

growth of anthropogenic impact leads to decrease of maximal levels of microphytobenthos biomass and the change of their trophic-saprobiological status.

Keywords: microphytobenthos, biomass, tropho-saprobiological status, water bodies of the river section of the Kaniv reservoir

УДК 556.114:574.64(28)

П.М. ЛИННИК¹, В.А. ЖЕЖЕРЯ¹, Р.П. ЛИННИК²

¹Інститут гідробіології НАН України

пр. Героїв Сталінграда, 12, Київ, 04210, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка

вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

РОЗЧИННІ ФОРМИ МЕТАЛІВ У ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ: БІОДОСТУПНІСТЬ ТА ПОТЕНЦІЙНА ТОКСИЧНІСТЬ²

З екологічних позицій обґрунтовано актуальність досліджень співвідношення потенційно токсичних і малотоксичних форм металів, хімічної природи комплексних сполук та їхнього молекулярно-масового розподілу у поверхневих водах. Зазначено, що результати таких досліджень – важливе підґрунтя для з'ясування шляхів міграції металів і їхнього розподілу між абіотичними компонентами водних екосистем.

Ключові слова: метали, форми знаходження, поверхневі води

Серед різноманітних речовин хімічного складу природних поверхневих вод важливе місце займають сполуки металів, що знаходяться, зазвичай, у мікрограмових або навіть менших концентраціях, проте істотним чином впливають на якість водного середовища та на розвиток і функціонування водяних організмів. Певна частина з них належить до групи важливих мікроелементів, інша – до типових елементів-токсикантів, хоча такий поділ не завжди виправдовує себе, оскільки ще й дотепер не повністю з'ясовано особливості біологічної дії окремих із них [1].

До важливих етапів дослідження екологічного стану поверхневих водних об'єктів належить вивчення стану металів (їхніх співіснуючих форм) у водному середовищі. Це зумовлено тим, що наявна інформація щодо загальної концентрації хімічних елементів вкрай обмежена і дає змогу оцінити лише рівень та просторово-часову динаміку забруднення водного об'єкта. На підставі такої інформації практично неможливо оцінити шляхи міграції й розподілу металів у водній екосистемі за дії чинників середовища, їхню біодоступність і потенційну токсичність для гідробіонтів, оскільки ці характерні особливості металів залежать значною мірою від їхніх форм знаходження у воді та донних відкладах. Загальновідомо, що найбільша токсичність властива так званім вільним (гідратованим) іонам металів, їхнім гідроксокомплексам та металоорганічним сполукам (продуктам метилування окремих із них) з характерною для них ліпофільністю [1, 4]. Зв'язування іонів металів внаслідок комплексоутворення або адсорбції на поверхні завислих речовин зумовлює істотне зниження їхньої хімічної та біологічної активності, а заодно й токсичної дії. Токсичність полівалентних хімічних елементів залежить від їхнього ступеня окиснення [1]. З огляду на викладене вище, визначення концентрації різних форм металів у водному середовищі та встановлення співвідношення між потенційно токсичною і малотоксичною формами набуває все більшої актуальності.

² За матеріалами багаторічних досліджень.

Матеріал і методи досліджень

Дослідженнями було охоплено поверхневі водні об'єкти, що знаходяться у різних фізико-географічних зонах України і відрізняються гідрологічним режимом та хімічним складом води. Для вивчення стану металів у досліджуваних об'єктах залучались сучасні методи пробопідготовки і вилучення окремих їхніх форм та детектування, зокрема мембранна фільтрація, двохстадійна обробка зависі (мокре спалювання та гідротермальна обробка), іонообмінна і гель-хроматографія, анодна інверсійна вольтамперометрія, каталітичні (хемілюмінесцентні) та фотометричні методи аналізу [1, 3–6].

