

Міністерство освіти і науки України  
Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій  
імені С. З. Гжицького

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ГРАДОВИЧ НІНА ІГОРІВНА**

УДК 574.58: 574.632

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ДИНАМІКА ВМІСТУ ПЛЮМБУМУ ТА КАДМІЮ  
В ШТУЧНИХ ГІДРОЕКОСИСТЕМАХ ТА ОРГАНІЗМІ**

*Hypophthalmichthys molitrix Valenciennes* і СПОСОБИ ЙОГО КОРЕКЦІЇ

03.00.16 – екологія

Сільськогосподарські науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата сільськогосподарських  
наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.



Н. І. Градович

Науковий керівник

**Параняк Роман Петрович**

доктор сільськогосподарських наук,  
професор

Львів – 2019

## АНОТАЦІЯ

*Градович Н. І.* Динаміка вмісту Плюмбуму та Кадмію в штучних гідроекосистемах та організмі *Hypophthalmichthys molitrix Valenciennes* і способи його корекції. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата сільськогосподарських наук за спеціальністю 03.00.16 «Екологія» (101 – Екологія). – Львівський національний аграрний університет Міністерства освіти і науки України, Львів, 2019.

Ознакою активного антропогенного впливу на довкілля вже давно стало забруднення поверхневих вод йонами важких металів та іншими небезпечними речовинами. Таке забруднення зазвичай негативно позначається на живих організмах, що так чи інакше залежать від забруднених водних об'єктів. Особливо істотним є вплив забруднення на ріст, розвиток та параметри життєдіяльності гідробіонтів. Проблеми екологічного ризику, пов'язаного із забрудненням водних об'єктів, є винятково актуальними у процесі експлуатації рибоводних ставків. З одного боку більшість таких об'єктів знаходиться у зоні активного впливу сільськогосподарської діяльності, транспорту, рекреації та промисловості, а тому є мішенню для потрапляння важких металів, що мають здатність до кумуляції. З іншого, продукція аквакультури становить важливий компонент раціону населення, а її екологічна безпека має надзвичайну вагу.

У дисертаційній роботі розглянуто такі аспекти впливу забруднення важкими металами на ставкову аквакультуру: розподіл важких металів у гідроекосистемі рибоводних ставів та його сезонна динаміка; вікові та сезонні особливості накопичення Кадмію та Плюмбуму у м'язах, зябрах, нирках, печінці та крові білого товстолаба. Вивчено вплив інтоксикації Кадмієм та Плюмбумом на гематологічні параметри товстолаба (еритроцити, гемоглобін, гематокрит), а також активність травних ферментів. Виявлені закономірності обґрунтовують механізми впливу забруднення важкими металами рибоводних ставків на їх продуктивність. Вивчено контрольовані фактори, що впливають на

рівень забруднення водного середовища важкими металами та можливість впливати на процес накопичення важких металів у організмі білого товстолоба. Висновки базуються на результатах лабораторних експериментів та польових досліджень, проведених в умовах Львівської області на базі рибоводних ставків Львівської дослідної станції Інституту рибного господарства НААН. Основними джерелами забруднення ставків важкими металами є антропогенні джерела.

У дисертаційній роботі вперше проведено комплексне системне вивчення особливостей накопичення Плюмбуму та Кадмію у організмі білого товстолоба із врахуванням вікових особливостей протягом сезону інтенсивного їх росту; вивчено особливості сукупного накопичення Плюмбуму та Кадмію *in vitro* у органах та тканинах білого товстолоба. Уточнено вплив вапнування ставу на процес накопичення Плюмбуму та Кадмію у м'язах товстолоба. Дістала подальший розвиток методика використання природних сорбентів для контролю вмісту важких металів у воді. Вивчено й уточнено зниження вмісту Плюмбуму та Кадмію у воді безпосередньо після внесення цеоліту та його подальша динаміка за різних допустимих значень температури, водневого показника, вмісту металів та адсорбента. Вперше підтверджено можливість зниження вмісту Плюмбуму та Кадмію у м'язах товстолоба при внесенні цеоліту у рибоводний ставок.

У роботі підтверджено тенденцію до збільшення вмісту металів в організмі білого товстолоба у кінці вегетаційного періоду, виявлено більшу інтенсивність накопичення Кадмію та Плюмбуму у однорічок порівняно із дворічками. Уточнено дані про тканини-концентратори Плюмбуму та Кадмію у дворічок білого товстолоба. Вміст Кадмію у м'язах, печінці, нирках, зябрах і крові однорічок білого товстолоба виразно збільшується протягом сезону, у дворічок тенденція до збільшення менш виражена; частка цього металу зменшується у послідовності нирки > печінка > зябра > м'язи > кров у однорічок. У кінці сезону вміст Кадмію у м'язах однорічок становив 0,047, дворічок – 0,061 мг/кг, що не перевищує допустимих норм. Вміст Плюмбуму у тканинах і органах

однорічок та дворічок білого товстолоба збільшується протягом сезону; частка цього металу зменшується у послідовності нирки > зябра > м'язи > печінка > кров однорічок. У кінці сезону вміст Плюмбуму у м'язах однорічок становив 0,098, дворічок – 0,187 мг/кг, що не перевищує допустимих норм. Протягом сезону спостерігаємо зменшення вмісту Плюмбуму (від 32 до 20 мг/кг) й збільшення вмісту Кадмію (від 0,20 до 0,60 мг/кг) у фітопланктоні, що може впливати на переважні шляхи потрапляння цих металів у організм товстолоба.

Дослідження *in vitro* показали, що за дії 2 і 4 ГДК йонів Плюмбуму та Кадмію у водному середовищі упродовж 15 та 30 днів спостерігається статистично достовірне збільшення вмісту цих металів у тканинах та органах білого товстолоба: при 2 ГДК через 15 днів у печінці, зябрах та крові спостерігаємо достовірну ( $p < 0.001$ ) відмінність вмісту Кадмію від контролю. Через 30 днів або при дії 4 ГДК Cd така відмінність спостерігається в усіх органах. За дії Плюмбуму в усіх випадках маємо достовірну ( $p < 0.01$ ) відмінність вмісту цього металу від контролю. Найбільш збільшується вміст Cd у зябрах та крові, найповільніше відбувається нагромадження Кадмію у нирках. За дії Плюмбуму найбільше збільшується його вміст у крові. За рівнем накопиченого Плюмбуму при 4 ГДК через 30 днів концентрація зменшується у послідовності зябра > печінка > нирки > м'язи > кров; за відносним збільшенням щодо контролю: кров > зябра > м'язи > печінка > нирки. За рівнем накопиченого Кадмію при 4 ГДК через 30 днів концентрація зменшується у послідовності нирки > зябра > печінка > м'язи > кров; за відносним збільшенням щодо контролю: зябра > кров > нирки > м'язи > печінка.

Вперше вивчено особливості сукупного накопичення Плюмбуму та Кадмію у органах та тканинах білого товстолоба. Встановлено, що присутність Кадмію збільшує (у випадку зябер – суттєво) кумулятивний ефект Плюмбуму у організмі товстолоба; кумуляція Кадмію у присутності Плюмбуму може бути як більшою у окремих органах (м'язи), так і меншою (нирки) порівняно із накопиченням за відсутності іншого металу.

При інтоксикації Плюмбумом та Кадмієм (2 та 5 ГДК) спостерігається зменшення кількості еритроцитів, рівня гемоглобіну та гематокритного числа. За дії 2 ГДК, на 6-й день середній рівень числа еритроцитів при дії Плюмбуму практично не змінюється, а на 12-й – зменшується на 7% щодо контролю, тоді як Кадмій уже на 6-й день спричиняє падіння на 14%, а на 12-й – на 16%. Із збільшенням рівня концентрації йонів важких металів ефект посилюється. За дії 5 ГДК на 6-й день середній рівень числа еритроцитів при дії Плюмбуму зменшується на 4%, а на 12-й – на 14% щодо контролю, тоді як Кадмій уже на 6-й день спричиняє падіння на 21%, а на 12-й – на 18%. Гемоглобін зменшується на 4-41%, гематокритне число – на 4-30%. Негативні ефекти, обумовлені присутністю йонів Кадмію, настають значно швидше порівняно з Плюмбумом.

Граничні (1,0 ГДК) та субграничні (0,5 ГДК) концентрації Плюмбуму та Кадмію у водному середовищі упродовж 3–28 діб помітно впливають на активність травних ферментів товстолаба, що перебуває у цьому середовищі. Картина суттєво залежить від концентрації та часу інтоксикації. При дії граничного рівня йонів Плюмбуму спричиняють помітні зміни у активності травних ферментів: зниження практично удвічі активності амілази та трипсину. Активність ліпази практично не змінюється. Граничні концентрації (1,0 ГДК) йонів Кадмію спричиняють зміни у активності трипсину: спершу його активність зменшується, згодом повертається на попередній рівень; активності амілази та ліпази змінюються мало.

Уточнено особливості впливу вапнування на вміст Плюмбуму та Кадмію у воді рибницького ставу та вивчено його вплив на кумуляцію цих металів у фітопланктоні та в організмі білого товстолаба в умовах ставу. Кадмій накопичується у м'язах товстолаба більш інтенсивно при підвищених значеннях водневого показника. У середовищі із збільшеним водневим показником швидкість проникнення Плюмбуму у організм риб зменшується. Загалом, транспорт Плюмбуму у організм товстолаба більше залежить від кислотності середовища, проте виявлено значну дисперсію результатів вмісту

Плюмбуму порівняно із Кадмієм. За дії 2ГДК Плюмбуму через 20 днів при  $pH = 6$  його вміст у м'язах риби зростає у 11 раз, при  $pH = 8,5$  у 2,4 раз; при 5 ГДК у 16 раз та 8 раз відповідно. У випадку Кадмію за дії 2ГДК Кадмію при  $pH = 6$  його вміст у м'язах риби зростає у 2,3 раз, при  $pH = 8,5$  у 2,8 раз; при 5 ГДК у 3,1 раз та 4,7 раз відповідно. Таким чином, утримуючи контрольоване значення рН у межах рибогосподарських норм (у межах 6,5-8,5) біля верхньої чи нижньої границі дає змогу помітно вплинути на динаміку накопичення одного з металів.

Запропоновано заходи щодо покращення стану гідроекосистем прісноводної водойми, що включає застосування цеоліту як сорбенту. Ефективність заявленого способу і його переваги підтверджені прикладом конкретного виконання способу. При внесенні цеоліту з розрахунку 282 кг/га вміст Кадмію у воді ставу плавно зменшувався й залишався на низькому рівні протягом 2-х місяців. Вміст Плюмбуму у воді спершу помітно знизився, згодом збільшувався майже до попереднього рівня. Вміст Кадмію та Плюмбуму у тушках товстолоба через два місяці був значимо менший, аніж до внесення цеоліту. На ефективність сорбування важких металів цеолітом впливає його дозування, форма, тривалість впливу, температура та рН. Підвищення температури та рН спричиняє зменшення залишкової концентрації йонів Кадмію у водному середовищі. Більш повне поглинання йонів Плюмбуму відбувається при підвищеній температурі та зниженому водневому показнику гідроекосистеми.

Ключові слова: Кадмій, Плюмбум, забруднення поверхневих вод, рибоводний став, товстолоб (*Hypophthalmichthys molitrix* Valenciennes), інтоксикація, адсорбція.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Статті у наукових фахових виданнях*

1. **Градович Н. І.**, Параняк Р. П., Осередчук Р. С. Розподіл свинцю та кадмію у гідроекосистемі рибоводницького ставу. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького*. 2015. Т. 17(3). С. 380–388. (Дисертантом наводиться аналіз та узагальнюється статистична інформація даних, підготовлено текст і зроблено висновки).

2. **Градович Н. І.** Вплив активної реакції водного середовища на акумуляцію окремих важких металів у м'язовій тканині білого товстолоба. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького*. 2016. № 1-3 (65). С. 194–199.

3. **Градович Н. І.**, Параняк Р. П., Забитівський Ю. М. Вплив цеолітів на вміст плумбуму та кадмію у окремих ланках трофічного ланцюга гідроекосистем. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького*. 2016. № 2-2 (67). С. 61–65. (Дисертантом зібрано і проаналізовано статистичні матеріали, власні дані, підготовлено текст статті та сформульовано висновки).

4. Параняк Р. П., **Плодиста Н. І.** Активність антиоксидантних ферментів у печінці товстолоба за понаднормового рівня свинцю у воді. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького*. 2011. Т. 13, № 4 (4). С. 319–324. (Дисертантом зібрано й опрацьовано матеріали, написано 50% тексту статті і зроблено висновки).

5. **Плодиста Н.** Накопичення свинцю в тканинах товстолоба за понаднормового рівня свинцю у воді. *Вісник Львівського національного аграрного університету. Агронія*. 2011. № 15(1). С. 508–512.

6. **Плодиста Н. І.** Осередчук Р. С. Основні шляхи забруднення агроєкосистем кадмієм та його вплив на організм тварин. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького*. 2010. Т. 12, № 3(4). С. 249–254. (Дисертантом узагальнено наукові джерела, написано 50% тексту статті).

***Статті у виданні, включеному до міжнародних наукометричних баз***

7. **Градович Н. І.** Екотоксичний вплив плюмбуму та кадмію на гематологічні параметри організму білого товстолоба (*Hyporhamphichthys molitrix*). *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького*. 2017. № 19 (74). С. 24–28.

8. **Градович Н. І.,** Параняк Р. П., Забитівський Ю. М. Особливості накопичення Плюмбуму та Кадмію в організмі білого товстолоба. *Біологія тварин*. 2015. Т. 17, № 4. С. 35–41. (Дисертантом здійснено польові дослідження, лабораторні аналізи, статистичне опрацювання даних, узагальнення результатів і зроблено висновки).

***Інші публікації***

9. **Градович Н. І.** Біомагніфікація важких металів у трофічних ланцюгах прісноводної екосистеми. *Вода: проблеми та шляхи вирішення*: збірник статей науково-практичної конференції із міжнародною участю, м. Рівне-Житомир, 5-8 липня 2017 р. Рівне – Житомир, 2017. С. 70–73.

10. **Градович Н. І.** Проблема токсичного забруднення гідроєкосистеми / *Сучасний стан і перспективи ефективного використання земельних ресурсів Полісся*: збірник статей науково-практичної конференції, м. Житомир, 19 травня 2018 року, Житомир, «Укрекобіокон», 2018. С. 39–44.

11. **Плодиста Н. І.,** Осередчук Р. С. Плюмбум у біосфері та його токсичний вплив на живий організм. *Сільський господар* : щомісячний журнал: науково-виробничі, інформаційні, практичні поради, реклама та оголошення.



2010. №11. С. 29–31. (Дисертантом узагальнено наукові джерела, написано 50% тексту статті).

### ***Патенти***

12. Патент на корисну модель № 115739 U Україна, МПК: B01J 20/00, C02F 1/62, C02F 1/28, C02F 103/00. Спосіб зниження вмісту важких металів в гідроекосистемах / **Градович Н. І.**, Параняк Р. П., Забитівський Ю. М.; заявник та патентовласник Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького. № u201611368; заявл. 09.11.2016; опубл. 25.04.2017, Бюл. № 8. *(Дисертантом запропоновано створити новий, ефективний, простий у виконанні спосіб очищення гідроекосистеми за рахунок використання природного мінералу – цеоліту).*

13. Патент на корисну модель № 122549 U Україна, МПК: C02F 103/20, C02F 1/28, C02F 1/62, C02F 101/20, B01J 20/16. Спосіб зниження вмісту Кадмію у водоймах рибогосподарського призначення / Грициняк І. І., Параняк Р. П., **Градович Н. І.**, Забитівський Ю. М., Колесник Н. Л., Симон М. Ю.; заявник та патентовласник Інститут рибного господарства НААН України. № u201708564; заявл. 21.08.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1. *(Дисертант брала участь у використанні способу в рибному господарстві з метою проведення власних досліджень з теми дисертаційної роботи).*

14. Патент на корисну модель № 122550 U Україна, МПК: C02F 1/62, C02F 1/28, C02F 103/20, B01J 20/00, C02F 101/20. Спосіб зниження вмісту Кадмію у фітопланктоні водойм рибогосподарського призначення / Грициняк І. І., Параняк Р. П., **Градович Н. І.**, Забитівський Ю. М., Колесник Н. Л., Симон М. Ю.; заявник та патентовласник Інститут рибного господарства НААН України. № u201708565; заявл. 21.08.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1. *(Дисертант брала участь у використанні способу в рибному господарстві з метою проведення власних досліджень з теми дисертаційної роботи).*

15. Патент на корисну модель № 122551 U Україна, МПК: C02F 1/62, B01J 20/00, C02F 103/20, C02F 101/20, C02F 1/28. Спосіб зниження вмісту Плюмбуму

у фітопланктоні водойм рибогосподарського призначення / Грициняк І. І., Параняк Р. П., **Градович Н. І.**, Забитівський Ю. М., Колесник Н. Л., Симон М. Ю.; заявник та патентовласник Інститут рибного господарства НААН України. № u201708566; заявл. 21.08.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1. *(Дисертант брала участь у використанні способу в рибному господарстві з метою проведення власних досліджень з теми дисертаційної роботи).*

16. Патент на корисну модель № 122552 U Україна, МПК: C02F 101/20, C02F 1/62, B01J 20/00, C02F 103/20, C02F 1/28. Спосіб зниження вмісту Плюмбуму у м'язах риб / Грициняк І. І., Параняк Р. П., **Градович Н. І.**, Забитівський Ю. М., Колесник Н. Л., Симон М. Ю.; заявник та патентовласник Інститут рибного господарства НААН України. № u201708567; заявл. 21.08.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1. *(Дисертант брала участь у використанні способу в рибному господарстві з метою проведення власних досліджень з теми дисертаційної роботи).*

17. Патент на корисну модель № 122553 U Україна, МПК: C02F 1/62, C02F 1/28, B01J 20/00, C02F 101/20, C02F 103/00. Спосіб зниження вмісту Кадмію у м'язах риб / Грициняк І. І., Параняк Р. П., **Градович Н. І.**, Забитівський Ю. М., Колесник Н. Л., Симон М. Ю.; заявник та патентовласник Інститут рибного господарства НААН України. № u201708568; заявл. 21.08.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1. *(Дисертант брала участь у використанні способу в рибному господарстві з метою проведення власних досліджень з теми дисертаційної роботи).*

18. Патент на корисну модель № 122554 U Україна, МПК: C02F 101/20, C02F 1/62, B01J 20/16, C02F 103/20, C02F 1/28. Спосіб зниження вмісту Плюмбуму у водоймах рибогосподарського призначення / Грициняк І. І., Параняк Р. П., **Градович Н. І.**, Забитівський Ю. М., Колесник Н. Л., Симон М. Ю.; заявник та патентовласник Інститут рибного господарства НААН України. № u201708567; заявл. 21.08.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1. *(Дисертант брала участь у використанні способу в рибному господарстві з метою проведення власних досліджень з теми дисертаційної роботи).*

## ABSTRACT

Gradovych N. I. Dynamics of Plumbum and Cadmium content in artificial hydro-ecosystems and the organism *Hypophthalmichthys molitrix* Valenciennes and methods of its correction. Qualification scientific work on the rights of manuscripts.

Thesis for a candidate degree in agricultural sciences in specialty 03.00.16 "Ecology" (101 – Ecology). Lviv National Agricultural University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2019.

The sign of the active anthropogenic influence on the environment has long been the pollution of surface water by heavy metal ions and other dangerous substances. The presence of such contamination usually negatively affects living organisms that are more or less dependent on contaminated water bodies. Particularly significant is contamination on growth, development and parameters of life of hydrobionts. Problems of environmental risk associated with pollution of water bodies are extremely relevant in the process of exploitation of fish-breeding ponds. On the one hand, most such facilities are located in the zone of active influence of agriculture, transport, recreation and industry, and therefore there is a target for the entry of heavy metals capable of cumulation. On the other hand, aquaculture production is an important component of the population's diet, and its ecological safety is of paramount importance.

The dissertation deals with the following aspects of the influence of heavy metals pollution on pond aquaculture: the distribution of heavy metals in the hydroelectric system of fish-breeding ponds and its seasonal dynamics; age and seasonal features of the accumulation of Cadmium and Plumbum in muscles, gills, kidneys, liver and blood of white carp. The influence of intoxication with cadmium and plumbum on hematological parameters (erythrocytes, hemoglobin, hematocrit), as well as the activity of digestive enzymes. The revealed patterns substantiate the mechanisms of the impact of heavy metal pollution of fish-breeding ponds on their productivity. The controlled factors influencing the level of pollution of the water environment by heavy metals and the possibility of influencing the process of

accumulation of heavy metals in the body of white carp are studied. The conclusions are based on the results of laboratory experiments and field studies conducted in conditions of Lviv region on the basis of the fish breeding ponds of the Lviv experimental station of the Institute of Fisheries of the NAAS. The main sources of contamination of ponds by heavy metals are anthropogenic sources.

The dissertation work for the first time deals with a complex system study of the features of the accumulation of Plumbum and Cadmium in the body of white carp taking into account age-appropriate for the season of intense weight gain; the peculiarities of cumulative accumulation of Plumbum and Cadmium *in vitro* in organs and tissues of the white carpal were studied. The influence of liming of the pond on the process of accumulation of Plumbum and Cadmium in the muscles of white silver carp has been specified. A further development of the technique of using natural sorbents to control the content of heavy metals in water was obtained. The reduction of the content of Plumbum and Cadmium in water directly after the introduction of zeolite and its subsequent dynamics at various allowable values of temperature, hydrogen index, metal content and adsorbent have been studied and specified. For the first time it was confirmed the possibility of reducing the content of Plumbum and Cadmium in the muscles of the silver carp during the introduction of zeolite in the fish-breeding pond.

The paper confirms the tendency to increase the content of metals in the body of white silver carp at the end of the vegetation period, The intensity of accumulation of Cadmium and Plumbum in the one-year-olds is more pronounced than in the two-year-olds. The data on the tissue-concentrators of Plumbum and Cadmium in two-year-olds white silver carp is specified. Cadmium content in the liver, liver, kidneys, gills and blood of one-year-olds white silver carp definitely increases during the season, in the two decades the growth tendency is less pronounced; the proportion of this metal decreases in the sequence of the kidney>liver>gills>muscle>blood in one-year-olds.

At the end of the season, the content of Cadmium in muscles at one-year-olds was 0.047, and two-year-olds - 0.061 mg/kg, which did not exceed the permissible

standards. Plumbum content in tissues and organs of one-year-olds and two-year-olds of white silver carp grows during the season; the proportion of this metal decreases in the sequence of the kidney>gills>muscle>liver>blood of two-year-olds. At the end of the season, the content of Plumbum in muscles of one-year-olds was 0.098, two-year-olds were 0.187 mg/kg, which did not exceed the permissible standards. During the season, we observe a decrease in the content of Plumbum (from 32 to 20 mg/kg) and an increase in the content of cadmium (from 0.20 to 0.60 mg/kg) in phytoplankton, which can affect the preferential ways of getting these metals into the body of the silver carp.

Studies *in vitro* have shown that for the actions 2 and 4 of the MPCs of Plumbum and Cadmium ions in the water environment for 15 and 30 days, a statistically significant increase in the content of these metals in tissues and organs of the white silver carp is observed: at 2 MPC in 15 days in the liver, gills and blood, we see a significant difference with  $p<0.001$  the difference between cadmium and control. After 30 days or under the action of the MPC Cd. such a difference is observed in all organs. And under the action of Plumbum, in all cases, we have a reliable  $p<0.01$  difference in the content of this metal from control. The content of the most Cd in gills and blood, the slowest occurs in the accumulation of cadmium in the kidneys. Under the action of Plumbum, its content in blood increases most of all. At the level of the accumulated plumbum at 4 MPC in 30 days the concentration decreases in the sequence: gills > blood > liver > kidney > muscles>blood; by relative growth relative to control: blood > gills >muscles >liver > kidney. By the level of accumulated cadmium at 4 MPC in 30 days concentration decreases in sequence: kidneys > gills > liver > muscle > blood; by relative growth in terms of control: gills > blood > kidney > muscle > liver.

For the first time, the peculiarities of the accumulation of Plumbum and Cadmium in organs and tissues of the white silver carp were studied. It was studied that the presence of Cadmium increases (in the case of gills it is significant) that the cumulative effect of Plumbum in silver carp is studied; Cumulation of Cadmium in

the presence of Plumbum can be both greater in separate organs (muscles) and smaller (kidneys) in comparison with accumulation in the absence of another metal.

At intoxication with Plumbum and Cadmium (2 and 5 MPC) there is a decrease in the number of red blood cells, hemoglobin and hematocrit levels. At 2 MPC, on the 6th day, the average level of erythrocytes under the action of Plumbum practically does not change, and on the 12th, it decreases by 7%, while the cadmium on the 6th day causes a fall of 14%, and the 12th - by 16%. With increasing concentration of heavy metal ions, an increase in the degree of influence is confirmed. By action 5 MPC on the 6th day, the average number of red blood cells under the action of Plumbum decreases by 4%, and on the 12th - by 14% relative to control, while cadmium on the 6th day causes a decrease of 21%, and on 12th - by 18%. Hemoglobin decreases by 4-41% of the hematocrit number - by 4-30%. Negative effects, due to the presence of Cadmium ions, come much faster compared to Plumbum.

Limit (1.0 MPC) and sub-limit (0.5 MPC) concentrations of Plumbum and Cadmium during 3-28 days significantly affect the activity of digestive enzymes. The picture is significantly dependent on the concentration and time of intoxication. Under the action of the limiting level of ions, Plumbum will produce significant changes in the activity of digestive enzymes: a decrease in practically double the activity of amylase and trypsin. The activity of lipase practically are not changed. Limit concentrations (1.0 MPC) of cadmium ions will cause changes in the activity of trypsin: first, its activity decreases, later returns to the previous level; the activity of amylase and lipase vary little.

The peculiarities of the effect of liming on the content of Plumbum and Cadmium in the water of the fish pond have been specified, and its influence on the cumulation of these metals in phytoplankton and in the body of the white silver carp in the conditions of the pond has been studied. Cadmium is accumulated in silver carp muscles intensively with higher values of hydrogen index and with a slight deviation of the results of experiments, while significant differences in the content of the Plumbum depending on the group, and in the acidified environment, the process

of penetration of Plumbum in the body of fish is somewhat slowed down. In general, the transport of Plumbum in the body of silver carp more depends on the pH, however, a significant dispersion of the results of the Plumbum content compared to Cadmium was detected. When loading 2 MPC of Plumbum, the content of this metal in the muscles of silver carp increased by 11 times in 20 days at pH = 6 and only 2.4 times at pH= 8.5; when loading 5 MPC – by 16 and 8 times respectively. When loaded 2 MPC with Cadmium we have respectively 2.3 and 2.8 times; when loading 5 MPC – 3.1 and 4.7 respectively. Thus, keeping a controlled value pH within the limits of the fishing regulations (within the limits of 6,5-8,5) near the upper or lower boundary makes it possible to notice the influence of the dynamics of the accumulation of one of the metals.

Measures are proposed to improve the condition of hydroecosystems of freshwater reservoirs, which includes the use of zeolite as a sorbent. The effectiveness of the claimed method and its advantages are confirmed by an example of a specific implementation of the method. When zeolite was introduced at a rate of 282 kg / ha, the Cadmium content in the water gradually decreased and remained low during the 2 months. The volume of the Plumbum in the water first decreased significantly, later grew to almost the previous level. The content of Cadmium and Plumbum in silver carp carcass in two months was significantly less than before the introduction of zeolite. Its dosage, orma, duration of exposure, temperature and pH influences on the sorbtion effectiveness of heavy metals by zeolite. Increasing the temperature and pH causes a decrease in the residual concentration of cadmium ions in the aqueous medium. The more complete absorption of ions in Plumbum occurs at elevated temperatures and a lowered hydrogen content of the aqueous medium.

**Key words:** Cadmium, Plumbum, surface water pollution, fish-breeding pond, silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix* Valenciennes), intoxication, adsorption.

**List of publications by the external PhD student on the subject of the dissertation**

*Publications in specialized scientific journals*

1. Hradovych N. I., Paranyak R. P., Oseredchuk R. S. Distribution of lead and cadmium in fish-breeding ponds hydroecosystems. *Scientific journal of Lviv National Stepan Gzhytsky University of Veterinary Medicine and Biotechnologies*. 2015. Vol. 17 (3). P. 380–388.
2. Hradovych N. I. Influence of the active reaction aquatic environment to some accumulation of heavy metals in muscle tissue of silver carp. *Scientific journal of Lviv National Stepan Gzhytsky University of Veterinary Medicine and Biotechnologies*. 2016. № 1-3 (65). P. 194–199.
3. Hradovych N. I. The influence of zeolites on the content of Cadmium and Plumbum by separate links of trophic chain in hydroecosystems. *Scientific journal of Lviv National Stepan Gzhytsky University of Veterinary Medicine and Biotechnologies*. 2016. № 2-2 (67), P. 61–65.
4. Paranyak R. P., Plodysta N. I. Antioxidant enzymes activity in carp's liver at increased lead concentration in water. *Scientific journal of Lviv National Stepan Gzhytsky University of Veterinary Medicine and Biotechnologies*. 2011. Vol. 13, № 4 (4). P. 319–324.
5. Plodysta N. I. Accumulation of lead in carp's tissues at increased lead concentration in water / Paranyak R.P., Plodysta N.I. *Journal of Lviv National Agrarian University: agronomy*. 2011. № 15 (1). P. 508–512.
6. Plodysta N. I., Oseredchuk R. S. Major ways pollution of agroecosystems with cadmium and it's influence on the animal organism. *Innovation in the development of modern agricultural production: materials of the International scientific and practical conference*. October 21-22, 2010. Lviv. P. 249–254.

*Publication included to the international science journals bases*

7. Hradovych N. I., Paranyak R. P., Zabytivskiy Yu. M. Features of the



accumulation of Plumbum and Cadmium in the organism of the Hypophthalmichthys molitrix Valenciennes. *The Animal Biology scientific journal*, 2015, vol. 17, № 4. P. 35–41.

8. Hradovych N. I. Ecotoxicological influence of plumbum and cadmium on hematological parameters of the organism silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) / *Scientific journal of Lviv National Stepan Gzhytsky University of Veterinary Medicine and Biotechnologies*. 2017. № 19 (74). P. 24–28.

### ***Other publications***

9. Hradovych N. I. Biomagnification of heavy metals in the trophic chains of freshwater ecosystems / Hradovych N. I. *Water: Problems and Solutions: theses of the scientific and practical conference with international participation*. July 5-8. 2017, Rivne-Zhytomyr. P. 70–73.

10. Hradovych N. I. The problem of toxic pollution of the hydroelectric system / Hradovych N. I. *Current state and prospects of efficient use of land resources Polissya: theses of the scientific and practical conference*. May 19, 2018. Zhytomyr. P. 39–44.

11. Plodysta N.I. Plumbum in the biosphere and its toxic effects on the living organism / Plodysta N.I., Oseredchuk R. S. *Farmer: monthly magazine: scientific, production, information, practical advice, advertising and announcements*. 2010. Lviv. №11. P. 29–31.

### ***Patents***

12. Patent for utility model № 115739 U Ukraine, MPU: B01J 20/00, C02F 1/62, C02F 1/28, C02F 103/00. Method for reducing the content of heavy metals in hydroecosystems / Hradovych N. I., Paranyak R. P., Zabytivskiy Yu. M. № u201611368; 25.04.2017 № 8.

13. Patent for utility model № 122549 U Ukraine, MPU: C02F 103/20, C02F 1/28, C02F 1/62, C02F 101/20, B01J 20/16. Method for reducing the Cadmium

content in fishery management reservoirs/ Hrytsyniak I. I., Paranyak R. P., Hradovych N. I., Zabytivskyi Yu. M., Kolesnik N. L., Symon N. Yu. № u201708564; 10.01.2018 № 1.

14. Patent for utility model № 122550 U Ukraine, MPU: C02F 1/62, C02F 1/28, C02F 103/20, B01J 20/00, C02F 101/20. Method for reducing the content of Cadmium in phytoplankton of fishery management reservoirs / Hrytsyniak I. I., Paranyak R. P., Hradovych N. I., Zabytivskyi Yu. M., Kolesnik N. L., Symon N. Yu. № u201708565; 10.01.2018 № 1.

15. Patent for utility model № 122551 U Ukraine, MPU: C02F 1/62, B01J 20/00, C02F 103/20, C02F 101/20, C02F 1/28. Method of reducing the content of the Plumbum in the phytoplankton of the reservoirs of fishery management / Hrytsyniak I. I., Paranyak R. P., Hradovych N. I., Zabytivskyi Yu. M., Kolesnik N. L., Symon N. Yu. № u201708566; 10.01.2018 № 1.

16. Patent for utility model № 122551 U Ukraine, MPU: C02F 101/20, C02F 1/62, B01J 20/00, C02F 103/20, C02F 1/28. Method for reducing the content of the Plumbum in the tissues of fish in the reservoirs of fishery management / Hrytsyniak I. I., Paranyak R. P., Hradovych N. I., Zabytivskyi Yu. M., Kolesnik N. L., Symon N. Yu. № u201708567; 10.01.2018 № 1.

17. Patent for utility model № 122551 U Ukraine, MPU: C02F 1/62, C02F 1/28, B01J 20/00, C02F 101/20, C02F 103/00. Method of reducing the content of the Cadmium in the tissues of fish in the reservoirs of fishery management / Hrytsyniak I. I., Paranyak R. P., Hradovych N. I., Zabytivskyi Yu. M., Kolesnik N. L., Symon N. Yu. № u201708568; 10.01.2018 № 1.

18. Patent for utility model № 122551 U Ukraine, MPU: C02F 101/20, C02F 1/62, B01J 20/16, C02F 103/20, C02F 1/28. Method for reducing the Plumbum content in fishery management reservoirs / Hrytsyniak I. I., Paranyak R. P., Hradovych N. I., Zabytivskyi Yu. M., Kolesnik N. L., Symon N. Yu. № u201708567; 10.01.2018 № 1.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	22
ВСТУП.....	23
<b>РОЗДІЛ 1. ЕКОТОКСИКОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА ЇХ ВПЛИВ НА ЯКІСТЬ РИБОГОСПОДАРСЬКОЇ ПРОДУКЦІЇ (огляд літератури) .....</b>	
1.1. Важкі метали у екосистемах .....	29
1.1.1. Джерела та міграційні шляхи важких металів .....	29
1.1.2. Екотоксикологічні ефекти важких металів .....	38
1.2. Біоаккумуляція та біомагніфікація у трофічних ланцюгах гідроекосистеми .....	44
1.2.1. Видові та вікові особливості кумулятивного ефекту важких металів в організмах риб .....	44
1.2.2. Механізми токсичної дії важких металів у організмі коропових риб .....	52
1.2.3. Адаптаційні властивості риб до екологічного стресу та методи зменшення впливу важких металів .....	55
Висновки до розділу 1.....	58
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1.....	60
<b>РОЗДІЛ 2. УМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ І МЕТОДИКИ ВИВЧЕННЯ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У КОМПОНЕНТАХ ГІДРОЕКосИСТЕМ РИБОВОДНИХ СТАВКІВ ТА БІОМЕТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РИБ.....</b>	
2.1. Обґрунтування напрямів та схема досліджень .....	72
2.2. Визначення гідрохімічних показників водойм .....	84
2.3. Визначення біоструктурних особливостей гідроекосистеми.....	85
2.4. Визначення вмісту важких металів .....	87
2.5. Біохімічні показники організму товстолаба .....	89

2.5.1. Визначення гематологічних параметрів крові товстолоба.....	89
2.5.2. Визначення активності травних ферментів.....	90
2.5.3. Визначення показників антиоксидантної системи .....	91
2.6. Статистичні методи обробки даних .....	92
Висновки до розділу 2.....	96
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2.....	96
<b>РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ НАКОПИЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ</b>	
<b>У КОМПОНЕНТАХ ГІДРОЕКОСИСТЕМИ РИБОВОДНИХ</b>	
<b>СТАВІВ.....</b>	
3.1. Вміст Плюмбуму та Кадмію у воді та донних відкладах .....	99
3.2. Вміст Плюмбуму та Кадмію у трофічних ланках	
гідроекосистеми.....	108
3.3. Вміст Плюмбуму та Кадмію у органах і тканинах товстолоба.....	115
Висновки до розділу 3.....	123
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3.....	125
<b>РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ КУМУЛЯЦІЇ ПЛЮМБУМУ ТА КАДМІЮ У</b>	
<b>ТКАНИНАХ ТОВСТОЛОБА ЗА ДІЇ ЙОНІВ ВАЖКИХ</b>	
<b>МЕТАЛІВ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ .....</b>	
Висновки до розділу 4.....	140
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4.....	142
<b>РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ ПЛЮМБУМУ ТА КАДМІЮ НА ОКРЕМІ ФІЗІОЛОГО-</b>	
<b>БІОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В ОРГАНІЗМІ ТОВСТОЛОБА.....</b>	
5.1. Вплив інтоксикації Плюмбумом та Кадмієм на гематологічні	
параметри.....	144
5.2. Вплив субгранично-допустимих концентрацій Плюмбуму та	
Кадмію на активність травних ферментів.....	148
5.3. Вплив інтоксикації Плюмбумом на активність	
антиоксидантних ферментів .....	152
Висновки до розділу 5.....	156
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5.....	158

РОЗДІЛ 6. ШЛЯХИ ТА ЗАХОДИ ВПЛИВУ НА ПРОЦЕСИ МІГРАЦІЇ ПЛЮМБУМУ ТА КАДМІЮ У РИБНИЦЬКОМУ СТАВІ .....	159
6.1. Роль водневого показника водного середовища ставу у міграції Плюмбуму та Кадмію в організм товстолюба .....	161
6.2. Використання природних адсорбентів для зниження рівню Плюмбуму та Кадмію .....	168
Висновки до розділу 6 .....	178
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 6 .....	181
РОЗДІЛ 7. АНАЛІЗ І УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	183
Висновки до розділу 7 .....	204
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 7 .....	205
ВИСНОВКИ .....	218
ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ .....	220
ДОДАТКИ .....	221

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АОС – антиоксидантна система;

БСК – біохімічне споживання кисню протягом 5 діб;

ВМ – важкі метали;

ГДК – гранично допустима концентрація;

ГДК<sub>рибгосп</sub> – гранично допустима концентрація для рибогосподарських ставів;

ГП – глутатіонпероксидаза;

КАТ – каталаза;

мкмоль – мікромоль;

ПОЛ – перекисне окислення ліпідів;

СОД – супероксиддисмутаза;

ХСК – хімічне споживання кисню;

*M* – середнє значення;

*m* – середнє квадратичне відхилення;

*n* – кількість;

*p* – значення критерію вірогідності;

*t*<sub>емп</sub> – емпіричне значення *t*-критерію;

*t*<sub>теор</sub> – теоретичне значення *t*-критерію

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Забруднення поверхневих вод йонами важких металів є ознакою інтенсивного антропогенного навантаження та створює проблеми у використанні водних ресурсів. Плюмбум та Кадмій є дуже небезпечними для живих організмів елементами. У прісноводних водоймах часто виникають умови для їх накопичення [18, 90, 101]. Процеси міграції цих металів у екосистемах водойм та їх кумуляція у трофічних ланцюгах залежать від численних факторів. Розуміння цих залежностей є важливим з погляду екобезпеки продукції акваекосистем у разі їх використання у рибництві.

Основними об'єктами прісноводної культури в Україні є представники родини коропових, у т. ч. білий і строкатий товстолоби. Їх вирощування у ставках, що можуть зазнавати забруднення Плюмбумом та Кадмієм, передбачає контроль як середовища вирощування, так і вмісту цих металів у кінцевій продукції [135, 155]. Разом із тим, орієнтування на дотримання рибогосподарських ГДК металів у воді може виявитись недостатнім, якщо йони цих металів кумульовані у ставковій рослинності (що особливо актуально у випадку товстолоба). Виявлення ж перевищення вмісту на етапі отримання готової продукції ставу є економічно збитковим.

Розуміння закономірностей міграції Плюмбуму та Кадмію у гідроекосистемі рибницького ставу та їх накопичення у трофічних ланцюгах є важливим у контексті забезпечення належної якості й харчової безпеки товарної риби, продуктивності рибницьких підприємств та екологічного стану поверхневих водойм [5, 15, 16, ]. Тому актуальними є наукові дослідження, скеровані на вивчення впливу міграції та локалізації важких металів на окремі фізіолого-біохімічні процеси в організмі *Hypophthalmichthys molitrix* Valenciennes – виду широко розповсюдженого в аквакультурі на території України, а також одного з добрих біоіндикаторів у водних екосистемах.

Іншою актуальною проблемою є потреба розроблення способів зниження вмісту важких металів у гідроекосистемах рибогосподарського призначення для одержання екобезпечної продукції [8, 28, 93, 129].

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційні дослідження є частиною науково-дослідної роботи, що велася впродовж 2011-2018 рр. кафедрою екології Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнології імені С. З. Гжицького за держбюджетними темами: «Вивчити вплив антропогенного забруднення природних і штучних екосистем на живі організми та розробити систему заходів зниження його дії» за 2011-2015 рр. (номер державної реєстрації 01124U000760) та «Екологічний моніторинг природних і штучних екосистем та розробка заходів із зниження антропогенного навантаження на їх структуру та функціонування» за 2016-2020 рр. (номер державної реєстрації 00116U004275).

**Мета і завдання дослідження.** Мета дисертаційної роботи – з'ясувати зв'язок екологічного стану штучних гідроекосистем та забруднення води Плюмбумом і Кадмієм з фізіолого-біохімічними процесами в організмі *Hypophthalmichthys molitrix* Valenciennes, розробити способи корекції вмісту цих металів у середовищі ставів.

Для досягнення поставленої мети вирішували такі завдання:

- ✓ встановити особливості розподілу вмісту Плюмбуму та Кадмію у окремих складових ставової екосистеми;
- ✓ провести аналіз кумуляції вмісту Плюмбуму та Кадмію в організмі білого товстолоба;
- ✓ встановити вплив Плюмбуму та Кадмію на фізіологічні та біохімічні процеси організму білого товстолоба;
- ✓ вивчити вплив гідрологічних умов на стан гідроекосистеми;
- ✓ розробити способи корекції вмісту Плюмбуму та Кадмію у компонентах штучної гідроекосистеми.



*Об'єкт дослідження:* процеси міграції Плюмбуму та Кадмію в довкіллі та аналіз динаміки їх впливу на адаптивно-компенсаторні можливості організму *Hypophthalmichthys molitrix*.

*Предмет дослідження:* закономірності кумуляції Плюмбуму та Кадмію у організмі *Hypophthalmichthys molitrix* за модельних умов впливу різних концентрацій йонів цих металів у гідроекосистемі, а також способи корекції зниження їх вмісту.

**Методи досліджень.** Для виконання поставлених завдань використали основні методи екологічного дослідження: спостереження за станом води в екосистемах, лабораторні експерименти та моделювання процесів; фізико-хімічні (визначення фізико-хімічних властивостей води); біохімічні методи (концентрація гемоглобіну, продуктів ПОЛ, активність ензимів антиоксидантної системи); фізико-хімічні (концентрація металів у м'язовій тканині); морфологічні (кількість еритроцитів); статистичні (встановлення достовірності результатів досліджень).

**Наукова новизна одержаних результатів.** Основні наукові положення, що визначають новизну результатів і виносяться на захист, такі.

*Вперше:*

✓ проведено комплексне системне вивчення особливостей накопичення Плюмбуму та Кадмію у організмі *Hypophthalmichthys molitrix* із врахуванням вікових особливостей упродовж сезону інтенсивного вирощування і показано, що однорічки білого товстолоба інтенсивніше накопичують ці метали порівняно із дворічками;

✓ вивчено особливості сукупного накопичення Плюмбуму та Кадмію *in vitro* у органах та тканинах білого товстолоба. Дослідження підтвердили, що присутність у водному середовищі обох металів у концентрації 2 ГДК кожен спричиняє у випадку товстолоба помітне збільшення кумуляції Pb у присутності Cd. Присутність Плюмбуму незначно впливає на кумуляцію Кадмію, лише на 30-й день у нирках маємо вірогідне ( $p < 0,01$ ) зменшення кумулювання Кадмію порівняно із випадком відсутності Pb;

✓ доведено, що присутність Кадмію збільшує (у випадку зябер – істотно) кумулятивний ефект Плюмбуму у організмі *Hypophthalmichthys molitrix*;

✓ обґрунтовано можливість застосування показників стану еритропоезу, процесів пероксидного окиснення ліпідів та антиоксидантного метаболізму в еритроцитах риб з біоіндикаційною метою.

*Удосконалено:*

✓ підходи щодо ефективності вапнування задля впливу на вміст Плюмбуму та Кадмію у воді та складових компонентах екосистеми ставу. Показник *pH* істотно впливає на інтенсивність поглинання Плюмбуму та Кадмію в організмі білого товсто лоба, що доведено у лабораторних умовах при дії граничних та кратних їм концентрацій йонів цих металів. Доведено, що повніша адсорбція Плюмбуму відбувається у лужному середовищі, а Кадмій краще адсорбується у кислому середовищі.

*Отримала подальший розвиток*

✓ методика використання природних сорбентів для зниження вмісту важких металів у воді і вона використовується у гідроекосистемах рибогосподарського призначення.

**Практичне значення отриманих результатів.** Напрацювання автора, які стосуються удосконалення технології зниження вмісту важких металів у гідроекосистемі рибницького ставу, розглянуті і схвалені ДП ДГ Львівської дослідної станції ІРГ НААН України, що підтверджено відповідною довідкою.

Внесення цеоліту у водойми рибогосподарського призначення забезпечило зниження вмісту Плюмбуму та Кадмію у воді – у 1,7 раза та 2,1 раза відповідно і у м'язовій тканині *Hypophthalmichthys molitrix* – вміст металів знизився на 33% і 42% відповідно, що засвідчено довідкою.

Результати досліджень можна застосовувати для обґрунтування антропоєкологічного ризику від забруднення рибогосподарських водойм важкими металами; під час розробки способів профілактики та корекції порушень метаболізму в організмі риб за умов вирощування у ставах, розміщених поблизу індустріальних центрів і транспортних магістралей.

Особливості зумовлених металами порушень в організмі риб можуть висвітлюватись у курсах лекцій з екології, агроекології, екологічної біохімії та екологічної токсикології у вітчизняних університетах та інших вищих навчальних закладах. Результати роботи введені в навчальний процес кафедри екології та біології, водних біоресурсів та аквакультури Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім. С. З. Гжицького.

**Особистий внесок здобувача.** Усі наукові результати, викладені в дисертації і винесені на захист, отримані автором особисто за методичного консультування наукового керівника. З наукових праць, опублікованих у співавторстві, у дисертації використані лише ті ідеї та положення, які є результатом особистої роботи здобувача. Конкретний внесок здобувача зазначено у списку публікацій.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали досліджень неодноразово доповідались на всеукраїнських та міжнародних конференціях та семінарах, зокрема: Міжнародна науково-практична конференція «Інноваційність розвитку сучасного аграрного виробництва» (Львів, 21-22 жовтня 2010 року); Міжнародна науково-практична конференція «Інноваційність розвитку сучасного аграрного виробництва», присвячена Всесвітньому рокові ветеринарної медицини та 130-річчю заснування цісарсько-королівської ветеринарної школи у Львові (Львів, 27-28 жовтня 2011 року); XIV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених «Молоді вчені у вирішенні актуальних проблем біології, тваринництва та ветеринарної медицини», присвячена 100-річчю від дня народження доктора біологічних наук, професора Скородинського Зеновія Павловича (3–4 грудня 2015 р., м. Львів); Міжнародна науково-практична конференція «Інновації у ветеринарній медицині та аграрному виробництві, (Львів, 3-4 листопада 2016 року); Науково-практична конференція із міжнародною участю «Вода: проблеми та шляхи вирішення» (Рівне – Житомир, 5-8 липня 2017 року); Науково-практична

конференція «Сучасний стан і перспективи ефективного використання земельних ресурсів Полісся» (Житомир. 19 травня 2018 року).

**Публікації.** За темою дисертаційної роботи опубліковано 18 друкованих наукових робіт, у т. ч. 6 статей у фахових виданнях України, 2 статті у виданні, що належать до міжнародних наукометричних баз, 3 – у матеріалах і тезах конференцій, отримано 7 патентів України на корисну модель.

**Структура та обсяг дисертаційної роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків, пропозицій виробництву, списку використаної літератури та додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 236 сторінках машинописного тексту, ілюстровано 13-ма рисунками, текст містить 31 таблицю, у бібліографії наведено 279 літературних джерел, у тому числі 97 англомовних, дисертація містить 4 додатки.

**РОЗДІЛ 1**  
**ЕКОТОКСИКОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ**  
**ТА ЇХ ВПЛИВ НА ЯКІСТЬ РИБОГОСПОДАРСЬКОЇ ПРОДУКЦІЇ**  
**(огляд літератури)**

**1.1. Важкі метали у екосистемах**

**1.1.1. Джерела та міграційні шляхи важких металів**

Важкі метали (ВМ) є важливими складниками антропогенного забруднення довкілля [2, 9, 66]. Вони характеризуються значною хімічною стабільністю, високою біологічною токсичністю, здатністю до кумуляції у живих організмах і негативно впливають на стан здоров'я.

Важкі метали – нечітко визначена група елементів з металічними властивостями, що зазвичай включає перехідні метали, деякі металоїди, лантаноїди і актиноїди. Деякі джерела до числа ВМ налічують до п'яти десятків елементів. У зв'язку з цим кількість елементів, що відносять до групи важких металів, змінюється в широких межах. Як критерії використовують численні характеристики: поряд з атомною масою й густиною також токсичність, розповсюдженість у природному середовищі, ступінь використання у природних та техногенних циклах [9].

Прийнято вважати, що важкі метали є елементами, що мають атомну вагу між 63 і 200, і питому густину понад 5,0. Деякі із цих металів, такі як Cr, Cu, Ca, Co, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni та Zn є мікроелементами і у певних кількостях потрібні організму (задіяні в окисно-відновних процесах, є компонентами різних ферментів, беруть участь у регулюванні осмотичного тиску тощо); інші ж, такі як Cd, Pb і Hg не мають біологічної ролі, є несуттєвими і потенційно шкідливими для життєдіяльності організмів, у тому числі мікроорганізмів [93].

Важливість досліджень, пов'язаних із важкими металами, обумовлена, з одного боку, зростаючими об'ємами цих металів, що потрапляють у довкілля

внаслідок діяльності людини, а з іншого – шкодою, що вони завдають, зокрема, живим організмам. Забруднення важкими металами водних, земельних ресурсів, їх вміст у об'єктах флори та фауни перебуває у фокусі уваги численних екологічних досліджень і привертає значну увагу в усьому світі. Дослідженню вмісту ВМ у ґрунтах присвячено роботи [23, 40, 41, 51, 66] та багато інших. Вміст та шляхи потрапляння ВМ у водні екосистеми є предметом дослідження у [18, 27, 31, 81]. Міграція ВМ у екосистемах різного типу вивчалась у [14, 26, 41]. Біологічні особливості акумуляції ВМ вивчались у [6, 13, 17, 23, 31, 36, 37, 42, 54, 69] та численних інших.

Важкі метали часто зустрічаються у природних умовах. Породи і ґрунти є основними природними джерелами важких металів у навколишньому середовищі [70]. Первинні породи магматичної природи містить велике різноманіття різних хімічних елементів. Важкі метали включені в якості мікроелементів в кристалічну решітку первинних мінералів, які утворюються при охолодженні магми. Внаслідок вивітрювання фрагменти породи можуть змінювати фізичну форму, хімічний склад та географічне розташування. Важливу роль у міграції ВМ відіграє вода. Розчинні властивості води стосовно окремих хімічних речовин значною мірою залежать від значення водневого показника, котрий може змінюватись у достатньо широких межах. Для прикладу, при протіканні води у вапняках ( $\text{CaCO}_3$ ) її рН може збільшуватись до 8, тоді як при протіканні по граніті, що складається переважно із кварцу ( $\text{SiO}_2$ ) та польових шпатів, кислотність збільшується і водневий показник може наближатись до 6. За присутності піриту ( $\text{FeS}_2$ ) окислення мінералу спричиняє подальше утворення кислих вод, що впливає на розчинність важких металів і підвищує їх мобільність [95]. Падіння показника рН до 5 і нижче може спричинити серйозні проблеми для гідроекосистем [74]. Присутні у розчині мобільні йони важких металів поширюються нижче за течією і можуть бути знерухомлені адсорбцією на глинистих матеріалах, водоростями чи іншим способом та потрапити на нижні трофічні рівні у трофічних ланцюгах. Ці важкі

метали можуть кумулюватись до критичних рівнів і спричинювати пошкодження організмів на вищому рівні [94].

Таким чином, поверхневі й ґрунтові води відіграють важливу роль у поширенні важких металів як природного, так і антропогенного походження. Поряд із природними джерелами, останнім часом значна частина забруднення, у тому числі важкими металами, пов'язана із діяльністю людини. У таблиці 1.1. перелічено типові джерела забруднення ґрунтових вод важкими металами та супутніми неорганічними й органічними речовинами [70].

Таблиця 1.1

**Типові джерела органічних та неорганічних речовин,  
що спричиняють забруднення ґрунтових вод [70]**

Джерело	Неорганічні забруднювачі	Органічні забруднювачі
Сільськогосподарські території	Важкі метали, солі (Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Пестициди
Міські території	Важкі метали (Pb, Cd, Zn), солі	Нафтопродукти, біорозкладна органіка
Промислові райони	Важкі метали, металоїди, солі	Поліциклічні ароматичні вуглеводні (РАН), хлоровані вуглеводні, вуглеводні (бензол, толуол, ксилол), нафтопродукти
Звалища	Солі (Cl <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ), важкі метали	Біорозкладна органіка і ксенобіотики
Шахтні відходи	Важкі метали, металоїди, солі	Ксенобіотики
Донні відклади	Важкі метали, металоїди	Ксенобіотики
Звалища небезпечних відходів	Важкі метали, металоїди	Концентровані ксенобіотики
Витіки із ємностей для зберігання	–	Нафтопродукти
Лінійні джерела (автомагістралі, залізниці, каналізація і т.д.)	Важкі метали (Cd, V, Pb), солі	РАН, нафтопродукти, пестициди

Ґрунт і розчинена органіка можуть збагачуватись важкими металами за допомогою сорбційних процесів. Отримані ґрунтово-органічно-металеві комплекси підлягають вилуговуванню і переносу у ґрунтові води. На поверхні ґрунту, ВМ можуть бути випущені в атмосферу внаслідок поверхневої ерозії і розкладу колоїдних комплексів [70].

Сьогодні основним джерелом викидів у атмосферу багатьох важких металів є діяльність людини, а не природні джерела. У таблиці 1.2. наведено відповідні величини для Кадмію, Плюмбуму, Купруму та Цинку: із антропогенних джерел у атмосферу надходить у десятки й сотні разів більше ВМ, аніж з природних [75].

*Таблиця 1.2*

**Оціночні викиди ВМ у атмосферу (у тис. тонн/рік) [75]**

Елемент	Природні джерела	Антропогенні викиди
Кадмій	0,29	5,5
Плюмбум	4	400
Купрум	19	260
Цинк	36	840

Важкі метали потрапляють в довкілля внаслідок багатьох видів людської діяльності. Вони входять до складу різноманітних промислових виробів, що у перспективі потраплять у відходи. Викиди ВМ відбуваються на початку виробничого ланцюга, при добуванні руд, при використанні продуктів, що їх містять, а також в кінці виробничого ланцюга [70]. Кадмій використовують у Ni/Cd елементах живлення, сплавах, антикорозійних покриттях, пігментах, сповільнювачах нейтронів у ядерних реакторах. Плюмбум поширений не менш і входить до складу плюмбо-кислотних елементів, пігментів, антидетонаторів, кераміки, пластику, оболонки кабелю, припою тощо. Важкі метали можуть потрапляти у навколишнє середовище як із точкових, так і з дифузних джерел.



Помітну роль у потраплянні й міграції ВМ у довкіллі відіграє сільське господарство. Фосфатні добрива містять деякі кількості Цинку, Кадмію та інших ВМ. Їхній вміст залежить від сировини, що використана при виробництві добрив. Зазвичай, добрива виготовлені на основі осадових порід містять порівняно високий рівень Кадмію, а виготовлені на магматичних породах – помітно нижчі рівні. Вміст цього металу у ґрунтах сільськогосподарських угідь значною мірою залежить від використання добрив [77]. ВМ також входили до складу пестицидів; і хоча останнім часом використання пестицидів, що містять Hg, As, Pb, намагаються обмежувати, чимало їх вносилось протягом минулого століття і зараз знаходяться у агроєкосистемах. У деяких випадках у сільському господарстві використовують продукти переробки стічних вод, що теж можуть містити значні кількості ВМ. Також поширені «тверді речовини біологічного походження» (англ. *biosolids*) [64, 70]. Цей термін стосується осаду стічних вод, відходів тваринництва, твердих побутових відходів, а також деяких промислових відходів, наприклад мулу з паперової маси. Ці речовини використовуються для покращення стану ґрунту внаслідок підвищеного вмісту у них поживних і органічних речовин, що сприяє для обробки складу ґрунту, його пористості, аерації і здатності утримувати воду. Тверді речовини біологічного походження зазвичай містять окрім поживних речовин також ВМ і патогенні організми, такі як кишкова паличка. Представлене комплексне дослідження застосування мулу при обробці орних земель, результати якого свідчать, що таким чином відбувається забруднення ріллі Цинком, Кадмієм та Нікелем і, меншою мірою, Плюмбумом та Хромом [63].

Варто зазначити, що не лише використання у сільському господарстві речовин, що містять ВМ, призводить до забруднення довкілля. Чимало ВМ знаходиться у природі у неактивному стані, тоді як такі види діяльності, як днопоглиблювальні роботи у водотоках, обробка ґрунту, ірригація та меліорація можуть стати поштовхом до мобілізації ВМ, їх переходу у водоносні шари та міграції у довкіллі.

Найбільш важливими промисловими видами діяльності, що спричиняють забруднення довкілля важкими металами, є видобуток корисних копалин, спалювання вугілля, утилізація відходів [70]. Діяльність шахт пов'язана із генерацією великих об'ємів порожньої породи, вміст ВМ у якій може бути значний. При зберіганні такого роду відходів під дією атмосферних чинників відбувається мобілізація ВМ. Таким чином має місце, зокрема, потрапляння у довкілля Арсену, Кадмію, Купруму, Меркурію та Плюмбуму. Так, добування золота може призвести до забруднення довкілля Меркурієм [79]. Моніторинг відвалів, що оточують старі свинцево-цинкові шахти в двох місцях у Великобританії, показав, що відносно великі кількості Cd, Pb, Zn, та, в одному випадку, Cu входять в ґрунт щорічно [84]. Дрібні частинки рудних мінералів при вивітрюванні з хвостосховищ, забезпечують поступлення до 1,46 г/(м кв.·рік) Плюмбуму, 1,41 г/(м кв.·рік) Цинку і 0,027 г/(м кв.·рік) Кадмію. Разом із тим, порівнюючи ці надходження з концентраціями тих же металів у прилеглих ґрунтах видно, що вміст ВМ у цих ґрунтах може змінюватись із значно більшими швидкостями. Метали (передусім Кадмій) вимиваються з ґрунту, ймовірно, в результаті вилуговування, і залишають досліджуваний горизонт ґрунту (0-25 см).

Спалювання вкопного палива (вугілля, нафта, меншою мірою газ) у значній мірі спричиняє випуск ВМ до навколишнього середовища, особливо в атмосферу. При спалюванні вугілля помітна частина попелу разом із гарячими газами потрапляє у повітря незважаючи на використання численних технологій по його вловлюванню. Пересічно лише біля третини леткого попелу підлягає вловлюванню із подальшим використанням при виробництві цементу, кераміки тощо [72].

Проживання населення в урбанізованих умовах супроводжується генерацією значної кількості шкідливих речовин. Барвники, покриття, побутова хімія спричиняються до підвищеного вмісту ВМ у містах [71]. Домашній пил і питна вода – чи не основні джерела Pb у побуті. Зони забруднення повітря такими елементами, як Pb, Zn, Cd, Cu і Ni простягаються на сотні метрів

навколо доріг із інтенсивним рухом. Використання сміттєспалювачів для термічної обробки твердих відходів є одним з основних джерел важких металів, таких як Рb і Hg у атмосфері багатьох міст [73].

Далі більш детально зупинимось на результатах робіт, присвячених вивченню таких ВМ як Плюмбум і Кадмій та їх впливу на біологічні процеси у організмі гідробіонтів загалом та коропових риб зокрема.

Плюмбум належить до числа малопоширених елементів; його вміст у земній корі складає  $1,6 \cdot 10^{-3}\%$  [35]. Вміст Плюмбуму у незабруднених поверхневих водах коливається від десятих долей до кількох мікрограмів в 1 л. У воді річок вміст буває дещо вищим за рахунок переносу зважених часток. Десятки й сотні мікрограмів характерні лише для кислих рудних вод. Концентрація розчиненого Плюмбуму у більшості природних водних систем, у яких присутня достатня кількість двоокису вуглецю і рН яких близький до 8,0 зазвичай досить невелика і не перевищує 10 мкг/л. Причина цього криється у тому, що він порівняно легко вступає у реакцію із макрокомпонентами природних вод, утворюючи нерозчинні карбонати, сульфати, гідроксиди тощо. Проте навіть незначне зниження водневого показника значно підвищує його розчинність. При рН = 6,5 у воді можна розчинити біля 100 мкг Рb(II)/л. При цьому у жорсткій воді розчинність менша – біля 30 мкг/л. Додаткові долі (іноді значні) цього металу можуть знаходитись у воді, будучи адсорбованими зваженими частками, у складних комплексах тощо.

