

Сравнительная оценка содержания переходных металлов (Cu, Zn, Mn, Pb, Cd) и радиоцезия (^{137}Cs) в щуке (*Esox lucius*) и налиме (*Lota lota*) р. Енисей

Т. А. ЗОТИНА^{1, 2}, О. В. АНИЩЕНКО¹, Е. А. ТРОФИМОВА¹, Д. В. ДЕМЕНТЬЕВ¹

¹Институт биофизики, ФИЦ “Красноярский научный центр” СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, 50/50
E-mail: t_zotina@ibp.ru

²Институт фундаментальной биологии и биотехнологии,
Сибирский федеральный университет
660036, Красноярск, просп. Свободный, 79

Статья поступила 19.04.2021

После доработки 03.06.2021

Принята к печати 09.06.2021

АННОТАЦИЯ

Среди факторов, влияющих на эффективность ассимиляции потенциально токсичных элементов и соединений в тканях рыб, трофическое положение рыб является одним из наиболее важных, что обусловлено в первую очередь спектром питания рыб. В данной работе впервые проведено сравнительное исследование содержания потенциально токсичных переходных металлов (Cu, Zn, Mn, Pb, Cd) и радиоцезия (^{137}Cs) в съедобных тканях (мышцах и печени) двух представителей рыбоядной ихтиофауны р. Енисей: щуки обыкновенной (*Esox lucius*) и налима (*Lota lota*), в зависимости от размерно-весовых характеристик рыб. Снижение содержания радиоцезия и цинка в тканях щуки с увеличением размерно-весовых показателей тел было зарегистрировано у ювенильных особей с массой тела (W) менее 0,35 кг. Для более крупных половозрелых щук достоверных размерных зависимостей накопления металлов в тканях не выявлено. Показана положительная корреляция содержания ^{137}Cs , Cu, Zn и Mn в мышцах с размерно-весовыми характеристиками налима в диапазоне W от 0,42 до 1,62 кг. Ткани одноразмерных налимов и щук различались ($p < 0,05$) по содержанию некоторых металлов: концентрации Zn и Mn были в 1,6–2,2 раза выше в мышцах налима; концентрация Pb была в 1,8 раза выше в мышцах щуки; в печени налима обнаружено вдвое больше Cu, чем в печени щуки; концентрации Zn и Mn были в 4,7 и 1,6 раза выше в печени щуки соответственно. Установленные различия могут быть обусловлены отличающимися спектрами питания щуки и налима. Содержание Cu, Zn и Mn в печени щук было в 3–7 раз выше, чем в мышцах, содержание Cu в печени налима в 5 раз превышало содержание в мышцах. Также в печени обоих видов рыб отмечено повышенное по сравнению с мышцами содержание свинца и кадмия. Несмотря на выявленные размерные зависимости, концентрации потенциально токсичных металлов и радиоцезия в мышцах и печени рыб были ниже допустимых концентраций для пищевых продуктов. Полученные результаты могут быть использованы для оценки экологических рисков для населения, потребляющего рыбу, а также для планирования долгосрочного экологического мониторинга рек с использованием представителей рыбоядной ихтиофауны.

Ключевые слова: хищные рыбы, токсичные металлы, длина тел, масса тел, размерный эффект.

Рыба является хорошим индикатором загрязнения пресноводных экосистем опасными соединениями, которые могут передаваться через пищевую цепь людям и животным, потребляющим рыбу [Jewett et al., 2003; Blais et al., 2007]. Среди факторов, влияющих на уровень ассимиляции потенциально токсичных химических веществ в тканях рыб, трофическое положение рыб является одним из наиболее важных. В тканях пресноводных рыбоядных рыб возможна биомагнификация опасных ксенобиотиков, например радиоцезия [Koulikov, 1996; Rowan et al., 1998; Sundbom et al., 2003; Pinder et al., 2011; Rask et al., 2012], метилртути [Jewett et al., 2003; Campbell et al., 2008; Rakocevic et al., 2018], а также некоторых устойчивых органических загрязнителей [Borgå et al., 2012]. В то же время наиболее высокие концентрации потенциально токсичных металлов и техногенных радионуклидов могут регистрироваться в тканях планктоноядных, бентоядных и всеядных рыб [Rajkowska, Protasowicki, 2013; Štrbac et al., 2015; Shishkina et al., 2016].

Интенсивность физиологических процессов, в частности потребления и выведения, у рыб изменяется в процессе онтогенеза, что может в совокупности с другими факторами приводить к установлению положительной или отрицательной зависимости содержания металлов в мышцах от размерных характеристик рыб – “размерного эффекта”. Ввиду возможного увеличения концентраций опасных химических веществ в съедобных тканях с возрастом важно изучать зависимость накопления токсикантов в организмах представителей промысловой ихтиофауны от их размерно-весовых характеристик, чтобы оценить потенциальный риск для здоровья как потребителей рыбы, так и природных популяций рыб.

Ранее сообщалось о различных возрастных и размерных закономерностях накопления потенциально токсичных металлов (Zn, Cu, Hg, Pb и др.), искусственных и естественных радионуклидов (^{137}Cs , ^{210}Po) и органических загрязнителей в пресноводных рыбах [Koulikov, Ryabov, 1992; Погодаева и др., 1998; Malek, 1999; Farkas et al., 2003; Volta et al., 2009; Shishkina et al., 2016; Chen et al., 2016]. Например, сообщалось об увеличении накопления ряда переходных металлов

и ^{137}Cs в тканях щуки обыкновенной с возрастом [Рябов, 2004; Гомбоева, Пронин, 2007], а также о снижении содержания ^{137}Cs в мышцах щук с возрастом [Полякова и др., 2009].