Результати досліджень та їх обговорення

Вважається, що у розчиненому стані метали існують як низка співіснуючих форм, що залежить від прояву чинників та процесів, які відбуваються у природному водному середовищі. Вони знаходяться у вигляді вільних іонів, гідросокомплексів, комплексних сполук з неорганічними та природними органічними лігандами різної хімічної природи і молекулярної маси, металоорганічних сполук, що утворюються в процесі метилування. Полівалентні метали залежно від E_h і рН та деяких інших умов середовища здатні знаходитися у різному ступені окиснення [1]. Водночас, саме в розчиненому стані вони характеризуються найбільшою біологічною активністю та істотним впливом на гідробіотів. Часто виділяють так звану лабільну фракцію металів, до якої відносять гідратовані іони, гідросокомплекси та слабо стійкі комплексні сполуки як з неорганічними, так і з органічними лігандами [1]. Ця форма металів вважається потенційно токсичною для гідробіоти. Пряме її визначення у воді можливе за умови використання лише окремих фізико-хімічних методів аналізу, зокрема каталітичних (хемілюмінесцентних) та анодної інверсійної вольтамперометрії, що відрізняються високою чутливістю та вибірковістю [1, 3, 4]. Методи атомно-абсорбційної спектроскопії та фотометричні придатні для визначення лише загальної концентрації металів у воді, а дослідження співіснуючих форм за їхньої участі можливе після спеціальної пробопідготовки, що передбачає розділення та вилучення окремих із них. Нижче (рис. 1) наведено результати прямого визначення частки лабільної фракції металів у воді з використанням хемілюмінесцентних методів і анодної інверсійної вольтамперометрії.

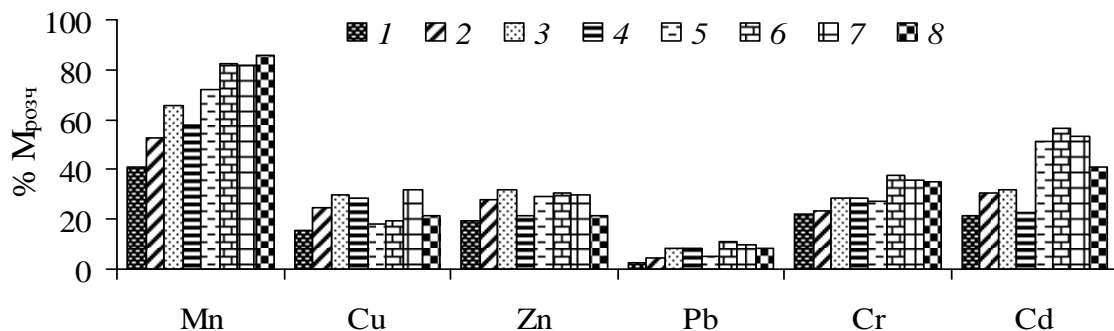


Рис. 1. Частка лабільної фракції металів у воді Київського (1), Кременчуцького (2), Запорізького (3) і Каховського (4) водосховищ, Дніпровсько-Бузького (5) і Дністровського (6) лиманів та гирлових ділянок Дністра (7) і Дунаю (8).
 $M_{розч}$ – концентрація розчиненої форми кожного з металів

Найменшою вона виявилася для Pb(II), Cu(II), Zn(II) і Cr(III), а найбільшою – для Cd(II) та Mn(II), що зумовлено властивостями самих металів. Так, іони Cd(II) і Mn(II) утворюють слабкі комплексні сполуки з природними органічними лігандами. Помітне їхнє зв'язування в комплекси, зокрема Mn(II), відбувається лише у водних об'єктах з високим вмістом гумусових речовин (ГР). У воді Київського водосховища і річок басейну Прип'яті, для яких характерні високі концентрації ГР, частка лабільної фракції Mn(II) не перевищує в середньому 40–42% $M_{розч}$ (див. рис. 1). Високий ступінь зв'язування в комплекси з природними органічними лігандами характерний для Al(III) і Fe(III), хоча у випадку прямого фотометричного їхнього детектування у фільтратах природної води певну частину цих металів було знайдено,

найвірогідніше, як слабкі комплекси, які, зазвичай, відносять до лабільної фракції. Водночас, у більшості випадків хемілюмінесцентне детектування Fe(III) у фільтрованій воді за відсутності деструкції розчинених органічних речовин (РОР) свідчить про відсутність вільних іонів Fe³⁺ і практично повне зв'язування феруму в комплекси.

Не менш важливе значення має проблема з'ясування розподілу металів між комплексними сполуками з РОР різної хімічної природи та молекулярної маси. Це зумовлено тим, що стійкість органічних комплексів металів істотно відрізняється залежно від того, з якими органічними лігандами вони зв'язані. У природних поверхневих водах першочергову роль у комплексоутворенні відіграють гумусові речовини (ГР) як найпоширеніша група РОР, що становить 50-80% C_{орг} [1, 2, 4-6]. Серед інших груп РОР вони помітно стійкі до дії різних чинників середовища на відміну від вуглеводів і білковоподібних речовин (БПР). Тому саме ГР, зв'язуючи іони металів у комплекси, сприяють, з одного боку, їхній стабілізації в розчиненому стані та зростанню за рахунок цього міграційної рухливості. З іншого боку, вони істотним чином впливають на біодоступність металів для водяних організмів, яка залежить від величини молекулярної маси комплексних сполук. Високомолекулярні комплекси, як було вже доведено, не здатні проникати крізь клітинну мембрану.