Плюмбум легко утворює комплексні сполуки із більшістю сірко-, фосфо-ро-, киснево- та азотовмісних лігандів, що у кінцевому підсумку приводить до його міграції у різні компоненти гідроекосистем та кумуляції в них. Відомості про ступінь утворення комплексів у прісних водах нерідко суперечливі [35]. За одними спостереженнями біля 8% перебуває у формі вільних йонів Рb<sup>2+</sup>. У інших вказано, що при введенні його в воду озера Мічиган було встановлено, що взаємодія йонів Рb<sup>2+</sup> зі зваженими і колоїдними речовинами, що містяться у воді, відбувається відносно швидко, тоді як комплексоутворення з розчиненими органічними речовинами характеризується як повільний процес. Високий

ступінь закомплексованості  $Pb^{2+}$  властивий також для вод багатьох озер Канади. У поверхневому мікрошарі води з р. Хоксбері (Австралія) частка закомплексованого  $Pb$  (II) нерідко досягає більш 80%. Спостерігається позитивна кореляція між вмістом  $Pb^{2+}$  і розчиненим органічним Карбоном. У той же час в ряді випадків отримані протилежні результати, т. т. основна частина розчиненого  $Pb$  (II) представлена в незакомплексованому стані. Особливо це відноситься до річкових вод. Так, у воді р. Саськуехани (США), що має  $pH = 6,5$ , близько 67% розчиненого  $Pb^{2+}$  представлено незакомплексованими йонами. У воді р. Ярри (Австралія), що містить в середньому 17 мкг/л розчинених форм  $Pb$  (II), близько 45% останнього не поглинається на колоні зі смолою Хелекс-100. Ця частка  $Pb^{2+}$  ймовірно являє собою пов'язаний в комплекси Плюмбум. Результати визначення молекулярної маси комплексних сполук Плюмбу, які виявляються в поверхневих прісних водах, вказують на досить широке їх різноманіття. При цьому  $Pb$  (II) досить високою мірою зв'язується як низькомолекулярними, так і високомолекулярними фракціями органічних речовин, що в свою чергу залежить від якісного складу останніх в різних водних об'єктах. Так, в річкових водах південно-східній частині США переважна частина  $Pb$  (II) виявлена в складі низькомолекулярних комплексів ( $MM < 500$ ). У той же час у воді р. Оттави (Канада)  $Pb$  (II) переважно пов'язаний з органічними речовинами, молекулярна маса яких  $> 45\ 000$ .

Важливе значення в комплексоутворенні  $Pb$  (II) мають інші органічні сполуки, наприклад, поверхнево-активні речовини (ПАР). Є обмежена кількість публікацій, в яких представлені кількісні дані про вміст  $Pb$  (II) в складі колоїдних частинок. Було показано, що колоїдні форми  $Pb$  (II) утворюються в чистих водних розчинах при  $pH > 4$ . Переважна кількість частинок мають розміри більше 30 нм. Однак ці дані характеризують поведінку  $Pb$  (II) при концентраціях, що перевищують його вміст в поверхневих прісних водах [35].

Важливу роль у міграції Плюмбу в поверхневих прісних водах відіграють зважені форми. Кількість  $Pb_{зв}$  виявляє позитивну кореляцію з

мутністю вод. Тому гірські річки найбільш багаті за вмістом зважених форм Рb (II). Так, при збільшенні загальної каламутності від 0,05 до 0,5 г / л частка зважених форм в валовому його вмісті збільшується від 84,8 до 98,2%. [12, 35].

Кадмій – типовий розсіяний елемент. За своїми властивостями він близький до Цинку і міститься як домішка в цинкових рудах. Вміст Cd в земній корі становить близько  $1,3 \cdot 10^{-5}\%$  (за масою) [35]. Кадмій належить до числа типових забруднюючих елементів поверхневих вод. Одним з джерел його надходження в останні є процеси вилуговування з поліметалічних і мідних руд, а також з ґрунтів. Значні кількості Кадмію вносяться в поверхневі води в результаті господарської діяльності. Щорічне виробництво Кадмію в світі складає близько 20 тис. т.

У незабруднених і слабозабруднених річкових водах концентрація Кадмію становить 0,01-0,1 мкг в 1 л. У забруднених же водах вміст Кадмію може досягати десятків мікрограмів в 1 л. В умовах окислення і при  $\text{pH} < 7,0$  велика частка Кадмію знаходиться у вигляді вільних йонів  $\text{Cd}^{2+}$ . При  $\text{pH} > 8,0$  концентрація Кадмію в розчині регулюється твердою фазою  $\text{CdCO}_3$ . В лужному середовищі розчинною формою Кадмію є  $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$ . Комплексоутворення для йонів  $\text{Cd}^{2+}$  виражено у меншій мірі, ніж для багатьох інших металів. Механізм комплексоутворення Кадмію з гумусними речовинами поверхневих вод суші має багато спільного з таким для інших металів. Результати визначення молекулярної маси комплексних сполук Кадмію (II) в поверхневих прісних водах відносно нечисленні, однак вони вказують на переважання в складі комплексів більш низькомолекулярних форм, молекулярна маса яких  $< 500-1000$ . Ці комплекси нерідко складають 50% зв'язаного Cd. Відомості про колоїдні форми міграції Кадмію (II) в прісних водах досить обмежені. Можна вважати, що утворюються вони, як правило, внаслідок адсорбції розчинених форм металу на колоїдних частинках гідроксидів металів, глинистих мінералів, гумусових речовин і т. п. [35]. Зважені форми в міграції Кадмію грають менш важливу роль в порівнянні з багатьма іншими важкими металами. На їх частку в світовому річковому стоці в середньому припадає близько 65% валового його

вмісту, що набагато нижче, ніж в разі таких металів, як Mn (II), Pb (II), Zn (II), Ni (II) та інші.

Таким чином, мобільність ВМ Плюмбуму та Кадмію у довкіллі суттєво залежить від їх форми та параметрів оточення, зокрема у гідросистемах, що є основними шляхами міграції металів. Зміна рН призводить до вивільнення металів, зниження – до збільшення міграційного потоку органічних речовин із донних відкладів у контактуючу воду [61]. Поряд із водневим показником, помітний вплив складає також частка розчиненого у воді кисню [25]. Численні експериментальні та теоретичні дослідження підтверджують важливість впливу біотичної компоненти на розподіл ВМ; так високу концентрацію Плюмбуму влітку пов'язують з процесом метилювання з участю мікроорганізмів, відмічають яскраво виражену сезонну динаміку вмісту ВМ у воді, донних відкладах та гідробіонтах, пов'язану із інтенсивним розвитком певних видів водоростей у літній період та інтенсивним їх відмиранням у осінній [55, 58].

В умовах Львівської області у ставах рибогосподарств нерідко спостерігається перевищення вмісту Плюмбуму у воді та ґрунті у 1,4-3 рази, близькі до гранично допустимих концентрації Кадмію [21]. У мулі рибницьких ставів № 14, № 15 смт Любінь Великий вміст Плюмбуму становив 11,48 та 20,08 мг/кг сухої маси при ГДК 6,0 мг/кг [3]. По Кадмію – 1,91 та 3,10 мг/кг сухої маси при ГДК 0,5 мг/кг. При цьому стверджується, що за сукупністю показників мул рибницьких ставів придатний для рекультивації ґрунту породних відвалів вугільних шахт.

### **1.1.2. Екотоксикологічні ефекти важких металів**

Токсичні ефекти Меркурію, Арсену та Плюмбуму були відомі у давнину, хоча методичні дослідження токсичних металів раніше 1868 року невідомі. Основна небезпека ВМ для білкових організмів пов'язана із тим, що ці метали можуть зв'язуватися з життєво важливими компонентами живих клітин, такими як структурні білки, ферменти і нуклеїнові кислоти, перешкоджаючи їхньому

функціонуванню [80]. Численні дослідження відзначають вплив ВМ на перебіг онтогенезу у людини, тварин та рослин. Величина такого впливу залежить від тривалості контакту із ВМ, його концентрації та форми, а також супутніх факторів. Для того, щоб викликати ефект на живий організм, ВМ мають потрапити у контакт з цим організмом. Є три основні способи, за допомогою яких це може трапитись. Перший шлях – через атмосферу чи атмосферні опади у воді та ґрунті, другий – через забруднену питну воду або воду, що використовується для приготування їжі чи зрошення сільськогосподарських культур, а третій шлях – через накопичення в трофічних ланцюгах [70].

Предметом пильної уваги дослідників є характер і механізми впливу ВМ на здоров'я людини. Випадки масового отруєння важкими металами траплялися, наприклад, протягом першої половини ХХ століття у Японії у префектурі Тояма. Внаслідок видобутку Кадмієвих руд у 1910-1945 роках солі важких металів, передусім Кадмію, потрапляли у річку, що використовувалась для рибальства, зрошення рисових полів і господарських потреб. Одним з основних симптомів отруєння солями Кадмію є остеомалаяція – дуже сильний біль в кістках, суглобах і хребті, гіпотонія і гіпотрофія м'язів, патологічні переломи і деформації кісток. Також у хворих з'являється кашель і анемія. Небезпечним ускладненням є ниркова недостатність, яка призводить до смерті хворого. Хвороба була остаточно описана та досліджена у 40-50-х роках минулого століття і дістала назву ітай-ітай [76, 78, 87]. Більш пізні дослідження на тваринах показали, що ключову роль у розвитку ниркової недостатності відіграє пошкодження мітохондрій ниркових клітин. Одним із наслідків згаданої трагедії було загострення уваги на екологічних проблемах, зокрема, пов'язаних із забрудненням довкілля важкими металами. Поряд із ітай-ітай можна згадати мінамату – синдром, викликаний отруєнням органічними сполуками Меркурію, переважно метилртуттю [85, 96]; сатурнізм – отруєння Плюмбумом [86] та інші хвороби, індуковані впливом ВМ.

ВМ можуть концентруватися у представниках рослинного, тваринного світу та людських тканинах як у результаті діяльності людини, так і у результаті природних процесів. Поглинання та біонакопичення ВМ рослинами є важливим через те, що вони є посередниками між кумулятивним ефектом у ґрунті антропогенними викидами ВМ та вищими категоріями трофічних ланцюгів. Виділяють три основні категорії рослин щодо здатності накопичувати певні метали: індикатори, концентратори та деконцентратори (excluders) [70]. Деконцентратори включають, наприклад, такі сім'ї трав, як сорго, стоколос та інші. Ці рослини нечутливі до важких металів в широкому діапазоні концентрацій. Рослини-індикатори включають зернові й зернобобові культури, таких як кукурудза, соя, пшениця, овес і т.д. Ступінь накопичення цими рослинами важких металів пропорційний до вмісту ВМ у довкіллі. Нарешті концентратори, що включають гірчицю і такі рослини як салат, шпинат, тютюн, здатні концентрувати у собі ВМ у вищих концентраціях, аніж ті, що є у довкіллі. Екстремальні концентратори, відомі як гіперконцентратори, трапляються на сильно забруднених ґрунтах і поруч з рудними родовищами. Ці рослини розвинули механізми толерантності до ВМ і можуть бути використані для фітообробки ґрунту, тобто для видалення важких металів з ґрунтів, відкладів, складованих відходів тощо. Цей механізм, відомий як фіторемедіація (фітообробка), у перспективі має важливе екологічне значення [19, 34]. Токсичні важкі метали і органічні забруднювачі є основними мішенями для фітообробки. В останні роки, знання фізіологічних і молекулярних механізмів фіторемедіації почали слугувати основою побудови біологічних та інженерних стратегій, спрямованих на оптимізацію і покращення фіторемедіації. Крім того, проведені польові випробування підтвердили можливість використання рослин для екологічного очищення. Наведений огляд робіт даного спрямування, котрі концентруються на найбільш розвинених областях фіторемедіаційних технологій та на біологічних механізмах фіторемедіації [91].

Як і рослини, гідробіонти можуть по різному поводити себе щодо кумуляції ВМ. Зазвичай виокремлюють дві категорії: концентратори



(accumulators чи non-excluders) та деконцентратори (regulators або excluders) [70, 98]. На рис.1.1. відображено приклади різноманітних гідробіонтів щодо їх стратегії поглинання ВМ [70] .

концентратори		високе поглинання ВМ	
↑	вусоногі	Cu, Fe, Mn, Pb, Zn в гранулах	↑
	асцидії	V у ванадоцитах	
	двостулкові молюски	Cu, Fe, Mn, Pb, Zn в гранулах	
	червононогі молюски	Cu, Zn в гранулах	
	рівноногі (ізоподи), бокоплави (амфіподи)	Cu, Fe, Pb, Zn в гранулах	
	багатощетинкові черви (поліхети)	Cu в гранулах	
	макроводорослі	більшість металів	
	мідії/двостулкові	більшість металів, металотіонеїн	
↓	поліхети	Cd, Pb	↓
	десятиногі ракоподібні	Cd, Pb	
	риби	Cd, Pb	
	двостулкові	Cu, Zn	
	макроводорослі	Mn	
	поліхети	Cu, Zn	
	десятиногі ракоподібні	Cu, Mn, Zn	
	риби	Cu, Mn, Zn	
деконцентратори		низьке поглинання ВМ	

Рис. 1.1. Схильність водних організмів щодо концентрації ВМ [70]

Найбільшими концентраторами ВМ є вусоногі, що накопичують переважно Купрум, Ферум, Марган, Плюмбум та Цинк. Більшість металів концентрується у водоростях, дещо менше – у рибі, причому здатність риби кумулювати Плюмбум та Кадмій значно вища, аніж такі метали, як Купрум, Марган та Цинк.

Найбільш важливими факторами, що впливають на біоаккумуляцію у водних системах є характеристики сполук металів (наприклад розчинність), характеристики донних відкладів, що містять ВМ (наприклад рН), параметри води (наприклад температура), біологічні характеристики (наприклад, поведінка організму, способи харчування), джерела води, вік і розмір окремого організму [65, 98].

Характер токсичної дії металу залежить передусім від самого металу. Сполуки Кадмію у різному агрегатному стані дуже отруйні. Типові симптоми токсичності Cd в рослинах нагадують хлороз, викликаний Ферумом, що супроводжується некрозом, в'яненням, червоно-оранжевим забарвленням листа, зменшенням росту, що, зокрема, описано для рису і редису [70]. Cd втручається у перебіг метаболічних процесів у рослинах, що спричиняє затримку росту кореневої системи, пошкодження внутрішніх і зовнішніх корневих структур, зниження кореневої гідропровідності, впливає на абсорбцію поживних речовин, зниження вмісту хлорофілу, зниження продигової здатності листків [83, 100]. Подібні симптоми спостерігаються також у деревних рослин, хоча у них це відбувається при значно вищих концентраціях Кадмію. Серед безхребетних гіперконцентраторами Кадмію є дощові черв'яки (*Lumbricus terrestris*, *Aporrectodea longa*), мокриці (*Oniscus asellus*), равлики і слимаки (*Cerpea nemoralis*, *Discus rotundatus*). В цілому Cd накопичується у прісноводних організмах, але його вміст не збільшується вздовж харчового ланцюга такою мірою, як це відбувається із ртуттю. В організмі людини, Cd перешкоджає метаболізму Ca, вітаміну D, колагену, спричиняє дегенерацію кісток (остеопороз). Тривале вдихання і оральний контакт з Cd вражає нирки і легені, що призводить до протеїнурії, зниження швидкості клубочкової фільтрації

(англ. Glomerular filtration rate) і емфіземи. Менш розчинні його сполуки діють в першу чергу на дихальні шляхи і шлунково-кишковий тракт, а більш розчинні вражають центральну нервову систему (сильне отруєння), викликають дегенеративні зміни у внутрішніх органах (головним чином в печінці та нирках) і порушують фосфорно-кальцієвий обмін. Катйони Кадмію здатні взаємодіяти з органічними біомолекулами, зумовлюючи порушення їхньої структури, впливати на експресію генів, процеси проліферації й апоптозу клітин [68].

В цілому, помітна фітотоксичність Плюмбуму рідко спостерігається у звичайних природних умовах. Вміст Рb зазвичай не є серйозною проблемою в ґрунтах, так як існує висока спорідненість Рb до органічної речовини ґрунту. Виняток становлять старі гірничо-металургійні ділянки, де рослини піддаються впливу надто високих рівнів Рb. Очевидно мікроорганізми є більш чутливими до Плюмбуму, аніж рослини [70]. Що стосується худоби, риби і дикої природи, Рb є неспецифічним токсином, який пригнічує багато видів ферментативної активності. Типові наслідки отруєння Рb – зміни у гематологічних параметрах, центральній нервовій системі та репродуктивних функціях. Плюмбум вважається одним із найсильніших токсикантів для живих організмів [35]. Неорганічні сполуки  $Pb^{2+}$  порушують обмін речовин і виступають інгібіторами ферментів. Здатність замінювати кальцій у кістках – одна із найбільш підступних властивостей неорганічних сполук цього металу.

Плюмбум-органічні сполуки, такі як його алкілпохідні, характеризуються сильним токсичним ефектом. Що стосується людей, отруєння належить до основних екологічних загроз, особливо для немовлят і маленьких дітей. Спосіб, за допомогою якого Рb потрапляє в організм, залежить від його хімічної та фізичної форми. Неорганічний Рb потрапляє в основному при вдиханні та ковтанні і не піддається біотрансформації, в той час як органічні сполуки, такі як тетраетилсвинець, потрапляють в організм головним чином при контакті зі шкірою й вдиханні, метаболізуються у печінці [64, 70]. Потрапивши у кров, розподіляється в основному серед трьох видів тканин, а саме у крові, м'яких тканинах (нирки, кістковий мозок, печінка й головний мозок), і мінералізованій

тканині (кістки та зуби). Кумулюється в організмі протягом усього життя і дуже повільно вимивається з нього. Тому отруєння Плюмбумом може бути викликано впливом невеликих його доз протягом тривалого часу. Типові симптоми отруєння включають загальну втому, тремор, головний біль, блювоту, судоми, коліки. Плюмбум перешкоджає синтезу гемоглобіну і сильно пошкоджує функції нирок. Це впливає на життєздатність плоду і його розвиток. Діти до 6 років особливо вразливі щодо отруєння Плюмбумом.

## **1.2. Біоаккумуляція та біомагніфікація у трофічних ланцюгах гідроекосистеми**

### **1.2.1. Видові та вікові особливості кумулятивного ефекту важких металів в організмах риб**

Усі роботи, які присвячені дослідженню вмісту ВМ у органах та тканинах риб, можна умовно розділити на дві групи: польові дослідження, коли проводилось вивчення вмісту ВМ у органах та тканинах риб, отриманих із певної водойми і на цій основі (та, іноді, на основі даних про вміст ВМ у інших компонентах екосистеми цієї водойми) формували висновок про екологічні умови цієї водойми; та лабораторні дослідження, коли у контрольованих умовах створювали навантаження середовища (переважно акваріуму) йонами ВМ та протягом деякого часу експозиції з'ясовували, на скільки виріс вміст ВМ у органах та тканинах риб порівняно із контрольною групою [1, 4, 5, 8, 15, 16, 22, 24, 28, 31, 38, 39, 43, 52, 53, 56, 57, 58, 59, 60]. У дослідях другого типу нерідко увага була зосереджена не на власне вміст ВМ, а на зміни фізіологічного стану риб, обумовлених екологічним стресом, наприклад на показниках крові, стані імунної системи, параметрах білкового, ліпідного чи вуглеводневого обміну. Важливі для практики параметри, такі як динаміка набору маси чи лінійного приросту риби зазвичай не досліджують у зв'язку із

обмеженням часу і умов досліджу. Розглянемо спершу відомі результати для першого типу досліджень. Нерідко вони дають змогу порівняти кумуляцію металів у різних видах риби, що трапляються у досліджуваній водоймі, значно рідше можна знайти детальну часову динаміку вмісту металів чи вікові особливості накопичення. У окремих випадках маємо аналіз взаємозв'язку вмісту ВМ у організмі риби із факторами зовнішнього середовища: гідрохімічними чи рибогосподарськими умовами, режимом водойми, характером комплексного антропогенного навантаження екосистеми.

На основі численних спостережень (понад 4,5 тис. проб) побудовано лінійні регресійні моделі залежності вмісту Плюмбуму та Кадмію у м'язах, печінці, нирках, зябрах, шкірі корошових риби (товстолоба й коропа) у залежності від вмісту відповідного металу у воді. Стверджується, що похибка методу складає 15-30%. На жаль, не наведено область допустимої зміни параметрів моделі, а саме при яких параметрах водойми проведено дослідження (адже відомо, що за різних рН вміст рухомих форм Плюмбуму може відрізнитись у рази, також на міграцію ВМ впливають температура і жорсткість), при яких значеннях концентрацій ВМ у воді працюватиме лінійна модель, які часові вимоги до моделі (інертність – через скільки часу після зміни концентрації ВМ у воді їхній вміст у органах та тканинах риби наблизиться до модельних показників тощо). Дослідження проведено для вікових груп 1+, 2+. Вказано, що в залежності від здатності кумуляції ВМ органи та тканини риби можна розмістити у такий ряд: кістки > зябра > печінка > нирки > шкіра > м'язи [15, 16, 45, 46].

Встановлено особливості накопичення ВМ молоддю корошових риби (короп та товстолоб), які залежали від фізико-хімічних показників ставів. Підвищення мінералізації води корелювало з кумуляцією Феруму в м'язах риби при температурі води 23°C, а зниження мінералізації – з кумуляцією Купруму, при температурі води 13°C. При зниженні мінералізації води до 288 мг/л посилювалось накопичення Нікелю в м'язах риби. Помічено негативну кореляцію між мінералізацією води до 975 мг/л та кумуляцією Цинку, Купруму

та Феруму у м'язах риб. Вміст Плюмбуму, Нікелю та Феруму збільшувався в кінці періоду вирощування в організмі обох видів риб. Результати дослідження свідчать, що кумулятивна здатність Плюмбуму, Купруму та Нікелю для коропа вище на 20%, ніж для білого товстолоба, що пов'язано з різним типом живлення цих риб, вміст Кадмію не вивчали [60].

У роботі [1] вивчено накопичення ВМ у кістковій тканині окуня (*Perca fluviatilis* L.) та карася (*Carassius auratus* L.) протягом червня–вересня. Вміст Плюмбуму у окуня дещо вищий, аніж у карася; збільшення вмісту виявлено у липні та вересні у обох видів. Вміст Кадмію був помітно нижчим із максимальними значеннями у вересні. Вміст усіх вивчених металів у кістковій тканині можна впорядкувати у вигляді ряду  $Zn > Fe > Ni > Mn > Pb > Co > Cu > Cd$ .

Досліджено накопичення ВМ Плюмбуму та Кадмію в тушках коропа (*Cyprinus carpio*) і білого товстолоба (*Hyporhamichthys molitrix*), мг / кг сирової ваги, що перебували у воді вирощувального ставка Самарського рибгоспу. Вміст йонів Плюмбуму і Кадмію у воді вирощувального ставка не перевищував ГДК для води рибогосподарських водойм. До осені концентрація важких металів у воді збільшувалась: вміст Плюмбуму збільшувався в 2,5 рази, а Кадмію в 3,5 рази. При цьому відзначалась сезонна динаміка концентрації ВМ також в тканинах риб. Концентрація Плюмбуму і Кадмію достовірно збільшувалась восени в тушках коропа на 33% і 54%. Також відзначалась тенденція до збільшення вмісту в тушках білого товстолоба в кінці вегетаційного періоду на 21% і 28%. За період дослідження в тушках коропа концентрувалася більша кількість ВМ в порівнянні з білим товстолобом. Так, в середньому за вегетаційний період вміст Кадмію в коропі був на 50%, а Плюмбуму на 232% більший, ніж в білому товстолобу, що пов'язано з типом харчування і біотопом цих риб. Кумулятивна здатність коропа по відношенню до Кадмію була в 5 разів, а по відношенню до Плюмбуму в 2,2 рази вищою в порівнянні з білим товстолобом [58].

У оглядовій роботі проведено аналіз відомостей про шляхи надходження та кумулятивний ефект ВМ у організмі риб [31]. Вказано на залежність їх проникнення та накопичення від живлення, інтенсивності обміну речовин, властивостей йонів металів та органно-тканинної і субклітинної спорідненості до важких металів. Щодо вмісту ВМ в організмі гідробіонтів, то добре відомою є органно-тканинна та субклітинна специфічність кумулювання. Висока мінливість вмісту ВМ у гідробіонтів обумовлена гідрохімічними умовами, формами знаходження елементів в середовищі, умовами живлення, сезонними факторами, забрудненням, розмірами тварин, метаболічними потребами, умовами живлення, інтенсивністю обміну та рядом інших факторів. Значною мірою інтенсивність накопичення ВМ може змінюватися в одних і тих самих видів у різних вікових групах. Цікавою є залежності накопичення важких металів від наявності та концентрації інших металів у гідроекосистемі. У *Surpinus carpio* було виявлено, що Кадмій збільшує вміст Плюмбуму у всіх органах, а Плюмбум зменшує концентрацію Кадмію в печінці, нирках та скелеті, але збільшує в мозку. Тобто після сумісного проникнення цих ВМ в організм проходить їх перерозподіл.

Рівень Кадмію та Плюмбуму не залежить від способу живлення риб [31, 89], хоча деякі автори [8, 38, 97] пов'язують видові особливості кумуляції розподілу ВМ із способом живлення риби. Для водних організмів характерне більш активне кумулювання важких металів у органах та тканинах, які контактують з гідроекосистемою, у органах, що беруть участь в зв'язуванні та виведенні шкідливих речовин з організму (печінка та нирки), а також в низці інших внутрішніх органах з високим рівнем метаболізму. Рядом авторів показано, що досить активно ВМ кумулюються в гонадах, що пояснюється активним накопиченням в них білкових та ліпідних резервів, в той час як процеси екскреції в них сповільнені. Найзначніше накопичення ВМ, як правило, відбувається в поверхневих тканинах [31]. Серед риб короп відзначається як найінтенсивніший кумулятор. Високий рівень металів відмічено в поверхневому слизі, що вкриває тіло риб.

Проведені дослідження свідчать про існування видових особливостей у накопиченні Плюмбуму та Кадмію органами і тканинами риб (лускатого коропа, товстолоба та білого амура). Встановлено, що м'язова тканина риб характеризується порівняно низьким вмістом вказаних ВМ, що не перевищує існуючих нормативних значень. Також відмічено депонуючу роль зябер та серця товстолоба по відношенню до Кадмію та Плюмбуму. Для вмісту Кадмію у органах й тканинах товстолоба наведено наступні оцінки: м'язи – 0,057 мг/кг сирової маси, зябра – 0,285 мг/кг, печінка – 0,148 мг/кг, нирки – 0,189 мг/кг, шкіра – 0,182 мг/кг, серце – 0,242 мг/кг. Для вмісту Плюмбуму у органах й тканинах товстолоба наведено наступні оцінки: м'язи – 0,73 мг/кг сирової маси, зябра – 2,48 мг/кг, печінка – 1,04 мг/кг, нирки – 0,57 мг/кг, шкіра – 0,85 мг/кг, серце – 1,39 мг/кг. Встановлено відмінності у розподілі Плюмбуму та Кадмію в органах і тканинах риб. Зокрема, концентрація Плюмбуму в органах і тканинах коропа лускатого збільшувалась у ряді шкіра > м'язи > нирки > серце > печінка > зябра; товстолоба – у ряді нирки > м'язи > шкіра > печінка > серце > зябра; білого амура – у ряді нирки > м'язи > зябра > печінка > шкіра > серце. Разом з тим, повторювалась тенденція до накопичення понаднормових концентрацій ВМ в зябрах та серці товстолоба та порівняно низького нагромадження їх у м'язовій тканині усіх досліджуваних видів риб. Концентрація Кадмію в органах і тканинах коропа лускатого збільшувалась у ряді м'язи > шкіра > зябра > печінка > серце > нирки; товстолоба – у ряді м'язи > печінка > шкіра > нирки > серце > зябра; білого амура – у ряді шкіра > м'язи > печінка > зябра > нирки > серце. Наведені дані свідчать про те, що м'язова тканина досліджуваних видів риб нагромаджує Кадмій найменшою мірою, тоді як у серці, зябрах та нирках Кадмій накопичується у порівняно вищих концентраціях [22].

Для вмісту Кадмію у іхтіофауні дано оцінку на рівні 0,05 мг/кг і на основі закономірностей розподілу цього та інших металів між різними компонентами екосистеми зроблено висновок про існування подібності розподілу Кадмію та Марганцю [4]. Для вмісту Плюмбуму у іхтіофауні дано оцінку 0,1 мг/кг; проведено з'ясування характеру і рівня зв'язку між ланками водної екосистеми



за вмістом в них ВМ та вказано, що у розподілі загального вмісту ВМ у гідроекосистемі відображує ряд: мул > макрофіти > зообентос > іхтіофауна > зоопланктон > фітопланктон > вода [5].

У роботі [28] об'єктом досліджень були різновікові групи коропа та товстолоба, що вирощувалися у повносистемному господарстві ВАТ “Сумирибгосп” протягом 2001–2002 рр (див.табл.1.3).

Таблиця 1.3

**Вміст ВМ у м'язах різновікових груп коропа та товстолоба [28]**

Вид та вік риби	Вміст ВМ, min-max/сер., мг/кг сиріої маси			
	Zn, НЗ – 40,0	Cu, НЗ – 10,0	Pb, НЗ – 1,0	Cd, НЗ – 0,2
Короп 0+	<u>21,75–30,34</u> 26,04	<u>2,16–3,03</u> 2,60	<u>0,58–0,64</u> 0,1	<u>0,011–0,022</u> 0,0017
Товстолоб 0+	<u>10,33–12,52</u> 11,43	<u>0,44–0,49</u> 0,47	<u>0,36–0,54</u> 0,45	<u>0,007–0,009</u> 0,0016
Короп 1	<u>9,10–13,81</u> 11,46	<u>0,57–0,65</u> 0,61	<u>0,31–0,49</u> 0,40	<u>0,005–0,007</u> 0,006
Товстолоб 1	<u>12,16–18,81</u> 15,49	<u>0,58–0,90</u> 0,74	<u>0,47–0,76</u> 0,62	<u>0,005–0,009</u> 0,007
Короп 1+	<u>3,43–11,49</u> 7,46	<u>0,29–0,82</u> 0,56	<u>0,13–0,39</u> 0,26	<u>0,006–0,008</u> 0,007
Товстолоб 1+	<u>7,71–13,92</u> 10,82	<u>0,44–0,50</u> 0,47	<u>0,46–0,79</u> 0,63	<u>0,005–0,020</u> 0,013
Короп 2	<u>3,19–4,10</u> 3,65	<u>0,19–0,34</u> 0,27	<u>0,14–0,21</u> 0,18	<u>0,002–0,012</u> 0,007
Товстолоб 2	<u>7,90–9,59</u> 8,75	<u>0,41–0,76</u> 0,59	<u>0,61–0,83</u> 0,72	<u>0,019–0,026</u> 0,022
Короп 2+	<u>5,01–5,65</u> 5,33	<u>0,38–0,43</u> 0,41	<u>0,31–0,47</u> 0,39	<u>0,004–0,014</u> 0,009
Товстолоб 2+	<u>7,23–9,83</u> 8,53	<u>0,54–0,69</u> 0,62	<u>0,02–0,14</u> 0,08	<u>0,017–0,021</u> 0,019

Весною та восени проводили дослідження вмісту Zn, Cu, Pb і Cd у харчовій частці коропа та товстолоба. Це, поряд із [29], чи не єдині відомі автору роботи, у якій детально вивчено особливості вікової динаміки (виділено групи 0+, 1, 1+, 2, 2+) вмісту Плюмбума і Кадмію у таких популярних об'єктах рибництва, як короп та товстолоб.

У м'язах коропа вікової групи 0+ вміст Плюмбуму був у межах 0,58-0,64 мг/кг сирової маси, у групі 1 – у межах 0,31-0,49, у групі 1+ у межах 0,13-0,39, групі 2– 0,14-0,21, група 2+ – 0,31-0,47. Бачимо, що вміст Плюмбуму спершу помітно зменшився, згодом, у дворічок, знову почав збільшуватись. У товстолоба вікової групи 0+ вміст Плюмбуму був у межах 0,36-0,54 мг/кг сирової маси, у групі 1– у межах 0,47-0,76, у групі 1+ у межах 0,46-0,79, групі 2 – 0,61-0,83, група 2+ – 0,02-0,14. Тут маємо протилежну ситуацію: вміст Плюмбуму плавно збільшувався, згодом, у дворічок, різко впав. У коропа вікової групи 0+ вміст Кадмію був у межах 0,011-0,022 мг/кг сирової маси, у групі 1– у межах 0,005-0,007, у групі 1+ у межах 0,006-0,008, групі 2 – 0,002-0,012, група 2+ – 0,004-0,014. Таким чином, характер динаміки схожий на динаміку Плюмбума без різкого збільшення на останньому етапі. У товстолоба вікової групи 0+ вміст Кадмію був у межах 0,007-0,009 мг/кг сирової маси, у групі 1– у межах 0,005-0,009, у групі 1+ у межах 0,005-0,020, групі 2 – 0,019-0,026, група 2+ – 0,017-0,021. Для отримання безпечної рибної продукції, крім м'язів, до харчової частини риби можна віднести і її шкіру, тому було проведено аналіз вмісту ВМ у шкірі різновікових груп коропа та товстолоба. Отримані результати свідчать про значне накопичення у шкірі коропових риб Zn, а в поодиноких випадках — Pb та Cd. Найбільші значення мають ВМ у товарної риби. Приміром, трирічки коропа та товстолоба містили Zn, рівень якого незначно, але все таки перевищував ГДК у 1,1 та 1,4 раза, відповідно. При цьому у шкірі тріліток коропа максимальний вміст Cd перевищував ГДК у 4,6 раза.

Відомості про шляхи надходження та акумулювання важких металів у організмі риб наведені у [31], вказують на залежність їх проникнення та

накопичення від живлення, інтенсивності обміну речовин, властивостей йонів металів та органно-тканинної і субклітинної спорідненості до важких металів. Згідно результатів [154] спостерігається зв'язок вмісту накопиченого Плюмбуму із температурою середовища й періодом експозиції. Очевидною також є пряма залежність інтенсивності перенесення ВМ у організм риби від їх вмісту (концентрації) у оточуючому середовищі.

Відомі у літературі результати досліджень, проведених для коропа, вказують, що основна кількість йонів ВМ, які потрапляють до організму риб, проникає через зябра (до 70%), дещо менше через шкіру (до 20%), а решта – через органи травлення (від 10%). За результатами інших досліджень проте кумуляція Плюмбуму активніше проходила, коли метал надходив через кишково-шлунковий тракт [31]. Відомо також, що важкі метали особливо інтенсивно накопичуються бентосними рибами. Як вказано у [156] більш виражену здатність до накопичення важких металів (Cd, Pb, Zn, Mn та інших) в природних умовах мають бентофаги, такі як короп, що пов'язують із дещо вищим вмістом важких металів у донних відкладах. Таким чином, серед усіх джерел важких металів, накопичених у організмі риб, найбільш прозорим та однозначним виглядає потрапляння йонів ВМ, що містяться у воді. Результати такого процесу можуть залежати передусім від таких чинників, як період експозиції, рівень вмісту ВМ у воді, температура, меншою мірою вікові й видові особливості риби, інші умови проведення досліджень. Вплив перших двох чинників вивчено у даній роботі. Варто зазначити, що механізм потрапляння ВМ у організм риби через травну систему в умовах, наближених до природних, повинен враховувати помітно більшу кількість чинників, зокрема історію та актуальний стан навантаження усіх компонент екосистеми.

Чимало робіт присвячено аналізу накопичення ВМ рибою у закордонних виданнях. Переважна більшість досліджень у даному напрямі проводиться у Азії (Іран, Китай, Індія, Туреччина) [67, 82, 90, 92].

### **1.2.2. Механізми токсичної дії важких металів у організмі коропових риб**

Високі (летальні) концентрації токсикантів у гідроекосистемі, як правило, спричиняють у риб стан гострої токсичності. Але у більшості випадків за підвищених (сублетальних) концентрацій токсикантів у водоймі в організмі риб розвивається стан хронічної інтоксикації, ступінь вираженості якої може впливати на механізми формування адаптації риб до змінених умов існування [49].

Біологічна і токсична роль йонів більшості важких металів пов'язана головним чином з їх участю в окисно-відновних процесах. Збільшення вмісту токсичних металів у водному середовищі, внаслідок широкого використання їх у промисловості, призводить до перевищення їх рівня в організмі гідробіонтів, до надмірного акумулювання і порушення метаболізму [33]. Високий рівень техногенного навантаження на природні ресурси вимагає детального вивчення особливостей впливу ВМ, у тому числі Плюмбуму та Кадмію, на живі організми включаючи риби, що вирощуються у аквакультури.

Дослідження впливу йонів Кадмію та Плюмбуму на гематологічні показники білого товстолаба й інших коропових риб проведено у різних дослідженнях. Виявлено, що за умов введення йонів Кадмію спостерігається зменшення показника гематокритного числа у крові дослідних груп: за концентрації 1 ГДК— на 16,6 %, а за концентрації 5 ГДК — на 7,2 %. Кадмій є токсикантом, який пригнічує процес еритропоезу та негативно впливає на перенесення кисню — транспортну функцію крові товстолаба. При введенні  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  у концентрації 0,005 та 0,025 мг/л у воду басейну впродовж досліджуваного періоду в організмі риб відбуваються зміни у значеннях всіх гематологічних показників. Зокрема, вміст гемоглобіну збільшується, кількість еритроцитів зменшується, а також спостерігається спад гематокритного числа. Описано, які зміни параметрів крові товстолаба відбуваються за умов введення йонів Плюмбуму. При концентрації 0,1 мг/л токсиканта у воді вміст

гемоглобіну знижується на 8,3 %, а при дії 0,5 мг/л — на 16 % порівняно з контрольною групою. Такий ефект може зумовлюватись низкою причин, зокрема пригнічувальною дією важкого металу на синтез гемоглобіну. Очевидно, особливості впливу йонів  $Pb^{2+}$  на організм риб можуть відігравати вирішальну роль у змінах інтенсивності процесу надходження кисню до клітин. Відмічено також вплив солей Плюмбуму на кількість еритроцитів у крові білого товстолоба: при концентрації 1 ГДК  $Pb^{2+}$  у воді їх кількість у крові риб зменшується на 6,8 %, а при 5 ГДК — на 14,5 %. За умов введення йонів Плюмбуму зменшується гематокритне число в крові білого товстолоба: при концентрації 1 ГДК  $Pb^{2+}$  у воді на 6,5 %, а при концентрації 5 ГДК — на 13%.

Дослідження білкової системи коропа за інтоксикації його організму йонами ВМ дало можливість вивчити механізми функціонального гомеостазу та адаптивні реакції крові риб, що може послужити передумовою для пошуку тих інтегральних показників, які вказують на ключові зміни стану організму гідробіонтів за екстремального впливу середовища. Об'єктом дослідження був короп лускатий – *Surginus carpio* L дворічного віку масою 250-300 г. Вивчався вплив йонів Марганцю, Цинку, Купруму та Плюмбуму у концентраціях, які відповідали 2 та 5 (ГДК) на склад білкових фракцій сироватки крові риб. Отримані дані свідчать як про зміну загальної концентрації білків, так і співвідношення білкових фракцій в сироватці крові коропа при дії на його організм підвищених концентрацій йонів важких металів. Так, зокрема, загальний вміст білків в сироватці крові риб збільшується за дії Марганцю, Цинку, Плюмбуму і, особливо, Купруму. При чому відхилення цього показника від контролю збільшується із збільшенням у воді концентрації металу. При обох досліджуваних концентраціях всіх металів у воді в сироватці крові риб збільшується вміст альбуміну; виняток становить тільки Плюмбум при 2 ГДК металу у воді. Цей білок відіграє важливу роль у підтриманні осмотичного тиску крові, а також транспорті ряду речовин, в тому числі амінокислот та неорганічних йонів. Негативна сумісна дія підвищених концентрацій Кадмію, Цинку, Купруму та Феруму є одним з антропогенних чинників, що знижували

інтенсивність росту молоді коропових риб та продуктивність ставів з водопостачанням із р. Самари та р. Дніпро [30, 32, 33, 60].

Вивчення особливостей накопичення ВМ у тканинах риби, зокрема взаємозв'язок між рівнем забруднення водойми важкими металами та вмістом ВМ у органах та тканинах риби, а також динаміка накопичення ВМ у організмі риби при певному рівні ВМ у компонентах екосистеми, із якими контактує риба, є важливим напрямом дослідження й розглядається у роботах різних авторів.

Першу задачу частково вирішують дослідження [16, 45, 46], де запропоновано модель прогнозування екосистемних показників стосовно вмісту Плюмбуму та Кадмію в екосистемі рибницьких ставків. Запропонована у згаданих роботах лінійна модель:

$$M_o = K \times M_v + B$$

узагальнює результати статистичної обробки даних та із похибкою 15-30% дає змогу описати зв'язок між концентрацією  $M_v$  важких металів у воді та їх концентрацією у об'єкті. У якості об'єктів, у яких вивчено вміст важких металів, фігурують донні відклади, зообентос, зоопланктон, фітопланктон, водна рослинність та тканини коропа і товстолоба: м'язи, зябра, нирки, печінка, шкіра.

Варто відзначити, що оберненою стороною простоти згаданої моделі є слабе врахування усього різноманіття чинників, які впливають на процеси переходу та кумуляції важких металів у екосистемах рибогосподарських ставів й організмі риби, котрі становлять значний практичний інтерес. Разом із тим лінійна модель зазвичай добре описує деяку залежність лише у деякому діапазоні зміни параметрів моделі. Так, при вибраних в [46] у якості прикладу концентраціях Кадмію у воді на рівні 0,012 ГДК отримано від'ємний вміст Кадмію у зоопланктоні; зрозуміло також, що багатократні перевищення норм можуть супроводжуватись нелінійними ефектами. Другим недоліком моделі з погляду цілей актуального дослідження є нехтування часовим аспектом зміни вмісту важких металів у компонентах рибницького ставу. Так, у роботі [60] відзначено зміну вмісту важких металів у фіто- й зоопланктоні протягом

вегетаційного сезону та протягом періоду вирощування в організмі риби. Останній факт підтверджують також результати досліджень [58, 128] та інші. Варто відзначити, що за різних швидкостей навантаження токсичними речовинами біохімічна картина реакції організму може бути відмінною.

Дослідження білкової системи риби за інтоксикації її організму йонами ВМ дає можливість вивчити механізми функціонального гомеостазу та адаптивні реакції крові з метою виявлення ключових індикативних показників стану організму риби [30].

### **1.2.3. Елементи адаптації риби до екологічного стресу та методи зменшення впливу важких металів**

Для водних тварин відмічають досить високі коефіцієнти накопичення металів [31]. Так, для молюсків він складає величини порядку  $10^3$ – $10^6$ . Дещо менший коефіцієнт характерний для ракоподібних (може сягати величин до  $10^4$ ), що свідчить про досить високу толерантність цих тварин щодо металів. В літературі описані випадки, коли устриці накопичували Купрум до таких концентрацій, що їх м'ясо набувало характерного зеленкуватого відтінку і неприємного металевого присмаку, але це не призводило до їх загибелі.

Адаптація до неприродних для організму чинників — це молекулярні та біохімічні механізми пристосування до різноманітних, іноді екстремальних умов існування [49]. Процес накопичення в тканинах риби таких токсикантів, як важкі метали є тканинспецифічним, а печінка риби здатна депонувати більшість ВМ у концентраціях у десятки разів вищих, ніж інші тканини. Головний шлях до адаптації в умовах зміненого водного середовища у риби — це відбір або здійснення генетичної адаптації. Серед основних класичних принципів біохімічної адаптації слід виділити адаптативні зміни структурних і функціональних властивостей макромолекул. Якщо мембрана клітини — це білково-ліпідний комплекс, то більш пластичним класом біологічних сполук у такому симбіозі є ліпіди. Динамічність вмісту та високий метаболічний статус

ліпідів дають можливість риbam адаптуватися до змін в умовах існування, в період онтогенезу, протягом річного циклу, голодування, гідростатичного тиску тощо.

Водні тварини й рослини, як і більшість організмів, виробляють білки, що зв'язують метал, так звані металотіонеїни, у відповідь на присутність Кадмію. Деякі види, а іноді й підвиди водної біоти більш толерантні до Кадмію, порівняно із іншими. Взаємозв'язок між толерантністю до Кадмію і рівнем утворення металотіонеїнів усе ще не до кінця з'ясований [101]. Досліджено, що перебування плотви протягом 7 діб у водному середовищі з концентрацією сульфату Купруму 140 мкг/л призводить до різкого (в 50 разів) підвищення вмісту металотіонеїнів у печінці [88]. Під впливом ВМ (Цинку, Купруму, Кадмію, Меркурію в концентраціях 300, 15, 30, 3 мкг/л відповідно) у м'язовій тканині молодняку осетрів відбуваються не лише кількісні зміни ліпідів (значно зменшується загальний вміст), але й якісні, що виражається у зменшенні вмісту такого іонізованого класу ліпідів, як фосфоліпіди [7].

При вивченні впливу ВМ на стан процесів перекисного окиснення ліпідів (ПОЛ) в організмі риб виявлено інтенсифікацію процесів перекисного окиснення ліпідів. Так, сублетальні концентрації йонів Кадмію у водному середовищі спричиняли активацію процесів перекисного окиснення ліпідів у крові, тканинах печінки, селезінки і нирок коропа [49].

Негативна дія ВМ на біохімічні параметри організму може бути компенсована використанням різних засобів. Так, Селен проявляє захисний вплив при дії на живі організми ВМ Cd, Hg, Ag [62, 99]. Відзначено, що у дослідній групі коропа, що отримували комбікорм із добавкою висушеної подрібненої ехінацеї пурпурової майже всі ВМ кумулювались в органах та тканинах дещо у меншій мірі, ніж у контрольній групі [20]. Вивчено показники ліпідного обміну та стан системи антиоксидантного захисту в організмі коропа в залежності від рівня вітаміну А у раціоні [48].

До чинників, що впливають на форми й мобільність ВМ у водному середовищі, налічують такі параметри, як показник рН, температуру, кількість кисню, розчиненого у воді, жорсткість води тощо. Деякі з цих показників належать до



контрольованих параметрів у рибогосподарській практиці, зокрема використовуючи вапнування. Тому можна проводити заходи, спрямовані на зниження вмісту ВМ у воді рибогосподарських водойм, або принаймні зниження їх мобільності. Передусім це контроль рН та стану фітокомпоненти ставу, контроль якості кормів при використанні інтенсивних технологій тощо [11]. В цілому, питання впливу контрольованих гідрохімічних показників, зокрема водневого показника, на накопичення ВМ у організмі певних видів риб вивчено недостатньо.

Також частка вільних йонів ВМ може бути знижена шляхом використання сорбентів. Так, сапоніт здатний адсорбувати такі метали-токсиканти, як Кадмій і Плюмбум – у кількості 17,6-49,7 і 31,4-67,5% [50]. При використанні природних цеолітів найвища ефективність очищення розчинів від іона  $Pb^{2+}$ , менша ефективність відносно  $Cd^{2+}$ , а найменш ефективність очищення розчину від іона  $Cu^{2+}$  [47]. В оптимальних умовах адсорбційна ємність клиноптилоліту стосовно  $Pb(II)$  становить 10670 мкг/г [10]. Найліпшим десорбентом  $Pb(II)$  є розчин  $HNO_3$  (1:4), який забезпечує 100% вилучення  $Pb(II)$  із сорбційного матеріалу.

До традиційних методів вилучення ВМ із водних розчинів належать хімічне осадження, зворотній осмос, адсорбція, іонний обмін, електродіаліз, коагуляція, цементация, електроліз, електро-коагуляція тощо [93, 174]. Використання порошкоподібного активованого вугілля у лабораторних умовах дозволяло видаляти 95-98% Плюмбуму, ультрафільтрація на  $ZnAl_2O_4-TiO_2$  мембранах дозволяла видаляти до 93% Кадмію. Більшість з цих методів має ряд недоліків, таких як високі капітальні та експлуатаційні витрати. Іншим важливим недоліком багатьох традиційних технологій обробки води є отримання токсичного мулу, утилізація якого сама становить екологічну проблему. Виникає потреба розробки економічно ефективних альтернативних технологій та сорбентів для обробки вод, забруднених ВМ [178]. Багато дослідників звертають увагу на використання природних матеріалів, які недорогі та доступні у великих кількостях, або матеріалів, що отримані як

відходи у інших виробництвах. У роботах [175, 177] розглянуто перспективи використання торфу для очищення стічних вод, зокрема для видалення ВМ. Для очищення від токсичних важких металів Hg(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II) і Cu(II) стічних вод промислових підприємств можна використовувати активоване вугілля, приготоване із твердих відходів сільського господарства, біомаси рослинного походження тощо. Є дані про використання мушель, риб'ячої луски, хітину, відходів листя чаю, стружки, морських водоростей [174]. До адсорбентів, здатних адсорбувати значні об'єми ВМ відносять хітозан (815, 273, 250 мг / г Hg<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup> і Cd<sup>2+</sup>, відповідно), цеоліти (175 і 137 мг / г Pb<sup>2+</sup> і Cd<sup>2+</sup> відповідно), суспензії відходів (1030, 560, 540 мг / г Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> та Cr<sup>6+</sup> відповідно) і лігнін (1865 мг / г Pb<sup>2+</sup>).

### **Висновки до розділу 1**

Результати аналізу сучасних джерел щодо еколого-токсикологічної ситуації свідчать про складний стан об'єктів гідросфери. Спостерігається погіршення якості водних ресурсів, причиною якого переважно є наявність антропогенного пресу.

До широко розповсюджених поліютантів техногенного походження належать важкі метали, які можуть концентруватись у компонентах гідроекосистеми. Важкі метали, вміст яких у водних об'єктах часто перевищує гранично допустимі концентрації, належать до найбільш небезпечних антропогенних поліютантів. Вони характеризуються токсичністю, мутагенністю, здатністю до кумуляції в організмі гідробіонтів та біомагніфікації в трофічних ланцюгах.

Промисловість та сільське господарство є основними джерелами забруднення, що спричиняють біологічні наслідки, які виявляються насамперед у прямій токсичній дії на гідробіонтів, що призводить до ураження їх фізіологічних систем та масової загибелі організмів. Окрім того, порушується структура первинної продукції і трофічних зв'язків, а також рівноваги між авто- і

гетеротрофними організмами, що призводить до дисбалансу біотичного кругообігу і дестабілізації гідроекосистем.

Стан та продуктивність кожного виду в екосистемі залежать від умов середовища. Риби виступають тест-об'єктом для фіксації біологічних, фізіолого-біохімічних та еколого-токсикологічних змін параметрів окремих видів, що дає змогу прогнозувати наслідки антропогенного впливу на гідроекосистеми. Біота водойми, взаємопов'язана з абіотичними (вода, донні відклади) та біотичними (кормові організми та ін.) факторами навколишнього середовища. Риби є важливою ланкою в неперервному кругообігу мікро- та макроелементів – металів водойми, які належать до групи незамінних для нормальної життєдіяльності живих організмів.

Токсичну дію визначають такі чинники: форми (фізичний і хімічний стан) речовини, швидкість її надходження в навколишнє середовище із джерела утворення (кумуляції), шляхи і характер міграції і трансформації (фізичної, хімічної, біологічної) в різних компонентах екосистем, характер взаємодії речовин (синергізм, антагонізм тощо), чутливість (реакція) біологічних систем (молекул, клітин, організмів, популяцій, біоценозів і екосистем в цілому) до речовин і продуктів їх розпаду тощо.

Збільшення концентрації важких металів у навколишньому середовищі призводить до їх біоаккумуляції. Причому деякі токсичні елементи здатні передаватися у зростаючих кількостях по трофічних ланцюгах навіть до людини.

Біоакмулювання визначає швидкість надходження металу до організму та його виведення назовні, однак останнє залежить від зв'язувальної здатності тканин і клітинних структур. У результаті комплексу взаємодій накопичення і розподілу металів є специфічним, залежним від часу та природи металу, процесом. Особливості залежності накопичення металів від їх концентрації різнопланові. Ступінь проникності йонів металів залежить від їх загальної концентрації та форм знаходження у середовищі і організмі.

Можна відмітити, що у гідроекосистемах, які знаходяться під сильним антропогенним тиском, відбуваються серйозні зміни у щільності, різноманітності, груповій структурі видового складу іхтіофауни. Метаболічні ефекти важких металів можуть супроводжуватись зменшенням продуктивності та видового різноманіття, погіршенням ефективності промислового рибництва та споживчої якості продукції прісноводної аквакультури, що становитиме загрозу здоров'ю людини.

Проведений вище аналіз процесів біологічної трансформації важких металів в організмі водних тварин показує їх складність, багатогранність та мінливість, повний механізм яких потребує уточнень.

Результати аналізу наукової літератури, викладені в цьому розділі, опубліковані в таких працях:

1. Плодиста Н. І. Осередчук Р. С. Основні шляхи забруднення агрооекосистем кадмієм та його вплив на організм тварин. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім. Гжицького*. 2010. Т. 12, № 3(4). С. 249-254. (Автором узагальнено наукові джерела, написано 50% тексту статті).

2. Плодиста Н. І., Осередчук Р. С. П्लюмбум у біосфері та його токсичний вплив на живий організм. *Сільський господар: щомісячний журнал: науково-виробничі, інформаційні, практичні поради, реклама та оголошення*. 2010. №11. С. 29-31. (Автором узагальнено наукові джерела, написано 50% тексту статті).

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Андрусишин Т. В. Накопичення важких металів у кістках риб як біоіндикатор. *Сучасні проблеми теоретичної та практичної іхтіології*: мат. VI Міжнар. іхтіологічної наук.-практ. конф. Тернопіль, 9-12 жовтня 2013 р. Т.: Вектор, 2013. С. 15–17.

2. Багдай Т. В., Панас Н. Є., Антоняк Г. Л., Бубис О. Є. Біомоніторинг екологічного стану природних водойм. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького*. 2016. № 1-3 (65). С. 190–194.
3. Баранов В., Войціховська А., Думич О., Забитівський Ю., Рахметов Д., Хмелівський В. Дослідження придатності мулу рибницьких ставів як органічного субстрату для рекультивації ґрунту породних відвалів вугільних шахт. *Вісник Львівського університету. Сер. біол.* 2009. № 49. С. 195–202.
4. Бедункова О. О. Оцінка вибіркості накопичення важких металів у компонентах водної екосистеми за коефіцієнтом дискримінації. *Вісник Національного університету водного господарства та природокористування*. № 1(61). 2013. С. 100–106.
5. Бедункова О. О. Прогнозування розподілу вмісту важких металів у ланках водної екосистеми. *Вісник Національного університету водного господарства та природокористування*. № 3(39). 2007 С. 14–20.
6. Білявський Ю. А. Особливості накопичення важких металів їстівними грибами. *Наукові праці Інституту біоенергетичних культур і цукрових буряків*. № 17. Т. II. 2013. С. 303–309.
7. Богдан В. В. Влияние токсикантов на липидный состав молоди осетра: Материалы Первого конгр. ихтиологов России. Москва, 1997. С. 212.
8. Ваганов А. С. Накопление тяжелых металлов тканями и органами промысловых видов рыб различных экологических групп Куйбышевского водохранилища: автореф. дис. ... канд. биол. наук : специальность 03.02.08 Экология. Нижний Новгород. 2012. 23 с.
9. Важкі метали в природному ланцюгу: ґрунт-рослина-тварина-людина (за 1999-2009 рр.) у кількості 392 назв документів українською та російською мовами) : науково-допоміжний бібліографічний покажчик / уклад.:

- Т. С. Кіщак, Л. Ю. Кучерук, відповідальна за випуск Н. П. Гордієнко. Київ: НУБіПУ, 2009. 36 с.
10. Василечко В., Грищук Г., Нерода І. Адсорбція Рb(II) на закарпатському клиноптилоліті. *Вісник Львів. ун-ту Серія хім.* 2009. Вип. 50. С. 177–187.
  11. 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.
  12. Волков И. И. Химические элементы в речном стоке и формы их поступления в море (на примере рек Черноморского бассейна). Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. Москва : Наука, 1975. С. 85–113.
  13. Гнатів П. С., Коршиков І. І. Накопичення важких металів в ґрунті та зольність листків деревних рослин насаджень міста Львова. *Промышленная ботаника.* 2006. Вип. 6. С. 28–34.
  14. Грабовський О. В. Міграція та акумуляція важких металів в агроценозах, прилеглих до автомагістралей, в умовах Закарпаття (ґрунт–рослини–тварини) : автореф. дис. ... канд. біол. наук: 03.00.16. Чернівці, 2002. 22 с.
  15. Грициняк І. І., Литвинова Т. Г., Колесник Н. Л. Спосіб прогнозування концентрацій Fe, Mn, Ni, Co у органах і тканинах коропа та товстолоба. *Рибогосподарська наука України.* 2009. № 4. С. 11–15.
  16. Грициняк І. І., Литвинова Т. Г., Колесник Н. Л. Спосіб прогнозування концентрацій деяких важких металів в органах і тканинах коропових риб. *Рибогосподарська наука України.* 2009. № 2. С. 21–24.
  17. Гришко В. М., Демура Т. А. Інтенсивність акумуляції кадмію і нікелю та рівень їх фітотоксичності за сумісної дії на проростки кукурудзи. *Доп. НАН України.* 2008. № 5. С. 161–167.

18. Гуменюк Г. Б. Порівняльна характеристика розподілу важких металів у гідроекосистемах різного типу. *Наукові записки ТНПУ імені В. Гнатюка. Серія: Біологія. Спец. вип.: Гідроекологія*. 2010. № 2 (43). С.139–148.
19. Гуральчук Ж. З., Гудков І. М. Фіторемедіація та її роль в очищенні ґрунтів від важких металів та радіонуклідів. *Физиология и биохимия культ. растений*. № 37.5 .2005. С. 371–383.
20. Добрянська Г. М., Мельник А. П., Дерень О. В., Михайленко Н. Г. Особливості формування екосистеми ставів за використання в годівлі коропа ехінацеї пурпурової (*Echinacea purpurea* (L.) Moench). *Рибогосподарська наука України*. 2013. № 3. С. 62–71.
21. Добрянська Г. М., Мельник А. П., Сярий Б. Г., Кориляк М. З. Порівняльна характеристика екологічного стану вирощувальних ставів Львівського рибкомбінату. *Рибогосподарська наука України*. 2014. № 2. С. 14–21.
22. Добрянська Г. М., Мельник А. П., Янович Н. Є., Янович Д. О. Особливості накопичення важких металів в організмі різних видів промислових риб. *Науковий вісник ЛНУВМБ імені С. З. Гжицького*. 2013. Т. 15, №1 (55), ч. 4. С. 52–56.
23. Довбиш Л. Л. Забруднення важкими металами дерново-підзолистих ґрунтів лісоаграрних ландшафтів Полісся : автореф. дис. ... канд. с.-г. наук : спец. 03.00.16 «Екологія». Житомир, 2002. 21 с.
24. Дрогомирецька І. З., Мазепа М. А., Мазепа І. В. Експериментальне дослідження розподілу кадмію і нікелю в органах і тканинах *Surginus Saagri* L.. *Современные проблемы токсикологии*. 2010. № 4. С. 39–42.
25. Зубко О. В., Линник П. М. Вплив різних чинників на міграцію Zn та Pb в системі “донні відклади – вода”. *Наукові праці УкрНДГМІ*. 2004. Вип. 253. С. 205–218.
26. Киричук Г. Є., Перепелиця Л. О., Перепелиця І. П., Козаченко М. С. Особливості біологічної акумуляції важких металів рослинністю в умовах антропогенного тиску. *Наукові записки Тернопільського національного*

- педагогічного університету імені Володимира Гнатюка*. 2011. № 4 (49). С. 60–66.
27. Коваль В. В., Кучерявий С. О., Наталочка В. О., Нечитайло В. М., Фесенко О. Г. Динаміка забруднення вод сільськогосподарського призначення важкими металами. *Вісник Полтавської державної аграрної академії*. 2014. № 2. С. 58–62.
28. Колесник Н. Л. Вплив важких металів на харчову цінність коропа і товстолоба в умовах інтенсивного вирощування. *Рибогосподарська наука України*. 2012. № 1. С. 100–104.
29. Колесник Н. Л. Вплив інтенсифікаційних заходів на гідрохімічний режим ставів та концентрацій важких металів у воді та м'язах коропових риб. *Рибогосподарська наука України*. 2010. № 3. С. 66–72.
30. Курант В. З. Участь білків сироватки крові в процесах детоксикації йонів важких металів в організмі риб. *Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Біологія. Спец. вип. : Гідроекологія*. 2010. Вип. 2 (43), С. 304–306.
31. Курант В. З., Хоменчук В. О., Бияк В. Я. Шляхи проникнення та вміст важких металів в організмі риб : (огляд). *Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. Сер. Біол.* 2011. Вип. 2 (47). С. 262–269.
32. Левкович С. Р. Вплив йонів плумбуму на гематологічні показники в організмі білого товстолоба (*Hypophthalmichthys molitrix*). *Наук.-техн. бюл. Ін-ту біології тварин та Держ. н.-д. контрол. ін-ту ветпрепаратів та корм. добавок*. 2012. Вип. 13, № 3/4. С. 246–249.
33. Левкович С. Р., Панас Н. Є. Динаміка гематологічних показників за токсикації товстолоба йонами кадмію. *Наук.-техн. бюл. Ін-ту біології тварин та Держ. н.-д. контрол. ін-ту ветпрепаратів та корм. добавок*. 2012. Вип. 13, № 1/2. С. 339–342.
34. Линдиман А. В. и др. Фиторемедиация почв, содержащих тяжелые металлы. *Экология и промышленность России*. № 9. 2008. С. 45–47.



35. Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 273с.
36. Лихолат Ю. В., Григорюк І. П., Балалаєв О. К., Пелипенко О. О., Яворовський П. П. Акумуляція важких металів в органах квітково-декоративних рослин за різних екологічних умов. *Доп. НАН України*. 2007. № 7. С. 203–207.
37. Малиновська І. М., Домбровська І. В., Літвін Ю. І. Мікробіологічні процеси у забрудненому йонами важких металів сірому лісовому ґрунті. *Агроекологічний журнал*. 2013. № 2. С. 29–34.
38. Мельник А. П., Власова Н. М., Колос О. М., Діденко О. В. Видові особливості розподілу та накопичення важких металів в організмах риб-бентофагів кременчуцького водосховища. *Рибогосподарська наука України*. 2013. № 1. С. 25–30.
39. Мельник А. П., Курганський С. В., Власова Н. М., Михайленко Н. Г. Вміст та розподіл важких металів в органах і тканинах промислових видів риб Київського водосховища. *Рибогосподарська наука України*. 2009. № 1. С. 93–99.
40. Мислива Т. М., Трембіцький В. А. Важкі метали у ґрунтах агроландшафтів Житомирського Полісся. *Агроекол. Журн.* 2009. № 4. С. 30–35.
41. Мислива Т. М. Свинець і кадмій у ґрунтах природних і агроландшафтів Житомирського Полісся. *Вісник ЖНАЕУ*. 2013. № 1, т. 1. С. 36–49.
42. Некос А. Н., Рукавичка О. О. Особливості накопичення важких металів у системі «гриб - лісова підстилка - ґрунт» (на прикладі Дубровицького району Рівненської області). *Людина та довкілля. Проблеми неоекології* : журнал наукових праць. Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна. Х. : Видавництво ХНУ ім. В. Н. Каразіна. 2008. № 1-2. С. 54–61.
43. Новиков В. В., Зволинский В. П., Пучков М. Ю., Локтионова Е. Г. О содержании разных форм свинца и кадмия в абиотических компонентах

- экосистемы Волгоградского водохранилища. *Фундаментальные исследования*. № 6, 2013. С. 361–365.
44. Параняк Р. П., Васильцева Л. П., Макух Х. І. Шляхи надходження важких металів в довкілля та їх вплив на живі організми. *Біологія тварин*. № 9.1-2 (2007): 83–89.
45. Пат. 45877 Україна, А 01 К 61/00. Спосіб прогнозування вмісту свинцю (Pb) в екосистемі рибницьких ставів (пеп-сд) [Текст] / Грициняк Ігор Іванович, Колесник Наталія Леонідівна, Литвинова Тамара Георгіївна (Україна); № u200907118 ; заявл. 08.07.09 ; опубл. 25.11.09, Бюл. № 22. 4 с.
46. Пат. 45878 Україна, А 01 К 61/00. Спосіб прогнозування вмісту кадмію (Cd) в екосистемі рибницьких ставів (пеп-сд) [Текст] / Грициняк Ігор Іванович, Колесник Наталія Леонідівна, Литвинова Тамара Георгіївна (Україна); № u200907119 ; заявл. 08.07.09 ; опубл. 25.11.09, Бюл. № 22. 4 с.
47. Петрус Р., Мальований М., Сакалова Г., Бунько В. Застосування природних сорбентів у природоохоронних цілях. *Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Сер.: Лісівництво та декоративне садівництво*. 2012. 171 (1). С. 139–144.
48. Попик І. М., Смолянінов К. Б., Віщур О. С., Олексюк Н. П. Показники ліпідного обміну та стан системи антиоксидантного захисту в організмі коропа в залежності від рівня вітаміну А у раціоні. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім. С. З. Гжицького*. 2012. Т. 14, № 3(1). С. 240–244.
49. Попова Е. М., Коцкій І. В. Ліпіди як компонент адаптації риб до екологічного стресу. *Рибогосподарська наука України*. 2007. № 1. С. 49–56.
50. Рудь В. Д., Самчук Л. М., Савюк І. В., Повстяна Ю. С. Аналіз дослідження властивостей сапонітової глини. *Технологический аудит и резервы производства*. № 1/4 (21). 2015. С. 54–57

51. Самчук А. І., Кураєва І. В., Єгоров О. С. Важкі метали у ґрунтах Українського Полісся та Київського мегаполісу. К. : Наук. думка, 2006. 108 с.
52. Свічкова Н. В. Важкі метали в організмі риби тепловодного рибного господарства Придніпровської ДРЕС (м. Дніпропетровськ) : огляд. *Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Біологія. Спец. вип. : Гідроекологія.* 2010. Вип. 2 (43). С. 438–440.
53. Ситник Ю. М. Важкі метали в організмі деяких видів риб гирлової ділянки річки Десни. *Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Біологія. Спец. вип. : Гідроекологія.* 2010. Вип. 2 (43). С. 444–448.
54. Ситник Ю. М. Важкі метали у промислових видах риб Шацького поозер'я. *Рибне господарство.* 1994. Вип 48. С. 79–84.
55. Триснюк В. М., Триснюк Т. В. Модельне дослідження важких металів екосистеми Тернопільського ставу. *Науковий вісник НЛТУ України.* 2013. Вип. 23.17. С. 112–117.
56. Федоненко О. В., Єсіпова Н. Б., Шарамок Т. С., Маренков О. М. Гідроекологічний стан Каховського водосховища. *Питання біоіндикації та екології: Періодичне наук. видання.* 2010. Вип. 15, № 2. С. 214–222.
57. Федоненко О. В., Єсіпова Н. Б., Шарамок Т. С. Еколого-біологічна характеристика різних локальних популяцій ляща (*Abramis Brama (L.)*) Запорізького водосховища. *Природничий альманах. Серія: Біологічні науки.* Херсон: ПП Вишемирський, 2009. Вип. 12. С. 73–80.
58. Федоненко О. В., Шарамок Т. С., Єсіпова Н. Б. Распределение свинца и кадмия в экосистеме самарского рыбоводного пруда. *Вісник Харківського нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Серія: біологія.* 2007. С. 104–109.
59. Хоменчук В. О. Біохімічні особливості проникнення і розподілу деяких важких металів в організмі коропа лускатого : автореф. дис. ... наук. ступеня канд. біол. наук : спеціальність 03.00.04. Львів, 2003. 19 с.

60. Шарамок Т. С. Особливості накопичення важких металів молоддю коропових риб у ставах з різними джерелами живлення : автореф. дис. ... канд. с.-г. наук: 06.02.03. Київ, 2004. 21 с.
61. Ялинська Н., Андрущишин О., Думич О., Савицька О. Збіжність значень, які характеризують функціональну активність зоопланктону і забруднення. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. біол.* 2011. Вип. 56. С. 157–163.
62. Янович Н. Є., Янович Д. О. Роль мікроелементів у життєдіяльності ставкових риб. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім.С. З. Гжицького.* 2014. Т. 16, № 2(2). С. 345–372.
63. Adriano D. C. Biogeochemistry of Trace Metals, Lewis Publishers, Boca Raton, 1992.
64. Adriano D. C. Trace Elements in Terrestrial Environments, Springer, Berlin, Heidelberg, 2001.
65. Allen H. E., R. H. Hall, Brisbin T. P., Metal speciation. Effects on aquatic toxicity. *Environ. Sci. Technol.*, 14 (1980) 441.
66. Alloway B. J. Heavy metals in soils. Springer Science & Business Media, 1995. 368 p.
67. Ariyae M., Azadi N. A., Majnoni F., Mansouri B. (2015). Comparison of Metal Concentrations in the Organs of Two Fish Species from the Zabol Chahnimeh Reservoirs, Iran. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 94(6), 715–721.
68. Bertin G., Averbeck D. Cadmium: cellular effects, modifications of biomolecules, modulation of DNA repair and genotoxic consequences (a review). *Biochimie*, 2006; 88(11): 1549–1559.
69. Biosorption of heavy metals. Ed. B. Volesky, CRC press: Boca Raton, FL, 1990. 408 p.
70. Bradl Heike ed. Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation. Vol. 6. Academic Press, 2005.

71. Bullock P. and Gregory P. J., *Soils in the Urban Environment*, Blackwell, London, 1991.
72. Carlson C. and Adriano D. C. (1993). Environmental impacts of coal combustion residues. *J. Environ. Qual.*, 22. P. 227–247.
73. Chillrud S. N., Bopp R. F., Simpson H. J. et al., 1999. Twentieth-century atmospheric metal fluxes into Central Park Lake, New York City. *Environ Sci Technol* 33(5) : 657–662.
74. Christensen J. W. *Global Science*, Kendall/Hunt Publishers, Dubuque, Iowa, 1991. 296 p.
75. Forstner U. (1995). *Integrated Pollution Control*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
76. Horiguchi H. (2014). Itai Itai Disease, In *Encyclopedia of Toxicology* (3<sup>rd</sup> Edition), edited by Philip Wexler, Academic Press, Oxford. P. 1–2.
77. Hutton M., Symon C. (1986). The quantities of cadmium, lead, mercury and arsenic entering the U. K. environment from human activities, *Sci. Total Environ.*, 57. P.129–150.
78. Inaba T., Kobayashi E., Suwazono Y., Uetani M., Oishi M., Nakagawa H., Nogawa K. (2005). Estimation of cumulative cadmium intake causing Itai–itai disease, *Toxicol. Lett.*, 2005 Nov 15, 159(2): 192–201.
79. Lacerda D., Malm O., Guimaraes J. R. D., Salomons W., Wilken R.-D. (1995) in *Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments* (W. Salomons and W. M. Stigliani, eds.), p. 213–245, Springer, Berlin.
80. Landis W. G., Sofield R. M., Yu M. H. (2000). *Introduction to Environmental Toxicology: Molecular Substructures to Ecological Landscapes*, 4th ed., CRC Press.
81. Lester J. N. (1987). *Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes*, CRC Press, Boca Raton, FL. 168 p.
82. Majnoni F., Rezaei M., Mansouri B., Hamidian A. H. (2013). Metal concentrations in tissues of common carp, *Cyprinus carpio*, and silver carp,

- Hypophthalmichthys molitrix from the Zarivar Wetland in Western Iran. *Archives of Polish Fisheries*, 21(1). P. 11–18.
83. Marchiol L., et al. (1996). Physiological responses of two soybean cultivars to cadmium. *Journal of environmental quality*. Vol. 25.3. P.562–566.
  84. Merrington G. and B. J. Alloway. (1994). The flux of Cd, Cu, Pb and Zn in mining polluted soils. *Water, Air, and Soil Pollution*. Vol. 73.1. P. 333–344.
  85. Murata K., and Sakamoto M. Minamata Disease, In *Encyclopedia of Environmental Health*, edited by J. O. Nriagu, Elsevier. Burlington, 2011. P. 774–780.
  86. Nedeljković M., Stojadinović L., Matović V., Korićanac Z., Direct determination of lead in blood by differential pulse stripping voltammetry, *Clinica Chimica Acta*. Volume 168, Issue 2, 30 September 1987. P. 169–175.
  87. Nogawa K. and Suwazono Y., Itai-Itai Disease (2011). In *Encyclopedia of Environmental Health*, edited by J. O. Nriagu, Elsevier, Burlington. Pages 308–314.
  88. Paris-Palacios S. et al. (2002). Utilisation experimentale et environne des metallothioneines hepaticues en tant gue biomargueur che le gardon. *Bull. Soc. Zool. Fr.* T. 127, № 4. P. 315–328.
  89. Protasowicki M., Chodyniecki A. Metal ciezkie w rybach przemyslowych polawianych w latach 1976-1986. *Lesz. nauk. ryb. mor. i technol. zywn.* Szczecin, 1983. Vol. 13. P. 181–198.
  90. Salaramoli J., Salamat N., Razavilar V., Najafpour S. H., Aliesfahani T. (2012). A quantitative analysis of lead, mercury and cadmium intake by three commercial aquatics, *Hypophthalmichthys molitrix*, *Onchorhynchus mykiss* (Walbaum) and *Fenneropenaeus indicus*. *World Applied Sciences Journal*. Vol. 16(4), P. 583–588.
  91. Salt D. E., Smith R. D., Raskin I. (1998). Phytoremediation. *Annual review of plant biology*. Vol. 49.1. P. 643–668.
  92. Sary A. A., Velayatzadeh M. Lead and zinc levels in silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix* Valenciennes, 1844), grass carp (*Ctenopharyngodon idella*,

- Cuvier and Valenciennes, 1844) and bighead carp (*Aristichthys nobilis*, Richardson, 1845) from Iran. *International Journal of Biosciences (IJB)* 4.12 (2014). 306–313.
93. Sharma S. K. (2014). *Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety*. Royal Society of Chemistry. 357 p.
  94. Siegel F. R. *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2002. 218 p.
  95. Siegel F. R. (1990). Exploration for Mississippi-Valley type stratabound Zn ores with stream suspensates and stream sediments, Virginia, USA. *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. 38, Issue 3, October 1990, P. 265–283.
  96. Takashi T., Takenaka S., Noguchi Y. et al. (2014). Estimation of the residual total mercury in marine sediments of Minamata Bay after a pollution prevention project. *Marine Chemistry*. Volume 159, 20 February 2014, P. 19–24.
  97. Tariq J., Jaffar M., Ashraf M. (1995). Selected trace metal and macronutrient contents of six fish species from the Arabian Sea. *Pakistan Toxicological & Environmental Chemistry*. Vol. 50, № 1-4. P. 207–212.
  98. Tessier A., Turner D. R. (1995) *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. Wiley and Sons. New York,.
  99. Underwood E. J. *The mineral nutrition of livestock*// Farnham Royal. – 1981.
  100. Waisel Y., Eshel A. and U. Kafkafi. (1991). *Plant roots: the hidden half*. Marcel Dekker, Inc.
  101. Wright D. A. and P. M. Welbourn. (1994). Cadmium in the aquatic environment: a review of ecological, physiological, and toxicological effects on biota. *Environmental Reviews* 2.2. P. 187–214.

## РОЗДІЛ 2

### УМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ І МЕТОДИКИ ВИВЧЕННЯ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У КОМПОНЕНТАХ ГІДРОЕКОСИСТЕМ РИБОВОДНИХ СТАВКІВ ТА БІОМЕТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РИБ

#### 2.1. Обґрунтування напрямів та схема досліджень

Експериментальні дослідження проводили впродовж 2011-2018 рр. відповідно до плану науково-дослідної роботи кафедри «Екології» Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнології імені С.З.Гжицького за держбюджетними темами: «Вивчити вплив антропогенного забруднення природних і штучних екосистем на живі організми та розробити систему заходів зниження його дії» за 2011-2015 рр. (номер державної реєстрації 01124U000760) та «Екологічний моніторинг природних і штучних екосистем та розробка заходів із зниження антропогенного навантаження на їх структуру та функціонування» за 2016-2020 рр. (номер державної реєстрації 00116U004275). У межах цих тем автор впродовж 2008-2018 досліджувала кумулятивні особливості окремих важких металів в складових трофічних ланцюгах гідроекосистеми рибницьких ставів та Яворівського водосховища, досліджувала особливості динаміки вмісту Кадмію та Плюмбуму протягом вегетаційного періоду у органах і тканинах однорічок та дворічок білого товстолобика. Вивчала екотоксичний вплив Плюмбуму та Кадмію у гідроекосистемі на базі Львівської дослідної станції Інституту рибного господарства УААН (сmt Великий Любінь Городоцького р-ну Львівської обл.).

Дослідження за темою дисертаційної роботи були зосереджені головним чином на території Городоцького району Львівської області на базі рибницьких ставків Львівської дослідної станції Інституту рибного господарства НААН, які живляться водою з річки Верещиця, яка проходячи через місто Городок, поглинає відходи господарської та промислової діяльності людини.



Городоцький район – адміністративна одиниця у Львівській області. Районний центр – місто Городок. Район розташований у західній частині Львівської області. Межує з декількома районами такими як Яворівський, Пустомитівський, Миколаївський, Самбірський, Мостиський.

Через землі Городоччини протікає безліч річок, найбільша з яких є річка Верещиця. На території району розташоване безліч водоймищ та ставків.

Район багатий на дорогоцінні копалини, серед яких гончарна глина, вапняк, сірка, торф, є безліч родовищ природного газу. Площа району складає близько 730 кв. кілометрів.

Загальна площа земель Городоцького району становить 56399 га, у районі є 55244 га сільськогосподарських угідь, з яких 36871 га – рілля. Сільськогосподарські землі займають значну частку (77,7%) усіх земель, тимчасом як так звані екологостабільні комплекси помітно менше, наприклад, ліси – 13,0%. На території району нараховують 27 діючих сільгоспідприємств різних форм власності, з них 17 господарств займаються рослинництвом, 8 – рослинництвом і тваринництвом, 2 – садівництвом, 2 – тваринництвом.

Важливими передумовами для розвитку сільського господарства є ґрунти, кліматичні та гідрологічні умови. Гідрологічна мережа району розвинена: характерними є наявність доволі великої кількості ставків, розташованих з півночі на південь уздовж річки Верещиці. Ступінь водозабезпечення району достатній. Єдина велика річка району – Дністер з численними притоками та каналами поблизу сіл Мости, Монастирець, Грабине, Тершаків. Клімат району помірно континентальний, коефіцієнт зволоження більший ніж 1,1. Основними ґрунтоутворюючими породами на території району є лесовидні суглинки, алювіальні, делювіальні і водно-льодовикові відклади. Серед опідзолених лісових ґрунтів найбільш поширеними є темно-сірі опідзолені і темно-сірі оглеєні ґрунти. Разом з опідзоленими чорноземами вони становлять 57,6% ґрунтового покриття району. На півдні району зосереджені лучні ґрунти, смугою через увесь район уздовж р. Верещиці та у напрямі Львова між селами Мшаною та Рудним трапляються торфово-болотяні ґрунти. Загалом ґрунти району можна

характеризувати як помірно та слабородючі. У господарствах району є значні площі кислих ґрунтів. Слабокислі ґрунти становлять 21,1% ґрунтового фонду, середньокислі – 9,4%, сильнокислі – 1,2%. Негативними природними процесами і явищами на території Городоцького району вважаються ерозія, заболочування і підтоплення ґрунтів, зсуви, розливи річок, карст, який найпоширеніший у лісових масивах поблизу Великого Любіня.

Територія Городоччини повністю або частково знаходиться в 5 геоморфологічних районах.

#### **1. Львівське плато.**

Займає північно-східну частину району. Поверхня тут піднята, рівна або слабохвиляста, мало розчленована долинами рік. Переважаючі висоти — 290-300 м. Зустрічаються ділянки поверхні з висотою понад 300 м.

#### **2. Надсянська моренно-зандрово-алювіальна рівнина.**

Поширена в крайній північно-західній частині нашого району, в басейнах річок Раків, Глинець, Гноєнець. У рельєфі домінують висоти 270-290 м, а окремі місцевості піднімаються до 300 м і вище (біля сіл Галичани, Речичани). У період зледеніння вони повністю вкривалася льодовиком.

#### **3. Сянсько-Дністровська вододільна увалиста височина.**

Вона охоплює західну частину району, де найбільше проявляється горбисто-увалистий рельєф з окремими відмітками понад 300 м. Дуже розчленована річковими долинами та їх притоками. По найвищих ділянках височини простягається лінія Головного Європейського вододілу. Північна межа височини чітко окреслена її уступом до Надсянської рівнини по лінії Судова Вишня — Городок. Західна частина вододільної височини безпосередньо вкривалася льодовиком.

#### **4. Городоцько-Комарнівська увалиста рівнина.**

Цей геоморфологічний район повністю розташований у межах Городоччини, займаючи південну і північно-східну частину Верещицько-Вишнянського межиріччя. Головний Європейський вододіл, який проходить тут, слабо виражений.

5. **Верхньодністрівська алювіальна рівнина.** Займає крайню південну і найменшу за площею частину району (долина р. Дністра). Абсолютні висоти опускаються тут нижче 260 м. Рівнина слаборозчленована і заболочена (рис. 2.1)



Рис. 2.1. Річкова система Городоцького району 1:300000

Основними чинниками забруднення довкілля Городоцького району є: автотранспорт, промислові об'єкти, побутові відходи населення, несправність підземних і наземних комунікацій, відсутність типового сміттєзвалища.

Постійною тривогою жителів є забруднення Верещиці промисловими і комунальними стоками.

Вибір території дослідження зумовлений тим, що в межах басейну р. Верещиці поширені височинні подільські (Розточчя) і рівнинні опільські (Городоцько-Щирецькі) ландшафти, а також тут достатньо чітко простежуються райони з переважанням аграрного виробництва, зокрема, сільськогосподарського, лісгосподарського та рибогосподарського. Басейн р. Верещиці глибоко врізається в масив території водостоку Балтійського моря, а його границі на простяганні десятків кілометрів є межею Головного європейського вододілу. Визначальним чинником унікальності басейну р. Верещиці є його географічне розташування. З одного боку річка починається в унікальних ландшафтах Розточчя, а з іншого боку тече в бік лісостепової Прикарпатської (Верхньодністровської) рівнини.

Витік річки розташований і починається з джерел північно-західних схилів Подільської височини, на пересічній височині 300–340 метрів у мальовничому куточку українського сегменту гряди Розточчя на висоті з 345 м н.р.м. Тут серед чагарників і низькорослих дерев простежується локальне пониження рельєфу між г. Буракова Нива (388,8 м), г. Мельнична (379,8 м), г. Пісочна (368,2 м). Ця ділянка є зоною розвантаження нижньобаденських відкладів опільської світи. Рельєф навколишніх територій характеризується значною стрімкістю схилів і важкою доступністю заліснених вершин. Верхня частина схилів вкрита елювіальними уламками вапняків нараївського горизонту. Найкрутіші схили з північного і північно-східного напрямів. Усе це відіграло позитивну роль у тому, що саме тут локалізований витік р. Верещиці. На жаль, саме тут басейн річки зазнав відчутних антропогенних змін: на простяганні 2 км від витіку русло дреноване. На відстані дев'яти кілометрів від витіку, неподалік гори з абсолютною відміткою 338,4 м н.р.м. Верещиця різко змінює свій напрям руху з південно-східного на південний і навіть південно-західний. Тут правий берег річки сильно еродований і слабозаліснений. Через 3 км після зміни напрямку руху русло річки перекрите штучною дамбою, внаслідок чого

сформувалось оз. Малюшевське. Починаючи від цієї водойми і аж до села Поріччя, Верещиця представляє собою каскад ставків (Майданських, Янівських та Страдчансько–Порічнянських), найбільшим серед яких є Янівський став. На р. Верещиці, поблизу м. Комарне, розташований єдиний гідрологічний пост, який функціонує з 1940 р. Воду річки використовують для промислового та побутового водопостачання. На ставках, які належать до басейну р. Верещиці, займаються рибництвом.

Найбільшою водоносною артерією є річище р. Верещиці. Городоччину можна назвати краєм ставків. В її межах нараховується понад 100 ставків різної величини і різного призначення. Це, насамперед, ставки державних рибних господарств УНДІРГ (Український науково-дослідний інститут рибного господарства) загальною площею водного дзеркала 1314,2 га, які розміщені в долині р. Верещиці (рис. 2.2.). Ресурси річки Верещиці та її басейну потребують ретельного, послідовного дослідження та охорони.



Рис. 2.2. Річка Верещиця, водою якої живляться ставки Львівської дослідної станції Інституту рибного господарства НААН (сmt Великий Любiнь, Городоцького р-ну, Львівської обл)

Для вирішення завдань роботи було проведено низку досліджень, розподілених на такі етапи:

I етап – визначення вмісту Плюмбуму та Кадмію у складових ставової екосистеми – вода, фіто-, зоопланктон, бентос та організм *Nurphthalmichthys molitrix Valenciennes*.

II етап – вивчення за модельних умов особливостей кумуляції Плюмбуму та Кадмію у організмі одно- та дворічок товстолоба на гематологічні параметри крові, активність ензимів і стан системи антиоксидантного захисту.

III етап – дослідження за модельних умов ролі показника рН на кумуляцію Плюмбуму та Кадмію у організмі *Nurphthalmichthys molitrix* за дії різних рівнів токсичності цих важких металів.

IV етап – дослідження екологічного стану гідроекосистеми рибиницького ставу за умов внесення цеоліту.

На першому етапі проведеного комплексу досліджень було вивчено вміст йонів Плюмбуму та Кадмію у воді та донних відкладах рибоводних ставків Львівської дослідної станції Інституту рибного господарства НААН (с/мт Великий Любінь, Городоцького р-ну, Львівської обл). Опрацювання проводились на базі нагульного ставу № 3 площею 15 га, який живиться водою річки Верещиці. Середня глибина ставу становить 1,2 м. Дослідження було проведено у травні-вересні, забори зразків проводили що два тижні (18 травня, 1, 15 і 29 червня, 13, 27 липня, 10 і 23 серпня, 7 і 21 вересня). При обробці даних їх було об'єднано у три часові групи:

I – весна-літо (від 18/05 до 15/06),

II – літо (від 29 червня по 10 серпня),

III – літо-осінь (від 23/08 до 21/09).

Забір було проведено на трьох ділянках А, Б та В ставу, кожного разу забиралось для аналізу п'ять проб води та донних відкладів для аналізу вмісту ВМ, щоб забезпечити статистично достовірні результати. Донні відклади забирали з горизонту 0–10 см. Всього отримано 9 груп контрольних замірів (3 часові групи у трьох пунктах забору), достатня кількість спостережень у кожній

групі підвищує статистичну значимість виявлених закономірностей. При визначенні гідрохімічних показників води здійснювали по 2 вимірювання, таким чином кількість спостережень у групі становить 6 для першої та останньої часових груп та 8 для групи II – літо (кінець червня–початок серпня).

Також було вивчено вміст йонів Плюмбуму та Кадмію у бентосі, зоо- та фітопланктоні рибоводних ставків Львівської дослідної станції Інституту рибного господарства НААН (сmt Великий Любінь, Городоцького р-ну, Львівської обл.). Опрацювання проводились на базі того ж ставу. Розділення хронологічне на сезонні групи співпадає із попереднім, розділення на групи за місцем забору проб при аналізі не проводилось. Для визначення структурних характеристик та вмісту ВМ у планктоні відбирали проби води об'ємом 500 мл. Проби бентосу відбирали неподалік берегу на глибині 0,5м.

Наступним із досліджень було вивчено вміст йонів Плюмбуму та Кадмію у органах та тканинах білого товстолоба (*Hypophthalmichthys molitrix*), отриманого із рибоводних ставків Львівської дослідної станції Інституту рибного господарства НААН (сmt Великий Любінь, Городоцького р-ну, Львівської обл.). Вирощування проводять за різних технологій переважно пасовищним методом за дво- та трилітнім циклом. Однорічки товстолоба щільністю посадки 0,80 тис. екз./га перебували у одновіковій групі із коропом (1,13 тис. екз./га) та білим амуром (0,06 тис. екз./га). Середня маса білого товстолоба при посадці становила  $27 \pm 2$  г, у кінці сезону при вилові вона становила  $387 \pm 21$  г. Опрацювання проводились на базі нагульного ставу №16 площею 2,44 га, який живиться водою річки Верещиці. Середня глибина ставу становить 1,2 м. Дворічки товстолоба перебували у різновіковій групі із однорічками коропа (1,21 тис. екз./га) та білого амуру (0,04 тис. екз./га). Щільність посадки складала 0,06 тис. екз./га, середня маса при посадці на вигулювання становила  $260 \pm 35$  г, при вилові –  $1165 \pm 84$  г. Опрацювання проводились на базі нагульного ставу №3 площею 15 га, який описано вище у рамках серії.

Дослідження проведено у травні-вересні, забори зразків проводили щотижня. Загалом відібрано 80 екземплярів риби. Було проведено аналіз вмісту

ВМ у м'язах, печінці, нирках, зябрах та плазмі крові одно- та дворічок товстолоба. Результати розділено за віковою ознакою (одно/дворічки) та періодом (група I: 15.05-19.06,  $n = 12$ ; група II: 26.06-14.08,  $n = 16$ ; група III: 21.08-25.05,  $n = 12$  – сезонне групування відповідає попереднім серіям).

Досліди другої серії досліджень проведено на дворічках білого товстолоба (*Hyporhamphichthys molitrix*), вирощеного на ставах Державного підприємства Львівської дослідної станції Інституту рибного господарства, що в басейні річки Верещиця в смт Великий Любінь та попередньо аклімованого два тижні. По десять екземплярів риб масою 250–350 г поміщали у 200-літрові акваріуми, заповнені відстояною водою та обладнані термо- і газорегуляторами. Для підтримки їх життєдіяльності у воду щодня додавали культуру зелених водоростей (*Clorella vulgaris*) з розрахунку 2% від маси риб станом на початок досліду. Культивування водоростей проводилось із застосуванням середовища Кнопа. Вміст кисню у воді підтримували на рівні 7,0–8,0 мг/дм<sup>3</sup>, вуглекислого газу – 3,0 мг/дм<sup>3</sup>, температура води у басейнах коливалась у межах 17–21°C, а величина рН – 7,9±0,5.

Було сформовано шість груп рибин: контрольну та 5 дослідних груп (С1, С2, Р1, Р2, СР). Максимальна тривалість експозиції складала 30 днів. Через 15 та 30 днів відбирали по 5 особин з групи. Групи С1 та С2 зазнавали дії йонів Кадмію Cd<sup>2+</sup> при концентрації у 2 та 4 ГДК або 10 та 20 мкг/дм<sup>3</sup>, групи Р1 та Р2 зазнавали дії йонів Плюмбуму Pb<sup>2+</sup> при концентрації у 2 та 4 ГДК або 200 та 400 мкг/дм<sup>3</sup>, група СР зазнавала дії у 2 ГДК йонів Кадмію та Плюмбуму при концентрації 10 та 200 мкг/дм<sup>3</sup> відповідно. Для оцінки впливу важких металів використовували хлорид Кадмію та нітрат Плюмбуму із розрахунку по катіонах ВМ. Вміст металів визначали за методикою, описаною нижче у розділі 2, вміст металу вказували у відношенні до сирової ваги. Вміст ВМ у крові визначали після центрифугування та фактично вказували вміст ВМ у сироватці крові. У якості одиниць виміру вибрано мг/кг сирової маси, що відповідає показнику у ppm (part per million).



Згідно з планом досліджень визначали гематологічні параметри дворічок білого товстолаба, що протягом 6-х та 12-и днів зазнавав впливу підвищених (2 та 5 ГДК<sub>рибгосп</sub>) концентрацій Плюмбуму та Кадмію. Було визначено загальну кількість червоних кров'яних тілець, вміст гемоглобіну та гематокритне число.

Дослідні групи налічували по 10 особин у кожній. Перша група була контрольною, друга група протягом досліджуваного періоду перебувала під впливом йонів Плюмбуму у концентрації, що відповідає 2 ГДК для рибоводних ставків (0,2 мг/л за йонами  $Pb^{2+}$ ). У воду третьої групи вносили  $Pb(NO_3)_2$  з розрахунку концентрацій 0,5 мг/л  $Pb^{2+}$ , що становили 5 ГДК із розрахунку на катіони Плюмбуму. Четверта та п'ята групи зазнавали впливу відповідно 2 ГДК (0,01 мг/л) та 5 ГДК (0,025 мг/л) Кадмію.

Також визначали вплив субграничних концентрацій на активність травних ферментів однорічок білого товстолаба. Було сформовано дві контрольні (одну з яких порівнювали при вивченні впливу Кадмію, іншу – Плюмбуму) і чотири дослідні групи, що протягом 28-и днів зазнавав впливу 0,5 та 1 ГДК<sub>рибгосп</sub> концентрацій Плюмбуму та Кадмію (у вигляді хлоридів). На 3-й, 7-й, 14-й та 28 день з кожної групи забирали по 3 екз. товстолаба. Було визначено активність трипсину,  $\alpha$ -амілази та ліпази у кишечнику товстолаба.

Дослідження було проведено на 1- та 2-річках товстолаба (*Hyporhamphichthys molitrix*). З риб кожного віку було сформовано 3 групи, по 4 особини у кожній групі, що утримувались в умовах акваріумів у Львівській дослідній станції Інституту рибного господарства НААН. Риби всіх груп утримувались в акваріумах об'ємом 0,5 м<sup>3</sup>, які наповнювались водою рибоводних ставів. Риби 1-ї групи 1- та 2-річок товстолаба правили за контроль. Вміст Плюмбуму у воді акваріумів, де утримувались риби 1-ї групи, не перевищував ГДК. Вміст Плюмбуму у воді акваріумів, де утримувались риби 2-ї та 3-ї (дослідних) груп, доводили до концентрації, що становила відповідно 2 ГДК (20 мкг/л) та 3 ГДК (30 мкг/л), шляхом додавання у воду металу у вигляді  $Pb(NO_3)_2$ . Через 14 днів після початку досліду риб всіх груп піддавали декапітації; одержані зразки

печінки заморожували. В печінці визначали активність супероксиддисмутази, глутатіонпероксидази та каталази за методиками, описаними нижче.

У третій серії досліджень було вивчено вплив способу вапнування ставу на вміст ВМ у м'язах товстолоба. Дослідження проводили на базі нагульних ставів №1 та №2. Перший став було зариблено дворічками коропа у кількості 1,75 тис. екз/га та дворічками товстолоба у кількості 0,21 тис. екз/га. Середня вага товстолоба після зариблення на початок проведення замірів становила  $305 \pm 41$  г. У кінці періоду досліджень (кінець вересня) було отримано тріліток товстолоба із середньою масою 826 г. Перед зарибленням у став було внесено вапно у розрахунку 904 кг вапна на 1 га ставу. Протягом вегетаційного періоду вапно вносилося двічі: у кінці другої декади липня та у середині серпня у кількості 91 кг / га ставу. Другий став було зариблено дворічками коропа у кількості 1,9 тис. екз/га та дворічками товстолоба у кількості 0,25 тис. екз/га. Середня вага товстолоба при зарибленні становила  $311 \pm 35$  г. У кінці вегетаційного періоду було отримано тріліток товстолоба із середньою масою 928 г. Перед зарибленням у став було внесено вапно у розрахунку 610 кг вапна на 1 га ставу. Протягом вегетаційного періоду вапно вносилося що два тижні, починаючи із останнього тижня травня у кількості 71 кг / га ставу. Всього до кінця спостережень по дзеркалу ставу було внесено 639 кг вапна із розрахунку на 1 га ставу.

При проведенні аналізу вмісту Кадмію та Плюмбуму у м'язах товстолоба, як і у випадку серій 1-3 було виокремлено три групи: Група I (15.05-19.06 – 12 екз.), Група II (26.06-14.08 – 16 екз.), Група III (21.08-25.09 – 12 екз.).

У дослідженнях об'єктом був товстолюб річного віку масою 120-150 г. Досліди проведено в акваріумах об'ємом 200 л, обладнані термо- і газорегуляторами, в які розміщували по 8 особин. Період аклімації становив 9 діб. Вміст кисню коливався в межах 6,5-8,2 мг/л, температура води: 22–25°C. Гідрохімічні параметри води виміряні у кінці періода аклімації: лужність – 2,62 мг-екв/л, гідрокарбонати,  $\text{HCO}_3^-$  – 153 мг/л, мінералізація – 311 мг/л. Проводилась аерація

води, риби згодовували корм (культуру зелених водоростей *Clorella vulgaris*) у розрахунку біля 2% ваги риби на день.

Токсичні рівні (2 і 5 ГДК<sub>рибогосп</sub>) речовин у воді акваріумів створювали внесенням розрахункових щодо йонів металу кількостей розчину нітрату Плюмбуму та хлориду Кадмію. Зміни кислотно-лужного балансу здійснювати внесенням у воду розчинів HCl та NaOH. Значення рН щодобово контролювали. Нормативні значення водневого показника становлять 6,5-8,5. У ході експериментів рівень рН доводили до  $6,0 \pm 0,2$  (групи Кк, ГкС2, ГкС5, ГкК2, ГкК5) та  $9,0 \pm 0,2$  (групи Кл, ГлС2, ГлС5, ГлК2, ГлК5). Було сформовано дві контрольні групи та 8 експериментальних, інформацію про які подано у табл.6.2. Зазначимо, що у воді згідно нормативів ГДК<sub>рибогосп</sub>(Pb) = 0,01 мг/л, ГДК<sub>рибогосп</sub>(Cd) = 0,005 мг/л.

У дослідженнях четвертої серії на першому етапі визначали динаміку вмісту ВМ у воді за усереднених умов (вміст цеоліту 5 г / 100 мл, температура 22°C, рН = 7,0) протягом чотирьох діб; на подальших етапах вивчали ефект від зміни почергово кожного з параметрів: вмісту цеоліту (1, 2, 3 та 4 г / 100 мл), температури (17, 22 та 27°C), водневого показника (рН = 5.4, 6.2, 7.0, 7.8, 8.6).

У ході експерименту використовували розчин нітрату Плюмбуму у дистильованій воді. Концентрація йонів Плюмбуму була 0,10, 0,50, 1,00, 1,50 мг/л, що становить 1, 5, 10 та 15 рибогосподарських ГДК. 100 мл такого розчину заливали 5 грамів цеоліту фракції 0,2-1,0 мм. Контроль вмісту йонів металу у водному середовищі проводили 4 рази через кожні 24 год, забираючи щоразу 4 проби води для проведення замірів.

Аналогічні дослідження було проведено для вивчення адсорбції йонів Кадмію за допомогою цеоліту. У ході експерименту використовували розчин хлориду Кадмію. Концентрація Кадмію була 0,005, 0,025, 0,050, 0,075 мг/л, що становить відповідно 1, 5, 10 та 15 ГДК<sub>рибогосп</sub>.

Дослідження було проведено у червні-вересні на базі рибоводних ставків Львівської дослідної станції Інституту рибного господарства НААН (с/мт Великий Любінь, Городоцького р-ну, Львівської обл). Заміри виконано у ставі

№ 27 площею 0,71 га, який живиться водою річки Верещиці. Глибина ставу становить 1-1,5 м. Протягом місяця щотижня проводили забори зразків води, фітопланктону та цьогорічок товстолоба. Після останнього забору по поверхні води було внесено цеоліт у розрахунку 281,7 кг/га. Було використано цеоліт, що постачається ТЗОВ "Сокирницький цеолітовий завод" фракції 1,0-4,0 мм. Протягом наступних двох місяців щотижня повторювали забір зразків води, фітопланктону та товстолоба. Під час кожного забору забирали по 4 зразка води, фітопланктону та цьогорічок товстолоба.

У ході досліджень проводився контроль вмісту Плюмбуму й Кадмію у воді, рослинності і м'язах риби. Результати опрацьовували статистично, об'єднавши у групи по три-чотири заміри ( $n = 12-16$ ): група I – чотири заміри у період 02–23 червня до внесення цеоліту, група II – три наступні заміри (30 червня – 14 липня), група III – три подальші заміри (21 липня – 04 серпня), група IV – чотири останні заміри (11 серпня – 01 вересня). Вивчали динаміку вмісту ВМ у фітопланктоні та рибі; показники води, що знаходиться у ставі із цеолітом, порівнювали також відносно води джерела водопостачання (р. Верещиці), що приймалась за контроль.

## 2.2. Визначення гідрохімічних показників водойм

При експериментальному вивченні особливостей накопичення йонів важких металів Pb та Cd у компонентах екосистем рибоводних ставів вивчали загальні гідрохімічні показники водойм загальноприйнятними методами, у яких проводилось дослідження [110]. Проводилась фіксація температури, значення водневого показника, вмісту кисню, показники БСК<sub>5</sub> та ХСК. Температуру води визначали з точністю до 1°C на глибині 0,15-0,25 м від поверхні у стаціонарних точках, де проводили також забір зразків води для аналізу інших показників. Показник рН фіксували з точністю до 0,1 електрометричним методом за допомогою мілівольметра рН-121.

Вміст розчиненого кисню визначали за Вінклером і виражали у мг/л, обчислюючи за формулою [112]

$$C(O_2) = \frac{a \cdot k \cdot N \cdot 8 \cdot 1000}{V} \quad (2.1)$$

де  $a$  – об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, см<sup>3</sup>;

$k$  – поправочний коефіцієнт до нормальності титрованого розчину тіосульфату натрію для досягнення 0,01 н.;

$N$  – нормальність розчину тіосульфату;

$V$  – об'єм проби води, см<sup>3</sup>;

8 – еквівалент кисню.

Визначення показника БСК<sub>5</sub> у мгО<sub>2</sub>/л розпочиналось у день забору проб і цей показник розраховувався як різниця між вмістом кисню до і після інкубації протягом 5 діб

$$БСК_5 = C_0(O_2) - C_5(O_2) \quad (2.2)$$

Визначення ХСК води проводили дихроматним методом згідно ГОСТ 17403-72. Розрахунок ХСК, вираженого числом мг О/л, проводили за співвідношенням [113]

$$ХСК = \frac{(v_1 - v_2) \cdot C \cdot M \cdot 1000}{V} \quad (2.3)$$

де :  $v_1$  – об'єм розчину солі Мора, витрачений на холостий дослід, мл;

$v_2$  – об'єм проби розчину солі Мора, витрачений на титрування проби, мл;

$C$  – концентрація титрованого розчину солі Мора, молі евк/л;

$V$  – об'єм проби води, мл;

$M$  – молярна маса еквівалента кисню,  $M(1/2O) = 8,00$ .

### 2.3. Визначення біоструктурних особливостей гідроекосистеми

Під час проведення досліджень визначали параметри фітопланктону ставу: біомасу, мг/л, та структурні особливості (переважаючий відділ водоростей),

параметри зоопланктону ставу: чисельність, тис.екз./м<sup>3</sup>, та біомасу, мг/л, а також чисельність, екз./м<sup>2</sup>, та біомасу, г/м<sup>2</sup>, зообентосу дослідного ставу.

Для визначення характеристик фітопланктону забирали інтегральні проби (взяті біля поверхні та у придонному горизонті) у трьох точках забору. Забір проб здійснювався батометром об'ємом 0,6 л. Для фіксації проб використовували розчин Люголя з додаванням формаліну. Згущення проб проводили методом седиментації. Підрахунок клітин водоростей проводили в камері Нажота з використанням мікроскопа «МБИ-11» (об'єктиви 20×, 40× і 90×). Біомасу визначали за допомогою рахунково-об'ємного методу [118, 123], множачи чисельність конкретного виду водорості на об'єм його клітин. Визначення об'єму клітин проводили за загальноприйнятими геометричними формулами на основі отриманих за допомогою окуляр-мікрометра лінійних розмірів конкретної водорості. Відносну щільність (до води) прісноводних водоростей приймали за 1,00. Визначення видової і надвидової таксономічної належності планктонних водоростей та безхребетних проводили за відповідними визначниками [118, 121].

Чисельність і біомасу зоопланктону визначали за загальноприйнятими у гідробіології та рибництві методиками [111, 123]. Проби зоопланктону відбирали мірним літровим кухлем, який занурювали на глибину 40–50 см і проціджували 50–100 л води у планктонну сітку. Відфільтрований зоопланктон виливали у посудину об'ємом 100-200 см<sup>3</sup>. Визначення чисельності проводили щоразу на даних трьох пробах у перші години після їх забору у камері Богорова. Дрібні організми прораховуються в частині проби, що відбирається штемпель-піпетками об'ємом 0,5мл. Кількість особин у пробі визначали як середнє арифметичне із всіх прорахунків.

Під час відбору проб зообентосу було використано коробочний кухоль (дночерпатель) Екмана-Берджа із площею захоплення 1/40 м<sup>2</sup>. Зібраний матеріал донної фауни промито скрізь бентичне сито, поміщено в скляні банки й фіксовано 4-х % розчином формаліну. Обробку матеріалу здійснювали після консервації організмів упродовж 3-х діб при досягненні постійної формалінової

ваги. Зважування проводять на торсіонних вагах за групами. Визначення видового складу здійснюють під мікроскопом МБИ-11. Дослідження структурно-функціональних показників зообентосу базується на показниках чисельності організмів та їх біомаси. Чисельність гідробіонтів виражали в тис. екз/м<sup>2</sup>, біомасу – в мг/м<sup>2</sup>.

#### **2.4. Визначення вмісту важких металів**

Дослідження вмісту йонів важких металів Плюмбуму та Кадмію проводили у компонентах екосистем рибоводних ставів (вода, донні відклади, фіто- й зоопланктон, бентос, органи й тканини білого товстолоба) та у органах й тканинах товстолоба, що утримувався у акваріумі із заданим рівнем йонів ВМ. Відбір проб води проводили у ставах згідно з правилами відбору для визначення екологічних нормативів. Проби мулу відбирали методом „конверта”. Лінійно-вагові показники та вік риби визначали за класичними та модифікованими в іхтіології методами [114, 122]. Зважування риби проводили з точністю до 0,5 г.

Вміст Плюмбуму та Кадмію у донних відкладах, планктоні, зообентосі і фрагментах тушок риби визначали методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії [104, 116].

Для визначення вмісту Плюмбуму та Кадмію у воді ставу протягом періоду досліджень що два тижні забирали по п'ять проб води у трьох стаціонарних точках; всього було проаналізовано по 150 проб води та донних відкладів й по 60 проб фітопланктону, зоопланктону й зообентосу/ Проби води при визначенні впливу внесення вапна на вміст ВМ у риби забирали щотижня, з такою ж періодичністю проводили контроль ВМ у риби.

При визначенні вмісту важких металів у водних розчинах проби води по 500 мл фіксували 2,5 мл нітратної кислоти. Воду упарювали в 50 разів. Вміст металів (Pb та Cd) у зразках води вимірювали за допомогою атомно-абсорбційної спектрофотометрії на спектрофотометрі С-115М при відповідних

довжинах хвиль, які відповідали максимуму поглинання кожного з досліджуваних металів. Для Кадмію використовували лінії 228,8 нм та 326,1 нм, для Плюмбуму – 283,3 нм.

Визначення вмісту важких металів в тканинах товстолоба. Кількісне визначення концентрації ВМ у органах і тканинах товстолоба здійснювали прямим усмоктуванням розчину у пропан-бутон-повітряне полум'я за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра С-115М. Визначенню підлягали вміст Плюмбуму та Кадмію у зябрах, м'язах, печінці, нирках та крові товстолоба. Проби органів та тканин риб масою біля 5 г висушували в сушильній шафі за температури 105-110°C до постійної маси із подальшим озолуванням в нітратній кислоті у співвідношенні 0,5 г проби на 2 мл  $\text{HNO}_3$  протягом 0,5 год при температурі 150°C у автоклаві згідно методик [119, 120]. Після охолодження проби розводили до визначеного об'єму.

При визначенні вмісту ВМ у крові було використано чашку Дельвса: 0,01 мл крові поміщали у чашку, окислювали 0,02 мл 30% розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  при нагріві, після чого вводили у полум'я.

Концентрацію важких металів розраховували за формулою

$$C = K \cdot j \cdot v / P, \quad (2.4)$$

де  $C$  – коцентрація метала в пробі, мг/кг;

$j$  – концентрація металу в аналізованому розчині, мкг/мл;

$v$  – об'єм розведення проби, мл;

$P$  – маса попелу, г;

$K$  – коефіцієнт озолення, г попелу/г сирої маси.

Аналогічну методику використовували як при вивченні вмісту Плюмбуму та Кадмію у організмі товстолоба, що утримувався у ставі протягом періоду досліджень в рамках вивчення розподілу важких металів у екосистемі рибницького ставу, так і у випадку другої серії експериментів, коли проводилось вивчення кумуляції ВМ у органах та тканинах товстолоба за дії 2 та 4 ГДК йонів важких металів. У останньому випадку період акламації риб становив 14 діб. Максимальна тривалість експозиції складала 30 днів. Всього у



ході другої серії експериментів було опрацьовано 300 зразків (по 1 зразку кожного з 5 типів тканин/органів з 5 рибин у шести групах через 15 та 30 днів експозиції).

## 2.5. Біохімічні показники організму білого товстолаба

### Визначення гематологічних параметрів крові товстолаба

Експериментальні умови створювали в басейнах об'ємом 200 л. Дворічок товстолаба адаптували до умов басейну 5 діб. Вміст кисню у воді підтримували на рівні 7,0-8,0 мг/л, температура води у басейнах коливалась у межах 17-23°C.

Плазму крові й еритроцити виділяли, застосовуючи стандартні методики [117]. Підрахування еритроцитів проводилося за допомогою лічильних камер [107]. Концентрацію гемоглобіну крові визначали гемоглобін-ціанідним методом [108]. Гематокритне число визначали методом мікроцентрифугування. Кров набирали у гематокритні капіляри Панченкова, попередньо оброблені гепарином та центрифугували 5 хвилин при 8000 об./хв. Після цього за шкалою визначали, яку частину градуйованого капіляра у відсотках (%) складають еритроцити [115].

Для розрахунку кількості еритроцитів 0,05 мл крові розводили 9,95 мл 3%-им гіпертонічним розчином NaCl. Для отримання задовільних результатів підраховувалось число еритроцитів у 5 великих квадратах, що розміщуються по діагоналі. Знаходилося середнє арифметичне число еритроцитів в одному маленькому квадраті (E). Таким чином, вираховуємо кількість еритроцитів за наступною формулою:

$$X = E \cdot 4000 \cdot 200 / 80, \quad (2.5)$$

де X – кількість еритроцитів в 1 мм<sup>3</sup> суцільної крові;

E – добуток еритроцитів у 80 маленьких квадратах;

200 – число розведення.

Гемоглобін при взаємодії з заліzosинеродистим калієм (червона кров'яна сіль) окиснюється в метгемоглобін (геміглобін), який утворює з ацетонціангідрином забарвлений ціанметгемоглобін (геміглобінціанід), інтенсивність забарвлення якого пропорційна вмісту гемоглобіну [103]. Концентрацію гемоглобіну визначали у цільній крові. До 0,02 мл крові додавали 5 мл трансформуючого розчину (розведення в 250 раз), добре перемішували, залишали на 10 хвилин при кімнатній температурі, після чого інтенсивність забарвлення вимірювали на фотоелектроколориметрі (зелений світлофільтр) проти холостої проби (трансформуючий розчин та вода). Стандартний розчин вимірювали при тих же умовах, що і дослідну пробу. Розрахунок концентрації гемоглобіну проводили за формулою [105]:

$$Hb, \text{ г/л} = (E \text{ д.п.} / E \text{ ст.}) \cdot C \cdot K \cdot 0,01; \quad (2.6)$$

де  $E \text{ д.п.}$  – екстинкція дослідної проби;

$E \text{ ст.}$  – екстинкція стандартного розчину;

$C$  – концентрація геміглобінціаніду в стандартному розчині в мг %;

$K$  – коефіцієнт розведення крові;

0,01 – коефіцієнт для перерахунку мг % в г/л.

#### Визначення активності травних ферментів

Для визначення активності травних ферментів кишечник товстолаба вирізали, звільняли від залишків комка корму, розділяли на три рівні по довжині частини. Слизову кишечника промивали розчином Рінгера й просушували фільтрувальним папером. Отримані частини гомогенізували у 100 мкл 0,1 М *tris*HCl буфері при рН = 8.5 за допомогою гомогенізатора Поттера-Ельвейгема. Гомогенати кишечника центрифугували протягом 10 хв й отриманий супернатант використовували для визначення активності травних ферментів.

Активність  $\alpha$ -амілази визначали за зменшенням крохмалю модифікованим методом Покровського [115], ліпази – трибутиріна за Шлигіном [103]. Для визначення трипсину використовували метод Фульда-Гроса-Міхаеліса, що

базується на здатності ферменту переварювати казеїн. Вміст протеїну в сировинних екстрактах визначали методом Лоурі та ін. (1951). Активність ферментів виражали в умовних одиницях, розрахованих на одиницю білка в пробі з врахуванням кількості розщепленого субстракту.

### Визначення показників антиоксидантної системи

Стан антиоксидантної системи (АОС) печінки оцінювали за супероксиддимутазною [СОД, КФ 1.15.1.1] активністю, каталазою (КАТ, КФ 1.11.1.6) та глутатіонпероксидазою (ГП, КФ1.11.1.9.). Вивчали також активність антиоксидантних ферментів (СОД, ГП та глутатіон-S-трансферази Г-S-T, 2.5.1.18) у крові. Для визначення показників стану системи антиоксидантного захисту виготовляли 10 %-ний гомогенат зразків тканини печінки в 50 мМ К-фосфатному буферному розчині, рН 7,5, використовуючи електричний гомогенізатор Поттера. Для визначення вмісту оксирадикалів готували 10% гомогенат у HEPES-сахарозному буфері рН 7,5. Визначення проводили у розчинній фазі гомогенату, яку отримували для визначення СОД в результаті центрифугування гомогенату протягом 10 хв. при 6 000 g, для визначення рівня оксирадикалів – в результаті його центрифугування протягом 45 хв. при 12 000 g.

Кров відбирали піпетками Пастера з серця у центрифужні пробірки із гепарином у розрахунку 25 МО на 1 мл крові. Кров розділяли на плазму та еритроцити шляхом центрифугування. Визначення активності ферментів та вмісту кінцевих продуктів перекисного окиснення ліпідів проводили спектрофотометрично за загальноприйнятими методиками.

Супероксиддисмутазну активність вимірювали за зниженням швидкості відновлення нітротетразолію синього в присутності феназинметасульфату і НАДН (NADH) [106, 125], глутатіонпероксидазну – за рівнем окислення молекул глутатіону за присутності гідропероксиду третинного бутилу [113]. Каталазну активність досліджували за швидкістю розпаду гідроген пероксиду

[126]. Для визначення використовували 1 мл супернатанту з 10 % гомогенату тканини. Активність ферменту визначали за його здатністю дисмутувати пероксид водню, кількість якого реєстрували за довжини хвилі 240 нм [124]. Каталазну активність визначали в пробі об'ємом 2 мл, що містила 10 мМ пероксиду водню, 0,5 мМ ЕДТА, 50 мМ КФБ (рН 7,5) і 20-100 мкл безклітинного екстракту. Як контрольну використовували пробу, яка містила всі перелічені компоненти, окрім пероксиду водню. Реакцію починали внесенням у кювету безклітинного екстракту. Активність ферменту виражали в умовних одиницях (у.о.). За у.о. приймали активність ферменту, здатну викликати зниження оптичної густини в процесі відновлення нітротетразолію синього в дослідній пробі на 50 % в розрахунку на 1 мг протеїнів тканини.

Глутатіон-S-трансферазну (GST)-активність [КФ 2.5.1.18] у печінці визначали спектрофотометрично за утворенням адуктів 1-хлоро-2,4-динітробензолу з глутатіоном. Реакційна суміш містила 2,0 мл 100 мМ Тріс буферу рН 7,5, 0,1 мл 1 мМ глутатіону та 0,05 мл розчинної фази гомогенату тканини. Реакцію ініціювали додаванням 0,1 мл 1 мМ 1-хлоро-2,4-динітробензолу в етанолі. Утворення адукту S-2,4-динітрофеніл глутатіону реєстрували через 2 хв за збільшенням інтенсивності світлопоглинання при 340 нм проти контролю на реактиви. Активність ферменту обраховували за коефіцієнтом екстинції комплексу ( $9,6 \text{ мМ}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ) і виражали в мкмоль (комплексу)/(хв·мг протеїну) [127].

## 2.6. Статистичні методи обробки даних

Дані експериментальних досліджень представлені як середнє  $\pm$  стандартне відхилення ( $M \pm m$ ). Якщо у ході експериментальних досліджень отримано  $N$

числових значень  $x_1, x_2, \dots, x_N$  параметра, що визначається, середнє та стандартне відхилення обчислюють за формулами:

$$M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i, \quad m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - M)^2}{N-1}}. \quad (2.7)$$

Остання формула дозволяє отримати незміщену оцінку середньоквадратичного відхилення випадкової величини відносно її математичного сподівання.

Для порівняння експериментально визначених величин із деякими фіксованими значеннями, а також для знаходження вірогідної відмінності між даними двох досліджуваних груп або ж перевірки рівності середніх значень у двох вибірках використовували  $t$ -критерій Стьюдента [102, 109].

Для перевірки гіпотези про відмінність середнього значення  $M$  від деякого фіксованого значення (наприклад ГДК)  $M_0$  емпіричне значення критерію розраховували за формулою [109]:

$$t_{emp} = \frac{|M - M_0|}{m/\sqrt{N}}. \quad (2.8)$$

Далі отримане значення порівнювали із табличним значенням критерію  $t_{теор}$  при певному рівні вірогідності (переважно  $p = 0,05$ ;  $0,01$  чи  $0,001$ , використані рівні достовірності вказано у примітках до конкретних таблиць) та при кількості ступенів свободи  $k = N - 1$ . Якщо  $t_{emp} > t_{теор}$ , приймаємо гіпотезу про суттєву відмінність  $M$  від  $M_0$ .

Для перевірки гіпотези про відмінність середніх значень у двох групах емпіричне значення критерію розраховували за формулою:

$$t_{emp} = \frac{|M_1 - M_2|}{\sqrt{\frac{m_1^2}{N_1} + \frac{m_2^2}{N_2}}} \quad (2.9)$$

при порівняння середніх груп із різною дисперсією [29, 109].

Тут  $N_j, M_j, m_j$  – відповідно кількість наявних даних, їх середні та стандартні відхилення ( $j = 1, 2$ ).

Формула (2.9) передбачає, що проводиться порівняння середніх двох великих сукупностей з відомими дисперсіями, критичну точку знаходять за таблицею значень функції Лапласа із рівності:

$$\Phi(z_{кр}) = (1 - p)/2 \quad (2.10)$$

Якщо ж перевіряємо гіпотезу про рівність середніх проти гіпотези не про їх нерівність, а проти гіпотези про те, що одне із середніх значимо більше від другого (напр. вміст ВМ у м'язах дослідної групи значимо перевищує вміст ВМ у м'язах групи контролю), використовують теоретичне значення, знайдене із умови [102]:

$$\Phi(z_{кр}) = (1 - 2p)/2. \quad (2.11)$$

У випадку порівняння двох середніх, обчислених для груп із малою кількістю елементів, формула (2.9) модифікується до вигляду

$$t_{emp} = \frac{|M_1 - M_2|}{\sqrt{(N_1 - 1)m_1^2 + (N_2 - 1)m_2^2}} \cdot \sqrt{\frac{N_1 N_2 (N_1 + N_2 - 2)}{N_1 + N_2}}. \quad (2.12)$$

$$\text{Фактично маємо } t_{emp} = |M_1 - M_2| / s_d,$$

де  $s_d$  – помилка різниці середніх. Якщо у вибірках однакова кількість елементів, то  $s_d^2 = m_1^2 + m_2^2$ .

Кількість ступенів свободи при порівнянні даних двох серій випробовувань, кількість випробувань у яких становить  $N_1$  та  $N_2$  відповідно, а дисперсії однакові, розраховуємо як:

$$k = N_1 + N_2 - 2. \quad (2.13)$$

Якщо ж дисперсії різні, то кількість ступенів свободи може дещо відрізнятись і розраховується за формулами [109]

$$k = N - 1 + \frac{2N - 2}{\sigma_1^2 / \sigma_2^2 + \sigma_2^2 / \sigma_1^2} \quad \text{при } N_1 = N_2 = N,$$

$$k = \left( \frac{\sigma_1^2}{N_1} + \frac{\sigma_2^2}{N_2} \right)^2 / \left[ \frac{(\sigma_1^2 / N_1)^2}{N_1 + 1} + \frac{(\sigma_2^2 / N_2)^2}{N_2 + 1} \right] - 2. \quad (2.14)$$

Коректність застосування  $t$ -критерію передбачає, що генеральні сукупності, на основі яких сформовані вибірки, є нормально розподілені. Оскільки на значення показників, визначених експериментально у роботі, впливає велика кількість незалежних випадкових факторів, усі оцінки значимості рівності та відмінності показників виконуємо у припущенні про нормальний розподіл генеральної сукупності. При виборі рівня значимості виходимо із значення критичної точки  $t$ -критерію, до якої найближчими є знайдені емпіричні значення критерію. У більшості випадків маємо запис виду  $p < 0,01$  або  $p < 0,05$ , котрі означають, що висновок про виявлену відмінність у 99 та 95% випадків не є випадковим, а закономірним.

Отримані результати опрацьовані статистично з використанням програмного пакету Microsoft Excel для персональних комп'ютерів, для знаходження середнього і стандартного відхилення використовували функції AVERAGE (СРЗНАЧ), STDEV (СТАНДОТКЛОН). Табличні значення розподілу обчислювали із використанням функції TINV (СТЬЮДРАСПОБР).

