and zinc on erythrocytes of Nile tilapia, *Oreochromis niloticus*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2014, vol. 104, pp. 28–35.
57. Echeveste P., Agustí S., Tovar-Sánchez A. Toxic thresholds of cadmium and lead to oceanic phytoplankton: cell size and ocean basin-dependent effects. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2012, vol. 31 (8), pp. 1887–1894.
58. Schlenk D., Benson W. H. Target Organ Toxicity in Marine and Freshwater Teleosts. Vol. 2: Systems. CRC Press, 2003, 224 p.
59. Vergilio C. S., Moreira R. V., Carvalho C. E., Melo E. J. Effects of in vitro exposure to mercury on male gonads and sperm structure of the tropical fish tuvira *Gymnotus carapo* (L.). *J. Fish Dis.*, 2014, vol. 37 (6), pp. 543–551.
60. Burnett K. G. Impacts of environmental toxicants and natural variables on the immune system of fishes. *Biochem. Mol. Biol. Fish*, 2005, vol. 6, pp. 231–253.
61. Al-Akel A.S., Shamsi M.J. Hexavalent chromium: toxicity and impact on carbohydrate metabolism and haematological parameters of carp (*Cyprinus carpio* L.) from Saudi Arabia. *Aquat. Sci.*, 1996, vol. 58, pp. 24–30.
62. Mishra A. K., Mohanty B. Acute toxicity impacts of hexavalent chromium on behavior and histopathology of gill, kidney and liver of the freshwater fish, *Channa punctatus* (Bloch). *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 2008, vol. 26, pp. 136–141.
63. Vinodhini R., Narayanan M. The impact of toxic heavy metals on the hematological parameters in common carp (*Cyprinus carpio* L.). *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 2009, vol. 6 (1), pp. 23–28.
64. Begum G., Venkateswara R. J., Srikanth K. Oxidative stress and changes in locomotor behavior and gill morphology of *Gambusia affinis* exposed to chromium. *Toxicol. Environ. Chem.*, 2006, vol. 88, pp. 355–365.
65. Weis J. S., Weis P. Effects of exposure to lead on behavior of mummichog (*Fundulus heteroclitus* L.) larvae. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 1998, vol. 222, pp. 1–10.
66. Stomińska I., Jezierska B. The effect of heavy metals on post embryonic development of common carp, *Cyprinus carpio* L. *Arch. Pol. Fish*, 2000, vol. 8, pp. 119–128.
67. Murphy C. A., Rose K. A., Alvarez M. del C., Fuiman L. A. Modeling larval fish behavior: scaling the sublethal effects of methylmercury to population-relevant endpoints. *Aquat. Toxicol.*, 2008, vol. 86 (4), pp. 470–484.
68. Askari Hesni M., Dadollahi-Sohrab A., Savari A. Study the acute toxicity of lead nitrate metal salt on behavioral changes of the milkfish (*Chanos chanos*). *World J. Fish Mar. Sci.*, 2011, vol. 3 (6), pp. 496–501.
69. Berankova P., Schramm K. W., Bláha M., Rosmus J., Cupr P. The effects of sediments burdened by sewerage water originating in car batteries production in the Klenice River. *Acta Vet. Brno*, 2009, vol. 78, pp. 535–548.
70. Veena K. B., Radhakrishnan C. K., Chacko J. Heavy metal induced biochemical effects in an estuarine teleost. *Ind. J. Mar. Sci.*, 1997, vol. 26, pp. 74–78.
71. Stolyar O. B., Mudra A. E., Zinkovska N. G., Khomenchuk V. O., Arsan V. O., Grubinko V. V. Selectivity of carp liver metallothioneins in metal ions binding and antioxidant defence of organism under combined copper, zinc, manganese and lead action. *Reports of NAS of Ukraine*, 2004, № 5, pp. 184–189 (in Ukrainian).
72. Talas Z. S., Orun I., Ozdemir I., Erdogan K., Alkan A., Yilmaz I. Antioxidative role of selenium against the toxic effect of heavy metals (Cd+2, Cr+3) on liver of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum 1792). *Fish Physiol. Biochem.*, 2008, vol. 34 (3), pp. 217–222.
73. Kubrak O. I., Lushchak O. V., Lushchak J. V., Torous I. M., Storey J. M., Storey K. B., Lushchak V. I. Chromium effects on free radical processes in goldfish tissues: comparison of Cr(III) and Cr(VI) exposures on oxidative stress markers, glutathione status and antioxidant enzymes. *Comp. Biochem. Physiol. C. Toxicol. Pharmacol.*, 2010, vol. 152 (3), pp. 360–370.
74. Lushchak V. I. Environmentally induced oxidative stress in aquatic animals. *Aquat. Toxicol.*, 2011, vol. 101 (1), pp. 13–30.
75. Cirillo T., Cocchieri A. R., Fasano E., Lucisano A., Tafuri S., Ferrante M. C., Carpena E., Andreani G., Isani G. Cadmium accumulation and antioxidant responses in *Sparus aurata* exposed to waterborne cadmium. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2012, vol. 62 (1), pp. 118–126.
76. Valko M., Morris H., Cronin M. T. D. Metals, Toxicity and Oxidative Stress. *Cur. Med. Chem.*, 2005, vol. 12, pp. 1161–1208.

77. Barbosa J. S., Cabral T. M., Ferreira D. N., Agnez-Lima L. F., de Medeiros S. R. Genotoxicity assessment in aquatic environment impacted by the presence of heavy metals. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2010, vol. 73 (3), pp. 320–325.
