

міченого  $\text{CO}_2$ , при дії таких важких металів як марганець, цинк, мідь та свинець. Результати проведених досліджень свідчать про посилення метаболічної активності гліцину в тканинах риб при інтоксикації іонами важких металів, а також про важливу роль цієї амінокислоти в субстратному забезпеченні синтезу білків, ліпідів та вуглеводів. Слід зауважити, що пріоритетними напрямками використання гліцину при інтоксикації є його участь у синтезі білків та ліпідів, і дещо менша його роль у синтезі вуглеводів. При цьому досліджувані метали по-різному впливають на ці процеси, що, напевно, пов'язано з різним ступенем їх окислення, а також особливостями взаємодії з амінокислотами, які виступають лігандами в даних реакціях [7].

Нами також проведено вивчення впливу йонів важких металів на метаболізм суміші двадцяти мічених амінокислот в тканинах коропа. В результаті проведених досліджень показано, що в організмі риб за дії йонів марганцю, цинку, міді та свинцю відбувається перерозподіл вільних амінокислот за рахунок активації протеолітичних процесів, в основному в м'язовій тканині. В даний час, що приводить до зростання їх концентрації в печінці. Вивчені метаболічні зміни в субстратному забезпеченні анаболічних та катаболічних процесів більш різко виражені за дії йонів міді та свинцю порівняно з іонами цинку та марганцю. Це зумовлено, на нашу думку, природою металу, його здатністю до зміни ступеня окислення, метаболічної активності, наявності природних транспортних систем, селективності та стабільності утворення комплексів з іонами.

Отже, на основі проведених експериментальних досліджень встановлено, що за дії стрес-факторів, якими виступають іони важких металів, відбувається перебудова метаболічних процесів, які скеровані на забезпечення вантажівко-компенсаторних механізмів та підтримку гомеостазу в організмі риб. При цьому, важлива метаболічна роль у цих процесах належить вільним амінокислотам.

## ЛІТЕРАТУРА

- 1 Грубинко В.В. Адаптивні реакції риб до дії аміаку водного середовища. Автореф. дис. докт. біол. наук. 03.00.18, 03.00.04 / Інститут гідробіології НАН України — Київ, 1995 — 44 с.
- 2 Гулий М.Ф., Голубева Л.Н., Бойко В.Б. Некоторые метаболитические реакции глицина в организме животных // Укр. биохим. журн. — 1983 — Т. 55, № 4 — С. 372-375.
- 3 Майстер А. Биохимия аминокислот. — М.: Изд-во иностр. лит., 1961 — 531 с.
- 4 Никаноров А.М., Жуликов А.В., Покаржевский А.Д. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. — Л.: Гидрометеоиздат, 1985 — 144 с.
- 5 Нильсхолм Э., Старт Н. Регуляция метаболизма. — М.: Мир, 1977 — 410 с.
- 6 Сидоров В.С. Аминокислоты рыб / Биохимия молодых пресноводных рыб. — Петрозаводск, 1985 — С. 103-137.
- 7 Уильямс Д. Металлы жизни. — М.: Мир, 1975 — 256 с.
- 8 Хичкока П., Сомерс Дж. Биохимическая адаптация. — М.: Мир, 1988 — 568 с.
- 9 Яковенко Б.В. Особенности метаболизма глицину в организме коропа лускатого. Автореф. дис. докт. биол. наук. 03.00.04 / Інститут біології тварин УААН — Львів, 1993 — 37 с.

УДК [556.531.4.546.3] (282.247.32)

**П.М. Липник, Е.П. Щербань, Т.О. Васильчук, Л.О. Малиновська**

Інститут гідробіології НАН України, м. Київ

## КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ МЕТАЛІВ З ПРИРОДНИМИ ОРГАНІЧНИМИ РЕЧОВИНАМИ — ВАЖЛИВИЙ ФАКТОР ДЕТОКСИКАЦІЇ (ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ БІОТЕСТУВАННЯ)

Загальновідомо, що токсичність водного середовища для гідробіонтів залежить від того, в якому стані знаходяться наявні в ньому токсиканти — у вільному чи у вигляді аддуктів з різними сполуками [1,2]. Розчинені органічні речовини (ОР) поверхневих вод суші є саме тими комплексоутворюючими лігандами, які активно взаємодіють з іонами важких металів та іншими токсикантами з утворенням нетоксичних сполук. Серед них першочергову роль відіграють гумусові речовини (ГР), вміст яких в загальній сумі ОР поверхневих вод досягає 55–90%. Детоксикація металів відбувається внаслідок зменшення концентрації вільних (гідратованих) іонів як найбільш токсичної форми.