## Висновки до розділу 2

У другому розділі для здійснення поставленої мети та завдань нами сформульована програмно-цільова модель теоретичних та експериментальних досліджень. Приведена характеристика предмету та об'єкту дослідження.

Описано методики досліджень гідрохімічних показників водойм, біоструктурних особливостей гідроекосистеми, визначення вмісту важких металів, біометричні параметри риб. Розглядаючи воду як головну складову гідроекосистеми, життєве середовище гідробіонтів, важливу частину природного середовища людини й середовище міграції йонів ВМ, приділено увагу методам встановлення вмісту йонів ВМ у воді та біотичних компонентах рибницького ставу. Екологічна оцінка є основою для з'ясування тенденції змін в часі та просторі впливу антропогенного навантаження на екосистеми водних об'єктів, оцінки змін стану водних ресурсів, вирішення екологічних і соціальних питань пов'язаних із забезпеченням охорони довкілля. Вона є основою для оцінки впливу людської діяльності на навколишнє середовище та у перспективі оцінку впливу стану довкілля на продуктивність аквакультури.

Визначені й описані методи математичного моделювання та статистичної обробки результатів досліджень, використання яких забезпечить високу точність і достовірність результатів, що дозволить здійснити адекватну оцінку стану і можливих загроз.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2

102. Гмурман В. Е. Руководство к решению задач по теории вероятностей и математической статистике. М. : Высшая школа, 1979. 400 с.
103. Горячковский А. М. Пособие по клинической биохимии. Одесса: ОКФА, 1994. С. 255–258.
104. Грибовская И. Ф., Карякин А. В., Фараонов М. М. Влияние условий озоления на результаты спектрального анализа растений. *Агрохимия*. 1969. №7. С.48.



105. Дервиз Г. В., Воробьев А. И. Определение гемоглобина фотоэлектроколориметром ФЕК-М. *Лабораторное дело*. 1959. № 3. С. 56–59.
106. Дубинина Е. Е., Сальникова Л. А., Ефимова Л. Ф. Активность и изоферментный спектр супероксиддисмутазы эритроцитов и плазмы крови человека. *Лаб. Дело*. 1983. №10. С. 30–33.
107. Козинец Г. И. Атлас клеток крови и костного мозга. М: Триада-Х, 1998. 160 с.
108. Кушаковский М. С. Клинические формы повреждения гемоглобина. Л. : Медицина, 1968. 326 с.
109. Лакин Г. Ф. Биометрия: учеб. пособие для биол. спец. вузов. М: Высш. шк., 1990. 352 с.
110. Методи гідроекологічних досліджень поверхневих вод; за ред. В. Д. Романенка. Ін-т гідробіології Нац. акК. : Логос, 2006. 408 с.
111. Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Зоопланктон и его продукция. Л., 1982. 33 с.
112. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Моніторинг та інженерні методи охорони довкілля»; за ред. О. С.Новицька, С. М. Назаров, Т. В. Романенко. Рівне: НУВГП, 2014. 28 с.
113. Моин В. М. Простой и специфический метод определения активности глутатионпероксидазы в эритроцитах. *Лаб. Дело*. 1986. №12. С. 724–727.
114. Правдин И. Ф. Руководство по изучению рыб (преимущественно пресноводных). М.: Пищ. пром-сть, 1966. 376 с.
115. Родоров И. Клинические лабораторное исследование в педиатрии. София : Медицина и физкультура, 1959. 553 с.
116. Рожкова И. М. Методика определения минеральных веществ в воде, корме, органах, тканях и экскрементах рыб. *Вопросы физиологии и биохимии питания рыб*. М., 1987. С. 176–182.

117. Сухомлинов Б. Ф., Забабурина М. Л., Васильева В. А. Структурные, функциональные и физико-химические свойства гемоглобинов форели *Salmo irideus* и вьюна *Misgurnus fossilis*. *Журнал эволюц. биохим. физиол.* 1990. № 3. С. 298–303.
118. Топачевский А. В., Масюк Н. П. Пресноводные водоросли Украинской ССР. К.: Вища шк., 1984. 336 с.
119. Федоненко О., Ананьева Т., Єсіпов Н. Важкі метали в тканинах і органах сріблястого карася (*Carassius auratus Gibelio*) Запорізького водосховища. *Вісник Львівського університету. Серія біологічна.* 2008. Вип. 46. С. 97–100.
120. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ : Химия. Ленинград, 1983. 144 с.
121. Царенко П. М. Краткий определитель хлорококковых водорослей Украинской ССР. К.: Наук. думка, 1990. 208 с.
122. Чугунова И. И. Руководство по изучению возраста и роста рыб. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 164 с.
123. Щербак В. І. Методи досліджень фітопланктону. *Метод. основи гідробіологічних досліджень водних екосистем / За ред. В. І. Назаренко.* К., 2002. С. 41–47.
124. Aebi H. (1984). Catalase in vitro. *Method. Enzymol.* Vol. 105. P. 121–126.
125. Beauchamp C., Fridovich I. (1971). Superoxide dismutase: improved assay and an assay applicable to acrylamide gels. *Anal. Biochem.* Vol. 44, № 1. P. 276–287.
126. Beers R. F. A (1952). spectrophotometric method of measuring the breakdown of hydrogen peroxide by catalase. *J. Biol. Chem.* Vol. 195. P. 133–140.
127. Green-Ruiz C., Rodriguez-Tirado V., Gomez-Gil B. (2008). Cadmium and zinc removal from aqueous solutions by *Bacillus jeotgali*: pH, salinity and temperature effects. *Bioresource technology.* Vol. 99(9), P. 3864–3870.

### РОЗДІЛ 3

## ОСОБЛИВОСТІ НАКОПИЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У КОМПОНЕНТАХ ГІДРОЕКОСИСТЕМИ РИБОВОДНИХ СТАВІВ

### 3.1. Вміст Плюмбуму та Кадмію у воді та донних відкладах

При нагромадженні важких металів у рибоводних ставках, вони впливають як на розвиток екосистеми у цілому, так і на підсумковий вміст шкідливих речовин у продукції рибоводних ставів. Величина цих ефектів перебуває у прямій залежності від вмісту ВМ у різних компонентах екосистеми рибницького ставу. Внаслідок атмосферних явищ, сезонних процесів, господарської діяльності людини може відбуватись перерозподіл накопичених металів. Тому важливим моментом контролю екологічної безпеки середовища є вивчення вмісту металів у окремих компонентах екосистем за різних умов. До основних компонент екосистем рибоводних ставків відносять воду, донні відклади та елементи трофічних ланцюгів: фітопланктон, зоопланктон, зообентос і рибу.

Найбільший вплив на біохімічні процеси та накопичення ВМ у організмі білого товстолоба спричиняє вміст йонів цих металів у воді та фітопланктоні рибоводного ставку. Це обумовлено особливостями вирощування товстолоба; його здатністю найбільш інтенсивно набирати вагу протягом вегетаційного періоду, коли товстолюб активно харчується переважно дрібними водоростями. У зв'язку із цим, одним із перших завдань даної роботи було дослідження вмісту Плюмбуму та Кадмію у компонентах гідроекосистеми рибоводних ставків: воді та донних відкладах, фітопланктоні, зоопланктоні та бентосі, у органах та тканинах вирощеного у цьому ставі білого товстолоба протягом періоду інтенсивного росту останнього.

Аналіз вмісту ВМ у воді дає можливість оперативно виявляти зміни рівня забруднення ВМ екосистеми, адже вода є середовищем, у якому взаємодіють інші компоненти. Саме вода прийнята за базу, по відношенню до якої

розраховують коефіцієнти накопичення ВМ [58, 131, 139, 143]. Донні відклади є природними кумуляторами багатьох видів хімічних речовин, їх склад дозволяє вивчати історію навантаження екосистеми ставу речовинами техногенного походження, самі ж відклади можуть стати джерелом вторинного забруднення води внаслідок дифузних процесів [3, 128]. На процеси переходу розчинних хімічних сполук між донними відкладами та водним середовищем впливають їх концентрації, температура, вологість, рН та інші параметри.

Принципи формування і структура дослідних груп описано у підрозділі 2.1 при описі схеми досліджень.

Найважливішим показником стану водойм це є її якість, яка в основному визначається за придатністю для задоволення потреб водокористування. Здійснення екологічної оцінки є необхідною умовою для визначення придатності води до використання в господарській діяльності людини або з рекреаційною метою, а також, що є важливим – для визначення якості води як середовища життя водяних організмів.

Дослідження було проведено протягом періоду вегетації – у травні-вересні на базі рибницьких ставків Львівської дослідної станції Інституту рибного господарства НААН (сmt Великий Любінь, Городоцький район, Львівська область). Для сезонного моніторингу обрано два стави, у яких в полікультурі з коропом вирощували білого товстолоба в одному ставі — до маси 380 г, в іншому – до маси 1165 г. Щільність вирощування в полікультурі з личинками коропа однорічок товстолоба становила 800 екз/га, дворічок товстолоба, в полікультурі з однорічками коропа, — 60 екз/га. Відбір зразків проводили щодва тижні із середини травня до другої половини вересня. Результати опрацьовували статистично, умовно поділяючи на три часові групи (група I: весна–літо —група II: літо, група III: літо-осінь). У ході досліджень проводився також контроль вмісту Плюмбуму та Кадмію у воді, щоразу проводився забір п'яти зразків води із поверхневого шару водойми. Заміри вмісту ВМ у воді проводились за три дні до забору риби.

Проведені результати дослідження якості води у рибоводному ставі наведені у таблиці 3. 1 на рисунках 3. 1. та 3. 2 (наведено у дод. Б таблиця Б. 1 у форматі середнє  $\pm$  стандартне відхилення).

Таблиця 3.1

**Результати гідрохімічних досліджень рибоводного ставу ( $M \pm m, n = 6-8$ )**

Група забору	Температура води, °С	pH	O <sub>2</sub> , мг/л	БСК <sub>5</sub> , мгО <sub>2</sub> /л	ХСК, мгО <sub>2</sub> /л
I-A	17,17 $\pm$ 1,33	8,00 $\pm$ 0,09	11,28 $\pm$ 1,51	2,57 $\pm$ 0,55	31,32 $\pm$ 12,51
I-B	17,50 $\pm$ 1,64	8,13 $\pm$ 0,08	11,90 $\pm$ 1,25	2,87 $\pm$ 0,48	26,68 $\pm$ 6,39
I-B	18,33 $\pm$ 2,16	8,10 $\pm$ 0,06	13,57 $\pm$ 2,14	2,33 $\pm$ 0,31	28,23 $\pm$ 10,30
II-A	18,50 $\pm$ 3,82	7,85 $\pm$ 0,12	6,60 $\pm$ 1,14	2,69 $\pm$ 0,44	29,96 $\pm$ 7,42
II-B	18,88 $\pm$ 3,83	8,01 $\pm$ 0,21	8,25 $\pm$ 2,86	2,86 $\pm$ 0,42	31,73 $\pm$ 14,62
II-B	19,13 $\pm$ 3,52	7,98 $\pm$ 0,16	8,36 $\pm$ 2,96	2,78 $\pm$ 0,27	27,54 $\pm$ 10,78
III-A	19,00 $\pm$ 3,85	7,72 $\pm$ 0,15	8,58 $\pm$ 2,34	2,67 $\pm$ 0,31	22,32 $\pm$ 14,98
III-B	18,83 $\pm$ 2,93	7,92 $\pm$ 0,12	10,02 $\pm$ 0,94	2,95 $\pm$ 0,29	29,05 $\pm$ 13,90
III-B	18,17 $\pm$ 3,66	7,72 $\pm$ 0,12	11,90 $\pm$ 3,33	2,83 $\pm$ 0,54	31,07 $\pm$ 9,65

Температура води у ставі коливалась від 14 до 25°C, внутрігрупове усереднення дає мінімальне середнє значення у групі I-A на рівні 17,17°C, максимальне – у групі II-B на рівні 19,35°C. Відхилення коливань температури протягом одного заміру між різними ділянками не перевищували 3°C; середнє за всіма вимірюваннями є найменшим на ділянці А і становить 18,25°C, а найбільше – на ділянці В, де становить 18,60°C. Зазначимо, що температура води у ставках, задіяних для вирощування корошових, не повинна перевищувати 28°C; інтенсивність росту та відповідно потреба у кормах збільшується пропорційно до підвищення температури, при підвищенні температури від 15 до 25°C кількість корму, рекомендована для годування цьогорічок коропа збільшується приблизно втричі [146]; також збільшення температури сприяє розвитку кормової бази товстолаба. Протягом періоду

спостережень внаслідок погодних умов (прохолодне літо) температура була значно нижчою, що, як відомо, призводить до уповільнення низки процесів у водоймі.

Середнє значення рН склало 7,9 із максимумом 8,2 та мінімумом 7,5. Загалом протягом періоду спостережень можна було зауважити зниження рівня рН, хоча відмінності протягом послідовних періодів вимірювань не завжди були статистично вірогідними. Між тим відмінність між вимірюванням рН у першій та третій часовій групі є статистично значимими по кожній із ділянок із  $p < 0,001$  (емпіричні значення критеріїв  $t_A = 10,02$ ;  $t_A = 11,06$ ;  $t_A = 23,12$  при  $t_{кр} = 4,59$ ). Згідно нормативів рН водойм рибогосподарського призначення повинен знаходитись у межах 6,5-8,5, а тому можна стверджувати, що значення водневого показника було у верхній половині допустимого діапазону.

Вміст кисню коливався від мінімально зафіксованого значення у 5,2 мг/л до максимуму у 16,5 мг/л. Найнижчі показники спостерігались у останні дні липня (група II). Усі показники були вищі від мінімально допустимого для риборозведення значення у 5,0 мг/л. Середні значення показника у 1,5-2 рази перевищували мінімально допустимий рівень. Загалом вищі були показники вмісту кисню на початку та в кінці періоду спостереження, проте єдиної тенденції не відмічалось.

Згідно нормативів екологічної безпеки водних об'єктів, які використовують для потреб рибного господарства [144], визначені такі показники якості води для рибницьких ставів: біохімічне споживання кисню за 5 діб – 3,0 мг  $O_2$ /л, хімічне споживання кисню – 62,5 мг  $O$ /л. За результатами досліджень було зафіксовано окремі перевищення рівня БСК від 3,1 до 3,5 мг $O_2$ /л, проте середні за групами значення лежали у діапазоні від 2,33 до 2,95 мг $O_2$ /л. Протягом періоду спостережень середній рівень БСК незначно виріс, значних відмінностей за ділянками відбору не зафіксовано. Визначені рівні ХСК не перевищувати допустимий, а середні значення становили менш як половину гранично допустимого. Найнижче зафіксоване значення БСК становило 18 мг $O_2$ /л, а ХСК – 2,4 мг  $O$ /л. Зазначимо, що за показником ХСК

спостерігається значна дисперсія – значення стандартного відхилення по усій вибірці становлять 38,4% від середнього по вибірці (т.зв. коефіцієнт варіації) [102, 109]. Для порівняння відхилення температури є удвічі меншими, а рН – на порядок менше. Зазвичай мінливість показника вважають низькою, якщо його коефіцієнт варіації знаходиться у межах від 11 до 25%.

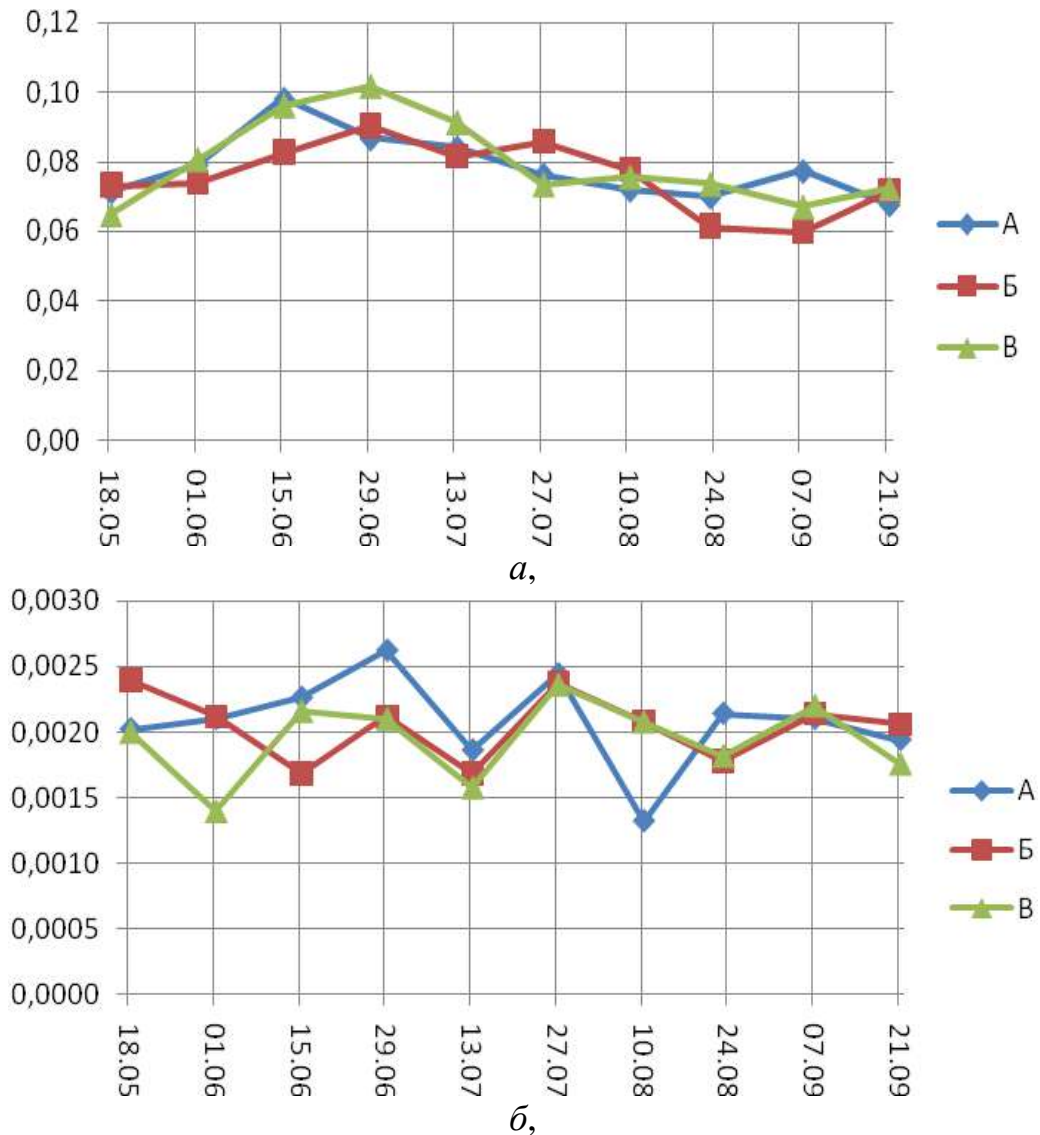
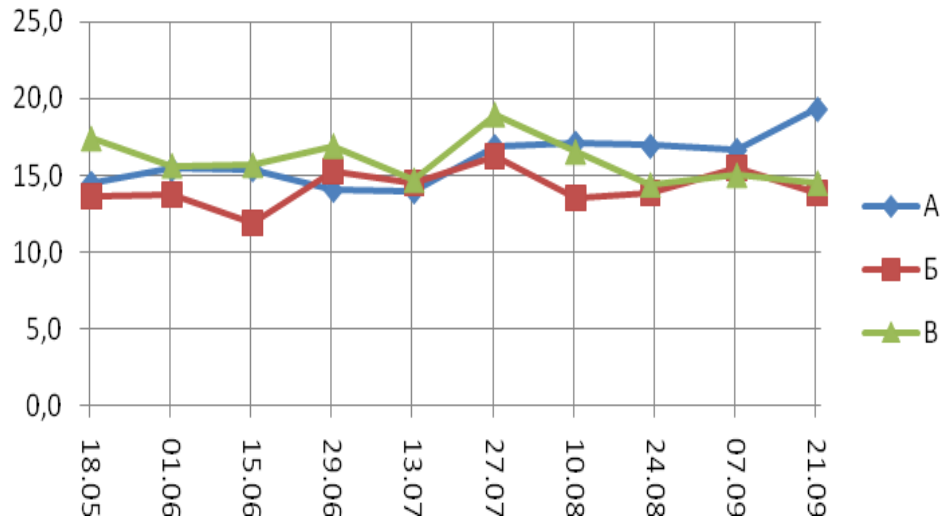


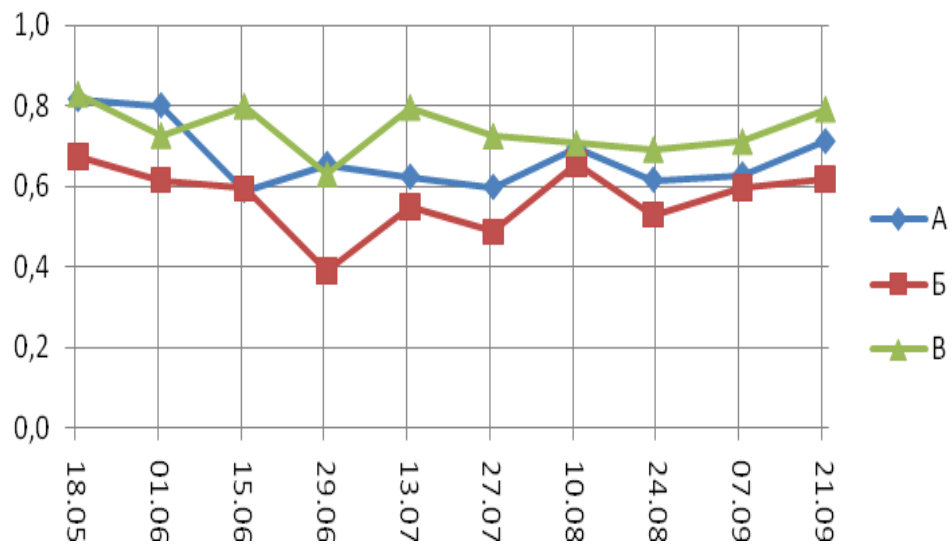
Рис. 3.1 Динаміка вмісту П्लумбуму (а) та Кадмію (б)

у воді протягом періоду спостереження, мг/дм<sup>3</sup>

(Забір було проведено на трьох ділянках А, Б та В ставу для отримання статистично достовірних результатів)



*a,*



*б,*

Рис. 3.2 Динаміка вмісту Плюмбуму (*a*) та Кадмію (*б*) у донних відкладах протягом періоду спостереження, мг/кг (Забір було проведено на трьох ділянках А, Б та В ставу для отримання статистично достовірних результатів)

Усереднені значення вмісту ВМ у воді та донних відкладах є достатньо близькими для різних груп забору.



Дані по окремих спостереженнях можуть значно відрізнятись: мінімальне значення вмісту Плюмбуму у воді становило 0,016 мг/дм<sup>3</sup> і зафіксовано у вересні на ділянці Б (група III-Б), максимальне значення вмісту Плюмбуму у воді становило 0,128 мг/дм<sup>3</sup> і зафіксовано 13 липня на ділянці В (група II-В), для вмісту Кадмію у воді відповідні значення складають 0,0003 та 0,0050 мг/дм<sup>3</sup>; для вмісту Плюмбуму у донних відкладах найменше та найбільше значення становлять 2,6 та 31,0 мг/кг; для вмісту Кадмію у донних відкладах – 0,206 та 1,254 мг/кг.

Вміст Кадмію у воді та донних відкладах, а також Плюмбуму у відкладах статистично достовірно є меншим від наведених у таблиці ГДК ( $p < 0,001$ ). Щодо вмісту Плюмбуму у воді також не виявлено перевищення ГДК ( $p < 0,05$ ).

Представлені результати дають змогу стверджувати, що спостерігається певна динаміка вмісту Плюмбуму у воді, тоді як вираженої залежності для вмісту Кадмію не спостерігається. Протягом першого періоду спостереження (травень-червень) бачимо деяке збільшення вмісту Плюмбуму, протягом наступних періодів вміст цього металу знижується.

Значима відмінність залежності вмісту ВМ у воді від місця забору відсутня. Відмінність середнього значення вмісту ВМ за сезоном (групою) спостерігається для Плюмбуму: відмінність вмісту між групами I (весна-літо) та групою III (літо-осінь) є значимою ( $p < 0,01$ ), а також між групою II (літо) і групою III ( $p < 0,001$ ). Вірогідної різниці між вмістом Плюмбуму у групі I та II не встановлено. Для Кадмію достовірної сезонної залежності не встановлено.

На наступних рисунках зображено динаміку вмісту ВМ у донних відкладах. Середнє значення вмісту йонів Плюмбуму становить 15,4 мг/кг, а середнє значення вмісту Кадмію становить 0,661 мг/кг. Розглянувши коливання рівня вмісту ВМ ((найбільше–найменше)/середнє), для коливання вмісту Плюмбуму у донних відкладах отримуємо значення 1,844, а коливання Кадмію складають 1,585, при тому, що відповідний показник для вмісту Кадмію у воді становив 2,323.

Результати вивчення вмісту важких металів (Плюмбум, Кадмій та 5 інших) у мулах рибицьких ставів смт Великий Любінь (№ 14, 15), проведеного у 2006 році, представлено у роботі Баранова А. Виявлено концентрації Плюмбуму 11,48 та 20,08 мг/кг сухої маси й концентрації Кадмію 1,91 та 3,10 мг/кг сухої маси [3]. Результати проведених нами досліджень показали близькі значення концентрацій Плюмбуму та помітно нижчі концентрації Кадмію: середнє значення вмісту Кадмію у донних відкладах складає 0,66, що у 3,8 раза нижче отриманого у згаданій роботі. У науковій літературі нам невідомі роботи, у яких би вивчали сезонну динаміку вмісту Плюмбуму та Кадмію у донних відкладах рибицьких ставках Львівської області.

Результати свідчать про незначну варіацію вмісту ВМ у залежності від ділянки проведення замірів. Для вмісту Плюмбуму вірогідної залежності вмісту металу від періоду спостереження не виявлено, проте виявлено слабку залежність від місця відбору донних відкладів: із  $p = 0,05$  вміст Плюмбуму у донних відкладах у точці А є більшим від вмісту Плюмбуму у донних відкладах у точці Б, тобто у межах одного ставу може спостерігатись незначна відмінність щодо вмісту Плюмбуму у донних відкладах.

За вмістом Кадмію відмічаємо більший вміст у пункті А ( $p < 0,01$ ) та у пункті В ( $p < 0,001$ ) порівняно із вмістом йонів металу у донних відкладах, відібраних у пункті Б. У групі II вміст йонів Кадмію є нижчим ( $p < 0,05$ ) порівняно із групою I.

Щодо вмісту йонів Плюмбуму у воді відмічаємо деяке зниження показників у літньо-осінній період (див. рис. 3.2).

При цьому незначний розкид у залежності від місця забору дозволяє стверджувати, що таке зниження вмісту ВМ у воді є статистично вірогідне. У роботі Федоненка О.В. вказано на виявлене 2,5 кратне збільшення до осені вмісту Плюмбуму у воді вирощувального ставка на р. Самарі, де вирощувалась риба за напівінтенсивною технологією, а заміри проводились у других декадах червня та жовтня [58].

Разом з тим відзначено, що концентрація розчинених у воді металів поступово зменшується за місяцями зі зниженням температури води [147]. У нашому випадку значимого зниження температури у групі III порівняно із групами I та II не виявлено, проте наявна вірогідна відмінність ( $p < 0,01$ ) у рівні рН. Як відомо, зміна водневого показника впливає на мобільність йонів металів, зазвичай при закисненні ВМ переходять у іонну форму та їх вміст у воді підвищується [138]. У нашому випадку фактичне зниження вмісту можна пояснити тим, що зміна рН була незначна (7,78 у групі III порівняно із 7,95 у групі II), проте супроводжувалась активним приростом біомаси фіто- та зоопланктону, що, як відомо активно приймають участь у процесах перерозподілу ВМ [137, 139].

Показники вмісту Кадмію у воді демонструють значну мінливість у залежності як від часу забору, так і від місця, а тому, хоч результати засвідчують зниження вмісту цього ВМ у воді у осінній період, статистично вірогідним цей результат вважати не можна. Відзначено, що високі температури посилюють поглинання Кадмію, а тому можна очікувати, що вміст Кадмію у воді у спостережуваний період був дещо нижчим, аніж ранньою весною та пізньою осінню [137]. Також спостерігається збільшення (у 3,5 рази) вмісту йонів Кадмію у воді рибницького ставу у жовтні порівняно із червнем [58]. У нашому випадку середнє останньої групи замірів у кінці вересня ( $n = 15$ ) становить 0,0019 мг/л, що всього лиш у 1,26 рази менше від найбільшого значення та у 1,12 рази більше від найбільшого зафіксованого середнього.

Аналіз даних щодо зміни вмісту ВМ у донних відкладах із плином часу свідчить, що виражена тенденція відсутня. Статистично значимої відмінності між групами не виявлено за винятком зниження рівня Кадмію у групі II порівняно із групою I ( $p < 0,05$ ). Відзначають незначну ( $p > 0,05$ ) тенденцію до збільшення вмісту Плюмбуму та Кадмію у донних відкладах (з горизонту 0-5 см) вирощувального ставу восени, що пов'язують із перерозподілом ВМ між водою й ґрунтом та відмиранням планктонних організмів і їх потраплянням у верхній шар відкладів [58]. Вивчалась динаміка ВМ, у тому числі Плюмбуму та

Кадмію, у воді та донних відкладах і виявлено загальну тенденцію до зниження вмісту Плюмбуму у травні-вересні, особливо стрімку наприкінці згаданого періоду [128]. Щодо вмісту Кадмію, то цей показник різко збільшувався до червня і згодом так же різко зменшувався. Як свідчать отримані дані, коливання вмісту обох ВМ у донних відкладах були значно меншими у проведених нами дослідженнях.

Величина коливань за окремими ділянками порівняно із середнім по ставу значенням становить від 2% (стандартне відхилення 0,0012) у травні до відхилень у 9% (стандартне відхилення 0,0039) у кінці червня та липня.

У рамках проведених досліджень аналіз не виявив взаємозв'язку між динамікою вмісту ВМ у воді та донних відкладах: коефіцієнт кореляції між вмістом Плюмбуму у воді та донних відкладах становить 0,09 та 0,05 для пунктів Б і В та маємо від'ємну кореляцію – 0,59 по пункту А. По Кадмію також не виявлено позитивної кореляції між вмістом його у воді та донних відкладах, для пунктів А, Б та В відповідні коефіцієнти кореляції становлять – 0,28, 0,08 та –0,21. Показники вмісту Плюмбуму та Кадмію у воді також не корелюють між собою: 0,42, 0,05 та – 0,08, а по розміщенню Плюмбуму та Кадмію у донних відкладах маємо слабку від'ємну кореляцію, відповідні коефіцієнти по пунктах А, Б і В становлять – 0,08, – 0,56 і – 0,12.

Значимої залежності вмісту ВМ у воді від місця проведення забне виявлено: максимальне відхилення за Плюмбумом складає 0,018 мг/л, а за Кадмієм – 0,0008 мг/л. Аналіз залежності вмісту ВМ у донних відкладах виявив, що вміст Кадмію у пункті Б становить 0,57 із стандартним відхиленням 0,09 мг/кг, а у пункті В – 0,74 із відхиленням 0,06 мг/кг, тобто відмінність між різними пунктами замірів щодо вмісту ВМ у донних відкладах є значно вищою.

### **3.2. Вміст Плюмбуму та Кадмію у трофічних ланках гідроекосистеми**

Досліджуючи фітопланктон було ідентифіковано біля 40 видів та внутрішньовидових таксонів, що відносяться до таких груп водоростей: зелені (*Chlorophyta*), синьозелені (*Cyanophyta*), дінофітові (*Dinophyta*), евгленові

(*Euglenophyta*), діатомові (*Bacillariophyta*). Протягом літа найбільшу кількість видів та найбільшу масу (біля 60%) становили зелені водорості. На початку та у кінці періоду спостереження (травень, вересень) значною була частка діатомових водоростей. Гідрохімічні показники води під час відбору проб наведено у таблиці 3.1. Зібрано основні параметри фітопланктону, зоопланктону та бентосу, які визначали за загальноприйнятими в гідробіології методиками [141].

Встановлено, що біомаса фітопланктону значимо відрізняється в усіх трьох групах, збільшуючись протягом періоду спостереження (виявлена вірогідність при  $p < 0,05$  для груп I і II; при  $p < 0,01$  для груп II і III; при  $p < 0,001$  для груп I і III), статистично опрацьовані результати подано у таблиці 3.2.

У вибраному для вивчення рибницькому ставі був досліджений видовий склад зоопланктону та його показники. У воді ставу виявлено і ідентифіковано 23 види організмів зоопланктону, які належать до трьох систематичних груп. Найбагатше представлені коловертки (11 таксонів), далі йдуть гіллястовусі (7) та веслоногі (5) раки. Чисельність зоопланктону протягом періоду досліджень коливалася в межах 75,3–190,2 тис. екз./м<sup>3</sup>. Коливання біомаси зоопланктону відбувались у межах 8,8–48,8 г/м<sup>3</sup>. Відмінності між групами є значимими ( $P < 0,01$ ) у всіх випадках з біомасою та в усіх випадках, крім груп II і III за чисельністю.

Таблиця 3.2

**Біомаса та структурні особливості фітопланктону ставу, мг/л ( $M \pm m$ )**

Група забору	Група I, $n = 9$	Група II, $n = 12$	Група III, $n = 9$
Біомаса	$9,0 \pm 2,7$	$12,3 \pm 4,9$	$16,4 \pm 1,9$
Переважаючий відділ водоростей	<i>Bacillariophyta</i> , <i>Chlorophyta</i>	<i>Chlorophyta</i> , <i>Bacillariophyta</i>	<i>Bacillariophyta</i> , <i>Cyanophyta</i>

Таблиця 3.3

**Чисельність та біомаса зоопланктону і бентосу дослідного ставу ( $M \pm m$ )**

Група забору	Група I, $n = 9$	Група II, $n = 12$	Група III, $n = 9$
Чисельність зоопланктону, тис. екз./м <sup>3</sup>	190,2 ± 52,7	99,3 ± 34	75,3 ± 38,8
Біомаса зоопланктону, мг/л	8,8 ± 3,5	27,9 ± 7,6	48,8 ± 18,6
Чисельність зообентосу, екз./м <sup>2</sup>	21,8 ± 10,9	75,3 ± 36,2	73,4 ± 40,2
Біомаса зообентосу, г/ м <sup>2</sup>	0,114 ± 0,078	0,234 ± 0,057	0,197 ± 0,053

Спостерігаємо також виражену сезонну відмінність у чисельності та біомасі зоопланктону за групами між весною та літом ( $p < 0,001$ ). Така ж відмінність є за чисельністю між весною і осінню, тоді як за біомасою відмінність весни від осені дещо менш виражена ( $p < 0,01$ ), а значимої вірогідності як за біомасою, так і за чисельністю між групами II та III не встановлено. За чисельністю та біомасою зообентосу є виражена вірогідність ( $p < 0,01$ ) між усіма групами, крім II і III (табл. 3.3).

На рис. 3.4 відображено динаміку чисельності та біомаси зоопланктону й бентосу дослідного ставу. Кожна точка відповідає середньому по трьох значеннях конкретних відборів. На лівій шкалі відображено чисельність зоопланктону у тис.екз./м<sup>3</sup>, біомасу зоопланктону у мг/л та чисельність зообентосу в екз./м<sup>2</sup>, права шкала відповідає біомасі зообентосу, вираженій у грамах із розрахунку на 1 м кв.

Наступні дані відповідають вмісту ВМ у флорі й фауні рибницького ставу, що є їжею для інших водяних організмів. Вміст Плюмбуму та Кадмію у фіто-, зоопланктоні та бентосі проілюстровано на наступних рисунках (наведено у дод. Б таблиця Б. 2 у форматі середне ± стандартне відхилення).

Середній за сезон вміст Плюмбуму у фітопланктоні становив 24,6 мг/кг, причому найвищий вміст спостерігався навесні та початку літа (32,2 мг/кг), дещо нижчий – у осінній період і найнижчий протягом літа (19,8 мг/кг в

середньому по групі II із мінімумом у 17,0 зафіксованим у середині липня). Вміст Плюмбуму у фітопланктоні статистично відрізняється ( $p < 0,001$ ) у перший період спостереження (група I) від вмісту у інші періоди.

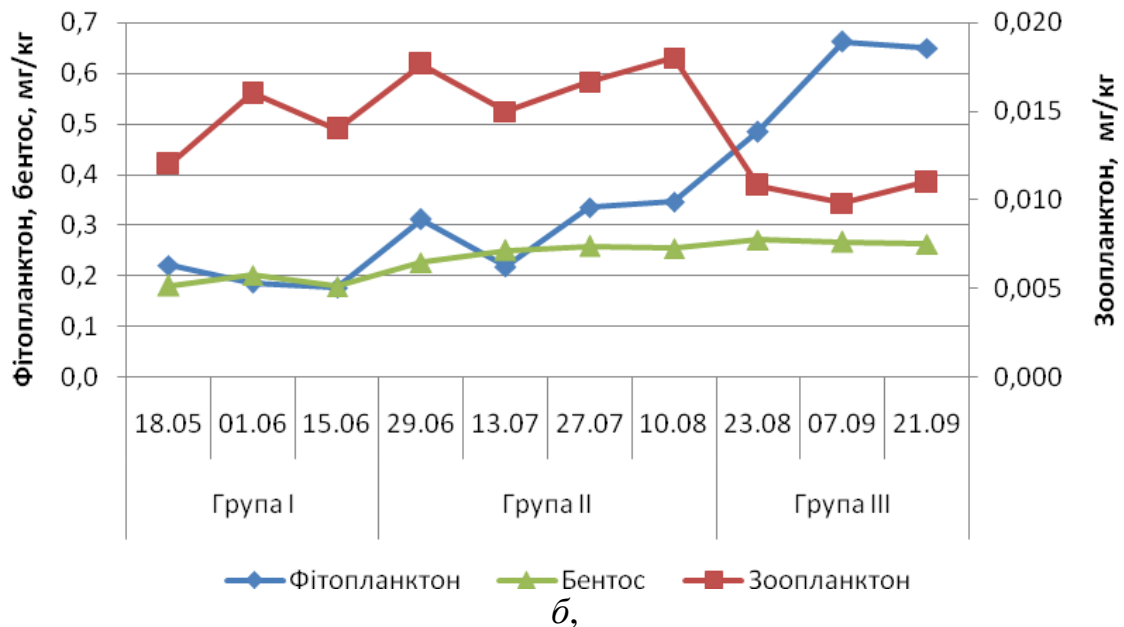
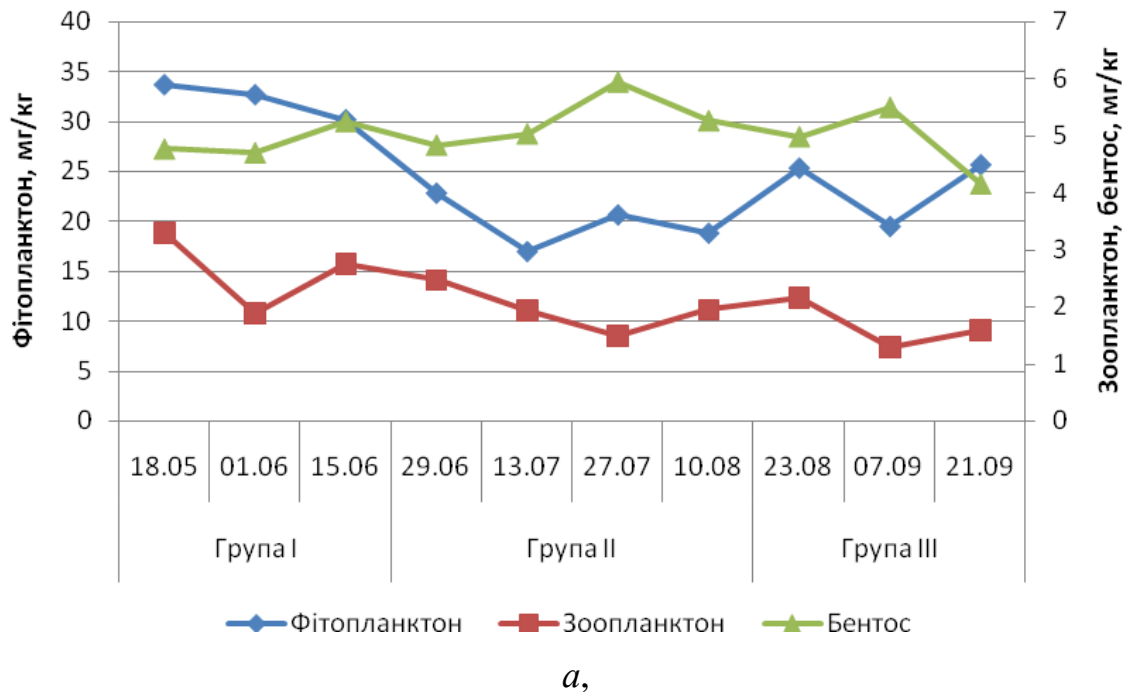


Рис. 3.3. Динаміка вмісту Плюмбуму (а) та Кадмію (б) у планктоні та бентосі протягом періоду спостереження, мг/кг

Сезонні коливання вмісту Плюмбуму у фітопланктоні в умовах, наближених до тих, що є предметом даного дослідження, були розглянуті у роботах багатьох науковців [55, 58, 60, 137, 139]. Більшість згаданих робіт відмічають зниження вмісту Плюмбуму у фітопланктоні протягом літніх місяців, зокрема відзначено, що вміст цього металу восени становив 75% від рівня, виміряного у липні [58].

Як свідчать дані вміст Плюмбуму у бентосі був помітно нижчим із середнім за весь період спостереження на рівні 5,0 мг/кг, а у зоопланктоні – ще нижчим: лише 2,1 мг/кг. Зазначимо, що протягом періоду спостереження середній вміст Плюмбуму у воді складав 0,078 мг/л (див. рис. 3.1); таким чином, коефіцієнт кумуляції Плюмбуму у фітопланктоні становив біля 30, що є досить невеликим показником, оскільки для прісноводної водойми вказано коефіцієнти кумуляції Плюмбуму у фітопланктоні на рівні 2000, а у залежності від пори року цей коефіцієнт змінюється в межах від 250 до 1800 [43, 153]. Також зазначимо, що коефіцієнти накопичення мають тенденцію бути більшими при нижчому загальному рівні металу у екосистемі; у дуже забруднених екосистемах вони зазвичай не є надто високими.

Варто відзначити значний розкид чисельних результатів дослідження: по групі III відношення стандартного відхилення до середнього (коефіцієнт варіації,  $CV = \sigma / E$  [109]) становить 45%, по групі I – 54%, а по групі II – 61%. Разом із тим, подібні значні коливання щомісячних значень вмісту ВМ у біотичних компонентах прісноводних водойм можна знайти у різних джерелах [4, 18]. Протягом травня-вересня середній вміст Плюмбуму у зоопланктоні знижується, проте сумарна біомаса зоопланктону підвищується (табл. 3.4). Якщо перемножити відповідні значення вмісту Плюмбуму у розрахунку на одиницю маси зоопланктону і біомасу зоопланктону у розрахунку на одиницю об'єму води, отримаємо суттєве збільшення вмісту Плюмбуму, що сумарно міститься у зоопланктоні: у групі I отримуємо 22,88 мг/л • мг/кг, у групі II маємо значення у 2,4 рази вище, а у групі III – у 3,6 разів більше. Якщо провести аналогічні дослідження для фітопланктону, отримуємо значення для



першої групи на рівні 289,8 нг/л, що більш як на порядок перевищує вміст Плюмбуму у зоопланктоні, і в подальшому вміст у фітопланктоні на одиницю об'єму водойми у групі II збільшується 10,6 рази, а у групі III – у 16,8 рази. Оскільки протягом сезону товстолоб харчується практично виключно фітопланктоном, а зоопланктон сумарно кумулює невелику частку ВМ, то характер динаміки вмісту ВМ у зоопланктоні не відіграє суттєвої ролі у кумуляції металів у організмі товстолоба. Аналогічна ситуація із вмістом Кадмію та із вмістом ВМ у бентосних організмах.

Протягом сезону помітне підвищення вмісту Кадмію у фітопланктоні (див. рис. 3.3 б). Встановлена вірогідна відмінність як між першою групою і другою, так і між другою групою і третьою ( $p < 0,001$ ). Середні значення вмісту Кадмію у фітопланктоні 0,359 мг/кг, причому у групі I воно на 45,7% менше, а у групі III – на 66,7% більше. Для порівняння з літературних джерел отримано протилежну ситуацію: вміст Кадмію літом (липень) складає 148% від вмісту цього металу у фітопланктоні восени (жовтень) [58]. Проте більшість робіт підтверджують тенденцію до підвищення до осені вмісту Кадмію у біотичних компонентах ставів, зокрема відзначено, що вміст Кадмію у водоростях у серпні порівняно із липнем зріс у 1,72 рази [18]. Виявлено різке зниження вмісту Кадмію та Плюмбуму у водоростях у липні, пов'язане автором вказаної роботи із зниженням рН; у подальшому в серпні вміст металів у водоростях знову підвищується як наслідок підвищення рН, що сприяє утворенню добре розчинних у воді хелатних форм Cd та інших металів, котрі найбільше засвоюються рослинами [137]. Також вказано на накопичення у фітопланктоні рибницьких ставів Кадмію до осені [139].

Вміст Плюмбуму у зоопланктоні змінюється менше, вірогідність (при  $P < 0,05$ ) відзначена лише між групами I та III (рис. 3.3 а). Тим не менш, загалом можна спостерігати зменшення вмісту Плюмбуму у зоопланктоні від травня до вересня: якщо прийняти середній вміст по групі I за 100%, то у групі II матимемо вміст на рівні 74,1%, а у групі III – на рівні 63,2%.

Існує вірогідна ( $p < 0,001$ ) відмінність щодо вмісту йонів Кадмію у зоопланктоні між групами II і III та дещо менш вірогідна ( $p < 0,05$ ) відмінність між групами I і II. Загалом до середини літа вміст Кадмію дещо підвищується, потім помітно знижується (до 78,5% у групі III порівняно із групою I).

Вірогідна динаміка вмісту Плюмбуму у бентосі не спостерігається. Слід відзначити, що загалом коливання протягом періоду спостереження вмісту Плюмбуму у воді є дещо нижчими, порівняно із коливаннями його вмісту у фіто- та зоопланктоні.

Разом із тим вміст Кадмію у групах I та II вірогідно відрізняється ( $p < 0,001$ ), а в подальшому його приріст не є статистично вірогідним. Відмітимо, що в цілому протягом періоду спостереження вміст Плюмбуму у фітопланктоні, як і у зоопланктоні у кінцевому результаті знижується, вміст цього металу у бентосі змінюється слабо протягом практично всього періоду спостереження. Вміст Кадмію у бентосі повільно підвищується протягом усього сезону, вміст цього ВМ у фітопланктоні різко підвищується, а у зоопланктоні різко знижується у кінці літа, як можна бачити із графіків, що відображають динаміку ВМ.

Найбільші зміни вмісту Кадмію у фіто- та зоопланктоні відбуваються у кінці літа (див. рис. 3.3 б). при цьому, якщо вміст Кадмію протягом усього періоду спостереження збільшується (найбільш стрімко у другій половині серпня), то вміст Кадмію у зоопланктоні протягом першої частини періоду спостереження дещо підвищується, потім різко знижується. У літературних даних відзначалося зниження вмісту Кадмію у зоопланктоні рибоводного ставу восени [139].

Підсумовуючи отримані результати щодо вмісту Плюмбуму та Кадмію у фіто-, зоопланктоні та бентосі варто відзначити складний характер динаміки вмісту ВМ у вказаних компонентах екосистеми рибницького ставу. Відомі літературні джерела пов'язують коливання вмісту ВМ у цих компонентах із розвитком водоростей, коливанням рН, зміною температури. Так, вказано, що

високі температури влітку посилюють поглинання Кадмію, а зниження вмісту металів у водоростях може бути пов'язане зі зниженням рН [137].

Підвищення рН загалом знижує розчинність багатьох токсичних важких металів, а їх здатність відкладатись у планктоні залежить від багатьох чинників, у тому числі від видового складу [153]. Численні дослідження вказують на Плюмбум, як ВМ, вміст якого є найвищим порівняно з іншими металами у різних компонентах водойм [43, 130, 135, 136, 137, 145, 153]. Компонентом забруднення поверхневих вод цим металом, зокрема, є тетраетил Плюмбуму, що надходить із вихлопних газів та інших джерел. Високу концентрацію Плюмбуму влітку пов'язують також з процесом метилювання з участю мікроорганізмів [55].

Чимало робіт проводить порівняльний аналіз вмісту різних ВМ у окремих компонентах рибницьких ставів, причому у багатьох із них однією із найбільших є частка Плюмбуму, а серед найменших – Кадмію. Також серед металів, йони яких забруднюють водойми, часто розглядають Кобальт, Купрум, Цинк, Нікель [31, 139]. Нечасто можна знайти порівняння вмісту ВМ у різних компонентах екосистеми, переважно у вигляді відомостей про коефіцієнти накопичення. Згідно отриманих результатів коефіцієнти накопичення із розрахунку на суху масу як відносно вмісту Плюмбуму, так і щодо Кадмію знижуються у такій послідовності: фітопланктон > бентос > зоопланктон, причому у першому випадку маємо зменшення у 4,9 та 2,4 раза, а у випадку Кадмію – у 1,5 та 16,7 раза.

### **3.3. Вміст Плюмбуму та Кадмію у органах і тканинах білого товстолоба**

Якість риби, вирощеної у рибогосподарських підприємствах значною мірою залежить від екологічного стану ставів. Помітну загрозу екологічній безпеці продукції становлять важкі метали, оскільки навіть у порівняно малих

концентраціях токсично впливають на водні організми, в тому числі і на риб, внаслідок біоаккумуляції в їх органах і тканинах. Поряд з прямою токсичною дією на організми важкі метали спричиняють небезпечні біологічні наслідки, зокрема знижується резистентність риб [32, 33, 44, 65].

Кумуляція ВМ у організмі риб залежить від багатьох чинників, у тому числі від забруднення довкілля ВМ на усіх етапах онтогенезу риби. Хімічні сполуки та йони ВМ можуть кумулюватись в організмі чи виводитись із нього. Тому важливо проводити моніторинг вмісту ВМ у організмі риби як на стадії готової продукції, так і на проміжних етапах, щоб встановити, коли саме ВМ потрапляють у організм, як впливають на розвиток риби та як можна мінімізувати їх негативний вплив. Як відомо, вміст ВМ у органах та тканинах риб, вирощених у рибницьких ставах, залежить як від виду риби, так і від періоду спостереження [1, 39, 38, 56, 58, 128].

Середня вага товстолоба протягом періоду спостереження збільшувалась; середня вага у групі III зросла на 358,6% щодо середньої по групі I для однорічок та на 102,2% для дворічок (див. табл. 3.4).

Таблиця 3.4

**Динаміка живої маси одно- та дворічок білого товстолоба, г ( $M \pm m$ )**

	Група I (15.05-19.06, $n = 12$ )	Група II (26.06-14.08, $n = 16$ )	Група III (21.08-25.09, $n = 12$ )
Вікові групи	(15.05-19.06, $n = 12$ )	(26.06-14.08, $n = 16$ )	(21.08-25.09, $n = 12$ )
Однорічки	67,6 ± 29,4	193,2 ± 49,3*	310,0 ± 34,5*
Дворічки	375,4 ± 51,0	570,6 ± 68,8*	759,1 ± 56,7*

\* – вірогідна ( $p < 0,001$ ) відмінність від групи I відповідного віку

Було вивчено вміст Плюмбуму та Кадмію у м'язах, печінці, нирках, зябрах та крові відібраних екземплярів. Аналіз вмісту було проведено за загальноприйнятими методиками (див. розділ 2). Кров для досліджень забирали

із хвостової артерії риб за допомогою шприца. Вміст ВМ у тканинах, після їх сухого озолення, визначали методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії на спектрофотометрі С-115М1 за загальноприйнятою методикою. Наведено результати досліджень у таблицях 3.5, 3.6. Загалом існує тенденція до підвищення вмісту ВМ у організмі риби з плином часу. Хоча не у всіх випадках вміст металу у виловленій пізніше рибині був більший, усереднені в межах груп показники вмісту металу демонструють виражену тенденцію до збільшення протягом сезону.

Таблиця 3.5

**Вміст Кадмію в органах та тканинах товстолаба, мг/кг ( $M \pm m$ ,  $n = 6$ )**

Органи і тканини	Однорічки			Дворічки		
	Група I	Група II	Група III	Група I	Група II	Група III
М'язова тканина	0,023 ± 0,004	0,037 ± 0,009*	0,047 ± 0,007*	0,055 ± 0,010	0,055 ± 0,006	0,061 ± 0,008
Печінка	0,043 ± 0,009	0,070 ± 0,014*	0,096 ± 0,016*	0,091 ± 0,011	0,131 ± 0,012*	0,126 ± 0,012*
Нирки	0,053 ± 0,010	0,080 ± 0,012*	0,119 ± 0,016*	0,122 ± 0,016	0,134 ± 0,017	0,143 ± 0,017**
Зябра	0,044 ± 0,009	0,059 ± 0,008*	0,070 ± 0,010*	0,073 ± 0,012	0,079 ± 0,01	0,082 ± 0,011
Кров	0,020 ± 0,004	0,026 ± 0,005**	0,034 ± 0,005*	0,038 ± 0,005	0,039 ± 0,007	0,039 ± 0,004

Примітка:

вірогідність різниць відносно групи I відповідного віку

\* –  $p < 0,001$ ;

\*\* –  $p < 0,01$

Порівнюючи рівні вмісту у групі I (весна-літо) із групами II (літо) та III (літо-осінь) бачимо стале підвищення вмісту Кадмію. Аналіз статистичної вірогідності свідчить, що між першою та третьою виявлена вірогідність ( $P < 0,001$ ) щодо усіх органів.

Відмінність між першою та другою групою є найбільш вірогідною для нирок, печінки та м'язів, дещо менша для зябер ( $p < 0,01$ ) та ще менша для крові ( $p < 0,05$ ). Відмінність між вмістом Кадмію у однорічок із другої та третьої груп найбільш виражена у нирках ( $p < 0,001$ ), дещо менш виражена у

крові та печінці ( $p < 0,01$ ) та ще менш виражена у зябрах та м'язах. Аналіз відносних приростів вмісту Кадмію протягом сезону виявляє найбільший приріст у нирках та печінці (вміст у групі III на 124 та 121% вищий, аніж у групі). Приріст вмісту у м'язах становить 90%, у крові – 70%. Найменшою мірою зріс вміст Кадмію у зябрах, проте він був одним із найвищих (після вмісту у нирках) і з найбільшим розкидом у першій групі спостереження.

Таблиця 3.6

**Вміст Плюмбуму в органах та тканинах товстолаба, мг/кг ( $M \pm m$ ,  $n = 6$ )**

Органи і тканини	Однорічки			Дворічки		
	Група I	Група II	Група III	Група I	Група II	Група III
М'язова тканина	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,01*	0,08 ± 0,01*	0,11 ± 0,01	0,13 ± 0,01*	0,14 ± 0,02*
Печінка	0,03 ± 0,01	0,06 ± 0,01*	0,09 ± 0,01*	0,32 ± 0,06	0,48 ± 0,11*	0,74 ± 0,09*
Нирки	0,14 ± 0,05	0,23 ± 0,07*	0,30 ± 0,11*	0,33 ± 0,09	0,36 ± 0,08	0,36 ± 0,11
Зябра	0,10 ± 0,08	0,16 ± 0,04*	0,27 ± 0,12*	0,34 ± 0,04	0,43 ± 0,05*	0,49 ± 0,05*
Кров	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01*	0,02 ± 0,01*	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01

Примітка:

вірогідність різниць відносно групи I відповідного віку

\* –  $p < 0,001$ ;

\*\* –  $p < 0,01$

У випадку дворічок також у більшості випадків можна відмітити підвищення вмісту Кадмію у органах та тканинах товстолаба як протягом сезону, так і порівняно із вмістом металу однорічок за аналогічний період. В усіх випадках середнє значення Кадмію в організмі дворічок було більшим за середнє значення вмісту металу в організмі однорічок. Найбільший приріст зафіксовано у м'язах дворічок у групі I порівняно із однорічками цієї ж групи: 1343%. Найменший приріст є у зябрах та крові дворічок у групі III порівняно із однорічками – 17%.

Аналіз зміни вмісту Кадмію в органах та тканинах дворічок товстолаба виявляє вірогідну ( $p < 0,001$ ) відмінність вмісту металу у печінці риби у у

другій та третій групах порівняно із першою. У нирках виявлена вірогідна ( $p < 0,01$ ) відмінність щодо вмісту Кадмію у першій та третій групах. У інших випадках вірогідних сезонних відмінностей щодо вмісту Кадмію у органах та тканинах дворічок товстолоба не виявлено. Зазначимо, що вміст Кадмію у крові практично не змінюється, а у печінці дворічок до осені порівняно із літом вміст Кадмію навіть незначно знизився. Загальне сезонне підвищення вмісту ВМ у органах та тканинах товстолоба узгоджується із результатами літературних даних, де відзначено тенденцію до підвищення вмісту Кадмію в тушках білого товстолоба у кінці вегетаційного періоду на 28% [58]. У нашому випадку підвищення вмісту Кадмію становить 11,7%.

У однорічок товстолоба протягом періоду весна-літо концентрації Кадмію в органах і тканинах знаходились у такій послідовності: нирки > зябра > печінка > м'язи > кров. Протягом середини літа-осені послідовність дещо змінилась: нирки > печінка > зябра > м'язи > кров. Такий же порядок вмісту Кадмію спостерігався у дворічок протягом усього сезону.

Закономірність розподілу Кадмію у органах та тканинах товстолоба вивчено та встановлено таку послідовність зниження концентрацій металу: зябра > нирки > печінка > м'язи (також досліджували шкіру та серце), що, за винятком зябрів, співпадає із отриманою нами [22]. Вікові та сезонні особливості накопичення металів у згаданій роботі не вивчали. Більшість інших відомих у науковій літературі робіт вивчала вміст ВМ у органах та тканинах епізодично або ж проводила аналогічні, іноді детальні дослідження, для інших видів риб. Так, схожі результати робіт отримано для коропа: нирки > печінка > зябра > кров > м'язи, лише у м'язах показники нижчі, а в цілому усі показники вмісту значно вищі [24]. Для вмісту Кадмію у м'язах товстолоба наведено значення 0,0011 для самців та 0,0012 для самиць, що вдвічі менше, ніж отримано нами для однорічок та у 5 разів – для дворічок [56]. Для ляща отримано м'язи > печінка, причому вміст Кадмію у м'язах дещо більший, ніж у товстолоба 1-річного віку та менший, ніж у товстолоба 2-річного віку, а вміст цього металу у печінці ляща у 5-11 раз менший, ніж у товсто лоба [57]. Найвищий вміст

Кадмію у даній роботі виявлено у гонадах, котрі виступають макроконцентраторами ВМ, проте у наших дослідженнях не вивчались. У деяких літературних джерелах можна знайти таку послідовність накопичення для різних риб: печінка > нирки > м'язи, тобто на відміну від наших результатів печінка випереджує нирки за вмістом Кадмію [31]. У одній з наукових робіт літературних даних вивчено концентрацію Кадмію в органах та тканинах цілої низки риб, причому найбільші концентрації завжди були у нирках та зябрах, далі йдуть м'язи (лящ, синець, чехонь, плоскирка, краснопірка) або печінка (карась), причому вміст Кадмію коливався у межах від 0,001 до 0,041 мг/кг сирі маси [39]. У нашому випадку у товстолаба є підвищений, порівняно із іншими органами, вміст йонів металу у печінці, а також значно вища нижня межа та дещо вища верхня межа вмісту Кадмію. Менший діапазон мінливості показників може бути пов'язаний із відсутністю видового різноманіття у наших дослідженнях. Результати схожої роботи дещо більше корелюють із нашими: вміст Кадмію від 0,011 до 0,246 мг/кг, розподіл: нирки > печінка > зябра > м'язи [38].

У таблиці 3.6 подано результати дослідження вмісту йонів Плюмбуму у органах та тканинах одно- та дворічок білого товстолаба.

Порівняно із Кадмієм варто відзначити більш виражену залежність вмісту металу від органів, які досліджуємо. Якщо для Кадмію найбільший середній вміст металу (у нирках 0,108 мг/кг) перевищував мінімальне за органами значення (0,033 мг/кг у крові) у 3,32 раза, то у випадку Плюмбуму найбільший середній вміст металу (у зябрах 0,299 мг/кг) перевищує мінімальне за органами значення (0,022 мг/кг у крові) у 13,72 раза. Як видно із таблиці, найбільші концентрації цього металу спостерігаються у нирках та зябрах, значно у меншій концентрації він знаходиться у м'язах і печінці, найнижча концентрація Плюмбуму у крові.