Частка аніонних комплексів Al(III), Fe(III), Cu(II), Cr(III), Zn(II), Pb(II), Cd(II), Co(II), V(V) з ГР у поверхневих водах України становить відповідно 55,7-85,6% (в середньому 67,6% Al_{розч}), 23,5-82,5% (52,5% Fe_{розч}), 34,5-78,2% (62,3% Cu_{розч}), 41,6-58,5% (51,8% Cr_{розч}), 45,7-65,8% (57,9% Zn_{розч}), 57,5-74,0% (67,3% Pb_{розч}), 49,6-72,5% (54,6% Cd_{розч}), 50,8-77,6% (58,4% Co_{розч}), 61,0-66,0% V_{розч} [1, 2, 5, 6]. Як приклад на рис. 2 наведено результати досліджень розподілу металів між аніонними, катіонними і нейтральними комплексами у деяких водних об'єктах.

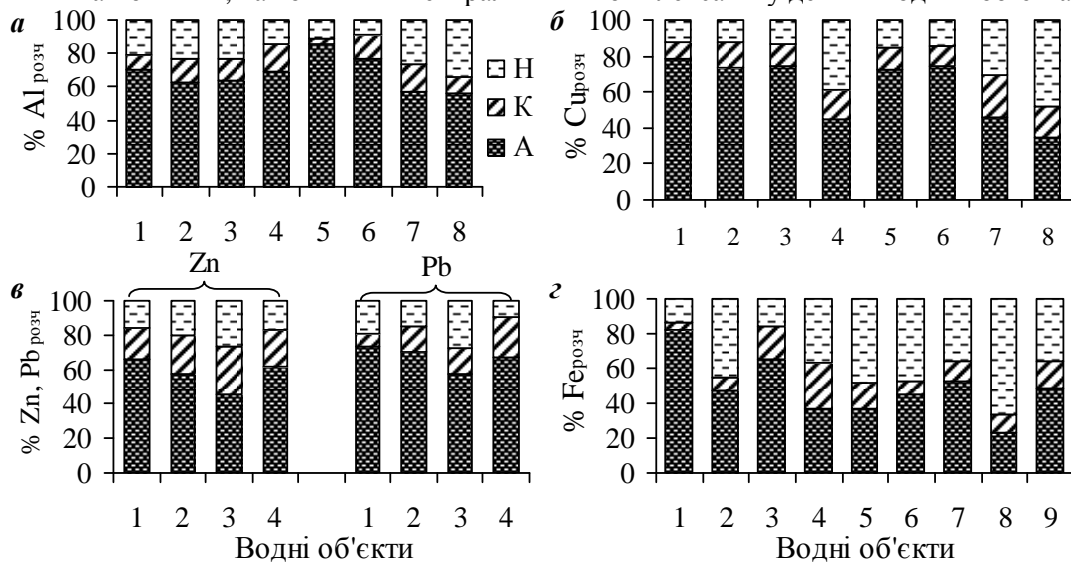


Рис. 2. Усереднені дані щодо розподілу розчинних алюмінію (а), купруму (б), цинку і плюмбуму (в) та феруму (г) між аніонними (А), катіонними (К) і нейтральними (Н) комплексними сполуками відповідно з ГР, БПР і вуглеводами. а, б: водосховища Київське (1), Канівське (2), Запорізьке (3) і Сасицьке (4), річки Прип'ять (5), Ствига (6), Дунай (Кілійська дельта, 7) та оз. Тельбін (м. Київ, 8); в: водосховища Київське (1) і Канівське (2), озера Вербне (3) і Тельбін (4), м. Київ; г: водосховища Київське (1), Канівське (2), оз. Люцимир (3), р. Серет (4), Тернопільське водосховище (5), річки Гірський Тікич (6), Десна (7), Рось (8), Південний Буг (9).

Деяку частину металів виявлено також у складі нейтральних комплексних сполук з вуглеводами. Останнє характерне для тих водних об'єктів, де концентрація ГР порівняно невисока, а частка вуглеводів помітно зростає у загальному балансі РОР. Такий перерозподіл металів між органічними комплексними сполуками відбувається влітку й восени, коли у водному середовищі накопичуються вуглеводи. Зрештою, на цей розподіл впливає не лише

концентрація зазначеної групи POP, але й властивості самих металів, у чому можна пересвідчитися на прикладі купруму й феруму (див. рис. 2, б, з) [6].

