

УДК 546.72: 574.5: 597.5

О. О. РАБЧЕНЮК, В. О. ХОМЕНЧУК, В. З. КУРАНТ

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

## **ФЕРУМ У ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМАХ: ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ, БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТА ТОКСИЧНІСТЬ ДЛЯ РИБ**

В огляді проаналізовано вміст та роль сполук феруму у природних водах, особливості його метаболізму та токсичності для риб. Охарактеризовано основні методи екоаналітичного контролю феруму в гідроекосистемах. Відмічено, що метал може існувати у водних екосистемах у розчинній та нерозчинній формах, у вигляді сполук двох- та трьохвалентного феруму. Відзначено, що потреби риб у ферумі можуть значно варіювати залежно від видових особливостей риб, проте вони значно нижчі порівняно із ссавцями. Показано, що токсична дія сполук металу обумовлюється не тільки концентрацією та формами знаходження у водному середовищі, але й фізико-хімічними показниками води та фізіологічним станом організму риб, які суттєво впливають на біодоступність та швидкість засвоєння металу.

*Ключові слова:* гідроекосистеми, ферум, токсичність, метаболізм, риби

**Форми знаходження феруму в природних водах.** Форми існування металу в гідроекосистемах детермінуються багатьма чинниками і процесами, що визначають надходження [20, 46], концентрацію і просторово-часовий розподіл металів у водних об'єктах [9, 16]. Ці процеси можна розділити на: фізичні (розведення, випаровування, осідання), хімічні (комплексоутворення, гідроліз) та біологічні (сорбція).

У водних екосистемах метали можуть знаходитись у складі простих і складних гідратованих катіонів та аніонів, мінеральних та органічних колоїдів, сполук адсорбованих на суспендованих у воді мінеральних та органічних частинках, низько- і високомолекулярних комплексних сполук з неорганічними і органічними лігандами різної структури і стійкості, акумульованих гідробіонтами та зв'язаних донними відкладами сполук [14].

Ферум є одним з найбільш поширених елементів у земній корі, але через низьку міграційну здатність концентрація металу в природних водах дуже мала і його прийнято відносити до числа мікроелементів [93]. Основним джерелом підвищених концентрацій сполук феруму у водному середовищі є процеси вивітрювання гірських порід, вилуговування металу із шахтних звалищ, промислові стоки [29, 53].

Концентрації феруму коливаються від  $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$  в морському середовищі [73] до  $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$  в прісноводних екосистемах, що забрудненні шахтними водами [92]. Ферум існує у воді у різних ступенях окиснення залежно від чинників навколишнього середовища. Двовалентний ферум ( $\text{Fe}(\text{II})$ ) більш розчинний, ніж його трьохвалентна форма ( $\text{Fe}(\text{III})$ ).  $\text{Fe}(\text{III})$  утворює слабкі зв'язки з комплексоутворюючими агентами і, як правило є, більш біодоступним для еукаріот [83].

Ферум може зустрічатися в природних водах у наступних формах: істинний розчин (сполуки двовалентного феруму, прозора безбарвна вода), нерозчинна форма (тривалентний ферум, прозора вода з коричнево-бурим осадом або яскраво вираженими пластівцями), у вигляді колоїдів (неорганічних –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeS}$  та органічних), у вигляді комплексних сполук, насамперед органічних, і у вигляді тонкодисперсної суспензії ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeS}$  – забарвлена жовтувато-коричнева вода, осад з якої не випадає навіть при тривалому відстоюванні) [13].

Співвідношення форм феруму у природній воді залежить від температури, величини рН, наявності хелатуючих агентів і вмісту кисню [45]. Так, за нейтральних рН і в добре аерованих водоймах,  $\text{Fe}(\text{III})$  є більш термодинамічно стабільним і  $\text{Fe}(\text{II})$  може становити всього 0,2-0,7%  $\text{Fe}$  від його загальної кількості у верхніх шарах водойми [66]. Напіврозпад  $\text{Fe}(\text{II})$  може бути від декількох секунд в збагачених киснем лужних умовах [72], до декількох годин за низьких значень окисно-відновного потенціалу та рН [86].

Переважна більшість Fe (III) у воді утворює нерозчинні оксиди, гідроксиди та гідроксооксиди феруму, які випадають в осад з розчину. На швидкість окислення Fe<sup>2+</sup> в природних водах впливає наявність гумінових і фульвокислот, а також величина рН. Нерозчинні оксиди та гідроксиди осідають на дно, що значно обмежує їх доступність для гідробіонтів. Утворений при окисленні Fe(OH)<sub>3</sub> малорозчинний (при рН = 4 – близько 0,05 мг·л<sup>-1</sup>, а при більш високих – тисячні частки мг), але може бути присутнім в розчині в колоїдному стані, в якому, мабуть, і є однією з основних форм існування феруму в поверхневих водах. Стійкість колоїдного феруму значно підвищується за присутності у воді гумусових речовин. Випадання заліза в осад з цього комплексу відбувається за участю бактерій, що руйнують органічну речовину [47, 48].

За участю бентосу та сприятливих окисно-відновних умов може проходити перетворення Fe(III) в Fe (II), який потім може дифундувати в товщі води [83]. У відповідь на низькі концентрації Fe (III) деякі бактерії та фітопланктон можуть виділяти низькомолекулярні сполуки, так звані сидерофори, які мають високу спорідненість до Fe (III) [89]. Це збільшує концентрацію біодоступних ферумвмісних комплексів у воді. Гідробіонти, які секретують сидерофори, можуть поглинати ферум за допомогою спеціалізованої Fe (III) – сидерофорної системи [41].

Деякі організми (ниткоподібні водорості, лишайники) мають мембранні ферум-хелат редуктази, що ефективно зв'язують Fe (III) у комплекс відновлюючи Fe (III) до Fe (II), який стає доступний для поглинання [93].

У більшості прісноводних водойм важливу роль щодо мобільності, розчинності та біодоступності мікоелементів відіграють розчинні органічні речовини (РОР), наприклад, гумінові та фульвокислоти [63]. Зовнішні фактори, такі як сонячне світло, особливо ультрафіолетове випромінювання, з участю сидерофорів чи гумінових кислот можуть ініціювати процес відновлення Fe (III) до Fe (II), як в морських, так і прісноводних акваторіях [73]. Разом з тим основними формами міграції заліза в поверхневих прісних водах є суспендовані і колоїдні форми, що досягають 95 – 97% валового його вмісту в річкових водах та 65 – 85 % у водах озер і водосховищ. Встановлено, що річки світу щорічно виносять у середньому близько  $9,6 \cdot 10^8$  т феруму [73].

У водах озер і водосховищ концентрація феруму зазвичай вище, ніж у річках. Концентрація металу схильна до сезонних коливань, що обумовлено зміною рН, окисно-відновного потенціалу, вмісту вуглекислого газу, сірководню, органічних речовин, мікрофлорою водойм, уповільненням стоку, інтенсивністю ґрунтового живлення тощо [67].

**Методи аналізу та контролю феруму в гідроекосистемах.** В Україні прісноводні екосистеми функціонують в режимі високих антропогенних навантажень [8, 11]. У різних за походженням та цільовим призначенням водоймах об'єднано діють сапробні та токсичні агенти, у тому числі й метали [19]. Зміни гідрохімічного режиму часто призводить до зниження біопродуктивності водойм, порушення функціонування метаболічних систем гідробіонтів. Тому за вмістом металів та їх сполук у природних водах, особливо у водоймах питного та рибогосподарського призначення, необхідно постійно проводити екоаналітичний контроль, оскільки їх концентрації в природних водах нерідко виявляються небезпечними. Невисокі допорогові концентрації металів у воді часто призводять до хронічного отруєння водних організмів. Ускладнюється оцінка вмісту металів у воді великою різноманітністю їх форм, що в свою чергу передбачає специфічність прийомів відбору, консервування та зберігання проб для аналізу.