Із плином часу вміст Плюмбуму у органах та тканинах білого товстолаба підвищується. У однорічок спостерігається вірогідна ( $p < 0,001$ ) відмінність щодо вмісту Плюмбуму у печінці між усіма групами та у м'язах між групами I



та III. Вірогідна ( $p < 0,01$ ) відмінність є між II-ю та іншими групами у печінці, I-ю та іншими групами у нирках і між групами I та III у зябрах. Вірогідна ( $p < 0,05$ ) відмінність є між вмістом Плюмбуму у зябрах для груп II і III. Відмінності між вмістом Плюмбуму у крові по всіх групах, між I і II по зябрах та II і III групах по нирках не є статистично вірогідними.

У дворічок спостерігається вірогідна ( $p < 0,001$ ) відмінність щодо вмісту Плюмбуму у печінці між усіма групами та у м'язах й зябрах між групами I та іншими. Значима ( $p < 0,05$ ) відмінність є між II-ю та III-ю групами за вмістом Плюмбуму у зябрах. Решту відмінностей (а саме усі по вмісту у крові й нирках, між II і III у м'язах), хоч і зберігають тенденцію до підвищення з плином часу, не є статистично вірогідними. Якщо порівнювати однорічок та дворічок, то вміст Плюмбуму в організмі товстолоба вірогідно підвищується:  $p < 0,01$  для крові та  $p < 0,001$  для інших тканин та органів.

У однорічок товстолоба протягом періоду весна-літо (Групи I і II) концентрації Плюмбуму в органах і тканинах знаходились у такій послідовності: нирки > зябра > м'язи > печінка > кров. Протягом літа-осені (Група III) послідовність дещо змінилась: нирки > зябра > печінка > м'язи > кров. Такий же порядок вмісту Кадмію спостерігався у дворічок протягом усього сезону. У дворічок на початку сезону переважаючою була концентрація у зябрах: зябра > нирки > печінка > м'язи > кров, а у групах II та III на перше місце вийшла концентрація Плюмбуму у печінці: печінка > зябра > нирки > м'язи > кров. Насправді на початку сезону вміст Плюмбуму у печінці, нирках та зябрах дворічок був досить близьким (0,32, 0,33 та 0,34 мг/кг відповідно), проте далі збільшувався найшвидше вміст цього металу у печінці, трохи менше у зябрах, ще слабше у нирках.

У науковій літературі представлені обмежені відомості щодо рівнів та динаміки накопичення Плюмбуму в організмі товстолоба. Представлено такі значення вмісту Плюмбуму у органах та тканинах товстолоба, вирощеного у ставах Львівської дослідної станції ІРГ НААНУ: 2,48 мг/кг (зябра), 1,04 мг/кг (печінка), 0,73 мг/кг (м'язи), 0,57 мг/кг (нирки) [22]. За результатами наших

досліджень вміст Плюмбуму у зябрах майже завжди є найбільший, проте відмінність не є настільки високою, як у згаданій роботі. Вміст Плюмбуму у печінці виходить на одне із перших місць у риб другого року вирощування, причому під кінець року у окремих екземплярів він навіть переважає вміст у зябрах. Порівняно нижчий вміст ВМ у зябрах може бути пов'язаний із деяким зменшенням вмісту Плюмбуму у воді. Єдина суттєва відмінність результатів згаданої роботи із отриманими нами щодо дворічок полягає у низькому рівні вмісту Плюмбуму у нирках. У літературних джерелах відзначається збільшення вмісту Плюмбуму в тушках білого товстолоба у кінці вегетаційного періоду на 21% [58]. У нашому випадку якщо порівнювати групи I та III, то для однорічок маємо збільшення вмісту Плюмбуму у м'язах на 55% (у інших тканинах та органах збільшення більш значне), а для дворічок маємо збільшення вмісту Плюмбуму у м'язах на 25% (у печінці та зябрах – більше, у нирках та крові – менше). Таке загальне сезонне збільшення вмісту ВМ у органах та тканинах товстолоба узгоджується із результатами згаданої роботи. Також зазначається, що концентрація Плюмбуму у органах та тканинах товстолоба збільшувалась у ряді нирки < м'язи < печінка < зябра. У даних дослідженнях отримане таке ж співвідношення між вмістом Плюмбуму у м'язах, печінці та зябрах для однорічок у кінці вегетаційного сезону [22]. Проте у нашому випадку вміст Плюмбуму у нирках був помітно вищий. Отримані результати також частково узгоджуються із даними робіт, де запропоновано лінійну регресійну модель для оцінки вмісту Плюмбуму та Кадмію в органах та тканинах риб на основі вмісту відповідного металу у воді [16, 45, 46]. Якщо використати наведені у таблиці 3.2 дані щодо вмісту ВМ у воді ставу, то отримаємо таку послідовність зменшення концентрації Кадмію: нирки > зябра > печінка > м'язи > шкіра, що співпадає із порядком кумуляції Кадмію у однорічок товстолоба протягом періоду весна-літо, а також таку послідовність зменшення концентрації Плюмбуму: зябра > печінка > м'язи > нирки > шкіра, що, за винятком підвищеного вмісту у нирках співпадає із розподілом Плюмбуму у органах та тканинах дворічок товстолоба у першій половині сезону.

### Висновки до розділу 3

У третьому розділі дисертаційної роботи досліджено особливості накопичення та сезонної динаміки ВМ – Кадмію та Плюмбуму у складових екосистем рибоводних ставів у Львівській області – воді, фіто-, зоопланктоні, донних відкладах та організмі товстолоба.

Вміст Кадмію та Плюмбуму у донних відкладах та воді ставу не перевищував гранично допустимих концентрацій. Протягом чотирьох місяців максимальні й мінімальні усереднені по пробах значення вмісту Плюмбуму у воді відрізнялись у 1,36 рази, Кадмію – у 1,40 рази. Протягом другої половини літа спостерігалось зменшення середнього вмісту Плюмбуму від 0,093 до 0,068 мг/дм<sup>3</sup>. Вмісту Кадмію властива значна мінливість без вираженої сезонної динаміки. Для вмісту обох важких металів у донних відкладах вірогідної відмінності протягом сезону не виявлено, відсутня також виражена кореляція між вмістом металів у воді та донних відкладах.

Протягом сезону спостерігаємо помітне зменшення вмісту Плюмбуму (від 32 до 20 мг/кг) й збільшення вмісту Кадмію (від 0,20 до 0,60 мг/кг) у фітопланктоні. Для вмісту обох важких металів у зоопланктоні та бентосі є характерним широкий розкид даних та відсутність підтвердженої сезонної динаміки.

Вміст Кадмію у м'язах, печінці, нирках, зябрах і крові однорічок білого товстолоба виразно збільшується протягом сезону, у дворічок тенденція до збільшення менш виражена; частка цього металу зменшується у послідовності нирки > печінка > зябра > м'язи > кров у однорічок. У кінці сезону вміст Кадмію у м'язах однорічок становив 0,047, дворічок – 0,061 мг/кг, що не перевищує допустимих норм.

Вміст Плюмбуму у тканинах і органах однорічок та дворічок білого товстолоба збільшується протягом сезону; частка цього металу зменшується у послідовності нирки > зябра > м'язи > печінка > кров однорічок. У кінці сезону

вміст Плюмбуму у м'язах однорічок становив 0,098, дворічок – 0,187 мг/кг, що не перевищує допустимих норм вмісту ВМ у харчових продуктах.

Більша інтенсивність кумуляції обох металів спостерігалась у однорічок порівняно із дворічками. Вірогідна сезонна відмінність вмісту Плюмбуму у органах та тканинах спостерігалась в усіх випадках крім вмісту у крові та нирках дворічок, у випадку Кадмію, навпаки саме у нирках дворічок спостерігалось вірогідно відмінне кумулювання металу з травня по вересень.

Описані результати досліджень висвітлено у роботах автора:

1. Градович Н. І., Параняк Р. П., Осередчук Р. С. Розподіл свинцю та кадмію у гідроекосистемі рибоводницького ставу. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Ґжицького*. 2015. Т. 17(3). С. 380–388. (Автором наводиться аналіз та узагальнюється статистична інформація даних, підготовлено текст і зроблено висновки).
2. Градович Н. І., Параняк Р. П., Забитівський Ю. М. Особливості накопичення Плюмбуму та Кадмію в організмі білого товстолоба / *Біологія тварин*. 2015. Т. 17, № 4. С. 35–41. (Автором здійснено польові дослідження, лабораторні аналізи, статистичне опрацювання даних, узагальнення результатів і зроблено висновки).
3. Градович Н. І. Біомагніфікація важких металів у трофічних ланцюгах прісноводної екосистеми. *Вода: проблеми та шляхи вирішення*: збірник статей науково-практичної конференції із міжнародною участю, м. Рівне-Житомир, 5-8 липня 2017 р. Рівне – Житомир, 2017. С. 70–73.
4. Градович Н. І. Проблема токсичного забруднення гідроекосистеми / *Сучасний стан і перспективи ефективного використання земельних ресурсів Полісся*: збірник статей науково-практичної конференції, м. Житомир, 19 травня 2018 року, Житомир, «Укрекобіокон», 2018, с. 39–44.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3**

128. Андрусишин Т., Грубінко В. Сезонна динаміка вмісту важких металів у воді та донних відкладах річки Збруч. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. біол.* 2012. Вип. 58. С. 165–174.
129. Андрущенко А. І., Вовк Н. І., Базаєва А. В. Технології виробництва риби в ставовій аквакультурі та схеми основних ланок технологічних процесів : методичний посібник. Київ, 2014. 273 с.
130. Бедункова О. О. Міграція важких металів у водних екосистемах (на прикладі річки Замчисько) : автореф. дис. ... канд. с.-г. наук: 03.00.16. Житомир, 2006. 18 с.
131. Бедункова О. О., Петрук А. М. Оцінка стану водних екосистем за коефіцієнтами накопичення та акумуляції токсичних речовин. *Вісник Національного університету водного господарства та природокористування*. Випуск 2(58). С. 60–67.
132. Гичка О. Р. Аналіз існуючого вмісту гідрохімічних показників якості води річки Верещиця. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім. Гжицького*. 2011. Т. 13, № 2(2). С. 219–222.
133. Гичка О. Р. Особливості формування гідрохімічного складу річкових вод басейну верхів'я Дністра за вмістом головних йонів. *Науковий вісник ЛНУВМ та БТ ім. С.З. Гжицького*. 2010. Т. 12, № 3(4). С. 143–146.
134. Григоренко Т. В., Кражан С. А., Базаєва А. М. та ін. Особливості формування природної кормової бази вирощувальних ставів при застосуванні різних добрив. *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка. Сер. Біологія. Спеціальний вип.: Гідроекологія*. 2015. Вип. 3/4 (64). С. 133–137.

135. Грициняк І. І., Колесник Н. Л. Біологічне значення та токсичність важких металів для біоти прісноводних водойм (огляд). *Рибогосподарська наука України*. 2014. № 2. С. 31–45.
136. Грюк І. Б., Суходольська І. Л. Динаміка вмісту важких металів у малих річках Рівненщини в умовах антропогенного навантаження у весняний період. *Науковий часопис НПУ імені М.П. Драгоманова. Сер. Біологія*. 2013. Вип. 5. С. 142–149.
137. Гуменюк Г. Б. Розподіл важких металів у гідроекосистемі прісної водойми (на прикладі Тернопільського ставу): автореф. дис. ... канд. біол. наук: 03.00.16. Чернівці, 2003. 22 с.
138. Євтушенко Н. Ю., Хижняк М. І. Екологічний стан водойм рибгосподарського призначення. *Біол. вісник Мелітопольського ДПУ*. 2013. №3 (9). С. 222–237.
139. Колесник Н. Л. Розподіл важких металів серед компонентів прісноводних екосистем (огляд). *Рибогосподарська наука України*. 2014. № 3. С. 35-54.
140. Колесник Н. Л. Розподіл важких металів у ланках гідроекосистеми ставів за інтенсивної технології вирощування риби. *Рибогосподарська наука України*. 2011. № 3. С. 105–111.
141. Кражан С. А., Хижняк М. І. Природна кормова база ставів : навч. посіб. Херсон: Олді-Плюс, 2009. 328 с.
142. Левкович С. Р. Оцінка екологічного стану річки Верещиця. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природо-користування* : збірник матеріалів I міжнародного конгресу, Львів, 28-29 червня 2009 р. Львів: Видавництво НУ "Львівська політехніка", 2009. С. 139–140.
143. Лукашов Д. В. Чи є критерієм забруднення водних екосистем коефіцієнти накопичення важких металів гідробіонтами? *Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Біологія. Спец. вип. : Гідроекологія*. 2010. Вип. 2 (43). С. 334–337.

144. Про затвердження Нормативів екологічної безпеки водних об'єктів, що використовуються для потреб рибного господарства, щодо гранично допустимих концентрацій органічних та мінеральних речовин у морських та прісних водах (біохімічного споживання кисню (БСК-5), хімічного споживання кисню (ХСК), завислих речовин та амонійного азоту) : Наказ мінагропрому № 471 від 30.07.2012 // Режим доступу: <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/z1369-12>
145. Сорока Т. В. Вміст важких металів в абіотичних компонентах р. Збруч восени. *Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Біологія. Спец. вип. : Гідроекологія*. 2010. Вип. 2 (43). С. 463–467.
146. Стежка В. А. Науково обгрунтовані принципи і підходи до вторинної медико-біологічної профілактики екологічно обумовленої та професійної патології, пов'язаною з впливом на людину сполук свинцю. Частина 1. Шляхи надходження до організму, особливості токсикокінетики і токсикодинаміки свинцю. *Современные проблемы токсикологии*. 2005. № 4. С.63–69.
147. Федоненко О. В., Єсіпова Н. Б., Шарамок Т. С. Дослідження впливу водозабірних споруд Криворізької ТЕС на промислову іхтіофауну ставка-охолоджувача. *Рибогосподарська наука України*. 2011. № 1. С. 24–27.
148. Хамар І. Фітопланктон ставів Львівської області. *Вісник Львів.ун-ту, Сер. біол.* 2002. Вип.31. С.155–167.
149. Хижняк М. І., Цьонь Н. І., Кононенко Р. В. Продуктивність вирощувальних ставів за дії традиційних і нетрадиційних органічних добрив. *Наукові доповіді Національного університету біоресурсів і природокористування України*. 2013. № 4. Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/j-pdf/Nd\\_2013\\_4\\_11.pdf](http://nbuv.gov.ua/j-pdf/Nd_2013_4_11.pdf)
150. Хижняк М. І., Цьонь Н. І., Бойко О. В. Формування біологічної продуктивності вирощувальних ставів за дії різних органічних добрив. *Наукові доповіді Національного університету біоресурсів і*

*природокористування України*. 2012. № 4. Режим доступу:  
[http://www.nbuiv.gov.ua/e-journals/Nd/2012\\_4/12hmi.pdf](http://www.nbuiv.gov.ua/e-journals/Nd/2012_4/12hmi.pdf)

151. Цьонь Н. І. Формування зоопланктону рибницьких ставів на удобрення їх пшеничною бардою. *Рибогосподарська наука України*. 2008. № 3. С. 10–15.
152. Цьонь Н. Розвиток зообентосу вирощувальних ставів за різних способів удобрення в умовах західного регіону України. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. біол.* 2007. Вип. 44. С. 89–92.
153. Atici, T., Ahiska, S., Altindag, A., & Aydin, D. (2008). Ecological effects of some heavy metals (Cd, Pb, Hg, Cr) pollution of phytoplanktonic algae and zooplanktonic organisms in Sarýyar Dam Reservoir in Turkey. *African Journal of Biotechnology*. 7(12).



## РОЗДІЛ 4

### ОСОБЛИВОСТІ КУМУЛЯЦІЇ ПЛЮМБУМУ ТА КАДМІЮ У ТКАНИНАХ ТОВСТОЛОБА ЗА ДІЇ ЙОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Кумулятивний ефект важких металів у тканинах риб пов'язаний передусім із забрудненням цими металами довкілля. Чимало досліджень відзначають, що забруднення водного середовища йонами важких металів призводить до накопичення цих металів у організмі риб, котрі, як відомо, є вищими ланками трофічних ланцюгів у гідроекосистемах, а також важливим харчовим продуктом [16, 31, 138]. У воді водойм рибогосподарського призначення гранично допустимі концентрації (ГДК) Плюмбуму становлять 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, Кадмію – 0,005 мг/дм<sup>3</sup>, для водойм господарсько-побутового використання ці концентрації складають 0,03 та 0,001 мг/дм<sup>3</sup> відповідно. У питній воді за нормами України вміст йонів Плюмбуму не повинен перевищувати 0,03 мг/дм<sup>3</sup> [157]. ГДК Плюмбуму та Кадмію у багатьох харчових продуктах становить 1,0 та 0,2 мг/кг відповідно. В умовах Львівської області регулярно проводяться дослідження екологічного стану поверхневих вод, причому згідно результатів перевірок у переважній більшості випадків вміст важких металів у воді не перевищує ГДК щодо води рибницьких ставів [158]. Проте у різних компонентах екосистеми рибницького ставу вміст важких металів може бути вищий, причому значно. Так, згідно літературних даних вміст важких металів у м'ясі рибницьких ставів смт Любінь Великий становив у мг/кг сухої маси 1,51-2,65 для Плюмбуму та 1,91-3,10 для Кадмію [3].

Для того, щоб провести оцінку ризику потрапляння у організм та кумуляції важких металів та їх подальшого впливу на фізіолого-біохімічні процеси, важливо вивчити взаємозв'язок між рівнем забруднення водойми важкими металами та вмістом важких металів у органах та тканинах риби.

Важливим з огляду на окремі фізіолого-біохімічні, зокрема антиоксидантні показники риби, є вміст важких металів у крові. Метаболічні процеси в

організмі риби зазвичай зручно вивчати за показниками профілю крові, на які активно впливають йони важких металів, передусім Плюмбуму, у воді в концентраціях, близьких до ГДК [32, 155]. Зафіксовано зміни гематологічних показників крові білого товстолоба після утримання протягом двох тижнів у воді із ГДК йонів Кадмію та її 5-кратним перевищенням зафіксовано [33]. Зрозуміло, що такому впливу передують потрапляння ВМ у організм, у якому основним інструментом поширення та обміну хімічних сполук є кров. Тому увагу заслуговують дослідження вмісту йонів ВМ у плазмі крові, причому у науковій літературі такі дослідження практично відсутні для товстолоба при незначному та кілька кратному перевищенні ГДК важких металів Плюмбуму та Кадмію у воді. Такі дослідження важливі також у комплексі із вивченням впливу ВМ на фізіологічні процеси в організмі риби, адже солі важких металів впливають на антиоксидантні властивості та ферментну активність, зумовлюють суттєві кількісні та якісні зміни ліпідного складу, кількість лейкоцитів тощо.

Нарешті одним із останніх важливих питань, вирішенню яких присвячено актуальні дослідження, є питання сукупного впливу Плюмбуму та Кадмію на організм білого товстолоба й на вміст важких металів у його органах і тканинах. У літературі відомі результати досліджень, що свідчать про складні перехресні ефекти, які спостерігаються, якщо водне середовище забруднене кількома ВМ одночасно. Відомо, що при спільній дії токсиканти впливають на ефекти одне одного [4]. Взаємовплив може виражатися як антагонізм, синергізм, сенсibiliзація. При спільній дії Купруму та Цинку кумуляція одного з них зменшується в присутності іншого [31]. У *Syrpinus castris* виявлено, що Кадмію збільшує вміст Плюмбуму у всіх органах, а Плюмбуму зменшує концентрацію Кадмію в печінці, нирках та скелеті, але збільшує в мозку. Для оцінки вибіркової накопичення пар ВМ використано коефіцієнт дискримінації та вивчено його значення у різних компонентах екосистеми рибицького ставу для 6-и пар металів, у тому числі Cu, Mn і Zn у парі з Кадмієм [4]. Хоча відомо, що найменшою схильністю до біологічного концент-

рування важких металів характеризуються риби – сестонофаги, такі як білий товстолоб, проте цільових досліджень сукупного впливу Плюмбуму та Кадмію на організм товстолоба дотепер не проводилось [156].

Для отримання чітко вираженої картини проникнення ВМ у організм товстолоба та динаміки їх накопичення у різних тканинах варто проводити дослідження за підвищеного навантаження водного середовища йонами важких металів, що сприяє інтенсифікації обмінних процесів. Потрапляння у організм риби ВМ, присутніх у воді, пов'язане із сорбційними явищами, що активізуються пропорційно до підвищення різниці концентрацій, а тому дослідження, що проводились за субгранично-допустимих концентрацій йонів ВМ у воді можуть дати іншу картину накопичення, якщо вплив йонів є тривалий (наприклад протягом усього періоду розвитку риби) або більш інтенсивний.

Дослідження проводились в умовах нагульного ставу дослідного господарства «Великий Любінь» Інституту рибного господарства НААН. Схема проведення досліджень відповідає серії 4, описаній у підрозділі 2.1. Отримані результати свідчать, що впродовж досліджуваного періоду в організмі риб відбуваються зміни в значеннях вмісту ВМ у всіх тканинах та органах (див. таблицю 4.1 – на основі контролю й груп С1, С2, таблицю 4.2 – на основі контролю й груп Р1, Р2, таблицю 4.2 – на основі контролю й групи СР).

Отримані результати опрацювали статистично та виявили достовірну відмінність від контролю із  $p < 0,01$  в усіх випадках. Також було проведено дослідження відмінностей між групами та встановлено вірогідність відмінностей за концентрацією та часом експозиції. На 15-й день вірогідність із  $p < 0,01$  між групами 2 ГДК і 4 ГДК спостерігалась лише щодо вмісту Кадмію у м'язах, а вірогідність із  $p < 0,05$  була за вмістом металу у зябрах та крові. Відмінність за вмістом металу у печінці та нирках не була вірогідною, тобто емпірично обчислене значення  $t$ -критерію (2.9) враховуючи, що  $N_1 = N_2 = 5$  і кількість ступенів свободи становить 8, було меншим як від табличного значення критерію  $t_{0.01} = 3.36$ , так і від  $t_{0.05} = 2.31$ . На 30-й день отримані

значення концентрацій Кадмію у групах, що зазнавали впливу 2- та 4-кратного перевищення ГДК були достовірно вірогідними між цими групами у всіх органах та тканинах товстолаба, що були предметом дослідження із  $p < 0,001$ .

Таблиця 4.1

**Вміст Кадмію в органах та тканинах товстолаба за дії йонів Кадмію  
у водному середовищі, мг/кг ( $M \pm m; n = 5$ )**

Органи і тканини	Контроль	Група 2 ГДК		Група 4 ГДК	
		15 днів	30 днів	15 днів	30 днів
М'язи	0,041 ± 0,001	0,053 ± 0,005**	0,065 ± 0,003*	0,065 ± 0,002*	0,086 ± 0,005*
Печінка	0,068 ± 0,004	0,089 ± 0,006*	0,116 ± 0,004*	0,095 ± 0,004*	0,139 ± 0,004*
Нирки	0,092 ± 0,005	0,109 ± 0,008**	0,159 ± 0,006*	0,110 ± 0,003*	0,197 ± 0,009*
Зябра	0,074 ± 0,003	0,129 ± 0,008*	0,140 ± 0,007*	0,148 ± 0,012*	0,173 ± 0,006*
Кров	0,028 ± 0,003	0,046 ± 0,006*	0,052 ± 0,003*	0,056 ± 0,003*	0,065 ± 0,003*

\*\* – вірогідна відмінність від контролю,  $p < 0,01$

\* – вірогідна відмінність від контролю,  $p < 0,001$

Порівнюючи дані за 15 та 30 днів можна вивчити вплив часового фактору. При навантаженні Кадмієм на рівні 2 ГДК маємо найбільш вірогідну відмінність із  $p < 0,001$  по печінці та нирках, дещо менш помітну вірогідність щодо вмісту цього ВМ у м'язах ( $0,001 < p < 0,01$ ), малу вірогідність по зябрах ( $0,01 < p < 0,05$ ), й відсутність вірогідної різниці по крові ( $p > 0,05$ ). У групі С2 (4 ГДК Кадмію) різниця щодо вмісту металу у зябрах і крові на 15-й та 30-й дні вірогідна із  $0,001 < p < 0,01$ , а по м'язах, печінці і нирках – із  $p < 0,001$ . На цій основі можна зробити висновок, що при 2 ГДК після 15 і до 30-го дня вміст йонів металу підвищується слабо, ці відносно незначні кількості металу достатньо швидко потрапляють у організм риби; якщо ж концентрація металу у воді удвічі вища, для збільшення до граничних значень вмісту потрібно більше часу, аніж 15 днів.

Аналіз коефіцієнтів варіації показав, що найбільшими є коефіцієнти по крові (12% у контрольній групі та 14% у С1 на 15-й день), достатньо великими (6%-10%) є ці коефіцієнти по іншим органам на 15-й день у групі С1. Найменшими (3%) є коефіцієнти варіації по нирках у С2 на 15-й день та по печінці й зябрах у С2 на 30-й день.

Як видно із таблиці 4.1, збільшення концентрації Кадмію у печінці та м'язах є близьке до лінійного: протягом других 15-и днів концентрація ВМ збільшується приблизно на таку ж величину, як і протягом перших 15 днів, а отже можна вважати, що при такому навантаженні водного середовища йонами ВМ триває процес кумуляції ВМ у м'язах та печінці. Дещо відмінна картина спостерігається по інших органах та тканинах. Вміст Кадмію у нирках протягом перших 15 днів збільшується незначно, достовірна відмінність від контролю відсутня. Проте протягом наступних 15 днів спостерігається стрімке збільшення вмісту Кадмію у нирках. Зазначимо, що у випадку, наведеному у табл.4.1, коли група зазнавала лише впливу 2 ГДК йонів Кадмію, протягом перших 15 днів вміст Кадмію також зріс менше, аніж протягом наступних 15-и днів, проте відмінність не була настільки суттєвою.

Результати дослідження рівня вмісту Плюмбуму наведено у таблиці 4.2. Що цікаво, в усіх випадках маємо достовірну вірогідність від контролю із  $p < 0,001$ . найбільш сильно виражена залежність у зябрах на 15-й день у групі Р1, що зазнає впливу 2 ГДК Плюмбуму, та у м'язах у групі Р2 як у 15-й, так і на 30-й день. Найбільш слабо виражена вірогідність у групі Р1 на 15 день щодо вмісту йонів Плюмбуму у нирках. Коефіцієнт варіації усіх даних знаходиться в межах від 2% до 7%.

Протилежна ситуація спостерігається щодо кумуляції Кадмію у зябрах. Основне збільшення концентрації Кадмію у зябрах відбулось протягом перших 15-и днів і становило 64% порівняно із контролем. Протягом наступних 15 днів вміст Кадмію у зябрах зріс додатково на 23% до 187% від контрольного значення. Тому можна стверджувати, що найбільш стрімке кумулювання Кадмію у зябрах відбувається протягом перших днів експерименту. Вміст Кадмію у крові

на 30-й день був навіть дещо нижчий, аніж на 15-й день, проте ця відмінність не є вірогідною; відповідне емпіричне значення  $t$ -критерію становить 1,20, а для того, щоб із  $p = 0,05$  можна було б стверджувати вірогідність, воно повинно бути не меншим, аніж 2,80.

Таблиця 4.2

**Вміст Плюмбуму в органах та тканинах товстолаба  
за дії йонів Плюмбуму у водному середовищі, мг/кг ( $M \pm m; n = 5$ )**

Органи і тканини	Контроль	Група 2 ГДК		Група 4 ГДК	
		15 днів	30 днів	15 днів	30 днів
М'язи	0,396 ± 0,019	0,658 ± 0,034**	0,837 ± 0,043**	0,798 ± 0,013**	1,009 ± 0,030**
Печінка	0,774 ± 0,029	1,218 ± 0,033**	1,477 ± 0,040**	1,413 ± 0,074**	1,742 ± 0,079**
Нирки	0,607 ± 0,037	0,852 ± 0,014**	1,018 ± 0,031**	0,980 ± 0,036**	1,190 ± 0,036**
Зябра	0,903 ± 0,045	1,570 ± 0,033**	2,017 ± 0,048**	2,050 ± 0,085**	2,544 ± 0,168**
Кров	0,131 ± 0,004	0,256 ± 0,013**	0,307 ± 0,015**	0,306 ± 0,016**	0,382 ± 0,022**

\*\* – вірогідна відмінність від контролю,  $p < 0.01$

Зі збільшенням часу експозиції товстолаба до 30 діб у водному середовищі при наявності 400 мкг/дм<sup>3</sup> йонів Плюмбуму накопичення цього елемента у тканинах, зокрема у зябрах та крові значно збільшується (відповідно на 181,7% і 191,9% відносно контролю та 24,1 та 24,9% відносно результатів при експозиції у 15 днів).

Щодо м'язів, то вміст Плюмбуму за таких умов також підвищується, але у відсотковому відношенні менше, ніж при 15-добовій експозиції. Таким чином можна стверджувати, що найбільше збільшення концентрації важких металів у зябрах та крові відбувається протягом перших 15 днів, рівень ВМ у нирках продовжує збільшуватись і в подальшому, печінка та м'язи займають проміжне положення.

При дії 2 ГДК металу протягом перших 15 днів загалом відбувався більший приріст вмісту металу в органах і тканинах, аніж протягом наступних 15 днів. Найбільш виразно ця тенденція простежується у крові, найменш виразно – у зябрах. Аналогічний ефект спостерігається також при дії Плюмбуму на рівні 4 ГДК. В усіх випадках у кожен момент часу та при обох значеннях концентрацій ВМ у воді вміст Плюмбуму розташовується у порядку збільшення у такій послідовності: кров < м'язи < нирки < печінка < зябра.

Група, що зазнавала комбінованого впливу йонів ВМ, перебувала під впливом кожного металу на рівні двох значень відповідного ГДК. Результати вивчення вмісту важких металів в органах та тканинах товстолоба наведено у табл.4.3. Проведено також порівняння із контрольною групою і при  $p = 0,01$  виявлено вірогідну відмінність від контролю в усіх випадках, окрім двох. Так, на 15-й день вміст Кадмію у нирках відрізняється від аналогічного вмісту у контрольній групі незначимо, а вміст Кадмію у м'язах – значимо, проте лише із  $p = 0,05$ .

Результати досліджень із таблиці 4.3, що стосуються вмісту Плюмбуму. Як бачимо, протягом періоду дослідження вміст Плюмбуму в усіх органах та тканинах збільшувався, причому протягом перших 15-и днів збільшення було більш суттєвим, аніж протягом других. Найбільше зріс вміст Плюмбуму у зябрах та м'язах, найменше у відсотковому та абсолютному вимірі зріс вміст Плюмбуму у плазмі крові. У контрольній групі найбільшим був вміст Плюмбуму у зябрах та печінці (практично однаковий), а найменшим – у крові (приблизно у 6 раз меншим). На 15-й день помітно у відсотковому виразі зріс вміст ВМ у зябрах, причому таке ж співвідношення залишилось і на 30-й день. Тобто протягом останніх двох тижнів спостерігалось рівномірне збільшення вмісту Плюмбуму в усіх органах та тканинах.

Таблиця 4.3

**Вміст Плюмбуму та Кадмію в органах та тканинах товстолоба за дії  
2 ГДК йонів обох ВМ у водному середовищі ( $M \pm m; n = 5$ ), мг/кг**

Органи і тканини	Контроль		15 днів		30 днів	
	Cd	Pb	Cd	Pb **	Cd **	Pb **
М'язова тканина	0,041 ± 0,001	0,396 ± 0,019	0,055 ± 0,009*	0,794 ± 0,047	0,068 ± 0,012	0,982 ± 0,045
Печінка	0,068 ± 0,004	0,774 ± 0,029	0,089 ± 0,002**	1,305 ± 0,098	0,115 ± 0,004	1,633 ± 0,107
Нирки	0,092 ± 0,005	0,607 ± 0,037	0,095 ± 0,006	0,952 ± 0,038	0,145 ± 0,008	1,103 ± 0,061
Зябра	0,074 ± 0,003	0,903 ± 0,045	0,121 ± 0,007**	1,971 ± 0,051	0,139 ± 0,005	2,385 ± 0,191
Кров	0,028 ± 0,003	0,131 ± 0,004	0,057 ± 0,009**	0,271 ± 0,010	0,051 ± 0,005	0,326 ± 0,004

\*\* – вірогідна відмінність від контролю,  $p < 0.01$

\* – вірогідна відмінність від контролю,  $p < 0.05$

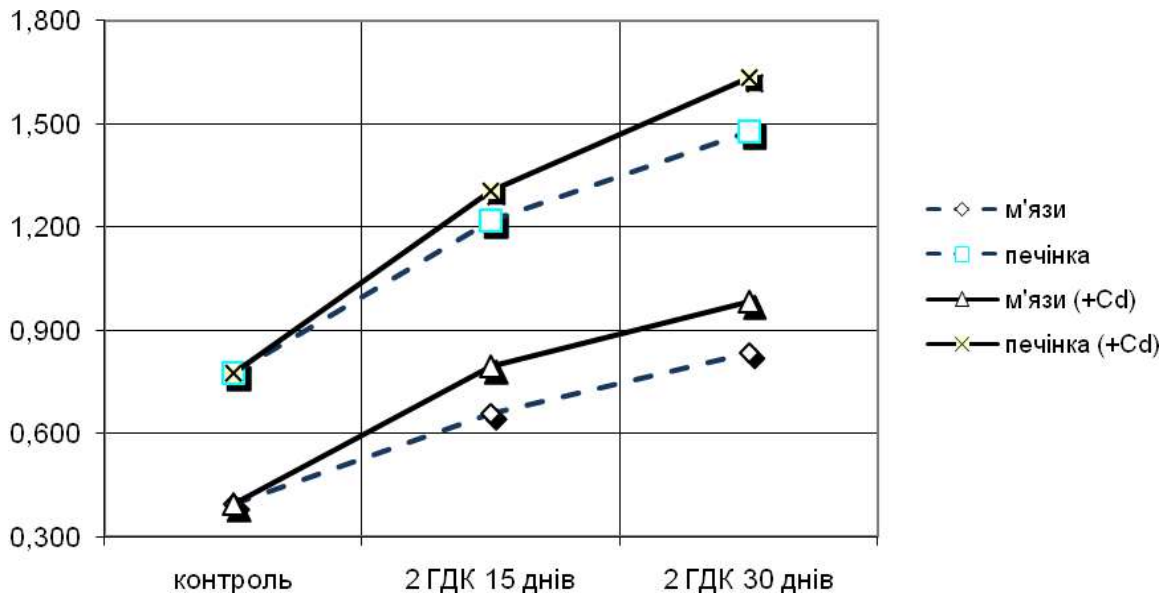
Цікавим є порівняння інтенсивності накопичення ВМ у групах, що зазнавали вплив одного металу та у групах, що зазнавали комбінованого впливу, подане на рис.4.1, 4.2. У випадку Кадмію бачимо, що у присутності Плюмбуму його вміст у окремих органах може бути як більшим (м'язи), так і меншим (нирки) порівняно із результатами по групі С1. Для Плюмбуму бачимо, що присутність Кадмію збільшує (у випадку зябер – суттєво) накопичення Плюмбуму у товстолобі. Більш детальний аналіз по органах і тканинах наведено нижче.

На рисунках пунктиром відзначено рівень у групі із впливом лише одного металу Pb, а суцільною лінією – із змішаним впливом двох металів Pb+Cd. Бачимо, що присутність Кадмію дещо збільшує накопичення Плюмбуму у нирках товстолоба, значно збільшує вміст Плюмбуму у зябрах, м'язах та печінці і практично не впливає на вміст Плюмбуму у крові.

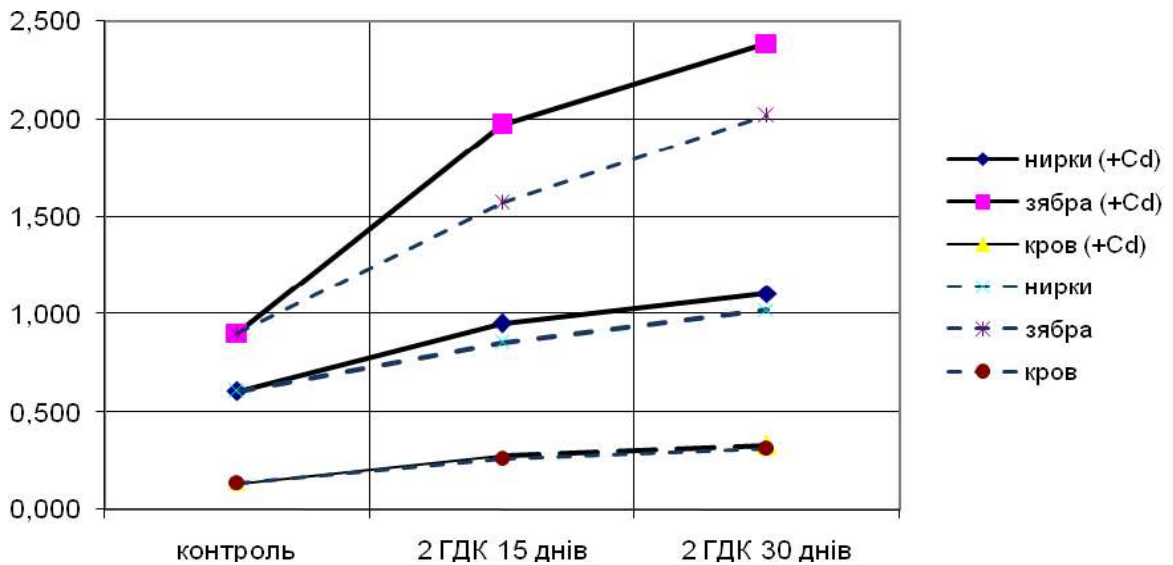
Як засвідчує рисунок 4.1 найбільша відмінність щодо вмісту Плюмбуму за впливу Кадмію відмічена на 30-й день у печінці: при відсутності Кадмію вміст



Плюмбуму складав  $1,477 \pm 0,040$  мг/кг, у присутності ж Кадмію маємо  $1,633 \pm 0,107$  мг/кг, маємо відмінність у  $0,156$  мг/кг, дещо менша відмінність у м'язах на 30-й день:  $0,145$  мг/кг. Із рис. видно, що найбільша відмінність у зябрах на 30-й день:  $0,401$  мг/кг та у зябрах на 30-й день –  $0,367$  мг/кг.



а,



б,

Рис. 4.1 Порівняння динаміки кумуляції вмісту Плюмбуму у м'язах та печінці (а), зябрах, нирках і крові (б) у групі із Кадмієм (суцільна) та без нього (пунктир)

У той час відмінність про вмісту у крові становить 0,014 та 0,019 мг/кг у 15-й та 30-й день відповідно. Цікаво також порівняти відсоткову відмінність між даними у табл. 4.2 та табл. 4.3. Маємо наступні результати: присутність 2 ГДК Кадмію призвела до того, що у присутності 2 ГДК Плюмбуму його кумуляція відбулась таким чином:

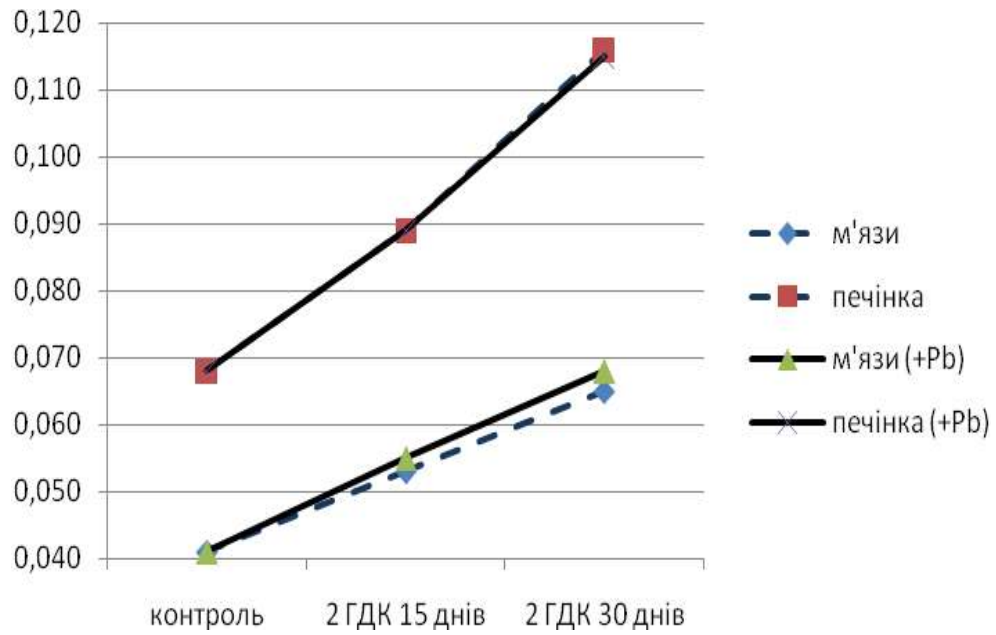
- у зябрах – на 26 та 18% більше на 15-й та 30-й день відповідно;
- у м'язах – на 21 та 17% більше на 15-й та 30-й день відповідно;
- у нирках – на 12 та 8% більше на 15-й та 30-й день відповідно;
- у печінці – на 7 та 11% більше на 15-й та 30-й день відповідно;
- у крові – на 6 % більше на 15 та 30-й дні.

Використання *t*-критерію дозволяє стверджувати, що вміст Плюмбуму у зябрах та м'язах вірогідно ( $p < 0,001$ ) підвищився у присутності Кадмію. Відносно вмісту у нирках такий рівень вірогідності маємо лише на 15-й день, а на 30-й – рівень становить  $p < 0,01$ . При  $p < 0,01$  також можна стверджувати, що Кадмій спричинив збільшення вмісту Плюмбуму у печінці та крові на 30-й день. Нарешті збільшення вмісту у крові на 15-й день є значиме при  $p < 0,05$  і вірогідне збільшення Плюмбуму у печінці товстолоба на 15-й день відсутнє (хоча середнє зросло на 7%).

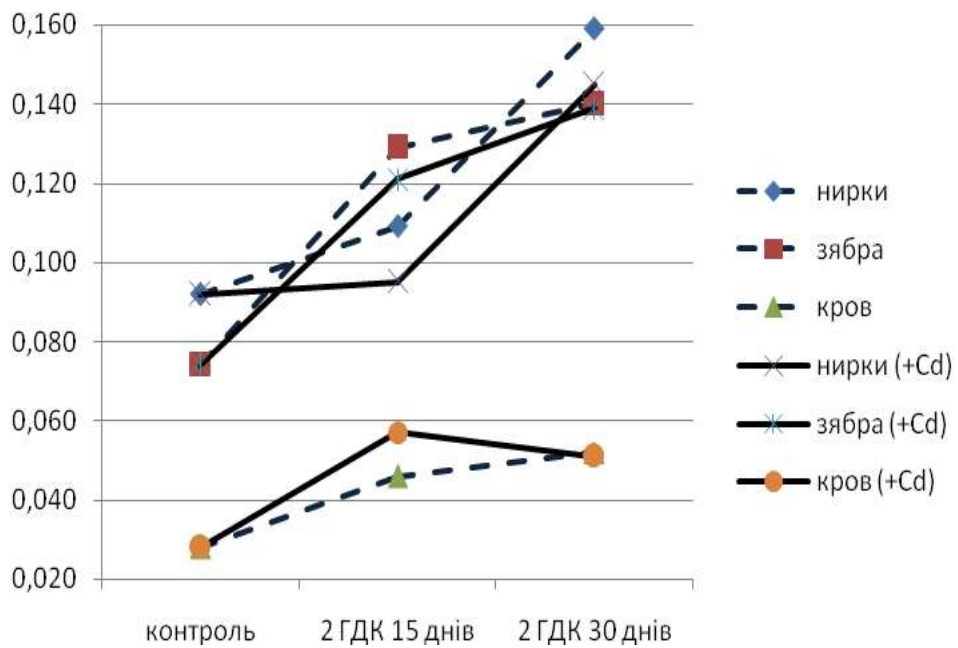
На рис. 4.2 пунктиром відзначено рівень у групі із впливом лише одного металу Pb, а суцільною лінією – із змішаним впливом двох металів Pb+Cd.

Бачимо, що присутність Кадмію дещо збільшує кумуляцію Плюмбуму у нирках товстолоба, значно збільшує вміст Плюмбуму у зябрах, м'язах та печінці і практично не впливає на вміст Плюмбуму у крові.

Як видно із наведених рисунків, присутність понаднормових рівнів Плюмбуму іноді призводить до зниження рівня вмісту Кадмію у органах та тканинах товстолоба. Особливо це помітно у випадку нирок, коли за навантаження виключно Кадмієм, його рівень у нирках був 0,109 та 0,159 мг/кг на 15-й та 30-й день, а у присутності Плюмбуму рівень вмісту Кадмію у нирках товстолоба знизився до 0,095 та 0,145 мг/кг відповідно.



а,



б,

Рис. 4.2. Порівняння динаміки кумуляції вмісту Кадмію у м'язах та печінці (а), зябрах, нирках і крові (б) у групі із Плюмбумом (суцільна) та без нього (пунктир)

Загалом можна відмітити таке – присутність Плюмбуму призводить до того, що:

- у м'язах Кадмій кумулюється дещо сильніше: на 4 та 5% на 15-й та 30-й день відповідно;
- у печінці Кадмію на 30-й день кумулювалось на 1 % менше;
- у зябрах Кадмію кумулювалось на 6 та 1 % менше на 15-й та 30-й день відповідно;
- у нирках Кадмію кумулювалось на 13 та 9 % менше на 15-й та 30-й день відповідно;
- у крові на 15-й день вміст Кадмію був на 24% вищий, а на 30-й день – на 2% нижчий.

Порівнюючи отримані результати із літературними даними, про те, що у *Syrpinus carpio* Кадмій збільшує вміст Плюмбуму у всіх органах, а Плюмбум зменшує концентрацію Кадмію в печінці, нирках та скелеті, але збільшує в мозку, бачимо, що у випадку товстолоба маємо помітне збільшення накопичення Рb у присутності Cd, тоді як зменшення Кадмію у присутності Плюмбуму не підтверджено (за винятком даних по нирках на 30-й день, де маємо  $t_{emp} = 3,37 > 3,36 = t_{cr(0.01)}$ ) [31]. Вплив присутності 2 ГДК Кадмію вірогідно із  $p < 0,001$  збільшує вміст Плюмбуму у зябрах на 15-й день, дещо менша вірогідність щодо вмісту цього металу у зябрах на 30-й день та м'язів протягом усього періоду, не виявлено вірогідного збільшення навіть при рівні  $p = 0,05$  для вмісту цього ВМ у печінці й крові на 15-й день.

#### Висновки до розділу 4

Дослідження *in vitro* підтвердили, що за дії 2 і 4 ГДК йонів Плюмбуму та Кадмію у водному середовищі упродовж 15 та 30 днів спостерігається статистично вірогідне збільшення вмісту цих металів у тканинах та органах білого товстолоба: при 2 ГДК через 15 днів у печінці, зябрах та крові

спостерігаємо достовірну із  $p < 0,001$  відмінність вмісту Кадмію від контролю. Через 30 днів або при дії 4 ГДК Cd така відмінність спостерігається в усіх органах. За дії Плюмбуму в усіх випадках маємо достовірну із  $p < 0,01$  відмінність вмісту цього металу від контролю. Через 15 днів найбільш збільшується вміст Cd у зябрах (+73% при 2 ГДК, +99% при 4 ГДК) та крові (+61% при 2 ГДК, +98% при 4 ГДК), через 30 днів маємо відповідно +90%, +134%, +81%, +130%. Найповільніше відбувається нагромадження Кадмію у нирках. За дії Плюмбуму найбільше збільшується його вміст у крові (+96% при 2 і +134% при 4 ГДК через 15 днів; +134% при 2 і +192% при 4 ГДК через 30 днів). За рівнем накопиченого Плюмбуму при 4 ГДК через 30 днів концентрація зменшується у послідовності зябра > печінка > нирки > м'язи > кров; за відносним збільшенням щодо контролю: кров > зябра > м'язи > печінка > нирки. За рівнем накопиченого Кадмію при 4 ГДК через 30 днів концентрація зменшується у послідовності нирки > зябра > печінка > м'язи > кров; за відносним збільшенням щодо контролю: зябра > кров > нирки > м'язи > печінка.

Присутність у водному середовищі обидвох металів у концентрації 2 ГДК кожен спричиняє у випадку товстолоба помітне збільшення кумуляції Pb у присутності Cd. Присутність Плюмбуму незначно впливає на кумуляцію Кадмію, лише на 30-й день у нирках маємо вірогідне ( $p < 0,01$ ) зменшення кумулювання Кадмію порівняно із випадком відсутності Pb.

Описані результати відображено у роботі автора:

1. Плодиста Н. Накопичення свинцю в тканинах товстолоба за понаднормового рівня свинцю у воді. *Вісник Львівського національного аграрного університету. Агронія*. 2011. № 15(1). С. 508–512.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4

154. Арсан О. М., Коновець І. М., Арсан В. О. та ін. Динаміка вмісту свинцю, пірувату, лактату та співвідношення вільних НАД-ПАР в тканинах білого амура за дії йонів свинцю водного середовища. *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Сер. Біологія*. Тернопіль, 2011. Вип. 1 (46). С. 77–81.
155. Багдай Т., Снітинський В., Антоняк Г. Вплив кадмію на процес пероксидного окиснення ліпідів і стан антиоксидантної системи в клітинах крові коропа. *Вісник Львівського національного аграрного університету. Сер. Агрономія*. 2013. № 17(2). С. 406–412.
156. Оліфіренко В. В., Малишева О. О., Довбиш О. Е. Особливості розподілу важких металів у компонентах Дніпровсько-Бузької естуарної екосистеми. *Сучасні проблеми теоретичної і практичної іхтіології* : матеріали V Міжнародної іхтіологічної науково-практичної конференції, присвяченої пам'яті І.Д.Шнаревича (Чернівці, 13-16 вересня 2012 р.). Чернівці: Книги-XXI, 2012. С. 179–182.
157. Клименко М. О., Вознюк Н. М., Вербецька К. Ю. Порівняльний аналіз нормативів якості поверхневих вод. *Наукові доповіді НУБіП*. 2012. № 8(30). Режим доступу: [http://www.nbuiv.gov.ua/e-journals/Nd/2012\\_1/12kmo.pdf](http://www.nbuiv.gov.ua/e-journals/Nd/2012_1/12kmo.pdf)
158. Станько О. М. Важкі метали у воді: забруднення річки Дністер за останні 10 років (територія Львівської області). *Сучасні проблеми токсикології*. № 3-4. 2012. С. 58–63.
159. Al-Balawi, H. F. A., Al-Akel, A. S., Al-Misned, F., Suliman, E. A. M., Al-Ghannim, K. A., Mahboob, S., & Ahmad, Z. (2013). Effects of sub-lethal exposure of lead acetate on histopathology of gills, liver, kidney and muscle and its accu-

- mulation in these organs of *Clarias gariepinus*. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. Vol. 56(2). P. 293–302.
160. Gottardi G, Galli E. *Natural Zeolites*. Berlin. Springer. 1985. 409 p.
161. Kumar, B., Mukherjee, D. P., Kumar, S., Mishra, M., Prakash, D., Singh, S. K., & Sharma, C. S. (2011). Bioaccumulation of heavy metals in muscle tissue of fishes from selected aquaculture ponds in east Kolkata wetlands. *Annals of Biological research*. Vol. 2(5), P. 125–134.
162. Shukla, V., Dhankhar, M., Prakash, J., & Sastry, K. V. (2007). Bioaccumulation of Zn, Cu and cd in *Channa punctatus*. *Journal of Environmental Biology*, 28(2). P. 395–397.
163. Vinodhini R., Narayanan M. (2009). The impact of toxic heavy metals on the hematological parameters in common carp (*Cyprinus carpio* L.). *J. Environ. Health. Iran. Sci. Eng.*, 2009, Vol. 6, No. 1, P. 23–28
164. Vinodhini, R., and M. Narayanan. (2008). "Bioaccumulation of heavy metals in organs of fresh water fish *Cyprinus carpio* (Common carp)." *International Journal of Environmental Science & Technology*. Vol. 5.2. P. 179–182.

**РОЗДІЛ 5**  
**ВПЛИВ ПЛЮМБУМУ ТА КАДМІЮ**  
**НА ОКРЕМІ ФІЗІОЛОГО-БІОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ**  
**В ОРГАНІЗМІ ТОВСТОЛОБА**

**5.1. Вплив інтоксикації Плюмбумом та Кадмієм на гематологічні параметри**

Забруднення важкими металами гідроекосистем рибоводних ставків можуть суттєво впливати на загальний стан організму та окремі фізіолого-біохімічні процеси в організмі рибної популяції ставу. Зосереджено увагу на змінах у організмі товстолоба, обумовлених інтоксикацією йонами Плюмбуму та Кадмію, концентрація яких у воді перевищує рівень ГДК цих металів для рибницьких водойм у 2 та 5 разів.

Дослідження проводилися на одно- та дворічках товстолоба, що утримувались в умовах акваріумів (об'ємом 0,5 м<sup>3</sup>, які наповнювалися водою рибоводних ставів) у Львівській дослідній станції Інституту рибного господарства НААН.

З наведених у таблиці 5.1 даних видно, що вплив Плюмбуму та Кадмію спричиняє зниження як кількості еритроцитів і гемоглобіну, так і гематокритного числа. Варто відмітити, що ефект посилюється із збільшенням концентрації та із плином часу. На шостий день у групі, що зазнавала впливу 2 ГДК Плюмбуму змін у кількості еритроцитів не виявлено, а у групі, що зазнавала впливу 5 ГДК Плюмбуму, кількість еритроцитів зменшилась на 7,1%. На дванадцятий день у групі 2 маємо зниження на 6,9% щодо контролю, а у групі 3 – на 13,9 %.

Вказані кратні значення ГДК Плюмбуму менше впливають на показники крові порівняно із аналогічними значеннями Кадмію. Подібні результати отримано для тилапії (*Oreochromis niloticus*) і для карася [167]. Слід відзначити, що у нашому випадку вплив інтоксикації є менш вірогідним: лише у одному



випадку маємо вірогідну відмінність від контролю завдяки впливу Кадмію на рівні  $p < 0,01$  і ще у двох випадках на рівні  $p < 0,05$ .

Таблиця 5.1

**Вплив інтоксикації важкими металами  
на параметри крові товстолоба ( $M \pm m, n = 10$ )**

Дослідні групи	Еритроцитів (106 мм <sup>-3</sup> )		Гемоглобін (г 100 мл <sup>-1</sup> )		Гематокритне число, %	
	День 6	День 12	День 6	День 12	День 6	День 12
Група 1 (Контроль)	1,96±0,17	2,02±0,18	8,69±0,45	8,01±1,01	42,96±1,82	43,30±2,55
Група 2 (2 ГДК Рb)	1,96±0,21	1,88±0,19	8,34±0,87	7,43±0,37	41,29±2,47	39,75±2,68
Група 3 (5 ГДК Рb)	1,82±0,21	1,74±0,20	8,12±0,68	6,76±0,62	39,47±2,66	37,87±2,59
Група 4 (2 ГДК Cd)	1,69±0,21	1,70±0,21	6,26±1,09	5,07±0,69	37,97±4,59	32,87±3,88
Група 5 (5 ГДК Cd)	1,54±0,35	1,66±0,14	5,82±0,78*	4,70±0,92	34,20±1,54*	30,37±0,79*

Примітка: \* –  $p < 0,05$ ; \* –  $p < 0,01$

Як видно із таблиці 5.1, інтоксикація ВМ призводить до зниження багатьох параметрів крові *Hypophthalmichthys molitrix*, у тому числі числа червоних кров'яних клітин, рівня гемоглобіну та гематокритного числа. У роботі встановлено, що при аналогічній реакції показників крові *Carassius auratus gibelio* відмічається різке збільшення рівня глюкози у крові [167]. Аналогічні ефекти виявлено для впливу Рb на параметри крові білого товстолоба, вивчено динаміку гематологічних показників за токсикації товстолоба йонами Кадмію [32, 33]. У останній роботі знайдено, що вплив на кількість еритроцитів є аналогічним, проте відзначено збільшення рівня гемоглобіну при інтоксикації,

а також наведені результати про менший вплив на гематокритне число більшої концентрації Кадмію.

Вірогідну відмінність рівня гемоглобіну та гематокритного числа від контролю спостерігаємо при інтоксикації 5 ГДК Кадмію на шостий день ( $p < 0,05$ ) та на 12-й день ( $p < 0,01$ ). Відмінність при концентрації  $\text{Cd}^{2+}$  у 2 ГДК на 12-й день також є великою, проте спостерігається значне розсіювання результатів ( $m = 3,88$  або 12% для гематокриту і  $m = 0,69$  або 14% для гемоглобіну), а тому результати вірогідні при нижчому рівні вірогідності.

Щодо впливу йонів Плюмбуму, то спричинені ними зміни гематологічних параметрів товстолоба є менш виражені. У випадку, якщо концентрація ВМ становить 2 ГДК, то на 6-й день середній рівень числа еритроцитів при дії Плюмбуму практично не змінюється, а на 12-й – зменшується на 7% щодо контролю, тоді як Кадмій уже на 6-й день спричиняє зниження на 14%, а на 12 – на 16%. Ці та інші зміни відображені у таблиці 5.2, яка побудована на основі таблиці 5.1 шляхом знаходження відсоткового значення кожного параметру за певний термін при дії зовнішніх умов щодо відповідного контрольного значення.

Простежується наступна закономірність: дані у таблиці зменшуються у послідовності груп Група 2 > Група 3 > Група 4 > Група 5 по кожному параметрі, тобто характер впливу Плюмбуму та Кадмію на гематологічні параметри білого товстолоба аналогічний, щодо кількісних показників, то вплив 2 ГДК Кадмію в усіх випадках є більш вираженим, аніж вплив 5 ГДК Плюмбуму. Середнє зниження усіх параметрів по усіх групах для Плюмбуму становить 7-8%, по Кадмію – 17-35%. Найбільш чутливими до дії Кадмію є показники гемоглобіну, найменш чутливими в умовах експерименту виявились еритроцити.

Простежується наступна закономірність: дані у таблиці зменшуються у послідовності груп Група 2 > Група 3 > Група 4 > Група 5 по кожному параметрі, тобто характер впливу Плюмбуму та Кадмію на гематологічні параметри білого товстолоба аналогічний, щодо кількісних показників, то

вплив 2 ГДК Кадмію в усіх випадках є більш вираженим, аніж вплив 5 ГДК Плюмбуму.

Таблиця 5.2

**Відносні зміни гематологічних параметрів  
товстолаба за дії інтоксикації важкими металами**

Фактор впливу	Групи	Еритроцити		Гемоглобін		Гематокрит.	
		День	День	День	День	День	День
		6	12	6	12	6	12
Вплив Плюмбуму	Група 2	100%	93%	96%	93%	96%	92%
	Група 3	93%	86%	93%	84%	92%	87%
Вплив Кадмію	Група 4	86%	84%	72%	63%	88%	76%
	Група 5	79%	82%	67%	59%	80%	70%

Середнє зниження усіх параметрів по усіх групах для Плюмбуму становить 7-8%, по Кадмію – 17-35%. Найбільш чутливими до дії Кадмію є показники гемоглобіну, найменш чутливими в умовах експерименту виявились еритроцити.

Таким чином, вплив інтоксикації цими важкими металами є аналогічним: у обох випадках (вплив йонів Кадмію та йонів Плюмбуму) та для усіх розглянутих концентрацій (2 та 5 ГДК кожного металу) відмічаємо зменшення еритроцитів, рівня гемоглобіну та гематокритного числа. Підтверджується очевидний висновок про збільшення ступеня впливу із збільшенням рівня концентрації йонів ВМ. Разом із тим варто відзначити те, що негативні ефекти, обумовлені присутністю йонів Кадмію наступають значно швидше: наприклад, хоча на 12-й день при дії 5 ГДК металу ефект Плюмбуму та Кадмію на кількість еритроцитів є близьким (-14 та -18%), проте на 6-й день вплив Кадмію відчувається значно сильніше.

## 5.2. Вплив субгранично-допустимих концентрацій Плюмбуму та Кадмію на активність травних ферментів

Субгранично-допустимі концентрації металів становлять таку кількість їх у воді, подвоєння яких становить крайню межу нормального існування організмів і перевищення якої призводить до низки захисних реакцій організму. Викликає зацікавлення, як невисокі концентрації металів впливають на організм білого товстолаба і, зокрема, на його травну систему, яка стикається з йонами важких металів також через наявність їх у фітопланктоні. вказано, що певний вплив на травні процеси у риб (тилапія) можна виявити при концентраціях Плюмбуму у воді, що не перевищують ГДК<sub>рибгосп</sub>, хоч при цьому й не відбувається накопичення ВМ у м'язах риби [278]. Тому у рамках серії 6 досліджень (див. розділ 2.1 щодо схеми досліджень) розглянуто вплив половинних та граничних ГДК на активність трипсину, амілази та ліпази.

