

ОГЛЯДИ

УДК 546.73 : 504.4 : 504.05

doi: 10.25128/2078-2357.24.2.7

В. С. МАРКІВ, Н. О. ВОВЧЕК

Тернопільський національний педагогічний університет імені Володимира Гнатюка
вул. М. Кривоноса, 2, Тернопіль, 46027
e-mail: vitya.marktven@gmail.com

КОБАЛЬТ У ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМАХ: ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ, БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТА ТОКСИЧНІСТЬ ДЛЯ РИБ

В огляді розглянуто джерела надходження кобальту та його сполук у навколишнє середовище, проаналізовано форми знаходження металу у водних екосистемах, методи екоаналітичного контролю металу, особливості його метаболізму та токсичності для гідробіонтів. Кобальт є перехідним малопоширеним природним елементом. Вміст кобальту в прісноводних екосистемах змінюється від дуже низьких (від нг/л до мкг/л) у антропогенно нетрансформованих водоймах до високих (більше 3 мг/л) у забруднених ділянках. Відмічено, що метал може існувати у водних екосистемах у вигляді сполук дво- та тривалентного кобальту. У водній фазі кобальт також може перебувати в гідратованій формі, у вигляді комплексних сполук з органічними чи неорганічними лігандами та суспензій чи колоїдів. Співвідношення розчинених та нерозчинних форм металу у прісній воді сильно змінюється. Показано, що донні відклади є одним із основних джерел вторинного забруднення водного середовища кобальтом, а високі рівні його у донних відкладах можуть свідчити про антропогенне забруднення. Показано, що для визначення важких металів у воді найчастіше використовують методи атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС) в графітовій печі, атомно-абсорбційної спектроскопії з полум'яним детектором, мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS), атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-AES), біоіндикації. Проаналізовано шляхи надходження та виведення кобальту в організмі гідробіонтів, тканинні особливості його акумуляції рибами. Показано, що кобальт є важливим мікроелементом для риб, оскільки він є невід'ємним компонентом комплексу вітаміну В₁₂ і кофактором для багатьох ферментів, таких як дегідрогенази, дегідратази, гідратази, мутази, трансферази. Показано, що дефіцит кобальту для риб може викликати порушення росту, розвитку та рухових параметрів. Разом з тим, надмірне акумуляція кобальту може індукувати окислювальний стрес та апоптоз, порушувати роботу ферментів та метаболізм кальцію, викликати пошкодження ДНК та біологічних мембран, негативно впливати на репродуктивну систему та гематологічні показники риб.

Ключові слова: кобальт, гідроекосистеми, токсичність, метаболізм, риби.

Важкі метали є домінуючими забруднювачами навколишнього середовища через їхню токсичність, стійкість у водних розчинах та здатність до біоаккумуляції. Їх природними джерелами є вивітрювання металовмісних порід та виверження вулканів, тоді як антропогенні джерела включають видобуток корисних копалин та різноманітну промислову та сільськогосподарську діяльність. Видобуток і переробка мінеральних ресурсів, а також їх подальше застосування у промисловості та сільському господарстві призвели до збільшення

вивільнення цих елементів із природного середовища та порушення їх біогеохімічних циклів [1]. Важкі метали не розкладаються природним чином, на відміну від органічних, а залишаються у компонентах гідроекосистем протягом тривалого часу [57].

Збільшення попиту на важкі метали створює тиск на водні екосистеми. Добування багатьох металів може призводити до підвищення їх концентрацій та побічних продуктів, що пов'язані з отриманням металів, у ґрунтах та водних об'єктах [40].

Загалом, важкі метали за їх значенням для біоти можна розділити на есенціальні та неесенціальні, при цьому їх біологічна або токсична дія проявляється за дуже низьких концентрацій та є не однаковою для різних видів гідробіонтів [82]. Есенціальні метали, такі як мідь (Cu), цинк (Zn), хром (Cr), нікель (Ni), кобальт (Co), молібден (Mo), залізо (Fe) та інші, виконують важливі біологічні функції, а їх дефіцит призводить до порушення функціонування метаболічних систем водних організмів. Неесенціальні метали, а саме кадмій (Cd), ртуть (Hg), олово (Sn), свинець (Pb) не мають доведених біологічних функцій. Разом з тим збільшення концентрації у воді понад норму як есенціальних, так і токсичних металів може призводити до їх акумулювання в тканинах і органах гідробіонтів, що в свою чергу обумовлює їх токсичну дію [25, 37, 57, 69].

Для есенціальних металів відома низка механізмів регуляції їх кількості в організмі (обмеження надходження, зв'язування, екскреція тощо), тоді як здатність гідробіонтами регулювати вміст токсичних металів обмежена та малодосліджена [1, 27, 62].

Окрім того, для металів характерна біомагніфікація (накопичення в трофічних ланцюгах), що обумовлює додаткові ризики щодо їх токсичної дії, у тому числі й для здоров'я людини [10].

Кобальт є перехідним малопоширеним природним елементом – 0,0025 % (мас.) у земній корі та $4 \cdot 10^{-8}$ % (мас.) у морській воді. У чистому вигляді кобальт є блискучим твердим металом від сталевого сірого до чорного кольору. Він зазвичай існує в асоціації з нікелем, сріблом, свинцем, міддю та залізними рудами. Кобальт, як правило, не видобувається окремо, а виробляється як побічний продукт при видобутку нікелю та міді [10].

Основними кобальтовими мінералами, що трапляються у природі, є кобальтит (CoAsS), каттієрит (CoS₂), кароліт ((CuCo)₂S₄), сферокобальтит (CoCO₃), кобальтпентландит [(Co-Fe)₉S₈], сигеніт [(Ni,Co)₃S₄], ліннеїт (Co₃S₄), смальтит (CoAs₂), сафлорит [(Co,Fe)As₂] і скуттерудит [(Co,Fe,Ni)As₂₋₃] [90].

Кобальт широко використовують у багатьох галузях промисловості та сільського господарства. Його застосовують як компонент у стійких до високих температур сплавах для реактивних двигунів; він покращує характеристики магнітних сплавів, акумуляторних батарей, сонячних і енергетичних відновлюваних джерел енергії, а також як каталізатор у нафтовій промисловості. Метал широко використовують як синій пігмент у виробництві скла, кераміки та фарб. Кобальт як мікроелемент додають до мінеральних добрив [2]. Два короткоживучих радіоактивних ізотопи кобальту (Co-57, Co-60) використовують у ядерних реакторах, а також в медицині [55]. Кобальт має медичний скринінговий рівень (health-based screening level (HBSL) – рівень скринінгу за станом здоров'я) 2 мкг/л [71].

У водному середовищі він переважно утворює низку неорганічних та органічних сполук зі ступенем окиснення +2 та +3. На концентрації його в природних водах сильно впливають процеси співосадження та адсорбції на оксидах феруму та мангану [40].

Кобальт зазвичай в прісноводних середовищах трапляється в низьких концентраціях, за винятком ситуацій, коли видобуток корисних копалин, виробництво чи інша діяльність можуть призвести до локальних підвищень концентрацій.

Форми знаходження кобальту у водних екосистемах

Надходження важких металів у водні екосистеми головним чином обумовлене ерозією ґрунтів та гірських порід, а також антропогенною діяльністю [6, 35]. У гідроекосистемах ці елементи здатні накопичуватися у воді, донних відкладах та водній біоті [35]. Важкі метали у воді можуть знаходитися у вигляді розчинних та нерозчинних форм. Нерозчинні форми металів можуть переходити у розчини за зміни фізичних і хімічних умов і ставати вторинним джерелом забруднення поверхневих вод та створювати загрозу для водних організмів [53].

На якість поверхневих вод також можуть впливати процеси в системі «вода – донні відклади». Останні можуть містити велику кількість накопичених органічних і неорганічних сполук важких металів. Властивості водних екосистем характеризуються низкою взаємозалежних фізичних та хімічних параметрів [24].

Металічний кобальт нерозчинний у воді, проте розчинність солей цього металу змінюється в широких межах. Так, основний карбонат кобальту ($2\text{CaCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) та сульфід кобальту (CoS) практично нерозчинні, тоді як розчинність хлоридів та сульфатів кобальту (CoCl_2 та CoSO_4) мають значення 450 г/л і 362 г/л.

Практично всі водойми містять незначні так звані фонові концентрації кобальту (природна концентрація елемента у воді внаслідок геологічної діяльності, а не антропогенного впливу). На цей фон впливають навіть у межах однієї водойми такі чинники: рН, вміст кисню, значення редокс потенціалу, солоність, температура, характер водної біоти, тип донних відкладів. Наприклад, якщо останній містить високий рівень марганцю або заліза, то можуть поглинути практично весь кобальт із води [23].