У цьому повідомленні розглядається комплексоутворення  $\text{Cu}(\text{II})$  з гумусовими кислотами (ГК) у водному середовищі та оцінка його токсичності методом біотестування з використанням *Daphnia magna Straus*. Досліди по біотестуванню здійснювались в трьох варіантах. В першому варіанті використовували дистильовану воду, насичену киснем, в другому — відстояну водопровідну воду, а в третьому —

природну воду із верхньої ділянки Канівського водосховища, попередньо відфільтровану через мембранний фільтр з діаметром пор 0,4 мкм. Основним тест-об'єктом слугувала молодь *Daphnia magna*. Головним критерієм токсичності була смертність (виживання) тест-об'єктів. Для дослідження кінетики комплексоутворення використовували хемілюмінесцентний метод, який, завдяки своїй високій чутливості, дозволяє здійснювати контроль вмісту тільки вільних (незакомплексованих) іонів  $\text{Cu}^{2+}$ . Концентрацію міді в складі комплексних сполук з РОР різної хімічної природи знаходили після хроматографічного їх розділення на колонках з іонобмінними целюлозами ДЕАЕ та СМ. Для вивчення розподілу  $\text{Cu}$  (II) серед комплексних сполук з РОР та ГК різної молекулярної маси застосовували метод гель-хроматографії на нейтральних сефадексах G-50 та G-25 ("Pharmacia", Швеція).

Розглянемо результати досліджень, виконаних на природній воді, бо саме в ній спостерігалась максимальна детоксикація  $\text{Cu}$  (II) внаслідок комплексоутворення як з РОР самої води, так і внесених ГК. Схема проведених дослідів здійснювалась отже, що окремо враховувалась поведінка дафній у контрольному досліді (природна вода), у посудинах, куди вносились тільки ГК з концентраціями 2,5, 5,0 і 10,0  $\text{мг/дм}^3$ , та в посудинах, де концентрація іонів  $\text{Cu}^{2+}$  складала 50, 100, 250 і 500  $\text{мкг/дм}^3$  як в присутності ГК, так і без них.

Одержані дані про вплив ГК, внесених у природну воду, на молодь дафній свідчать про те, що при всіх досліджуваних концентраціях ГК смертність рачків за перші 96 год експерименту не спостерігалась. Найкраще почували себе піддослідні організми у воді, де концентрація ГК становила 10,0  $\text{мг/дм}^3$ . Однак, на 7-у добу експерименту рачки починали гинути, причому прямо пропорційно концентрації ГК. При 10,0  $\text{мг/дм}^3$  смертність дафній сягала 60%, тоді як в контрольному досліді вона була в 3 рази, а в контрольному з добавкою корму — майже в 10 разів нижчою. Це свідчить про те, що високі концентрації ГК можуть пригнічувати життєздатність гідробіонтів.

В природній воді, в яку не вносили ГК, смертність дафній була вища в тих посудинах, де й концентрація  $\text{Cu}$  (II) була більша. При концентрації  $\text{Cu}$  (II) 500  $\text{мкг/дм}^3$  100%-на смертність рачків спостерігалась вже через 48 год. А в посудинах, куди вносили ГК у концентрації 2,5, 5,0 та 10,0  $\text{мг/дм}^3$  протягом першої доби експерименту смертність тест-об'єктів суттєво відрізнялась і складала відповідно 53,6, 20,0 і 16,6%. Ці дані підтверджують тезу про те, що у зв'язуванні іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у комплекси активно приймають участь не тільки РОР природної води, але й внесені ГК.

