

ВОДНА ТОКСИКОЛОГІЯ

УДК 574.64:574.592

В.І. ЮРИШИНЕЦЬ, д. б. н., голов. наук. співроб., проф.,
Інститут гідробіології НАН України,
просп. Володимира Івасюка, 12, Київ, 04210, Україна
e-mail: ciliator@ukr.net
ORCID 0000-0001-6310-7874

І.М. КОНОВЕЦЬ, к. б. н., ст. наук. співроб., зав. лаб.,
Інститут гідробіології НАН України,
просп. Володимира Івасюка, 12, Київ, 04210, Україна
e-mail: i.m.konovets@gmail.com
ORCID 0000-0003-4234-5026

Л.С. КІПНІС, к. б. н., ст. наук. співроб., ст. наук. співроб.,
Інститут гідробіології НАН України,
просп. Володимира Івасюка, 12, Київ, 04210, Україна
e-mail: ecos_inhydro@ukr.net
ORCID 0000-0002-4008-5120

М.Т. ГОНЧАРОВА, к. б. н., ст. наук. співроб.,
Інститут гідробіології НАН України,
просп. Володимира Івасюка, 12, Київ, 04210, Україна,
e-mail: mariyagonch83@gmail.com
ORCID 0000-0003-3891-4572

Є.В. СТАРОСИЛА, к. б. н. ст., наук. співроб.,
Інститут гідробіології НАН України,
просп. Володимира Івасюка, 12, Київ, 04210, Україна
e-mail: jenuya_star@ukr.net
ORCID 0000-0001-5366-7894

Т.О. ЛЕОНТЬЄВА, д-р філос., м. н. с.,
Інститут гідробіології НАН України,
просп. Володимира Івасюка, 12, Київ, 04210, Україна
e-mail: leontieva3394@gmail.com
ORCID 0000-0003-4482-328X

О.В. РОМАНЕНКО, акад. НАН України, д. б. н., проф., зав. каф.,
Національний медичний університет імені О.О. Богомольця
просп. Берестейський, 34, Київ, 03057, Україна
Інститут гідробіології НАН України,
просп. Володимира Івасюка, 12, Київ, 04210, Україна
e-mail: bio.dep.nmu@gmail.com
ORCID 0000-0002-8622-1757

Ц и т у в а н н я: Юришинець В.І., Коновець І.М., Кіпніс Л.С., Гончарова М.Т., Старосила Є.В., Леонтьєва Т.О., Романенко О.В. Сучасні підходи до ідентифікації забруднювальних речовин, що спричиняють токсичність води і донних відкладів водних екосистем (огляд). *Гідробіол. журн.* 2024. Т. 60, № 6. С. 52—70.

СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО ІДЕНТИФІКАЦІЇ ЗАБРУДНЮВАЛЬНИХ РЕЧОВИН, ЩО СПРИЧИНЯЮТЬ ТОКСИЧНІСТЬ ВОДИ І ДОННИХ ВІДКЛАДІВ ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ (ОГЛЯД)¹

Проведено аналіз сучасних підходів щодо ідентифікації забруднювальних речовин, що спричиняють токсичність води і донних відкладів, які переважно керуються методологією EDA (Effect Directed Analysis — аналіз спрямований впливом), яка базується на біотестуванні сумішею оточуючого середовища (environmental mixtures) у поєднанні з послідовним зменшенням складності суміші шляхом фізико-хімічних маніпуляцій/фракціонування.

Ідея та процедура TIE (Toxicity Identification Evaluation — оцінювання ідентифікації токсичності) полягає у послідовності аналізів, спрямованих на ідентифікацію речовин, що викликають токсичність у воді і донних відкладах. Виконання досліджень зразків за цим підходом підрозділяють на три фази: Фаза I — визначення фізико-хімічних властивостей чинника токсичності (Characterization); Фаза II — аналітичне визначення чинника токсичності (Identification) та Фаза III — підтвердження того, що визначений чинник токсичності відповідає за всю виявлену негативну дію (Confirmation). Наведено опис різних варіантів фізико-хімічних маніпуляцій зі зразками води та донних відкладів задля зменшення їхньої токсичності та звуження кола припущень щодо можливих чинників формування токсичності.

Наведено дані стосовно методології біотестування, її сучасних модифікацій та деяких стандартизованих в Україні та світі методів.

Показано актуальну необхідність та можливість розвитку токсикологічних досліджень в Україні в напрямку застосування сучасних процедур ідентифікації забруднювальних речовин, що спричиняють токсичність води і донних відкладів у водних екосистемах.

Ключові слова: токсичність, вода та донні відклади, біотестування, TIE (Toxicity Identification Evaluation).

Сьогодення ставить перед людською цивілізацією виклики, вирішення яких є життєво необхідним для подальшого існування. Антропогенна трансформація біосфери призвела до різноманітних негативних наслідків, серед яких і повсюдна контамінація оточуючого середовища різноманітними забруднювальними речовинами. Забруднення навколишнього середовища походить з багатьох джерел промислового та сільськогосподарського виробництва, сфери побуту, споживання та використання, що формують пул численних та різноманітних хімічних речовин, які чинять навмисний або ненавмисний вплив на біосферу [18].

За приблизними оцінками на даний момент близько 100 000 хімічних речовин використовується щодня, а понад 50 мільйонів хімічних речовин відомо та зареєстровано, зокрема у реєстрах Хімічної реферативної служби (Chemical Abstracts Service, CAS). Комплексний хімічний моніторинг усіх цих речовин разом з величезною кількістю їхніх побічних про-

¹ Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України — Проект 2023.04/0045 «Розробка уніфікованої тест-системи для оцінки токсичності та ідентифікації класу забруднюючих речовин, що потрапляють у водні об'єкти внаслідок воєнних дій».

дуктів і продуктів трансформації неможливий і не вельми дієвий через обмежену доступність даних щодо впливу кожної речовини [28].

Визначення чинників, що спричиняють негативні екологічні зміни у водних екосистемах, може бути надзвичайно складним завданням, однак це необхідно для подальшого прийняття виважених обґрунтованих рішень та застосування відповідних ресурсів [57].

У зв'язку з цим було розроблено ряд науково обґрунтованих підходів, які дозволяють оцінювати безпечність оточуючого середовища для людини та живих організмів, встановлювати чинники формування токсичності.

Сучасні нормативні документи з водного менеджменту визнали, що один лише цілеспрямований хімічний аналіз у моніторингу не забезпечує належну оцінку небезпеки для біосфери [1]. Дослідниками відмічається, що для досягнення цілей чистої води та доброго екологічного стану необхідно також вирішити проблему забруднених донних відкладів як джерела небажаних сполук [26].

В Україні налічується понад 60 тис. річок і понад 20 тис. озер, які розташовані у районах дев'яти річкових басейнів. Угода про асоціацію з ЄС передбачає імплементацію в національне законодавство положень, що відповідають європейським нормативам з водного менеджменту [19]. Європейському шляху розвитку України кинула виклик загарбницька війна РФ, яка, крім усього іншого, здійснює потужний та багатогранний вплив на водні ресурси та гідроекосистеми. Вже є багато свідчень про цілеспрямований вплив воєнних дій на водні ресурси України, звітів міжнародних організацій, які розглядають наслідки цього впливу на інфраструктуру, водне господарство, якість води як ресурсу [20].