Вміст кобальту в прісноводних екосистемах варіює від дуже низьких показників (від нг/л до мкг/л) у антропогенно нетрансформованих водоймах до високих (більше 3 мг/л) у забруднених ділянках [22].

Концентрації кобальту, виміряні в прісноводних водоймах провінції Британська Колумбія, коливалися від слідових кількостей (межа виявлення 0,1 мкг/л) до 27 000 мкг/л. Концентрації загального й розчиненого кобальту у навколишньому, незабрудненому середовищі, як правило, низькі (<5 мкг/л); проте, водне навколишнє середовище, забруднене шахтними стічними водами, має набагато вищі рівні металу. Максимальні концентрації кобальту, зазначені для прісної води у Канаді, становили 4,0 мкг/л у річці Св. Лаврентія (Квебек), 5,0 мкг/л у річці Макензі (Північно-Західна територія) та 5,1 мкг/л у річці Нельсон (Манітоба) [72].

З іншого боку, загальні концентрації кобальту в інших екосистемах, таких як естуарій річки Гудзон (США), Сан-Франциско затоки (США) та узбережжя Аль-Хобар (затока Саудівської Аравії), були нижчими та становили 0,028–3,231 мкг/л; 0,027–4,235 мкг/л і 0,1–0,79 мкг/л відповідно [4, 78].

За даними авторів [43, 47], концентрації кобальту в прісній воді можуть становити від 0,1 нМ і досягати 1,28 мМ у зонах антропогенного впливу. Автори [2] оцінили середню концентрацію розчиненого Co у великих світових річках у 0,148 мкг/л із середніми значеннями для великих річок у всьому світі від <0,02 до 0,43 мкг/л.

Істинно розчинені форми кобальту дуже різноманітні, що зумовлено реакціями гідролізу, гідролітичної полімеризації та комплексоутворення з різними лігандами. Порівняння вимірювань концентрацій загального та розчиненого кобальту у водоймах показало, що більша частка металу, присутнього в експозиційних розчинах, перебувала в розчиненій формі [2]. Найбільш розчинною та стабільною формою кобальту у прісній воді з рН близьким до нейтрального є $\text{Co}(\text{II})$ [46].

У морській та прісній воді цей метал здебільшого існує у вигляді сполук двовалентного кобальту (хлориди, карбонати та сульфати) [34, 52]. Co^{2+} є домінуючим ступенем окиснення через низьку розчинність сполук Co (III), які, за винятком окремих комплексів, є термодинамічно нестабільними в природних умовах (невисокі значення окисно-відновного потенціалу та $\text{pH} \approx 7$) [47].

У водній фазі кобальт також може перебувати в гідратованій формі, у комплексі з органічними чи неорганічними лігандами або зв'язаним із суспендованим колоїдним матеріалом кулонівськими чи ковалентними зв'язками. Потрапляючи у воду, кобальт утворює різноманітні неорганічні та органічні комплекси, адсорбується на частинках. Кобальт відносно міцно зв'язується з гуміновими та фульвовими речовинами, які природно присутні у водному середовищі [32].

Утворення комплексів кобальту слід враховувати при визначенні меж його розчинності. Стереохімія комплексів $\text{Co}(\text{II})$ досить різноманітна. Найбільш поширеними є тетраедричні, квадратно-плоскісні та октаедричні структури. Іони Co^{2+} частіше утворюють стабільні

комплекси з лігандами, які містять «змішані» O- і N-донори. За відсутності органічних лігандів значна частина кобальту(II) зв'язується в комплекси з карбонатними іонами. Введення в систему органічних лігандів значною мірою впливає на стан Co(II). При цьому більша частина закомплексованого кобальту(II) знаходиться в складі цитратних та фульватних комплексів. Але навіть в присутності органічних комплексоутворювачів значна частина металу міститься в складі карбонатних та гідрокарбонатних комплексів [59]. З хімічної точки зору утворення зв'язку «метал – вуглець» є досить незвичним і в природі він, як правило, не зустрічається. Так що кобаламінові комплекси – це поки що єдиний приклад такого зв'язку [88].

Як правило, оксиди, гідроксиди та карбонати металів розглядають для оцінки розчинності мінералу у ході контролю природних вод. У лужних умовах утворення карбонату кобальту (CoCO_3) може призводити до зменшення концентрації іонної форми кобальту у воді. Він також може замішувати інші метали (наприклад, Cu, Pb, Zn, Cd) у широкому спектрі мінералів завдяки схожим геохімічним властивостям. У таких випадках утворюються змішані сульфати, карбонати, гідроксиди, що також може обмежувати концентрацію розчиненого кобальту. Спільне осадження або адсорбція кобальту на поверхні оксидів мангану та заліза може вплинути на їх рухливість. Для кобальту характерна більша спорідненість до оксиду мангану, ніж для іонів інших двовалентних металів (Cu, Ni, Zn). Сорбція кобальту загалом зростає зі збільшенням значення рН. Сорбція металу починається при рН приблизно 5 і досягає максимальної ефективності при значеннях рН близько 6,5. Коли умови стають більш лужними, (тобто $\text{pH} > 8$), адсорбція кобальту зменшується [73].

Аналіз літератури показав, що кількість кобальту у вигляді суспензії в прісноводних водоймах варіює в широких межах. Так, у річці Амазонка та Юкон (обидві вважаються незабрудненими) співвідношення фракцій у воді становило: менше 2 % розчинений, 5–8 % адсорбований, 27–29 % осаджений та співосаджений, 13–19 % у складі неорганічних твердих речовин і від 44 % до 51 % у кристалічних відкладах. У річках Хау і Хоуп вміст розчинних форм кобальту у воді становив 8 %, кількість адсорбованого металу – 31 %, осадженого та співосадженого кобальту – 21 %, кількість органічних форм – 11 % та 29 % металу знаходилося у кристалічних відкладах [72].

Співвідношення розчинених та зважених фракцій металу у прісній воді сильно змінюється. Так, в річці Дунай вміст розчиненої форми кобальту коливався від 14,1 % до 72,6 % від загальної кількості. Частка розчиненої форми кобальту для інших річок становила 14 % для Ріо Пуерко, Нью-Мексико; від 96,8 до 98,6 % для Джо Мілл-Крік в Теннессі, США; і від 2 % до 5 % у річці Колумбія у Вашингтоні, США. Кобальт в озері Вашингтон, США, був присутнім майже виключно в розчиненому вигляді [72].

Концентрація металів в донних відкладах вища, ніж у товщі води. Тому аналіз донних відкладень є одним із основних джерел даних про забруднення водного середовища, а високі рівні концентрації металів у донних відкладах можуть свідчити про забруднення через антропогенний вплив. Інтерстиціальна вода (осадова вода) може містити високі концентрації металу та суттєво впливає на концентрацію металу в товщі води внаслідок процесів дифузії, осадження, біотурбації тощо [12].

У дослідженнях [24] показано, що загальний вміст Co у воді сильно корелював із загальним вмістом металу у донних відкладах ($R_{\text{спірмена}} = 0,75$). При цьому було встановлено високу біодоступність кобальту, який знаходився у донних відкладах.

Таким чином, кобальт є невід'ємним елементом у природних водах. Його вміст у водних об'єктах може складати від нанограмів у антропогенно незмінених екосистемах до міліграмів на літр у трансформованих водоймах. Залежно від факторів середовища (рН, редокс потенціал, наявність лігандів) кобальт може існувати в різних ступенях окиснення та входити до складу низки неорганічних і металоорганічних сполук, що можуть бути істинно розчиненими, колоїдними чи дисперсними або міститися у мінеральних та органічних суспензіях. Усе це обумовлює пошук інформативних методів, які б дозволили оцінити його вміст, форму та токсичність для водної біоти.

Методи аналізу та контролю кобальту в гідроекосистемах

За вмістом важких металів та їх сполук у гідроекосистемах, особливо у водоймах питного та рибогосподарського призначення, потрібно періодично проводити екоаналітичний контроль, оскільки концентрації таких токсикантів у природних водах часто виявляються близькими до гранично допустимих. Навіть незначні допорогові концентрації металів у природних водах нерідко стають причиною хронічного отруєння гідробіонтів.

Хіміко-аналітичний аспект проблеми визначення форм знаходження металів у природних водах хоча й був сформульований близько 40 років тому, проте лише з появою новітніх методів аналізу це завдання стало доступним для вирішення [52].

