

## КАЧЕСТВО И ОХРАНА ВОД, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

УДК 551.465.7

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И МИГРАЦИЯ МЕТАЛЛОВ В ТРОФИЧЕСКИХ ЦЕПЯХ ЭКОСИСТЕМЫ РЕКИ ЕНИСЕЙ В РАЙОНЕ Г. КРАСНОЯРСКА<sup>1</sup>

© 2009 г. О. В. Анищенко\*, М. И. Гладышев\*\*, Е. С. Кравчук\*,  
Н. Н. Сущик\*\*, И. В. Грибовская\*

\*Институт биофизики Сибирского отделения Российской академии наук  
660036 Красноярск, Академгородок, 50

\*\*Сибирский федеральный университет  
660046 Красноярск, просп. Свободный, 79

Поступила в редакцию 18.09.2008 г.

С помощью методов атомной абсорбции, пламенной фотометрии и эмиссионного спектрального анализа исследовано содержание металлов в воде и основных компонентах экосистемы р. Енисей выше г. Красноярска (условно-фоновый участок). Средние валовые концентрации Al и Cu в воде превышали ПДК рыбохозяйственных водоемов. Отмечено достоверное увеличение содержания Cu в гаммаридах по сравнению с концентрацией этого элемента в звене первичных продуцентов – перифитоне, а также Cd в личинках ручейников относительно водного мха. Максимальные концентрации металлов среди исследованных гидробионтов содержатся в перифитоне. Содержание Cr в мышцах хариуса сибирского превысило установленные нормы по некоторым международным стандартам.

Тяжелые металлы (ТМ), Fe, Co, Cu, Cr, Mn, Zn и другие функционально присущи живым организмам, однако при высоком их содержании в окружающей среде они оказывают токсическое воздействие. Их накопление в организмах приводит к нарушению ряда биохимических функций. Pb и Cd относятся к элементам, представляющим опасность для живых организмов [15]. Все ТМ обладают общим свойством: они могут быть биологически активными и, попадая в результате антропогенной деятельности в природные среды, они мигрируют, включаясь в биологический круговорот. При определенных условиях и концентрациях ТМ могут негативно влиять на живые организмы. Ведущим фактором, определяющим содержание металлов в живых организмах, является их содержание в природных средах (пище) [17].

ТМ, обладая способностью накапливаться в биологических компонентах экосистем, особенно в верхних звеньях трофических цепей [11], представляют опасность для здоровья человека, потребляющего продукцию водных экосистем. Наряду с определением общих закономерностей важно получать информацию о локальных концентрациях ТМ в конкретных экосистемах различных регионов, имеющих свою геохимическую и промышленную спе-

цифику [2]. В Красноярском крае развит металлургический промышленный комплекс, однако данные по содержанию металлов в экосистеме р. Енисей в литературе отсутствуют. Цель работы – исследование распределения и миграции металлов в компонентах трофических цепей экосистемы р. Енисей выше г. Красноярска, на участке, который не подвержен существенному антропогенному воздействию и может быть условно принят за геохимический фон. В задачи исследования входило определение содержания металлов в воде и основных биологических компонентах экосистемы р. Енисей и сравнение валового содержания металлов в воде с ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводились на участке среднего течения р. Енисей в 30 км ниже плотины Красноярской ГЭС, в 9 км выше г. Красноярска с 19.07.2005 г. по 18.01.2007 г. в режиме ежемесячных биосъемок. Отбор проб бентоса проводили путем взмучивания гальки с глубины 0.5 м с помощью пробоотборника “kick bottom sampler” с сетчатым конусом (ячей 0.25 мм), перед входным отверстием которого (0.4 × 0.4 м) проводится взмучивание донных отложений (ДО) внутри рамки определенной площади (0.14 м<sup>2</sup>). Рамка располагается выше по течению, чем входное отверстие.