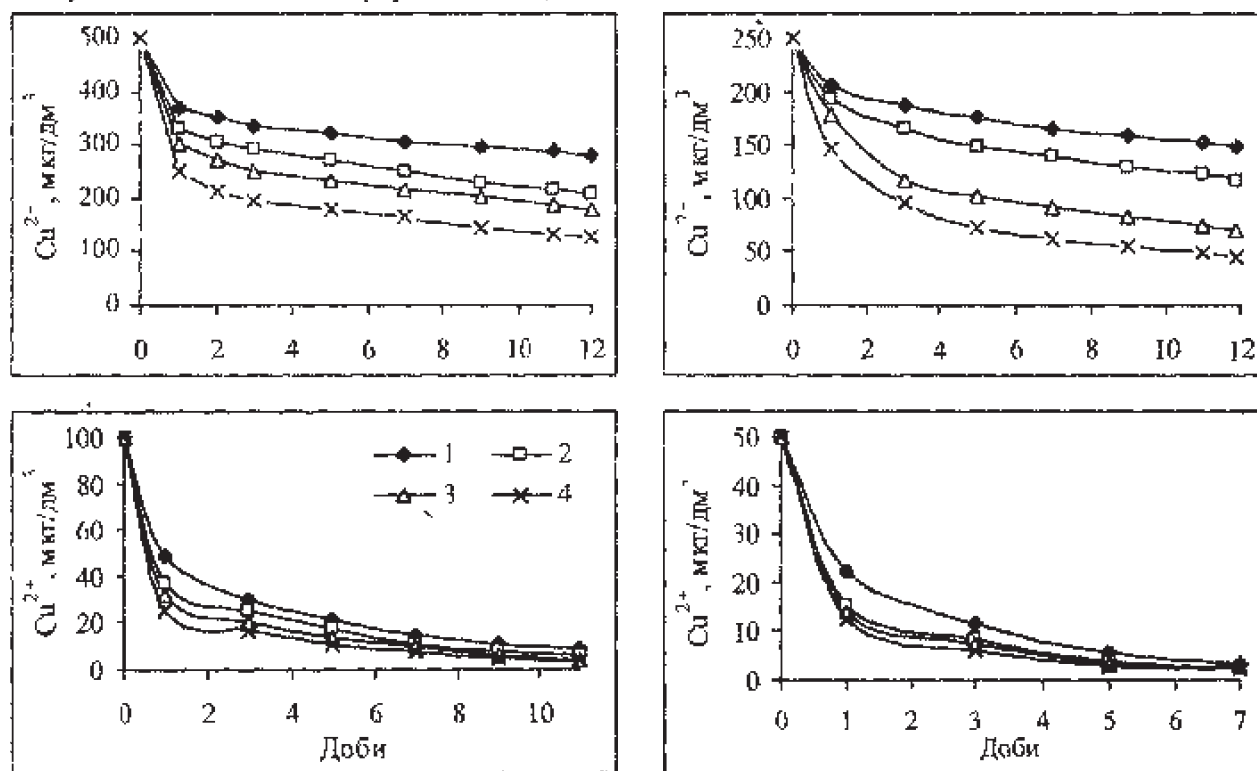


Рис. Кінетика зв'язування іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у комплекси з РОР природної води (верхня ділянка Канівського водосховища, липень 1999 р.) та різними добавками ГК у досліді з біотестування: 1 — природна вода; 2, 3, 4 — природна вода + ГК (відповідно 2,5, 5,0 та 10,0  $\text{мг/дм}^3$ )

У природній воді концентрація вільних іонів  $\text{Cu}^{2+}$  протягом першої доби знизилась з 500 до 370  $\text{мкг/дм}^3$ . Зменшення вмісту цієї токсичної форми міді в посудинах з внесеними ГК було більш відчутним (рис). Аналіз кінетичних кривих показує, що при концентрації іонів  $\text{Cu}^{2+}$  50 і 100  $\text{мкг/дм}^3$  майже повна їх детоксикація спостерігалась на 8-у добу експерименту. При цьому зв'язування іонів

металу в комплекси відбувалося переважно за рахунок органічних лігандів самої природної води. Участь внесених ГК у процесі комплексоутворення була мінімальною. При більш високих концентраціях Cu (II) зниження токсичності водного середовища відбувалося повільніше. Так, коли концентрація Cu (II) становила 250 мкг/дм<sup>3</sup>, повна детоксикація сягала тільки на 14-у добу експерименту і тільки при максимальному вмісту ГК (10,0 мг/дм<sup>3</sup>). В дослідях, де концентрація Cu (II) складала 500 мкг/дм<sup>3</sup>, повного зв'язування іонів Cu<sup>2+</sup> в комплекси не відбувалось. Більш за все, це пов'язано з тим, що комплексоутворююча здатність РОР досліджуваної природної води та внесених ГК виявився недостатньою. Практично повністю дафнії загинули на 15-у добу експерименту. З цього випливає, що для повної детоксикації іонів Cu<sup>2+</sup> з досить високою концентрацією необхідний підвищений вміст РОР природних вод, бо, як було зазначено вище, збільшення вмісту тільки ГК призводить до притуплення життєздатності водних організмів.