За екоаналітичного контролю гідроекосистем необхідно приділяти значну увагу питанням відбору репрезентативної проби та інтерпретації отриманих результатів. Загальні принципи відбору проб для визначення вмісту металів зводяться до наступних положень:

1. Відібрана проба повинна бути репрезентативною, тобто типовою для всього досліджуваного об'єкта.

2. Відбір проби, зберігання, транспортування і робота з нею повинні проводитися так, щоб не відбулося змін у вмісті визначених компонентів або у властивостях води від моменту відбору проби до її аналізу.

3. Вибір способу консервування проби і її об'єм повинні проводитися з урахуванням використаного методу лабораторного аналізу.

4. Всі умови відбору проби повинні чітко документуватися [60].

Найчастіше для визначення важких металів у воді використовують наступні аналітичні методи: атомно-абсорбційна спектрометрія (ААС) в графітій печі, атомно-абсорбційна спектрометрія з полум'яним детектором, мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS), атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-AES) [84].

Методика ICP-AES характеризується найвищою чутливістю (менше 0,02 мкг/дм³). Методи ААС відрізняються дещо нижчою точністю та чутливістю (20 мкг/дм³). Діапазони вимірювання вмісту важких металів іншими методами знаходяться в межах від 0,7 до 3 мкг/дм³.

Концентрацію металів також можна визначати з меншою чутливістю та точністю, використовуючи колориметричні методи. Фотометричні методи доцільніше використовувати на практиці у випадках, де не потрібна висока чутливість визначень з огляду їх відносної простоти у виконанні та невисокої вартості. Щодо електрохімічних методів найчастіше використовують потенціометрію, іонно-селективні електроди (ІСЕД), інверсійну вольтамперометрію (Anodic stripping voltammetry ASV) [45]. Анодна інверсійна вольтамперометрія (ASV) використовує етап електрохімічного попереднього концентрування, тоді як в адсорбційній катодній десорбційній вольтамперометрії (Ad-CSV) попереднє концентрування комплексів металів досягається хімічним шляхом додаванням відповідного ліганду до зразка [47].

Перераховані вище методики дозволяють кількісно вимірювати лише валовий вміст металу, проте не забезпечують визначення різноманітності хімічних форм важких металів у воді. Для розділення різних форм металів згадані методи комбінують із техніками відокремлення та концентрування, зокрема: екстракція, рідинна, іонселективна, газова хроматографія, електрохімічні методи і т. д. [14].

При визначенні загального вмісту важких металів у природних і стічних водах, які містять значну кількість комплексоутворюючих речовин та органічних сполук, у ряді методик передбачається попередня пробопідготовка. Найчастіше використовують мокре озолення, яке включає 20 хв кип'ятіння проби з HCl і (NH₄)₂S₂O₈ або обробку проби за кип'ятіння з сумішшю концентрованих сульфатної та нітратної кислот з подальшим випаровуванням до парів сульфатної кислоти [61].

Відносно недавно в Україні в якості національного був прийнятий міжнародний стандарт визначення ряду елементів, включно кобальту [60]. Метод ґрунтується на вимірюванні інтенсивності випромінювання атомів визначуваних елементів, що виникає при розпиленні

аналізованої проби в індуктивно збудженій радіочастотним електромагнітним полем аргонів плазми.

Визначення загальної кількості елементів у воді проводять наступним чином. Пробу відразу після відбору (або під час відбору) підкислюють нітратною кислотою до $\text{pH} = 2$. Пробу не піддають фільтрації. Аналіз проводять якнайшвидше. Якщо у процесі утворився осад, його розчиняють додаванням кислоти при нагріванні. Холосту пробу обробляють аналогічно. Для визначення розчинених елементів пробу води фільтрують через мембранний фільтр із порами 0,45 мкм. Фільтрат підкислюють концентрованою нітратною кислотою до значення $\text{pH} < 2$.

При визначенні елементів, що знаходяться в суспензованому стані вимірний об'єм незаконсервованої проби фільтрують через мембранний фільтр одразу після відбору. Фільтр із частинками переносять в контейнер для зберігання і транспортування. Далі мембранний фільтр поміщають в скляний стакан, додають 4 мл нітратної кислоти. Стакан закривають годинниковим склом і обережно нагрівають до повного розчинення осаду на фільтрі. Після того як кислота майже випаровується, стакан охолоджують. Потім додають 3 мл нітратної кислоти і знову випаровують пробу. Після охолодження в пробу додають 10 мл хлоридної кислоти і 15 мл води, акуратно розчиняють осад при обережному нагріванні. Пробу охолоджують, годинникове скло і стінки склянки промивають водою. Фільтрують для видалення твердих часток і розбавляють залежно від концентрації невизначених елементів. Визначення виконують за методом калібрувального графіка.

Досить часто в національних і міжнародних стандартах представлена атомно-абсорбційна спектроскопія [39]. Наприклад, ISO 8288 встановлює три методи визначення металів у воді атомно-полум'яною абсорбційною спектрометрією: метод А – пряме визначення; метод В – визначення після екстракційного вилучення хелатів аналізованих металів з 1-пірролідіндітіокарбаматом амонію метилізобутилкетонем; метод С – визначення після екстракційного вилучення хелатів аналізованих металів при $\text{pH} 2-4$ з гексаметиленамонієм-гексаметилендітіокарбаматом сумішшю розчинників діізопропілкетон-ксилол. Метод А застосовують у тому випадку, коли концентрації важких металів порівняно високі і немає заважаючих чинників. Якщо проби мають складну невідому природу або містять значні концентрації розчинених мінеральних речовин, використовують методи В, С.

Отже, на сьогодні велика кількість новітніх методів аналізу забезпечує визначення різних форм металів у поверхневих водах з високою чутливістю та точністю [60]. Проте, незважаючи на це, часто аналітичні визначення не дають повного уявлення про якість води, особливо у водоймах рибогосподарського призначення. Це обумовлено тим, що ці методики не завжди дозволяють оцінити біологічну небезпеку води для гідробіонтів, так як токсичність важких металів у воді залежить від низки чинників середовища [39, 89]. Тому більш перспективними та інформативними для оцінки токсичності гідроекосистем і якості води є методи біоіндикації та біотестування, які часто доповнюють фізико-хімічні методи аналізу важких металів.

Для біоіндикації якості природних та стічних вод можуть використовуватися практично всі групи організмів, які населяють водойми: водорості, водні рослини, планктонні і бентосні безхребетні, а також хребетні тварини, включаючи риб. Кожна із груп гідробіонтів, відіграючи роль біологічного індикатора, має свої переваги і недоліки, які визначають межі її застосування для оцінки контамінації водного середовища важкими металами.

Оскільки риби постійно живуть у водному середовищі, то вони можуть відображати рівень забруднення цього середовища і можуть бути використані для його біомоніторингу [8, 9, 58, 74, 85].

Завдяки біоіндикації можна отримати інтегральну оцінку стану гідроекосистеми, яка відображає не лише рівень акумулювання важких металів, але й також загальний екологічний стан водойми. Тому вибір оптимальних біоіндикаторів з-поміж усіх видів, які поширені у водоймах, не лише сприятиме кращому виявленню забруднення водних об'єктів, але й допоможе вживати заходів з детоксикації водойми на ранніх етапах, що може бути більш економічно вигідно, ніж усунення наслідків на пізніх етапах, коли дія токсичних речовин може завдати непоправної шкоди біоті. Гідробіонти як біологічні індикатори дають змогу отримати важливі дані щодо динаміки концентрацій важких металів у водоймах за період, який

порівнюється із терміном життя, а отже, і темпом розвитку досліджуваних організмів. Однак, оскільки універсальним показником зміни гомеостазу біоіндикатора є стан стресу, використання риб як біоіндикаторів не завжди доцільно. Стрес у риб може призвести до суттєвих економічних втрат в аквакультури [7].

Біомаркери є індикаторними сигналами в біологічних системах, які вказують на вплив агента навколишнього середовища, який може бути хімічним, фізичним або біологічним [40]. Набір біомаркерів риб може включати ферменти біотрансформації, окислювальний стрес, репродуктивні, ендокринні, генотоксичні, а також фізіологічні та імунологічні параметри [29].

Отже, загалом для ефективної оцінки та контролю якості гідроєкосистем необхідним і актуальним є розробка комплексних інтегральних методик із використанням фізико-хімічних та біологічних методів.

Метаболізм кобальту в організмі тварин

Існують різні механізми поглинання та виведення важких металів у організмі риб. Основними шляхами надходження кобальту у організм риб є зябра, кишківник та шкіра. При цьому підвищення рівня кальцію зменшує поглинання металу. Кальцієві канали забезпечують поглинання важких металів, а Са-залежні АТФази клітинної мембрани важливі для їх виведення [13, 40, 57].