Щука обыкновенная (*Esox lucius* L.) и налим (*Lota lota* L.) – типичные рыбоядные виды в пресноводных экосистемах Северного полушария. Взрослые особи питаются преимущественно рыбой, хотя рацион может расширяться в зависимости от места обитания [Попов, 2007]. Щука и налим относятся к числу важных промысловых видов рыб для населения в среднем течении р. Енисей. Анализ литературы показал, что содержание ксенобиотиков в тканях щуки и налима, обитающих на участке среднего течения р. Енисей, подверженном влиянию промышленных и коммунальных сбросов Красноярской агломерации, не изучено. В предыдущей работе мы выявили повышенные концентрации техногенного радионуклида ^{137}Cs (радиоцезия) в мышцах мелких ювенильных щук по сравнению с более крупной половозрелой рыбой [Зотина и др., 2016; Зотина и др., 2019; Zotina et al., 2019]. Цель данного исследования: провести сравнительный анализ особенностей накопления потенциально токсичных металлов и ^{137}Cs в съедобных тканях щуки и налима, населяющих участок среднего течения р. Енисей, расположенный ниже промышленных и коммунальных сбросов Красноярской агломерации, и изучить закономерности накопления металлов в зависимости от размерно-весовых характеристик этих двух видов рыб. Полученные результаты позволят нам оценить безопасность потребления рыбы, обитающей на участке отбора в среднем течении Енисея; на основании полученных результатов будет установлен приемлемый диапазон размеров рыбы для дальнейшего долгосрочного мониторинга.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Щука обыкновенная (*Esox lucius*) и налим (*Lota lota*) отлавливались в р. Енисей местными рыбаками при помощи жаберных сетей в 2014–2018 гг. вблизи с. Большой Балчуг (56°28' с. ш., 93°40' в. д., координаты получены из Google Earth). Участок отлова рыб расположен на 90–95 км ниже по течению г. Красноярска и на 10–15 км ниже места радиоак-

тивных сбросов Горно-химического комбината ГК «РОСАТОМ» [Zotina et al., 2019]. Расстояние оценивали по судоходной карте р. Енисей [Карта ..., 2008]. Сразу после отлова рыбу замораживали и хранили завернутой в пластиковую пленку при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ до начала анализа.

Всего проанализировано 34 особи щуки (24 самца и 10 самок) и 10 особей налима (5 самцов и 5 самок). Большинство проб щуки (24 особи) отловлено с августа по октябрь, две щуки пойманы в июле, восемь особей – в мае. Для сравнительной оценки использовались восемь особей щуки и десять особей налима, отловленных в один день в мае 2016 г. Общая длина тел (L) щук колебалась от 24 до 61 см, а общая сырая масса тел (W) – от 90 до 2513 г. Для щук и налимов, выловленных в мае 2016 г., W составляла 256–1344 и 423–1622 г, L – 33–59 и 37–62 см соответственно.

Перед разделыванием рыбу размораживали при комнатной температуре и ополаскивали дистиллированной водой. Тела рыб разделывали хирургическим скальпелем из нержавеющей стали; для работы с тканями и их хранения использовались пластиковые аксессуары. Пробы мышц весом около 10 г сырой массы вырезались у каждой рыбы из левой спинной мышцы под спинным плавником после удаления кожи. Из проб мышц тщательно удаляли кости. Сырая масса проб печени составляла 2–5 г. Пробы тканей рыб сушили при $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ и тонко измельчали в агатовой ступке. Для измерения содержания металлов образцы сухих измельченных тканей весом 0,2 или 0,5 г озоляли в смеси концентрированных азотной и хлорной кислот (1 : 1, $v : v$). Полученный раствор тканей упаривали до влажных солей, а затем разбавляли до 150 мл деионизированной водой (18 МОм). Концентрации металлов в полученных растворах образцов измеряли с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС спектрометр iCAP 6300 Duo, Thermo Scientific). Анализ проводили в двух повторностях. Концентрации приведены как арифметические средние значения двух повторностей в мг/кг сухой массы. Для оценки качества анализа использовался сертифицированный эталонный образец мышц окуня байкальского (ГСО № 9055), приобретенный в Институте геохимии СО РАН (Иркутск, Россия). Химический

выход металлов составлял от 77 % (для Mn) до 106 % (для Pb).

Для измерения содержания радионуклидов мышцы были аккуратно сняты с осевого скелета рыб и высушены при $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ после удаления мышечных костей. Высушенные пробы озоляли в муфельной печи при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ при ступенчатом увеличении температуры. В 2014 г. мышцы 2–3 рыб с одинаковым весом объединяли в одну пробу, чтобы получить удельные активности, превышающие предел обнаружения. Рыб, собранных в другие годы, анализировали индивидуально. Содержание γ -излучающих радионуклидов в пробах золы измеряли с помощью γ -спектрометра с детектором из сверхчистого германия (GX2320, Canberra, США). Спектры анализировали с помощью программы Genie-2000 (Canberra). Погрешность измерения, 1 SD, рассчитана программой при анализе спектров. Результаты приведены в Бк/кг сухой массы на дату отлова рыб. Подробное описание пробоподготовки и γ -спектроскопии опубликовано нами ранее [Zotina et al., 2019]. Радионуклиды в печени не анализировались, поскольку предварительные оценки показали, что содержание техногенных радионуклидов в образцах печени не превышают пределов обнаружения, вероятно, из-за небольшого размера образца.

Нормальность выборок данных проверялась с помощью теста Колмагорова – Смирнова в программе Statistica 8.0. Для выявления зависимостей между содержанием металлов в тканях и размерно-весовыми характеристиками рыб (L и W) выполнен ранговый корреляционный анализ Спирмена. Для оценки параметров линейной зависимости между содержанием металлов в тканях рыб и размерными характеристиками рыб проведен регрессионный анализ с использованием логарифмически преобразованных концентраций. Статистическую значимость различия средних величин оценивали с помощью t -теста Стьюдента после F -теста для дисперсий.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Зависимости содержания металлов в мышцах и печени хищных рыб р. Енисей от длины тел рыб (L) приведены на рис. 1 для щуки и на рис. 2 для налима. Корреляционный анализ данных всей выборки щуки (табл. 1)