Хіміко-аналітичний аспект проблеми визначення форм існування металів у природних водах хоча й був сформульований близько 20 років тому, проте лише з появою новітніх методів аналізу ця задача стала доступною для вирішення [5].

За екоаналітичного контролю водних об'єктів необхідно приділяти велику 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 в властивостях води від моменту відбору проби до її аналізу.
3. Вибір способу консервування проби і її об'єм повинні проводитися з урахуванням використовуваного методу лабораторного аналізу.
4. Всі умови відбору проби повинні чітко документуватися [15, 17].

Найчастіше для визначення у воді металів використовують такі аналітичні методи: атомно-абсорбційна спектроскопія (ААС) з полум'яним детектором, атомно-абсорбційна спектроскопія в графітовій печі, атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-AES), мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) [60, 87].

Методика ICP-AES характеризується найвищою чутливістю (менше 0,02 мкг·л<sup>-1</sup>). Для методів ААС чутливість та точність дещо нижчі (20 мкг·л<sup>-1</sup>). Межі виявлення для інших методів знаходяться в діапазоні від 0,7 до 3 мкг·л<sup>-1</sup>.

Вміст металів можна визначати з меншою точністю і чутливістю, використовуючи колориметричні методи. Часто фотометричні методи доцільніше використовувати на практиці у випадках, коли непотрібна висока чутливість визначень з огляду їх відносної простоти у виконанні та невисокої вартості [88]. Серед електрохімічних методів найчастіше використовують йонселективні електроди, потенціометрію, інверсійну вольтамперометрію (ASV) [65].

Зазначені методики дозволяють кількісно визначати лише валовий вміст металу, але не забезпечують визначення багатогранності хімічних форм та видів металів у воді. Для розділення різних форм металів вищевказані методики комбінують з техніками відокремлення та концентрування, такими як екстракція, йонселективна, рідинна, газова хроматографія, електрохімічні методи тощо [31].

При визначенні загального вмісту металів у природних і стічних водах, що містять значну кількість комплексоутворюючих речовин, органічних сполук, у ряді методик передбачається попередня пробопідготовка. Найчастіше використовують мокре озолення, яке включає 20 хв кип'ятіння проби з HCl і (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> або обробку проби за кип'ятіння з сумішшю концентрованих сульфатної та нітратної кислот з подальшим випаровуванням до парів сульфатної кислоти [2].

Порівняно недавно в Україні в якості національного, був прийнятий міжнародний стандарт визначення ряду елементів, включно феруму та купруму [10]. Метод базується на вимірюванні інтенсивності випромінювання атомів хімічних елементів, що виникає при розпиленні аналізованої проби в індуктивно збудженій радіочастотним електромагнітним полем аргонів плазмі.

Досить часто в національних і міжнародних стандартах представлена атомно-абсорбційна спектроскопія [12, 60]. Наприклад, ISO 8288 встановлює три методи визначення Cd, Ni, Cu, Pb і Zn у воді атомно-полум'яною абсорбційною спектроскопією: метод А – пряме визначення; метод В – визначення після екстракційного вилучення хелатів аналізованих металів з 1-пірролідиндітіокарбаматом амонію метилізобутилкетонем; метод С – визначення після екстракційного вилучення хелатів аналізованих металів при рН 2-4 з гексаметиленамонієм-гексаметилендітіокарбаматом сумішшю розчинників діізопропілкетон-ксилол. Метод А застосовують, коли концентрації елементів, що аналізуються, порівняно великі і немає заважаючих чинників. Коли проби мають складну невідому природу або містять високі концентрації розчинених мінеральних речовин, застосовують методи В, С.

Отже, на сьогодні велика кількість новітніх методів аналізу забезпечує визначення різних форм металів у поверхневих водах з високою чутливістю та точністю (в окремих методах межі визначення – 10<sup>-15</sup> г) [5].

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 [4]. Відомо, що токсичність металів у воді залежить від низки чинників: температури, рН середовища, йонної сили розчину, вмісту кисню, присутності хелатуючих агентів, характеру

живлення організму [6]. Тому перспективнішими та інформативнішими для оцінки токсичності середовища і якості води є методи біоіндикації та біотестування, які часто доповнюють фізико-хімічні методи аналізу металів.

Для біоіндикації якості вод можуть бути використані практично всі групи організмів, що населяють водойми: водорості, макрофіти, планктонні і бентосні безхребетні, нижчі і вищі хребетні тварини [3]. Кожна з груп гідробіонтів, виступаючи в ролі біологічного індикатора, має свої переваги і недоліки, які й визначають межі її використання для оцінки забруднення середовища металами [14].

Отже, в цілому для ефективного контролю якості об'єктів водного середовища актуальним і необхідним є розробка комплексних, інтегральних методик з використанням фізико-хімічних та біологічних методів.

**Метаболізм феруму в організмі риб.** Ряд металів (Cu, Zn, Fe, Mn, Mo, Ni, Co, Se, Cr, V) є життєво необхідними для гідробіонтів, у тому числі і риб. Більше третини всіх білків вимагають металу-кофактора для нормального функціонування [77]. Металопротеїни здатні виконувати широкий спектр біологічних функцій: ферментативних, транспортних, медіаторних та ін. У металопротеїнах метали-мікроелементи є найважливішими компонентами, що стабілізують структуру білка або входять в активний центр ферменту [95].

Чи не найважливішим за біологічним значенням з переліку металів є ферум, адже за його участю функціонують ферменти ланцюга транспорту електронів, який є основою аеробного дихання організмів [93]. Широкий спектр природних і антропогенних джерел обумовлює надходження феруму у середовище. Метал не піддається біологічному розпаду і, як тільки він потрапляє у навколишнє водне середовище, відбувається його біосорбція з можливим подальшим акумулюванням у структурних компонентах організму гідробіонтів [35, 91].

Біоконцентрування феруму здійснюється за низьких концентрацій і є важливим з екологічної точки зору. Нестача його може викликати ряд захворювань або призводити до смерті. Однак біонакопичення може становити потенційну небезпеку навіть за незначного зростання концентрації металу у воді. Це пов'язано з тим, що біологічна функція металів у організмі риб здійснюється за низьких концентрацій, а надмірне їх акумулювання може призводити до хронічного чи гострого отруєння [93].

Біонакопичення феруму залежить від еволюційних та екологічних характеристик гідробіонтів, способу їх життя та живлення, фізико-хімічних параметрів водного середовища. Токсичний ефект, навіть за дії підвищених концентрацій біогенних металів, може проявлятися на усіх рівнях організації живого: молекулярному, клітинному, тканинному, організмовому, популяційному тощо [80]. Тому дуже важливим є питання про те, як організм риб підтримує життєво необхідні кількості металів за їх різних концентрацій у воді.

Ферум є необхідним металом для життя тварин в середовищі, багатому киснем, входить до складу низки гемових (гемоглобін, мітохондріальні та мікросомальні цитохроми, каталаза та ін.) та негемових (трансферин, феритин, мітоферин тощо) протеїнів та відіграє важливу роль в окисно-відновних процесах клітини [93].

