

РЫБОХОЗЯЙСТВЕННАЯ ТОКСИКОЛОГИЯ

УДК 557.170.49:594.11:577.118

**ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ТКАНЕЙ И ОРГАНОВ
НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ПРОМЫСЛОВЫХ РЫБ БУХТЫ СЕВЕРНАЯ
ЗАЛИВА ПЕТРА ВЕЛИКОГО (ЯПОНСКОЕ МОРЕ)**

© 2016 г. Н.И. Стеблевская^{1,2}, С.В. Чусовитина², Н.В. Полякова¹, Е.А. Жадько²

¹ Институт химии ДВО РАН, Владивосток, 690022

² Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет,

Владивосток, 690087

E-mail: steblevskaya@ich.dvo.ru,

Поступила в редакцию 29.04.2015 г.

Изучено содержание некоторых элементов в мышечной ткани, жабрах, половой железе и печени рыб: камбалы остроголовой *Cleisthenes herzensteini*, наваги тихоокеанской *Eleginus gracilis*, дальневосточной мелкочешуйной краснопёрки *Tribolodon brandtii*, минтая *Theragra chalcogramma*, отобранных в бухте Северная залива Петра Великого (Японское море). Показаны особенности распределения некоторых элементов органами и тканями этих гидробионтов. В исследованных объектах отмечена сравнительно высокая концентрация железа, меди и цинка в жабрах и печени, значительное количество мышьяка выявлено в мышечной ткани минтая. Токсичные металлы свинец, хром и кадмий в тканях и органах рыб не обнаружены.

Ключевые слова: камбала остроголовая *Cleisthenes herzensteini*, навага тихоокеанская *Eleginus gracilis*, дальневосточная мелкочешуйная краснопёрка *Tribolodon brandtii*, минтай *Theragra chalcogramma*, микроэлементы, Японское море.

Залив Петра Великого является уникальным по своим географическим особенностям, биологическому разнообразию и богатству ресурсов. Здесь развито прибрежное рыболовство, функционируют марикультурные хозяйства, в промышленных объемах добываются водоросли (Огородникова, 2001). Известно, что заливы, являющиеся зонами смешения пресных и морских вод, рассматриваются как геохимические барьеры, на которых происходит осаждение многих растворенных и взвешенных в речной воде веществ (Лисицын и др., 1983). Пространственное распределение солености и ее колебания в заливе Петра Великого, а особенно в его внутренних заливах и бухтах, в большой мере зависят от величин речного стока, испарения и осадков, процессов перемешивания, образования и таяния льда, а также водообмена залива с Японским морем. Соленость в заливе Петра Великого изменяется от 30

до 34–35 г/л. При этом вода в некоторых прибрежных районах залива распресняется до солоноватой, а в открытых районах близка к солености прилегающей части моря.

Сочетание рыбного промысла, с одной стороны, и разнообразной хозяйственной деятельности — с другой, а также особенности природных условий вызывают интерес к состоянию экосистем залива Петра Великого и выявлению механизмов поддержания их нормального функционирования. При анализе экологической ситуации в прибрежных водах залива Петра Великого наряду с грунтами для оценок качества водной среды используют водные организмы — рыб и организмы-индикаторы (иглокожих, двустворчатых моллюсков, водоросли). Химический состав тканей этих гидробионтов как интегральный показатель качества среды обитания представлен в ряде работ (Патин, Морозов 1981; Давыдова и др., 2005; Ковалова и др., 2006).

Рыбы, являясь важным компонентом морских экосистем, играют ключевую роль в трофической структуре водоемов. Добыча промысловых рыб — по-прежнему один из основных источников ценного белкового сырья для человека. Поэтому оценка качества рыбного сырья, с точки зрения содержания в нем токсичных металлов в связи с загрязнением морской среды, актуальна. Согласно исследованиям (Морозов, Петухов, 1986), химические элементы по-разному ведут себя в процессах миграции по пищевым цепям: одни обнаруживают тенденцию к уменьшению, другие — к накоплению в гидробионтах более высоких трофических уровней. Эти различия в направленности и активности биологической миграции элементов определяются их физико-химическими свойствами, содержанием в окружающей среде и потребляемой пище.