Після потрапляння в організм метали з током крові транспортуються до інших органів та тканин. У сироватці крові кобальт зв'язується з альбуміном, а концентрація вільного, іонізованого Co^{2+} оцінюється в 5–12 % від загальної концентрації кобальту. В еритроцитах тварин мембранний транспорт поглинання кобальту має подібний із кальцієм характер. Проте поглинання є по суті необоротним, оскільки кобальт ефективно зв'язується в цитозолі [70]. Загалом метали мають тенденцію накопичуватися в метаболічно активних органах, таких як печінка, селезінка, зябра та нирки [5, 15, 66].

Найбільш вивченими органами в контексті акумулювання металів є зябра й печінка [11, 12, 36, 57, 66]. Слід зазначити, що м'язи меншою мірою акумулюють кобальт, проте відносний вміст металу у м'язовій тканині збільшується з часом після потрапляння кобальту. Кількість акумульованого кобальту також може змінюватися залежно від біологічних характеристик риби, а саме віку, довжини, ваги, харчових звичок, місця проживання та метаболічного статусу [5, 41, 57]. Хижі види риб також мають тенденцію до високих рівнів накопичення металів, що свідчить про процес біомагніфікації цих елементів у харчовому ланцюгу [49, 57].

Прісноводні риби більш сприйнятливі до накопичення важких металів, ніж морські, через відмінності в процесі осморегуляції, спричинені втратою солі та поглинанням води [51, 82], і вони більш вразливі до промислового та побутового впливу через забруднення стічних вод [82].

Біоаккумуляція важких металів у риб залежить також і від чинників зовнішнього середовища (концентрація та біодоступність металів у товщі води, фізико-хімічні властивості води та інші кліматичні чинники). У водній фазі чинники навколишнього середовища, такі як температура води, концентрація розчиненого кисню, рН, жорсткість (розчинені у воді кальцій та магній), солоність, лужність та розчинений органічний вуглець впливають на біодоступність, накопичення та токсичність важких металів [9], а також є ключем для розуміння їх поведінки у гідроєкосистемах [40].

Основна частина кобальту виділяється з організму з сечею і калом [83]. Важливу роль у виведенні металів з організму відіграють нирки [18]. У тварин ниркова екскреція спочатку є швидкою, але протягом перших днів зменшується. Після того настає друга, повільна, фаза, яка триває кілька тижнів, із значним довгостроковим утриманням металів у тканинах протягом кількох років.

Кобальт є важливим мікроелементом для тварин, оскільки він є невід'ємним компонентом комплексу вітаміну B_{12} і кофактором для багатьох ферментів, таких як дегідрогенази, дегідратази, гідратази, мутази, трансферази та інші [81].

Кобальт бере участь у низці метаболічних процесів і взаємодії з критично важливими біологічними речовинами, включаючи піридоксин, полісахариди, дегідроаскорбінову кислоту, рибофлавін та піридинові нуклеотиди [42]. Як один із восьми вітамінів групи В, вітамін B_{12} ,

також званий кобаламіном, часто згадується як необхідний для клітинного метаболізму [87]. Відомо, що він бере участь у синтезі молекул ДНК і мієліну, а також є посередником окисного стресу [17, 86]. Метаболічно активними формами цього вітаміну є метилкобаламін і 5-дезоксаденозилкобаламін [44].

У певному діапазоні концентрацій Co відіграє вирішальну роль у зростанні та кальцифікації фітопланктону [16, 31] і може каталізувати клітинні процеси для фіксації вуглецю та отримання органічного фосфору [77].

Хоча кобальт рідше зустрічається в металоферментах, ніж інші перехідні метали, такі як залізо, мідь, цинк і манган, на сьогодні виділено низку кобальтовмісних ферментів, серед яких метіонінамінопептидаза, нітрилгідратаза, альдегіддекарбонілаза, бромпероксидаза, глюкозоізомераза, тіоціанатгідролаза тощо [40, 56, 82].

Більшість ферментів, що містять кобальт, каталізують дуже унікальні реакції, тому вони дуже важливі як з медичних, так і з промислових аспектів. Іони металів, такі як Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} і Zn^{2+} , які входять до складу ферментів, часто можуть бути замінені на Co^{2+} .

Біологічні функції кобальту оновлюються у світлі нещодавнього розуміння впливу кобальту на процес дефіциту кисню (гіпоксії) майже всіма клітинами організму риб. Кобальт стабілізує фактор, індукований гіпоксією (HIF) активатора транскрипції, і таким чином імітує гіпоксію та стимулює вироблення еритропоєтину, але, ймовірно, також за допомогою того самого механізму індукує скоординовану регуляцію низки адаптивних реакцій. З іншого боку, це означає, що кобальт також може мати сприятливий вплив в умовах гіпоксії тканин і, можливо, може представляти альтернативу гіпоксичному попередньому кондиціонуванню [88].

У той час як кобальт не дуже важливий для рослин, він відіграє помітну роль у харчуванні тварин. Так, досліджено позитивну кореляцію між рівнями кобальту та вітаміну B_{12} у печінці жуйних тварин [63]. Низький вміст кобальту в кормах може спричинити захворювання жуйних, пов'язані з харчуванням [3].

Дефіцит кобальту може викликати порушення росту та розвитку риб [65]. Моногастральні тварини та риби потребують вітаміну B_{12} , оскільки мікробіота в їх травному тракті не здатна синтезувати в достатній кількості цей вітамін. У деяких тепловодних риб кишковий синтез вітаміну B_{12} мікроорганізмами, здається, задовольняє потреби в цьому вітаміні для нільської тілапії і гібридної тілапії, але не для каналного сома. Розрахункова дієтична потреба кобальту для *Tilapia zillii* становила приблизно $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ металу. Нижча концентрація Co ($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) у раціоні сприяла шлунково-кишковому бактеріальному синтезу вітаміну B_{12} у малабарського окуня та задовольняла харчову потребу в цьому вітаміні [44, 48].

Хоча було описано численні моделі дефіциту вітаміну B_{12} у ссавців [50], на рибках данію було проведено лише кілька досліджень. Зокрема дефіцит кобаламіну в організмі рибок данію був пов'язаний з руховими змінами, втратою пам'яті, дратівливістю, поганою рівновагою та когнітивними порушеннями [17, 19, 87]. Це часто асоціювалося зі збільшенням анемії; змінами в центральній або периферичній нервовій системі [19, 26, 68, 86].

У дослідженні [50] було створено модель дефіциту вітаміну B_{12} у рибок данію в результаті усунення транспортного механізму для даного ензиму. Риби данію з гомозиготними нульовими алелями в гені *mtachc* (бере участь у внутрішньоклітинній переробці та транспортуванні кобаламіну) змогли вижити протягом ембріонального періоду, але загинули до дорослого стану; крім того, ці риби демонстрували серйозні дефекти росту та підвищені концентрації метилмалонової кислоти та загального 2-метилцитрату, що свідчить про метилмалонову ацидемію. Також було виявлено, що риби данію здатні доживати до зрілого віку як нормальні, але виявляють характерні метаболічні ознаки дефіциту вітаміну B_{12} та дефекти росту, які узгоджуються з попередніми дослідженнями [50].

Окрім дефектів росту та метаболізму, подальші дослідження на данію показали серйозні дефекти репродуктивної системи, що призвело до грубих аномалій ембріонального розвитку та підвищених концентрацій метаболітів, пов'язаних з дефіцитом вітаміну B_{12} [50].

Кобальт життєво необхідний для нормального росту клітин, їх функціонування, регенерації еритроцитів та продукування енергії [13, 30, 40, 76, 88, 90]. Результати досліджень

показали, що найвищий відсоток і тривалість рухливості сперматозоїдів у *Salmo coruhensis* були отримані при концентрації кобальту 100 мг/л [42].

Автори [86] показали, що вітамін В₁₂ може сприяти відновленню нормальної поведінки рибок даніо після впливу суміші пестицидів шляхом взаємодії з ферментами антиоксидантної системи. Як показано в розділі результатів дослідження, доповнення раціону даніо кобаламіном призводило до покращених рівнів рухових параметрів, що описують рухову активність риб [86].

Токсичність кобальту для гідробіонтів

Промисловий розвиток посилив вплив металів на іхтіоценози у формі хімічних стоків у водні екосистеми [35]. Сполуки важких металів відіграють важливе значення в екотоксикології риб через їх високу стійкість та значне накопичування в організмі [35].

Токсичність відображає здатність хімічної речовини впливати на виживання, ріст і відтворення організму. Механізми впливу важких металів на різні органи та тканини в організмах дуже складні, і досі деякі з них до кінця не вивчені. Ступінь накопичення важких металів у біоті залежить від швидкості їх накопичення та швидкості виведення з організму [6].