Потреби риб у ферумі можуть значно варіювати залежно від видових особливостей, проте вони значно нижчі порівняно із ссавцями [79, 90]. Біоконцентрування металу становить значний ризик для здоров'я риб. Так, відмічено в м'якій воді швидке накопичення феруму (впродовж 2 год.) в зябрах даніо з подальшим тканинним розподілом. Екскреція відбувається також досить швидко:  $>50\%$   $^{59}\text{Fe}$  впродовж 24 год. [34]. Авторами роботи [51] показано акумулювання феруму в печінці коропа за довготривалого впливу Fe у концентрації  $1\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ .

Слід відзначити, що доступність металів для риб у товщі води визначається концентрацією або акваіонів металів, або найпростіших комплексів з неорганічними іонами. Присутність інших комплексоутворюючих речовин, насамперед органічних, знижує поглинання та захищає рибу від підвищених концентрацій металів [76]. Проте авторами роботи [40] було показано, що комплекси феруму з гуміновими кислотами є легкодоступними для поглинання зябрами прісноводних риб.

Тканинні концентрації металу варіюють залежно від виду риб та сезону [93]. Зважаючи на важливе значення феруму для метаболізму (першочергово функція гемоглобіну), його рівень

у риб досить високий і в середньому складає міліграми на кілограм вологої тканини [44]. Вміст феруму суттєво варіює залежно від виду тканин: вищим він є у печінці та зябрах (сотні міліграм Fe на кілограм), нижчим у м'язах (десятки міліграм Fe на кілограм) [93].

Поглинання феруму у риб є жорстко регульованим високоефективним процесом на відміну від екскреції металу [78]. Поглинання і метаболізм сполук заліза в риб вивчені недостатньо, проте вони мають багато спільного з іншими хребетними [90]. Поглинання здійснюється двома основними шляхами: через зябра та кишково-шлунковий тракт риб між якими існує чітка взаємодія (рис. 1).

Кількість поглинутого феруму через зябра значно менша, ніж через кишечник, що дозволяє припустити, що кишково-шлунковий тракт відіграє домінуючу роль у поглинанні металу [39].

У раціоні риб та ссавців ферум може бути представлений як в гемовій, так і негемовій формі. Більшість досліджень сорбції феруму присвячено проблематиці поглинання негемової форми металу. Насьогодні існує дискусія з приводу наявності та функціонування кишкового транспортера гемового феруму у тварин [57].

Проте у періоди, коли з їжею надходить недостатня кількість Fe, роль надходження феруму через зябра зростає. Так, райдужна форель потенційно може поглинати близько 85% Fe через зябра від щоденно рекомендованої норми [40].

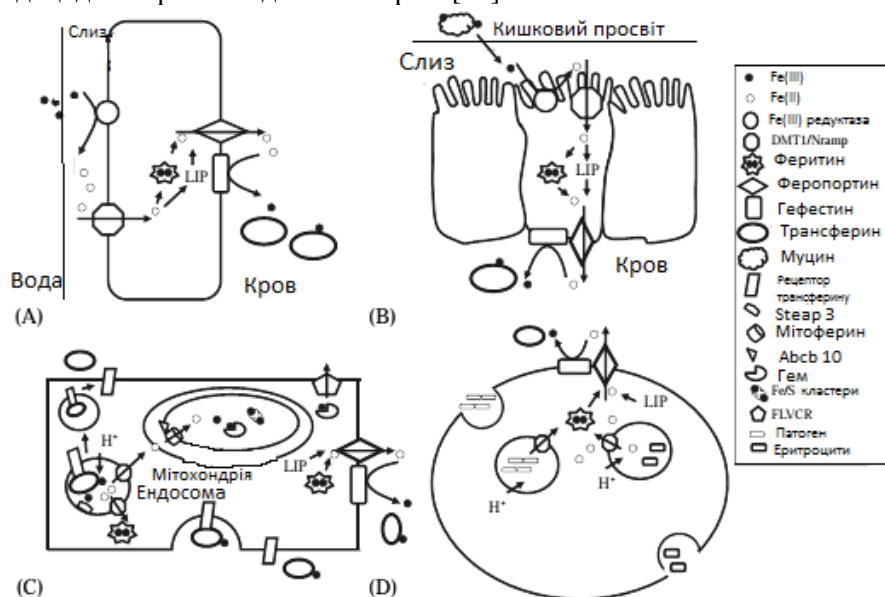


Рис. 1. Механізми поглинання та внутріклітинного транспорту феруму (Fe) у риб; (А) – клітина зябер; (В) – ентоцит; (С) – клітина внутрішніх тканин; (D) – макрофаг [93].

В зябрах риб (рис. 1 (А)) сполуки феруму (III) адсорбуються слизом і проникають до апікальної мембрани клітин зябер, де відновлюються за допомогою мембранозв'язаної Fe (III)-редуктази, аналогічної з ссавцями, чи зовнішніх відновників (наприклад, аскорбату) до Fe (II) [36]. Слід відзначити, що Fe (II) є більш біодоступним для зябрового поглинання, ніж Fe (III) [40]. Fe (II) є субстратом для Fe<sup>2+</sup>/H<sup>+</sup> симпортера – транспортного білка двовалентних металів 1 (DMT1) [62].

Після того як ферум потрапляє до клітин зябер, він зв'язується феритином або поповнює пул незв'язаного феруму (LIP). Експорт Fe (II) відбувається через трансмембранний транспортний білок ферропортин [21]. Феропортин пов'язаний з мембранною фероксидазою гепестином, що в свою чергу окислює Fe (II) до Fe (III) [55]. Гомологи гепестину ще не повністю вивчені у риб. Fe (III) зв'язується з трансферинном плазми крові і циркулює в організмі риб [93].

В кишечнику риб Fe (III) зв'язується з муцином, зберігаючи розчинність у кишково-шлунковому тракту (рис. 1 (Б)). У дванадцятипалій кишці, комплекс муцин-Fe (III) проникає крізь слизову оболонку епітелію кишечника [75]. Після цього етапу процес поглинання феруму подібний до зябрових клітин [93].

Fe (III) – трансферин з током крові переноситься до інших тканин, де зв'язується на поверхні клітинної мембрани з рецептором трансферину після чого проникає в клітину шляхом ендцитозу (рис. 1 (С)). Протонний насос збільшує внутрішню кислотність в ендосомі та забезпечує відокремлення Fe-трансферину від його рецептора і Fe (III) від трансферину. Локалізована всередині ендосоми Fe (III) редуктаза (так звана Stear 3), відновлює Fe (III) до Fe (II). Fe (II) виводиться з ендосом за допомогою DMT1. Рецептор трансферину та апотрансферину повторно рециркулюють [84, 24]. Після цього цитозольний ферум у незв'язаному вигляді чи у вигляді комплексу з феритином транспортується у мітохондрії або експортується з клітини з допомогою феропортину.

У всіх клітинах Fe транспортується до мітохондрій, бо це необхідно для забезпечення синтезу гема і Fe/S кластерних протеїнів, а в еритроїдних тканинах відбувається синтез гемоглобіну. У костистих риб, синтез гемоглобіну, як правило, проходить в ретикуло-ендотеліальних клітинах строми селезінки та в нирках [23].