С экологической точки зрения определенный интерес представляет максимально удаленная от влияния напрямую сбрасываемых бытовых и промышленных стоков бухта Северная, в которой более десяти лет существует научно-производственная база марикультуры и работает мини-завод по воспроизводству дальневосточного трепанга и приморского гребешка. Бухта Северная вдаётся в берег между мысом Мальцева и юго-западной оконечностью полуострова Янковского. Берега бухты в основном песчано-гравийные, в некоторых местах встречаются песчаные косы и отмели. Северо-восточный берег бухты Северная возвышенный и скалистый, он зарос травой и кустарником, сквозь который местами просматриваются оголенные участки пород. В бухту впадает мелководная река Брусья и два ручья. Это формирует определенный режим солености, который в среднем составляет 28–30 г/л.

Знание элементного состава органов и тканей морских промысловых гидробионтов позволяет более правильно судить об их качестве, пищевой ценности и безопасности, кроме того, в этом направлении требуются дальнейшие исследования для установления пороговых концентраций, превышение кото-

рых ведет к необратимым физиологическим процессам. Полученная нами информация о содержании элементов, в том числе токсичных, в тканях минтая, красноперки, камбалы и наваги — представителей промысловых видов рыб — дополняет и расширяет сведения о химико-экологической ситуации в заливе Петра Великого.

Настоящее исследование является продолжением серии работ по изучению динамики микроэлементного состава в тканях промысловых и культивируемых (мидия, гребешок, трепанг) гидробионтов залива Петра Великого.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Камбала остроголовая *Cleisthenes herzensteini*, навага тихоокеанская *Eleginus gracilis*, дальневосточная мелкочешуйная красноперка *Tribolodon brandtii* и минтай *Theragra chalcogramma* были отобраны в бухте Северная залива Петра Великого (Японское море). Для исследования взяты мышечная ткань, жабры, гонады и печень указанных рыб. Всего анализу подвергнуто по 60 проб органов и тканей каждого вида гидробионтов. Пробоподготовку осуществляли в соответствии с рекомендациями (Бок, 1984; Стеблевская и др., 2009): образцы помещали в тefлоновые автоклавы, добавляли смесь азотной и соляной кислот (1:2) и разлагали в микроволновом реакторе Milestone UltraClave (Италия) 60 мин при 200°C и давлении 6,2 МПа. Элементный анализ подготовленных растворов проб проводили рентгенофлуоресцентным методом с полным внешним отражением (РФА ПВО) на приборе TXRF 8030C («FEI Com.», Германия). Пробу объемом 10 мкл наносили на подложку из полированного кварцевого стекла. Время измерения — 500 с, источник возбуждения — рентгеновская трубка с молибдено-вольфрамовым анодом. Внутренний стандарт — раствор иттрия в концентрации 50 мкг/мл. Предел обнаружения варьирует для различных элементов от 10^{-7} до $10^{-10}\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Увеличивающийся в последнее время пресс антропогенного воздействия отражается не только на численности и биологии промысловых видов рыб, но и на качестве и безопасности рыбы как сырья для пищевой промышленности. В качестве индикатора рассматривается стабильность элементного состава рыб.

Известно, что общее количество минеральных веществ в органах рыб изменяется от 0,6% в печени и гонадах до 13,8% — в голове, плавниках, позвоночнике (Ковековдова и др., 2006, 2013). Количественно преобладают фосфор, кальций, калий, натрий, магний, сера и хлор, входящие в состав ряда важных органических соединений. Кальций — основная составляющая костной ткани. Натрий, калий, фосфор, магний, хлор входят в состав саркоплазмы мышечных клеток, межклеточной жидкости, плазмы крови; сера — составляющая белков (Кашулин, Решетников, 1995; Ковековдова и др., 2006). В значительно меньших количествах в организме содержатся железо, медь, марганец, кобальт, цинк, молибден, йод, бром, фтор и др. Соединения тяжелых металлов входят в состав ферментов, витаминов, гормонов, без их участия невозможны дыхание, образование крови, белковый, углеводный и жировой обмены. Тем не менее поступление этих веществ из внешней среды в избыточных количествах приводит к различным токсическим эффектам и нарушению жизнедеятельности особей (Мур, Рамамутри, 1987; Саенко, 1992).