78. Al-Shami S. A., Rawi C. S., Ahmad A. H., Nor S. A. Genotoxicity of heavy metals to the larvae of *Chironomus kiiensis* Tokunaga after short-term exposure. *Toxicol. Ind. Health*, 2012, vol. 28 (8), pp. 734–739.
79. Pereira C. S., Guilherme S. I., Barroso C. M., Verschaeve L., Pacheco M. G., Mendo S. A. Evaluation of DNA damage induced by environmental exposure to mercury in *Liza aurata* using the comet assay. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2010, vol. 58 (1), pp. 112–122.
80. Gupta M., Sarin N. B. Heavy metal induced DNA changes in aquatic macrophytes: Random amplified polymorphic DNA analysis and identification of sequence characterized amplified region marker. *J. Environ. Sci.*, 2009, vol. 21 (5), pp. 686–690.
81. Clemens S. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie*, 2006, vol. 88, pp. 1707–1719.
82. Mishra S., Srivastava S., Tripathia R. D., Govindarajan R., Kuriakose S. V., Prasad M. N. Phytochelatin synthesis and response of antioxidants during cadmium stress in *Bacopa monnieri* L. *Plant Physiol. Biochem.*, 2006, vol. 44, pp. 25–37.
83. Malec P., Maleva M. G., Prasad M. N. V., Strzalka K. Identification and characterization of Cd-induced peptides in *Egeria densa* (water weed): putative role in Cd detoxification. *Aquat. Toxicol.*, 2009, vol. 95, pp. 213–221.
84. Küpper H., Küpper F., Spiller M. In situ detection of heavy metal substituted chlorophylls in water plants. *Photosynth. Res.*, 1998, vol. 58 (2), pp. 123–133.
85. Wang H., Wang P. F., Zhang H. Use of phosphorus to alleviate stress induced by cadmium and zinc in two submerged macrophytes. *Afr. J. Biotechnol.*, 2009, vol. 8 (10), pp. 2176–2183.
86. Maleva M. G., Nekrasova G. F., Borisova G. G., Chukina N. V., Ushakova O. S. Effect of heavy metals on photosynthetic apparatus and antioxidant status of elodea. *Russ. J. Plant Physiol.*, 2012, vol. 59 (2), pp. 190–197.
87. Amiard J. C., Amiard-Triquet C., Barka S., Pellerin J., Rainbow P. S. Metallothioneins in aquatic invertebrates: their role in metal detoxification and their use as biomarkers. *Aquat. Toxicol.*, 2006, vol. 76, pp. 160–202.
88. Lukashov D. V. The metallothioneins of mollusks as a biochemical indicator of polymetallic pollution. *Physies of the Alive*, 2010, issue 18 (1), pp. 76–80 (in Ukrainian).
89. Siscar R., Torreblanca A., del Ramo J., Solé M. Modulation of metallothionein and metal partitioning in liver and kidney of *Solea senegalensis* after long-term acclimation to two environmental temperatures. *Environ. Res.*, 2014, vol. 132, pp. 197–205.
90. Palmisano F., Cardellicchio N., Zambonin P. G. Speciation of mercury in dolphin liver: a two-stage mechanism for the demethylation accumulation process and role of selenium. *Mar. Environ. Res.*, 1995, vol. 40, pp. 109–121.
91. Part P., Lock R. A. Diffusion of calcium, cadmium and mercury in a mucous solution from rainbow trout. *Comp. Biochem. Physiol. C. Toxicol. Pharmacol.*, 1983, vol. 76, pp. 259–263.
92. Gallien I., Caurant F., Bordes M., Bustamante P., Miramand P., Fernandez B., Quellard N., Babin P. Cadmium-containing granules in kidney tissue of the Atlantic white-sided dolphin (*Lagenorhynchus acutus*) off the Faroe Islands. *Comp. Biochem. Physiol. C. Toxicol. Pharmacol.*, 2001, vol. 130 (3), pp. 389–395.
93. O'Brien A. L., Keough M. J. Ecological responses to contamination: a meta-analysis of experimental marine studies. *Environ. Pollut.*, 2014, vol. 195, pp. 185–191.
94. Johnston E., Roberts D. A. Contaminants reduce the richness and evenness of marine communities: A review and meta-analysis. *Environ. Pollut.*, 2009, vol. 157, pp. 1745–1752.
95. Je J. G., Belan T., Levings C., Koo B. J. Changes in benthic communities along a presumed pollution gradient in Vancouver Harbour. *Mar. Environ. Res.*, 2004, vol. 57, pp. 121–135.
96. Soltan D., Verlaque M., Boudouresque C. F., Francour P. Changes in macroalgal communities in the vicinity of a Mediterranean sewage outfall after the setting up of a treatment plant. *Mar. Poll. Bull.*, 2001, vol. 42, pp. 59–70.
97. Valavanidis A., Vlahogianni T., Dassenakis M., Scoullou M. Molecular biomarkers of oxidative stress in aquatic organisms in relation to toxic environmental pollutants. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2006, vol. 64 (2), pp. 178–189.
98. Waltham N. J., Teasdale P. R., Connolly R. M. Contaminants in water, sediment and fish biomonitor species from natural and artificial estuarine habitats along the urbanized Gold Coast, Queensland. *J. Environ. Monit.*, 2011, vol. 13 (12), pp. 3409–3419.