В июле и августе 2006 г. пробы бентоса отбирали скребком с площади 0.13 м<sup>2</sup> с прибрежной растительности в связи со сбросом воды Красноярской ГЭС. Перифитон отбирали с помощью рамки раз-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-05-00095), Министерства образования и науки Российской Федерации и Американского фонда гражданских исследований и развития (гранты RUX-02-KR-06 и PG07-002-1), программы “Фундаментальные исследования и высшее образование” и аналитической ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы”.

**Таблица 1.** Среднее валовое содержание металлов в воде р. Енисей в сравнении с ПДК для рыбохозяйственных водоемов [19], мг/л

Элементы	K	Na	Ca	Mg	Fe	Cu	Zn	Mn	Al	Cr	Ni	Pb	Co
ПДК	50	120	180	40	0.1	0.001	0.01	0.01	0.04	0.02*	0.01	0.006	0.01
Р. Енисей	0.64 ± ± 0.02	2.66 ± ± 0.13	21.49 ± ± 1.45	3.41 ± ± 0.32	0.081 ± ± 0.02	0.004 ± ± 0.002	0.012 ± ± 0.002	0.007 ± ± 0.002	0.22 ± ± 0.04	0.003 ± ± 0.002	0.53** ± ± 0.14	0.14** ± ± 0.05	0.15** ± ± 0.08

\* – ПДК для Cr<sup>+6</sup>;

\*\* – мкг/л.

мером 0.1 × 0.1 м и щеткой счищали обрастания с камней. Пробы воды отбирали у поверхности и фильтровали через планктонный газ с размером ячеек ~100 мкм. Для анализа были взяты высечки мышечной ткани под спинным плавником хариуса (*Thymallus arcticus* Pallas) (размер рыбы – 17–25 см). В ходе подготовки к анализу образцы проб сушились при температуре 105°C в течение 24 ч, измельчались в агатовой ступке до консистенции порошка, далее вновь сушились до постоянного веса. Пробы минерализовали методом мокрого озоления в смеси азотной и хлорной кислот 1 : 1. К полученному осадку добавляли дистиллированную воду и после двукратного выпаривания каждую пробу переносили в мерную пробирку и доводили дистиллятом до определенного объема. Пробы воды концентрировали в 20 раз для определения содержания металлов.

Концентрации Na и K определяли на пламенном фотометре FLAPHO-4 (Carl Zeiss, Jena) в воздушно-пропановом пламени [5, 6, 20]. Ca и Mg определяли атомно-абсорбционным методом в воздушно-ацетиленовом пламени на спектрофотометре ASS-1N (Carl Zeiss, Jena) [3, 8, 9], Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Ni, Cd и Pb – на спектрофотометре “ААС Квант 2А” [4, 10], Al – на эмиссионном спектрографе PGS-2 (Carl Zeiss, Jena) [20]. Пределы обнаружения Na и K составляют 0.1 мг/л, Ca – 0.1, Mg – 0.01, Fe, Ni, Pb и Co – 0.01, Cr – 0.006, Cu и Mn – 0.003, Zn – 0.001 мг/л. Анализы проводили в двух повторностях. В качестве эталонов определяемых элементов использовали государственные стандартные образцы (ОАО “Уральский завод химреактивов”).