Не зовсім зрозуміло, як ферум транспортується через зовнішню мембрану мітохондрій. Внутрішню мембрану мітохондрій він перетинає за допомогою мітоферину [69]. Процес відбувається за участі АТФ-зв'язаного касетного транспортного білка Abcb10, який взаємодіє з мітоферином та полегшує імпорт феруму до мітохондрій [22]. Fe (II) доставляється до ферменту ферохелатази, де він окислюється і включається до гему або Fe / S кластерних протеїнів [25, 38]. Гем експортується з клітини за допомогою специфічного транспортного білка – підгрупа с рецептора віруса котячої лейкемії (FLVCR) [61].

Макрофаги клітин беруть участь в утилізації феруму від старіючих еритроцитів і захисті від патогенних мікроорганізмів (рис. 1 (D)). Старіючі еритроцити поглинаються макрофагами. Протонна помпа знижує значення рН, що забезпечує руйнування еритроцитів лізосомальними ферментами, а ферум вивільняється внаслідок утилізації гему гемоксигеназою 1 [74].

Нині вважають, що Fe (II)/H<sup>+</sup> транспортери риб є симпортерами, функціонування яких забезпечує ефективне експортування Fe (II) з лізосоми шляхом збільшення у ній концентрації H<sup>+</sup> [32].

Вивільнений ферум зв'язується феритином (або у незв'язаній формі) та виводиться з макрофага через феропортин у кров, де зв'язується трансферином [59]. Дуже незначна кількість феруму в організмі риб знаходиться у незв'язаній формі. Як правило, зберігання і транспортування металу здійснюється у вигляді складних металопротейнових комплексів. Аналіз літератури показує, що молекулярні характеристики ферумвмісних протеїнів риб схожі з металопротейнами ссавців. Найважливішими Fe вмісними протеїнами, що забезпечують депонування та транспорт феруму є феритин та трансферин [93].

*Трансферин* (TF) є глікопротеїном, що містить близько 690 амінокислот, дуже ефективно зв'язує Fe (III) і транспортує його з током крові до внутрішніх органів. Синтезується в основному в печінці тварин [82]. Гомологи до людського трансферину були знайдені у великій кількості видів риб [81]. Поглинання Fe-трансферинового комплексу (Fe-TF) із сироватки до клітин органів відбувається через рецептор трансферину [84].

*Ферритин*. Основний протеїн внутрішньоклітинного зберігання металу в розчинній біодоступній нетоксичній формі з молекулярною масою 450 кДа. Протеїн складається з 24 субодиниць, які утворюють чотири спіральні пучки для формування сферичної оболонки, всередині якої може зберігатися до 4500 атомів феруму [27].

Незважаючи на те, що ферум може вивільнятися з епітеліальних клітин за допомогою феропортину, вважають, що у риб не існує механізмів регуляції екскреції металу з організму [70]. Контроль за кількістю феруму в організмі тварин здійснюється за рахунок жорсткої регуляції поглинання феруму в зябрах та кишківнику. Лише невеликі кількості Fe можуть бути виведені за допомогою печінки (через жовчні протоки) [30] і нирок [58].

В окремих випадках виведення феруму може відбуватися унаслідок злущування епітелію в кишечнику риб. Так, у *Gulf toadfish* Перської затоки після початкового етапу накопичення Fe у кишковому епітелії риб (приблизно 120 хв) поглинання сповільнюється і залишається постійним впродовж 60 хв. Згодом концентрація Fe знову зростає. Очевидно, повільна стадія накопичення обумовлена злущенням епітелію [39].

Основним регулятором поглинання і розподілу феруму у всіх органах тварин є пептид гепсидин – ферум-регулюючий гормон [71]. Ген гепсидину кодує препептид з 84-амінокислотних залишків, який розщеплюється з утворенням активного пептиду, що включає 20-26 амінокислотних залишків [54]. Основним місцем синтезу поліпептиду та його регуляції є печінка, проте можливе його утворення і в інших тканинах, особливо у риб [49].

Гепсидин регулює посттрансляційну експресію феропортину. Гепсидин зв'язується з феропортином і викликає його інтерналізацію і деградацію в ендолізосомах, що, у свою чергу, блокує транспорт феруму через феропортин [54]. Коли кількість металу є достатньою або надлишковою, підвищена експресія гепсидина гальмує поглинання кишкового феруму, виділення утилізованого металу з макрофагів і його транспорт через плаценту. З іншого боку, коли запаси феруму низькі, утворення гепсидину пригнічується. За разуюнок модуляції експресії гепсидина, організм може контролювати вміст феруму в плазмі та підтримувати гомеостаз метаболізму Fe у тварин в цілому [28]. Проте, контроль за процесами поглинання і розподілу феруму у риб може бути складнішим, ніж у ссавців. Це пов'язано з тим, що у риб виявлено ряд ізоформ гепсидину: п'ять у *Pseudopleuronectes americanus* [56], сім у *Acanthopagrus schlegelii* [50], чотири в *Pagrus auriga* [68]. Вважають, що синтез тих чи інших ізоформ гепсидина обумовлюється змінами у метаболізмі феруму, що в свою чергу детермінується адаптацією риб до абіотичних чинників середовища [94].

**Токсичність феруму для риб.** Надлишок металів, в тому числі й феруму, в організмі тварин може мати виражений токсичний ефект [52]. Негативна дія металу може мати місце внаслідок надмірного його накопичення в тканинах риб або через порушення метаболізму в організмі [93].

Якщо метал має важливе біологічне значення для риб, то крива концентрація металу – біологічний стан (стан здоров'я риб) повинна мати форму дзвону: симптоми дефіциту відмічаються за низьких концентрацій, токсичність при високих концентраціях, а плато між ними – фізіологічний оптимум (рис. 2).

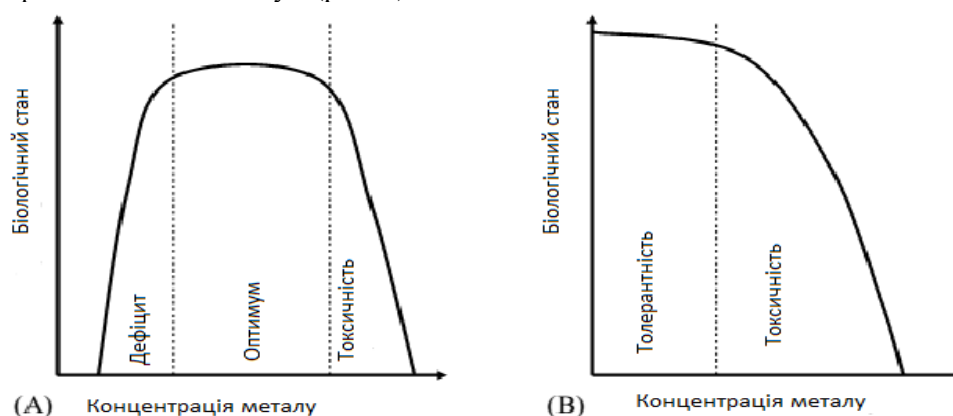


Рис. 2. Схеми залежності концентрація металу-біологічний стан риб для есенціальних (а) і неесенціальних (б) металів. Згідно з моделлю [37].

Однак, якщо метал токсичний, то у цьому випадку буде тільки плато толерантності – діапазон, в якому фізіологічний стан організму нормальний, а механізми екскреції та/або детоксикації відбуваються синхронно з надходженням. Вище цього концентраційного діапазону буде відмічатися токсичний ефект [37].