Метою даної роботи був аналіз сучасних підходів щодо ідентифікації забруднювальних речовин, що спричиняють токсичність води і донних відкладів (ДВ), оцінка вітчизняного досвіду та перспектив застосування подібних підходів в Україні.

Провідну роль у розробці сучасних методологічних підходів та принципів визначення і оцінки чинників токсичності води і донних відкладів прісноводних екосистем за допомогою біологічних методів відіграла Агенція з охорони довкілля США (US EPA — United States Environmental Protection Agency). У 1984 р. EPA запропонувала нову національну політику «Розробка дозволів на токсичні забруднюючі речовини на основі якості води» [74]. Цей документ містив дві дуже важливі новації у сфері контролю за скиданням токсичних стічних вод: 1) скиди окремих токсичних забруднювальних речовин не мають призводити до перевищення їхніх безпечних концентрацій у приймаючій водоймі; 2) на додаток до обмежень за хімічними показниками мають використовуватися також біологічні методи (випробування на токсичність). Застосування випробування зразків води на токсичність за допомогою методів біотестування було принципово важливим доповненням до стандартного регуляторного підходу, оскільки усувало низку недоліків суто хіміко-аналітичного підходу, зокрема — необхідність у визначенні кожної із забруднювальних

речовин, що потенційно можуть бути присутніми у складі досліджуваних зразків стічних вод [24].

Випробування на токсичність стічної води WET (Whole Effluent Toxicity — токсичність усього стоку) визначає комбінований вплив усіх присутніх у зразку хімічних речовин, відомих і невідомих, тих, що були у складі стічної та/або приймаючої води. Комплексний підхід WET не дозволяв у якості чинника токсичності визначити конкретну забруднювальну речовину (або групу споріднених забруднювальних речовин), хоча такі відомості вкрай важливі для з'ясування причини токсичності та пошуку науково обґрунтованих та економічно виважених рішень щодо її усунення.

Саме для подолання цієї проблеми спеціалісти EPA розробили процедуру TIE (Toxicity Identification Evaluation — оцінювання ідентифікації токсичності), яка за своїм змістом є одним з можливих підходів, що охоплює концепція EDA (Effect Directed Analysis — аналіз спрямований впливом) в широкому розумінні. EDA базується на біотестуванні сумішей оточуючого середовища (environmental mixtures) у поєднанні з послідовним зменшенням їхньої складності шляхом фракціонування. Таким чином звужується коло сполук, що потім мають підлягати ідентифікації як імовірні чинники токсичності [28]. Основні відмінності цих підходів полягають у застосуванні в EDA складних високоспеціалізованих аналітичних методів безвідносно до змін токсичності вихідного зразка та використанні біотестів *in vitro*, а у TIE — хімічний аналіз зі збереженням біодоступності токсичних речовин під час маніпуляцій та біотестування *in vivo* [30, 52].

Оцінити комплексний вплив різноманітних забруднювальних речовин за рівнем токсичності дозволяє використання методології та методів біотестування. Головні переваги цього підходу полягають у його відносній простоті та доступності, порівняно високій швидкості виконання дослідження, відсутності потреби у вартісних устаткуваннях та реактивах, високій чутливості коректно підібраних тест-організмів до мінімальних концентрацій токсичних агентів у водному середовищі.

Посилити інформативність біотестування може поєднання тестів на токсичність з певними процедурами обробки зразків води і донних відкладів, що призводять до зменшення біодоступності присутніх у сумішах оточуючого середовища забруднювальних речовин токсичної дії. Виявилось, що цей підхід може бути ефективним скринінговим методом при виявленні чинника токсичності у водному середовищі.

Суть методу TIE полягає у реєстрації відповіді тест-організмів при проведенні послідовної серії фізико-хімічних маніпуляцій з токсичним середовищем, що дозволяє ідентифікувати чинник або чинники токсичної дії [38—41]. У цьому підході вирізняють три стадії: Фаза I — визначення фізико-хімічних властивостей чинника токсичності (Characterization — характеризування); Фаза II — аналітичне визначення чинника токсичності (Identification — ідентифікація); Фаза III — підтвердження того, що

визначений чинник токсичності відповідає за всю виявлену негативну дію (Confirmation — підтвердження).

Оскільки ТІЕ є основним сучасним підходом, що в різних модифікаціях широко застосовується в токсикологічних та аналітичних дослідженнях, нижче наводимо більш детальний опис різних варіантів його складових.

Зразки води. Виконання ТІЕ-Фаза I спрямовано на встановлення фізико-хімічних властивостей тих речовин, які обумовлюють токсичність зразка. Це досягається певними процедурами фізико-хімічного впливу на пробу та виконанням супутніх коригуючих випробувань на токсичність. Кожна маніпуляція спрямована на визначення фізико-хімічних характеристик чинника токсичності шляхом перетворення певного класу хімічних речовин у біологічно недоступні. Процедури, що пропонуються, дозволяють розділити чинники токсичності на такі групи: летючі речовини, такі як органічні розчинники (наприклад, ксилол, бензол); токсичні речовини, пов'язані із завислими речовинами, які можуть стати доступними для організмів через споживання зависей (наприклад, пестициди та метали); окисники, такі як хлор; неіонні органічні речовини (наприклад, поліхлоровані дифеніли і поліароматичні вуглеводні); двовалентні перехідні метали (наприклад, кадмій, мідь, свинець, нікель і цинк); залежні від рН токсиканти, такі як аміак і сірководень [38].

У процесі виконання ТІЕ-Фаза I для виявлення токсичності проби води виконується початковий тест, в якому встановлюється наявність негативної дії суміші середовища на лабораторні тест-організми. Якщо прояви токсичної дії було виявлено, оригінальну пробу води розділяють на декілька частин, з якими проводять серію певних маніпуляцій, серед яких: коригування рН, фільтрація, аерація, додавання EDTA (етилендіамінтетраоцтова кислота), додавання натрію тіосульфату, твердофазна екстракція на сорбуючих смолах C₁₈ (октадецилсилан), пропускання через спеціалізовані іонообмінні смоли тощо; в разі необхідності коригування рН може супроводжувати зазначені процедури. Після кожної маніпуляції проводять тести на токсичність, у тому числі повторюють базовий початковий тест (без зміни нативного стану проби).

Коригування рН виконують з метою виявлення забруднювальних речовин, які при зміні цього показника змінюють свої властивості (леткість, розчинність, швидкість дисоціації та ін.) та ступінь токсичного впливу (речовини з кислотними та основними властивостями). Від рН може залежати швидкість гідролізу деяких органічних забруднювальних речовин. Зниження рН у більшості випадків призводить до підвищення розчинності металів і, таким чином, збільшення токсичності проби. Коригування рН виконують зазвичай з подальшою фільтрацією (для виявлення токсичних речовин, пов'язаних із зависями/колоїдами) та/або аерацією (для усунення летких, легкорозчинних або легкоокиснюваних токсичних речовин). Тест з градуйованим рН в діапазоні 6—9 виявляє токсичність, яка пов'язана з аміаком і сірководнем, у варіантах з високим рН спостерігається підвищення концентрації токсичної неіонізованої

форми аміаку, тоді як низький рН змінює іонний баланс у напрямку підвищення концентрації токсичного сірководню.