Определено валовое содержание металлов в 17 пробах воды, 18 – перифитона (доминировали *Cocconeis placentula* Ehr., *Didymosphenia geminata* (Lyngb.) M.Schmid, *Gomphonema septum* Mogh, *Ulothrix zonata* Kutz.), 16 – водного мха *Fontinalis antipyretica* L. Ex. Hedw, 17 – гаммарид (*Eulimnogammarus* (*Philolimnogammarus*) *viridis* Dybowsky), 9 – личинок ручейников (*Apotania cymophila* McLachlan, *Limnephilus borealis* Zetterstedt), 5 – личинок хирономид (*Prodiamesa olivacea* Meigen, *Tanytarsus medius* Reiss et Fittkau), 12 – хариуса. Для статистической обработки данных использовали общепринятые методы оценки *t*-критерия для неравночисленных выборок [12]. Расчеты выполнены с использованием пакета “Excel 2002” (Microsoft Office).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Валовое содержание металлов в воде р. Енисей представлено в табл. 1. Концентрации металлов в воде в целом не превышали ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения, за исключением Al (в 5.5 раза) и Cu (в 4 раза). Fe и Mn в гидробионтах р. Енисей содержались в значительных количествах, с максимальными значениями концентрации в перифитоне (рис. 1). По убыванию концентраций ТМ в перифитоне можно построить ряд Fe > Mn > Zn > Ni > Cr > Cu > Co > Pb > Cd. В перифитоне среди макроэлементов отмечено максимальное содержание Ca. Содержание Ni, Co, Pb и Mg также максимально в перифитоне по сравнению с другими компонентами экосистемы (рис. 1).

Содержание микроэлементов в водном мхе можно представить в виде ряда убывания Al > Mn > Fe > Zn > Cr > Cu > Ni > Co > Pb > Cd. Среди макроэлементов наибольшие концентрации K и Ca (в равных количествах) наблюдаются в *Fontinalis antipyretica* (рис. 1).

Гаммариды содержали максимальное количество Cu и Ca, по сравнению с другими звеньями экосистемы р. Енисей (рис. 1). По степени убывания в гаммаридах содержание макроэлементов и микроэлементов можно расположить в следующих последовательностях: Ca > K > Na > Mg и Al > Fe > Zn > Cu > Mn > Cr > Ni > Pb > Co > Cd соответственно. В личинках хирономид уменьшение содержания элементов наблюдается в ряду Fe > Zn > Mn > Cr > Cu > Ni > Co > Pb. Данные по Cd были получены только в одной пробе, где содержание было ниже предела обнаружения.

В мышечной ткани хариуса из исследованных элементов отмечены максимальные концентрации Al, Fe и Zn (рис. 1). По степени убывания микроэлементы можно расположить в той же последовательности, что и для хирономид (Al > Fe > Zn > Cu > Mn > Cr > Ni > Pb > Co). Содержание Cd в мышцах хариуса было ниже предела аналитического обнаружения. Концентрация K в мышцах максимальна среди исследованных элементов (рис. 1).

Основываясь на принятой терминологии [2, 17] и принимая во внимание данные по питанию гидробионтов [13, 45], были построены схемы возможных путей миграции металлов (рис. 2). В звеньях