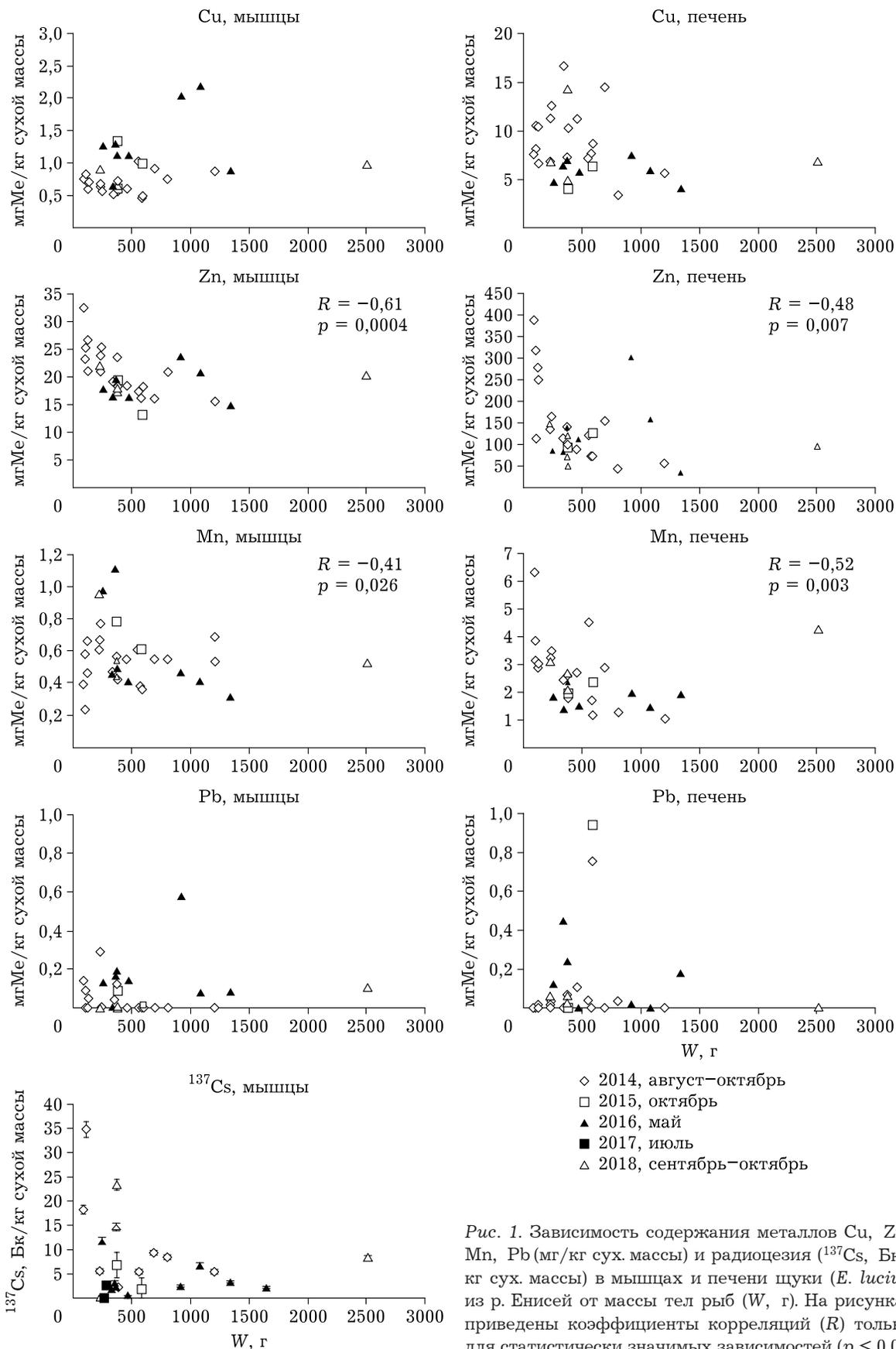


Рис. 1. Зависимость содержания металлов Cu, Zn, Mn, Pb (мг/кг сух. массы) и радиоцезия (^{137}Cs , Бк/кг сух. массы) в мышцах и печени щуки (*E. lucius*) из р. Енисей от массы тел рыб (W , г). На рисунках приведены коэффициенты корреляций (R) только для статистически значимых зависимостей ($p < 0,05$)

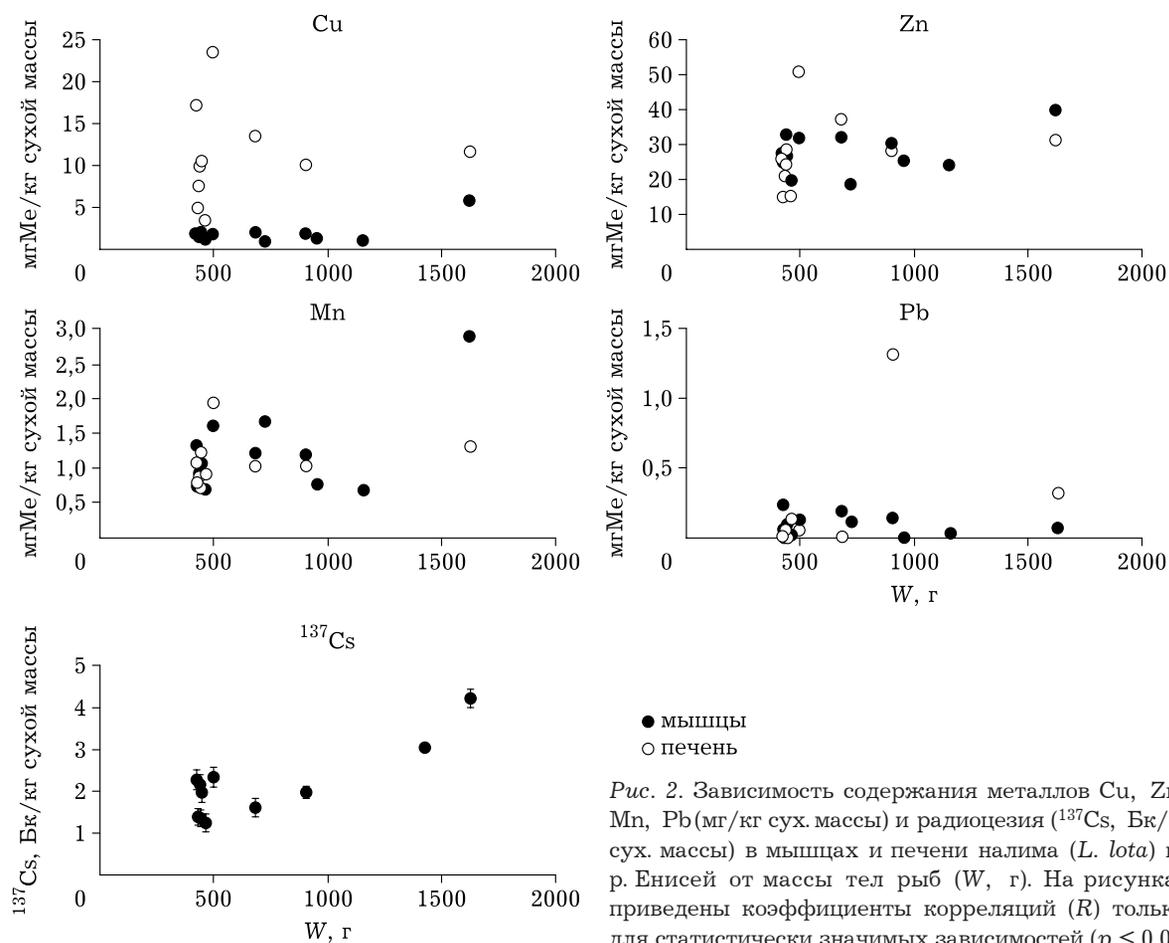


Рис. 2. Зависимость содержания металлов Cu, Zn, Mn, Pb (мг/кг сух. массы) и радиоцезия (^{137}Cs , Бк/кг сух. массы) в мышцах и печени налима (*L. lota*) из р. Енисей от массы тел рыб (W , г). На рисунках приведены коэффициенты корреляций (R) только для статистически значимых зависимостей ($p < 0,05$)