Додавання EDTA застосовують для виявлення токсичності, яка спричинена присутністю двовалентних металів (Me^{2+}), хелатування металів через взаємодію з EDTA переводить розчинений метал у нетоксичну форму шляхом утворення міцного комплексу метал-EDTA. Більшість позитивно заряджених іонів металів взаємодіють з EDTA, але двовалентні перехідні метали Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} і Mn^{2+} мають особливо високу спорідненість [22, 69].

Додавання натрію тіосульфату виконують для виявлення таких токсичних агентів як хлор, діоксид хлору, моно- та дихлораміни, бром, йод, іони марганцю та деяких електрофільних органічних хімічних речовин. Тіосульфат використовують також як хелатуючий агент для деяких катіонних металів, оскільки він ефективний у зв'язуванні Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{2+} , Hg^{2+} , з меншою спорідненістю до Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} і Mn^{2+} [39].

За допомогою методів ТІЕ, описаних вище (аерація, фільтрація, твердофазна екстракція, додавання тіосульфату натрію та EDTA, корекція рН) можна ідентифікувати чинники токсичної дії у порових водах та водних витяжках і в подальшому екстраполювати токсичну дію на цільні ДВ. Незважаючи на широке використання, методи ТІЕ з поровими водами та водними витяжками ДВ мають певні методичні застарогі з декількох причин: 1) можливе зменшення вмісту забруднюючих речовин певних класів (наприклад, через адсорбцію на поверхні випробувальної посудини); 2) виключення інших важливих шляхів впливу забруднюючих речовин на бентосні організми в процесі випробування токсичності (зокрема, аліментарного), 3) додатковий стрес для бентосних тест-організмів (відсутність джерела їжі, завелике освітлення тощо), що призводить до хибно негативних результатів (наприклад, негативна дія, спричинена голодуванням, а не впливом токсикантів) [39, 71].

Донні відклади. Розробка методів ТІЕ для донних відкладів базувалася на ідеях і підходах, що були стандартизовані для аналізу токсичності зразків води, проте ідентифікація чинників токсичності в цільних донних відкладах є відносно новим підходом, спрямованим на встановлення об'єктивних причин негативного впливу донних відкладів на бентосні організми [46]. Подібно до методів, розроблених для стічних і забруднених природних вод, його суть полягає в тому, що забруднюючі речовини, відповідальні за токсичний вплив, можуть бути ідентифіковані за допомогою серії процедур, призначених для зниження біодоступності та, внаслідок цього, токсичності ключових класів забруднювальних речовин. Розробка і стандартизація методів ТІЕ для ДВ мають певні труднощі через наявність у системі тестування різних фізичних фаз, складність і мінливість хімічного складу ДВ, а також різноманіття шляхів впливу забруднювальних речовин на тест-організми. Забруднювачі можуть розподілятися між водою та ДВ залежно від таких чинників як розчинність у воді, рН, окиснювально-відновний потенціал, спорідненість до органічних сполук, розмір часток ДВ та ін. Через різноманітність шляхів впливу

забруднювальних речовин на організми, що мешкають у ДВ, їхня біодоступність та токсичність може варіювати залежно від виду досліджуваного організму (тест-об'єкта), а не лише від властивостей ДВ [23, 35, 54, 56]. Бентосні організми зазнають впливу забруднювальних речовин через воду (поглинання розчинених речовин), частинки відкладів та живі організми (аліментарний шлях) [60, 72, 75]. Тип і доступність їжі, швидкість її споживання, ефективність асиміляції, фізіологічні процеси, такі як шляхи екскреції та детоксикації, впливають на швидкість надходження та виведення, і в кінцевому підсумку впливають на токсичність забруднюючих речовин [21].

Метод ТІЕ для цільних ДВ [39] є більш інформативним порівняно з тестуванням порових вод, через те, що він включає визначення впливу як твердої, так і водної фази на досліджувані організми. Результати експозиції у цільних ДВ є більш релевантними, оскільки: тест-організм перебуває у більш стабільних концентраціях токсикантів протягом періоду досліджень завдяки меншій їх втраті у тестовій ємності та через поглинання тестовими організмами або внаслідок інших причин; тест є ближчим до дослідження реальної експозиції забруднювальних речовин *in situ* завдяки обмеженим маніпуляціям з пробами ДВ; тест дозволяє врахувати потенційний внесок багатьох шляхів надходження токсикантів; тест дозволяє врахувати фізичну взаємодію між організмом і ДВ (наприклад, біотурбація внаслідок накопчування організмів тощо); умови враховують наявність природного джерела їжі (органічна речовина, детрит) для організмів.

Для ідентифікації чинників токсичності у ДВ, окрім методів, розроблених для зразків води, було запропоновано використання інших маніпуляцій, які з різним ступенем селективності здатні знижувати токсичність зразка, спричинену певною групою забруднювальних речовин. На деяких з них варто зупинитись детальніше.

Виявлення токсичного впливу, спричиненого аміаком. Опубліковано низку підходів до зменшення біодоступності та токсичності аміаку в дослідях з цільними ДВ, включно з використанням макроводоростей, що додаються до поверхневого шару води, та змішуванням цеоліту безпосередньо з ДВ. До морських і естуарних проб ДВ, що містили підвищені концентрації аміаку, додавали макроводорість *Ulva lactuca* для зменшення їхньої токсичності [49, 61]. Показано, що *U. lactuca* може значно знизити концентрацію загального та неіонізованого аміаку у поверхневому шарі води у досліді з цільними ДВ, однак цей процес не є специфічним і характеризується сезонною динамікою, що обмежує можливість його застосування.

Використання цеолітної смоли SIR600[®] для зниження концентрації та токсичності аміаку при тестуванні ДВ також дало позитивні результати [27]. Було показано ефективність використання цієї речовини для зниження токсичності аміаку для бокоплавів *Ampelisca abdita* [31]. Інший, менш поширений метод зниження токсичності аміаку в дослідях з ціль-

ними ДВ передбачає постійне очищення/оновлення шару води навколо тест-об'єкта [42].

Виявлення токсичного впливу, спричиненого металами. Методи ідентифікації металів, що знаходяться у розчиненому стані у ДВ як чинника токсичної дії зазвичай передбачають додавання у зразки хелатуючих смол (наприклад, SIR300[®]) [29]. Маючи відповідні функціональні групи (R-CH₂-N(COOH)₂), SIR300[®] знижує концентрацію катіонів металів у розчині за рахунок обміну з протиіонами (водень та натрій) шляхом хелатування позитивно заряджених іонів двовалентних металів, що мають більшу спорідненість (наприклад Cd, Cu, Zn, Pb, Ni).

Окрім металів у катіонній формі, метали, які входять до складу аніонів, також можуть бути важливими забруднювачами ДВ. Для їх зв'язування використовують аніонообмінні смоли, які працюють шляхом обміну негативно заряджених іонів (хлорид і сульфат) на аніони, що знаходяться у розчині і мають вищу спорідненість. Селективна до арсенатів смола ASM-10-HP[®] і селективна до хроматів смола SIR700[®] були ефективно використані для зниження їхньої концентрації та токсичності у дослідях з цільними ДВ [32]. Проте існує висока ймовірність, що застосування цих смол може також впливати на токсичність металів у катіонній формі, що призводитиме до невірної визначення чинника токсичності.