Домінування аніонних комплексів металів у поверхневих водах зумовлює необхідність досліджень їхньої молекулярної маси, оскільки від неї залежить біодоступність металів для гідробіонтів. Значний внесок у зв'язування іонів металів вносить фракція ГР з молекулярною масою 5-20 кДа як найпоширеніша серед них. Найвірогідніше, такі комплексні сполуки не здатні проникати крізь клітинну мембрану. Проте частка комплексів металів з ГР, молекулярна маса яких <1 кДа, також істотна: для Al(III) вона становить 29,1-51,2% Al_{аніон}, Fe(III) – 21,4-67,4% Fe_{аніон} і Cu(II) – 25,9-50,0% Cu_{аніон}. Зазначені аніонні комплекси металів слід оцінювати як біодоступні. Найбільшою ж комплексоутворювальною здатністю з розрахунку на 1 мг ГР характеризуються фракції з молекулярною масою >20 кДа та < 1 кДа (рис. 3) [2].

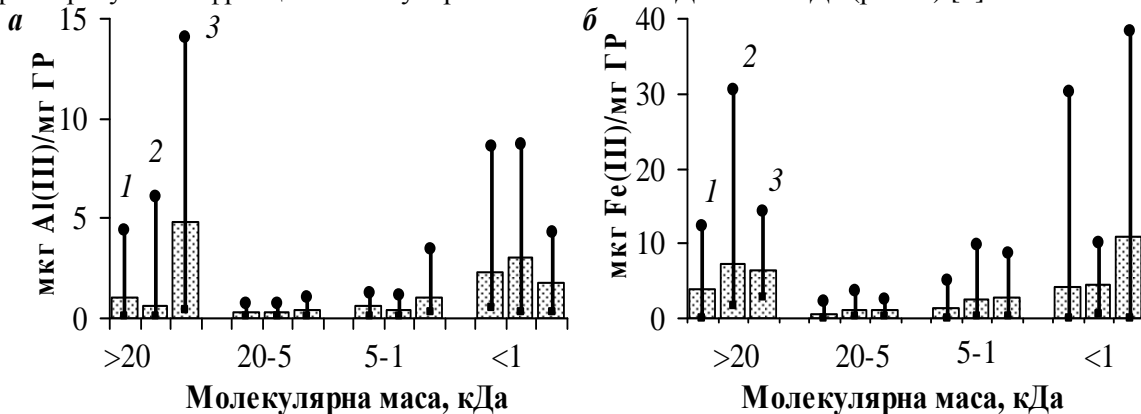


Рис. 3. Граничні та середні величини вмісту алюмінію (а) й феруму (б) у фракціях ГР з різною молекулярною масою: 1 – Канівське водосховище, 2 – Юрпільське (на р. Гірський Тікич) водосховище, 3 – р. Десна, гірло

Висновки

Дослідження форм знаходження металів у поверхневих водних об'єктах дає можливість зрозуміти їхні шляхи міграції та розподіл між абіотичними компонентами водних екосистем, а заодно оцінити потенційну стійкість останніх до антропогенного забруднення. Не менш важливого значення результати таких досліджень набувають з екологічних позицій. Інформація щодо співвідношення потенційно токсичних і нетоксичних форм металів та їхньої трансформації за дії чинників водного середовища і процесів, що відбуваються в ньому, а також молекулярно-масового розподілу комплексних сполук може бути важливим підґрунтям для оцінки біодоступності металів для водяних організмів та їхнього можливого накопичення останніми.