выявил слабую, но статистически значимую обратную связь между L щук и концентрацией Zn в мышцах, а также между Zn и Mn

в печени рыб. Аналогичная корреляция с массой тела (W) выявлена для Zn и Mn в мышцах и печени. Обнаружена сильная обрат-

Т а б л и ц а 1
Параметры статистически значимых ($p < 0,05$) зависимостей между содержанием металлов в тканях щуки и размерно-весовыми характеристиками рыб (длиной (L) и массой (W) тел)

Год, число данных	Зависимые параметры	R	p
2014–2018, $n=30$	Zn в мышцах vs. L	-0,60	0,0005
	Zn в мышцах vs. W	-0,61	0,0004
	Mn в мышцах vs. W	-0,41	0,026
	Zn в печени vs. L	-0,44	0,016
	Mn в печени vs. L	-0,47	0,008
	Zn в печени vs. W	-0,48	0,007
	Mn в печени vs. W	-0,52	0,003
2014, $n=18$	Zn в мышцах vs. L	-0,83	0,00002
	Pb в мышцах vs. L	-0,47	0,047
	Zn в мышцах vs. W	-0,84	0,00001
	Pb в мышцах vs. W	-0,51	0,032
	Zn в печени vs. L	-0,71	0,001
	Mn в печени vs. L	-0,66	0,004
	Zn в печени vs. W	-0,74	0,001
Mn в печени vs. W	-0,70	0,002	

П р и м е ч а н и е. R – коэффициент корреляции; p – вероятность; n – число экземпляров рыб.

ная связь между содержанием Zn в мышцах и печени щуки и размерно-весовыми характеристиками тел щук, отловленных в 2014 г., когда в выборке присутствовали мелкие ювенильные особи (см. рис. 1). В выборке щук, собранной в 2014 г., выявлена отрицательная корреляция концентрации Mn в печени с *L* и *W* и слабая отрицательная связь концентрации Pb в мышцах с *L* и *W* (см. табл. 1). Несмотря на визуальное снижение содержания ¹³⁷Cs в мышцах щуки с увеличением размера рыбы (см. рис. 1), данные не аппроксимируются достоверно ни линейной регрессией,

ни экспоненциальной зависимостью. Корреляционный анализ не выявил статистически значимых зависимостей между концентрациями переходных металлов и радиоцезия в тканях налима и его размерно-весовыми характеристиками (см. рис. 2).

Для дальнейшего анализа концентрации переходных металлов и радиоцезия в тканях щуки и налима были логарифмически преобразованы. Выборка щук была разделена на две части по массе тел: особи с *W* < 350 г и *W* > 350 г. Анализ линеаризованных зависимостей показал наличие статистически зна-

Т а б л и ц а 2

Параметры статистически значимых ($p < 0,05$) линейных зависимостей ($\ln(Y) = a + b \cdot X$) между логарифмически преобразованными концентрациями металлов в тканях щуки и налима и размерными параметрами рыб: общей массой (*W*) и длиной (*L*) тел

Тип пробы	<i>W</i> , г	<i>Y</i>	<i>n</i>	<i>X</i>	$a \pm se$	$b \pm se$	R^2	<i>p</i>
Щука, мышцы	<350	¹³⁷ Cs	6	W	4,41±0,61	-0,011 ± 0,003	0,81	0,014
				L	8,56±2,30	-0,021 ± 0,007	0,67	0,046
	<350	Zn	12	W	3,43±0,09	-0,0016 ± 0,0004	0,57	0,005
				L	4,08±0,27	-0,0032 ± 0,0009	0,56	0,005
Щука, печень	<350	Zn	12	W	5,99±0,25	-0,004 ± 0,001	0,61	0,003
				L	7,91±0,68	-0,009 ± 0,002	0,64	0,002
Налим, мышцы	423–1622	¹³⁷ Cs	11	W	0,247±0,145	0,0006 ± 0,0002	0,60	0,005
				L	-0,76±0,48	0,003 ± 0,001	0,51	0,013
		Cu	10	W	0,073±0,120	0,0010 ± 0,0002	0,81	<0,001
				L	-1,34±0,44	0,046 ± 0,001	0,73	0,002
		Zn	10	W	3,1±0,1	0,0003 ± 0,0001	0,46	0,032
				L	2,53±0,29	0,019 ± 0,006	0,51	0,021
		Mn	10	W	-0,41±0,17	0,0009 ± 0,0002	0,63	0,006
				L	-1,7±0,6	0,04 ± 0,01	0,58	0,010

П р и м е ч а н и е. R^2 – коэффициент корреляции; *p* – вероятность; *n* – число экземпляров рыб; se – стандартная ошибка.

Т а б л и ц а 3

Концентрации переходных металлов (мг/кг сух. массы) и ¹³⁷Cs (Бк/кг сух. массы) в пробах мышц и печени щуки ($n = 8$) и налима ($n = 10$) р. Енисей, отобранных в мае 2016 г.

Вид рыбы	Вид ткани		Cu	Zn	Mn	Pb	¹³⁷ Cs
Щука	Мышцы	Диапазон значений	0,6–2,2	14,9–23,7	0,31–4,11	0,01–0,58	0,62–11,8
		Среднее ± sd	1,3 ± 0,5 ^a	18,6 ± 2,8 ^{ab}	0,58 ± 0,29 ^{ab}	0,17±0,17 ^d	4,1±3,6
	Печень	Диапазон значений	4,1–7,5	34,9–302,3	1,41–2,35	< ПО-0,45	< ПО
		Среднее ± sd	5,9 ± 1,2 ^{ag}	131,2 ± 85,5 ^{ag}	1,79 ± 0,34 ^{ag}	0,14 ± 0,16	
Налим	Мышцы	Диапазон значений	1,2–5,8	19,6–39,9	0,69–2,90	< ПО-0,24	1,25–4,21
		Среднее ± sd	2,2 ± 1,3 ^b	29,1 ± 5,6 ^b	1,26 ± 0,64 ^b	0,09 ± 0,08 ^d	2,1±0,9
	Печень	Диапазон значений	3,5–23,6	14,9–50,9	0,72–1,94	< ПО-1,31	< ПО
		Среднее ± sd	11,3 ± 5,9 ^{ag}	27,8 ± 10,7 ^g	1,09 ± 0,35 ^f	0,19 ± 0,41	

П р и м е ч а н и е. Длина тел (*L*) варьировалась в пределах 34–59 см для щуки и 37–62 см для налима; вес тел (*W*) – в пределах 0,256–1,344 кг для щуки и 0,423–1,622 кг для налима. Статистически значимо ($p < 0,05$) отличающиеся величины отмечены одинаковыми буквами. ПО – предел обнаружения.