Токсичність феруму у воді тісно пов'язана з його формами, які безпосередньо взаємодіють з поверхнею тіла та зябрами риб. Токсичність металу обумовлюється не тільки

концентрацією металу в водному середовищі, але й фізико-хімічними показниками води та фізіологічним станом організму риб, які сильно впливають на біодоступність та швидкість засвоєння металу. У кислому середовищі і при низьких концентраціях кисню Fe знаходиться у воді переважно в двовалентному стані. Вважається, що Fe (II) більш доступний і потенційно токсичніший для водних організмів [34].

Сполуки Fe (III) у воді також можуть негативно впливати на риб, і насамперед це стосується зябрового апарату. Було показано, що низькомолекулярні форми Fe(III) можуть осаджуватись у вигляді оксидів Fe (III) на зябровій поверхні, спричиняти злиття зябрових пластин, гіпертрофію епітелію. Це в кінцевому рахунку призводить до серйозних порушень газообміну у риб [85]. Окремі дослідження демонструють порушення іонного гомеостазу у зябрах риб внаслідок дії підвищених концентрацій феруму [64].

Підвищений вміст Fe в ході запліднення викликав склеротування яєць *Spirinchus lanceolatus*, що призводило до зниження швидкості вилуплення [43].

Токсичність внутрішньоклітинного Fe пов'язана зі здатністю металу змінювати окисно-відновний статус клітини. Ферум бере участь у реакції Фентона, що супроводжується утворенням гідроксильних радикалів OH:



Гідроксильні радикали володіють високою реакційною здатністю і можуть викликати переокисне окислення мембран ліпідів, пошкоджувати нуклеїнові кислоти та впливати на активність ферментів [42]. Порушення структури і активності макромолекул можуть бути настільки серйозними, що призводять до загибелі клітин та пошкодження тканин [33].

Так, у озерної форелі внаслідок скидання шахтових вод було відмічено окисне пошкодження ДНК, ознаки синдрому білизни (bleached) риб, пошкодження та запалення печінки [26].

У дослідженнях [42] було відмічено дозозалежні зміни у активності супероксиддисмутази і вмісту малонового альдегіду в ембріонах *Oryzias latipes* за впливу підвищених концентрацій феруму. У дорослих риб зазнали гістопатологічних змін зябра і кишечник, а у мозку і печінці було відмічено утворення активних форм кисню [42].

Вплив підвищених концентрацій Fe<sup>3+</sup> призводив до змін у фосфоліпідному складі біологічних мембран в тканинах печінки і зябер [7], спричиняв порушення процесів переамінування у печінці та сироватці крові коропа та щуки [1]. У роботі [18] показано, що підвищені кількості Fe (III) призводять до погіршення гематологічних показників у *Cyprinus carpio* та *Esox Lucius*.

Отже, незважаючи на порівняно невисоку токсичність Fe для риб [93], в регіонах, де в водойми потрапляють надлишкові кількості металу, водна біота може піддаватися значній небезпеці, особливо в умовах зниження рН та кількості кисню. Тому для управління екологічними ризиками внаслідок впливу підвищених концентрацій феруму необхідні додаткові дослідження.

1. *Активність* трансаміназ в організмі прісноводних риб за дії йонів заліза / [О.О. Рабченко, В.Я. Бияк, В.О. Хоменчук, В.З. Курант] // Наукові записки ТНПУ ім. Володимира Гнатюка. Серія: Біологія. — 2016. - №1 (65). — С. 130—134.
2. *Алемасова А. С.* Экологическая аналитическая химия. Учебное пособие / А.С. Алемасова, К.С. Луговой. — Донецк: ДонНУ, 2010. — 271 с.
3. *Биотестовый анализ* – интегральный метод оценки качества объектов окружающей среды: учебно-методическое пособие / [А.Г. Бубнов и др.]; под общ. ред. В.И. Гриневича; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. — Иваново, 2007. — 112 с.
4. *Брагинский Л. П.* Методологические аспекты токсикологического биотестирования на *Daphnia Magna* Str. и других ветвистоусых ракообразных (критический обзор) / Л.П. Брагинский // Гидробиол. журн. — 2000. — № 5. — С. 50—57.
5. *Будников Г. К.* Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем / Г.К. Будников // Соросовский образовательный журнал. — 1998. — № 5. — С. 23—29.
6. *Влияние* физико-химических факторов на содержание тяжелых металлов в водных экосистемах / [О.А. Давыдова, Е.С. Климов, Е.С. Ваганова, А.С. Ваганов]; под науч. ред. Е.С. Климова. — Ульяновск: УлГТУ, 2014. — 167 с.



7. *Вплив підвищених концентрацій йонів Fe<sup>3+</sup> на вміст фосфоліпідів в окремих тканинах прісноводних риб* // Рабченко О.О., Хоменчук В.О., Далевський В.М., Курант В.З.] // Матеріали ІХ Міжнародної іхтіологічної науково — практичної конференції «Сучасні проблеми теоретичної і практичної іхтіології». — Одеса, 2016. — С. 221—224.
8. *Вплив радіонуклідного забруднення на гідробіонтів зони відчуження. Радіонукліди у водних екосистемах України* / [М.І. Кузьменко, В.Д. Романенко, В.В. Деревець і ін.]. — К.: Чорнобиль-інтерінформ, 2001. — 318 с.
9. *Демина Л. Л. Формы миграции тяжелых металлов в океане* / Л.Л. Демина. — М.: Наука, 1982. — С. 31—43.
10. *ДСТУ ISO 11885:2005 Якість води. Визначення 33 елементів методом атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою.* — Київ: Держспоживстандарт України, 2007. — 13 с.
11. *Свтушенко М. Ю. Токсикологічні проблеми Шацьких озер* / М.Ю.Свтушенко, С.В.Дудник, Ю.А.Глебова // Наукові доповіді НУБіП України, 2010. — №6 (22) — 15 с.
12. Керівний нормативний документ 211.1.4.032-95 / Методика визначення міді атомно-абсорбційним методом в поверхневих та стічних водах. — Київ: Мінекобезпеки України, 1995. — 10 с.
13. *Линник П. Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах* / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. — Л.: Гидрометеоздат, 1986. — 241 с.
14. *Никаноров А. М. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах* / А.М. Никаноров, А.В. Жулидов. — Л.: Гидрометеоздат, 1991. — 312 с.
15. *Папина Т. С. Отбор проб, как важная составляющая экоаналитического контроля речных экосистем* / Т.С. Папина // Экологическая химия. — 2004. — № 4. — С. 229—235.
16. *Папина Т. С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в речных экосистемах* / Т.С. Папина. — Новосибирск: СО РАН, 2001. — 58 с.
17. *Проблемы экоаналитического контроля крупных рек (на примере р. Обь)* / [А.Н. Эйрих, С.С. Эйрих, Т.С. Папина і ін.] // Ползуновский вестник, 2008. — № 1–2. — С. 157—160.
18. *Рабченко О. О. Вплив підвищення концентрації йонів Fe<sup>3+</sup> на гематологічні показники коропа та щуки* / О.О. Рабченко, В.О. Хоменчук, В.З. Курант // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Біологія. — 2015. — № 2 (63). — С. 28—31.
19. *Фактори накопичення важких металів в екосистемі Дніпровських водосховищ* / [Т.Г. Литвинова, А.П. Мельник, З.А. Стецюк і ін.] // Рибе господарство. — 2005. — Вип. 64. — С. 131—143.
20. *Янин Е. П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек* / Е.П. Янин. — М.: Мир, 2002. — 322 с.
21. *Abboud S. A novel mammalian iron-regulated protein involved in intracellular iron metabolism* / S. Abboud, D.J.J. Haile // Biol. Chem. — 2000. — Vol. 275. — P. 19906—19912.
22. *Abcb10 physically interacts with mitoferrin-1 (Slc25a37) to enhance its stability and function in the erythroid mitochondria* / [W. Chen, P.N. Paradkar, L. Li et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. — 2009. — Vol. 106. — P. 16263—16268.
23. *Agius C. Melano-macrophage centres and their role in fish pathology* / C. Agius, R.J. Roberts // J. Fish Dis. — 2003. — Vol. 26. — P. 499—509.
24. *Andersen O. Accumulation of waterborne iron and expression of ferritin and transferrin in early developmental stages of brown trout (Salmo trutta)* / O. Andersen // Fish Physiol. Biochem. — 1997. — Vol. 16. — P. 223—231.
25. *Andrews N. C. ABCs of erythroid mitochondrial iron uptake* / N.C. Andrews // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. — 2009. — Vol. 106. — P. 16012—16013.
26. *Are metal mining effluent regulations adequate: identification of a novel bleached fish syndrome in association with iron-ore mining effluents in Labrador, Newfoundland* / [J.F. Payne, B. French, D. Hamoutene et al.] // Aquat. Toxicol. — 2001. — Vol. 52. — P. 311—317.
27. *Arosio P. Cytosolic and mitochondrial ferritins in the regulation of cellular iron homeostasis and oxidative damage* / P. Arosio, S. Levi // Biochim. Biophys. Acta. — 2010. — Vol. 1800. — P. 783—792.
28. *Atanasiu V. Hcpicidin – central regulator of iron metabolism* / V. Atanasiu, B. Manolescu, I. Stoian // Eur J Haematol. — 2007. — Vol. 78. — P. 1—10.
29. *Avenant-Oldewage A. Bioaccumulation of chromium, copper and iron in the organs and tissues of Clarias gariepinus in the Olifants River, Kruger National Park* / A. Avenant-Oldewage, H.M. Marx // Water SA. — 2000. — Vol. 26. — No. 4. — P. 569—582.
30. *Biliary excretion of iron from hepatocyte lysosomes in the rat. A major excretory pathway in experimental iron overload* / [G.D. LeSage, L.J. Kost, S.S. Barham, N.F. LaRusso] // J. Clin. Invest. — 1986. — Vol. 77. — P. 90—97.