Метали розподіляються в розчиненій формі, адсорбуються в суспензії або можуть накопичуватися в донних відкладах і повторно переноситися у товщу води, потрапляючи в харчовий ланцюг. Іонні форми або прості неорганічні сполуки важких металів можуть бути більш токсичними, ніж складні неорганічні або органічні сполуки. Часто у прісній воді низькі значення рН обумовлюють збільшення концентрації вільних іонів, тим самим підвищуючи токсичність, тоді як зростання лужності і концентрації неорганічних аніонів, що мають тенденцію до утворення комплексних іонів металів, сприяє зниженню токсичності [40]. Розчинені метали є біодоступними, і вони мають властивість більше накопичуватися у водних організмах [83].

Методи, розроблені для визначення впливу хімічних забруднювачів у водному середовищі, враховують три характерні ознаки: стійкість, біонакопичення та токсичність. Більш небезпечними є токсичні речовини, які одночасно є стійкими та біоаккумулятивними [6].

Враховуючи, що токсичність кобальту насамперед визначається ступенем його акумулювання у тканинах, важливо знати чинники концентрування кобальту (тобто відношення концентрації кобальту в організмі до концентрації в навколишній воді). Для різноманітних водних рослин, безхребетних та риб у прісноводних екосистемах коефіцієнти акумулювання кобальту становлять від 1000 до 10 000. Було виявлено, що коефіцієнти концентрування для морських молюсків можуть досягати від тисяч до десятків тисяч, тоді як інші морські бентосні безхребетні мали коефіцієнт концентрування від 100 до 40 000 [72].

Коефіцієнти концентрації для морських риб, як правило, були в діапазоні від 100 до 4000. Для морських рослин коефіцієнти концентрування були від тисяч до десятків тисяч. Сміт і Карсон (1981) [72] повідомляють про коефіцієнти концентрації кобальту для широкого спектру прісноводних організмів. Прісноводна риба зазвичай мала коефіцієнти концентрування від 10 до 1000, тоді як для безхребетних діапазон був від 1 до 100 000. Прісноводні водорості мали найвищі коефіцієнти акумулювання з діапазоном від 400 до приблизно 2 млн.

Автори проаналізували літературу щодо вмісту кобальту в морській біоті та повідомили про середнє значення приблизно 1 мг/кг [88].

Токсичний ефект навіть за дії підвищених концентрацій біогенних металів може проявлятися на усіх рівнях організації живого: молекулярному, клітинному, тканинному, організмівому, популяційному тощо [75].

Ефекти на індивідуальному та популяційному рівнях залежать від інтенсивності та тривалості впливу токсичного чинника і, насамперед, від видоспецифічних особливостей риб.

Багатьом тваринним ферментам для каталітичної активності необхідні метали, але навіть есенціальні метали можуть бути токсичними та становити серйозну небезпеку для здоров'я, якщо вони не зв'язуються в організмі належним чином та накопичуються у достатньо високих концентраціях [28, 40]. Важкі метали несуть пряму токсичну дію на водні організми, включаючи гостру та хронічну токсичність та надмірне акумулювання в органах і тканинах [33].

Вони викликають утворення активних форм кисню (АФК) і таким чином індукують окислювальний стрес. В організмах гідробіонтів він може призводити до розвитку низки захворювань та аномальних станів [6].

Токсичність і негативний вплив кобальту на тварин в аквакультури здебільшого ігноруються через його слідову кількість [33]. Токсичність кобальту для риб є досить низькою порівняно з ефектами іонів інших металів, особливо під час короточасного впливу [21].

Концентрації кобальту в навколишньому середовищі часто нижчі від смертельних для багатьох прісноводних костистих риб. У лососевих риб токсичні дози становили 0,02 мг/л для чавичі (*Oncorhynchus tshawytscha*) і 0,2 мг/л для райдужної форелі (*Oncorhynchus mykiss*). Виходячи з літературних даних, найбільш чутливим видом риб до кобальтових інтоксикацій була райдужна форель. Значення LC50, встановлені для *O. mykiss*, становили 470–490 мкг/л для 28-денних тестів та 520 мкг/л для 144-годинного тесту з використанням мальків. Ефективні концентрації для тестів на гостру токсичність (96 год) райдужної форелі становили 1406 мкг/л [42, 64, 79]. Також для вивчення сублетальних концентрацій кобальту використовували золоту рибку (*Carassius auratus*) і товстолобика (*Pimephales promelas*). За дії хлориду кобальту 96-годинний LC50 для *C. auratus* був на рівні 333 мг/л [21].

Кобальт є гостро токсичним у великих дозах, а в системах тестування *in vitro* на ссавцях іони даного металу є цитотоксичними та індукують апоптоз, а при більш високих концентраціях – некроз із запальною реакцією. Солі кобальту також генотоксичні внаслідок окисного пошкодження ДНК та впливу на системи метилювання і відновлення ДНК [40, 76].

Деякі з токсичних ефектів Co^{2+} обумовлені інгібуванням транспорту Ca^{2+} , Ca^{2+} -сигналу та конкуренцією з Ca^{2+} за внутрішньоклітинні кальційзв'язувальні білки. На поверхні клітини критичними мішенями важких металів є ліпіди біомембран, що впливає на їх морфологію та функції [76].

Гострою є біологічна конкуренція між Fe та Co, оскільки іони цих металів мають подібні іонні радіуси та однакові біологічно релевантні ступені окиснення (+2/+3) [40].

Кобальт є імуногенним, виявляє міокардіальну токсичність і серйозні пошкодження мітохондрій. Іони кобальту більш розчинні, ніж інші метали (Pb, Cu, Cd та ін.) у цитозолі легень, плазмі, синовіальній рідині, альвеолярній рідині, сироватці, шлунковому та кишковому соках тварин [54].

У деяких дослідженнях було показано, що концентрація кобальту у воді викликає нестатеве розмноження *Aiptasia pulchella* за концентрації 172 мкг/л [38].

У дослідженні [33] доведено, що хронічний вплив іонів кобальту впливав на ріст, спричинював окислювальний стрес, пошкоджував кишковий епітелій та змінював структуру кишкової мікробіоти в організмі *Litopenaeus vannamei*. Крім того, кобальт може впливати на гематологічні параметри риб та спричиняти окислювальний стрес, апоптоз і аномалії розвитку [80].

У дослідженнях *in vitro* кобальт викликав пошкодження ДНК та індукував утворення активних форм кисню в присутності перекису водню. Окислювально-відновний активний іон Co каталізує утворення активних форм кисню (АФК), причому токсичність в основному виникає внаслідок його конкуренції з іншими біологічно важливими іонами металів, таким чином пригнічуючи правильну функцію макромолекул [40].

У рибок даніо хронічний вплив кобальту призводив до пошкодження ДНК сперматозоїдів, збільшення експресії генів, пов'язаних із відновленням ДНК, у сім'яниках і зниження репродуктивного успіху [20].

У дослідженні з самцями даніо (*Danio rerio*), які постійно піддавалися впливу Co протягом 12 днів, запліднення та вилуплення були знижені, а в спермі було виявлено залежне від концентрації металу збільшення розривів ДНК. Пошкодження ДНК повернулося до контрольного рівня після відновлення протягом 6 днів, і гени відновлення ДНК були активовані в яєчках [20].

З іншого боку, вплив на сперму високого рівня кобальту (1000 мг/л) може мати серйозні побічні ефекти. Спостережуване пригнічення моторики може бути наслідком токсичного ефекту [81]. Високі дози іонів кобальту негативно впливають на якість сперми та спричиняють

зниження кількості сперматозоїдів і їх виробництва, серйозні аномалії та дегенерацію сперматозоїдів. Крім того, відсутність рухливості, незалежно від розриву клітини, можна пояснити тим фактом, що кобальт може призвести до мітохондріальних порушень [42].

Кобальт призводив до блокування бічної лінії плотви (*Rutilus rutilus*), потенційно впливаючи на реакцію на здобич [13, 40].

У дослідженні [67] було показано, що вплив наночастинок кобальту призводив до вкорочення м'язового сегмента та патологічних змін, включаючи порушення вирівнювання м'язових волокон, розрив міогенних волокон та проліферацію фіброзної тканини.

Також у рибок даніо, які отримували наночастинок кобальту, спостерігалось зменшення м'язових пучків, площі м'язів, простір між м'язовими волокнами та щільність м'язових волокон і значні травми. Таким чином, виявлено, що наночастинок кобальту індукують окислювальний стрес й апоптоз, які призводять до зниження експресії міогенних генів і подальшого пошкодження м'язової тканини [67].