Важливою характеристикою для оцінки можливої детоксикації металів є молекулярна маса сполук, які вони утворюють. Комплекси з ГР достатньо міцні, дисоціюють дуже повільно або ж зовсім інертні [3]. Токсичність металів у складі таких комплексів або зовсім низька, або практично не проявляється. Утворення високомолекулярних комплексних сполук з ГР, які внаслідок своїх розмірів не здатні проникати через клітинні мембрани, також сприяє детоксикації металів. При дослідженні хімічної природи комплексів у вихідній природній воді, було встановлено, що вся знайдена мідь (II) знаходилась у винятково зв'язаному стані. Більше половини її (52%) було у складі фульватних комплексів, вміст гуматних не перевищував 8%. Частка катіонних (з білковоподібними речовинами) та нейтральних (з вуглеводами) комплексів відповідно становила 11 і 29%. Зі збільшенням у воді концентрації іонів Cu<sup>2+</sup> суттєво зростає роль внесених ГК комплексоутворення. У воді, де концентрація Cu (II) складала 100 мкг/дм<sup>3</sup>, а ГК – 10,0 мг/дм<sup>3</sup>, частка гуматних комплексів зросла до 22%, а збільшення концентрації Cu (II) до 250 мкг/дм<sup>3</sup> при незмінному вмісті ГК, спричинило зростання частки гуматних комплексів до 37%.

Як свідчать результати експерименту, розподіл міді серед комплексів з фракціями ГК, що мають різну молекулярну масу, також залежить від концентрації міді. У посудині з концентрацією Cu (II) 100 мкг/дм<sup>3</sup> і ГК 10,0 мг/дм<sup>3</sup> переважна частина комплексів міді (54,6%) була знайдена у складі низькомолекулярних сполук (<1 тис. Да), але близько 30% міді зв'язалося з високомолекулярною фракцією ГК (>30 тис. Да). Зі збільшенням концентрації міді до 250 мкг/дм<sup>3</sup> відносна її частка в складі низькомолекулярної фракції ГК знизилась до 25%, а роль високомолекулярних фракцій ГК в комплексоутворенні значно зросла (майже 40% зв'язаної міді було у складі комплексних сполук з молекулярною масою >30 тис. Да).

## ЛІТЕРАТУРА

1. Линник П. Н., Шербань Э. П. Оценка токсичности форм меди в природных водах методом биотестирования в сочетании с хемилюминисцентным определением концентрации свободных ионов Cu<sup>2+</sup> // Экологическая химия — 1999 — Т. 8, № 3 — С. 168-176.
2. Перминова И. В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Автореф. дис. докт. хим. наук — М. 2000 — 50 с.
3. Humic substances in soil, sediment and water / G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw and P. MacCarthy (Eds.) — New York: John Wiley and Sons, Inc., 1985 — 692 p.

УДК [556. 531. 4: 627. 8] (28)

**П. М. Линник, Т. О. Васильчук, І. Б. Зубенко**

Інститут гідробіології НАН України, м. Київ

## ОСОБЛИВОСТІ МІГРАЦІЇ РЕЧОВИН З ДОННИХ ВІДКЛАДІВ ВОДОЙМ У ВОДНЕ СЕРЕДОВИЩЕ ЗАЛЕЖНО ВІД ЇХ ФОРМ ЗНАХОДЖЕННЯ В ПОРОВИХ РОЗЧИНАХ

Накопичення забруднюючих речовин у донних відкладах водойм часто розглядається як позитивний фактор, що сприяє поліпшенню якості води. Проте саме донні відклади за певних умов можуть бути важливим джерелом вторинного забруднення водного середовища [1, 4]. Інтенсивність забруднення залежить від того, наскільки порушено рівновагу в системі донні відклади — вода і як змінюються найважливіші фізико-хімічні показники, що впливають на міграційну здатність адсорбованих речовин. У більшості випадків дефіцит розчиненого у воді кисню та зниження рН і окисно-відновного потенціалу як