31. *Borbely G.* Removal of zinc and nickel ions by complexation–membrane filtration process from industrial wastewater / G. Borbely, E. Nagy // *Desalination*, 2004. — Vol. 240. — P. 218—226.
32. *Both N* Ramp1 and DMT1 are necessary for efficient macrophage iron recycling / [S. Soe-Lin, S.S. Apt, M.R. Mikhael et al.] // *Exp. Hematol.* — 2010. — Vol. 38. — P. 609—617.
33. *Brewer G.J.* Risks of copper and iron toxicity during aging in humans / G.J. Brewer // *Chem. Res. Toxicol.* — 2010. — Vol. 23. — P. 319—326.
34. *Bury N.* Waterborne iron acquisition by a freshwater teleost fish, zebrafish *Danio rerio* / N. Bury, M. Grosell // *J. Exp. Biol.* — 2003b. — Vol. 206. — P. 3529—3535.
35. *Canli M.* The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species / M. Canli, G. Atli // *Environ. Pollut.* — 2003. — Vol. 21 — P. 129—136.
36. *Carriquiriborde P.* Physiological modulation of iron metabolism in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fed low and high iron diets / P. Carriquiriborde, R.D. Handy, S.J. Davies // *J. Exp. Biol.* — 2004. — Vol. 207. — P. 75—86.
37. *Chapman P. M.* Issues in ecological risk assessment of inorganic metals and metalloids / P.M. Chapman, F. Wang // *Hum. Ecol. Risk Assess.* — 2000. — Vol. 6. — P. 965—988.
38. *Chen W.* Ferrochelatase forms an oligomeric complex with mitoferrin-1 and Abcb10 for erythroid heme biosynthesis / W. Chen, H.A. Dailey, B.H. Paw // *Blood.* — 2010. — Vol. 116. — P. 628—630.
39. *Cooper C. A.* The effects of dietary iron concentration on gastrointestinal and branchial assimilation of both iron and cadmium in zebrafish (*Danio rerio*) / C.A. Cooper, R.D. Handy, N.R. Bury // *Aquat. Toxicol.* — 2006b. — Vol. 79. — P. 167—175.
40. *Cooper C. A.* The gills as an important uptake route for the essential nutrient iron in freshwater rainbow trout *Oncorhynchus mykiss*. / C.A. Cooper, N.R. Bury // *J. Fish Biol.* — 2007. — Vol. 71. — P. 115—128.
41. *Duckworth O. W.* Coupled biogeochemical cycling of iron and manganese as mediated by microbial siderophores / O.W. Duckworth, J.R. Bargar, G. Sposito // *Biometals.* — 2009. — Vol. 22. — P. 605—613.
42. *Effects of waterborne nanoiron on medaka (Oryzias latipes): antioxidant enzymatic activity, lipid peroxidation and histopathology* / H. Li, Q. Zhou, Y. Wu [et al.] // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* — 2009. — Vol. 72. — P. 684—692.
43. *Elimination of adhesiveness in the eggs of shishamo smelt Spirinchus lanceolatus using kaolin treatment to achieve high hatching rate in an environment with a high iron concentration* / [S. Mizuno, Y. Sasaki, N. Omoto, K. Imada] // *Aquaculture.* — 2004. — Vol. 242. — P. 713—726.
44. *Ersoy B.* The essential and toxic elements in tissues of six commercial demersal fish from Eastern Mediterranean Sea / B. Ersoy, M. Celik // *Food Chem. Toxicol.* — 2010. — Vol. 48. — P. 1377—1382.
45. *Experimental study of trace metal chemistry in soft-water lakes at different pH levels* / [Jackson T.A., Kipphut G., Hesslein R.H., Schindler D.W.] // *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences.* — 1980. — Vol. 37. — No. 3. — P. 387—402.
46. *Eyrikh S. S.* Representative sampling method as a key stage of quality assurance of analytical data for the annual contaminant loads calculations / S.S. Eyrikh, T.S. Papina // *Proc. of 6-th International Conference on mercury as a global pollutant 2001.* — Minamata, Japan, October 2001. — P. 7915—7919.
47. *Fox L. E.* Kinetics of removal of iron colloids from estuarine waters / L.E. Fox, S.C. Wofsy // *Geochim. Cosmochim. Acta* — 1983. — Vol. 47. — P. 211—216.
48. *Fukushima M.* Light acceleration of iron (III) reduction by humic acid in the aqueous solution / M. Fukushima, K. Tatsumi // *Colloids Surf.* — 1999. — Vol. 155. — P. 249—258.
49. *Genomic characterization and gene expression analysis of four hepcidin genes in the redbanded seabream (Pagrus auriga)* / [B. Martin-Antonio, R.M. Jimenez-Cantizano, E. Salas-Leiton et al.] // *Fish Shellfish Immunol.* — 2009. — Vol. 26. — P. 483—491.
50. *Genomic organization and tissue-specific expression analysis of hepcidin-like genes from black porgy (Acanthopagrus schlegelii B.)* / [M. Yang, K. J. Wang, J. H. Chen et al.] // *Fish Shellfish Immunol.* — 2007. — Vol. 23. — P. 1060—1071.
51. *Gregorovic´ G.* Histological and morphometric study on the tissue and cellular distribution of iron in carp *Cyprinus carpio* L. During chronic waterborne exposure / G. Gregorovic´, N. Kralj-Klobuc´ar, N. Kopiar // *J. Fish Biol.* — 2008. — Vol. 72. — P. 1841—1846.
52. *Gurzau E. S.* Essential metals—case study on iron / E.S. Gurzau, C. Neagu, A.E. Gurzau // *Ecotoxicology and Environmental Safety.* — 2003. — Vol. 56. — P. 190—200.
53. *Hem I. D.* Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water (3rd edn.) United States Geological Survey Water Supply / I.D. Hem. — United States Government Printing Office, Washington DC, USA. — 1989. — 2254 p.
54. *Hepcidin regulates cellular iron efflux by binding to ferroportin and inducing its internalization* / [E. Nemeth, M.S. Tuttle, J. Powelson et al.] // *Science.* — 2004. — Vol. 306. — P. 2090—2093.