чимой обратной связи содержания Zn в тканях щуки (мышцах и печени), а также ^{137}Cs в мышцах щуки с размерно-весовыми характеристиками мелких щук с $W < 350$ г (табл. 2). Для щук с $W > 350$ г не обнаружено значимой связи между концентрациями переходных металлов и радиоцезия в тканях с размером тел. Выявлена положительная зависимость между содержанием Cu, Zn, Mn и ^{137}Cs в мышцах налима и размером тел рыб (см. табл. 2), в то время как значимой связи содержания металлов в печени налима с размером тел не обнаружено.

Для сравнительной оценки концентраций металлов и радионуклидов в тканях щуки и налима использовались рыбы близкого размера, отловленные в один и тот же день. Сравнение показало, что концентрации Zn и Mn были в 1,6–2,2 раза выше ($p < 0,05$) в мышцах налима, а концентрация Pb была в 1,8 раза выше ($p < 0,05$) в мышцах щуки (см. табл. 3). В печени налима обнаружено вдвое больше Cu, чем в печени щуки ($p < 0,05$), а концентрации Zn и Mn были выше в печени щуки в 4,7 и 1,6 раза соответственно ($p < 0,05$). Не обнаружено статистически значимой разницы между удельной активностью ^{137}Cs в мышцах щуки и налима (см. табл. 3), даже без учета самых высоких концентраций радиоцезия. Выявленная видоспецифичная разница в содержании металлов в тканях рыб требует дальнейшего изучения.

ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе нами обнаружена достоверная связь между концентрациями биофильных металлов (Zn, Cu, Mn) и цезия (^{137}Cs), который считается химическим аналогом калия, в съедобных тканях щуки и налима с размерно-весовыми характеристиками рыб. Обнаружена обратная зависимость содержания Zn, Mn и ^{137}Cs в тканях щук от размерно-весовых характеристик тел рыб. Из-за отсутствия в нашем исследовании мелкоразмерных особей налима мы не можем исключить возможность аналогичной обратной зависимости для молоди налима. Отрицательная корреляция с размером рыбы, или “отрицательный размерный эффект”, также отмечалась у пресноводных видов рыб для ^{137}Cs [Newman, Brisbin, 1990; Malek, 1999; Sund-

bom et al., 2003; Shishkina et al., 2016]; для Zn и Mn [Погодаева и др., 1998; Farkas et al., 2003; Merciai et al., 2014; Rakocovic et al., 2018]. Более высокие концентрации потенциально токсичных металлов и радиоцезия в тканях ювенильных рыб по сравнению с крупными половозрелыми особями могут быть обусловлены высокой интенсивностью питания молодых особей и более интенсивной метаболической активностью у молоди, а также онтогенетическими изменениями рациона [Zhang, Wang, 2007; Shishkina et al., 2016]. Например, сообщалось о двух онтогенетических изменениях в рационе окуня [Jacobson et al., 2019]. Из литературы известно, что рацион питания молодых щук и налимов в сибирских реках разнообразнее, чем у взрослых особей, за счет потребления зоопланктонных и бентосных организмов [Попов, 2007]. В желудках щук из нашей выборки встречалась только рыба.

Обнаруженная нами в данном исследовании положительная зависимость накопления радиоцезия, меди, цинка и марганца в мышцах налима от размера тел также подтверждается литературными данными. Положительная корреляция содержания ^{137}Cs в мышцах пресноводных рыб с размером или возрастом рыб, известная как “положительный размерный эффект”, была обнаружена у различных видов рыб из европейских водоемов, загрязненных после чернобыльской аварии, в Украине, Норвегии, Финляндии и России [Koulikov, Ryabov, 1992; Sundbom et al., 2003; Brittain, Gjerseth, 2010], из водоемов Канады и США, загрязненных радиоактивными сбросами предприятий атомной промышленности [Newman, Brisbin, 1990; Rowan et al., 1998], а также из озера в окрестностях Фукусимы, Япония [Takagi et al., 2015]. Сообщалось о повышении концентрации Cu, Zn и Pb в мышцах обыкновенной щуки и сибирской плотвы с увеличением возраста и размера тел рыб [Гомбоева, Пронин, 2007], а также о достоверной положительной корреляции концентраций Cu в мышцах краснопёрки с размером и возрастом рыб [Rakocovic et al., 2018]. Положительный размерный эффект обычно связывают со снижением скорости “разбавления” концентраций металлов в тканях в силу замедления соматического роста рыб, со снижением интенсивности

выведения металлов и метаболизма в целом по мере взросления, а также с изменением рациона питания. При анализе выборки щуки из р. Енисей положительный размерный эффект не обнаружен, что, возможно, обусловлено отсутствием в выборке более крупных особей, которые в настоящее время исключительно редко встречаются в уловах на среднем участке р. Енисей.

Анализ публикаций показал, что знак размерной зависимости накопления ^{137}Cs в дикой рыбе в одном и том же водоеме может меняться в разные годы и в разных точках отбора, а также может отличаться у особей разного пола [Зотина и др., 2019]. Отсюда мы можем заключить, что зависимость содержания металлов и радионуклидов в тканях пресноводных рыб от размера тел – это явление, которое может возникать при определенной комбинации экологических и физиологических факторов. Поэтому размерные зависимости не могут быть предсказаны на основе литературных данных, а должны определяться эмпирически для конкретной выборки. Следует также отметить, что во многих публикациях упоминается о тенденциях к возрастанию или снижению содержания тех или иных металлов в тканях с увеличением размера или возраста рыб, но статистически подтвержденные сильные зависимости встречаются в публикациях достаточно редко. Тем не менее размерный эффект следует учитывать в экологических исследованиях. Принимая во внимание возможность существования данной зависимости, при планировании долгосрочного мониторинга следует использовать особей с размерно-весовыми характеристиками, превышающими размерный градиент, в пределах которого концентрации металлов в мышцах рыб варьируются в широком диапазоне.