Вважається, що ДВ з надлишком так званих «летких сульфідів» (acid volatile sulfide) містять низьку концентрацію катіонів багатьох перехідних металів і, як наслідок, не повинні бути токсичними для водної біоти [36, 70]. Запропонований на основі цього метод US EPA передбачає додавання розчину Na₂S до ДВ [39] і, після врівноваження протягом 24—96 год, подальше тестування їхньої токсичності за допомогою тест-організмів. Показано, що цей метод був ефективним для зниження токсичності ДВ з високим вмістом кадмію, міді, свинцю та цинку. Проте ефективність використання цього методу залежить від досягнення надлишкової кількості сульфідів відносно вмісту розчинених металів [39].

Виявлення токсичного впливу, спричиненого неіонними органічними речовинами. Вважається, що біодоступність і токсичність неіонних органічних забруднювальних речовин (nonionic organic) у водному середовищі залежать в першу чергу від їхнього розподілу між водною та твердою фазами, при цьому критичним чинником у розподілі між цими двома фазами є органічний вуглець [37]. З огляду на це було розроблено методику додавання до цільних ДВ порошкоподібного активованого вугілля [47]. Було показано, що ця процедура знижує токсичність ДВ, які містять неіонні органічні сполуки з log K_{ow} від 4 до 8. Крім того, додавання порошкоподібного активованого вугілля ефективно зменшувало токсичність ДВ, забруднених помірними концентраціями поліхлорованих біфенілів та поліароматичних вуглеводнів. Хоча активоване вугілля є дуже ефективним для зниження біодоступності та токсичності різних органічних забруднювальних речовин, воно не адсорбує селективно лише ці речовини. Так, концентрація та токсичність у ДВ таких металів як мідь і

свинець також можуть значно знижуватися в присутності активованого вугілля [47].

Додавання вуглецевих адсорбуючих смол Ambersorb 563°, 572°, 1500° і Amberlite XAD4° також знижує токсичність шляхом перерозподілу забруднювальних речовин з ДВ у сорбційні фази. Показано, що ці смоли не токсичні для тест-організмів та ефективні для зниження біодоступності неіонних органічних забруднювальних речовин [42, 54, 76]. Перевага їхнього використання порівняно з активованим вугіллям полягає у тому, що смоли можуть бути виділені з ДВ після завершення тестування токсичності шляхом просіювання з подальшим екстрагуванням з них забруднювальних речовин органічними розчинниками і їхнім аналітичним визначенням (ТІЕ-Фаза II).

Метою ТІЕ-Фаза II є ідентифікація забруднювальних речовин, які підозрюються у токсичній дії, що була виявлена на ТІЕ-Фаза I, за допомогою методів розділення та фракціонування [39, 40]. На цій фазі використовуються більш специфічні методи підготовки зразків та аналізу, які спрямовані на виявлення конкретної хімічної групи забруднювальних речовин з метою виділення речовин, що спричиняють токсичну дію. Це дає змогу підготувати пробу води або донних відкладів для хімічного аналізу. Ця фаза зазвичай завершується аналітичною ідентифікацією речовини, яка підозрюється в токсичній дії. Традиційна ТІЕ-Фаза II при дослідженні токсичності цільних донних відкладів зосереджується на аналізі обмеженої кількості цільових забруднюючих речовин і визначенні причинності шляхом порівняння вмісту виявлених забруднюючих речовин в ДВ та їхніх порогів токсичності. Використання більш специфічних методів підготовки зразків на цій фазі може призводити до часткового ігнорування питання біодоступності під час ідентифікації забруднювальних речовин [52].

Останній етап — ТІЕ-Фаза III, підтвердження — складається з низки кроків, призначених для підтвердження того, що підозрювані чинники токсичності правильно ідентифіковані і відповідають за прояв всієї токсичності. Зазвичай етап підтвердження слідує за експериментами по визначенню токсичності (Фаза I) та аналізом і додатковими експериментами, проведеними з визначення токсичності (Фаза II). Проведення одного експерименту або тесту нечасто переконливо доводить причину токсичності, тому для забезпечення вагомості доказів на Фазі III використовуються усі можливі практичні підходи. Серед тих, які часто є корисними для забезпечення достовірності та надійності, є пошук кореляційних відносин, спостереження за симптомами токсичного ефекту, порівняння відносної чутливості різних видів до тих чи інших токсикантів, додавання речовин «підозрюваних» у прояві токсичності, оцінка балансу мас та додаткових коригувань гідрохімічних характеристик води [41]. Однак часто між виконанням Фаз ТІЕ може не бути чіткої межі, вони можуть відбуватися послідовно та тривати одночасно.

Аналіз результатів досліджень, проведених протягом 1990—2010 рр. з використанням процедури ТІЕ для ідентифікації основних класів ток-

сикантів (неіонні органічні хімічні речовини, метали та аміак), дозволив зробити певні узагальнення щодо чинників токсичності в екосистемах різного типу [46]. Автори цього дослідження проаналізували результати 36 наукових робіт, які стосувалися використання процедури ТІЕ для 67 проб донних відкладів, приділяючи увагу їхній приналежності до прісноводних або морських екосистем, а також типу досліджуваної матриці (суміші середовища існування: цільні донні відклади або порові води). Виявилося, що неіонні органічні речовини, окремо або у поєднанні з іншими забруднювачами, були причетні до 70 % усіх проявів токсичності. Дослідження, проведені з використанням методів ТІЕ на поровій воді, виявили певне переважання кількості випадків токсичності через такі органічні речовини порівняно з «катионними» металами (67 і 49 % відповідно). На відміну від цього, дослідження на цільних донних відкладах показали, що 90 % випадків проявів токсичності відбувались завдяки присутності неіонних органічних речовин, окремо або в поєднанні з іншим токсикантами, а «катионні» метали відігравали значно меншу роль (менше 20 % випадків). Аміак був визнаний головним чинником токсичності у невеликій кількості проб донних відкладів. Автори роблять висновки про те, що відмінності у результатах двох типів досліджень спричинені методичними відмінностями, які можуть призводити як до переоцінювання, так і недооцінювання ролі деяких чинників токсичності [46].

В останні роки відбувається активне застосування підходів ТІЕ, при цьому особлива увага дослідників приділяється підбору та відпрацюванню оптимальних алгоритмів і адекватних наборів тестів для надійної ідентифікації чинників токсичності води і донних відкладів (як цільних, так і порових вод), залежно від особливостей водних об'єктів та вимог дослідження. Розширюється спектр організмів, які використовуються для проведення ТІЕ, зокрема до їх переліку додано таких бентонтів як веслоногі раки [34], хірономіди та амфіподи [55].

Активно розвиваються методи проведення процедури ТІЕ *in situ*, такий підхід допомагає уникати помилок, пов'язаних з відбором проб та їхньою лабораторною обробкою, дозволяє провести експонування тест-організмів з урахуванням змін природних чинників, а також зменшити ресурсоемність дослідних випробувань [33, 73].