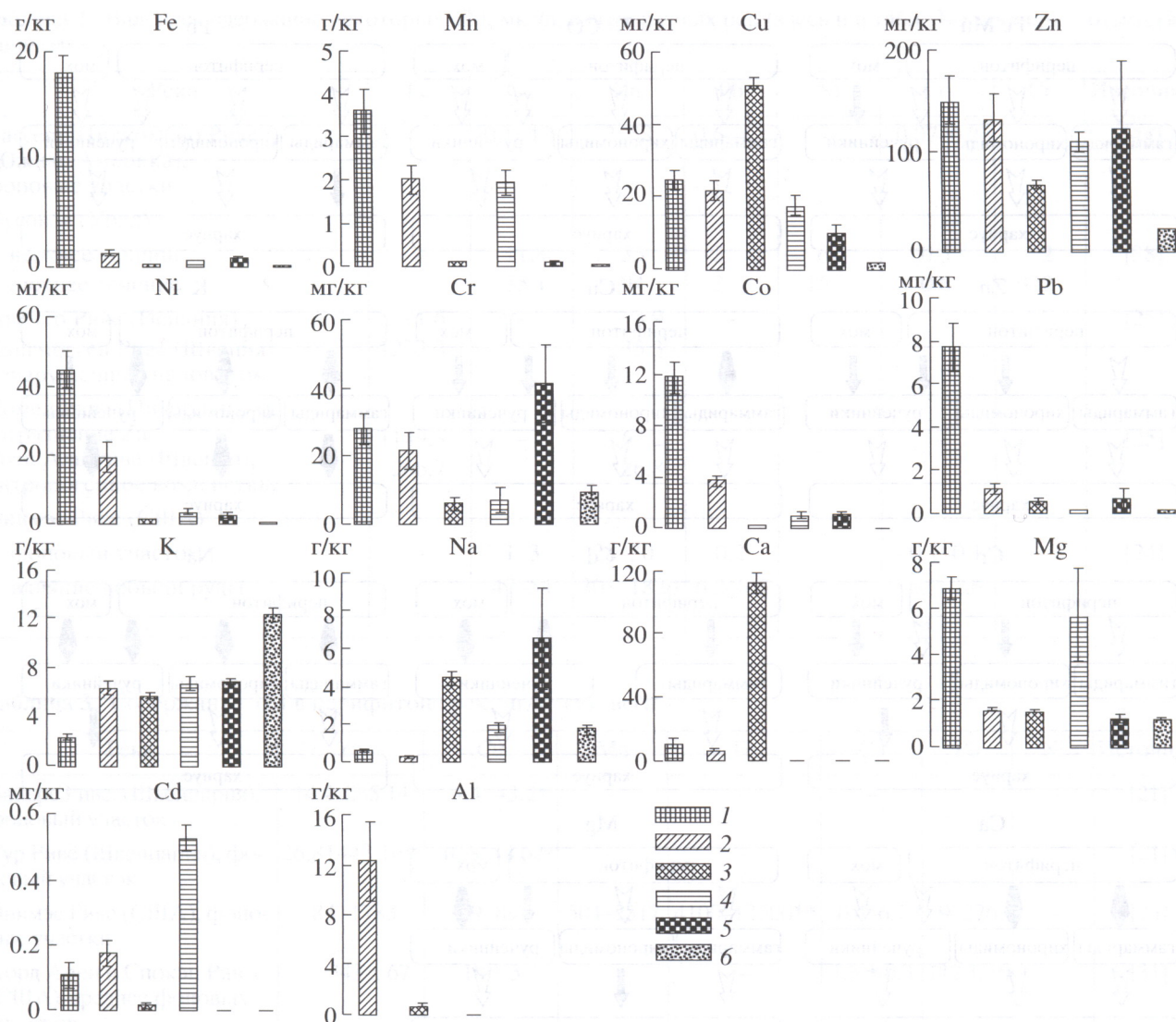


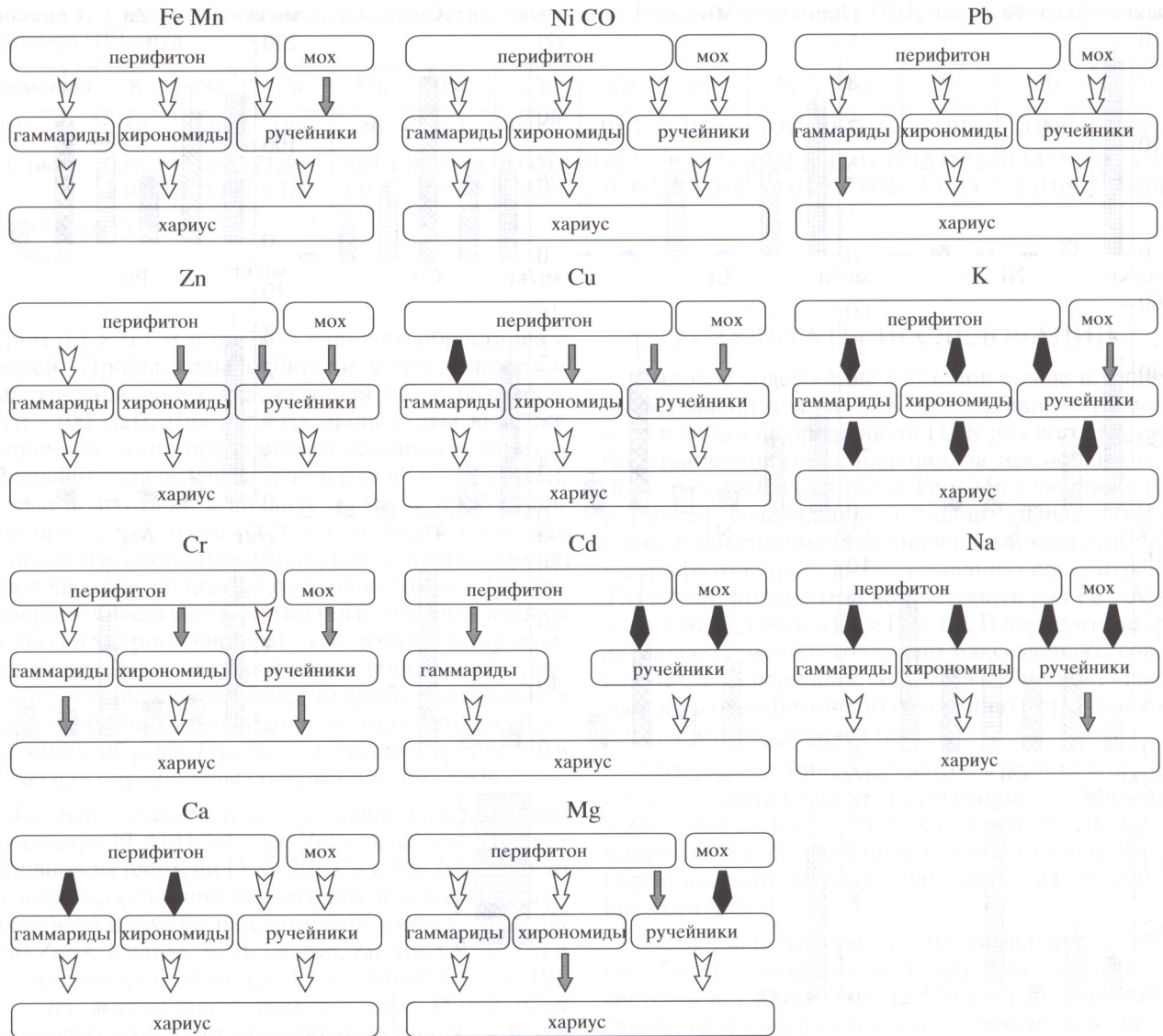
Рис. 1. Содержание металлов в компонентах экосистемы р. Енисей в районе г. Красноярска. 1 – перифитон, 2 – мох, 3 – гаммариды, 4 – ручейники, 5 – хирономиды, 6 – хариус.

трофических цепей р. Енисей происходит деконцентрирование и рассеивание Fe, Mn и Zn. Cu аккумулируется в гаммаридах, а рассеивается в хирономидах и ручейниках. Для Ni и Co в р. Енисей характерно деконцентрирование во всех компонентах трофической цепи. Для Cr и Pb также не отмечено тенденций к накоплению. Все гидробионты, кроме личинок ручейников, аккумулируют K. Гаммариды и хирономиды накапливают Ca, а ручейники – Mg и Cd (рис. 2).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общее содержание Fe, Pb, Zn и Cu в воде р. Енисей находится в пределах, установленных для рек Испании и Швеции (не испытывают антропогенного воздействия или слабо подвержены влиянию

человека), а также для фоновых участков рек Южной и Северной Америки и р. Чусовой (Урал) (табл. 2). Среднее содержание Cr в воде р. Енисей незначительно превышает значение, зарегистрированное в верхнем течении р. Чусовой, которое соответствует максимальной концентрации в незагрязненных пресных водах [16] (табл. 2). Концентрация Ni в верхнем течении р. Чусовой почти в 12 раз выше, чем в р. Енисей. Содержание растворенного Al в пресных водах больших и средних рек мира характеризуется значительной изменчивостью (от 1.9 до 3510 мкг/л) и зависит от растворимости содержащих его минералов и влияния на нее химического состава и pH водной среды. Повышенная концентрация Al в реках обнаруживается в основном в составе взвеси [12]. В р. Святого Лаврентия содержание Al в растворенной фракции составило 64, тогда



**Рис. 2.** Схема миграции металлов в компонентах трофических цепей экосистемы р. Енисей в районе г. Красноярск (серые стрелки – рассеивание, белые – деконцентрация, черные – концентрирование).