Наши исследования выявили определенные сходство и различия в распределении ряда элементов органами и тканями минтая, наваги, красноперки и камбалы, в том числе и в зависимости от вида рыбы. Результаты элементного анализа проб образцов печени, жаберной и мышечной тканей указанных рыб приведены в таблице. Концентрации фосфора, серы, калия и кальция в целом, как и предполагалось, велики; наибольшее содержание фосфора и кальция в отсутствие

очищенных скелетных элементов обнаружено в жабрах. При сравнении концентрации фосфора в жаберных лепестках и в жаберной дуге установлено, что в последнем случае содержание его более чем в 10 раз выше, чем в жаберных лепестках. Высокие концентрации серы отмечены в жабрах и мышцах, максимальное количество калия аккумулируется в мышцах.

В «Гигиенических требованиях к безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов» (СанПиН 2.3.2.1078—01) на данный момент для рыб из тяжелых металлов нормируются только свинец, кадмий, мышьяк и ртуть. В нашей работе, как и во многих научных исследованиях (Габович, Припутина, 1987; Орлов и др., 2002; Глазунова, 2007; Ваганов, 2011), проводится сравнение содержания в рыбах ряда элементов, в настоящее время не нормируемых СанПином, с известными ранее нормами (Временные гигиенические нормативы ..., 1982).

В пробах всех анализируемых тканей рыб присутствуют такие тяжелые металлы, как железо, цинк, медь. Количественно в органах исследуемых рыб среди них преобладает железо, содержание которого варьирует, например, в печени от 40,6 до 214 мг/кг. Аналогичные данные о повышенном содержании железа в органах рыб приведены ранее (Глазунова, 2005; Ваганов, 2011). В мышечной ткани камбалы, красноперки и наваги количество железа невелико. Вторым по содержанию после железа в тканях исследованных рыб был цинк, депонированный в гонадах, жабрах и печени. Наибольшее количество этого элемента выявлено в жабрах наваги и гонадах красноперки, для мышечной ткани характерны минимальные его значения. Распределение меди в пробах исследованных рыб было схожим как по абсолютному количеству, так и по локализации: максимальные значения отмечены в печени, минимальные — в мышечной ткани. Концентрация цинка и меди не превышает ПДК во всех органах и тканях гидробионтов. Незначительно превышено содержание цинка в жабрах наваги и гонадах красноперки.