Висновки

Отже, кобальт є перехідним малопоширеним елементом. Вміст кобальту у прісноводних екосистемах може змінюватися у широких межах. У водній фазі кобальт також може перебувати в гідратованій формі, у вигляді комплексних сполук та суспензій чи колоїдів. Донні відклади відіграють важливу роль у трансформації кобальту. Для визначення кобальту у воді найчастіше використовують методи атомно-абсорбційної спектрометрії (ААС) в графітовій печі, атомно-абсорбційної спектрометрії з полум'яним детектором, мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS), атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-AES), біоіндикації. Кобальт є важливим мікроелементом для риб, оскільки є невід'ємним компонентом комплексу вітаміну В₁₂ і кофактором для багатьох ферментів. Дефіцит кобальту для риб може викликати порушення росту, розвитку та рухових параметрів, проте надмірне акумулювання металу може індукувати окислювальний стрес та апоптоз, порушувати роботу ферментів та метаболізм кальцію, викликати пошкодження ДНК та біологічних мембран, негативно впливати на репродуктивну систему та гематологічні показники риб. Все це вимагає постійного аналітичного контролю кобальту у компонентах гідроекосистем.

1. A review on heavy metal-induced toxicity in fishes: Bioaccumulation, antioxidant defense system, histopathological manifestations, and transcriptional profiling of genes / M. Kumar et al. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2024. Vol. 83. 127377. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2023.127377>.
2. Acute and Chronic Toxicity of Cobalt to Freshwater Organisms: Using a Species Sensitivity Distribution Approach to Establish International Water Quality Standards / W. A. Stubblefield et al. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2020. Vol. 39, no. 4. P. 799-811. URL: <https://doi.org/10.1002/etc.4662>.
3. Adriano D. C. Trace elements in the terrestrial environment. New York, NY: Springer New York. 1986. 533 p. URL: <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1907-9>.
4. Alharbi T., El-Sorogy A. Assessment of metal contamination in coastal sediments of Al-Khobar area, Arabian Gulf, Saudi Arabia. *Journal of African Earth Sciences*. 2017. Vol. 129. P. 458-468. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2017.02.007>.
5. Ali H., Khan E. Bioaccumulation of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in freshwater fish. Risk to human health. *Environmental Chemistry Letters*. 2018b. Vol. 16. P. 903-917. URL: <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0734-7>.
6. Ali H., Khan E., Iahi I. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 2019. P. 1-14. URL: <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>.
7. An overview of ecological indicators of fish to evaluate the anthropogenic pressures in aquatic ecosystems: from traditional to innovative DNA-based approaches / M. Pinna et al. *Water*. 2023. Vol. 15. P. 949. URL: <https://doi.org/10.3390/w15050949>.
8. Assessing reproductive and endocrine parameters in male largescale suckers (*Catostomus macrocheilus*) along a contaminant gradient in the lower Columbia River, USA / J. A. Jenkins et al. *Science of The Total Environment*. 2014. Vol. 484. P. 365-378. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.097>.

9. Authman M. M. N., Zaki M. S., Khallaf E. A., Abbas H. H. Use of fish as bio-indicator of the effects of heavy metals pollution. *Journal of Aquaculture Research & Development*. 2015. Vol. 6, No. 04. 328. URL: <http://dx.doi.org/10.4172/2155-9546.1000328>.
10. Bioaccumulation and bioremediation of heavy metals in fishes – A review / F. J. Emon et al. *Toxics*. 2023. Vol. 11, No. 6. 510. URL: <https://doi.org/10.3390/toxics11060510>.
11. Bioaccumulation of mercury, cadmium, zinc, chromium, and lead in muscle, liver, and spleen tissues of a large commercially valuable catfish species from Brazil / F. P. Arantes et al. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 2016. Vol. 88, No. 1. P. 137–147. URL: <https://doi.org/10.1590/0001-3765201620140434>.
12. Bioconcentration and bioaccumulation of metal in freshwater Neotropical fish *Geophagus brasiliensis* / C. L. Voigt et al. *Environmental Science and Pollution Research*. 2014. Vol. 22, No. 11. P. 8242–8252. URL: <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3967-4>.
13. Blust R. Cobalt. *Fish Physiology*. 2011. P. 291–326. URL: [https://doi.org/10.1016/s1546-5098\(11\)31006-0](https://doi.org/10.1016/s1546-5098(11)31006-0).
14. Borbely G., Nagy E. Removal of zinc and nickel ions by complexation–membrane filtration process from industrial wastewater. *Desalination*. 2004. Vol. 240, No. 1–3. P. 218–226. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.073>.
15. Brraich O. S., Jangu S. Some Aspects of Reproductive Biology On Effect of Heavy Metal Pollution On the Histopathological Structure of Gonads in *Labeo rohita*, 7. (Hamilton- Buchanan) from Harike wetland, India. *International Journal of Fisheries and Aquaculture*. 2015. Vol. 7, No. 2. P. 9–14. URL: <https://doi.org/10.5897/IJFA15.0469>.
16. Bundy R. M. Elevated sources of cobalt in the Arctic Ocean. *Biogeosciences*. 2020. Vol. 17, No. 19. P. 4745–4767. URL: <https://doi.org/10.5194/bg-17-4745-2020>.
17. Calderón-Ospina C. A., Nava-Mesa M. O. B Vitamins in the nervous system: Current knowledge of the biochemical modes of action and synergies of thiamine, pyridoxine, and cobalamin. *CNS Neuroscience & Therapeutics*. 2020. Vol. 26, No. 1. P. 5–13. URL: <https://doi.org/10.1111/cns.13207>.
18. Chowdhury M. J., Wood C. M. Renal function in the freshwater rainbow trout after dietary cadmium acclimation and waterborne cadmium challenge. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*. 2007. Vol. 145, No. 3. P. 321–32. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2007.01.004>.
19. Cobalamin deficiency: Clinical picture and radiological findings / C. Briani. *Nutrients*. 2013. Vol. 5, No. 11. P. 4521–4539. URL: <https://doi.org/10.3390/nu5114521>.
20. Cobalt-induced genotoxicity in male zebrafish (*Danio rerio*), with implications for reproduction and expression of DNA repair genes / H. C. Reinardy et al. *Aquatic Toxicology*. 2013. Vol. 126. P. 224–230. URL: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.11.007>.
21. Cobalt-induced oxidative stress in brain, liver and kidney of goldfish *Carassius auratus* / O. I. Kubrak et al. *Chemosphere*. 2011. Vol. 85, No. 9. P. 983–989. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.078>.
22. Collins R. N., Kinsela A. S. The aqueous phase speciation and chemistry of cobalt in terrestrial environments. *Chemosphere*. 2010. Vol. 79, No. 8. P. 763–771. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.03.003>.
23. Comparison of lead, cadmium, copper and cobalt adsorption onto metal oxides and organic materials in natural surface coatings / D. Dong et al. *Microchemical Journal*. 2007. Vol. 85, No. 2. P. 270–275. URL: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2006.06.015>.
24. Comprehensive assessment and potential ecological risk of trace element pollution (As, Ni, Co and Cr) in aquatic environmental samples from an industrialized area / M. Díaz-de-Alba et al. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2021. Vol. 18, No. 14. 7348. URL: <https://doi.org/10.3390/ijerph18147348>.
25. Concentration of heavy metals in seafood (fishes, shrimp, lobster and crabs) and human health assessment in Saint Martin Island, Bangladesh / M. A. Baki et al. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018. Vol. 159. P. 153–163. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.04.035>.
26. Decreased Brain Levels of Vitamin B₁₂ in Aging, Autism and Schizophrenia / Y. Zhang et al. *PLoS ONE*. 2016. Vol. 11, No. 1. e0146797. URL: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0146797>.
27. DeForest D. K., Brix K. V., Adams W. J. Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: the inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration. *Aquatic toxicology*. 2007. Vol. 84, No. 2. P. 236–246. URL: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2007.02.022>.
28. First insight in trace element distribution in the intestinal cytosol of two freshwater fish species challenged with moderate environmental contamination / T. Mijošek et al. *Science of The Total Environment*. 2021. Vol. 798. 149274. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149274>.
29. Flora S. J. S., Sharma A. Metals. In: Gupta G., editor. *Biomarkers in Toxicology*. Academic Press: San Diego, CA, USA. 2019. P. 529–549.