как во взвеси – 964 мкг/л [47]. В р. Енисей средняя валовая концентрация Al превышает предельное содержание (50 мкг/л), установленное Всемирной организацией здравоохранения для питьевой воды [30] и значения ПДК для рыбохозяйственных водоемов [19] (табл. 1). Валовое содержание Cu в воде р. Енисей также превышает ПДК, установленное для рыбохозяйственных водоемов, а по Zn находится на уровне ПДК (табл. 1). Повышенное содержание Al и Cu, вероятно, определяется естественным геохимическим фоном.

При изучении миграции металлов в трофических цепях водных экосистем наряду с термином “биоаккумуляция” употребляют термин “бионакопление” [24, 39]. Отношение концентрации металла в организме к его содержанию в пище исполь-

зуют для оценки трофического переноса металлов и выражают в виде коэффициента биоаккумуляции [31]. В [17] приведена классификация гидробионтов по содержанию в них металлов: накопители – содержат химические элементы в большей концентрации, чем пищевой субстрат, рассеиватели – содержат химические элементы в одинаковых с пищевым субстратом концентрациях, очистители – содержат химические элементы в значительно меньших концентрациях, чем пищевой субстрат. Данная терминология [17] с некоторыми изменениями [2] применена и в данной работе для обсуждения полученных результатов.

Содержание Mn в перифитоне р. Енисей превышает значения, полученные для фоновых участков других рек (табл. 3). Максимальное содержание Mn

**Таблица 2.** Валовое содержание некоторых ТМ, мкг/л, в воде разных рек (здесь и в табл. 3–5 прочерк – отсутствие данных)

Река	Fe	Cu	Zn	Pb	Ni	Cd	Cr	Источник
Бассейн Пилкомайо Риве (Южная Америка), фоновые участки	–	0.1–4.1	2–58	0.6–4.2	–	0.07–0.28	–	[44]
Чусовая (Урал)								
верхнее течение	–	11.8	35	3	6.3	0.5	2	[38]
нижнее течение		35.1	94	3	15	0.6	922	
Авенко Риве (Испания)	91.6	–	3.9	–	–	–	–	[25]
Лангмоссен Риве (Швеция), ненарушенные человеком	1273.3		35.3					
Домел Риве (Нидерланды), загрязнение Zn	1149.3	–	2263.2	–	–	–	–	[25]
Гота Алв Риве (Швеция), антропогенное воздействие	266.7		26.8					
Энимэс Риве (США)								
фоновый участок	–	1–3	28–30	<0.2	–	<0.1–0.1	–	[24]
влияние добычи руды		47–54	308–1820	6.2–8.6		0.8–2.6		

**Таблица 3.** Содержание ТМ в перифитоне рек, мг/кг сух. веса

Река	Zn	Cu	Mn	Fe	Cd	Pb	Ni	Источник
Байерс Риве, (Швейцария), фоновый участок	14.4–285.14*	4.4–43.2*	–	–	–	–	–	[21]
Тур Риве (Швейцария), фоновый участок	26.81–43.16*	10.8–14.62*	–	–	–	–	–	[21]
Энимэс Риве (США), фоновые участки	84–1783	9–89	504–2517	4100–12500**	0.4–6.7	9–276	–	[24]
Корд Алэн и Спокэн Ривес (США), среднее фоновых участков	343 ± 67	18 ± 3	–	–	1.3 ± 0.3	112 ± 36	–	[31]
Авенко Риве (Испания)	243	27	754	6992	–	15	27	[25]
Лангмоссен Риве (Швеция), ненарушенные человеком	403	136	36	26824	–	51	266	
Домел Риве (Нидерланды), загрязнение Zn	4265	214	586	29288	–	320	42	[25]
Гота Алв Риве (Швеция), антропогенное воздействие	211	19	1056	30612		26	10	
Енисей, условно-фоновый участок	148.23 ± 27	24.85 ± 2.58	3615 ± 522	18001 ± 1765	0.11 ± ± 0.04	7.79 ± ± 1.11	44.27 ± ± 5.78	Данная работа