Содержание элементов в тканях изученных рыб, мг/кг воздушно-сухой массы

| Элемент | Минтай | | | | Навага | | | Камбала | | | Краснопёрка | | | |
|---------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|-------------|-------|--------|-------|
| | Печень | Мышцы | Гонады | Жабры | Печень | Мышцы | Жабры | Печень | Мышцы | Жабры | Печень | Мышцы | Гонады | Жабры |
| P | 1102 | 1267 | 1179 | 4722 | 2070 | 1810 | 9540 | 4170 | 2180 | 6590 | 840 | 919 | 1212 | 5895 |
| S | 816 | 1881 | 1740 | 1232 | 1800 | 2190 | 2970 | 2480 | 2330 | 1870 | 830 | 1349 | 805 | 1144 |
| K | 1134 | 2184 | 974 | 1143 | 1400 | 1690 | 2170 | 2090 | 2330 | 1140 | 1313 | 2002 | 1324 | 1224 |
| Ca | 884 | 239 | 191 | 13319 | 220 | 260 | 16600 | 74,70 | 82,10 | 7844 | 223 | 266 | 58,90 | 9690 |
| Fe | 50,70 | 26,70 | 22,70 | 88,30 | 40,60 | 6,75 | 153 | 223 | 9,01 | 95,90 | 214 | 7,30 | 48,20 | 105 |
| Cu | 4,95 | 0,67 | 2,03 | 2,36 | 3,02 | 0,55 | 3,40 | 7,39 | 0,60 | 1,53 | 4,94 | 0,76 | 1,40 | 1,23 |
| Zn | 22,40 | 5,25 | 29,20 | 26,10 | 23,90 | 9,08 | 48,10 | 33,70 | 7,46 | 35,60 | 31,70 | 10,40 | 47,50 | 29,30 |
| As | 7,28 | 11,10 | 25,70 | 1,45 | 3,46 | 3,08 | - | 3,54 | 3,43 | - | 1,67 | 0,93 | 0,14 | 0,32 |
| Se | 0,95 | 0,35 | 1,34 | 1,35 | 1,26 | 0,51 | 2,07 | 2,33 | 0,59 | - | 1,37 | 0,47 | 1,85 | 0,87 |
| Br | 10,20 | 4,30 | 20,40 | 9,03 | 0,54 | 0,40 | 3,61 | 0,63 | 0,38 | - | 2,39 | 0,80 | - | 1,80 |
| Sr | 4,67 | 2,13 | 15,50 | 184 | 2,16 | 2,82 | 97,30 | 1,41 | 0,88 | 59,50 | 3,11 | 4,57 | 0,94 | 139 |
| Mn | - | 2,55 | 30,10 | 6,83 | 1,61 | 1,43 | - | - | - | 9,05 | - | - | 1,36 | 9,77 |

Свинец, хром и кадмий не обнаружены ни в одном из органов исследованных рыб.

Марганец не обнаружен в печени и мышцах камбалы и краснопёрки, у этих рыб он присутствовал лишь в жабрах и гонадах. Локализация марганца в тканях тресковых рыб заметно отличалась: в жабрах наваги и печени минтая марганец не обнаружен, однако его концентрация в гонадах минтая высока. Содержание селена, являющегося биологически активным микроэлементом, обеспечивающим нормальную функцию ферментативной антиоксидантной системы организма (Ермаков, Ковальский, 1974), в два раза выше в печени камбалы и примерно одинаково в мышечной ткани всех видов рыб. Большое содержание брома характерно для проб минтая, количество брома в тканях других рыб на порядок меньше, наибольшие его показатели характерны для печени, в гонадах краснопёрки этот элемент не обнаружен. Мышьяк не обнаружен в жабрах как наваги, так и камбалы, в то время как в печени и мягкой ткани обеих видов рыб его содержание составляет 3,08—3,54 мкг/г.

Исследование локализации некоторых микроэлементов выявило избирательность депонирования элементов. Так, железо в значительных количествах обнаружено в тканях; селен, рубидий и стронций — в жабрах, цинк и мышьяк — в гонадах. Вероятно, это связано с функциональным значением элементов, так как известно, что железо, цинк и медь активно участвуют в процессах легочного и тканевого дыхания, а также в кроветворении и синтезе гемоглобина рыб (Мур, Рамамутри, 1987).

Проведенные нами исследования содержания железа, цинка, марганца и меди показали последовательное сокращение концентрации этих металлов в тканях минтая и краснопёрки и примерно равное содержание меди и селена в пробах этих рыб. Уровни содержания марганца сопоставимы с концентрациями меди в мышцах и гонадах, в то время как в жабрах концентрации марганца выше, чем таковые меди.

По величине содержания в тканях изученных животных элементы располагаются в следующие убывающие ряды.

Минтай: $Fe > Sr > Zn > Mn > Br > Cu > Rb > Se$;

навага: $Fe > Sr > Zn > Cu > Mn, > Br > Se$;

камбала: $Fe > Zn > Sr > Cu > Mn > As > Se > Br$;

краснопёрка: $Fe > Sr > Zn > Mn > Cu > Br > Se > As$.