Результати впливу низьких концентрацій Кадмію на активність травних ферментів в товстолаба наведено у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

### Активність травних ферментів за дії Кадмію, концентрацією у воді 0,00025 мг/дм<sup>3</sup> (0,5 ГДК), Ux г білка<sup>-1</sup> (M±m, n = 3)

Фермент	контроль	3 доби	7 діб	14 діб	28 діб
Трипсин	0,340±0,014	0,160±0,032*	0,315±0,038	0,105±0,033*	0,205±0,035**
Амілаза	0,112±0,042	0,354±0,057**	0,550±0,031*	0,590±0,039*	0,640±0,048*
Ліпаза	0,008±0,004	0,025±0,003**	0,032±0,005**	0,036±0,004*	0,042±0,009**

Вірогідна відмінність від контролю

\* –  $p < 0,001$ ;

\*\* –  $p < 0,01$

Аналіз даних у таблиці дозволяє простежити два відмінних шляхи реакції організму товстолаба через метаболічні зміни за дії Кадмію в концентрації,

удвічі нижчої від гранично-допустимої. Першим шляхом протікають обмінні гідролітично-транспортні процеси білкового обміну, який починається з гідролізу білків. Активність трипсину на 3-ю добу після введення металу знижується на 47 %. На 7-му добу помітно пік активності ферменту, який практично відповідає контрольним значенням. Пізніше настає вторинний спад активності, який на 28 день перетримування риб у воді з дією йонів металу не доходить до контрольного рівня.

Другий шлях протікання метаболізму полягає у зростанні амілазної та ліпазної активності протягом експериментального процесу. Таким чином, можна зробити висновок, що при малих концентраціях важких металів в організмі настають позитивні зміни, спрямовані на ефективніше застосування мікроелементів, які потрапляють в організм.

Активність травних ферментів за дії Кадмію на рівні гранично допустимої концентрації наведена у таблиці 5.4.

Таблиця 5.4

**Активність травних ферментів за дії Кадмію концентрацією  
0,0005 мг/дм<sup>3</sup> (1 ГДК), Ux г білка–1 (M±m, n = 3)**

Фермент	контроль	3 доби	7 діб	14 діб	28 діб
Трипсин	0,340±0,014	0,202±0,015*	0,227±0,019*	0,371±0,017*	0,363±0,047
Амілаза	0,112±0,042	0,097±0,021	0,132±0,013	0,095±0,014	0,105±0,034
Ліпаза	0,008±0,004	0,007±0,001	0,009±0,004	0,012±0,001*	0,008±0,002

Вірогідна відмінність від контролю

\* –  $p < 0,001$ ;

\* –  $p < 0,05$

Дія Кадмію в гранично допустимій концентрації у воді не пригнічує гідролітично-транспортних процесів, що видно на прикладі усіх травних ферментів. В кінцевому результаті, через 28 діб експерименту кожний фермент

працює на рівні, який спостерігається у дослідних риб. Модуляція активності на третю та сьому доби експерименту є результатом метаболічних перебудов на збільшення вмісту йонів металу у середовищі, однак після задоволення фізіологічних потреб клітин організму, цей метал не спричиняє серйозних змін у функціонуванні травних ферментів, що відображається і на подальших ланках метаболізму нутрієнтів.

Наступні дослідження стосувались Плюмбуму. Хлорна сіль Плюмбуму важко розчиняється у воді, однак має досить активний вплив на функціонування організму, особливо на органи травлення, через які відбувається сорбція йонів в клітини кишківника. Результати досліджень впливу Плюмбуму, концентрацією 0,5 ГДК, на активність травних ферментів показано в таблиці 5.5.

Таблиця 5.5

**Активність травних ферментів за дії Плюмбуму концентрацією у воді 0,05 мг/дм<sup>3</sup> (0,5 ГДК) ( $M \pm m$ ,  $n = 3$ ), Ух г білка<sup>-1</sup>**

Фермент	Контроль	3 доби	7 діб	14 діб	28 діб
Трипсин	0,230±0,032	0,306±0,011***	0,315±0,024***	0,320±0,035***	0,335±0,024***
Амілаза	0,322±0,012	0,132±0,013*	0,120±0,034**	0,256±0,008**	0,300±0,021
Ліпаза	0,012±0,002	0,009±0,001	0,011±0,001	0,008±0,001***	0,007±0,001***

Вірогідна відмінність від контролю

\* –  $p < 0,001$ ;

\*\* –  $p < 0,01$ ;

\*\*\* –  $p < 0,05$

Гідролітичні функції трипсину за дії впливу Плюмбуму, в концентрації 0,5 ГДК на третю та сьому доби активуються. Відомо, що Плюмбум в клітинах принаймі кількох видів ссавців має антагоністичну дію відносно інших ВМ [165]. Очевидно, така концентрація Плюмбуму дозволяє задовольнити фізіологічні потреби організму, а також кумуляцію його в клітині, зокрема

ентероциті, не зменшує його секреторних функцій. Навпаки, виявлено зріст активності білкового гідролізу після 28-ої доби експерименту.

Активність амілази протягом трьох та семи діб дещо знижується, що свідчить про чутливість підшлункової залози товстолоба до дії низьких концентрацій Плюмбу. Однак після першої фази реакції на токсин, активність її відновлюється до рівня контролю, що в цілому, свідчить про нечутливість товстолоба до токсину. В організмі також відбуваються зміни ліполітичної активності, яка поступово зменшується до кінця експерименту. Однак, ситуація з гранично допустимою концентрацією Плюмбу є дещо відмінна. Результати активності представлено в таблиці 5.6.

Таблиця 5.6

**Активність травних ферментів за дії Плюмбу концентрацією  
0,1 мг/дм<sup>3</sup> (1 ГДК) ( $M \pm m$ ,  $n = 3$ ) Ух г білка–1**

Фермент	Контроль	3 доби	7 діб	14 діб	28 діб
Трип-син	0,230±0,032	0,102±0,013**	0,140±0,010***	0,132±0,013***	0,120±0,032***
Амілаза	0,322±0,012	0,250±0,022***	0,182±0,034**	0,156±0,023**	0,160±0,055***
Ліпаза	0,012±0,002	0,011±0,004	0,013±0,003	0,012±0,003	0,012±0,002

Вірогідна відмінність від контролю

\*\* –  $p < 0,01$ ;

\*\*\* –  $p < 0,05$

Видно, що активність трипсину в процесі перебування в розчині хлориду Плюмбу поступово зменшується на 3 добу в 2,3 рази. Активність ферментів на сьому добу збільшується до певного рівня і залишається на ньому до кінця експерименту. Це свідчить про можливість Плюмбу в концентрації 1 ГДК корегувати травні процеси гідролізу та транспорту нутрієнтів в організмі товстолоба.

А-амілазна активність в процесі дії Плюмбуму знижується на 22% уже на третю добу інтоксикації. Однак адаптація за таких умов вимагає подальшого зниження активності цих ферментів до рівня 150 мкг мальтози х хв х г<sup>-1</sup> білка. Практично не виявлено змін у активності ліпази протягом періоду експерименту. Виходячи з вище наведеного, низькі концентрації ВМ відіграють вагоме значення в регулюванні метаболічних процесів білого товстолоба, які чітко помітно на початкових етапах перетворення нутрієнтів.

### **5.3. Вплив інтоксикації Плюмбумом на активність антиоксидантних ферментів**

Як відомо, за дії важких металів в організмі риб посилюються процеси перекисного окиснення ліпідів. Їх інтенсивність за дії важких металів має видову специфічність, та залежить від концентрації і форми важких металів, способу їх введення в організм риби та впливу сезонних факторів [48, 155, 167]. Відомі дослідження стосуються в основному коропа. Нами проведено вивчення у випадку товстолоба й проведено аналіз вікових особливостей. Антиоксидантна система включає в себе ферменти супероксиддисмутази, глутатіонпероксидази та каталази, та неферментну ланку, представлену вітамінами А, Е, С, убіхіноном та глутатіоном.

Опрацьовані статистично результати досліджень по однорічках товстолоба наведено у таблиці 5.7, по дворічках – у таблиці 5.8.

Із наведених даних видно, що активність супероксиддисмутази у печінці товстолоба 1-річного віку знаходилась під впливом йонів Плюмбуму. Так, підвищення концентрації у воді до величини 2 ГДК та 3 ГДК призводило до зниження активності супероксиддисмутази відповідно у 1,43 та 1,39 разів ( $P < 0,001$ ). Разом з тим, не було встановлено вірогідних відмінностей між активністю супероксиддисмутази у риби 2-ї та 3-ї груп ( $t_{\text{емп}} = 1,09$  при необхідному  $t_{0,05} = 2,45$ ), що свідчить про відсутність дозозалежного впливу Плюмбуму у концентраціях 2 ГДК та 3 ГДК на активність даного ферменту.



У випадку за підвищення концентрації Плюмбуму у воді у печінці 1-річок товстолоба 2-ї й 3-ї груп спостерігалось певне підвищення активності глутатіонпероксидази – відповідно у 1,16 та 1,12 раза, проте статистичний аналіз не підтвердив гіпотезу про значиму відмінність.

Виявлено інгібуєчий вплив Плюмбуму на активність каталази в організмі товстолоба. Активність даного ферменту в печінці риб 2-ї та 3-ї груп була нижчою порівняно до контролю відповідно у 1,50 та 1,66 разів ( $P < 0,001$ ). Відмінність між групами із 2 та 3 ГДК значима із  $p < 0,05$  ( $t_{\text{емп}} = 2,71$ ).

Таблиця 5.7

**Активність ферментів у печінці однорічок товстолоба за різної концентрації Плюмбуму у воді, ( $M \pm m$ ,  $n = 4$ )**

Група	СОД, у.о./мг білка	ГП, мкмоль GSH/хв/мг білка	КАТ, мкмоль H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /хв/мг білка
1	5,43 ± 0,17	3,21 ± 0,35	36,89 ± 2,11
2	3,79 ± 0,20*	3,72 ± 0,29	24,62 ± 1,43*
3	3,91 ± 0,09*	3,60 ± 0,26	22,18 ± 1,10*

\* – вірогідна відмінність ( $p < 0,001$ ) від групи контролю

Аналогічні дослідження проведено із дворічками білого товстолоба. Результати представлено у таблиці 5.8. Порівнюючи із попередніми результатами, бачимо вірогідне зменшення активності супероксиддисмутази як і у випадку однорічок. Проте тут присутня також вірогідна ( $p < 0,01$ ) відмінність між другою та третьою групами. Щодо глутатіонпероксидази також не бачимо вірогідної зміни активності, більше того, якщо у групі 2 активність цього ферменту дещо зросла (на 2%), то у групі 3 – навпаки зменшилась на 8%.

Таблиця 5.8.

**Активність ферментів у печінці дворічок товстолоба за різної  
концентрації Плюмбуму у воді, ( $M \pm m, n = 4$ )**

Група	СОД, у.о./мг білка	ГП, мкмоль GSH/хв/мг білка	КАТ, мкмоль H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /хв/мг білка
1	3,78 ± 0,24	3,04 ± 0,11	57,42 ± 4,12
2	3,31 ± 0,31*	3,11 ± 0,16	45,14 ± 2,07**
3	3,12 ± 0,14*	2,80 ± 0,09	44,36 ± 2,92**

Вірогідна відмінність від контролю

\* –  $p < 0,001$ ,

\*\* –  $p < 0,01$

Понаднормовий рівень Плюмбуму у воді акваріумів призводив також до зменшення активності каталази у печінці дворічок товстолоба у 1,27 та 1,29 рази ( $P < 0,01$ ) порівняно до контролю. Одержані результати свідчать про інгібуючий вплив йонів Плюмбуму на здатність антиоксидантної системи 2-річок товстолоба знешкоджувати ініціатори процесів перекисного окиснення ліпідів, зокрема супероксидний радикал та пероксид водню.

Порівнюючи реакцію на навантаження Плюмбумом у однорічок та дворічок, бачимо, що відносні зміни активності супероксиддисмутази у однорічок більш виражені (див. рис. 5.1), разом із тим, оскільки показники контрольних груп різних вікових категорій помітно відрізняються, стверджувати про вірогідну відмінність не можна. На рис.5.2 проілюстровано дані щодо активності глутатіонпероксидази.

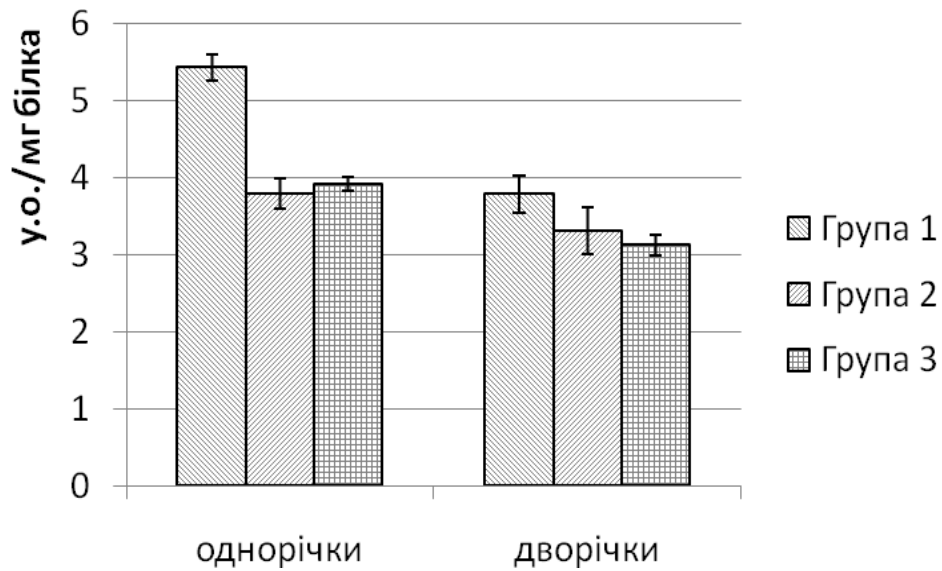


Рис. 5.1. Активність супероксиддисмутази у печінці однорічок та дворічок

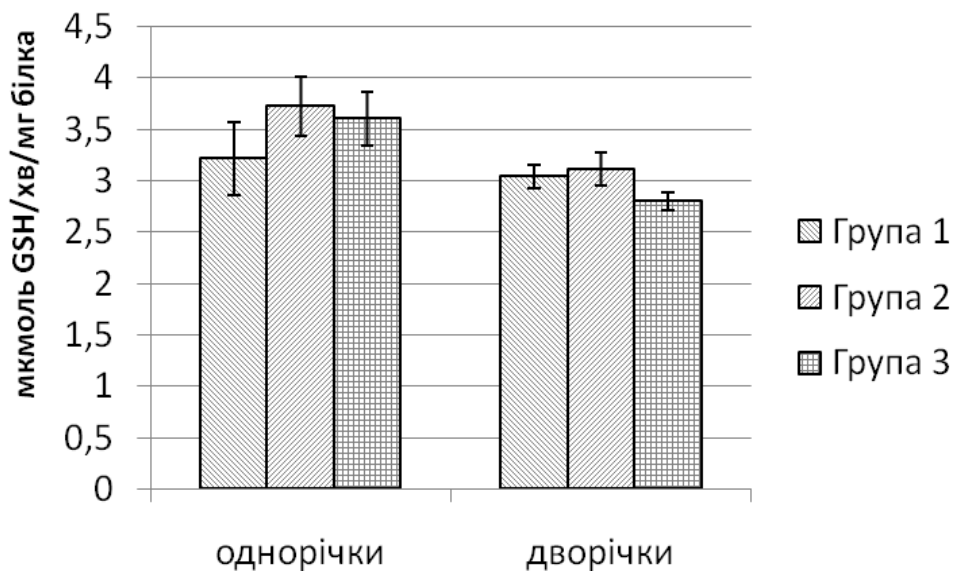


Рис. 5.2 Активність глутатіонпероксидази у печінці однорічок та дворічок

Каталазна активність у печінці різних вікових груп схожим чином реагує на присутність Плюмбуму (див. рис. 5.3). Зазначимо також, що для активності каталази у однорічок та дворічок є властивий приблизно однаковий коефіцієнт варіації – 5-7%; у випадку супероксиддисмутази старша вікова група характеризується удвічі більшим коефіцієнтом варіації (4-9%) порівняно із однорічками (2-5%); у випадку глутатіонпероксидази у дворічок навпаки,

зменшується мінливість показників активності цього ферменту у печінці білого товстолаба.

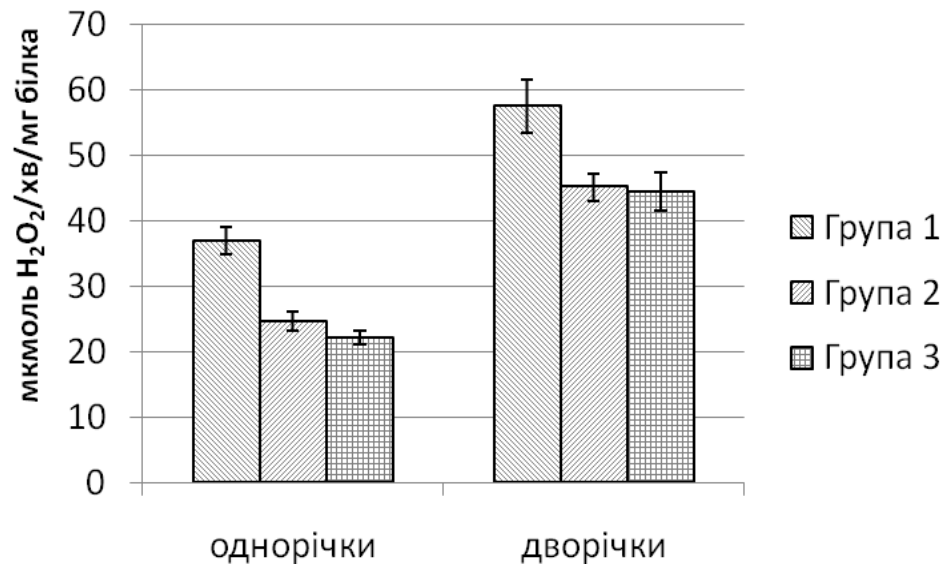


Рис. 5.3 Активність каталази у печінці однорічок та дворічок

Загалом, одержані нами результати свідчать про інгібуючий вплив Плюмбуму при понаднормовому вмісті його у воді на активність ферментів системи антиоксидантного захисту – супероксиддисмутази та каталази у печінці товстолаба, про відсутність дозозалежного впливу цього металу в концентрації у воді 2 ГДК та 3 ГДК на досліджувані показники, та про відсутність вікових відмінностей у змінах активності антиоксидантних ферментів в печінці товстолаба під впливом йонів Плюмбуму.

### Висновки до розділу 5

Вивчено екотоксичний вплив Плюмбуму та Кадмію на окремі гематологічні показники білого товстолаба. Доведено, що вміст гемоглобінів та їх функціональний стан, а також гомеостатичні показники крові об'єктивно відображають негативну дію важких металів на гідробіонтів.

При інтоксикації Плюмбумом та Кадмієм (2 та 5 ГДК) спостерігається зменшення кількості еритроцитів, рівня гемоглобіну та гематокритного числа. За 2 ГДК, на 6-й день середній рівень числа еритроцитів при дії Плюмбуму практично не змінюється, а на 12-й – зменшується на 7% щодо контролю, тоді як Кадмій уже на 6-й день спричиняє зниження на 14%, а на 12-й – на 16%.

Із збільшенням рівня концентрації йонів важких металів підтверджується збільшення ступеня впливу. За дії 5 ГДК на 6-й день середній рівень числа еритроцитів при дії Плюмбуму зменшується на 4%, а на 12-й – на 14% щодо контролю, тоді як Кадмій уже на 6-й день спричиняє зниження на 21%, а на 12-й – на 18%. Гемоглобін зменшується на 4-41%, гематокритне число – на 4-30%. Негативні ефекти, обумовлені присутністю йонів Кадмію, настають значно швидше порівняно з Плюмбумом.

Граничні концентрації (1,0 ГДК) йонів Плюмбуму спричиняють помітні зміни у активності травних ферментів: зниження практично вдвічі активності амілази та трипсину. Активність ліпази практично не змінюється. Ефект настає на протязі 7-и діб. Граничні концентрації (1,0 ГДК) йонів Кадмію спричиняють зміни у активності трипсину: спершу його активність зменшується, згодом повертається на попередній рівень; активності амілази та ліпази змінюються мало.

Присутність Плюмбуму у кількості 2 та 3 ГДК впливає на стан системи антиоксидантного захисту інгібуючи активність супероксиддисмутази та каталази у печінці білого товстолоба, вірогідний вплив на активність глутатіонпероксидази не підтверджено. Результати свідчать про відсутність вікових відмінностей у змінах активності антиоксидантних ферментів в печінці товстолоба під впливом йонів Плюмбуму.

Описані результати досліджень висвітлено у роботах автора:

1. Параняк Р. П., Плодиста Н. І. Активність антиоксидантних ферментів у печінці товстолоба за понаднормового рівня свинцю у воді. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та*

*біотехнологій імені С. З. Гжицького*. 2011. Т. 13, № 4 (4). С. 319–324. (Дисертантом зібрано й опрацьовано матеріали, написано 50% тексту статті і зроблено висновки).

2. Градович Н. І. Екотоксичний вплив плумбуму та кадмію на гематологічні параметри організму білого товстолоба (*Hyporthalmichthys molitrix*). *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького*. 2017. № 19 (74). С. 24–28.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5

165. Стежка В. А. Науково обґрунтовані принципи і підходи до вторинної медико-біологічної профілактики екологічно обумовленої та професійної патології, пов'язаною з впливом на людину сполук свинцю. Частина 2. Фармакологічні засоби профілактики розвитку інтоксикації та детоксикації організму від важких металів. *Современные проблемы токсикологии*. 2006. № 2. С.83–89.
166. Al-Attar A. M. (2005). Changes in haematological parameters of the fish, *Oreochromis niloticus* treated with sublethal concentration of cadmium. *Pak. J. Biol. Sci.* 8(3). P. 421–424.
167. Zikić, R. V., et al. (2001) Activities of super oxidedismutase and catalase in erythrocytes and plasma transaminases of goldfish (*Carassius auratus gibelio* Bloch.) exposed to cadmium. *Physiol Res.* 50.1. P. 105–111.

## РОЗДІЛ 6

### ШЛЯХИ ТА ЗАХОДИ ВПЛИВУ НА ПРОЦЕСИ МІГРАЦІЇ ПЛЮМБУМУ ТА КАДМІЮ У РИБНИЦЬКОМУ СТАВІ

Важкі метали є специфічними забруднюючими речовинами, що можуть змінювати форми свого перебування у гідроекосистемах, не розкладаючись та не виводячись із останніх. За відомими з літератури даними, важким металом властива фізико-хімічна міграція, обумовлена впливом фізико-хімічних факторів, та міграція біологічного походження, обумовлена розвитком водної флори й фауни і накопиченню нею окремих ВМ [11]. Так, за літературними даними, бентофауна є макроконцентраторами Кадмію та деконцентраторами Феруму; Плюмбум накопичується в організмі товстолоба та коропа, причому у останнього кумулятивна здатність вища на 20% [60]. А за даними інших науковців наведена кумулятивна здатність коропа щодо Плюмбуму у 2,2 раза, а щодо Кадмію у 5 раз вища, аніж у товстолоба. Також вказано, що вміст у бентофауні Кадмію може бути на три, а Плюмбуму – на два порядки вищий, аніж у оточуючій воді [58]. Підвищення концентрації ВМ у водоймах часто супроводжує їх закиснення: зниження водного показника сприяє переходу металів із зв'язаного стану в іонний і робить їх доступними для процесів сорбції живими організмами [138]. Відзначено, що концентрація майже усіх розчинених у воді металів поступово зменшувалась за місяцями зі зниженням температури води при достатньо високих рівнях рН [147]. Крім температури та водневого показника, важливим фактором, що впливає на вміст ВМ у воді, є рівень мінералізації: збільшення вмісту розчинених форм металів, що супроводжує підвищення мінералізації, обумовлено утворенням міцних комплексних сполук із мінеральними складовими води, що призводить до утримування металів у воді й активізації процесів десорбції їх рухомих форм із поверхні донних відкладів [11].

В умовах Львівської області популярним є пасовищний метод вирощування риби у ставах, коли створюють умови для вирощування її на природних кормах. Поряд з коропом, у живленні якого переважають донні організми і великий зоопланктон, важливе місце відводять рослиноїдним риbam: білому та строкатому товстолобам, їхнім гібридам та білому амуру. Білий товстолоб живиться здебільшого фітопланктоном, використовуючи всі види планктонних водоростей. Значне місце в його раціоні посідає детрит [170]. Добовий раціон білого товстолоба становить до 40% його маси, тому є зрозумілим, що вміст ВМ у фітопланктоні суттєво впливає на склад організму цього виду товстолоба. Для порівняння варто відзначити, що основою живлення строкатого товстолоба є зоопланктон.

Відповідно до способу життя й харчування риби відрізняється і здатність риби накопичувати ВМ. Вказано, що основна кількість йонів, які потрапляють до організму риб, проникає через зябра (до 70%), менше через шкіру (до 20%), решту через органи травлення. Разом з тим, кумуляція Плюмбуму активніше проходила, коли метал надходив через кишково-шлунковий тракт [31]. Результати інтенсивного навантаження коропа йонами Кадмію підтверджують переважне накопичення унаслідок 96-и годинної експозиції цього металу у зябрах, незначно відстає вміст металу у нирках, у решту органах і тканинах він значно менший, наприклад у м'язах вміст цих металів зріс незначно і у 30 раз менший, аніж у зябрах [24]. Проте у випадку тривалого помірного впливу забруднення довкілля ВМ у природних умовах розподіл металів у тканинах і органах більш рівномірний: у коропа 5-річного віку, вирощеного в умовах Львівської дослідної станції інституту рибного господарства НААНУ, вміст Кадмію у зябрах перевищував вміст цього металу у м'язах лише 5 раз і поступався вмісту цього металу у печінці, серці та нирках (в останньому випадку удвічі) [22]. Для товстолоба співвідношення Кадмію у м'язах і зябрах було аналогічне, проте у інших органах його було менше. Розподіл Плюмбуму у органах та тканинах як коропа, так і товстолоба такого віку був ще більш



рівномірним, причому, що цікаво, вміст Плюмбуму у нирках товстолоба був найнижчим поміж усіх органів.

### **6.1. Роль водневого показника водного середовища ставу у міграції Плюмбуму та Кадмію в організм білого товстолоба**

Порівняння результатів концентрації ВМ у органах і тканинах товстолоба, вміст цих металів у воді та компонентах екосистеми прісноводного ставу, дозволяє встановити відсутність чітко вираженої залежності між цими показниками та супутніми факторами (вік риби, сезон, гідрохімічний режим водойми тощо), а тому важливо більш детально вивчити фактори, що впливають на вміст ВМ у організмі ставкових риб, передусім у м'язах товстолоба, як продукції аквакультури, що має важливе товарне значення [3, 4, 5, 16, 25, 29, 31, 39, 58, 60, 128, 130, 131, 137, 139, 143].

Варто враховувати, що рибогосподарські заходи дозволяють варіювати у значних межах деякі параметри рибогосподарського ставу, що впливають на вирощування товстолоба. Такий параметр, як температура води у ставі з практичної точки зору мало підлягає регулюванню, а заходи із зміни мінералізації води можуть мати непередбачувані наслідки для еволюції водної екосистеми, тому зупинимось на відомому інструменті рибництва, що дозволяє змінювати значення водневого показника ставу. Нормативне значення цього показника лежить у межах 6,5-8,5.

Регулювання водневого показника проводять шляхом вапнування, вносячи від 1 до 20 центнерів вапна із розрахунку на 1 га ставу [172]. Зазвичай вапнування проводять перед зарибленням ставу одночасно із його очищенням, часто проводять повторно протягом літа із розрахунку 100-150 кг/га рівномірно по водному дзеркалі. Вапно вносять у негашеному, гашеному вигляді або у вигляді подрібненого вапняку. Нейтралізуюча здатність останніх відповідно у 1,3 та 1,8 раза нижча, аніж негашеного вапна, проте дія більш плавна й тривка.

Якщо вапно вносять по ложу ставка, то мета тут – усунення кислої реакції ґрунта, прискорення процесу мінералізації органічної речовини і виділення з ґрунту вуглекислого газу, створення сприятливих умови для життєдіяльності мікроорганізмів, що має головне значення в кругообізі азоту, фосфору і інших біогенних елементів у ставку. Це знижує потребу у внесенні мінеральних добрив. Кількість вапна, внесеного таким чином, залежить від кислотності ґрунту ставу й для ставу на легких піщаних ґрунтах їх вапнування таким чином часто недоцільне.

Регулярне внесення невеликих доз вапна протягом вегетаційного сезону дозволяє регулювати гідрохімічний стан ставу, чисельність рослинних угруповань, має величезне профілактичне значення при бронхіомікозі, ботріоцефальозі та інших захворюваннях [129, 172]. Загалом внесення вапна має за мету покращення екологічних умов вирощування риби, а саме осадження надлишку зваженого у воді органічної речовини, внаслідок чого підвищується її прозорість; прискорення масообміну між дном і товщею води, в результаті чого прискорюються процеси мінералізації органічної речовини. При цьому відбувається покращення кисневого режиму водойми.

У окремих випадках рекомендують щотижневе внесення негашеного вапна у кількості від 12 (на початку сезону) до 6 % (у кінці сезону) від маси риби, що перебуває в ставку. Оскільки маса риби у ставку протягом сезону постійно збільшується, то й дози внесення зазвичай не зменшуються, а збільшуються. Ще один спосіб внесення вапна при інтенсивній технології вирощування передбачає щоденне внесення вапна поряд із кормом у дозі біля 20% від внесеного за добу до цього корму. Таке внесення дає більш м'який ефект порівняно із щотижневим внесенням вапна; у останньому випадку, якщо доза внесеного вапна перевищує 0,5 ц/га, різке коливання рН негативно впливає на продуктивність (зниження чисельності і біомаси) фітопланктону. На практиці такі способи значно підвищують трудомісткість ставкового рибництва, а тому нерідко проводять інтенсивне вапнування по ложу, а вапнування по дзеркалу проводять за потреби: якщо моніторинг водневого показника засвідчує його

зниження до нижньої нормативної межі, або якщо візуальний огляд ставу підтверджує загрозу «цвітіння» води у ставі.

Для вивчення можливостей впливу на кумуляцію Кадмію й Плюмбуму у продукції рибницького ставу шляхом належних рибогосподарських заходів, необхідно проведення експерименту, що дозволяє порівняти накопичення ВМ у рибі за схожих рибогосподарських умов (тип та живлення ставу, технологія вирощування). Оскільки інтерес представляє передусім вміст ВМ у кінцевій продукції, увагу зосереджено на вивченні вмісту Кадмію та Плюмбуму у м'язах дворічок товстолоба та їх залежність від рівня водневого показника протягом вегетаційного періоду.

Схему досліджень викладено у підрозділі 2.1 в рамках серії 8. Динаміку набору маси у ставах наведено на рис.6.1.

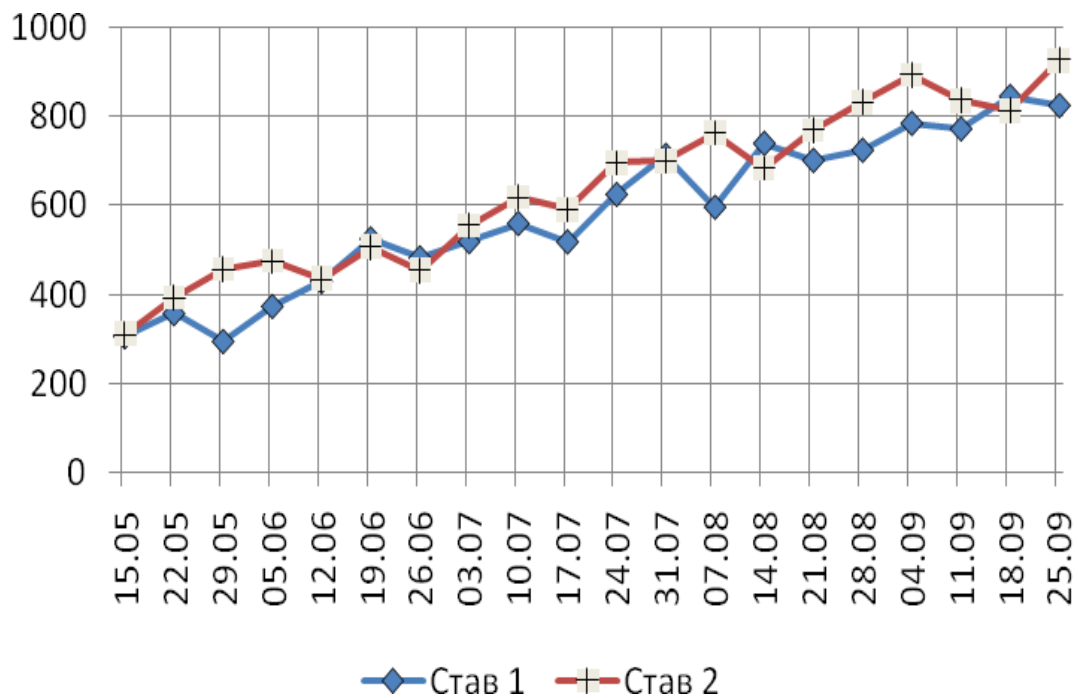


Рис. 6.1. Динаміка маси товстолоба у дослідних ставах

Результати досліджень щодо динаміки вмісту Кадмію та Плюмбуму у м'язах товстолоба у ставах із контрольованим рівнем рН наведено у таблиці 6.1.

Аналіз наведених даних дозволяє стверджувати, що вплив підтримання достатньо високого показника рН впливає на кінцевий вміст Плюмбуму у м'язах товстолоба значно сильніше, аніж на вміст Кадмію.

Таблиця 6.1

**Вміст Кадмію та Плюмбуму у м'язах товстолоба  
у ставах із контрольованим рівнем рН, мг/кг ( $M \pm m$ )**

Став	Група I ( $n = 12$ )		Група II ( $n = 16$ )		Група III ( $n = 12$ )	
	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
Став 1	0,055±0,010	0,150±0,016	0,055±0,006	0,175±0,009	0,061±0,008	0,187±0,021
Став 2	0,061±0,030	0,160±0,012	0,053±0,012	0,150±0,012	0,065±0,009	0,167±0,012

Незважаючи на те, що у першій групі (на початку спостереження) вміст Плюмбуму у м'язах ставу 2 був дещо більший, порівняно із середнім вмістом у товстолоба із ставу 1 (0,16 проти 0,15 мг/кг, що не є значимим результатом), у групі II отримуємо 0,175 проти 0,15 мг/кг при  $N = 16$ , що при стандартних відхиленнях  $\sigma_1 = 0.009$  та  $\sigma_2 = 0.012$  мг/кг дає значиме при  $p = 0,01$  перевищення середнього вмісту Плюмбуму у рибі ставу 1 над вмістом Плюмбуму у рибі ставу 2 ( $t_{em} = 4,7$ ). У третій групі також маємо значиме перевищення Плюмбуму у ставу 1, проте рівень статистичної значимості результату є нижчим:  $p = 0,05$  (емпіричне значення критерію  $t_{em} = 2,0$ ).

Контроль водневого показника проводився у обох ставах одночасно через п'ять та 12 днів після внесення вапна у другому ставі. Динаміку водневого показника зображено на рис. 6.2.

Аналіз відносних приростів вмісту ВМ у рибі для ставів 1 та 2 свідчить, що у групах II та III вміст Плюмбуму у рибі ставу 1 зріс на 17 та 25%, тоді як у ставі 2 спершу зменшився на 6%, а згодом зріс на 4% (відносно початкового значення). Щодо Кадмію варто відзначити наступне: у групах II та III вміст цього металу у ставі 1 не змінився у гр. I та зріс на 11% у гр. III, тоді як у ставі 2 спершу зменшився на 13%, а згодом зріс на 7% (відносно гр. I). Таким чином

аналіз відносної динаміки приросту ВМ у м'язах товстолюба свідчить, що підтримання значення водневого показника на стабільно високому рівні дозволяє зменшувати темпи накопичення Плюмбуму та Кадмію (останнього у меншій мірі), не запобігаючи втім самому процесу накопичення ВМ.

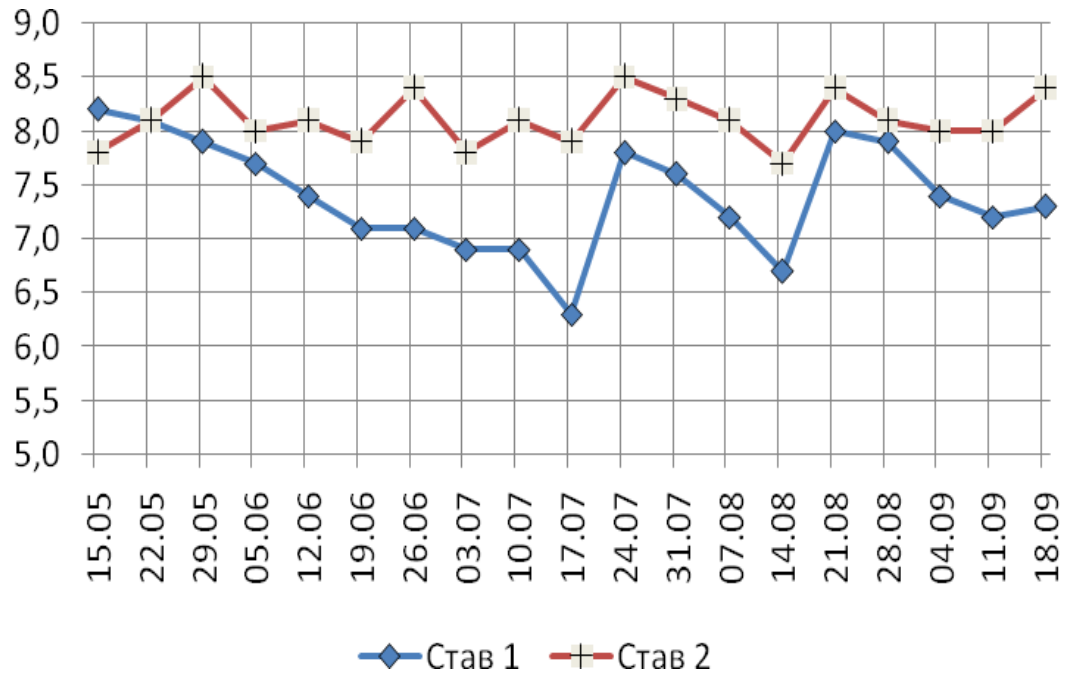


Рис. 6.2. Значення водневого показника досліджуваних ставів

Фактори, що впливають на транспорт йонів ВМ у організм риб мають важливе прикладне значення, разом із тим в умовах ставу не завжди можливо якісно виокремити вплив окремого фактору, наприклад рН води, оскільки вапнування рибоводного ставу окрім зміни рН зумовлює зміну численних інших параметрів, зокрема можна візуально спостерігати зміни у водній рослинності, крім того, неможливо підтримувати показник на достатньо сталому рівні. Тому у роботі вивчено вплив показника рН на накопичення Плюмбуму та Кадмію в організмі білого товстолюба у лабораторних умовах при дії граничних та кратних їм концентрацій йонів цих металів.

Склад та позначення контрольних та експериментальних груп підсумовано у таблиці 6.2.

Що три дні проводився контроль концентрації відповідного металу у воді акваріуму. Для дослідження накопичення ВМ проби риб були зібрані на 10-й день та 20-й день.

Дані щодо накопичення Плюмбуму у організмі білого товстолоба подано у таблиці 6.3.

Таблиця 6.2

### Структура контрольних та експериментальних груп

	Кк	Кл	ГкС2	ГкС5	ГлС2	ГлС5	ГкК2	ГкК5	ГлК2	ГлК5
рН	6	9	6	6	9	9	6	6	9	9
С(Pb), мг/л	–	–	0,02	0,05	0,02	0,05	–	–	–	–
С(Cd), мг/л	–	–	–	–	–	–	0,01	0,025	0,01	0,025

Таблиця 6.3

### Вміст Плюмбуму у м'язах товстолоба за дії

йонів Плюмбуму, мг/кг ( $M \pm m; n = 4$ )

Значення рН	Контроль		2 ГДК		5 ГДК	
	10 днів	20 днів	10 днів	20 днів	10 днів	20 днів
рН = 6	0,64±0,19	0,43±0,16	1,51±0,55*	4,67±1,3*	3,19±1,01*	7,06±1,03**
рН = 9	0,57±0,20	0,53±0,30	0,88±0,47	1,29±0,40**	1,55±0,40**	4,35±0,47**

\* – значима відмінність від відповідної контрольної групи при  $p < 0,05$

\*\* – значима відмінність від відповідної контрольної групи при  $p < 0,01$

Отримані результати опрацювали та виявили достовірну відмінність вмісту йонів Плюмбуму у м'язовій тканині товстолоба від контролю у всіх групах, окрім ГлС2 на 10-й день. Загалом у лужному середовищі відмінності є більш вірогідними, аніж у кислому.

Порівняння груп ГкС2 та ГкС5 із групами ГлС2 та ГлС5 відповідно дозволяє зробити висновок про вплив показника рН на накопичення Плюмбуму у організмі білого товстолаба. В усіх дослідних групах, що перебували у воді із рН = 6 Плюмбум накопичувався більш інтенсивно, аніж у групах із рН = 9. При цьому на 10-й день відмінності між групами із більш кислим та більш лужним середовищем не були статистично вірогідні, а на 20-й день –  $C_{Pb}(ГлС2;5) < C_{Pb}(ГкС2;5)$  із рівнем значимості  $p = 0,05$ .

Дані щодо накопичення Кадмію у організмі білого товстолаба подано у таблиці 6.4.

Таблиця 6.4

**Вміст Кадмію у м'язах товстолаба за дії  
йонів Кадмію, мг/кг ( $M \pm m; n = 4$ )**

Значення рН	Контроль		2 ГДК**		5 ГДК**	
	10 днів	20 днів	10 днів	20 днів	10 днів	20 днів
рН = 6	0,041±0,007	0,041±0,022	0,065±0,019	0,096±0,007	0,101±0,024	0,128±0,030
рН = 9	0,051±0,026	0,036±0,008	0,119±0,032	0,101±0,063	0,110±0,020	0,169±0,037

\*\* – значима відмінність від відповідної контрольної групи при  $p < 0,01$

Дані щодо кумуляції Кадмію у організмі білого товстолаба в усіх випадках виявляють значиму відмінність від показників контрольних груп. Статистичний аналіз відмінностей між групами, що перебували при рН = 6 та рН = 9 при рівні ( $p < 0,01$ ) виявив значиму відмінність між усіма групами, окрім груп, що перебували при 2 ГДК на 20-й день. На основі даних у табл. 6.4 можна стверджувати, що при знижених рівнях рН накопичення Кадмію у м'язах товстолаба відбувається повільніше, аніж при підвищених. Отримані результати частково узгоджуються із літературними даними [173].

Загалом можна відмітити, що Кадмій накопичується у м'язах товстолаба дещо більш інтенсивно при підвищених значеннях водневого показника та із незначним відхиленням результатів дослідів, тоді як помітно значимі

відмінності у вмісті Плюмбуму у залежності від групи, а у підкисленому середовищі процес проникнення Плюмбуму у організм риб дещо гальмується. Загалом, транспорт Плюмбуму у організм товстолоба більше залежить від рН, проте виявлено значну дисперсію результатів вмісту Плюмбуму порівняно із Кадмієм.

## **6.2. Використання природних адсорбентів для зниження рівню Плюмбуму та Кадмію**

Цеоліт – мінерал, який часто використовують як фільтр для очищення води в штучних озерах, ставках, акваріумах. Природні цеоліти є кристалічними гідратованими алюмосилікатами з пористою каркасною структурою, що містить воду, лужні й лужноземельні катйони. Завдяки своїм особливостям добре поглинають аміак, а також сприятливо діють на біологічну рівновагу водойми. Цеоліт стабілізує рН води, пов'язує феноли і важкі метали, запобігає появі водоростей. Одним із найбільших є Сокирницьке родовище природних цеолітів на Закарпатті. В результаті детальної розвідки на площі 161 га розвідані і затверджені балансові запаси в кількості 126,1 млн. т. Мінеральний склад цеолітової породи представлений клиноптилолітом 60–90 %, кварцом і польовим шпатом 6–7 %, глинистими мінералами – 2–6 %, плагіоклазом – до 2% [171].

Клиноптилоліт є природним цеолітом, що містить мікропористу структуру, утворену розташуваними тетраедрами кремнезему і глинозему. Він має складну формулу:  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3 (\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  й відноситься до класу 9.GE згідно класифікації Нікель-Штрунза (Nickel–Strunz classification). Він утворює табличні моноклінні кристали кольором від білого до червоного з твердістю за шкалою Маса від 3,5 до 4 і питомою вагою 2,1 до 2,2. Клиноптилоліт був описаний в 1969 році при виявленні в Совиному каньйоні, Сан-Бернардіно, штат Каліфорнія (Owl Canyon, San Bernardino County, California) [160, 176]. У вітчизняній науковій літературі при вивченні застосування цеолітів до



очищення води зосереджують увагу переважно на мінералах груп 9.GD та 9.GE [169, 171].

У літературних джерелах вивчено адсорбційну ємність клиноптилоліту щодо йонів двовалентного Плюмбуму за різних значень температури та водневого показника; експерименти проводились у динамічному режимі (апарат з мішалкою при 200 об/хв) [10]. Є зрозумілим, що у випадку рибницького ставу такий режим неможливий і чисельні показники адсорбції можуть значно відрізнятись, а тому необхідно мати результати дослідження у «статичних» умовах. У статичних умовах процес очищення води проводили, де розглянуто сорбцію йонів  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  та  $Cu^{2+}$  із розчинів природними цеолітами, а також проведено порівняння сорбційних можливостей цеоліту, глауконіту та палигорськиту щодо йонів амонію, проте вплив температури, рН у цій роботі не розглядався, а форма та особливостей внесення цеоліту не описані [171]. Тому нами вивчено вплив внесення цеоліту на вміст Плюмбуму та Кадмію у воді за різних фізико-хімічних умов, що так чи інакше наближені до умов рибницького ставу; результати цих досліджень представлено у даному підрозділі.

Попередньо провели вивчення впливу активації на сорбцію ВМ. Зразки цеоліту активували додаючи до 100 гр дистильованої води із 5 гр цеоліту 1, 2 та 3 мл 1 мольного розчину HCl. Далі зразки витримували годину, цеоліт відфільтровували і двічі промивали дистильованою водою. Використовували також неактивованій цеоліт. Цеоліт, активований за допомогою 3 мл кислоти демонстрував дещо кращі сорбційні властивості, але результат при проведенні 5-и дослідів не був статистично вірогідний, тому у подальшому використовували неактивованій цеоліт.

Результати значень концентрацій Плюмбуму у ході його сорбції на цеоліті подано у таблиці 6.5. Із таблиці видно, що абсолютні значення адсорбованого металу залежать від його концентрації у воді – так, при вмісті Плюмбуму 1,5 мг/л (група С4) у перший та другий дні (через 24 та 48 год) було адсорбовано найбільшу частку металу – 0,479 та 0,359 мг/л відповідно. Відносні частки змінюються менше: в умовах експерименту протягом 24 год щоразу було

поглинуто від 8 до 41% присутнього у воді металу, у середньому поглиналось 23% йонів металу.

Таблиця 6.5

**Динаміка вмісту Плюмбуму (мг/л) у воді у присутності цеоліту 5 г/100 мл при  $t = 22^{\circ}\pm 3^{\circ}$ ,  $pH=7,0\pm 0,2$  ( $M \pm m$ ,  $n = 4$ )**

Концентрація йонів металу	C1	C2	C3	C4
початкова	0,10	0,50	1,00	1,50
через 24 год	0,088 $\pm$ 0,007	0,298 $\pm$ 0,024	0,884 $\pm$ 0,048	1,021 $\pm$ 0,089
через 48 год	0,072 $\pm$ 0,010	0,229 $\pm$ 0,044	0,625 $\pm$ 0,055	0,662 $\pm$ 0,088
через 72 год	0,052 $\pm$ 0,005	0,172 $\pm$ 0,039	0,523 $\pm$ 0,040	0,606 $\pm$ 0,030
через 96 год	0,040 $\pm$ 0,010	0,132 $\pm$ 0,012	0,428 $\pm$ 0,066	0,446 $\pm$ 0,098

Статистичний аналіз виявив, що найбільш значимі зміни відбувались у перший-другий дні у групах із найвищою концентрацією металу. У групах C3 та C4 вміст через 24 і 48 год відрізняється ( $p < 0,01$ ). Відмінності у групах C1 та C2, а також відмінності між 48 і 72 год у групі C1 й між усіма періодами у групі C3, між 72 та 96 год у групі C4 є вірогідні при  $p < 0,05$ . У чотирьох випадках вірогідної відмінності не виявлено. Статистичну відмінність між результатами віддаленими більш як 24 год не оцінювали.

Було вивчено ефект зменшення дози адсорбенту. У воду, що містила 1.00 мг/л Плюмбуму (аналогічно групі C3 з попереднього експерименту), поміщали не 5, а 1, 2, 3, 4 г цеоліту. Заміри концентрацій проводили за таких же фізико-хімічних умов та із такою ж періодичністю – чотири рази що 24 год. Результати дослідів подано у таблиці 6.6.

Таблиця 6.6

**Динаміка вмісту Плюмбуму (мг/л) за різного вмісту цеоліту  
при  $t = 22^{\circ}\pm 3^{\circ}$ ,  $pH=7.0\pm 0.2$  ( $M \pm m, n = 4$ )**

Значення вмісту металу:	Вміст цеоліту, г/100 мл			
	1,0	2,0	3,0	4,0
через 24 год	0,914±0,074	0,941±0,129	0,899±0,032	0,793±0,074
через 48 год	0,913±0,067**	0,846±0,140*	0,765±0,073*	0,755±0,061*
через 72 год	0,876±0,036**	0,792±0,068**	0,633±0,034**	0,628±0,055*
через 96 год	0,889±0,056**	0,765±0,103**	0,569±0,033**	0,535±0,031*

Вірогідна відмінність від значення показника

\* –  $p < 0,05$ ; \*\* –  $p < 0,01$

Результати порівнювали із відповідними результатами у попередній таблиці. Встановлено, що через 24 год після початку експерименту вміст металу у присутності зменшеної дози цеоліту відрізнявся незначимо. При 4 г цеоліту на 100 г води статистично значуща відмінність виявлена в подальшому ( $p = 0,05$ ), при 2 і 3 гр. цеоліту через 48 год спостерігалась відмінність ( $p = 0,05$ ), а через 72 і 96 год – уже ( $p = 0,01$ ). Зменшення дози адсорбенту до 1 г на 100 мл призводить до статистично значущої ( $p = 0,01$ ) зниження ефективності очистки води від йонів Плюмбуму (див. дод. В. 1.)

Зниження дози адсорбенту в усіх випадках, крім одного (24 год при 4.0 г цеоліту – коли відмінність не є статистично вірогідною), призводить до зменшення поглинання йонів металу порівняно із вихідними даними. Питома вага (у мг/л) адсорбованого Плюмбуму становить  $(1 - C)$ , де  $C$  – вміст йонів Плюмбуму згідно таблиці 6.6. Якщо позначити через  $C_0$  – вміст йонів згідно передостаннього стовбця таблиці 6.5, то величина  $k = (1 - C)/(1 - C_0)$  показує відсоток металу, адсорбованого зменшеною дозою цеоліту відносно дози у 5

г/100 мл. Середнє значення цього параметру становить 56% із мінімумом у 19 та максимумом у 88%. Якщо виключити із розгляду дані, отримані через 24 год як такі, вірогідність яких не підтверджена, можна стверджувати, до зменшення вмісту цеоліту до 3 г зменшує  $k$  до 63-77%, а при дозі цеоліту у 2 г – до 41-44%.

Вивчення впливу температури та показника рН на адсорбцію Плюмбуму цеолітом проводили для концентрації йонів Плюмбуму 1,0 мг/л та 5 г цеоліту при температурі 17, 22 та 27°C і водневому показнику на рівні 5.4, 6.2, 7.0, 7.8. Вимірювання проводилось протягом 48 год, температура води контролювалась термостатом. Результати дослідів подано у таблиці 6.7.

Таблиця 6.7

**Вплив температури та водневого показника на адсорбцію Плюмбуму (мг/л)  
за вмісту цеоліту 5 г / 100 мл ( $M \pm m, n = 4$ )**

Темпе- ратура води, °C	рН				
	5,4	6,2	7,0	7,8	8,6
17	0,307±0,126**	0,419±0,079*	0,580±0,035	0,786±0,127	0,771±0,016*
22	0,306±0,014**	0,337±0,032**	<b>0,620±0,109</b>	0,713±0,065	0,732±0,050
27	0,260±0,022**	0,361±0,038**	0,557±0,027	0,677±0,115	0,658±0,091

\* –  $p < 0,05$ ; \*\* –  $p < 0,01$ ; напівжирним відзначено значення поглинання, прийняте за контрольне значення адсорбції Плюмбуму (відносно якого розраховуємо значимість впливу факторів  $t$  і рН)

Аналіз даних у таблиці 6.7 дозволяє стверджувати, що адсорбції Плюмбуму сприяє зниження рН та підвищення температури. При найбільш сприятливих умовах (27°C, рН = 5,4) 5 г цеоліту вилучають за 48 год 74,0 % із 1,0 мг йонів Плюмбуму, присутнього у 100 мл води (залишаючи концентрацію 0,260 мг/л), при найменш сприятливих – 22,9% Плюмбуму може бути

поглинуто адсорбентом. Бачимо, що зниження водневого показника (кисле середовище) спричиняє більш активне поглинання Плюмбуму цеолітом. При збільшенні цього показника сорбція ускладнюється, проте меншою мірою. Підвищення температури загалом позитивно впливає на вилучення йонів металу адсорбентом при  $\text{pH} > 7,0$  у кислому та нейтральному середовищі вплив температури не проявляється явно. Зміна  $\text{pH}$  спричиняє більш помітний вплив на адсорбцію металу, аніж температура. Варто зазначити, що значення  $\text{pH} = 5,4$  значно виходить за рамки нормативних значень водневого показника для рибогосподарських водойм (6,5–8,5).

При статистичному аналізі значимості впливу температури та кислотності на адсорбцію ВМ проводили порівняння із рівнем йонів при  $\text{pH} = 7,0$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$  (значення у центрі таблиці). Значиму вірогідність ( $p = 0,05$ ) виявлено при зниженні температури до  $17^\circ\text{C}$  і  $\text{pH} = 6,2$  та  $8,6$ . Чітко виражена вірогідність ( $p = 0,01$ ) спостерігаємо при  $\text{pH} = 5,4$  для усіх температур та  $\text{pH} = 6,2$  для  $22$  і  $27^\circ\text{C}$ .

Аналогічні дослідження було проведено для вивчення адсорбції йонів Кадмію за допомогою цеоліту (див. додаток В. 2).

Як і у випадку Плюмбуму, абсолютна величина адсорбованого металу збільшується із збільшенням рівня металу у воді; відносні частки поглинутого металу відрізняється не так сильно. Порівняно із експериментом із Плюмбумом більш чітко відслідковується при 10 та 15 ГДК зменшення поглинутої дози у кожен наступний день. Середнє значення відсотка металу, адсорбованого кожні 24 год становить 25% і практично не відрізняється від випадку Плюмбуму (23%), проте розкид значень дещо більший (43% і 2% проти 40% і 8% для Плюмбуму).

Таблиця 6.8

**Динаміка вмісту Кадмію (мг/л) у присутності цеоліту 5 г/100 мл  
при  $t = 22^{\circ}\pm 3^{\circ}$ ,  $pH=7,0\pm 0,2$  ( $M \pm m, n = 4$ )**

Концентрація металу початкова	C1 0,005	C2 0,025	C3 0,050	C4 0,075
через 24 год	0,0033 $\pm$ 0,0004	0,0179 $\pm$ 0,0013	0,0285 $\pm$ 0,0014	0,0430 $\pm$ 0,0028
через 48 год	0,0022 $\pm$ 0,0004	0,0102 $\pm$ 0,0025	0,0202 $\pm$ 0,0055	0,0312 $\pm$ 0,0023
через 72 год	0,0019 $\pm$ 0,0005	0,0084 $\pm$ 0,0022	0,0149 $\pm$ 0,0019	0,0262 $\pm$ 0,004
через 96 год	0,0017 $\pm$ 0,0006	0,0066 $\pm$ 0,0021	0,0146 $\pm$ 0,0018	0,0230 $\pm$ 0,0021

Статистичний аналіз у випадку адсорбції Кадмію цеолітом значно відрізняється. Статистично значуща відмінність вмісту Кадмію між 48 год і 72 год та між 72 год і 96 год не підтверджена. Відмінність вмісту йонів металу між замірами через 24 год і 48 год виявлена для усіх значень концентрацій ( $p < 0,05$  при 0.025 мг/л і  $p < 0,01$  у інших випадках).

Вплив зменшеної дози цеоліту ілюструють дані у таблиці 6.9. Зменшення вмісту цеоліту із 5 до 4 г/100 мл не викликало статистично значущого послаблення поглинання йонів металу, при зменшенні до 3 г/100 мл маємо статистичну вірогідність ( $p < 0,01$ ) зменшення поглинання через 24 год. Якщо внесення адсорбенту зменшити до 1 г на 100 мл води, що містить йони металу, статистично вірогідними будуть усі результати. Порівняння проводилось із результатами експериментів при 0,050 мг/л Кадмію і 5 г / 100 мл цеоліту (табл. 6.8).

Таблиця 6.9

**Динаміка вмісту Кадмію (мг/л) за різного вмісту цеоліту  
при  $t = 22^\circ \pm 3^\circ$ ,  $pH=7,0 \pm 0,2$  ( $M \pm m$ ,  $n = 4$ )**

Вміст Cd	Вміст цеоліту, г/100 мл			
	1,0	2,0	3,0	4,0
через 24 год	0,0131±0,0025**	0,0203±0,0035**	0,0243±0,0016**	0,0280±0,0034
через 48 год	0,0103±0,0030*	0,0144±0,0011	0,0188±0,0015	0,0189±0,0016
через 72 год	0,0073±0,0009**	0,0109±0,0009**	0,0135±0,0006	0,0140±0,0011
через 96 год	0,0069±0,0007**	0,0121±0,0004*	0,0127±0,0015	0,0136±0,0008

\* –  $p < 0,05$ ; \*\* –  $p < 0,01$

Таблиця 6.10

**Вплив температури та водневого показника на адсорбцію Кадмію (мг/л)  
за вмісту цеоліту 5 г / 100 мл ( $M \pm m$ ,  $n = 4$ )**

Температура води, °С	pH				
	5,4	6,2	7,0	7,8	8,6
17	0,0400±0,0050**	0,0293±0,0011**	0,0261±0,0027*	0,0206±0,0003	0,0213±0,0018
22	0,0253±0,0029	0,0216±0,0021	0,0216±0,0021	0,0182±0,0022	0,0183±0,0015*
27	0,0222±0,0013	0,0207±0,0017	0,0185±0,0024	0,0184±0,0023	0,0152±0,0014**

\* –  $p < 0,05$ ;

\*\* –  $p < 0,01$

Вивчення впливу температури та pH на адсорбцію йонів Кадмію цеолітом проводили для концентрації йонів металу 0.050 мг/л та 5 г цеоліту при температурі 17, 22 та 27°C і водневому показнику 5.4, 6.2, 7.0, 7.8. Вимірювання прово-

дилось через 48 год, результати дослідів подано у таблиці 6.10 та проілюстровано на рис.3.42. Статистичну оцінку проводили щодо відмінності вмісту металу при  $pH = 7.0$  та температури  $22^{\circ}C$ .

Бачимо, що у випадку Плюмбуму більш повна адсорбція металу на цеоліті відбувається при високих значеннях  $pH$  (у лужному середовищі), а Кадмій краще адсорбується при низьких значеннях  $pH$  (кисле середовище). Якщо змінювати значення водневого показника у межах, допустимих згідно рибогосподарських норм, то можна змінити ефективність адсорбції Плюмбуму більш як удвічі, тоді як ефективність адсорбції Кадмію можна змінити лише приблизно на чверть. Підвищення температури від  $17$  до  $27^{\circ}C$  покращує адсорбцію на цеоліті для обох металів.

У даному підрозділі представлені також результати вивчення впливу внесення цеоліту на вміст Плюмбуму та Кадмію у компонентах рибницького ставу: воді, фітопланктоні та організмі білого товстолаба.

Середні значення вмісту ВМ у воді знаходяться в межах рибогосподарської норми. При внесенні цеоліту відмічено зменшення в середньому концентрації ВМ. При цьому вміст у воді Плюмбуму зменшується у 1,9 раз і в подальшому збільшується, повертаючись до попередніх значень; тоді як вміст Кадмію продовжує зменшуватись протягом тривалого часу: спершу у 1,19 раза, у групі II – у 1,63 рази і у кінці періоду спостережень – у 2,07 рази (табл.6.11).

Порівнюючи середні значення вмісту Плюмбуму у воді ставу із середніми значеннями його вмісту у воді джерела водопостачання, прийнятого за контроль, бачимо, що у групах I та IV вірогідна відмінність відсутня, тоді як вірогідну відмінність маємо у групі II ( $p < 0,05$ ) та III ( $p < 0,001$ ). Щодо вмісту Кадмію, то вірогідна відмінність зафіксована у групі I ( $p < 0,05$ ) та IV ( $p < 0,001$ ). Розглядаючи незгруповані дані бачимо немонотонне зменшення вмісту Кадмію, інтенсивність якого зменшується протягом часу спостереження.