Щука и налим, проанализированные нами, различались по спектру питания: в желудках щуки обнаруживалась только рыба (елец сибирский *Leuciscus baicalensis*, каменная широклобка *Paracottus knerii* и сибирский голец *Barbatula toni*), в то время как в содержимом желудков налима помимо вышеупомянутых видов рыб нередко обнаруживали представителей зообентоса (амфипод, личинок веснянок и др.) и дождевых червей. Данное наблюдение позволило нам предположить возможность различий в содержании металлов в тканях

щуки и налима, что подтвердилось в отношении Cu, Zn, Mn и Pb (см. табл. 3). Мы рассматриваем данный результат как предварительный, но подтверждающий предположение о зависимости накопления металлов в тканях щуки и налима от рациона питания.

Концентрации металлов в мышцах и печени щуки и налима из р. Енисей можно ранжировать следующим образом: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Pb}$. Концентрации Pb и Cd были ниже предела обнаружения в 40 % проб мышц щуки, и в 10 и 100 % проб мышц налима соответственно. Максимальные концентрации Pb (мг/кг сырого веса) в мышцах (0,12) и печени (0,36) щуки, в мышцах (0,05) и печени (0,85) налима, а также максимальные концентрации Cd (мг/кг сырого веса) в мышцах (0,01) и печени (0,012) щуки, в мышцах (0,006) и печени (0,13) налима не превышали допустимых пределов, установленных для мышц и печени рыб в Российской Федерации (1 мг/кг для Pb в мышцах и печени; 0,2 мг/кг для Cd в мышцах и 0,7 мг/кг – в печени; СанПиН, 2001) и в Европейском Союзе (0,3 мг/кг для Pb в мышцах и 1,0 мг/кг в печени; 0,05 мг/кг для Cd в мышцах и 0,7 мг/кг в печени; Commission Regulation, ЕС, No 1881/2006). Максимальные концентрации ^{137}Cs в мышцах щуки и налима были значительно ниже соответствующих пределов, установленных в Российской Федерации (130 Бк/кг сыр. массы, СанПиН 2.3.2.1078–01) и Евросоюзе (600 Бк/кг сыр. массы, European Economic Community Regulation 170186). Содержание ^{137}Cs в мышцах щук, выловленных в Енисее, с массой тел выше градиента ($W > 350$ г), $1,4 \pm 1,3$ Бк/кг сырой массы ($n = 17$), и щуки с $W > 500$ г, $1,1 \pm 0,5$ Бк/кг сырой массы ($n = 10$), были ниже, чем равновесные концентрации ^{137}Cs , зарегистрированные для щуки из различных пресных водоемов в Европе и Северной Америке, 1,7–6,1 Бк/кг сыр. массы [Chen et al., 2016].

Печень многих видов рыб считается ценным продуктом питания из-за высокого содержания витамина D, витамина K и полиненасыщенных жирных кислот [Wong, 2008]. В печени щуки из Енисея зарегистрировано достоверно большее содержание Cu (в 4,5 раза по средним значениям), Zn (в 7 раз) и Mn (в 3,1 раза), чем в мышцах (см. табл. 2). В печени налима отмечена в 5 раз более высокая концентрация Cu, чем в мышцах (см. табл. 2).

Концентрации Pb и Cd, как правило, были выше в печени, чем в мышцах щуки и налима, но для статистического подтверждения этого факта требуется больше данных. Из литературных данных известно, что концентрации ряда потенциально токсичных металлов в печени рыб часто выше, чем в мышцах [Погодаева и др., 1998; Rajkowska, Protasowicki, 2013; Fan et al., 2015; Jia et al., 2017], что обусловлено участием печени в биологической детоксикации металлов посредством различных металл-специфичных механизмов. Например, установлено, что в печени рыб-бычков Cd и Cu преимущественно связаны с металлотионеин-подобными (metallothionein-like proteins) и теплочувствительными (heat-denaturable proteins) белками, а Zn преимущественно связан с двумя вышеупомянутыми белками, а также с фрагментами тканей и клеточных мембран (cellular debris) [Fan et al., 2015]. Таким образом, печень щуки и налима может рассматриваться как более чувствительный индикатор загрязнения р. Енисей некоторыми потенциально токсичными металлами, чем мышцы рыб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы впервые исследовали содержание потенциально токсичных металлов в съедобных тканях (мышцах и печени) обыкновенной щуки и налима, обитающих в среднем течении р. Енисей ниже точек сбросов промышленных и коммунальных отходов агломерации г. Красноярска. Настоящее исследование показало, что концентрации переходных металлов (Pb, Cd, Zn, Cu) и радиоцезия в мышцах и печени щуки и налима были ниже допустимых уровней, установленных российскими и европейскими стандартами для пищевых продуктов. Обнаружена прямая зависимость содержания Cu, Mn, Zn и ^{137}Cs в мышцах и печени половозрелых налимов от размерных характеристик тел рыб, а также обратная зависимость содержания Zn и ^{137}Cs в тканях ювенильных щук от размера рыб. Выявлены достоверные отличия концентраций Cu, Zn, Mn и Pb в тканях щуки и налима, что может быть обусловлено различиями в спектре питания рыб. Полученные результаты можно использовать для оценки экологических рисков для населения, по-

требляющего рыбу, а выявленные видоспецифичные особенности накопления потенциально токсичных металлов следует учитывать при планировании экологических исследований.

Авторы благодарны К. Н. Стоянову (СФУ) и Р. В. Борисову (ИБФ СО РАН) за помощь в подготовке проб. Работа была поддержана грантами РФФИ и Правительством Красноярского края совместно с Красноярским краевым Фондом поддержки научной и научно-технической деятельности № 18-44-240003 и 20-44-240004.