30. Geometallurgy of cobalt ores: A review / Q. Dehaine et al. *Minerals Engineering*. 2021. Vol. 160. 106656. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106656>.
31. Geotraces: Changing the way we explore ocean chemistry / R. Anderson et al. *Oceanography*. 2014. Vol. 27, No. 1. P. 50–61. URL: <https://doi.org/10.5670/oceanog.2014.07>.
32. Ghabbour E. A., Scheinost A. C., Davies G. XAFS studies of cobalt (II) binding by solid peat and soil-derived humic acids and plant-derived humic acid-like substances. *Chemosphere*. 2007. Vol. 67, No. 2. P. 285–291 URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.094>.
33. Growth and health status of Pacific white shrimp, *Litopenaeus vannamei*, exposed to chronic water born cobalt / C. Chen et al. *Fish & Shellfish Immunology*. 2020. Vol. 100. P. 137–145. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fsi.2020.03.011>.
34. Hamilton E. I. The geobiochemistry of cobalt. *Science of The Total Environment*. 1994. Vol. 150, No. 1–3. P. 7–39. URL: [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90126-0](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90126-0).
35. Health risk assessment and metal contamination in fish, water and soil sediments in the East Kolkata Wetlands, India, Ramsar site / N. Kumar et al. *Scientific Reports*. 2023. Vol. 13. 1546. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-28801-y>.
36. Heavy metals accumulation and endocrine disruption in *Prochilodus argenteus* from a polluted neotropical river / A. L. Paschoalini et al. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2019. Vol. 169. P. 539–550. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.047>.
37. Heavy metals bioaccumulation in selected tissues of red swamp crayfish: an easy tool for monitoring environmental contamination levels / E. Goretti et al. *Science of The Total Environment*. 2016. Vol. 559. P. 339–346. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.169>.
38. Howe P. L., Reichelt-Brushett A. J., Clark M. W. Effects of Cd, Co, Cu, Ni and Zn on asexual reproduction and early development of the tropical sea anemone *Aiptasia pulchella*. *Ecotoxicology*. 2014. Vol. 23. P. 1593–1606. URL: <https://doi.org/10.1007/s10646-014-1299-2>.
39. ISO (1986) Water quality – Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead – Flame atomic absorption spectrometric methods. Geneva, International Organization for Standardization (ISO 8288–1986 (E)). URL: www.iso.org/iso/iso_catalogue.
40. Jenkins J. A., Musgrove M., White S. J. O. Outlining Potential Biomarkers of Exposure and Effect to Critical Minerals: Nutritionally Essential Trace Elements and the Rare Earth Elements. *Toxics*. 2023. Vol. 11, No. 2. 188. URL: <https://doi.org/10.3390/toxics11020188>.
41. Jezierska B., Witeska M. The metal uptake and accumulation in fish living in polluted waters. *NATO Science Series*. 2006. Vol. 69. P. 107 URL: 114. URL: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4728-2_6.
42. Kocabaş M., Kutluyer F. Effect of cobalt on sperm motility in an endangered trout species, *Salmo coruhensis*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2017. Vol. 99, No. 6. P. 690–694. URL: <https://doi.org/10.1007/s00128-017-2193-4>.
43. Kosiorek M. Effect of cobalt on the environment and living organisms – a review. *Applied Ecology and Environmental Research*. 2019. P. 11419–11449. URL: <https://doi.org/10.15666/aer/20191141911449>.
44. Lall S. P., Kaushik S. J. Nutrition and metabolism of minerals in fish. *Animals*. 2021. Vol. 11, No. 9. 2711. URL: <https://doi.org/10.3390/ani11092711>.
45. Lau O. W., Cheng O. M. Determination of zinc in environmental samples by anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*. 1998. Vol. 376. P. 197–207. URL: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00531-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00531-5).
46. Lauwerys R., Lison D. Health risks associated with cobalt exposure – an overview. *Science of The Total Environment*. 1994. Vol. 150, No. 1–3. P. 1–6. URL: [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90125-2](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90125-2).
47. Layglon N., Creffield S., Bakker E., Tercier-Waeber M-L. On-field high-resolution quantification of the cobalt fraction available for bio-uptake in natural waters using antifouling gel-integrated microelectrode arrays. *Marine Pollution Bulletin*. 2023. Vol. 189. 114807. URL: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114807>.
48. Lin Y. H., Wu J. Y., Shiau S. Y. Dietary cobalt can promote gastrointestinal bacterial production of vitamin B₁₂ in sufficient amounts to supply growth requirements of grouper, *Epinephelus malabaricus*. *Aquaculture*. 2010. Vol. 302, No. 1–2. P. 89–93. URL: <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2010.02.008>.
49. Lopez-Barrera E. A., Barragan-Gonzalez R. G. Metals and metalloid in eight fish species consumed by citizens of Bogota D.C., Colombia, and potential risk to humans. *Journal of Toxicology and Environmental Health*. 2016. Part A. Vol. 79, No. 5. P. 232–243. URL: <https://doi.org/10.1080/15287394.2016.1149130>.
50. Loss of the Vitamin B-12 transport protein Tcn2 results in maternally inherited growth and developmental defects in Zebrafish / C. R. Benoit et al. *The Journal of Nutrition*. 2021. Vol. 151, No. 9. P. 2522–2532. URL: <https://doi.org/10.1093/jn/nxab151>.

51. Mensoor M., Said A. Determination of heavy metals in freshwater fishes of the Tigris River in Baghdad. *Fishes*. 2018. Vol. 3, No. 2. 23. URL: <https://doi.org/10.3390/fishes3020023>.
52. Moore J. W., Ramamoorthy S. Heavy metals in natural waters. Berlin Heidelberg New York: Springer. 1984. 270 p.
53. Namieśnik J., Rabajczyk A. The speciation and physico-chemical forms of metals in surface waters and sediments. *Chemical Speciation & Bioavailability*. 2010. Vol. 22, No. 1. P. 1–24. URL: <https://doi.org/10.3184/095422910X12632119406391>.
54. Nechev J., Stefanov K., Popov S. Effect of cobalt ions on lipid and sterol metabolism in the marine invertebrates *Mytilus galloprovincialis* and *Actinia equina*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology*. 2006. Vol. 144, No. 1. P. 112–118. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2006.02.022>.
55. NTP (National Toxicology Program). 2021. Report on Carcinogens, Fifteenth Edition. Research Triangle Park, NC: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. URL: <https://doi.org/10.22427/NTP-OTHER-1003>.
56. Odaka M., Kobayashi M. Cobalt Proteins, Overview. *Encyclopedia of Metalloproteins*. New York, NY. 2013. P. 670–678. URL: https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1533-6_69.
57. Paschoalini A. L., Bazzoli N. Heavy metals affecting Neotropical freshwater fish: A review of the last 10 years of research. *Aquatic Toxicology*. 2021. Vol. 237. 105906. URL: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2021.105906>.
58. Patterns of metal composition and biological condition and their association in male common carp across an environmental contaminant gradient in Lake Mead National Recreation Area, Nevada and Arizona, USA / R. Patiño et al. *Science of The Total Environment*. 2012. Vol. 416. P. 215–224. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.082>.
59. Petrucci R. H. Harwood W. S., Herring G. F., Madura J. D. General Chemistry: Principles & Modern Applications, 9th Edition. New Jersey: Pearson Education, Inc., 2007. 1172 p.
60. Qu K., Dan D. Chapter 2 - Pretreatment techniques for environmental samples. *Environmental Analytical Chemistry*. 2024. P. 35–63. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-21966-5.00002-8>.
61. Qu K., Dan D. Chapter 5 - Analysis of water pollutants. *Environmental Analytical Chemistry*. 2024. P. 131–165. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-21966-5.00005-3>.
62. Rajeshkumar S., Li X. Bioaccumulation of heavy metals in fish species from the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. *Toxicology Reports*. 2018. Vol. 5. P. 288–295. URL: <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2018.01.007>.
63. Relationship between soil cobalt and vitamin B₁₂ levels in the liver of livestock in Saudi Arabia: role of competing elements in soils / E. A. Huwait et al. *African Health Sciences*. 2015. Vol. 15, No. 3. P. 993–998. URL: <https://doi.org/10.4314/ahs.v15i3.38>.
64. Renal function in the freshwater rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) following acute and prolonged exposure to waterborne nickel / E. F. Pane et al. *Aquatic Toxicology*. 2005. Vol. 72, no. 1–2. P. 119–33. URL: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2004.11.020>.
65. Saili K. S., Cardwell A. S., Stubblefield W. A. Chronic Toxicity of Cobalt to Marine Organisms: Application of a Species Sensitivity Distribution Approach to Develop International Water Quality Standards. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2021. Vol. 40, No. 5. P. 1405–1418. URL: <https://doi.org/10.1002/etc.4993>.
66. Savassi L. A., Arantes F. P., Gomes M. V. T., Bazzoli N. Heavy Metals and Histopathological Alterations in *Salminus franciscanus* (Lima & Britski, 2007) (Pisces: characiformes) in the Paraopeba River, Minas Gerais, Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2016. Vol. 96. P. 478–483. URL: <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1732-8>.
67. Selenium Nanoparticles Attenuate Cobalt Nanoparticle-Induced Skeletal Muscle Injury: A Study Based on Myoblasts and Zebrafish / Z. Tan et al. *Toxics*. 2024. Vol. 12, No. 2. 130. URL: <https://doi.org/10.3390/toxics12020130>.
68. Serin H. M., Arslan E. A. Neurological symptoms of vitamin B₁₂ deficiency: Analysis of pediatric patients. *Acta Clinica Croatica*. 2019. Vol. 58, No. 2. P. 295–302. URL: <https://doi.org/10.20471/acc.2019.58.02.13>.
69. Sfakianakis D. G., Renieri E., Kentouri M., Tsatsakis A. M. Effect of heavy metals on fish larvae deformities: a review. *Environmental Research*. 2015. Vol. 137. P. 246–255. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.12.014>.
70. Simonsen L. O., Harbak H., Bennekou P. Cobalt metabolism and toxicology – A brief update. *Science of The Total Environment*. 2012. Vol. 432. P. 210–215. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.009>.
71. Smith C. D., Nowell L. H. Health-Based Screening Levels for evaluating water-quality data (3rd ed.). U.S. Geological Survey web page, accessible at 2024. URL: <https://water.usgs.gov/water-resources/hbsl/>.