Так, поєднання процедури ТІЕ (*in situ*) з контролем гідрохімічних показників та оцінкою переносу токсикантів завислими речовинами дозволило встановити, що негативна дія на тест-організми іноді спостерігається і на ділянках з низьким вмістом забруднювальних речовин — проте лише за суттєвих добових коливань вмісту розчиненого кисню [57].

Співробітництво науковців Інституту гідробіології НАН України з колегами з US EPA дозволило успішно застосувати підходи ТІЕ при дослідженні негативних змін в деяких водних об'єктах України, набути досвіду планування та проведення випробувальних процедур [43, 48, 68].

Біотестування як основний метод оцінки токсичності. Саме реакція біотестів у експериментах є мірилом токсичності, за змінами якої

спостерігають у процесі фізико-хімічних маніпуляцій зі зразками води та донних відкладів (як цільних, так і їхніх водних витяжок, а також порових вод) при виконанні процедур TIE та EDA. Хоча огляд методів біотестування не є предметом цієї публікації, слід зазначити, що вони активно розвиваються в Україні та світі [25, 50, 51, 58, 59 та ін.]. Стандарти з біотестування води та донних відкладів розробляються і затверджуються багатьма організаціями у світі, зокрема Американським товариством тестування матеріалів (American Society for Testing Materials — ASTM), Агентством з охорони навколишнього середовища США (US EPA), Центром екологічних технологій Канади (Environmental Technology Centre, Canada — ETC), Організацією економічного співробітництва та розвитку (Organization for Economic Cooperation and Development — OECD), Міжнародною організацією зі стандартизації (International Organization for Standardization — ISO) та ін.

На цей час в Україні ще не розроблені стандарти біотестування цільних донних відкладів. Для оцінки токсичності зразків води (включно з поровими водами і водними витяжками ДВ) пропонується низка методів із застосуванням різних груп біотестів. При виборі біотестів керуються кількома принципами, серед яких зокрема: швидкість реакції біотесту, специфічність/неспецифічність до дії певних токсикантів та ін. Найбільш інформативним є застосування батареї біотестів на тест-організмах різних трофічних рівнів і систематичних груп. Серед стандартизованих вітчизняних біотестів застосовується біотестування з використанням люмінісцентних бактерій *Vibrio fischeri* (методи встановлення пригнічувальної дії проб води на світловипромінювання для щойно підготовлених бактерій, висушених рідинним десикантом та ліофілізованих) [5—7], тест на пригнічення росту бактерій *Pseudomonas putida* [4], вимірювання токсичності за уповільненням життєдіяльності нітрифікувальних мікроорганізмів активного мулу [16]. Випробування на пригнічення росту стандартизовано також для одноклітинних зелених водоростей видів *Pseudokirchneriella subcapitata* і *Desmodesmus subspicatus* [14]. Бактерії та одноклітинні еукаріоти характеризуються високою швидкістю реакції на токсичний вплив і є зручними об'єктами для генетичних модифікацій, що підвищують їхню чутливість та індикативні прояви [45, 77].

Застосовуються методи визначення токсичності на вищих водних рослинах — рясці малій та ряскокореневій [8, 9].

Найбільш поширені стандартизовані біотести в Україні використовують гіллястовусих ракоподібних *Daphnia magna* і *Ceriodaphnia affinis*, які дозволяють визначення летальної, сублетальної та хронічної токсичності хімічних речовин та води [2, 3, 10]. Активно застосовуються також риби *Brachydanio rerio* при визначенні гострої летальної токсичності води за схемами статичного, напівстатичного та проточного методів [11—13], а також ембріони та ікра прісноводних риб [15].

Сучасні методи біотестування орієнтуються на реєстрацію впливу токсикантів як на певні аспекти життєдіяльності (спадковість, відтворення, метаболізм та ін.), так і реакцію усього організму (загибель). Розвиток

сучасних молекулярно-генетичних методів дозволив підвищити індикаційні характеристики біотестів за рахунок генетичних трансформацій певних видів та розвитку системи реєстрації певних змін (мутації, конформації органічних молекул та ін.) Завдяки цьому розвинувся новий напрям застосування біосенсорів та біотестів *in vitro*. Через високу чутливість, швидку реакцію та простоту експлуатації хіміо-/біосенсори добре підходять для швидкого екологічного моніторингу. Сучасні біосенсори для тестування на токсичність зосереджені на виявленні продуктів пошкодження ДНК, ефектів руйнування стероїдних гормонів і інгібування ферментів та ін. Поєднання хіміо- та біосенсорів пропонується для майбутнього вдосконалення аналітичних інструментів в EDA та розробки нових технологій виявлення чинників токсичності довкілля [53].

Перелік стандартизованих методик з оцінки токсичності донних відкладів у світі охоплює широкий спектр таксономічних груп тест-організмів, включно з мешканцями власне дна — бентосними аннелідами, моллюсками, ракоподібними, личинками комах [25, 50, 51, 58, 59 та ін.].

Розробки співробітників Інституту гідробіології — авторів цієї статті — розвивають науковий напрямок з впровадження сучасних методів біотестування в Україні та можуть стати науковою основою стандартизації методів біотестування донних відкладів, зокрема — із застосуванням хірономід *Chironomus riparius* та ракоподібних родини Gammaridae [17, 44, 63—67].

Таким чином, в Україні є наукові та організаційно-технічні передумови для розвитку комплексної методології з оцінки та ідентифікації чинників токсичної дії у воді та донних відкладах природних та антропогенно порушених водних об'єктів. Розвиток такого комплексного підходу вкрай необхідний для швидкої ідентифікації чинників токсичності в умовах агресії РФ та постійного і непрогнозованого забруднення поверхневих водних об'єктів внаслідок воєнних дій.

Висновки

Таким чином, сучасні підходи щодо ідентифікації забруднювальних речовин, що спричиняють токсичність води і донних відкладів спираються на методологію EDA (аналіз спрямований впливом), яка базується на біотестуванні сумішей оточуючого середовища (environmental mixtures) у поєднанні з послідовним зменшенням складності суміші шляхом фізико-хімічних маніпуляцій/фракціонування.

Найбільш відомий підхід TIE (оцінювання ідентифікації токсичності) полягає у послідовності аналізів, спрямованих на ідентифікацію речовин, що викликають токсичність у воді та донних відкладах. За допомогою поєднання тестів на токсичність разом з фізичними і хімічними маніпуляціями зі зразками TIE дозволяє поступово звужувати фокус дослідження на речовині, яка підозрюється в токсичності. Методи TIE були розроблені для того, щоб, наскільки це можливо, зберегти зв'язки між оригінальним зразком, який досліджується, і токсичністю, що спостерігається.

Даний підхід та його модифікації підрозділяють на три фази: Фаза I — визначення фізико-хімічних властивостей чинника токсичності (Characterization — характеризування); Фаза II — аналітичне визначення чинника токсичності (Identification — ідентифікація); Фаза III — підтвердження того, що визначений чинник токсичності відповідає за всю виявлену негативну дію (Confirmation — підтвердження).

Сучасні підходи пропонують широкий спектр методів, спрямованих на виявлення речовин різної хімічної природи і фізико-хімічних властивостей. Арсенал цих методів постійно доповнюється, а алгоритми їхнього поєднання вдосконалюються. Їхнє застосування в практиці вітчизняних скринінгових досліджень може бути надзвичайно перспективним при виявленні чинника токсичності у водних об'єктах, що потерпають внаслідок воєнних дій.