Как уже отмечалось выше, особенности элементного состава водных жителей во многом определяются таксономической принадлежностью, биоэкологическими характеристиками, величиной ареала, экологическим состоянием среды обитания. Такие металлы, как железо, марганец, медь и цинк, в небольших количествах содержатся в гидробионтах и являются биоэлементами, однако в значительных концентрациях они оказывают негативное воздействие на организм особи.

Полученные нами данные соответствуют выявленным ранее закономерностям аккумуляции микроэлементов гидробионтами разных трофических уровней (Ермаков, Ковальский, 1974; Ковековдова и др., 2006; 2013). Сообщалось о различиях в распределении и концентрации металлов в зависимости от экологической специфики рыб, а именно о преобладании тяжелых металлов в организме бенто-, планкто- и детритофагов и о пониженном уровне металлов в тканях хищных рыб (Ермаков, Ковальский, 1974). В питании минтая залива Петра Великого преобладает зоопланктон, в пищевом спектре камбалы и наваги значительную долю составляют бентосные организмы, у краснопёрки присутствует детрит.

Возможно, что некоторые обнаруженные особенности распределения микроэлементов в тканях камбалы, наваги, краснопёрки и минтая отчасти объясняются экологическими особенностями видов. По имеющимся данным (Петухов, Морозов, 1983), в связи с разным содержанием железа, цинка и марганца в окружающей

водной среде концентрации этих элементов при переходе водных обитателей от морских к пресным водам возрастают в ряду морские и полупроходные рыбы → пресноводные рыбы. Количество железа у краснопёрки и камбалы — рыб, живущих как в морских, так и опресненных водах, почти вдвое превышает таковое у минтая и наваги.

Предполагается, что таксономически близкие гидробионты, обитающие в одном и том же водном объекте, должны иметь определенное сходство в микроэлементном составе в силу значительной однородности среды (Морозов, Петухов, 1986). В то же время есть сведения, что рыбы разных видов из одного водоема обнаруживают большее сходство в картине распределения тяжелых металлов, чем один и тот же вид из разных, особенно внутренних, водоемов (Петухов, Морозов, 1983). Наши исследования показали соизмеримые показатели металлов у тресковых (наваги и минтая) и достоверные отличия в содержании железа и марганца у тресковых, камбалы и краснопёрки. Сравнение химического состава минтая и наваги выявило более высокий уровень содержания макроэлементов: цинка — в органах наваги, а мышьяка — в мышечной ткани минтая. Однако концентрация кальция в печени наваги ниже, чем у минтая, в четыре раза. В мышечной ткани, также в меньших количествах, аккумулируются железо, марганец, бром, причем показатели по последнему элементу отличаются в 10 раз.

Таким образом, полученные данные элементного состава органов и тканей морских промысловых гидробионтов позволяют более правильно судить об их качестве и безопасности, расширяют представления о механизмах аккумуляции этих элементов и роли отдельных органов конкретных видов промысловых рыб — наваги, камбалы, минтая и краснопёрки — в их накоплении. Полученная нами информация о содержании макро- и микроэлементов, в том числе токсичных, в тканях рыб дополняет и расширяет сведения о химико-экологической ситуации в заливе Петра Великого.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 432 с.
- Ваганов А. С. Сравнительная характеристика содержания тяжелых металлов в промысловых видах рыб Куйбышевского водохранилища // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2011. Т. 13. № 5. С. 143–146.
- Временные гигиенические нормы содержания некоторых химических элементов в основных пищевых продуктах № 2450–81. М.: Минздрав СССР, 1982. 187 с.
- Габович Р. Д., Припутина Л. С. Гигиенические основы охраны продуктов питания от вредных химических веществ. Киев: Здоровье, 1987. 248 с.
- Глазунова И. А. Содержание и особенности распределения тяжелых металлов в рыбах верховьев Оби: Автореф. ... дис. канд. биол. наук. Барнаул: Алтайгосун-т, 2005. 19 с.
- Давыдкова И. Л., Фадеева Н. П., Ковековдова Л. Т., Фадеев В. И. Содержание тяжелых металлов в тканях доминирующих видов бентоса и в донных осадках бухты Золотой Рог Японского моря // Биология моря. 2005. Т. 31. № 3. С. 202–206.
- Ермаков В. В., Ковальский В. В. Биологическое значение селена. М.: Наука, 1974. 298 с.
- Кашулин Н. А., Решетников Ю. С. Накопление и распределение никеля, меди и цинка в органах и тканях рыб в субарктических водоемах // Вопр. ихтиологии. 1995. Т. 35. № 5. С. 687–697.
- Ковековдова Л. Т., Симоконь М. В., Кику Д. П. Токсичные элементы в промысловых гидробионтах прибрежных акваторий северо-западной части Японского моря // Вопр. рыболовства. 2006. Т. 7. № 1 (25). С. 185–190.
- Ковековдова Л. Т., Симоконь М. В., Кику Д. П. Микроэлементный состав промысловых рыб Дальневосточных морей // Пробл. регион. экологии. 2013. № 2. С. 72–75.