72. Smith I. C., Carson B. L. Cobalt. Trace metals in the environment. *Ann Arbor Science Publ.* 1981. Vol. 6. 1202 p.
73. Smith K. S. Metal Sorption on Mineral Surfaces: An Overview with Examples Relating to Mineral Deposits. In G. S. Plumlee and M. J. Logsdon (Eds.): *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Reviews in Economic Geology.* 1999. Vol. 6A. P. 161–182.
74. Sperm quality biomarkers complement reproductive and endocrine parameters in investigating environmental contaminants in common carp (*Cyprinus carpio*) from the Lake Mead National Recreation Area / J. A. Jenkins et al. *Environmental Research.* 2018. Vol. 163. P. 149–164. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.01.041>.
75. Stohs S. J. Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. *Free Radical Biology and Medicine.* 1995. Vol. 18, No. 2. P. 321–336. URL: [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(94\)00159-h](https://doi.org/10.1016/0891-5849(94)00159-h).
76. Sule K., Umbaar J., Prenner E. J. Mechanisms of Co, Ni, and Mn toxicity: From exposure and homeostasis to their interactions with and impact on lipids and biomembranes. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes.* 2020. Vol. 1862, No. 8. 183250. URL: <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2020.183250>.
77. The role of external inputs and internal cycling in shaping the global ocean cobalt distribution: insights from the first cobalt biogeochemical model / A. Tagliabue et al. *Global Biogeochemical Cycles.* 2018. Vol. 32, No. 4. P. 594–616. URL: <https://doi.org/10.1002/2017GB005830>.
78. Tovar-Sánchez A., Sañudo-Wilhelmy S. A., Flegal A. R. Temporal and spatial variations in the biogeochemical cycling of cobalt in two urban estuaries: Hudson River Estuary and San Francisco Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* 2004. Vol. 60, No. 4. P. 717–728. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2004.03.010>.
79. Toxicity of cobalt and copper to rainbow trout: application of a mechanistic model for predicting survival / J. C. A. Marr et al. *Aquatic Toxicology.* 1998. Vol. 43, No. 4. P. 225–238. URL: [https://doi.org/10.1016/S0166-445X\(98\)00061-7](https://doi.org/10.1016/S0166-445X(98)00061-7).
80. Toxicity of nickel and cobalt in Japanese flounder / Z. Sun et al. *Environmental Pollution.* 2020. Vol. 263B. 114516. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114516>.
81. Toxicological effect of copper sulphate and cobalt chloride as feed additives on fertility in male albino rats / S.A. Mohammed et al. *Benha Veterinary Medical Journal.* 2014. Vol. 27, No. 1. P. 135–145.
82. Trace elements in the muscle and liver tissues of *Garra shamal* from the freshwater ecosystem of Oman: an exposure risk assessment / S. M. Al Jufaili et al. *Environmental Science and Pollution Research.* 2024. Vol. 31. P. 15199–15208. URL: <https://doi.org/10.1007%2Fs11356-024-32229-w>.
83. Ture M., Kilic M. B., Altinok I. Relationship Between Heavy Metal Accumulation in Fish Muscle and Heavy Metal Resistance Genes in Bacteria Isolated from Fish. *Biological Trace Element Research.* 2020. Vol. 199. P. 1595–1603. URL: <https://doi.org/10.1007/s12011-020-02246-0>.
84. US EPA. Methods for the Determination of Metals in Environmental Samples, Supplement 1. Washington, DC, US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development (EPA-600/R-94-111). 1994. 260 p. URL: <https://is.gd/PeOcmO> (Last accessed: 30.07.2024).
85. Velma V., Tchounwou P. B. Chromium-induced biochemical, genotoxic and histopathologic effects in liver and kidney of goldfish, *Carassius auratus*. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis.* 2010. Vol. 698. P. 43–51. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2010.03.014>.
86. Vitamin B₁₂ Ameliorates Pesticide-Induced Sociability Impairment in Zebrafish (*Danio rerio*): A Prospective Controlled Intervention Study / M. A. Robea et al. *Animals.* 2024. Vol. 14, No. 3. 405. URL: <https://doi.org/10.3390%2Fani14030405>.
87. Vitamin B₁₂ deficiency / R. Green et al. *Nature Reviews Disease Primers.* 2017. Vol. 3. 17040. URL: <https://doi.org/10.1038/nrdp.2017.40>.
88. Wood C. M., Farrell A. P., Brauner C. J. Homeostasis and toxicology of essential metals edited. *Fish Physiology.* London. Academic Press. 2011. Vol. 31. Part A. 497 p.
89. Zeitoun M. M., El-Sayed E. Impact of water pollution with heavy metals on fish health: Overview and Updates. *Global Veterinaria.* 2014. Vol. 12, No. 2. P. 219–231.
90. Ziwa G., Crane R., Hudson-Edwards K. A. Geochemistry, mineralogy and microbiology of cobalt in mining-affected environments. *Minerals.* 2020. Vol. 11, No. 1. 22. URL: <https://doi.org/10.3390/min11010022>.

V. S. Markiv, N. O. Voycek

Ternopil Volodymyr Hnatiuk National Pedagogical University, Ukraine

COBALT IN AQUATIC ECOSYSTEMS: OCCURRENCE FORMS, BIOLOGICAL VALUE AND FISH TOXICITY

The review outlines the sources of cobalt and its compounds entering the environment, analyzes the forms of the metal in aquatic ecosystems, and discusses methods of ecoanalytical control, along with the peculiarities of cobalt metabolism and its toxicity for aquatic organisms (hydrobionts). Cobalt, a transition metal and rare natural element, exhibits varying concentrations in freshwater ecosystems. Its levels range from very low (ng/L to $\mu\text{g/L}$) in unpolluted, anthropogenically unaffected water bodies, to significantly higher concentrations (above 3 mg/L) in contaminated areas. It was noted that the metal can exist in aquatic ecosystems in the form of divalent and trivalent cobalt compounds. In the aqueous phase, cobalt can also be in a hydrated form, in the form of complex compounds with organic or inorganic ligands and suspensions or colloids. The ratio of dissolved and insoluble forms of metal in fresh water varies greatly. It is shown that bottom sediments are one of the main sources of secondary contamination of the aquatic environment with cobalt, and high levels of it in bottom sediments may indicate anthropogenic pollution. It is shown that the methods of atomic absorption spectrometry (AAS) in a graphite furnace, atomic absorption spectrometry with a flame detector, mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS), atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma (ICP-AES), bioindication. The pathways of cobalt intake and excretion in hydrobionts, and the specific tissue accumulation patterns in fish, were also examined. Cobalt is a vital micronutrient for fish, as it is a key component of the vitamin B12 complex and acts as a cofactor for various enzymes such as dehydrogenases, dehydratases, hydratases, mutases, and transferases. A deficiency of cobalt in fish can lead to impaired growth, development, and movement. However, excessive accumulation can induce oxidative stress, trigger apoptosis, disrupt enzyme and calcium metabolism, cause DNA damage and biological membrane impairment, and negatively affect the reproductive system and hematological health of fish.

Key words: cobalt, hydroecosystems, toxicity, metabolism, fish.

Надійшла 4.06.2024.