Аналіз доступних літературних джерел світового та вітчизняного досвіду показує, що наявний науковий та технічний потенціал дозволяє розробити наукові основи та в майбутньому впровадити у практику комплексну процедуру ідентифікації забруднювальних речовин, що спричиняють токсичність води і донних відкладів в Україні.

Список використаної літератури

1. Водна Рамкова Директива 2000/60/ЕС. Основні терміни та їх визначення. EU Water Framework Directive 2000/60/EC. Definitions of Main Terms. Київ, 2006. 240 с.
2. ДСТУ 4173:2003. Якість води. Визначення гострої летальної токсичності на *Daphnia magna* Straus та *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Cladocera, Crustacea) (ISO 6341:1996, MOD).
3. ДСТУ 4174:2003. Якість води. Визначення хронічної токсичності хімічних речовин та води на *Daphnia magna* Straus та *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Cladocera, Crustacea) (ISO 10706:2000, MOD).
4. ДСТУ EN ISO 10712:2022. Якість води. Тест на пригнічення росту *Pseudomonas putida* (тест на пригнічення розмноження клітин *Pseudomonas*).
5. ДСТУ EN ISO 11348-1:2022. Якість води. Визначення пригнічувальної дії зразків води на світловипромінювання *Vibrio fischeri* (тест із використанням люмінесцентних бактерій). Частина 1. Метод із використанням свіжопідготовлених бактерій.
6. ДСТУ EN ISO 11348-2:2022. Якість води. Визначення пригнічувальної дії зразків води на світловипромінювання *Vibrio fischeri* (тест із використанням люмінесцентних бактерій). Частина 2. Метод із застосуванням рідких висушених бактерій.
7. ДСТУ EN ISO 11348-3:2022. Якість води. Визначення пригнічувальної дії зразків води на світловипромінювання *Vibrio fischeri* (тест із використанням люмінесцентних бактерій). Частина 3. Метод із застосуванням ліофілізованих бактерій.
8. ДСТУ EN ISO 20079:2022. Якість води. Визначення токсичного впливу складових води та стічних вод на ряску (*Lemna minor*). Тест на пригнічення росту ряски.
9. ДСТУ EN ISO 20227:2022. Якість води. Визначення пригнічувальної дії стічних вод, природних вод і хімікатів на ріст ряски *Spirodela polyrhiza*. Метод із використанням незалежного мікробіотесту вихідної культури.
10. ДСТУ EN ISO 6341:2022. Якість води. Визначення пригнічення рухливості *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea). Випробування на гостру токсичність.
11. ДСТУ EN ISO 7346-1:2022. Якість води. Визначення гострої летальної токсичності речовин для прісноводної риби (*Brachydanio rerio* Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)). Частина 1. Статичний метод.

12. ДСТУ EN ISO 7346-2:2022. Якість води. Визначення гострої летальної токсичності речовин для прісноводних риб (*Brachydanio rerio* Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)). Частина 2. Напівстатичний метод.
13. ДСТУ EN ISO 7346-3:2022. Якість води. Визначення гострої летальної токсичності речовин для прісноводних риб (*Brachydanio rerio* Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)). Частина 3. Проточний метод.
14. ДСТУ EN ISO 8692:2022. Якість води. Тест на пригнічення росту прісноводних водоростей із використанням одноклітинних зелених водоростей.
15. ДСТУ ISO 12890:2005. Якість води. Визначення токсичності на ембріонах та ікрі прісноводних риб. Напівстатичний метод (ISO 12890:1999, IDT).
16. ДСТУ ISO 9509:2013. Якість води. Визначення токсичності за оцінюванням уповільнення життєдіяльності нітрифікувальних мікроорганізмів активного мулу (ISO 9509:2006, IDT).
17. Оцінка токсичності донних відкладів прісноводних об'єктів за допомогою біотестування. Методичні рекомендації / М.Т. Гончарова, Л.С. Кіпніс, І.М. Коновець, Ю.Г. Крот. Київ, 2019. 131 с.
18. Романенко О.В., Костильов О.В. Основи екології: Навчальний посібник. Київ : Фітосоціоцентр, 2001. 150 с.
19. Afanasyev S.O. Problems and progress of investigations of hydroecosystems' ecological state in view of implementation of EU environmental directives in Ukraine. *Hydrobiol. J.* 2019. Vol. 55, N 2. P. 3—17.
20. Afanasyev S.O. Impact of war on hydroecosystems of Ukraine: Conclusion of the first year of the full-scale invasion of Russia (a review). *Ibid.* 2023. Vol. 59, N 4. P. 3—16.
21. Ahearn G.A., Mandal P.K., Mandal A. Mechanisms of heavy-metal sequestration and detoxification in crustaceans: A review. *J. Comp. Physiol. B.* 2004. Vol. 174. P. 439—452.
22. Alves A.V., Ferraz M.A., Moreno B.B. et al. Microscale toxicity identification evaluation (TIE) for interstitial water of estuarine sediments affected by multiple sources of pollution. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2022. Vol. 29, N 7. P. 10122—10137.
23. Anderson B.S., Hunt J.W., Phillips B.M. et al. Comparison of marine sediment toxicity test protocols for the amphipod *Rhepoxynius abronius* and the polychaete worm *Nereis (Neanthes) arenaceodentata*. *Environ. Toxicol. Chem.* 1998. Vol. 17. P. 859—866.
24. Ankley G.T., Hockett J.R., Mount D.I., Mount D.R. Early evolution of the toxicity identification evaluation process: contributions from the United States Environmental Protection Agency effluent testing program. / Ed. by Brack W. Effect-directed analysis of complex environmental contamination. The Handbook of environmental chemistry. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011. Vol 15. P. 1—18.
25. ASTM E1706-19. Standard test method for measuring the toxicity of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.
26. Bakker J.F., Belzunce-Segarra M.J. Castro R. et al. Effect directed analysis and toxicity identification evaluation. In: Brack, W. (eds) Effect-directed analysis of complex environmental contamination. The Handbook of Environmental Chemistry. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011. Vol 15. P. 83—118.
27. Besser J.M., Ingersoll C.G., Leonard E.N., Mount D.R. Effect of zeolite on toxicity of ammonia in freshwater sediments: implications for toxicity identification evaluation procedures. *Environ. Toxicol. Chem.* 1998. Vol 17. P. 2310—2317.
28. Brack W., Ulrich N., Bataineh M. Separation techniques in effect-directed analysis. / Ed. by Brack W. Effect-directed analysis of complex environmental contamination. The Handbook of environmental chemistry. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011. Vol 15. P. 83—118.
29. Burgess R.M., Cantwell M.G., Pelletier M.C. et al. Development of a toxicity identification evaluation procedure for characterizing metal toxicity in marine sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 2000. Vol. 19. P. 982—991.