Лисицын А. П., Демина Л. Л., Гордеев В. В. Геохимический барьер река-море и его роль в осадочном процессе // Биогеохимия океана. М.: Наука, 1983. С. 32–47.

Морозов Н. П., Петухов С. А. Микроэлементы в промысловой ихтиофауне Мирового океана. М.: Агропромиздат, 1986. 159 с.

Мур Дж. В., Рамамутри С. Тяжелые металлы в природных водах. М.: Мир, 1987. 288 с.

Огородникова А. А. Эколого-экономическая оценка воздействия береговых источников загрязнения на природную среду и биоресурсы залива Петра Великого. Владивосток: ТИПРО-центр, 2001. 193 с.

Орлов Д. С., Садовникова Л. К., Лозановская И. Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высш. шк., 2002. 334 с.

Патин С. А., Морозов Н. П. Микроэлементы в морских организмах и экосистемах. М.: Пищ. пром-сть, 1981. 153 с.

Петухов С. А., Морозов Н. П. К вопросу о «видовых» различиях микроэлементного состава рыб // Вопр. ихтиологии. 1983. Т. 23. № 5. С. 870–873.

Саенко Г. Н. Металлы и галогены в морских организмах. М.: Наука, 1992. 200 с.

СанПиН 2.3.2.1078–01. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. М.: Госкомэпиднадзор России, 2002. 156 с.

Стеблевская Н. И., Полякова Н. В., Медков М. А. Микроэлементный состав некоторых видов родов *Lespedeza*, *Caragana* (Fabaceae) и *Patrinia* (Valerianaceae) флоры Дальнего Востока // Растит. ресурсы. 2009. № 3. С. 102–110.

THE STUDY OF MICROELEMENT COMPOSITION OF TISSUES AND ORGANS OF SOME COMMERCIAL FISH FROM THE GULF OF PETER THE GREAT (SEA OF JAPAN)

© 2016 y. N.I. Steblevskaya^{1,2}, S.V. Tchusovitina², N.V. Polyakova¹, E. A. Zhad'ko²

¹Institute of Chemistry, Far-East Branch of RAS, Vladivostok, 690022

²Far Eastern State Technical Fisheries University, Vladivostok, 690087

The content of some trace elements in muscle, gills, sexual gland and liver of a pollock *Theragra chalcogramma*, saffron cod *Eleginus gracilis*, rudd *Tribolodon brandtii*, flounder *Cleisthenes herzensteini* of Peter the Great Bay (Sea of Japan) have been studied. The features of distribution and accumulation of trace elements in organs and tissues of these aquatic organisms have been determined. In the studied objects noted relatively high concentration of iron, copper and zinc in the gills and liver, a significant amount of arsenic found in muscle tissue of saffron cod. Toxic heavy metals chrome and cadmium in fish tissues are not found.

Keywords: pollock *Theragra chalcogramma*, saffron cod *Eleginus gracilis*, rudd *Tribolodon brandtii*, flounder *Cleisthenes herzensteini*, microelement, Sea of Japan.