1. *Линник П. Н.* Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции / П. Н. Линник, Т. А. Васильчук, Р. П. Линник, И. И. Игнатенко // *Методы и объекты химического анализа.* – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 130–145.
2. *Линник П. Н.* Сравнительная оценка связывающей способности различных фракций гумусовых веществ поверхностных вод по отношению к ионам Al(III), Fe(III) и Cu(II) / П. Н. Линник, В. А. Жежеря, Р. П. Линник // *Экологическая химия.* – 2014. – Т. 23, № 4. – С. 223–241.
3. *Линник Р. П.* Хемилюминесцентное определение растворенных форм меди (II) в природных водах / Р. П. Линник, О. А. Запорожец // *Журн. аналит. химии.* – 2014. – Т. 69, № 6. – С. 579–585.
4. *Linnik P. N.* Complexation as the most important factor in the fate and transport of heavy metals in the Dnieper water bodies / P. N. Linnik // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2003. – Vol. 376, N 3. – P. 405–412.
5. *Linnik P.N.* Concentrations of aluminium, iron, and copper in water of some Shatskiye Lakes and specificity of their distribution among different forms of occurrence / P.N. Linnik, V.A. Zhezherya, R.P. Linnik, Ya.S. Ivanechko // *Rus. J. Gen. Chem.* – 2012. – Vol. 82, N 13. – P. 2226–2238.
6. *Linnik P. N.* Humic substances and their role in migration of metals in the high colored surface waters: the case study of rivers of the Pripyat' River basin / P. N. Linnik, V. A. Zhezherya, Ya. S. Ivanechko, R. P. Linnik // *Rus. J. Gen. Chem.* – 2014. – Vol. 84, № 13. – P. 2572–2587.

П.М. Линник¹, В.А. Жежеря¹, Р.П. Линник²

¹Институт гидробиологии НАН Украины, Киев

²Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина

РАСТВОРЕННЫЕ ФОРМЫ МЕТАЛЛОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ: БИОДОСТУПНОСТЬ И ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ТОКСИЧНОСТЬ

С экологических позиций обоснована актуальность исследований соотношения потенциально токсичных и малотоксичных форм металлов, химической природы комплексных соединений и их молекулярно-массового распределения в поверхностных водах. Отмечено, что результаты таких исследований – важное основание для выяснения путей миграции металлов и их распределения среди абиотических компонентов водных экосистем.

Ключевые слова: металлы, формы нахождения, поверхностные воды

P.M. Linnik¹, V.A. Zhezherya¹, R.P. Linnik²

¹Institute of Hydrobiology of NAS of Ukraine, Kyiv

²Taras Shevchenko Kyiv National University, Ukraine

METAL DISSOLVED FORMS IN SURFACE WATER: BIOAVAILABILITY AND POTENTIAL TOXICITY

The actuality of investigating the relationship of potentially toxic and low-toxic forms of metals, chemical nature of complex compounds and their molecular weight distribution in the surface waters is substantiated with environmental positions. It is noted that the results of such research are an important basis to determine of metal migration ways and their distribution among the abiotic components of aquatic ecosystems.

Keywords: metals, forms of occurrence, surface water

УДК 577.126+582.263

А.І. ЛУЦІВ

Тернопільський національний педагогічний університет імені Володимира Гнатюка
вул. М. Кривоноса, 2, Тернопіль, 46027, Україна

ЕНЕРГЕТИЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ БІОСИНТЕЗУ ЛІПІДІВ У *CHLORELLA VULGARIS* BEIJ. ЗА ДІЇ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА

Досліджували вплив дизельного палива (0,1 мг/дм³; 0,5 і 1 мг/дм³) на активність глюкозо-6-фосфатдегідрогенази, гліцерол-3-фосфатдегідрогенази, 2-оксоглутаратдегідрогенази, сукцинатдегідрогенази, цитохромоксидази у *Chlorella vulgaris* Beij. Дизельне паливо стимулює біосинтез ліпідів протягом 1, 3 і 7 доби дії. Обговорюється активність ферментів, а відтак і реакцій, процесів та циклів, особливості їх функціонування за умови поверхнево-активної дії дизпалива. Припускаємо, що субстратами для біосинтезу ліпідів є гліцерол-3-фосфат, утворений в результаті фосфорилування гліцерину, а не глюкози, та ацил-КоА – утвореного з вуглецевих ланцюгів амінокислот.

Ключові слова: Chlorella vulgaris Beij., дизельне паливо, ліпіди, глюкозо-6-фосфатдегідрогеназа, гліцерол-3-фосфатдегідрогеназа, 2-оксоглутаратдігідрогеназа, сукцинатдегідрогеназа, цитохромоксидаза

Одним з найпоказовіших критеріїв успішності формування стратегій виживання за дії стресових факторів, включно токсичних, є ефективність функціонування метаболічних систем. В умовах культивування важливий аспект належить продукційно-енергетичним параметрам живих систем [1], а саме успішності біосинтезу біотехнологічно-корисних речовин, стійкості водоростей до несприятливих факторів, енергетичний статус клітини [9]. Враховуючи надзвичайно велику кількість ферментів, які беруть участь у метаболічних процесах,