У випадку фітопланктону вміст Плюмбуму не змінюється, тоді як вміст Кадмію дещо зменшується, особливо у групі III – у 1,28 раза. Якщо прийняти за контроль вміст металу у планктоні першої групи спостереження, то відмінності



не будуть вірогідними; втім, як свідчать проведені дослідження, протягом сезону цей показник може змінюватись і без впливу сторонніх факторів, таких як цеоліт.

Таблиця 6.11

**Динаміка вмісту ВМ у компонентах рибницького ставу, мг/кг ( $M \pm m$ )**

Вміст металу		I (n = 16)	II (n = 12)	III (n = 12)	IV (n = 16)
Pb	у воді	0,073±0,018	0,037±0,015*	0,039±0,01**	0,057±0,015
	у воді <sup>#</sup>	0,065±0,021	0,057±0,023	0,058±0,014	0,051±0,022
	у фітопланктоні	21,06±5,47	20,72±3,67	20,63±4,68	21,13±4,23
	у рибі	0,609±0,115	0,658±0,099	0,613±0,113	0,452±0,13
Cd	у воді	0,0031±0,0009*	0,0026±0,001	0,0019±0,0006	0,0015±0,0003**
	у воді <sup>#</sup>	0,0023±0,0008	0,0023±0,001	0,0027±0,0011	0,0026±0,0007
	у фітопланктоні	0,358±0,091	0,321±0,076	0,279±0,107	0,342±0,065
	у рибі	0,099±0,032	0,07±0,033	0,062±0,029	0,065±0,025

<sup>#</sup> контроль: вода джерела водопостачання

\* –  $p < 0,05$ ; \*\* –  $p < 0,001$ ;

Вміст Плюмбуму і Кадмію у м'язах товстолоба помітно зменшується, причому більш помітно у випадку Кадмію. Разом із тим, для цього показника характерні значні коливання довкола середніх значень.

Порівняння динаміки вмісту Кадмію та Плюмбуму у м'язах товстолоба у ставу із цеолітом із даними розділу 3, що підтверджують вірогідне зростання вмісту Плюмбуму у обох вікових групах та зростання Кадмію у м'язах однорічок і те, що не знижується у дворічок, свідчить про можливість впливати на вміст ВМ у м'язах білого товстолоба шляхом внесення у рибницький став сорбентів типу цеоліту.

## Висновки до розділу 6

Кадмій накопичується у м'язах товстолоба інтенсивніше при підвищених значеннях водневого показника. У кислому середовищі процес проникнення Плюмбуму у організм риб дещо гальмується. Загалом, транспорт Плюмбуму у організм товстолоба більше залежить від рН порівняно із Кадмієм. При навантаженні 2 ГДК Плюмбуму вміст цього металу у м'язах товстолоба зріс у 2,36 раз через 10 днів при рН = 6 і лише у 1,54 раз при рН = 9. При навантаженні Кадмієм маємо відповідно 1,58 раза і 2,33 раза.

Досліджено можливості зниження вмісту йонів Кадмію та Плюмбуму у водному середовищі шляхом застосування цеоліту як сорбента. Протягом 96 год визначали вміст ВМ у водному середовищі за температури  $22 \pm 3^\circ\text{C}$ , рН =  $7,0 \pm 0,2$  за присутності 5 г цеоліту на 100 мл води при початкових кон-центраціях Плюмбуму 0,1, 0,5, 1,0 та 1,5 мг/л і Кадмію 0,005, 0,025, 0,050 та 0,075. Через 96 год у воді залишалось від 26 до 43% Плюмбуму і від 26 до 34% Кадмію. Для концентрацій 0,050 мг/л Кадмію та 1,0 мг/л Плюмбуму вивчено вплив інших факторів на результат сорбції: вплив зменшення дози цеоліту до 4, 3, 2, 1 г/100 мл, вплив зменшення температури до 17 та збільшення до  $27^\circ\text{C}$ , вплив зменшення водневого показника до 5,4 або збільшення до 8,6. Зменшення дози сорбенту до 1 г/100 мл спричинило значуще ( $P < 0,01$ ) зменшення сорбції для Кадмію уже через 24 год і більше, для Плюмбуму – через 48 год і більше. Більш повна адсорбція Плюмбуму від-бувається при знижених значеннях рН або підвищенні температури, Кадмію – при підвищених значеннях рН або підвищенні температури. При зниженні температури до  $17^\circ\text{C}$  цеоліт значимо менше адсорбує обидва метали (від 1,10 до 3,50 раза за Плюмбумом і від 1,13 до 1,50 за Кадмієм).

Запропоновано заходи щодо покращення стану гідроекосистем прісноводної водойми, відображені у патентах на корисну модель, що включають застосування цеоліту як сорбенту. Ефективність заявлених способів і їх переваги підтверджені прикладом конкретного виконання. З'ясовано

можливості впливу на вміст йонів металів протягом сезону шляхом застосування рибогосподарських методів (вапнування).

Результати досліджень в повній мірі висвітлені у публікаціях:

1. Градович Н. І. Вплив активної реакції водного середовища на акумуляцію окремих важких металів у м'язовій тканині білого товстолаба. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького*. 2016. № 1-3 (65). С. 194–199.

2. Градович Н. І., Параняк Р. П., Забитівський Ю. М. Вплив цеолітів на вміст плюмбуму та кадмію у окремих ланках трофічного ланцюга гідроекосистем. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького*. 2016. № 2-2 (67). С. 61–65. (Дисертантом зібрано і проаналізовано статистичні матеріали, власні дані, підготовлено текст статті та сформульовано висновки).

3. Акт про здійснення виробничої перевірки науково-дослідної роботи «Удосконалення технології зниження вмісту важких металів у гідроекосистемі рибницького ставу» (Комісія в складі: Сярий Б. Г., Пірус Р. І., Борецька І. М., Градович Н. І.).

4. Акт впровадження науково-дослідної роботи «Удосконалення технології зниження вмісту важких металів у гідро екосистемі рибницького ставу» (Комісія в складі: Сярий Б. Г., Пірус Р. І., Борецька І. М., Градович Н. І.).

5. Патент на корисну модель № 115739 U Україна, МПК: B01J 20/00, C02F 1/62, C02F 1/28, C02F 103/00. Спосіб зниження вмісту важких металів в гідроекосистемах / Градович Н. І., Параняк Р. П., Забитівський Ю. М.; заявник та патентовласник Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького. № u201611368; заявл.

09.11.2016; опубл. 25.04.2017, Бюл. № 8. (Дисертант запропоновано створити новий, ефективний, простий у виконанні спосіб очищення гідроекосистеми за рахунок використання природного мінералу – цеоліту).

6. Патент на корисну модель № 122549 U Україна, МПК: C02F 103/20, C02F 1/28, C02F 1/62, C02F 101/20, B01J 20/16. Спосіб зниження вмісту Кадмію у водоймах рибогосподарського призначення / Грициняк І. І., Параняк Р. П., Градович Н. І., Забитівський Ю. М., Колесник Н. Л., Симон М. Ю.; заявник та патентовласник Інститут рибного господарства НААН України. № u201708564; заявл. 21.08.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1. (Дисертант брала участь у використанні способу у рибному господарстві з метою проведення власних досліджень з теми дисертаційної роботи).

7. Патент на корисну модель № 122550 U Україна, МПК: C02F 1/62, C02F 1/28, C02F 103/20, B01J 20/00, C02F 101/20. Спосіб зниження вмісту Кадмію у фітопланктоні водойм рибогосподарського призначення / Грициняк І. І., Параняк Р. П., Градович Н. І., Забитівський Ю. М., Колесник Н. Л., Симон М. Ю.; заявник та патентовласник Інститут рибного господарства НААН України. № u201708565; заявл. 21.08.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1. (Дисертант брала участь у використанні способу у рибному господарстві з метою проведення власних досліджень з теми дисертаційної роботи).

8. Патент на корисну модель № 122551 U Україна, МПК: C02F 1/62, B01J 20/00, C02F 103/20, C02F 101/20, C02F 1/28. Спосіб зниження вмісту Плюмбуму у фітопланктоні водойм рибогосподарського призначення / Грициняк І. І., Параняк Р. П., Градович Н. І., Забитівський Ю. М., Колесник Н. Л., Симон М. Ю.; заявник та патентовласник Інститут рибного господарства НААН України. № u201708566; заявл. 21.08.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1. (Дисертант брала участь у використанні способу у рибному господарстві з метою проведення власних досліджень з теми дисертаційної роботи).

9. Патент на корисну модель № 122552 U Україна, МПК: C02F 101/20, C02F 1/62, B01J 20/00, C02F 103/20, C02F 1/28. Спосіб зниження вмісту Плюмбуму у м'язах риб / Грициняк І. І., Параняк Р. П., Градович Н. І., Забитівський Ю. М., Колесник Н. Л., Симон М. Ю.; заявник та патентовласник

Інститут рибного господарства НААН України. № u201708567; заявл. 21.08.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1. (Дисертант брала участь у використанні способу у рибному господарстві з метою проведення власних досліджень з теми дисертаційної роботи).

10. Патент на корисну модель № 122553 U Україна, МПК: C02F 1/62, C02F 1/28, B01J 20/00, C02F 101/20, C02F 103/00. Спосіб зниження вмісту Кадмію у м'язах риб / Грициняк І. І., Параняк Р. П., Градович Н. І., Забитівський Ю. М., Колесник Н. Л., Симон М. Ю.; заявник та патентовласник Інститут рибного господарства НААН України. № u201708568; заявл. 21.08.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1. (Дисертант брала участь у використанні способу у рибному господарстві з метою проведення власних досліджень з теми дисертаційної роботи).

11. Патент на корисну модель № 122554 U Україна, МПК: C02F 101/20, C02F 1/62, B01J 20/16, C02F 103/20, C02F 1/28. Спосіб зниження вмісту Плюмбуму у водоймах рибогосподарського призначення / Грициняк І. І., Параняк Р. П., Градович Н. І., Забитівський Ю. М., Колесник Н. Л., Симон М. Ю.; заявник та патентовласник Інститут рибного господарства НААН України. № u201708567; заявл. 21.08.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1. (Дисертант брала участь у використанні способу у рибному господарстві з метою проведення власних досліджень з теми дисертаційної роботи).

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 6

168. Андрушайте Р. Е., Берман Ш. А., Линючев В. А. и др. Всасывание свинца в пищеварительном тракте рыб. *Трансп. и обмен. процессы в кишечнике животных*. Рига, 1984. С. 16–26.
169. Басараба Ю. Б., Засадний Т. М. Перспективи застосування цеолітів Сокирницького родовища для очищення природної води. *Науково-технічний журнал «Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування»*. Івано-Франківськ. 2015. № 1 (11). С. 46–51.

170. Грех В. Рибні ресурси басейну річки Верещиці: використання, відтворення та охорона. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геогр.* 2009. Вип. 37. С. 105–114.
171. Петрус Р., Мальований М., Сакалова Г., Бунько В. Застосування природних сорбентів у природоохоронних цілях. *Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Сер. : Лісівництво та декоративне садівництво.* 2012. Вип. 171(1). С. 139–144.
172. Шерман І. М., Евтушенко М. Ю. Теоретичні основи рибництва : підручник для ВНЗ III-IV рівнів акред. для підготовки фахівців напряму "Водні біоресурси та аквакультура". К. : Фітосоціоцентр, 2012. 484 с.
173. Adhikari S., Ghosh L., Аyyappan S. (2006) Combined effect of water pH and alkalinity on the accumulation of lead, cadmium and chromium to *Labeo rohita* (Hamilton). *International Journal of Environment Science and Technology.* 3(3). P. 289–296.
174. Aman A., Saraswathi M., Viswanath B. (2015). "The trends in removal of heavy metal conaminantes from the waste water by using biomaterials". *International Journal of Development Research.* Vol. 5, Issue 06. P. 4660–4669.
175. Brown P. A., S. A. Gill, Allen S. J. (2000). Metal removal from wastewater using peat. *Water research.* Vol. 34, Issue 16. P. 3907–3916.
176. Coombs D.C., Alberti A., Armbruster T., Artioli G, et all (1997). Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Canad. Mineralogist.* V. 35. P. 1570–1606.
177. Couillard D. (1994). The use of peat in wastewater treatment. *Water Research.* Volume 28, Issue 6, P. 1261–1274.
178. Uwamariya, V. (2013). Adsorptive Removal of Heavy Metals from Groundwater by Iron Oxide Based Adsorbents . UNESCO-IHE PhD Thesis. CRC Press. Balkema. 2013. P. 152.

## РОЗДІЛ 7

### АНАЛІЗ І УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

Протягом останнього часу значне наукове зацікавлення зосереджено на проблемах, пов'язаних із забрудненням довкілля важкими металами (ВМ), передусім Плюмбумом та Кадмієм, а також на впливі, який здійснюють ці метали на живі організми й екосистеми різного типу. Пригнічуючу, токсичну, канцерогенну дію йонів ВМ часто не можна ігнорувати як з причин впливу на здоров'я людини, в організм якої ці йони можуть потрапити, так і з причин економічно-господарських, пов'язаних із зниженням продуктивності екосистем під впливом забруднення важкими металами.

У рибницьких ставах виникають умови, що сприяють накопиченню ВМ. Тому навіть у випадку, якщо вміст йонів цих металів у воді річок, що живлять стави, є нижчим від гранично допустимого (ГДК), їхній вміст у воді та інших елементах екосистеми ставу може бути вищим [4, 12, 27, 60, 70, 93, 135, 141]. Разом із тим, багатократне перевищення нормативів вмісту ВМ у нормальних умовах трапляється досить рідко, а тому особливий інтерес викликає вивчення впливу ВМ на діяльність рибоводних господарств при концентраціях, близьких до гранично допустимих. Показник ГДК належить до нормативно визначених хімічних параметрів води.

Проведено порівняльний аналіз нормативів якості поверхневих вод для різних потреб водокористування та вказано, що у поверхневих водах, призначених для питних потреб, граничний вміст Кадмію становить  $1 \text{ мкг/дм}^3$ , Плюмбуму –  $10 \text{ мкг/дм}^3$  [172]. За величинами концентрацій Cd ( $5 \text{ і } 1 \text{ мкг/дм}^3$ ), Pb ( $50 \text{ мкг/дм}^3$ ) — значення нормативів ЄС такі ж або й менш суворі, ніж наведені у санітарних нормах та правилах України [189]. Для вод рибогосподарського призначення часто накладено більш жорсткі вимоги по ГДК на вміст неорганічних та органічних речовин, наприклад стосовно вмісту Кобальту, Купруму тощо. Разом із тим, допускається вищий вміст Кадмію та Плюмбуму; ця тенденція прослідковується у всіх нормативних документах як

України, так і ЄС [172]. Рибогосподарські норми щодо вмісту Кадмію становлять 5 мкг Cd / дм<sup>3</sup> та щодо Плюмбуму – 100 мкг Pb / дм<sup>3</sup>. У даній роботі зазвичай цей вміст виражали у міліграмах на літр чи дециметр кубічний та подавали у вигляді 0,1 мг/л й 0,005 мг/л для Плюмбуму і Кадмію відповідно. Окремі норми стосуються ГДК для риби, як продукту харчування. Вміст ВМ Кадмію та Плюмбуму в рибі не повинен перевищувати 0,2 та 1,0 мг/кг сирової маси відповідно [22, 28]. Окремо слід зауважити, що при порівнянні з даними у літературі за потреби проводили переведення у відповідні одиниці виміру, зокрема у зарубіжній англійській літературі нерідко прийнято виражати вміст у мільйонних долях (ppm – parts per million) або мікрограмах на грам ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) за масою, причому у різних дослідженнях вказують як вміст ВМ у рибі стосовно сирової (wet weight), так і сухої (dry weight) маси [165, 271].

Окрім основної мети – вивчення вмісту ВМ у організмі риб та їх впливу на вирощування товстолоба в ставковій аквакультурі, розглянуто питання міграції йонів ВМ у різних компонентах ставу. Це питання безпосередньо пов'язане із потраплянням ВМ у організм риби. В цілому шляхи міграції йонів Плюмбуму та Кадмію в організм прісноводних риб вивчено у багатьох працях [31, 190, 226, 234, 245, 252, 256, 264].

Варто відзначити, що дослідження розподілу Плюмбуму й Кадмію у органах та тканинах власне білого товстолоба (*Hypophthalmichthys molitrix*) присутні у відносно невеликому числі робіт [15, 22, 32, 90, 92, 205]. Розглянуто видові особливості риб щодо накопичення ВМ багатьох видів прісноводної водойми [8, 29, 38, 39]. Досліджено розподіл ВМ у органах й тканинах промислово важливих видів риб – коропа, товстолоба й амура [15, 16, 22, 28, 60, 67, 82, 90, 92, 191, 237]. Вказано, що кумулятивна здатність Плюмбуму для коропа вища на 20%, ніж для білого товстолоба, що дозволяє частково порівнювати отримані результати із даними по коропу, особливості накопичення ВМ у органах та тканинах якого вивчені більш детально [24, 31, 59, 60, 201, 209, 213, 218, 231, 235, 247, 270]. В працях багатьох науковців вивчалась динаміка, розподіл вмісту та особливості накопичення ВМ в організмі інших



видів риби, у тому числі корошових [54, 89, 97, 119, 129, 131, 164, 197, 226, 249, 255, 276].

Варто відмітити, що вивчення дії та ефектів ВМ стосовно іхтіофауни проводяться, в основному у таких трьох напрямках:

- Вивчення вмісту ВМ у організмі риби, виловленої із природних та штучних водойм [1, 29, 52, 53, 60, 134, 224]. Результати відповідних досліджень перш за все характеризують стан водойми, оскільки проникнення й накопичення ВМ відбувається під впливом усього комплексу факторів: абіотичних та біотичних, природних й антропогенних, систематичних та випадкових. Цей напрям досліджень є актуальним з практичної точки зору у справі забезпечення екологічної безпеки продукції водойм, а також становить теоретичний інтерес, збагачуючи розуміння впливу ВМ на екосистеми. Також такі дослідження сприяють розробці системи біоіндикаторів екологічного стану водойми. Виділити при цьому один фактор, який визначає перебіг процесів, пов'язаних із міграцією та накопиченням ВМ, зазвичай складно, тому дослідження різних авторів зазвичай помітно відрізняються у залежності від виду, віку, технології вирощування риби, сезону, інших показників водойми.

- Вивчення особливостей проникнення та нагромадження ВМ у організмі риби у контрольованих умовах [59, 131, 201, 235, 254]. Результати таких досліджень мають важливе теоретичне значення, оскільки дозволяють спостерігати *in vitro* за процесом накопичення ВМ у організмі риби, виявляти не лише якісні закономірності, але й чисельні показники процесу інтоксикації йонами ВМ риби, та можуть у подальшому лягти в основу розробки модельних схем вивчення впливу ВМ на процеси у гідроекосистемах.

- Вивчення впливу ВМ на різноманітні біохімічні показники та процеси у організмі риби, у тому числі механізми захисту організму від дії ВМ та адаптації до стресу [30, 49, 182, 187, 194, 195, 200, 203, 205, 227, 233]. Цей напрям досліджень надзвичайно широкий та скерований на вивчення віддалених наслідків забруднення водних екосистем важкими металами.

У окремих роботах трапляється поєднання кількох підходів, наприклад першого та третього [199]. Доволі часто поєднують дослідження другого та третього напрямів. У нашій роботі результати досліджень першого напряму викладено у підрозділах 3.1.3, 3.4.1.1, 3.4.2.2, другого – у 3.2 й 3.4.2.1, третього – у 3.3.1 та 3.3.2. Ці дослідження у своїй сукупності скеровані на вирішення задач дослідження й досягнення мети роботи.

Проведемо узагальнення основних результатів проведених досліджень за основними проблемними напрямами й сформулюємо попередні висновки у світлі відомих у науковій літературі фактів.

Відомо, що існує залежність проникнення та накопичення йонів ВМ у організмі риб від живлення, інтенсивності обміну речовин, властивостей йонів металів та органно-тканинної і субклітинної спорідненості до важких металів. При цьому вважається, що більше половини багатьох ВМ надходить з водою через з'ябра, решту через шкіру та органи травлення. Разом із тим Плюмбум активніше надходить через травлення. Враховуючи, що вивчення у цій роботі зосереджено на білому товстолобі, а основу раціону білого товстолоба у період активного росту становить фітопланктон, серед компонент ставу, у яких проводилось вивчення вмісту та динаміки ВМ, розглянуто фітопланктон. Аналіз літератури показав, що вміст Плюмбуму та Кадмію у планктоні зазвичай вивчають у рамках комплексних досліджень екосистеми водойм [4, 5, 45, 46, 55, 135, 142, 144, 198, 258]. Цільові обмеження вмісту ВМ у фітопланктоні обмежені. Результатам досліджень вмісту Плюмбуму, Кадмію та інших ВМ у фітопланктоні часто властива значна варіативність, обумовлена швидкими темпами зміни видового складу та біомаси фітопланктону під дією різних чинників [240].

Вміст ВМ у фітопланктоні найменший, порівняно із зоопланктоном та зообентосом, концентрації ВМ найвищі у зообентосі (Cd  $0,08 \pm 0,004$ ; Pb  $0,15 \pm 0,005$  мг/кг); у зоопланктоні (Cd  $0,02 \pm 0,005$ ; Pb  $0,03 \pm 0,005$  мг/кг), у фітопланктоні (Cd  $0,01 \pm 0,005$ ; Pb  $0,024 \pm 0,004$  мг/кг) [134]. Результати наших досліджень показують, що у всіх сезонних групах (весна-літо, літо, літо-осінь)

вміст Плюмбуму також найбільший у бентосі, проте у фітопланктоні його вміст дещо перевищує вміст у зоопланктоні. Щодо вмісту Кадмію, то його вміст зменшується у послідовності бентос > фітопланктон > зоопланктоні, причому у першій сезонній групі (весна-літо) вміст цього металу у бентосі та фітопланктоні практично не відрізняється. Підвищений вміст ВМ у фітопланктоні узгоджується із літературними даними, де фітопланктон та донні відклади вказані як найбільші кумулятори ВМ [144]. У планктоні може міститись біля 3% ВМ, що перебуває у екосистемі вирощувального ставу, уп'ятеро менше його у риби, 13% – у завислих речовинах, а біля 79% – у донних відкладах [237]. У ставі, розглянутому в роботі, біомаса фітопланктону та середня вага риб змінювалась у декілька раз, а тому не можна однозначно робити висновок про розподіл ВМ у екосистемі ставу без врахування сезонної динаміки.

Враховуючи, що в умовах водойми водне середовище та донні відклади складають єдину систему, в межах якої постійно відбувається взаємообмін речовинами, отримані результати підтверджують тісний взаємозв'язок вмісту ВМ у воді та донних відкладах. Порівнюючи отримані нами результати із результатами, відомими у літературі, відзначимо, наприклад, що регресійна модель, передбачає, що вміст Кадмію у воді  $V_v$ , мкг/л, та у донних відкладах  $V_d$ , мг/кг, рибицьких ставів пов'язані співвідношенням  $V_d = 0,206 - 0,02 V_v$ , а для Плюмбуму має місце співвідношення  $V_d = 7,17 + 0,02 V_v$  [46]. Фактично це означає, що при низьких рівнях вмісту ВМ у воді вміст Кадмію у донних відкладах близький до 0,2 мг/кг, а Плюмбуму – до 7 мг/кг. Для фонових показників вмісту Кадмію у донних відкладах наведено значення 0,1 мг/кг, Плюмбуму – 50 мг/кг, при цьому ГДК для донних відкладів становить 5,0 мг/кг Кадмію та 32,0 мг/кг Плюмбуму [18, 21, 43]. У даному випадку ми спостерігали (див.табл.3.2) дещо меншу концентрацію Кадмію в середньому (0,06 мг/кг) за весь період спостереження і помітно більшу (у 1,5 рази) концентрацію Плюмбуму. У воді р. Верещиця, що використовується для заповнення ставу, у якому проводились вимірювання, результати яких представлено у даному підрозділі, спостерігається підвищений вміст таких ВМ, як Ферум, Купрум,

Кобальт, Нікель, Кадмій, проте згадані результати стосуються 2008-2010 років [132]. А під час наших досліджень підвищеного вмісту Кадмію не виявлено, що може бути пояснено як нормалізацією екологічної ситуації у даному сезоні, так і самоочисними процесами у ставі. Наведена загальна оцінка екологічного стану вод та дослідження її якості за головними іонами [133, 142].

Роль сезонної динаміки є суттєвою при вивченні вмісту Плюмбуму та Кадмію у фітопланктоні та інших компонентах екосистеми ставу. За сезонами фіксували вміст Плюмбуму та Кадмію [58, 142, 144]. Загальний висновок полягає у зменшенні вмісту ВМ у фітопланктоні у другій половині сезону, хоча деталі процесу та запропоновані причини різняться. Так, відбувається різке зниження вмісту ВМ у липні, яке пов'язують із зниженням рН та температурними особливостями комплексоутворення на основі йонів ВМ [142]. За дослідженнями науковців зниження вмісту Плюмбуму та Кадмію трапляється значно пізніше і пов'язане із особливостями сезонного розвитку певних груп водоростей [58]. Власні дослідження зосереджені протягом середини травня – другої половини вересня і підтверджують зниження літом вмісту Плюмбуму у фітопланктоні, причому зниження відбувається у другій сезонній групі порівняно із першою; між другою та третьою групами вірогідна відмінність відсутня. Разом із тим, зниження вмісту Кадмію не спостерігається, більше того у період літо-осінь його вміст у фітопланктоні збільшується. У той же час вміст йонів Кадмію у воді зменшується, тому є підстави вважати, що у кінці літа – на початку осені склались сприятливі умови для переходу Кадмію із води у фітопланктон. Максимальні значення планктонних водоростей протягом багатьох років як за чисельністю, так і за біомасою спостерігаються найчастіше якраз у серпні та вересні [236].

Закономірності розподілу Плюмбуму та Кадмію у фітопланктоні, бентосі та зоопланктоні є актуальним предметом вивчення, оскільки вони є ланками трофічних ланцюгів та компонентами природної кормової бази. При вивченні впливу Кадмію та Плюмбуму на особливості вирощування товстолоба у прісноводній аквакультурі варто розуміти, що у наших умовах товстолоба

зазвичай вирощують у полікультурі з коропом, котрий має значну трофічну пластичність та відзначається як інтенсивний накопичувач ВМ [31, 193]. Тому вміст ВМ у зоопланктоні та зообентосі може опосередковано впливати на вміст ВМ у товстолобі.

Ураження природних та задіяних у господарській діяльності екосистем важкими металами зазвичай має комплексний і універсальний характер: потрапляючи у систему, йони ВМ розподіляються між різними її ланками, причому за хронічного забруднення нерідко спостерігають кумуляцію у окремих ланках, токсична дія обумовлена здатністю до утворення комплексів з компонентами клітин представників як фауни, так і флори. Для екосистеми рибницьких ставів важливими є розподіл важких металів у воді та донних відкладах, а також у ланках трофічних ланцюгів: фітопланктоні, зоопланктоні, бентосі, рибі. Для багатьох токсичних речовин зазвичай спостерігається збільшення їх вмісту при русі по трофічних ланцюгах. Відносний вміст зручно розраховувати стосовно води, котра є основним середовищем поширення йонів унаслідок дифузії та конвекції. Якщо прийняти масову частку ВМ у воді за одиницю, то для інших ланок отримуємо коефіцієнти накопичення, що виражають відношення максимального вмісту речовини в донних відкладах, планктоні, бентосі, організмі риб (мг/кг) до його концентрації у воді (мг/дм<sup>3</sup>). Отримано слабкі та помірні коефіцієнти накопичення Плюмбуму та Кадмію у організмі риб ( $K = 30-217$ ) та надвисокі коефіцієнти такого накопичення у фітопланктоні, зоопланктоні й зообентосі ( $K = 1859-57584$ ) [140]. Враховуючи відомі у літературі результати можна очікувати виявлення зв'язку вмісту Плюмбуму та Кадмію у організмі білого товстолоба із вмістом цих металів у фітопланктоні, що протягом вегетаційного періоду є основним джерелом живлення одно- та дворічок. Разом з тим показники кормової бази протягом сезону змінюються на порядок [148, 149, 150, 151, 152].

Склад екосистем рибоводних ставів динамічно змінюється протягом сезону. Рибопродуктивність ставів визначається станом природної кормової бази, доступністю кормових організмів рибі, ефективністю використання

різними видами корошових риб гідробіонтів окремих ланок трофічного ланцюга водойми та інших факторів. Середньосезонна біомаса фітопланктону в ставах має становити 20—30 мг/л, зоопланктону — 18—12 г/м<sup>3</sup>, м'якого зообентосу — 3-5 г/м<sup>3</sup>. Задовільною у вирощувальних ставах вважають біомасу зоопланктону 30-60 г/м<sup>3</sup>, бентосу 8-10 г/м<sup>2</sup>, у нагульних: з/п – 20 г/м<sup>3</sup> і бентосу – 5-6 г/м<sup>2</sup> із певними сезонними коливаннями, наприклад навесні 10-15, літом 5-6, до осені 1-2 г/м<sup>2</sup> бентосу [129, 134]. Слід очікувати, що при зміні біомаси у ставі у декілька раз вміст важких металів у гідробіонтах, який визначають зазвичай у мг/кг сухої маси, може змінюватись при сезонних коливаннях якісного та кількісного складу екосистем. У контексті даної роботи вивчення вмісту ВМ у гідробіонтах є важливим з огляду на те, що риби є вищими ланками трофічних ланцюгів у гідроекосистемах.

Інтенсивність накопичення ВМ у організмі риб залежить від механізмів потрапляння металу [31]. Якщо основним шляхом є дифузійно-сорбційні процеси у шкірі та зябрах, то слід очікувати прямої залежності швидкості потрапляння йонів у організм риби від її концентрації у воді. Якщо ж переважаючим шляхом є потрапляння через травний тракт, то суттєве значення мають кормова база риби та коефіцієнти накопичення ВМ у їжі. Так, для прикладу, потрапляння ВМ в організм коропа на ранніх етапах його розвитку, пов'язано із рівнем накопичення цих ВМ у зоопланктоні (у перші дні це коловертки та ін., згодом дафнії, циклопи тощо); починаючи із кінця першого року життя більшу роль починає відігравати коефіцієнт накопичення ВМ у зообентосі, а за обмеженої його кількості в наявності – у великих формах зоопланктону, макрофітах, а також детриті. Оскільки об'єктом вивчення у даній роботі є товстолоб, то рівні накопичення ВМ у зоопланктоні є найбільш актуальними при вивченні лише першого періоду розвитку, переважно до досягнення розміру у 16 мм. Основне місце у харчуванні товстолоба відіграє фітопланктон; навесні, до активного розвитку фітопланктону товстолоб живиться переважно детритом.

На підставі аналізу наукової літератури та відомих закономірностей росту, розвитку й харчування білого товстолоба можна стверджувати, що основними джерелами ВМ можуть бути вода рибницького ставу, водна рослинність та, при застосуванні інтенсивних та напівінтенсивних технологій – корми й добрива, внесені у став. Також чинниками зовнішнього середовища, що впливають на процес міграції йонів ВМ у організм риби, є температура, водневий показник, мінералізація води тощо [31, 35, 58, 70, 144, 216]. У ході проведених польових досліджень щодо накопичення Плюмбуму та Кадмію у органах та тканинах білого товстолоба згадані показники фіксувались, проте ефективно вивчено лише вплив вікового фактору риби та рН на результат накопичення йонів ВМ, як чинників, що суттєво впливають на особливості живлення й поведінки риби та мобільність йонів ВМ [35, 164, 202, 269]. Статистична вірогідність впливу інших факторів не оцінювалась.

Варто зазначити, що у зарубіжній науковій літературі відомі численні результати дослідження впливу йонів ВМ у водному середовищі на вміст цих металів у тканинах і органах риби, проведені за порівняно високих концентрацій, які у природних умовах можуть зустрічатись переважно локально у зонах техногенних катастроф. Зазвичай у таких дослідженнях концентрація прив'язана до LC50 – летальної концентрації, за якої настає смертність 50% досліджуваної риби протягом деякого періоду, переважно 48 чи 96 годин. Такі концентрації токсичного агента перевищують ГДК на декілька порядків. Так, летальні 96-годинні концентрації Кадмію (96 h LC50 – 96 hour lethal concentration for 50% of population) для різних риб знаходяться у діапазоні від 0,5 мкг/л до 21,1 мг/л [163], причому останнє значення становить понад 4000 ГДК цього металу для води рибницьких ставків. Проведено досліди впливу Плюмбуму при концентраціях 5, 10 та 20% від LC50, що становить 6,1, 12,2 і 24,4 мг/л або 61, 122 та 244 ГДК відповідно [159]. Вивчено результати накопичення Хрому, Нікелю, Кадмію та Плюмбуму у зябрах, печінці, нирках та м'язах звичайного коропа, що протягом 32 днів зазнавав комбінованого впливу металів у 5 ppm (мільйонних часток), що у 50 раз перевищує ГДК за

Плюмбумом та у 1000 раз – за Кадмієм [164]. Вивчено результати накопичення Цинку, Купруму та Кадмію у зябрах, печінці, нирках, м'язах та крові риб, що протягом 96 годин зазнавали впливу LC50 концентрацій ВМ, що у випадку Кадмію для розглядуваних риб складає 11.8 мг/л і у 2360 раз перевищує ГДК [162]. Можна знайти огляд деяких інших досліджень про рівні накопичення Кадмію у тканинах риб [161].

Зазвичай у природних умовах вміст ВМ у воді та інших елементах екосистеми рибницьких ставків є субгранично-допустимий, або становить декілька ГДК, а отже результати згаданих вище досліджень дають лише наближену картину динаміки накопичення ВМ у органах та тканинах риб. Тому у даній роботі було проведено вивчення впливу ВМ, що потрапляють у організм товстолоба із водного середовища, у якому концентрація йонів ВМ перевищує ГДК у 2 та 4 рази. Проведено найбільш близькі за метою та умовами дослідження, що стосуються 96-годинної експозиції коропа до 5 та 10-и ГДК за Кадмієм та дослідження, де вивчено 7-и та 14-и денну експозицію білого амуру до 5-и ГДК за Плюмбумом [24, 154].

Різними аспектами вивчення проникнення й впливу ВМ на організм риб присвячені численні публікації вітчизняних та зарубіжних дослідників [22, 24, 28, 39, 52, 60, 82, 90, 98, 129, 131, 226, 255, 276]. Також зустрічаються багато оглядових робіт стосовно цієї тематики [31, 52, 140, 144, 250, 267, 268]. Вивчення вмісту ВМ, зокрема Плюмбуму та Кадмію, в організмі риб та дослідження їхнього розподілу за тканинами й органами, а також з'ясування вікової й сезонної динаміки та видових особливостей є важливими з огляду на низку причин, у тому числі з потреби контролю якості продукції та з причини існуючої залежності ефективності вирощування продукції від екологічного стану водойми. Якість та екологічна безпека продукції прісноводної ставкової аквакультури пов'язана передусім із накопиченням ВМ у м'язовій тканині риб. Зазвичай м'язи риб характеризуються порівняно низьким вмістом Кадмію та Плюмбуму, значно вищим є вміст цих металів у зябрах, зябрах та серці, плавцях, лусці й шкірі, печінці та зябрах, зябрах, нирках, печінці, селезінці,



з'ябрах, шкірі й нирках, шкірі та печінці [22, 24, 31, 39, 52, 59, 131]. Ефективність вирощування продукції зазвичай підвищується із продуктивністю ставів, що досягається заходами із інтенсифікації. Останні зазвичай створюють стресове середовище для риб, що знижує їх природну резистентність. Це відображаються на протіканні біохімічних процесів у риб і може бути виявлене за змінами параметрів крові та антиоксидантної системи риб, на які також впливають ВМ [33, 32, 132, 182, 195, 221]. Вплив йонів Кадмію та Плюмбуму на організм риб обмежує можливість застосування деяких інтенсифікаційних заходів, прискорюючи і збільшуючи ймовірність настання негативних ефектів, а тому ВМ впливають на ефективність виробничої діяльності ставу [28, 29, 196].

Власні дослідження підтверджують існування закономірностей розподілу ВМ по органах та тканинах. Увагу звернено також на віковий фактор. Було вивчено вміст Кадмію та Плюмбуму у м'язах, печінці, нирках, з'ябрах та крові у ході польових й лабораторних досліджень. Вміст Кадмію зменшується у такій послідовності нирки > печінка > з'ябра > м'язи > кров у одно- та дворічок товстолоба, що вирощувались у ставі; причому у однорічок виражена сезонна залежність, а у дворічок така залежність практично відсутня. У риби, що утримувалась у лабораторних умовах й протягом 15 та 30-и днів зазнавала дії йонів Кадмію, вміст металу найвищий у з'ябрах на 15-й день та у нирках на 30-й день. Останні три позиції за вмістом Кадмію займають печінка > м'язи > кров. Вміст Плюмбуму у однорічок товстолоба зменшується у такій послідовності: нирки > з'ябра > печінка  $\geq$  м'язи > кров, тоді як у дворічок товстолоба маємо печінка > з'ябра > нирки > м'язи > кров. У товстолоба, що протягом 15 та 30-и днів зазнавав дії йонів Плюмбуму вміст металу найвищий у з'ябрах й зменшується у послідовності з'ябра > печінка > нирки > м'язи > кров в усіх випадках (дія 2 та 4 ГДК металу; 15 та 30 днів після початку експерименту). Вікові особливості розподілу Плюмбуму, Кадмію та інших металів вивчено у роботі [28] для коропа й товстолоба – виділено 5 вікових груп й проведено аналіз вмісту ВМ у м'язах. Як показано у згаданій роботі середній вміст

Плюмбуму у м'язах товстолоба постійно збільшується від групи 0+ до групи 2 і лише потім, за різкого набору ваги рибою при переході у вікову групу 2+, стрімко зменшується до значень, суттєво нижчих за початкові. Вміст Кадмію спершу дещо зменшується (групи від 0+ до 1), потім плавно збільшується (при переході вікових груп 1, 1+, 2) і знову зменшується (групи від 2 до 2+), хоча не так сильно як у випадку Плюмбуму. У нашому випадку вміст Кадмію у м'язах дворічок товстолоба помітно (більш як у 2 рази) більший, порівняно із однорічками і в окремих випадках перевищує 0,55 ГДК вмісту металу у продукті. Аналогічна ситуація складається й стосовно Плюмбуму, проте тут вміст металу у м'язах становить 5-14% від ГДК. Порівняно із згаданою роботою [28] у наших дослідженнях вивчено не лише вміст ВМ у м'язах, але також у інших органах та тканинах, а також виявлено сезонні коливання вмісту ВМ у товстолобі, які загалом вивчені доволі слабо. Проведено порівняння вмісту лише двох показників – літом та восени [58]. Вказано, що сезонна динаміка вмісту ВМ в органах і тканинах риб зумовлена циклом генеративного і пластичного обміну, а концентрація металів у різних органах пов'язана і з морфологічними змінами їх протягом річного циклу; детально вивчено лише динаміку Плюмбуму, Кадмію та деяких інших металів в організмі каналного сома, причому за вмістом Кадмію у м'язах виявлено 4-6 кратне перевищення ГДК, за Плюмбумом – 1,5-2-х кратне [144, 223]. У нашому випадку, як зазначено вище, перевищення ГДК не зафіксовано: вміст Кадмію в окремих випадках перевищував половину рівня ГДК.

Збільшення вмісту ВМ у організмі товстолоба протягом сезону вирощування узгоджується із результатами досліджень, де відзначено збільшення вмісту Плюмбуму та Кадмію в тушках білого товстолоба у кінці вегетаційного періоду на 21 та 28% відповідно [58]. У нашому випадку збільшення вмісту Плюмбуму становить 25%, а Кадмію – 11,7% для дворічок. Для однорічок же, якщо порівнювати групи I та III, маємо збільшення вмісту Плюмбуму у м'язах на 55%, а у інших органах однорічок – ще більш суттєве.

Таким чином, можна стверджувати, що існує сезонна динаміка вмісту й вікові особливості накопичення Кадмію та Плюмбуму у органах та тканинах білого товстолоба, пов'язані як із особливостями процесу онтогенезу, так і з екологічним станом ставу. Тому, здійснюючи керований вплив на гідрохімічні параметри водойми на різних етапах вирощування товстолоба, можна у певних межах впливати на вміст ВМ у товарній рибі. Більш схильною до різкого збільшення вмісту розглянутих ВМ у м'язовій тканині протягом сезону виявляється молода риба. Разом із тим, протягом наступного року життя у процесі інтенсивного набору ваги риба має шанси зменшити рівень ВМ у м'язовій тканині за умови, що вміст ВМ у воді та кормовій базі буде нижчим.

До факторів, що впливають на мобілізацію ВМ у водному середовищі, відносять показник рН, температуру, кількість розчиненого кисню, жорсткість води тощо. При цьому зміна величини показника рН успішно реалізується не лише у лабораторних умовах, але й у рибогосподарській практиці з метою корекції стану водойми як при підготовці до сезону, так і протягом при потребі. Експериментально встановлено сезонні коливання вмісту та активних форм ВМ у воді рибницьких ставів, причому чимало авторів пов'язують такі коливання з змінами активної реакції води, що супроводжує розвиток та відмирання фітопланктону. Вказано, якщо при рН = 6 понад 90 % гідрокомплексів Плюмбуму представлено йонами  $Pb^{2+}$  і біля 5 % –  $[PbOH]^+$ , то при рН = 8 частка перших зменшується до 20 %, а других – збільшується до 80 % [168]. Є зрозумілим, що зміна форми важкого металу позначається на його біологічній активності. Крім того, токсичність багатьох ВМ залежить від присутності інших речовин, наприклад, токсичність Кадмію збільшується у присутності Цинку чи Купруму. З іншого боку, слід враховувати видові та вікові особливості риб, так, короп накопичує на 20 % більше Плюмбуму, аніж білий товстолюб; у різних видів риб акумуляція ВМ певного виду відбувається найбільш інтенсивно у різних органах тощо.

В умовах рибницького ставу пересічне значення водневого показника становить 6,5–8,5, що відповідає нормативним показникам для рибницьких

ставів, іноді фіксують більш високе значення [20, 21, 172, 179, 191, 208]. У природних умовах значення рН рибницького ставу має тенденцію до зниження під дією різного роду чинників; загалом зниження рН до 6,5-7,0 і нижче може свідчити про наявність органічного забруднення водойм чи надмірний розвиток деяких видів водної рослинності. Для корекції рівня рН в умовах рибницького ставу проводять вапнування, що окрім впливу на реакцію водного середовища також сприяє підвищенню вмісту кисню та профілактиці багатьох захворювань, поліпшуючи фізико-хімічні умови водного середовища ставів [156, 179, 211, 217, 238, 239].

Зміна водневого показника помітно впливає на розчинність різних форм ВМ, у тому числі Плюмбуму та Кадмію [35, 98, 127, 202, 206, 232, 244]. Разом із тим, практично недослідженими до останнього часу залишались питання впливу рН на процес накопичення ВМ у продукції ставкової аквакультури. Із родини корошових вивчено вплив рН, температури та лужності на накопичення Плюмбуму, Кадмію та Хрому у індійському короші (*Labeo rohita*) [164] у лабораторних умовах протягом 14 днів при рН = 5.5, 7.0, 8.5. Найвищі рівні кумуляції Плюмбуму відбувались за рН = 5,5, а Кадмію – за рН = 7.0. При рН = 5.6 значно посилюється негативний ефект йонів Плюмбуму на розвиток молоді (ікра й личинки) короша (*Cyprinus carpio*) порівняно із дією таких же концентрацій металу при рН = 7,5 [270]. Загалом дослідники відзначають підвищену токсичність Плюмбуму при зниженні рН [246, 257, 259, 269]. Хоча для деяких видів організмів маємо протилежні свідчення [275]. Підвищенню мобільності йонів Кадмію сприяє збільшення рН водного середовища [127]. У наших дослідженнях встановлено, що в лабораторних умовах у кислому середовищі більш інтенсивно відбувається накопичення Плюмбуму, а у лужному – Кадмію у м'язовій тканині однорічок білого товстолаба при концентраціях йонів металів, рівних ГДК та кратних їй (2 ГДК та 5 ГДК). Протягом 10-и та 20-и днів при рН=6 у м'язовій тканині накопичується у 1,7-3,6 більше Плюмбуму, якщо його концентрація становить 2 ГДК та у 1,6-2,1 більше Плюмбуму, якщо його концентрація становить 5 ГДК, аніж при рН=9. Також

зниження рН сприяє прискоренню міграції йонів Плюмбуму у м'язову тканину білого товстолаба при низьких рівнях його у водному середовищі. При знижених рівнях рН накопичення Кадмію у м'язах товстолаба відбувається повільніше, аніж при підвищених, що частково узгоджуються із висновками роботи [164]. Загалом достовірність відмінності вмісту Кадмію від контрольних груп вища, аніж у випадку Плюмбуму, хоча різниця результуючого вмісту металу дещо нижча: збільшення у 1,5-1,8 рази при підвищенні рН до 9 за дії 2 ГДК металу й збільшення у 1,1-1,3 рази при підвищенні рН до 9 за дії 5 ГДК Кадмію.

Крім впливу активної реакції водного середовища на особливості накопичення Плюмбуму та Кадмію у м'язовій тканині білого товстолаба, інтерес становить сукупна дія металів, оскільки сьогодні багато рибогосподарських водойм знаходяться під впливом комплексної дії забруднювачів. Відзначено, що при спільній дії різні токсиканти взаємно впливають на ефекти один одного, підсилюючи чи послаблюючи дію один одного [4]. Нами вивчено комбінований вплив йонів Плюмбуму та Кадмію на рівні двох значень відповідного ГДК на накопичення протягом 15 та 30 днів йонів цих металів у органах та тканинах товстолаба та проведено порівняння із дією таких ж концентрацій кожного із металів зокрема. Присутність у водному середовищі Плюмбуму викликає підвищення накопичення Кадмію у м'язовій тканині товстолаба, хоча у нирках його накопичується дещо менше. Присутність Кадмію з іншого боку сприяє накопиченню Плюмбуму у органах та тканинах товстолаба, особливо суттєвий вплив стосується збільшення вмісту Плюмбуму у зябрах – вміст Плюмбуму на 15-й день зріс більш як на чверть. У середньому присутність Кадмію змінює результат накопичення Плюмбуму на 6-21%, а присутність Плюмбуму змінює результат накопичення Кадмію на 4-13%, за винятком вмісту у крові, для якого характерна значна мінливість. Отримані результати частково узгоджуються із вказаними для спільної дії Плюмбуму та Кадмію на організм коропа [31].

В умовах рибницького ставу корекція активної реакції водного середовища зазвичай проводиться шляхом вапнування. Безпосередньо застосування вапна з розрахунку 50 кг/га дозволяє знизити концентрацію йонів Плюмбуму у воді ставу на 26-35%, концентрацію йонів Кадмію – на 10-25% [211]. На практиці вапнування проводять весною по ложу ставу та у період активної вегетації [21, 29, 159, 217, 239]; показання до вапнування протягом сезону – надмірне підвищення вмісту органічних речовин у воді чи зниження вмісту кисню. Проведені нами дослідження дозволили порівняти вміст Плюмбуму та Кадмію у м'язах товстолоба, виловленого у двох різних ставках. У першому ставі внесення вапна відбувалось двічі протягом сезону й значення показника рН коливалось у значних межах – переважно від 6,5 до 8,0, у двох випадках виходило за ці межі. У другому випадку що два тижні регулярно вносили менші кількості вапна, що дозволило зберігати значення рН на рівні  $8,0 \pm 0,5$  протягом чотирьох місяців. У другій та третій часових групах (через 6 тижнів і більше від початку дослідження) виявлено статистично значуще ( $p < 0,05$ ) перевищення вмісту Плюмбуму у першому ставі порівняно із другим. Відносно Кадмію ефект менше виражений та його відмінність не є статистично достовірною. Таким чином є підстави стверджувати, що підтримання значення рН на постійно високому рівні дозволяє зменшувати темпи накопичення Плюмбуму й, меншою мірою, Кадмію.

Небезпечною здатністю ВМ, що відрізняє їх від багатьох інших антропогенних забруднювачів довкілля, є їх стійкість та здатність спричиняти кумулятивний негативний ефект. Відбувається постійний перерозподіл різних хімічних речовин, у тому числі йонів ВМ між різними компонентами ставу [16, 31, 45, 46, 58, 128, 207]. У рамках проведених нами досліджень протягом сезону помітної кореляції між вмістом йонів Кадмію та Плюмбуму у воді й донних відкладах не виявлено. Середовищем, у якому відбувається обмін є вода і вміст йонів ВМ у воді покладено в основу розрахунку регресійних моделей залежності вмісту Кадмію та Плюмбуму [45, 46]. Накопичення ВМ у донних відкладах загалом сприяє очищенню інших компонент екосистеми ставу,

зниженню вмісту ВМ у водному середовищі та зменшенню навантаження на біотичні компоненти ставу [11, 16, 25, 134, 202, 237]. Представлено результати вивчення вмісту кількох ВМ, у тому числі Плюмбуму й Кадмію, у мулах рибиницьких ставів смт Любінь Великий, де виявлено концентрації Плюмбуму 11,48 та 20,08 мг/кг сухої маси й Кадмію 1,91 та 3,10 мг/кг с. м. [3] Сезонні коливання рівня вмісту ВМ у рибиницьких ставах не вивчалися, в умовах водойм заходу України такі коливання у річкових відкладах розглянуто дослідниками [128]; наші дослідження показали, що протягом травня-вересня мали місце нерегулярні коливання вмісту ВМ у верхньому шарі донних відкладів: для вмісту Плюмбуму  $\pm 15\%$ , для Кадмію від  $+18\%$  до  $-22\%$  стосовно середнього значення вмісту металу (15.37 мг/кг для Плюмбуму й 0.67 мг/кг для Кадмію).

Іхтіофауна рибиницького ставу є однією із компонент його екосистеми і першочергове значення має розробка комплексу заходів, що дозволяють знизити вміст ВМ у м'язовій тканині товарної риби та загалом створити сприяє екологічні умови для отримання безпечної продукції [143, 151, 188, 217, 219, 225]. Досягненню цієї мети сприяє вивчення закономірностей накопичення ВМ у організмі риби, дослідження процесів міграції йонів ВМ у середовищі ставу та з'ясування особливостей впливу ВМ на організм риби.

Оскільки ВМ не розкладаються, процес їх потрапляння у став складно контролювати, а акумуляція у донних відкладах хоч приводить до зменшення їх впливу на процеси у ставі, проте у подальшому може становити значну небезпеку при створенні умов для повернення йонів ВМ у водне середовище, у контексті дослідження процесів міграції йонів ВМ у середовищі важливо вивчити можливість вилучення ВМ із екосистеми ставу [25, 35, 220]. Проблема вилучення йонів ВМ із водного середовища має важливе прикладне значення й є у центрі уваги багатьох дослідників [9, 64, 70, 93, 127, 166, 246]. Попри існуюче різноманіття методів вилучення ВМ із водного середовища, чимало із них не є достатньо вигідними із економічної точки зору. До перспективних напрямів вилучення ВМ із ґрунтів та вод відносять біосорбцію та адсорбцію на

різних природних матеріалах [19, 47, 150, 185, 212, 215, 228, 229, 230, 242, 265, 272, 274].

Серед природних сорбентів для очищення води від йонів ВМ і багатьох видів інших забруднень виокремлюють групу природних цеолітів, до найбільш поширених із яких належать клиноптилоліт, морденіт, гейландит [10, 133, 150, 248]. Використання природних сорбентів у тваринництві дає можливість підвищити продуктивність [199]. Висока адсорбційна ємність клиноптилоліту, його підвищена селективність щодо йонів Плюмбуму є перевагами при його використанні для вилучення цього металу із водного середовища [10]. Оптимальне вилучення йонів металу відбувається у динамічному режимі (за інтенсивного перемішування) при рН 6,25, у статичних умовах ефективність поглинання зменшується більш як у 3 рази. Наведено результати очищення води від різного роду забруднювачів у статичних умовах для цеолітів різного складу [150, 212, 251]. Проведено дослідження щодо оптимальних за температурою та рН режимів адсорбції ВМ цеолітами [10, 279]. Вивчення у лабораторних умовах адсорбції Плюмбуму та Кадмію при різних рН (від 5.4 до 8.6), температурах (від 17 до 27°C), концентраціях металу (1-4 ГДК) та вмісті цеоліту (від 1,0 до 4,0 на 100 мл води) дали змогу встановити основні закономірності адсорбції йонів Плюмбуму та Кадмію на цеоліті Сокирницького родовища Хустського району Закарпатської області. Більш повна адсорбція йонів Плюмбуму відбувається при високих значеннях рН, тоді як Кадмій краще адсорбується при низьких рН. При зміні рН у межах 6,5-8,5, ефективність адсорбції Плюмбуму змінюється більш як удвічі, Кадмію – лише приблизно на чверть. У числі іншого вивчено залежність адсорбційної ємності природної форми клиноптилоліту від рН розчину Pb(II) у більш широкому діапазоні: від 3,75 до 11 і виявлено два піки поглинання йонів Плюмбуму – при 5,5-6,2 та при 10,0, у діапазоні 7-9 рН виявлено незначне збільшення адсорбційної ємності при концентрації Плюмбуму на рівні 0,5 ГДК [10]. Також існує складна залежність адсорбційної ємності клиноптилоліту від температури його попереднього прожарювання протягом 2,5 год. Наші результати показують



також, що температура, при якій відбувається адсорбція також впливає на ефективність: підвищення температури від 17 до 27<sup>0</sup>С покращує адсорбцію на цеоліті йонів обох металів на різні значення у залежності від металу й актуального рівня рН. Вплив рН, температури, часу контакту та інших чинників на видалення Плюмбуму з води за допомогою клиноптилоліту вивчено за динамічного режиму [251]. Вивчено ізотерми іонного обміну клиноптилоліту щодо двовалентних Плюмбуму та Кадмію, де вказано на збільшення зданості до обміну йонами цих металів при збільшенні температури та рН [244]. При зниженні температури підвищується селективність щодо Кадмію, значне підвищення якої спостерігається також при зниженні рН від 4 до 2. Варто звернути увагу також на те, що при контакті клиноптилоліту з водою спостерігається збагачення води йонами кальцію, зменшення вмісту йонів амонію та важких металів, змінюється також водневий показник води. Також розглянуто адсорбцію інших, де виявлено, зокрема, значну залежність ефективності адсорбції ВМ від рН, температури, форми попередньої обробки, виду металу та цеоліту ВМ [262, 263, 273, 279].

В умовах рибницького ставу вплив внесення цеоліту на вміст ВМ та інші параметри вивчено у небагатьох роботах. Так, вказано, що використання цеоліту сприяє очищенню води ставів від забруднювачів, що у свою чергу призводить до поліпшення якості їхньої природної кормової бази та підвищення її біомаси [212]. Рекомендовано використовувати цеоліт як фільтр у ємкостях у районі водонапуску ставу для досягнення більшого ефекту. Застосування доцільне у ставках площею 1-2 га з постійним водообміном. При цьому середня концентрація ВМ у воді зменшується на 2-68% залежно від форм внесення й контролю. Вивчено вплив внесення адсорбентів (цеоліту й ЕДТО) на токсичність Кадмію для тиліпії нільської (*Oreochromis niloticus*) та мозамбікської (*O. mossambicus*) [241, 266]. Показано, що адсорбенти позитивно впливають нейтралізуючи зумовлене присутністю Кадмію зменшення кількості еритроцитів, рівня гемоглобіну та гематокриту. Суттєво зменшується накопичення Кадмію у тканинах та органах риб протягом 15 та 45-и днів. Наші

дослідження розширюють відомі ефекти на випадок внесення цеолітів до ставу й вивчення його впливу на вміст ВМ у воді, фітопланктоні та м'язовій тканині білого товстолоба протягом трьох місяців із контролем вмісту ВМ щотижня. При внесенні цеоліту фракції 1,0-4,0 мм у розрахунку 281,7 кг/га відмічено зменшення концентрації ВМ. Вміст Плюмбуму у воді зменшується у 1,9 раза протягом першої групи замірів й збільшується у подальшому, повертаючись майже до попередніх значень; вміст Кадмію продовжує зменшуватись протягом тривалого часу: спершу у 1,39 раза, у групі замірів – у 2,14 рази і у кінці періоду спостережень – у 2,81 рази. У фітопланктоні вміст йонів Плюмбуму та Кадмію також зменшується, причому більш суттєве скорочення вмісту властиве Кадмію. Вміст ВМ у м'язах товстолоба повільно зменшується, більш помітно у випадку Кадмію, досягаючи у останній групі зниження на 49,5% щодо середнього першої групи (до внесення цеоліту). Помітне зниження вмісту Плюмбуму спостерігається лише останній групі і не перевищує 37%.

У процесі еволюції багато видів гідробіонтів, зокрема риби, виробили механізми захисту від токсичного впливу металів, що передбачають включас регулювання надходження й зв'язування металів [49, 181, 188, 203, 214, 233, 234, 267]. Вивчення цих механізмів важливе у контексті з'ясування особливостей впливу ВМ на організм риби. Одним із показників адаптивної реакції організму риб на стресове навантаження ВМ є закономірності розподілу ВМ поміж різними тканинами організму, зокрема відмічають депонуючу роль кісток та луски [1]; бар'єрну роль по зменшенню поглинутого металу відіграє ізоляція від токсичних агентів, котра досягається шляхом гіпертрофії клітин зябер [233].

Зазвичай вплив таких небезпечних токсикантів як ВМ позначається на численних фізіологічних та біохімічних параметрах організму риби, зокрема таких, як гематологічні показники [32, 33, 165, 227, 270], стан антиоксидантної системи [48, 132, 174, 205, 221], процес пероксидного окиснення ліпідів [7, 48, 49, 132, 180], нервова система [243], репродуктивна система [192], обмін речовин у різних формах [181, 182, 195, 199, 203] та інші [30, 68, 131, 183, 194,

209]. ВМ впливають також на ріст, розвиток та параметри інших водних організмів [184, 186, 204, 210, 222, 253, 260, 271, 274, 277].

Нами вивчено вплив субгранично-допустимих концентрацій Плюмбуму та Кадмію на активність травних ферментів білого товстолоба, а саме активність трипсину, амілази та ліпази протягом 28-и днів. Так, активність трипсину на 3-ю добу після введення Кадмію у кількості 0,5 ГДК знижується на 47 %. На 7-му добу помітно пік активності ферменту, який практично відповідає контрольним значенням, після чого настає вторинний спад активності. Гідролітичні функції трипсину за дії впливу Плюмбуму, в концентрації 0,5 ГДК на третю та сьому доби активуються, а активність амілази протягом трьох та семи діб дещо знижується, що свідчить про чутливість підшлункової залози товстолоба до дії низьких концентрацій Плюмбуму. Варто відзначити, що низькі концентрації ВМ впливають на процес регулювання метаболічних процесів білого товстолоба, що помітно на різних етапах перетворення нутрієнтів, проте при концентраціях Кадмію та Плюмбуму, що не перевищують ГДК їх вплив у короткостроковій перспективі не є критичним.

Вивчалась динаміка гематологічних параметрів білого товстолоба під дією Кадмію та Плюмбуму, на активність ферментів антиоксидантної системи в еритроцитах цієї ж риби [32, 33, 205, 227]. Наші результати частково підтверджують та розширюють дані згаданих робіт, зокрема вони свідчать про те, що вплив Плюмбуму та Кадмію спричиняє зниження як кількості еритроцитів і гемоглобіну, так і гематокритного числа. Помічені відмінності полягають у тому, що результати роботи свідчать про збільшення вмісту гемоглобіну на 14% й 13,7% на 14-ту добу після введення 1 й 5 ГДК Кадмію відповідно [33]. Якісний ефект дії йонів Плюмбуму на гематологічних параметрів білого товстолоба цілком співпадає із описаним у [32]. Варто відзначити, що негативні ефекти, обумовлені присутністю йонів Кадмію настають швидше, аніж ефекти, спричинені дією Плюмбуму.

Збільшення вмісту йонів Плюмбуму та Кадмію в організмі товстолоба спричиняє помітні зміни у метаболічній активності еритроцитів. Так,

відзначено підвищення супероксиддисмутази активності в еритроцитах риб, що при дії 1 та 5 ГДК Плюмбуму зросла відповідно на 94,2% та 87% відповідно, тоді як глутатіонпероксидазна активність достовірно збільшується на 83,5% та 72% відповідно [205]. Нами проведено дослідження активності супероксиддисмутази у печінці однорічок товстолоба за 2 і 3 ГДК Плюмбуму у воді. Отримані результати свідчать про зниження активності супероксиддисмутази на 14-й день відповідно у 1,42 та 1,38 раза. Вірогідних відмінностей між активністю супероксиддисмутази у риб не виявлено.

### Висновки до розділу 7

Таким чином, можна стверджувати, що:

1. В умовах Львівської області вплив забруднення довкілля Плюмбумом та Кадмієм є чинником, яким не можна нехтувати у рибницькій практиці: за відсутності постійного контролю вплив цих ВМ може позначитись на продуктивності ставів й загрожувати екологічній безпеці їх продукції.