55. *Hephaestin*, a ceruloplasmin homologue implicated in intestinal iron transport, is defective in the sla mouse / [C.D. Vulpe, Y.M. Kuo, T.L. Murphy et al.] // *Nat. Genet.* — 1999. — Vol. 21. — P. 195—199.
56. *Identification* and expression analysis of hepcidin-like antimicrobial peptides in bony fish / [S. E. Douglas, J.W. Gallant, R. S. Liebscher et al.] // *Dev. Comp. Immunol.* — 2003. — Vol. 27. — P. 589—601.
57. *Identification* of an intestinal heme transporter / [Shayeghi M., Latunde-Dada G.O., Oakhill J.S. et al.] // *Cell.* — 2005. — Vol. 122. — P. 789—801.
58. *Iron* handling and gene expression of the divalent metal transporter, DMT1, in the kidney of the anemic Belgrade (b) rat / [C.J. Ferguson, M. Wareing, M. Delannoy et al.] // *Kidney Int.* — 2003. — Vol. 64. — P. 1755—1764.
59. *Iron* loading and erythrophagocytosis increase ferroportin 1 (FPN1) expression in J774 macrophages / [M.D. Knutson, M.R. Vafa, D.J. Haile, M. Wessling-Resnick] // *Blood.* — 2003. — Vol. 102. — P. 4191—4197.
60. 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)). — Режим доступа: [www.iso.org/iso/iso\\_catalogue](http://www.iso.org/iso/iso_catalogue).
61. *Khan A. A.* Heme and FLVCR-related transporter families SLC48 and SLC49 / A.A. Khan, J.G. Quigley // *Mol Aspects Med.* — 2013. — Vol. 34 (2-3). — P. 669—682.
62. *Kwong R. W.* An in vitro examination of intestinal iron absorption in a freshwater teleost, rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) / R.W. Kwong, S. Niyogi // *J. Comp. Physiol.* — 2008. — Vol. 178B. — P. 963—975.
63. *Laboratory* measurements and modeling of metal—humic interactions under estuarine conditions / [J. Hamilton-Taylor, A.S. Posthill, E. Tipping, P.M. Harper] // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 2002. — Vol. 66 — P. 403—415.
64. *Lappivaara J.* Bioaccumulation and subchronic physiological effects of waterborne iron overload on whitefish exposed in humic and nonhumic water / J. Lappivaara, A. Kiviniemi, A. Oikari // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* — 1999. — Vol. 37. — P. 196—204.
65. *Lau O. W.* Determination of zinc in environmental samples by anodic stripping voltammetry / O.W. Lau, O.M. Cheng // *Analytica Chimica Acta.* — 1998. — Vol. 376. — P. 197—207.
66. *Light-induced* redox cycling of iron in circumneutral lakes / [L. Emmenegger, R.R. Schonenberger, L. Sigg, B. Sulzberger] // *Limnol. Oceanogr.* — 2001. — Vol. 46. — P. 49—61.
67. *Lofts S.* The chemical speciation of Fe(III) in freshwaters / S. Lofts, E. Tipping, J. Hamilton-Taylor // *Aquat. Geochem.* — 2008. — Vol. 14. — P. 337—358.
68. *Martin-Antonio B.* Genomic characterization and gene expression analysis of four hepcidin genes in the redbanded seabream (*Pagrus auriga*) / B. Martin-Antonio, R. M. Jimenez-Cantizano, E. Salas-Leiton // *Fish Shellfish Immunol.* — 2009. — Vol. 26. — P. 483—491.
69. *Mitoferrin* is essential for erythroid iron assimilation / [G.C. Shaw, J.J. Cope, L. Li et al.] // *Nature* — 2006. — Vol. 440. — P. 96—100.
70. *Molecular* and functional roles of duodenal cytochrome b (Dcytb) in iron metabolism / [G.O. Latunde-Dada, J.V.D. Westhuizen, C.D. Vulpe et al.] // *Blood Cell Mol.* — 2002. — Vol. 29. — P. 356—360.
71. *Nemeth E.* The role of hepcidin in iron metabolism / E. Nemeth, T. Ganz // *Acta Haematol.* — 2009. — Vol. 122. — P. 78—86.
72. *Oxidation* kinetics of Fe(II) in a eutrophic Swiss lake / [L. Emmenegger, D.W. King, L. Sigg, B. Sulzberger] // *Environ. Sci. Technol.* — 1998. — Vol. 32. — P. 2990—2996.
73. *Photochemical* cycling of iron in the surface ocean mediated by microbial iron (III)-binding ligands / [K. Barbeau, E.L. Rus, K.W. Bruland, A. Butler] // *Nature.* — 2001. — Vol. 413. — P. 409—413.
74. *Poss K. D.* Heme oxygenase 1 is required for mammalian iron reutilization / K.D. Poss, S. Tonegawa // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* — 1997. — Vol. 94. — P. 10919—10924.
75. *Powell J. J.* The regulation of mineral absorption in the gastrointestinal tract / J.J. Powell, R. Jugdaohsingh, R.P.H. Thompson // *Proc. Nutr. Soc.* — 1999a. — Vol. 58. — P. 147—153.
76. *Richards J. G.* Cobalt binding to gills of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): an equilibrium model / J.G. Richards, R.C. Playle // *Comp. Biochem. Physiol.* — 1998. — C. 185—197.
77. *Rosenzweig A.* Metallochaperones: bind and deliver / A. Rosenzweig // *Chem. Biol.* — 2002. — Vol. 9 — P. 673—677.
78. *Shi J. S.* Hepcidins in amphibians and fishes: antimicrobial peptides or iron-regulatory hormones / J.S. Shi, A.C. Camus // *Dev. Comp. Immunol.* — 2006. — Vol. 30. — P. 746—755.
79. *Shiau S. Y.* Ferric citrate is half as effective as ferrous sulphate in meeting the iron requirement of juvenile tilapia, *Oreochromis niloticus* O. aureus / S.Y. Shiau, L.W. Su // *J. Nutr.* — 2002. — Vol. 133. — P. 483—488.
80. *Stohs S. J.* Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions / S.J. Stohs, D. Bagchi // *Free Radic. Biol. Med.* — 1995. — Vol. 18. — P. 321—336.