30. Burgess R.M., Ho K.T., Brack W., Lamoree M. Effects-directed analysis (EDA) and toxicity identification evaluation (TIE): Complementary but different approaches for diagnosing causes of environmental toxicity. *Environ. Toxicol. Chem.* 2013. Vol. 32, N 9. P. 1935—1945.
31. Burgess R.M., Pelletier M.C., Ho K.T. et al. Removal of ammonia toxicity in marine sediment TIEs: a comparison of *Ulva lactuca*, zeolite and aeration methods. *Mar. Pollut. Bull.* 2003. Vol. 46. P. 607—618.
32. Burgess R.M., Perron M.M., Cantwell G.C. et al. Marine sediment toxicity identification evaluation methods for the anionic metals arsenic and chromium. *Environ. Toxicol. Chem.* 2007. Vol. 26. P. 61—67.
33. Burton G.A., Cervi E.C., Meyer K. et al. A Novel *in situ* toxicity identification evaluation (iTIE) system for determining which chemicals drive impairments at contaminated sites. *Environ. Toxicol. Chem.* 2020. Vol. 39, N 9. P. 1746—1754.
34. Camargo J., Cruz A., Campos B. et al. Use, development and improvements in the protocol of whole-sediment toxicity identification evaluation using benthic copepods. *Mar. Pollut. Bull.* 2015. Vol. 91, N 2. P. 511—517.
35. Cesar A., Marin A., Marin-Guirao L., Vita R. Amphipod and sea urchin tests to assess the toxicity of Mediterranean sediments: the case of Portman Bay. *Sci. Mar.* 2004. Vol. 68. P. 205—213.
36. Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J. et al. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 1992. Vol. 26. P. 96—101.
37. Di Toro D.M., Zarba C.S., Hansen D.J. et al. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic chemicals using equilibrium partitioning theory. *Environ. Toxicol. Chem.* 1991. Vol. 10. P. 1541—1583.
38. EPA 600/6-91-003. Methods for aquatic toxicity identification evaluations. Phase I. Toxicity characterization procedures (second edition). 1991. 100 p.
39. EPA 600/R-07-080. Sediment toxicity identification evaluation (TIE) phases I, II, and III. Guidance document. 2007. 145 p.
40. EPA 600/R-92-080. Methods for aquatic toxicity identification evaluations. Phase II. Toxicity identification procedures for samples exhibiting acute and chronic toxicity. 1993. 70 p.
41. EPA 600/R-92-081. Methods for aquatic toxicity identification evaluations. Phase III. Toxicity confirmation procedures for samples exhibiting acute and chronic toxicity. 1993. 32 p.
42. Ferretti J.A., Calesso D.F., Hermon T.R. Evaluation of methods to remove ammonia interference in marine sediment toxicity tests. *Environ. Toxicol. Chem.* 2000. Vol. 19. P. 1935—1941.
43. Goncharova M.T., Kipnis L.S., Konovets I.M. et al. Ecological assessment of water and sediments quality of the Opechen lakes system (Kyiv). *Hydrobiol. J.* 2020, Vol. 4, N 56. P. 71—83.
44. Goncharova M.T., Romanenko O.V., Kipnis L.S. et al. Cytogenetic analysis of the crustacean *Pontogammarus robustoides* (Amphipoda, Gammaridae) at increased water temperature under conditions of microcosm. *Ibid.* 2024. Vol. 60, N 1. P. 43—53.
45. Hassan S.H.A., Van Ginkel S.W., Hussein M.A.M. et al. Toxicity assessment using different bioassays and microbial biosensors. *Environ. Int.* 2016. Vol. 92—93. P. 106—118.
46. Ho K.T., Burgess R.M. What's causing toxicity in sediments? Results of 20 years of toxicity identification and evaluations. *Environ. Toxicol. Chem.* 2013. Vol. 32, N. 11. P. 2424—2432.
47. Ho K.T., Burgess R.M., Pelletier M.C. et al. Use of powdered coconut charcoal as a toxicity identification and evaluation manipulation for organic toxicants in marine sediments. *Ibid.* 2004. Vol. 23. P. 2124—2131.
48. Ho K.T., Konovets I.M., Terletska A.V. et al. Contaminants, mutagenicity and toxicity in the surface waters of Kyiv, Ukraine. *Mar. Pollut. Bull.* 2020, Vol. 155. P. 111153.

49. Ho K.T., Kuhn A., Pelletier M.C. et al. Use of *Ulva lactuca* to distinguish pH-dependent toxicants in marine waters and sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 1999. Vol. 18. P. 207—212.
50. ISO 14371:2012. Water quality. Determination of fresh water sediment toxicity to *Heterocypris incongruens* (Crustacea, Ostracoda). 2012. 16 p.
51. ISO 16303:2013. Water quality. Determination of toxicity of fresh water sediments using *Hyalella azteca*. 2013. 27 p.
52. Li H., Yi X., Cheng F. et al. Identifying organic toxicants in sediment using effect-directed analysis: a combination of bioaccessibility-based extraction and high-throughput midge toxicity testing. *Environ. Toxicol. Chem.* 2019. Vol. 53, N 2. P. 996—1003.
53. Li M., Guo L.-H. Chemo/biosensors towards effect-directed analysis: An overview of current status and future development. *Trends Anal. Chem.* 2023. Vol. 158. P. 116824
54. McElroy A.E., Elskus A.A., Fay A.A. New approaches for toxicity identification evaluation of hydrophobic organic contaminants in sediments. *ASTM Spec. Tech. Publ.* 2000. 1381. P. 239—255.
55. Mehler W.T., Keough M.J., Pettigrove V. Development of whole-sediment toxicity identification and evaluation (TIE) techniques for two Australian freshwater species: *Chironomus tepperi* and *Austrochiltonia subtenuis*. *Environ. Toxicol. Chem.* 2017. Vol. 36, N 9. P. 2476—2484.
56. Milani D., Reynoldson T.B., Borgmann U., Kolasa J. The relative sensitivity of four benthic invertebrates to metals in spiked-sediment exposures and application to contaminated field sediment. *Ibid.* 2003. Vol. 22. P. 845—854.
57. Nichols E.R., Burton G.A. Jr, Lavoie D. et al. Teasing out the effects of natural Stressors at chemically contaminated sites. *Ibid.* 2024. Vol. 43, N 7. P. 1524—1536.
58. OECD, Test N 233: Sediment-water chironomid life-cycle toxicity test using spiked water or spiked sediment, OECD guidelines for the testing of chemicals, Section 2, OECD Publishing, Paris. 2010. 29 p.
59. OECD, Test N 235: *Chironomus* sp., acute immobilisation test, OECD guidelines for the testing of chemicals, Section 2, OECD Publishing, Paris. 2011. 17 p.
60. Otchere F.A. Heavy metal concentrations and burden in bivalves (*Anadara (Senilia) senilis*, *Crassostrea tulipa* and *Perna perna*) from lagoons in Ghana: model to describe mechanism of accumulation/excretion. *Afr. J. Biotechnol.* 2003. Vol. 2. P. 280—287.
61. Pelletier M.C., Ho K.T., Cantwell M. et al. Use of *Ulva lactuca* to identify ammonia toxicity in marine and estuarine sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 2001. Vol. 20. P. 2852—2859.
62. Phillips B.M., Anderson B.S., Hunt J.W. et al. Solid-phase sediment toxicity identification evaluation in an agricultural stream. *Ibid.* 2006. Vol. 25. P. 1671—1676.
63. Romanenko V.D., Goncharova M.T., Konovets I.M. et al. Method of complex assessment of the bottom sediments toxicity using benthic and planktonic organisms. *Hydrobiol. J.* 2012. Vol. 48, N 2. P. 30—39.
64. Romanenko V.D., Goncharova M.T., Konovets I.M., Kipnis L.S. Morphophysiological and cytogenetic modifications in *Chironomus riparius* (Diptera: Chironomidae) under the impact of copper ions. *Ibid.* 2012. Vol. 48, N 61. P. 86—94.
65. Romanenko V.D., Goncharova M.T., Konovets I.M., Kipnis L.S. Selection of mineral substrates by *Chironomus riparius* larvae. *Ibid.* 2017. Vol. 53, N 3. P. 100—106.
66. Romanenko V.D., Kipnis L.S., Goncharova M.T., Podrugina A.B. Toxicoresistance of invasive Gammaridae (Crustacea: Amphipoda) of the littoral zone of the Dnieper reservoirs to the heavy metal ions. *Ibid.* 2014. Vol. 50, N 2. P. 51—57.
67. Romanenko V.D., Konovets I.M., Goncharova M.T. et al. Methodic approaches to identification of the toxic compounds class in the bottom sediments of the fresh water bodies. *Ibid.* 2018. Vol. 54, N 6. P. 94—103.
68. Romanenko V.D., Lyashenko A.V., Afanasyev S.A. et al. Comprehensive characteristics of bottom sediments of water bodies of various types in the Kiliya delta of the Danube river. *Ibid.* 2011. Vol. 47, No 5. P. 3—20.