2. Кумуляція ВМ у організмі білого товстолоба пов'язано із наявністю йонів ВМ у водному середовищі та у фітопланктоні, вміст йонів збільшується протягом сезону, однорічки накопичують ВМ інтенсивніше порівняно із дворічками. Найвищим є вміст ВМ у нирках, найнижчим – у м'язовій тканині та крові.

3. Дія йонів ВМ спричиняє зміни у гематологічних параметрах, впливає на роботу антиоксидантних й травних ферментів. Найбільш різко на присутність йонів ВМ реагує активність антиоксидантної системи, вплив на гематологічні параметри проявляється на 6-й – 12-й дні дії йонів ВМ у водному середовищі.

4. Активність міграції ВМ у організм білого товстолоба залежить від гідрохімічних параметрів водойми. Зниження рН сприяє збільшенню мобільності йонів Плюмбуму та Кадмію та підвищує токсичність Плюмбуму.

Подібний ефект має збільшення температури. У випадку забезпечення стабільного й високого значення водневого показника досягається сповільнення кумуляції ВМ у організмі дворічок товстолоба. Разові внесення вапна спричиняють тимчасове зменшення рівня йонів ВМ у воді рибницького ставу.

5. Природні сорбенти, а саме цеоліт, можуть бути ефективно використані для зниження вмісту ВМ у компонентах екосистеми невеликих рибницьких ставів. Зниження спостерігалось у воді, фітопланктоні та м'язовій тканині товстолоба протягом двох місяців після внесення цеоліту, причому для Плюмбуму та Кадмію динаміка зниження була різною.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 7

179. Андрющенко А. І., Вовк Н. І. Аквакультура штучних водойм. Частина II: індустріальна аквакультура: підручник. Київ, 2014. 586 с.
180. Арсан В. О. Енергозабезпечення організму коропа при адаптації до змін концентрації йонів важких металів у водному середовищі : Автореф. дис. ... канд. біол. наук: 03.00.10. Київ, 2004. 20 с.
181. Багдай Т. В. Адаптивні зміни метаболізму у коропа лускатого (*Cyprinus carpio* L.) на забруднення води важкими металами та пестицидами : автореф. дис. ... канд. с.-г. наук : 03.00.16. Львів, 2016. 22 с.
182. Балабан Р. Б. , Курант В. З. Деякі аспекти білкового обміну риб за дії важких металів. *Сучасні проблеми теоретичної та практичної іхтіології* : мат. VI Міжнар. іхтіологічної наук.-практ. конф. (Тернопіль, 9-12 жовтня 2013 р.). Т. : Вектор, 2013. С. 23–24.
183. Блага О. М. Концентрація високомолекулярних жирних кислот у печінці різних видів ставкових риб. *Рибогосподарська наука України*. 2008. № 1. С. 49–56.

184. Боднар О. І., Грубінко В. В. Мембранний механізм проникнення йонів металів у клітини водоростей. *Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Біологія. Спец. вип. : Гідроекологія*. 2010. Вип. 2 (43). С. 29–35.
185. Голембіовський А.О., Чудінович О.В. Гідротехнічні бар'єри на основі органоглин для захисту підземних вод від забруднень. *Екологія. Людина. Суспільство: XVI Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих учених*, К.: НТУУ «КПІ». 2013. С. 32–33.
186. Горда А. І., Костюк К. В., Грубінко В. В. Біосинтез вуглеводів, білків і ліпідів у *Chlorella vulgaris* Веїєр. за дії йонів важких металів. *Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Біологія. Спец. вип. : Гідроекологія*. 2010. Вип. 2 (43). С. 108–115.
187. Грубінко В. В., Киричук Г. Є., Курант В. З. Енергетична роль амінокислот у адаптації до важких металів прісноводних риб і молюсків. *Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Біологія. Спец. вип. : Молюски: результати, проблеми і перспективи досліджень*. Тернопіль. 2012. Вип. 2 (51). С. 71–86.
188. Грубінко В. В. Роль металів в адаптації гідробіонтів: еволюційно-екологічні аспекти. *Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Біологія*. Тернопіль. 2011. № 2 (47). С. 237–262.
189. ДСанПіН 2.2.4-171-10."Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною". Київ. 2010.
190. Добрянська Г. М., Швець Т. М., Янович Д. О., Мельник А. П. Особливості накопичення міді в складових екосистемі рибницького ставу. *Науковий вісник ЛНУВМБ імені С.З. Гжицького*. Том 16 № 3 (60). 2014. С. 295–300.
191. Добрянська Г. М., Литвинова Т. Г., Власова Н. М., Чужма Н. П., Качай Г.М., Цьонь Н.І. Стан екосистемі селекційного ставу при вирощуванні племінного матеріалу коропа та рослиноїдних риб. *Рибогосподарська наука України*. 2009. № 2. С. 24–32.

192. Дудкин С.И. Критерии оценки негативного воздействия антропогенного загрязнения на репродуктивную функцию азовского осетра : Материалы Первого конгр. Ихтиологов России. Москва, 1997. С. 217.
193. Евтушенко Н. Ю., Сытник Ю. М. Содержание тяжелых металлов в рыбах водоема охладителя Ладыжинской ГРЭС. *Всес. совещ. по рыбхоз. использ. тепл. вод* : тез. докл. Москва, 1990. С. 237–238.
194. Коваль В. О., Яковенко Б. В. Вплив катіонів важких металів, фенолу і аміаку на активність глюкозо-6-фосфатдегідрогенази в печінці і м'язах коропа в умовах зимівлі. *Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Біологія : Гідроекологія*. 2010. Вип. 2 (43). С. 256–259.
195. Коваль В. О., Яковенко Б. В. Перетворення гліцину в організмі коропа при токсичному навантаженні важкими металам. *Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Біологія*. 2011. № 2. С. 193–197.
196. Колесник Н. Л. Важкі метали в екосистемі ставів та їх вплив на рибопродуктивність і харчову цінність риби в умовах інтенсивного вирощування : дис. ... кандидата с.-г. наук : 06.02.03. Київ, 2012. 191 с.
197. Корево Н. І., Гандзюра В. П. Особливості впливу важких металів на риб за різної величини добового раціону. *Біологічні дослідження 2015: Збірник наукових праць*. Житомир: ПП «Рута», 2015. С.184–187.
198. Крушельницька О. В. Вплив забрудненості ставової води на білковий обмін коропа. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім. Гжицького*. 2014. Т. 16, № 3(3). С. 327–334.
199. Кулик М.Ф., Обертюх Ю.В., Скоромна О.І., Мельник Н.В., Андрійчук В.Ф., Костецька Ю.В. Неідентифіковані фактори впливу вулканічних туфів на організм тварин. *Корми і кормовиробництво*. 2004. Вип. 54. С. 234–242.
200. Курант В. З. Білковий обмін у прісноводних риб та його роль в процесах адаптації до дії йонів металів. *Сучасні проблеми теоретичної та практич-*

- ної іхтіології : мат. VI Міжнар. іхтіологічної наук.-практ. конф. (Тернопіль, 9-12 жовтня 2013 р.). Т. : Вектор, 2013. С. 175–177.
201. Курант В. З., Грубінко В. В. Вміст важких металів в організмі коропа при підвищеному їх вмісті у воді. *Біологія тварин*. 2002. Т. 4, № 1-2. С. 200–205.
202. Курант В. З. Накопичення важких металів та їх вплив на обмін речовин в організмі риби. *Концепція сталого розвитку та її реалізація в освіті : матеріали науково-практичної конф. присв'яч. 75-річчю ТНПУ ім. В. Гнатюка та хіміко-біологічного фак., 16-18 квітня 2015 р., м. Тернопіль. Тернопіль, 2015. С. 83–85.*
203. Курант В. З. Роль білкового обміну в адаптації риби до дії йонів важких металів : дис. ... д-ра біол. наук : 03.00.10. Київ, 2003. 340 с.
204. Кушкевич І. В., Гнатуш С.О., Гудзь С.П. Вплив важких металів на клітини мікроорганізмів. *Вісник Львівського ун-ту. Серія біологічна*. 2007. Вип. 45. С. 3–28.
205. Левкович С. Р. Вплив йонів кадмію та свинцю на активність ферментів антиоксидантної системи в еритроцитах білого товстолаба (*hypophthalmichthys molitrix*). *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім. С. З. Гжицького*. 2012. Т. 14, № 2(2). С. 89–92.
206. Линник П. Н., Зубко А. В., Зубенко И. Б., Игнатенко И. И., Малиновская Л. А. Влияние рН на миграцию различных форм металлов в системе "донные отложения – вода" в экспериментальных условиях. *Гидробиол. журн.* 2009. 45, № 1. С. 99–109.
207. Линник П. Н., Жежеря В. А., Линник Р. П., Иванечко Я. С. Влияние компонентного состава органических веществ на соотношение растворенных форм металлов в поверхностных водах. *Гидробиол. журн.* 2012. 48, № 5. С. 97–114.



208. Лобойко Ю. В. Абіотичні чинники водного середовища вирощувальних ставів. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім. Гжицького*. 2012. Т. 14, № 3(1). С. 136–142.
209. Лобойко Ю. В. Еколого-цитогенетичний моніторинг при вирощуванні коропа в рибницьких ставах: автореф. дис. ... канд. с.-г. наук: 06.02.03. Київ, 2002. 21 с.
210. Мелехова О.П. Оценка эмбриотоксичности водной среды // Известия РАН. – Т. 4 из Сер. биологическая. – Москва, 1994. – С. 661–666.
211. Мельник А. П., Стецюк З. О., Михайленко Н. Г. Застосування вапна у ємкостях для очищення води вирощувальних ставів від органічних та мінеральних забруднювачів. *Рибогосподарська наука України*. 2010. № 4. С. 69–72.
212. Мельник А. П., Стецюк З. О., Хижняк М. І. Результати дослідження з очищення води вирощувальних ставів за допомогою цеоліту. *Рибогосподарська наука України*. 2009. № 4. С. 28–32.
213. Мерва А. В., Янович В. Г. Вміст Fe, Mn, Cu, Zn, Cd в органах і тканинах коропа за різного вмісту селену у воді. *Біологія тварин*. 2008. Т. 10, № 1-2. С. 150–155.
214. Могильна К. Об'єм життєвого простору і сполуки важких металів як стресові чинники для риб. *Екологія. Людина. Суспільство: XVI Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих учених*, К.: НТУУ «КПІ». 2013. С. 163–164.
215. Настенко В. Б., Штеніков М. Д. Біосорбція важких металів металорезистентними бацилами, ізольованими із одеської затоки. *Екологія. Людина. Суспільство: XVI Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих учених*, К.: НТУУ «КПІ». 2013. С. 54–55.
216. Никаноров А. М., Жулидов А. В. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. Ленинград, СПб. : Гидрометеиздат, 1991. 312 с.

217. Олійник О. О. Моніторинг екологічного стану ставків у племінному рибницькому господарстві ВАТ "Сквиририбсільгосп". *Рибогосподарська наука України*. 2008. № 3. С. 52–56.
218. Оліфіренко В. В., Рачковський А. В., Воліченко Ю. М. Особливості розподілу важких металів у організмі коропових риб Дніпровсько-Бузького естуарію. *Таврійський науковий вісник*. 2012. Вип. 81. С. 360–361.
219. Орлова А.В., Ясько В.М., Макаріхіна І.В., Воловіч О.С. Вирощування риб в ставових господарствах півдня України та екологічна якість рибопродукції. *Вісник аграрної науки Причорномор'я*. 2010. Т. 50. С. 17–21.
220. Осадчий В.І., Мостова Н.М., Осадча Н.М. Оцінка вторинного забруднення водного середовища водойми-охолоджувача Запорізької АЕС важкими металами внаслідок дифузії з донних відкладів. *Наукові праці Українського науково-дослідного гідрометеорологічного інституту*. 2009. Вип. 258. С. 128–139.
221. Особа І.А., Тарасюк С.І., Грициняк І.І. Дослідження стану системи антиоксидантного захисту та перебігу процесів вільно-радикального окислення в організмі коропа та його гібридних груп. *Вісник аграрної науки Причорномор'я*. 2008. Вип. 3(46). С. 169–174.
222. Синюк Ю. В., Прібіч Ф. А. Фракційний склад білків *Daphnia magna* Straus як біомаркер інтоксикації важкими металами. *Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Біологія: Гідроекологія*. 2010. Вип. 2 (43). С. 441–444.
223. Ситник Ю. М., Шевченко П. Г., Олексієнко Н. В. Важкі метали в органах і тканинах каналного сома (*Ictalurus punctatus*) Ташлицької водойми-охолоджувача Південно-Української АЕС. *Біорізноманіття та роль тварин в екосистемах* : IV Міжнар. наук. конф. мат. Дніпропетровськ : Вид-во ДНУ, 2007. С. 170–171.
224. Ситник Ю. М., Мельник А.П. Важкі метали у м'язах риб-бентофагів київського водосховища (1988 – 2010 рр.). *Сучасні проблеми теоретичної*

- та практичної іхтіології* : мат. VI Міжнар. іхтіологічної наук.-практ. конф., Тернопіль, 9-12 жовтня 2013 р. Т. : Вектор, 2013. С. 245–248.
225. Ситник Ю. М., Арсан О. М., Засекін Д. А. Вміст та розподіл важких металів в органах і тканинах риби – основа технологічної карти для виготовлення екологічно чистої рибної продукції. *Аграрна наука і освіта*. 2007. Т.8. № 5-6. С. 53–58.
226. Смирнова С. М., Васильєва Т. А., Смирнов В. М. Особливості розподілу важких металів у рибах родини Бичкові (Gobiidae) в межах Бузького лиману. *Світ медицини та біології*. 2016. № 3 (57). С. 175–179.
227. Снітинський В. В., Левкович С.Р. Концентрація білка та співвідношення окремих білкових фракцій в сироватці крові у дворічних особин білого товстолоба (*Hypophthalmichthys molitrix*) за інтоксикації йонами кадмію. *Наук.-техн. бюл. Ін-ту біології тварин та Держ. н.-д. контрол. ін-ту ветпрепаратів та корм. добавок*. 2013. Вип. 14, № 1-2. С. 319–322.
228. Співак В.В., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. Адсорбція йонів важких металів природними та модифікованими бентаноїдами. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ» : «Хімія, хімічна технологія і екологія»*. Харків. 2010. Вип.11. С. 117–127.
229. Співак В.В. Сорбція поллютантів різного генезису природними та модифікованими сапонітовими глинами : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.21. Київ, 2013. 24 с.
230. Ткачук Н. А. Удосконалення процесу адсорбційного очищення питної води та водно-спиртових розчинів : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.18.12. Київ, 2010. 23 с.
231. Тучапська А. Я., Фріштак О. М., Качай Г. В. Фізіолого-біохімічний статус та рибницькі показники цьоголіток любінського лускатого коропа, які вирощувались при різному вмісті природного корму у раціоні. *Біологія тварин*. 2014. Т. 16, № 2. С. 134–140.

232. Филенко О. Ф., Михеева И. В. Основы водной токсикологии: навч. посіб. М. : Колос, 2007. 144 с.
233. Хоменчук В. О., Курант В.З., Грубінко В.В. Біологічні бар'єри накопичення металів рибами. *Сучасні проблеми теоретичної та практичної іхтіології* : мат. VI Міжнар. іхтіологічної наук.-практ. конф., м. Тернопіль, 9-12 жовтня 2013 р. Т. : Вектор, 2013. С. 287–291.
234. Хоменчук В. О. Механізми контролю акумулювання металів у риб. *Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Біологія*. 2015. № 3-4 (64). С. 692–699.
235. Хоменчук В. О., Бияк В.Я., Сімчук С.Р., Сенік Ю.І., Рабченко О.О., Курант В.З. Особливості поглинання йонів цинку та кадмію кишечником коропа. *Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Біологія : Гідроекологія*. 2010. Вип. 2 (43). С. 520–524.
236. Чужма Н. П., Базаєва А. М., Хижняк М. І. Розвиток фіто- і зоопланктону вирощувальних ставів при удобренні їх біогумусом і “Рівермом”. *Рибогосподарська наука України*. 2011. № 4. С. 19–25.
237. Шарамок Т. С., Федоненко О. В. Розподіл важких металів в екосистемі Петриківських ставів. *Проблеми екології та охорони природи техногенного регіону*. 2012. № 1. С. 173–178.
238. Шерман І. М., Гринжевський М. В., Желтов Ю. О., Пилипенко Ю. В., Воліченко М. І., Грициняк І. І. Годівля риб : підруч. для студ. Київ : "Вища освіта", 2001. 269 с.
239. Шерман І. М. Ставкове рибництво. Київ : Урожай, 1994. 336 с.
240. Щербак В. І., Семенюк Н. Є. Сучасний стан різноманіття фітопланктону колишнього рибницького ставу на р. Нивка. *Рибогосподарська наука України*. 2012. № 2. С. 27–31.
241. Adel M.E. Shalaby. (2007). Effect of EDTA on Toxicity Reduction of Cadmium in Relation to Growth, Some Haematological and Biochemical Profiles of Nile

- Tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Journal of Fisheries and Aquatic Science*. Vol. 2 P. 100–109.
242. Amer M. W., Khalili F. I., Awwad A. M. (2010). Adsorption of lead, zinc and cadmium ions on polyphosphate-modified kaolinite clay. *Journal of environmental chemistry and ecotoxicology*. Vol. 2(1). P. 001-008.
243. Baatrup E. (1991). Structural and functional effects of heavy metals on the nervous system, including sense organs, of fish. *Comp. Biochem Physiol C*. Vol. 100 (1-2). P. 253–257.
244. Berber-Mendoza M.S., Leyva-Ramos R., Alonso-Davila P., Mendoza-Barron J., Diaz-Flores P. E. (2006). Effect of pH and temperature on the ion-exchange isotherm of Cd (II) and Pb (II) on clinoptilolite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 81(6). P. 966–973.
245. Binkowski, Ł. J., & Sawicka-Kapusta, K. (2015). Cadmium concentrations and their implications in Mallard and Coot from fish pond areas. *Chemosphere*. Vol. 119. P. 620–625.
246. Brown D.W. (1979). Adsorption of Pb from solution on the quartz and feldspar containing silt fraction of natural streambed sediment. In: chemical modelling in aqueous system: speciation, sorption, solubility and kinetics. *Am. Chem. Symp.* Vol. 93. P. 237–260.
247. Brucka-Jastrzebska E., Protasowicki M. (2006). Changes of cadmium content in various organs of common carp (*Cyprinus carpio* L.) during the fast growth period following initial rearing in contaminated water. *Archives of polish fisheries*. Vol. 14, № 2. P. 183–194.
248. Buasri Achanai, et al. (2008). Use of natural clinoptilolite for the removal of lead (II) from wastewater in batch experiment. *Chiang Mai J. Sci* 35.3. P. 447–456.
249. Chi, Qiao-qiao, Guang-wei Zhu, and Alan Langdon.(2007). Bioaccumulation of heavy metals in fishes from Taihu Lake, China. *Journal of Environmental Sciences*. Vol. 19.12. P. 1500–1504.

250. Dallinger, R., Prosi, F., Segner, H., & Back, H. (1987). Contaminated food and uptake of heavy metals by fish: a review and a proposal for further research. *Oecologia*. Vol. 73(1). P. 91–98.
251. Dursun S., Pala A. (2007). Lead pollution removal from water using a natural zeolite. *Journal Of International Environmental Application And Science*. Vol. 7.1. P. 11–19.
252. Feng, J.-X., Gao, Q.-F., Dong, S.-L. and Sun, Z.-L. (2016). Transference of heavy metals (Hg, Cu, Pb and Zn) with the trophic structure in a polyculture pond: evidence from nitrogen stable isotope. *Aquac Res*. Vol. 47. P. 1996–2003.
253. Karez C. S., et al. (1994). Trace metal accumulation by algae in Sepetiba Bay, Brazil. *Environmental pollution*. Vol. 83.3. P. 351–356.
254. Kim S. G., Jee J. H., Kang J. C. (2004). Cadmium accumulation and elimination in tissues of juvenile olive flounder, *Paralichthys olivaceus* after sub-chronic cadmium exposure. *Environmental pollution*. Vol. 127. P. 117–123.
255. Krutibas D., Nanda B., Hota A. K. (1985). Uptake of lead from contaminated medium by *Heteropneustes fossilis* (Bloch). *Compar. Physiol. Ekol*. Vol. 10, № 3. P. 145–149.
256. Kwok, C. K., Liang, Y., Wang, H., Dong, Y. H., Leung, S. Y., & Wong, M. H. (2014). Bioaccumulation of heavy metals in fish and Ardeid at Pearl River Estuary, China. *Ecotoxicology and environmental safety*. Vol. 106. P. 62–67.
257. Lewis, T. and McIntosh, A., (1984). Accumulation of the trace elements lead and zinc by *Asellus communis* at three different pH levels. NTIS PB84 -202514.
258. Mazej, Z., Al Sayegh-Petkovšek, S., & Pokorný, B. (2010). Heavy metal concentrations in food chain of Lake Velenjsko jezero, Slovenia: an artificial lake from mining. *Archives of environmental contamination and toxicology*. Vol. 58(4). P. 998–1007.
259. Merlini, M. and Pozzi, G., (1977). Lead and freshwater fishes: Part I Lead accumulation and water pH. *Environ. Pollut*. Vol. 12 P. 167–172.

260. Mizrahi L., Achituv J. (1989). Effect of heavy metals ions on enzymes activity in the mediterranean mussel, *Donax trunculus*. *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.* Vol. 42. P. 854–859.
261. Naz S., Javed M. (2013). Relative Sensitivity of Chinese Carps (*Ctenopharyngodon Idella* and *Hypophthalmichthys Molitrix*) to Acute Exposure of Metals Mixtures. *J. Vet. Anim. Sci* 3.1-2. P.25–30.
262. Pandey, P., Sambhi, S. S., Sharma, S. K., & Singh, S. (2009). Batch adsorption studies for the removal of Cu (II) ions by zeolite NaX from aqueous stream. *Proceedings of the world congress on Engineering and computer science*. Vol. 1. P. 20–22.
263. Pitcher, S. K., R. C. T. Slade, Ward N. I. (2004). Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. *Science of the Total Environment*. Vol. 334. P. 161–166.
264. Salem, Z. B., Capelli, N., Laffray, X., Elise, G., Ayadi, H., & Aleya, L. (2014). Seasonal variation of heavy metals in water, sediment and roach tissues in a landfill draining system pond (Etueffont, France). *Ecological Engineering*. Vol. 69. P. 25–37.
265. Salt D. E. et al. (1995). Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Nature biotechnology*. Vol. 13.5. P. 468–474.
266. Sampath, K., R. James, and K. Sampath. (1999). Effect of EDTA on reduction of cadmium level in water and improvement of haematological parameters in *Oreochromis mossambicus* (Peters). *Acta Hydrobiologica*. Vol. 41. P. 37–43.
267. Sevcikova, M., Modra, H., Slaninova, A., Svobodova, Z. (2011). Metals as a cause of oxidative stress in fish: a review. *Vet Med*. Vol. 56(11). P. 537–546.
268. Spry, D. J., Wiener, J. G. (1991). Metal bioavailability and toxicity to fish in low-alkalinity lakes: a critical review. *Environmental Pollution*. Vol. 71(2). P. 243–304.

269. Stendahl D. H., J. B. Sprague. (1982). Effects of water hardness and pH on vanadium lethality to rainbow trout. *Water research*. Vol. 16.10. P. 1479–1488.
270. Stouthart, A. J. H. X., Spanings, F. A. T., Lock, R. A. C., Wendelaar Bonga, S. E., (1994). Effects of low water pH on lead toxicity to early life stages of the common carp (*Cyprinus carpio*), *Aquat. Toxicol.* Vol. 30. P. 137–151.
271. Vardia, H. K., Rao, P. S., Durve, V. S. (1988). Effect of copper, cadmium and zinc on fish-food organisms, *Daphnia lumholtzi* and *Cypris subglobosa*. *Proceedings: Animal Sciences*. Vol. 97(2), P. 175–180.
272. Volesky, B. (2007). Biosorption and me. *Water Research*, Vol. 41. P. 4017–4029.
273. Wang, Shaobin, and Yuelian Peng. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 156.1. P. 11–24.
274. Wehrheim B., and M. Wettern. (1994). Biosorption of cadmium, copper and lead by isolated mother cell walls and whole cells of *Chlorella fusca*. *Applied microbiology and Biotechnology*. Vol. 41.6. P. 725–728.
275. Whitley, L. S. (1968). The resistance of tubificid worms to three common pollutants. *Hydrobiol.* Vol. 32. P. 193–205.
276. Yi, Yu-Jun, and Shang-Hong Zhang. (2012). Heavy metal (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) concentrations in seven fish species in relation to fish size and location along the Yangtze River. *Environmental Science and Pollution Research*. Vol.19.9. P. 3989–3996.
277. Yurukova L., and K. Kochev. (1994). Heavy metal concentrations in freshwater macrophytes from the Aldomirovsko swamp in the Sofia District, Bulgaria. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. Vol. 52.4. P. 627–632.
278. Dai W, Du H, Fu L, Jin C, Xu Z, Liu H (2009). Effects of dietary Pb on accumulation, histopathology and digestive enzyme activities in the digestive system of *Tilapia (Oreochromis niloticus)*. *Biol. Trace Elem. Res.* Vol. 127. P. 124–131.



279. Zamzow, M. J., Eichbaum, B. R., Sandgren, K. R., & Shanks, D. E. (1990). Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. *Separation science and technology*. Vol. 25 : 13-15. P. 1555–1569.

## ВИСНОВКИ

Відповідно до поставленої мети і завдань дисертаційної роботи проведено аналіз вмісту важких металів в окремих ланках трофічного ланцюга штучних гідроекосистем. Підтверджено існуючі, а також отримано нові дані міграції важких металів у штучних гідроекосистемах, досліджено процес кумуляції та запропоновано нові підходи щодо зниження їх вмісту. Найважливіші наукові та практичні результати, які одержано в дисертації:

1. Проведені спостереження за концентрацією Плюмбуму та Кадмію у воді й донних відкладах штучної гідроекосистеми упродовж вегетаційного періоду засвідчили її помітні коливання без виразної часової динаміки. Вміст досліджуваних важких металів у воді рибоводних ставків не перевищував ГДК. Зокрема концентрація Плюмбуму становила 17-31%, Кадмію – 58-60% від ГДК, у донних відкладах відповідно – 51-54% та 76-79%.

2. Вміст Кадмію у фітопланктоні й бентосі дещо підвищувався упродовж періоду вегетації, а вміст Плюмбуму у фіто- та зоопланктоні знижувався. Згідно з нашими результатами коефіцієнти кумуляції із розрахунку на суху масу щодо Плюмбуму та Кадмію знижуються у такій послідовності: фітопланктон > бентос > зоопланктон. При цьому Плюмбум знижується у 4,9 та 2,4 рази, а Кадмій – у 1,5 та 16,7 рази.

3. В окремих органах і тканинах, зокрема у печінці та скелетних м'язах і зябрах білого товстолаба виявлена тенденція до зростання вмісту важких металів упродовж сезону (у 1,5-3,4 рази) та у дворічок порівняно з однорічками (у 1,9-8,2 рази).

4. У лабораторних умовах модельного досліду у забрудненій (2 та 5 ГДК) воді Плюмбумом і Кадмієм у білого товстолаба спостерігаємо зменшення кількості еритроцитів (на 7-18%), рівня гемоглобіну (на 7-41%) і гематокритного числа (на 8-30%). Зниження гемопоезу, еритропоезу, зумовлені присутністю йонів Кадмію, настають значно швидше порівняно з Плюмбумом.

5. Досліджено інтенсивний вплив субграничних концентрацій Кадмію та Плюмбуму на активність травних ферментів товстолоба. Динаміка дії цих металів відрізняється у проєкції на травні ферменти. Результати показали, що пригнічується активність амілази у 1,3-2,1 раза й трипсину у 1,6-2,3 раза. Відбувається повернення одного із ензимів – трипсину до порогового рівня, проте загалом спостерігали пригнічення травних процесів.

6. Дослідження активності ферментів системи антиоксидантного захисту у однорічок за модельних умов при понаднормовому забрудненні води йонами Плюмбуму дозволило встановити зниження активності супероксиддисмутази у печінці у 1,42 раза та каталази у 1,28 раза. При цьому не виявлено значного впливу йонів Плюмбуму на активність глутатіонпероксидази.

7. Встановлена відмінність між реакцією організму дворічок, яка виявилася у зниженні практично всіх антиоксидантних ензимів, що пояснюємо кумулятивним ефектом відповідно до віку білого товстолоба. Активність ферментів системи антиоксидантного захисту у дворічок у модельному досліді при понаднормовому забрудненні води йонами Плюмбуму у супроводжувалося зниженням активності супероксиддисмутази у печінці у 1,38 раза й каталази у 1,41 раза.

8. Проведені дослідження свідчать, що на міграцію важких металів вагомо впливає значення активної реакції водного середовища. Міграція Плюмбуму у організм товстолоба більше залежить від  $pH$ , ніж Кадмію. Виявлено значну дисперсію показників вмісту Плюмбуму порівняно із Кадмієм. При забрудненні 2 ГДК Плюмбуму вміст цього металу у м'язах товстолоба зріс у 2,36 раза через 10 днів за  $pH = 6$  і лише у 1,54 раза за  $pH = 8,5$ . Забруднення води 2 ГДК Кадмієм зумовило зростання його вмісту у м'язах відповідно у 1,58 раза і 2,33 раза.

9. Доведено, що повніша адсорбція Плюмбуму при застосуванні цеоліту відбувається у лужному середовищі, а Кадмій краще адсорбується у кислому середовищі. Через 20 днів при  $pH = 6$  вміст Плюмбуму у м'язах риб зростає у 11,0 раз та при  $pH = 8,5$  – у 7,6 раза. У випадку Кадмію концентрації металу

виявлено при підвищеному рівні  $pH$  (3,3 проти 3,1 кратного збільшення). Вапнування ставу впливає на інтенсивність міграції йонів Плюмбуму у організм товстолоба.

10. Розроблено ефективний спосіб зниження вмісту важких металів у штучній гідроекосистемі. Внесення цеоліту в став у розрахунку 282 кг/га дозволяє істотно знизити рівень концентрації йонів: Плюмбуму у 1,7 раза та Кадмію у 2,1 раза, у м'язовій тканині *Hypophthalmichthys molitrix Valenciennes* на 33% і 42% відповідно.

## ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

Інтенсивність накопичення Плюмбуму та Кадмію у однорічок білого товстолоба вища, порівняно із дворічками, а тому у випадку однорічок варто більше контролювати вміст йонів важких металів у воді й за можливості знижувати навіть субграничні рівні забруднення. Ці дослідження свідчать про те, що білий товстолоб варто надати роль біоіндикатора, оскільки гідролітичні функції трипсину за дії впливу Плюмбуму, в концентрації 0,5 ГДК на третю та сьому доби активуються, а активність амілази протягом трьох та семи діб дещо знижується, що свідчить про чутливість підшлункової залози товстолоба до дії низьких концентрацій Плюмбуму.

Рекомендовано внесення цеоліту від 282 кг/га по поверхні водного дзеркала як ефективного способу зниження вмісту важких металів у гідроекосистемах рибогосподарського призначення. Зокрема можна використовувати цей спосіб для очищення водойм від забруднювачів та одержання екобезпечної продукції. Вміст Плюмбуму при цьому зменшується у 1,7 раза і в подальшому повертається до попередніх значень; вміст Кадмію зменшується повільно протягом двох місяців у 2,1 раза. повніша адсорбція Плюмбуму при застосуванні цеоліту відбувається у лужному середовищі, а Кадмій краще адсорбується у кислому середовищі.

# ДОДАТКИ

## Додаток А

## Рисунки до розділу 2

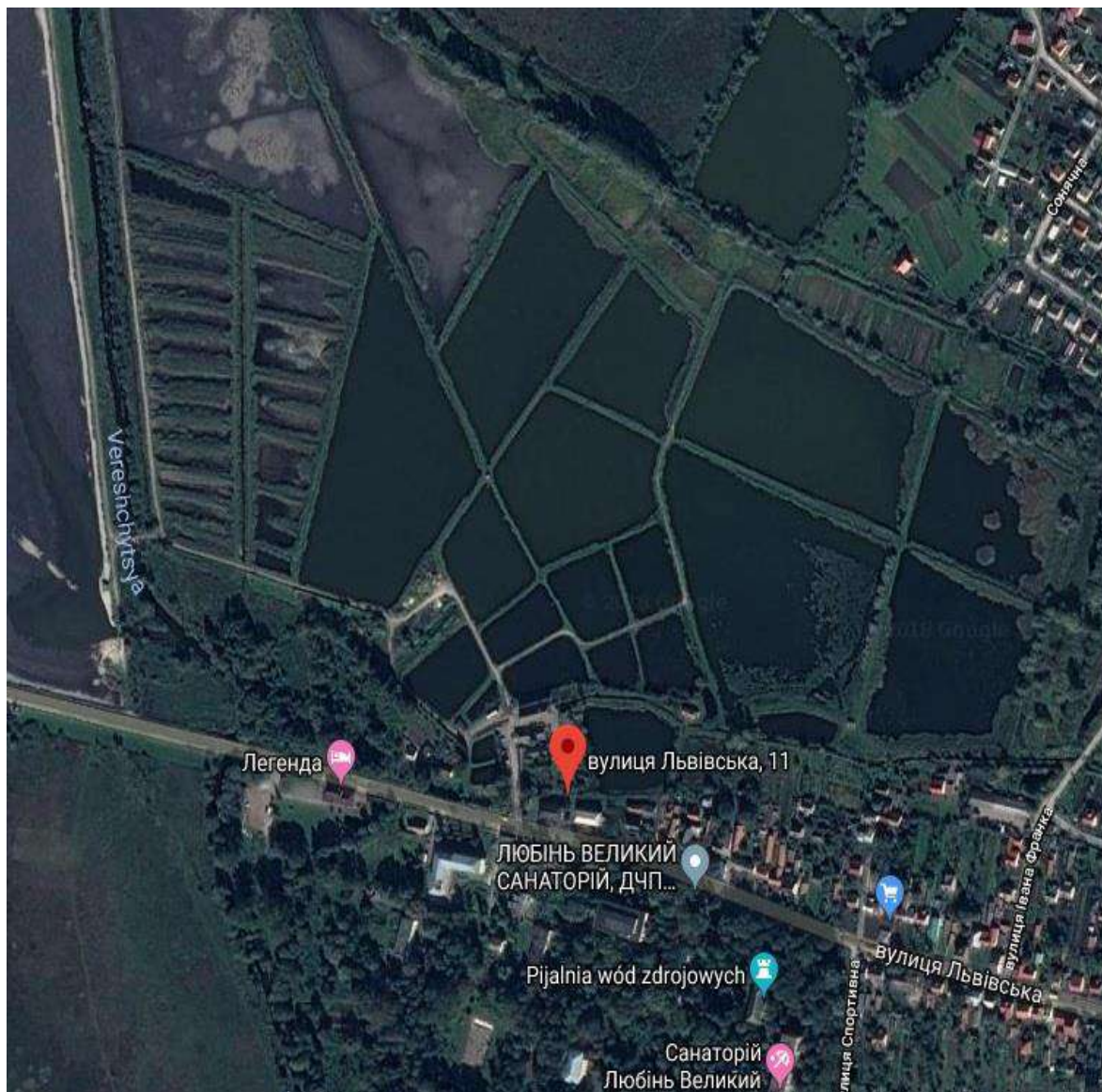


Рис. А.1. Карта розташування ставків Львівської дослідної станції Інституту рибного господарства НААН України, що живляться водою з річки Верещиця

**Додаткок Б**  
**Таблиці до розділу 3**

*Таблиця Б.1*

**Вміст Плюмбуму та Кадмію у воді та донних відкладах ставкової гідроекосистеми, ( $M \pm m$ ,  $n = 5$ )**

Група відбору	вміст у воді, мг/дм <sup>3</sup>		вміст у дон. відкладах, мг/кг	
	Pb	Cd	Pb	Cd
I (початок вегетації)	0,080±0,019	0,0020±0,0011	14,8±5,2	0,72±0,21
II (середина вегетації)	0,083±0,020	0,0021±0,0009	15,7±3,9	0,63±0,20
III (кінець вегетації)	0,069±0,017	0,0020±0,0008	15,6±5,1	0,65±0,18
ГДК	0,100	0,0050	32	3

Таблиця Б.2

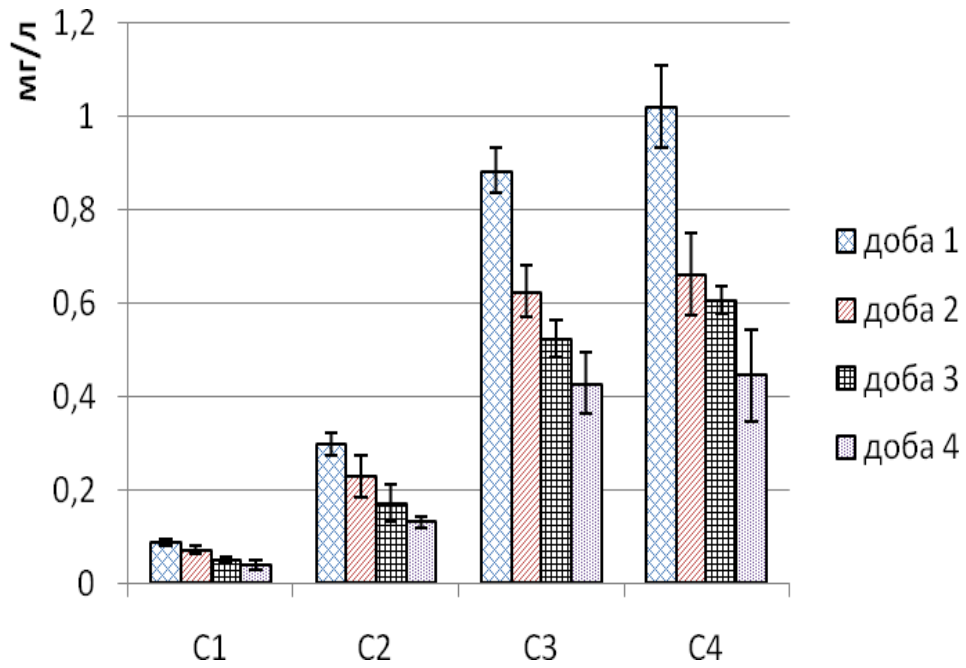
**Вміст Плюмбуму та Кадмію у планктоні та бентосі ставкової  
гідроекосистеми, ( $M \pm m$ ,  $n = 5$ )**

Група вегет. періоду	Фітопланктон		Зоопланктон		Бентос	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
I (поч.)	32,2±7,8	0,195±0,044	2,6±1,4	0,014±0,005	4,9±1,4	0,188±0,038
II (серед.)	19,8±6,9	0,303±0,104	2,0±1,2	0,017±0,004	5,3±1,2	0,248±0,051
III (кінець)	23,5±5,7	0,599±0,247	1,7±0,8	0,011±0,003	4,9±1,3	0,267±0,046



## Додаткок В

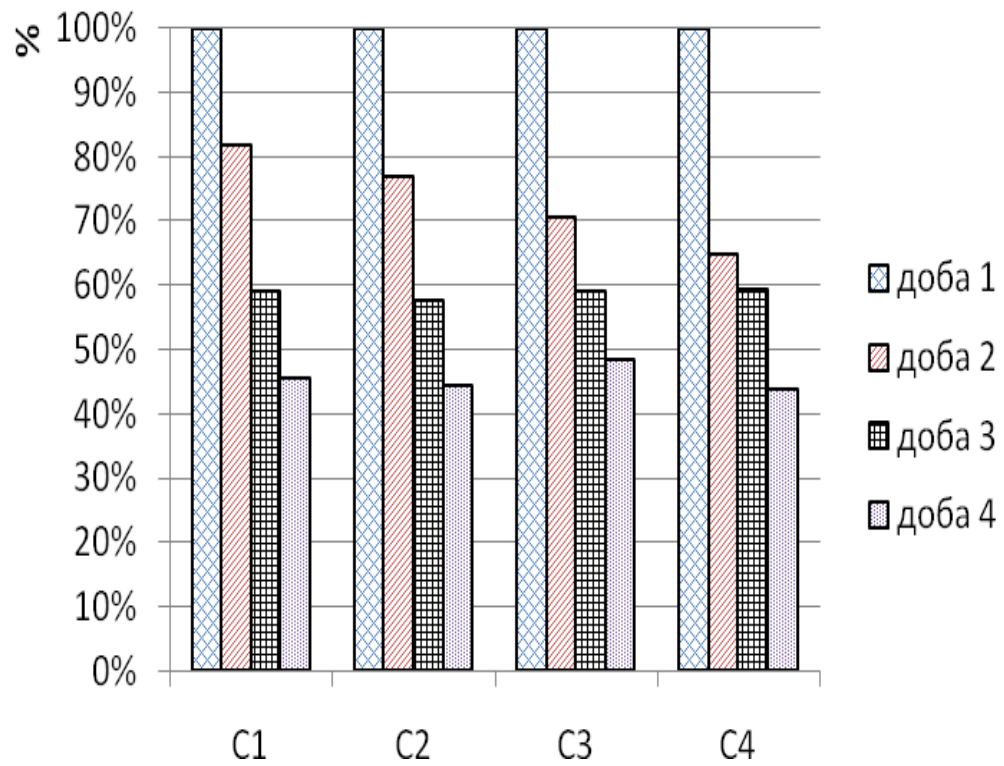
### Рисунки до розділу 6



*a*

Рис. В. 1. Динаміка змін вмісту йонів Плюмбуму у присутності  
цеоліту 5 г/100 мл:

*a* – абсолютна ( $C_N$ , г/мл)

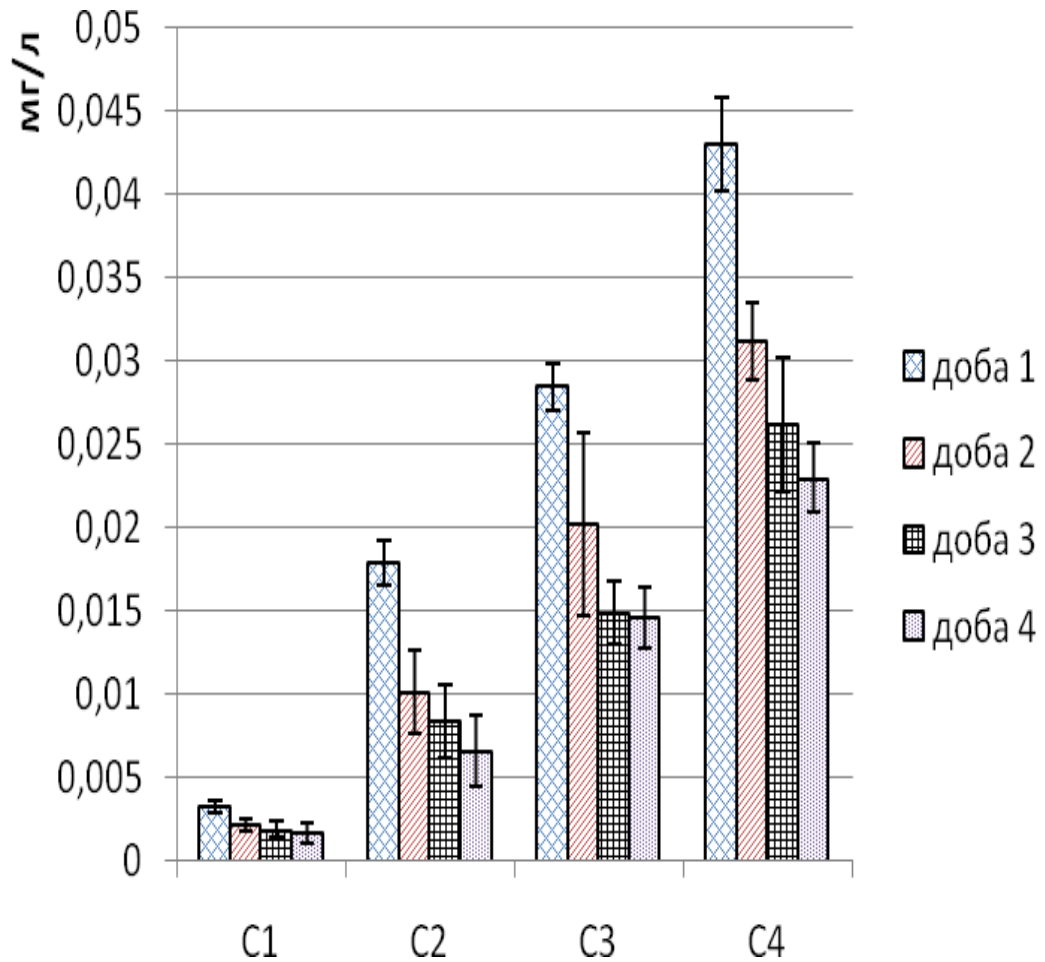


*б*

Рис. В. 1. Динаміка змін вмісту йонів Плюмбуму у присутності

цеоліту 5 г/100 мл:

*б* – відносна ( $C_N/C_0$ , %)



*a*

Рис. В. 2. Динаміка змін вмісту йонів Плюмбуму у присутності

цеоліту 5 г/100 мл:

*a* – абсолютна ( $C_N$ , г/мл)

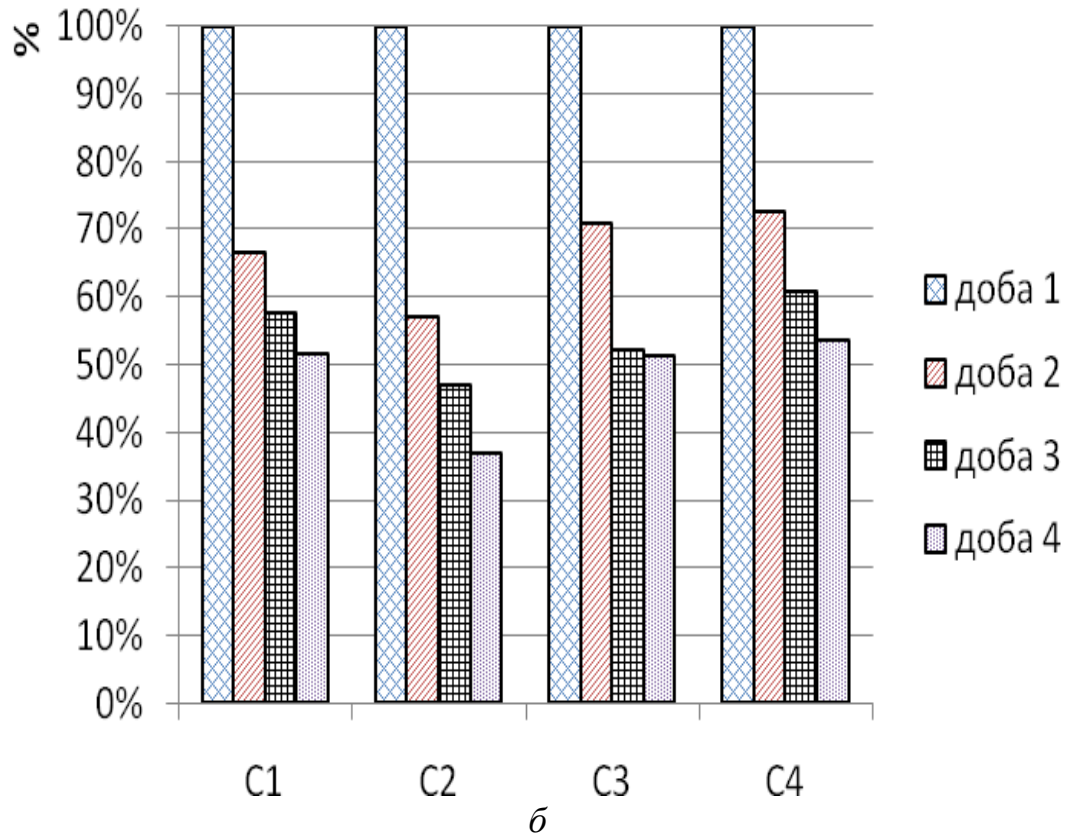


Рис. В. 2. Динаміка змін вмісту йонів Плюмбуму у присутності  
цеоліту 5 г/100 мл:  
 $\bar{b}$  – відносна ( $C_N/C_0$ , %)

## Додаток Г

**Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації (зазначаються назви конференції, конгресу, симпозіуму, семінару, школи, місце та дата проведення, форма участі)**

### *Статті у наукових фахових виданнях*

1. **Градович Н. І.,** Параняк Р. П., Осередчук Р. С. Розподіл свинцю та кадмію у гідроекосистемі рибоводницького ставу. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького*. 2015. Т. 17(3). С. 380–388. (Дисертантом наводиться аналіз та узагальнюється статистична інформація даних, підготовлено текст і зроблено висновки).

2. **Градович Н. І.** Вплив активної реакції водного середовища на акумуляцію окремих важких металів у м'язовій тканині білого товстолоба. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького*. 2016. № 1-3 (65). С. 194–199.

3. **Градович Н. І.,** Параняк Р. П., Забитівський Ю. М. Вплив цеолітів на вміст плюмбуму та кадмію у окремих ланках трофічного ланцюга гідроекосистем. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького*. 2016. № 2-2 (67). С. 61–65. (Дисертантом зібрано і проаналізовано статистичні матеріали, власні дані, підготовлено текст статті та сформульовано висновки).

4. Параняк Р. П., **Плодиста Н. І.** Активність антиоксидантних ферментів у печінці товстолоба за понаднормового рівня свинцю у воді. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького*. 2011. Т. 13, № 4 (4). С. 319–324. (Дисертантом зібрано й опрацьовано матеріали, написано 50% тексту статті і зроблено висновки).

5. **Плодиста Н.** Накопичення свинцю в тканинах товстолоба за понаднормового рівня свинцю у воді. *Вісник Львівського національного аграрного університету. Агрономія*. 2011. № 15(1). С. 508–512.

6. **Плодиста Н. І.** Осередчук Р. С. Основні шляхи забруднення агроєкосистем кадмієм та його вплив на організм тварин. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького*. 2010. Т. 12, № 3(4). С. 249–254. (Дисертантом узагальнено наукові джерела, написано 50% тексту статті).

**Статті у виданні, включеному до міжнародних наукометричних баз**

7. **Градович Н. І.** Екотоксичний вплив плюмбуму та кадмію на гематологічні параметри організму білого товстолоба (*Hyporhamphichthys molitrix*). *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького*. 2017. № 19 (74). С. 24–28.

8. **Градович Н. І.,** Параняк Р. П., Забитівський Ю. М. Особливості накопичення Плюмбуму та Кадмію в організмі білого товстолоба. *Біологія тварин*. 2015. Т. 17, № 4. С. 35–41. (Дисертантом здійснено польові дослідження, лабораторні аналізи, статистичне опрацювання даних, узагальнення результатів і зроблено висновки).

**Інші публікації**

9. **Градович Н. І.** Біомагніфікація важких металів у трофічних ланцюгах прісноводної екосистеми. *Вода: проблеми та шляхи вирішення: збірник статей науково-практичної конференції із міжнародною участю, м. Рівне-Житомир, 5-8 липня 2017 р. Рівне – Житомир, 2017. С. 70–73.*

10. **Градович Н. І.** Проблема токсичного забруднення гідроекосистеми / *Сучасний стан і перспективи ефективного використання земельних ресурсів Полісся: збірник статей науково-практичної конференції, м. Житомир, 19 травня 2018 року, Житомир, «Укрекобіокон», 2018. С. 39–44.*

11. **Плодиста Н. І.**, Осередчук Р. С. Плюмбум у біосфері та його токсичний вплив на живий організм. *Сільський господар* : щомісячний журнал: науково-виробничі, інформаційні, практичні поради, реклама та оголошення. 2010. №11. С. 29–31. (Дисертантом узагальнено наукові джерела, написано 50% тексту статті).

### ***Патенти***

12. Патент на корисну модель № 115739 U Україна, МПК: B01J 20/00, C02F 1/62, C02F 1/28, C02F 103/00. Спосіб зниження вмісту важких металів в гідроекосистемах / **Градович Н. І.**, Параняк Р. П., Забитівський Ю. М.; заявник та патентовласник Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького. № u201611368; заявл. 09.11.2016; опубл. 25.04.2017, Бюл. № 8. (*Дисертантом запропоновано створити новий, ефективний, простий у виконанні спосіб очищення гідроекосистеми за рахунок використання природного мінералу – цеоліту*).

13. Патент на корисну модель № 122549 U Україна, МПК: C02F 103/20, C02F 1/28, C02F 1/62, C02F 101/20, B01J 20/16. Спосіб зниження вмісту Кадмію у водоймах рибогосподарського призначення / Грициняк І. І., Параняк Р. П., **Градович Н. І.**, Забитівський Ю. М., Колесник Н. Л., Симон М. Ю.; заявник та патентовласник Інститут рибного господарства НААН України. № u201708564; заявл. 21.08.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1. (*Дисертант брала участь у використанні способу в рибному господарстві з метою проведення власних досліджень з теми дисертаційної роботи*).

14. Патент на корисну модель № 122550 U Україна, МПК: C02F 1/62, C02F 1/28, C02F 103/20, B01J 20/00, C02F 101/20. Спосіб зниження вмісту Кадмію у фітопланктоні водойм рибогосподарського призначення / Грициняк І. І., Параняк Р. П., **Градович Н. І.**, Забитівський Ю. М., Колесник Н. Л., Симон М. Ю.; заявник та патентовласник Інститут рибного господарства НААН України. № u201708565; заявл. 21.08.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1.

*(Дисертант брала участь у використанні способу в рибному господарстві з метою проведення власних досліджень з теми дисертаційної роботи).*

15. Патент на корисну модель № 122551 U Україна, МПК: C02F 1/62, B01J 20/00, C02F 103/20, C02F 101/20, C02F 1/28. Спосіб зниження вмісту Плюмбуму у фітопланктоні водойм рибогосподарського призначення / Грициняк І. І., Параняк Р. П., **Градович Н. І.**, Забитівський Ю. М., Колесник Н. Л., Симон М. Ю.; заявник та патентовласник Інститут рибного господарства НААН України. № u201708566; заявл. 21.08.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1. *(Дисертант брала участь у використанні способу в рибному господарстві з метою проведення власних досліджень з теми дисертаційної роботи).*

16. Патент на корисну модель № 122552 U Україна, МПК: C02F 101/20, C02F 1/62, B01J 20/00, C02F 103/20, C02F 1/28. Спосіб зниження вмісту Плюмбуму у м'язах риб / Грициняк І. І., Параняк Р. П., **Градович Н. І.**, Забитівський Ю. М., Колесник Н. Л., Симон М. Ю.; заявник та патентовласник Інститут рибного господарства НААН України. № u201708567; заявл. 21.08.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1. *(Дисертант брала участь у використанні способу в рибному господарстві з метою проведення власних досліджень з теми дисертаційної роботи).*

17. Патент на корисну модель № 122553 U Україна, МПК: C02F 1/62, C02F 1/28, B01J 20/00, C02F 101/20, C02F 103/00. Спосіб зниження вмісту Кадмію у м'язах риб / Грициняк І. І., Параняк Р. П., **Градович Н. І.**, Забитівський Ю. М., Колесник Н. Л., Симон М. Ю.; заявник та патентовласник Інститут рибного господарства НААН України. № u201708568; заявл. 21.08.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1. *(Дисертант брала участь у використанні способу в рибному господарстві з метою проведення власних досліджень з теми дисертаційної роботи).*

18. Патент на корисну модель № 122554 U Україна, МПК: C02F 101/20, C02F 1/62, B01J 20/16, C02F 103/20, C02F 1/28. Спосіб зниження вмісту Плюмбуму у водоймах рибогосподарського призначення / Грициняк І. І., Параняк Р. П., **Градович Н. І.**, Забитівський Ю. М., Колесник Н. Л.,



Симон М. Ю.; заявник та патентовласник Інститут рибного господарства НААН України. № u201708567; заявл. 21.08.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1. *(Дисертант брала участь у використанні способу в рибному господарстві з метою проведення власних досліджень з теми дисертаційної роботи).*

«ЗАТВЕРДЖУЮ»  
Ректор  
ЛНУВМБ ім. С.З. Гжицького  
д. вет. наук, професор  
Стибель В.В.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»  
Директор  
ДП ДГ Львівської дослідної  
станції ІРГ НААН  
Петрів В.Б.

“ “ \_\_\_\_\_ 2015 року “ 07 ” вересня \_\_\_\_\_ 2015 р.




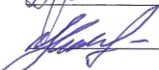
**АКТ**

**про здійснення виробничої перевірки науково-дослідної роботи  
«Удосконалення технології зниження вмісту важких металів у гідроекосистемі  
рибницького ставу»**

Ми, що нижче підписались, комісія в складі завідувача лабораторії селекції Сярого Б.Г., завідувача лабораторії іхтіопатології Піруса Р.І., м.н.с. лабораторії годівлі Борецької І.М., асистента кафедри екології та біології ЛНУ ветеринарної медицини і біотехнології імені С.З. Гжицького Градович Н.І., склали даний акт про те, що з метою виконання виробничої перевірки наукової роботи 05 травня 2016 року у два стави Дослідного господарства ЛДС ІРГ НААН, № 24(8) площею 0,10 га, та № 24 (20) площею 0,2 га було посаджено дві групи однорічок українського коропа Любінського внутрішньопородного типу коропа з середньою масою – 50г з щільністю 1000 екз/га в полікультурі з товстолобиком (щільність 100 екз/га). Після початку годівлі по поверхні води у став № 24(8) було внесено цеоліт у розрахунку 218,7 кг/га. У контрольний став № 24(20) – нічого не вносили.

07 вересня 2015 року, через три місяці експерименту були здійснені відбір проб води та тканини білого товстолобика на вміст Плюмбуму та Кадмію. Показано, що у ставі №24(8) вміст Плюмбуму у воді знизився у 1,9 разів, а Кадмію – у 2,81 рази. У м'язовій тканині товстолобика з дослідному ставу № 24(8), в якій вносили цеоліт, вміст Кадмію знизився на 45%, а Плюмбуму – на 33% відносно контролю.

Підписи:

 Сярий Б.Г.  
 Пірус Р.І.  
 Борецька І.М.  
 Градович Н.І.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»  
Ректор  
ЛНУВМБ ім. С.З. Гжицького,  
д. вет. наук, професор  
Стибель В.В.

ЗАТВЕРДЖУЮ»  
Директор  
ДНДГ Львівської дослідної  
станції ІРГ НААН  
Петрів В.Б.

“ “ 2015 року 07 вересня 2015 р.

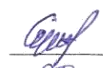



**АКТ**

**про здійснення виробничої перевірки науково-дослідної роботи  
«Удосконалення технології зниження вмісту важких металів у гідроекосистемі  
рибницького ставу»**

Ми, що нижче підписались, комісія в складі завідувача лабораторії селекції Сярого Б.Г., завідувача лабораторії іхтіопатології Піруса Р.І., м.н.с. лабораторії годівлі Борецької І.М., асистента кафедри екології та біології ЛНУ ветеринарної медицини і біотехнології імені С.З. Гжицького Градович Н.І., склали даний акт про те, що з метою виконання виробничої перевірки наукової роботи 05 травня 2016 року у два стави Дослідного господарства ЛДС ІРГ НААН, № 24(8) площею 0,10 га, та № 24 (20) площею 0,2 га було посаджено дві групи однорічок українського коропа Любінського внутрішньопородного типу коропа з середньою масою – 50г з щільністю 1000 екз/га в полікультурі з товстолобиком (щільність 100 екз/га). Після початку годівлі по поверхні води у став № 24(8) було внесено цеоліт у розрахунку 218,7 кг/га. У контрольний став № 24(20) – нічого не вносили.

07 вересня 2015 року, через три місяці експерименту були здійснені відбір проб води та тканини білого товстолобика на вміст Плюмбуму та Кадмію. Показано, що у ставі №24(8) вміст Плюмбуму у воді знизився у 1,9 разів, а Кадмію – у 2,81 рази. У м'язовій тканині товстолобика з дослідному ставу № 24(8), в який вносили цеоліт, вміст Кадмію знизився на 45%, а Плюмбуму – на 33% відносно контролю.

Підписи:

 Сярий Б.Г.  
 Пірус Р.І.  
 Борецька І.М.  
 Градович Н.І.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Перший проректор Львівського національного  
університету ветеринарної медицини та  
біотехнологій імені С.З. Гжицького, доцент



І. Б. Турко

2017 р.

### КАРТКА ЗВОРОТНЬОГО ЗВ'ЯЗКУ

Викладені в інформаційному листі здобувача кафедри екології та біології Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького Градович Ніни Ігорівни матеріали її кандидатської дисертаційної роботи на тему «Динаміка вмісту Плюмбуму та Кадмію в штучних гідроекосистемах та організмі *Hypophthalmichthys molitrix* Valenciennes і способи його корекції» та впровадження науково-дослідної роботи «Удосконалення технології зниження вмісту важких металів у гідроекосистемі рибницького ставу» використовуються у наукових дослідженнях та навчальному процесі на кафедрах екології та біології, водних біоресурсів та аквакультури Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького.

Матеріали, викладені у роботі, розглянуто і схвалено на засіданні кафедри екології та біології, протокол № 12 від «18» квітня 2017 року.

Декан факультету ветеринарної,  
гігієни, екології та права,  
доцент, кандидат ветеринарних наук

Р. А. Пеленьо