ЛИТЕРАТУРА

- Гомбоева С. В., Пронин Н. М. Возрастные изменения содержания тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd, Pb) в органах и тканях плотвы сибирской и щуки селенгинского мелководья оз. Байкал // Экология. 2007. № 4. С. 314–316. [Gomboeva S. V., Pronin, N. M. Age-related changes in the contents of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in organs and tissues of Siberian roach and pike in the Selenga Shoals, Lake Baikal // Russian Journal of Ecology. 2007. N 38. P. 292–294.]
- Зотина Т. А., Трофимова Е. А., Дементьев Д. В., Болсуновский А. Я. Возрастная зависимость накопления ^{137}Cs в мышцах щуки *Esox lucius* в р. Енисей // Докл. АН. 2016. Т. 468, № 4. С. 474–477. [Zotina T. A., Trofimova E. A., Dementyev D. V., Bolsunovsky A. Ya. Age-dependent accumulation of ^{137}Cs by pike *Esox lucius* in the Yenisei River // Doklady Biological Sciences. 2016. Vol. 468. P. 133–136.]
- Зотина Т. А., Трофимова Е. А., Дементьев Д. В. Размерная зависимость накопления радиоцезия (^{137}Cs) в мышцах и телах щуки (*Esox lucius*) р. Енисей // Радиация биология. Радиоэкология. 2019. Т. 59, № 3. С. 321–328. [Zotina T. A., Trofimova E. A., Dementyev D. V. Size dependent accumulation of radiocesium (^{137}Cs) in muscles and bodies of Northern pike (*Esox lucius*) in the Yenisei River // Radiation Biology. Radioecology. 2019. Vol. 59, N 3. P. 321–328.]
- Карта реки Енисей от Красноярской ГЭС до устья реки Ангара. ФГУ “Енисейречтранс” СПб.: Изд-во ГБУ “Волго-Балт”, 2008. 91 с.
- Погодаева Т. В., Смирнов В. В., Смирнова-Залуми Н. С., Титова Е. Ю. Тяжелые металлы (Zn, Fe, Cu, Mn, Pb) в тканях и органах байкальского омуля // Сиб. экол. журн. 1998. Т. 5, № 5. С. 477–483. [Pogodaeva T. V., Smirnov V. V., Smirnova-Zalumi N. S., Titova E. Yu. Heavy metals (Zn, Fe, Cu, Mn, Pb) in tissues and organs of Baikal omul // Contemporary Problems of Ecology. 1998. Vol. 5, N 5. P. 477–483.]
- Полякова Н. И., Пельгунова Л. А., Рябцев И. А., Рябов И. Н. Динамика накопления ^{137}Cs и ^{40}K в тканях промысловых видов рыб рек Тобол и Иртыш в 1995–2007 гг. // Радиация биология. Радиоэкология. 2009. Т. 49, № 6. С. 721–728. [Polyakova N. I., Pelgunova L. A., Ryabtsev I. A., Ryabov I. N. The Dynamics of ^{137}Cs and ^{40}K accumulation in the tissues of food species of fish in the Tobol and Irtysh Rivers during 1995–2007 // Radiation Biology. Radioecology. 2009. Vol. 49. P. 721–728.]

- Попов П. А. Рыбы Сибири: распространение, экология, вылов. Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2007. 526 с.
- Рябов И. Н. Радиоэкология рыб водоемов в зоне влияния аварии на Чернобыльской АЭС. М.: Т-во науч. изд. КМК, 2004. 215 с.
- Blais J. M., MacDonald R. W., Mackay D., Webster E., Harvey C., Smol J. P. Biologically mediated transport of contaminants to aquatic systems // *Environ. Sci. Technol.* 2007. Vol. 41. P. 1075–1084.
- Borge K., Fjeld E., Kierkegaard A., McLachlan M. S. Food web accumulation of cyclic siloxanes in Lake Mjøsa, Norway // *Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46, N 11. P. 6347–6354.
- Brittain J. E., Gjerset J. E. Long-term trends and variation in ^{137}Cs activity concentrations in brown trout (*Salmo trutta*) from Øvre Heimdalsvatn, a Norwegian subalpine lake // *Hydrobiologia.* 2010. Vol. 642. P. 107–113.
- Campbell L., Verburg P., Dixon D. G., Hecky R. E. Mercury biomagnification in the food web of Lake Tanganyika (Tanzania, East Africa) // *Sci. Total Environ.* 2008. Vol. 402, N 2–3. P. 184–191.
- Chen J., Rennie M. D., Sadi B., Zhang W., St-Amant N. A study on the levels of radioactivity in fish samples from the experimental lakes area in Ontario, Canada // *J. Environ. Radioactivity.* 2016. Vol. 153. P. 222–230.
- Fan W., Xu Z., Wang W. Contrasting metal detoxification in polychaetes, bivalves and fish from a contaminated bay // *Aquat. Toxicol.* 2015. Vol. 159. P. 62–68.
- Farkas A., Salánki J., Specziár A. Age- and size-specific patterns of heavy metals in the organs of freshwater fish *Abramis brama* L. populating a low-contaminated site // *Water Research.* 2003. Vol. 37. P. 959–964.
- Jacobson P., Bergström U., Eklöf J. Size-dependent diet composition and feeding of Eurasian perch (*Perca fluviatilis*) and Northern pike (*Esox lucius*) in the Baltic Sea // *Boreal Environ. Res.* 2019. Vol. 24. P. 137–153.
- Jewett S. C., Zhang X., Naidu A. S., Kelley J. J., Dasher D., Duffy L. K. Comparison of mercury and methylmercury in Northern pike and Arctic grayling from western Alaska rivers // *Chemosphere.* 2003. Vol. 50. P. 383–392.
- Jia Y., Wang L., Qu Z., Wang C., Yang Z. Effects on heavy metal accumulation in fresh water fishes: species, tissues, and sizes // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017. Vol. 24. P. 9379–9386.
- Koulikov A. O. Physiological and ecological factors influencing the radiocaesium contamination of fish species from Kiev reservoir // *Sci. Total Environ.* 1996. Vol. 177. P. 125–135.
- Koulikov A. O., Ryabov I. N. Specific cesium activity in freshwater fish and the size effect // *Sci. Total Environ.* 1992. Vol. 112. P. 125–142.
- Malek M. A. Uptake and elimination of ^{137}Cs by climbing perch (*Anabrus testudineus*) // *Health Phys.* 1999. Vol. 77. P. 719–723.
- Merciai R., Guasch H., Kumar A., Sabater S., Garcia-Berthou E. Trace metal concentration and fish size: Variation among fish species in a Mediterranean river // *Ecotoxicol. and Environ. Safety.* 2014. Vol. 107. P. 154–161.
- Newman M. C., Brisbin Jr. I. L. Variation of ^{137}Cs levels between sexes, body sizes and collection localities of mosquitofish, *Gambusia holbrooki* (Girard 1859), inhabiting a reactor cooling reservoir // *J. Environ. Radioactiv.* 1990. Vol. 12. P. 131–141.
- Pinder J. E. III, Hinton T. G., Taylor B. E., Whicker F. W. Cesium accumulation by aquatic organisms at different trophic levels following an experimental release into a small reservoir // *J. Environ. Radioactiv.* 2011. Vol. 102. P. 283–293.
- Rajkowska M., Protasowicki M. Distribution of metals (Fe, Mn, Zn, Cu) in fish tissues in two lakes of different trophic in Northwestern Poland // *Environ. Monitoring and Assessment.* 2013. Vol. 185, N 4. P. 3493–3502.
- Rakocevic J., Sukovic D., Maric D. Distribution and relationships of eleven trace elements in muscle of six fish species from Skadar Lake (Montenegro) // *Turkish J. Fisheries and Aquat. Sci.* 2018. Vol. 18. P. 647–657.
- Rask M., Saxén R., Ruuhijärvi J., Arvola L., Järvinen M., Koskelainen U., Outola I., Vuorinen P. J. Short- and long-term patterns of ^{137}Cs in fish and other aquatic organisms of small forest lakes in southern Finland since the Chernobyl accident // *J. Environ. Radioactiv.* 2012. Vol. 103, N 1. P. 41–47.
- Rowan D. J., Chanta L. A., Rasmussen J. B. The fate of radiocesium in freshwater communities—why is biomagnification variable both within and between species? // *J. Environ. Radioactiv.* 1998. Vol. 40, N 1. P. 15–36.
- Shishkina E. A., Pryakhin E. A., Popova I. Ya., Osipov D. I., Tikhova Yu., Andreyev S. S., Shaposhnikova I. A., Ego-reichenkov E. A., Styazhkina E. V., Deryabina L. V., Tryapitsina G. A., Melnikov V., Rudolfsen G., Teien H.-C., Sneve M. K., Akleyev A. V. Evaluation of distribution coefficients and concentration ratios of ^{90}Sr and ^{137}Cs in the Techa River and the Miass River // *J. Environ. Radioactiv.* 2016. Vol. 158–159. P. 148–163.
- Štrbac S., Kaľanin-Grubin M., Jovančević B., Simonović P. Bioaccumulation of heavy metals and microelements in silver bream (*Brama brama* L.), Northern pike (*Esox lucius* L.), sterlet (*Acipenser ruthenus* L.), and common carp (*Cyprinus carpio* L.) from Tisza River, Serbia // *J. Toxicol. Environ. Health A.* 2015. Vol. 78. P. 663–665.
- Sundbom M., Meili M., Andersson E., Östlund M., Broberg A. Long-term dynamics of Chernobyl ^{137}Cs in freshwater fish: quantifying the effect of body size and trophic level // *J. Appl. Ecol.* 2003. Vol. 40. P. 228–240.
- Takagi K., Yamamoto S., Matsuda K., Tomiya A., Enomoto M., Shigenobu Y., Fujimoto K., Ono T., Morita T., Uchida K., Watanabe T. Radiocesium concentrations and body size of freshwater fish in Lake Hayama. 1 Year after the Fukushima Dai-Ichi nuclear power plant accident // *Impacts of the Fukushima nuclear accident on fish and fishing grounds* / Eds. K. Nakata, H. Sugisaki. Japan, Springer, 2015. P. 201–209.
- Volta P., Tremolada P., Neri M. C., Giussani G., Galassi S. Age-dependent bioaccumulation of organochlorine compounds in fish and their selective biotransformation in top predators from Lake Maggiore (Italy) // *Water Air and Soil Pollut.* 2009. Vol. 197. P. 193–209.
- Wong A. Lipidic profiles of tissue and liver oil of burbot, *Lota lota* (L.) // *Acta Ichthyologica et Piscatoria.* 2008. Vol. 38. P. 55–61.
- Zhang L., Wang W. Size-dependence of the potential for metal biomagnification in early life stages of marine fish // *Environ. Toxicol. Chem.* 2007. Vol. 26. P. 787–794.
- Zotina T. A., Trofimova E. A., Dementyev D. V. Time-dependent trends of artificial radionuclides in biota of the Yenisei River (Siberia, Russia) // *J. Environ. Radioactiv.* 2019. Vol. 208–209. Article number 106028.