69. Schubauer-Berigan M.K., Amato J.R., Baker S.E. et al. The behavior and identification of toxic metals in complex mixtures: examples from effluent and sediment pore water toxicity identification evaluations. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1993. Vol. 24. P. 298—306.
70. Simpson S.L. A rapid screening method for acid-volatile sulfide in sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 2001. Vol. 20. P. 2658—2661.
71. Simpson S.L., Batley G.E. Disturbances to metal partitioning during toxicity testing of iron (II)-rich estuarine pore waters and whole sediments. *Ibid.* 2003. Vol. 22. P. 424—432.
72. Simpson S.L., King C.K. Exposure-pathway models explain causality in whole-sediment toxicity tests. *Environ Sci. Technol.* 2005. Vol. 39. P. 837—843.
73. Steigmeyer A.J., Zhang J., Daley J.M. et al. An *in situ* toxicity identification and evaluation water analysis system: Laboratory validation. *Environ. Toxicol. Chem.* 2017. Vol. 36, N 6. P. 1636—1643.
74. USEPA OW-FRL-2533-1. Development of water quality-based permit limitations for toxic pollutants; National Policy. *Federal Register*. 1984. Vol. 49. No 48. P. 9016.
75. Wang F., Chapman P.M. Biological implications of sulfide in sediment — a review focusing on sediment toxicity. *Environ. Toxicol. Chem.* 1999. Vol. 18. P. 2526—2532.
76. West C.W., Kosian P.A., Mount D.R. et al. Amendment of sediments with a carbonaceous resin reduces bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Ibid.* 2001. Vol. 20. P. 1104—1111.
77. Zheng G., Wang Y., Qin J. Microalgal motility measurement microfluidic chip for toxicity assessment of heavy metals. *Anal. Bioanal. Chem.* 2012. Vol. 404. P. 3061—3069.

Надійшла 28.08.2024

V.I. Yuryshynets, Dr. Sci. (Biol.), Prof., Leading Researcher,
Institute of Hydrobiology of the NAS of Ukraine,
Volodymyr Ivasyuk Avenue, 12, Kyiv, 04210, Ukraine
e-mail: ciliator@ukr.net
ORCID 0000-0001-6310-7874

I.M. Konovets, PhD (Biol.), Senior Researcher, Head of Laboratory,
Institute of Hydrobiology of the NAS of Ukraine,
Volodymyr Ivasyuk Avenue, 12, Kyiv, 04210, Ukraine
e-mail: i.m.konovets@gmail.com
ORCID 0000-0003-4234-5026

L.S. Kipnis, PhD (Biol.), Senior Researcher,
Institute of Hydrobiology of the NAS of Ukraine,
Volodymyr Ivasyuk Avenue, 12, Kyiv, 04210, Ukraine
e-mail: kipnisludmila@gmail.com
ORCID 0000-0002-4008-5120

M.T. Goncharova, PhD (Biol.), Senior Researcher,
Institute of Hydrobiology of the NAS of Ukraine
Volodymyr Ivasyuk Avenue, 12, Kyiv, 04210, Ukraine
e-mail: mariyagonch83@gmail.com
ORCID 0000-0003-3891-4572

Ye. V. Starosyla, Ph. D. (Biol.), Senior Researcher,
Institute of Hydrobiology of the NAS Ukraine,
Volodymyr Ivasyuk Avenue, 12, Kyiv, 04210, Ukraine
e-mail: jenia_star@ukr.net
ORCID 0000-0001-5366-7894

T.O. Leontieva, PhD (Biol.), Junior Researcher,
Institute of Hydrobiology of the NAS of Ukraine,
Volodymyr Ivasyuk Avenue, 12, Kyiv, 04210, Ukraine
e-mail: leontieva3394@gmail.com
ORCID 0000-0003-4482-328X

O.V. Romanenko, Dr. Sc. (Biol.), Prof., NAS Full member, Head of Department,
O.O. Bogomolets National Medical University,
Beresteysky Avenue, 34, Kyiv, 03057, Ukraine
Institute of Hydrobiology of the NAS of Ukraine,
Volodymyr Ivasyuk Avenue, 12, Kyiv, 04210, Ukraine
e-mail: bio.dep.nmu@gmail.com
ORCID 0000-0002-8622-1757

MODERN APPROACHES TO THE IDENTIFICATION OF POLLUTANTS CAUSING THE TOXICITY OF WATER AND BOTTOM SEDIMENTS OF AQUATIC ECOSYSTEMS (A REVIEW)

The analysis of modern approaches to the identification of pollutants that cause toxicity of water and bottom sediments is mainly guided by the EDA (Effect Directed Analysis) methodology, which is based on the biotesting of environmental mixtures in combination with the successive reduction of the mixture complexity through physical-chemical manipulations/fractioning.

The idea and procedure of TIE (Toxicity Identification Evaluation) is a sequence of analyses aimed at the identification of substances causing toxicity in complex samples of the water environment (matrices), in particular, bottom sediments. The performance of sample research according to this approach is divided into three phases: I — determination of the physical and chemical properties of the toxicity factor (Characterization); II — analytical determination of the toxicity factor (Identification) and III — confirmation that the determined toxicity factor is responsible for all detected negative effects (Confirmation). A description of various options for physical-chemical manipulation of water samples and

bottom sediments in order to reduce their toxicity and narrow the range of assumptions regarding possible factors of toxicity is given.

Data on biotesting methodology, its modern modifications, and some standardized methods in Ukraine and the world are given.

The urgent need and possibility of the development of toxicological research in Ukraine in the direction of applying modern procedures for the identification of pollutants that cause toxicity of water and bottom sediments in aquatic ecosystems is shown.

Keywords: *toxicity, water and bottom sediments, bioassay, TIE.*