81. *Structure and expression of genes involved in transport and storage of iron in red-blooded and hemoglobin-less Antarctic notothenioids* / [R. Scudiero, F. Trinchella, M. Riggio, E. Parisi] // *Gene* — 2007. — Vol. 397. — P. 1—11.
82. *Structure and expression of transferrin gene of channel catfish, Ictalurus punctatus* / [H. Liu, T. Takano, J. Abernathy et al.] // *Fish Shellfish Immunol.* — 2010. — Vol. 28. — P. 159—166.
83. *Stumm W. Aquatic Chemistry*(3rd edn.) / W. Stumm, J. J. Morgan. — New York: John Wiley & Sons. — 1996. — 515 p.
84. *The chianti zebrafish mutant provides a model for erythroid-specific disruption of transferrin receptor 1* / [R.A. Wingert, A. Brownlie, J.L. Galloway et al.] // *Development.* — 2004. — Vol. 131. — P. 6225—6235.
85. *The effects of iron, humic acids and low pH on the gills and physiology of brown trout (Salmo trutta)* / [S. Peuranen, P.J. Vuorinen, M. Vuorinen, A. Hollender] // *Ann. Zool. Fenn.* — 1994. — Vol. 31. — P. 389—396.
86. *Transformation of iron species in mixing zones and accumulation on fish gills* / [H.C. Teien, O.A. Garmo, A. Atland, B. Salbu] // *Environ. Sci. Technol.* — 2008. — Vol. 42. — P. 1780—1786.
87. *US EPA (1994) Methods for determination of metals in environmental samples. Supplement I.* Washington, DC, US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development (EPA-600/R-94-111). — Режим доступа: [www3.epa.gov/caddis/pdf/Methods\\_for\\_the\\_Determination\\_of\\_Metals\\_in\\_Environmental\\_Samples.pdf](http://www3.epa.gov/caddis/pdf/Methods_for_the_Determination_of_Metals_in_Environmental_Samples.pdf)
88. *US EPA. Maximum contaminant level goals and national primary drinking water regulations for lead and copper; final rule* // US Environmental Protection Agency. Federal Register, 1991. — Vol. 110. — P. 26460—26564.
89. *Vibroferrin, an unusual marine siderophore: iron binding, photochemistry and biological implications* / [S.A. Amin, D.H. Green, C.K. Frithjof, C.J. Carrano] // *Inorg. Chem.* — 2009. — Vol. 48. — P. 11451—11458.
90. *Watanabe T. Trace minerals in fish nutrition* / T. Watanabe, V. Kiron, S. Satoh // *Aquaculture.* — 1997. — Vol. 151. — P. 185—207.
91. *Wicklund-Glynn A. Cadmium and zinc kinetics in fish: Studies on water-borne <sup>109</sup>Cd and <sup>65</sup>Zn turnover and intracellular distribution in Minnows, Phoxinus phoxinus* / A. Wicklund-Glynn // *Pharmacol. Toxicol.* — 1991. — Vol. 69. — P. 485—491.
92. *Winterbourn M. J. Aluminum and iron burdens of aquatic biota in New Zealand streams contaminated by acid mine drainage: effects of trophic level* / M.J. Winterbourn, W.F. McDiffett, S.J. Eppley // *Sci. Total Environ.* — 2000. — Vol. 254. — P. 45—54.
93. *Wood C. M. Homeostasis and toxicology of essential metals* / C.M. Wood, A.P. Farrel, C.J. Brauner // *Fish Physiol.* — London: Academic Press. — 2012. — Vol. 31A. — 497 p.
94. *Xu Q. H. Adaptive evolution of hepcidin genes in antarctic notothenioid fishes* / Q. H. Xu, C. H. C. Cheng, P. Hu, // *Mol. Biol. Evol.* — 2008. — Vol. 25. — P. 1099—1112.
95. *Zhao L. Zebrafish in the sea of mineral (iron, zinc, and copper) metabolism* / L. Zhao, Z. Xia, F. Wang // *Frontiers in Pharmacology.* — 2014. — Vol. 5. — P. 1—23.

*Е. А. Рабченко, В. А. Хоменчук, В. З. Курант*

Тернопольский национальный педагогический университет имени Владимира Гнатюка

#### ЖЕЛЕЗО В ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ: ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ, БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ И ТОКСИЧНОСТЬ ДЛЯ РЫБ

В обзоре проанализированы роль железа в природных водах, особенности его метаболизма и токсичности для рыб. Охарактеризованы основные методы экоаналитического контроля железа в гидроэкосистемах. Отмечено, что металл может встречаться в природных водах в растворимой и нерастворимой форме, в виде соединений двух- и трехвалентного железа. Отмечено, что потребности рыб в железе могут значительно варьировать в зависимости от видовых особенностей рыб, однако они значительно ниже по сравнению с млекопитающими. Отмечено, что токсическое действие металла обуславливается не только концентрацией и формами нахождения металла в водной среде, но и физико-химическими показателями воды и физиологическим состоянием организма рыб, которые сильно влияют на биодоступность и скорость усвоения металла.

*Ключевые слова: гидроэкосистемы, железо, токсичность, метаболизм, рыбы*

*O. O. Rabchenyuk, V. O. Khomenchuk, V. Z. Kurant*

Ternopil Volodymyr Hnatyuk National Pedagogical University, Ukraine

### IRON IN AQUATIC ECOSYSTEMS: THE FORMS OF EXISTENCE, BIOLOGICAL SIGNIFICANCE AND TOXICITY FOR FISH

The role of iron in natural waters, especially its metabolism and toxicity for fish, is analysed. Methods of ecoanalytical control of iron in aquatic ecosystems are described. It is noted that iron may occur in natural waters in the following forms: a true solution (compound Fe (II)), insoluble form (compound Fe (III)), organic and inorganic iron colloids, complex compounds and in the form of finely dispersed suspension ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , FeS). The relation between forms of iron in natural waters depends on temperature, pH, the presence of chelating agents and oxygen. Bivalent iron (Fe (II)) is more soluble than its trivalent form (Fe (III)).

It is noted that for determining the concentration of metals in water the following methods are often used: atomic absorption spectrometry (AAS) with fiery detector, atomic absorption spectrometry in a graphite furnace, atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma (ICP-AES), mass spectrometry with inductively combined plasma. For separating different forms of metal, the above mentioned methods are combined with the separation and concentration techniques, such as extraction, ions selective, liquid, gas chromatography, electrochemical methods.

It is noted that iron is an essential metal for animal life in an environment which is rich in oxygen, and is part of a series of heme (hemoglobin, mitochondrial and microsomal cytochromes, catalase, etc.) and non-heme (transferrin, ferritin, mitoferrin etc.) proteins and plays an important role in redox processes of cells. Needs of fish in iron can vary considerably depending on the specific characteristics of fish, but they are much lower comparing to mammals. The absorption of iron in fish is strictly regulated by highly effective process and is done by two main ways: through the gills and gastrointestinal tract which have a clear interaction. A very small amount of iron in the organism of fish is in an unrelated form. As a rule, storage and transportation of the metal is done in the form of complex metalloproteins. The major Fe containing proteins that provide deposit and transport of iron is ferritin and transferrin. The main regulator of iron absorption and distribution in all organs of animals is the peptide hepcidin – iron-regulating hormone.

It is shown that iron toxicity is closely related to its forms of water which is directly interact with the body surface and gills of fish. Metal toxicity is due not only to the concentration of the metal in the aquatic environment, but also the physical and chemical indices of water and physiological state of the organism of fish which are greatly affect on the bioavailability and rate of assimilation of the metal.

*Key words: aquatic ecosystems, iron, toxicity, metabolism, fish*

Рекомендує до друку

В. В. Грубінко

Надійшла 30.11.2016