Comparative assessment of the content of transition metals (Cu, Zn, Mn, Pb, Cd) and radiocesium (^{137}Cs) in pike (*Esox lucius*) and burbot (*Lota lota*) of the Yenisei River

T. A. ZOTINA^{1, 2}, O. V. ANISHCHENKO¹, E. A. TROFIMOVA¹, D. V. DEMENTYEV¹

¹*Institute of Biophysics, Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center” of SB RAS
660036, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50/50
E-mail: t_zotina@ibp.ru*

²*Institute of Fundamental Biology and Biotechnology, Siberian Federal University
660036, Krasnoyarsk, Svobodny av., 79*

Trophic position of fish is one of the most important factors controlling the accumulation of potentially toxic elements and compounds in fish tissues, primarily via the spectrum of fish nutrition. In this study, the content of potentially toxic transition metals (Cu, Zn, Mn, Pb, Cd) and radiocesium (^{137}Cs) in the edible tissues (muscles and liver) of two representatives of the fish-eating ichthyofauna of the Yenisei River, northern pike (*Esox lucius*) and burbot (*Lota lota*), have been comparatively studied relatively to the size of the fish. A significant decrease in the content of radiocesium and zinc in the muscles of pike, and zinc in the liver of pike with an increase in body size was recorded in juvenile pikes with a body weight (W) of less than 0.35 kg. For larger sexually mature pikes, no significant size dependences of the accumulation of metals in tissues were found. A positive correlation was found between the content of ^{137}Cs , Cu, Zn and Mn in muscles and the size of burbot in the W range from 0.42 to 1.62 kg. The tissues of one-sized burbots and pikes significantly ($p < 0.05$) differed in the concentration of metals in their tissues: concentrations of Zn and Mn were 1.6–2.2 times higher in muscle of burbot; concentration of Pb was 1.8 times higher in muscle of pike; Cu was twice higher in liver of burbot; Zn and Mn were 4.7 and 1.6 times higher in liver of pike, respectively. The revealed differences may be due to the differing food spectra of pike and burbot. Concentrations of Cu, Zn, and Mn in liver of pike were 3–7 times higher than in muscle; concentration of Cu in liver of burbot was 5 times higher than in muscle. Pb and Cd tended to be higher in liver than muscle for both fish species. Despite the revealed size-dependences, the concentrations of potentially toxic metals and radiocesium in the muscles and liver of fish were below the permissible concentrations for food. The results obtained can be used to assess environmental risks for the population consuming fish, as well as to plan long-term environmental monitoring of rivers using representatives of fish-eating fish fauna.

Key words: piscivorous fish, toxic metals, body length, body weight, size-effect.