\* – пересчитано из мкмоль/г сух. веса;

\*\* – пересчитано из процентного содержания в сухой биомассе.

в перифитоне с доминирующими диатомовыми водорослями обнаружено в Швеции в городской реке с песчаным дном – 34.65 г/кг [25]. В европейских реках, не подверженных воздействию человека, содержание Fe и Mn в перифитоне, выращенном на искусственном субстрате, ниже, чем в реках, подверженных воздействию сельского хозяйства, промышленности и городов (табл. 3). Концентрация Fe

в перифитоне р. Енисей входит в пределы значений, полученных для фоновых участков исследованных рек. Абиотическая составляющая (особенно гидроксиды Fe) может влиять на концентрацию и физико-химические формы металлов в перифитоне. Авторы [41] предполагают, что сорбция гидроксидами металлов играет главную роль в накоплении металлов перифитоном. В перифитоне р. Енисей

высокое содержание Fe и Mn, вероятно, обусловлено аккумулярованием не только сообществом перифитона, но и абиотической составляющей.

Содержание Zn в перифитоне р. Енисей находилось в пределах, указанных для фонового участка умеренно загрязненной реки в Швейцарии и было ниже, чем в реках Швеции, Испании и США (табл. 3). Перифитон р. Енисей содержит гораздо меньше Cd и Pb, чем в исследованных реках. Концентрация Ni в перифитоне р. Енисей входила в интервал значений, полученных для рек, не подверженных антропогенному влиянию, но в то же время, превысила значение, установленное для рек, испытывающих заметное воздействие человека (табл. 3). Это косвенно свидетельствует о превышении геохимического фона по данному металлу в исследованном районе.

Содержание Cr в водном мхе (*F. antipyretica*) р. Енисей в четыре раза превышает концентрацию, отмеченную для незагрязненных водотоков [16]. Высокое содержание Al во мхе, вероятно, определяется повышенной концентрацией данного элемента в воде. В фоновом участке бассейна р. Юлла (Испания) концентрация Al в воде составляла 0.073 мг/л, при этом содержание в водном мхе отмечено на уровне 1.97 г/кг [32]. В р. Енисей содержание Al в воде было выше в 3 раза, а в водном мхе – в 6 раз, чем в соответствующих компонентах р. Юлла. Известно, что у водного мха внеклеточное содержание металлов (в плазматической мембране, клеточной стенке и межклеточном пространстве) может быть равным концентрации металлов в протоплазме или превосходить ее, при этом негативное воздействие на клеточные физиологические процессы отсутствует [32].

Установлено, что *F. antipyretica* обладает большой сорбционной способностью в отношении Zn, поэтому он используется в качестве биосорбента [40]. Концентрация Zn во мхе р. Енисей была ниже таковой, отмеченной на фоновых участках рек Испании (172–263 мг/кг) [32, 40]. В водных растениях загрязненных районов Zn содержится в концентрации 100–500 мг/(кг сух. веса) [16]. Содержание Co, Cu и Ni в *F. antipyretica* р. Енисей ниже, чем в водном мхе фонового участка р. Юлла [32], где концентрация данных элементов в воде также ниже, чем в р. Енисей.

Содержание Cr в гаммаидах превышает максимальное значение для класса Crustacea из относительно незагрязненных и слабо загрязненных рек европейской части России. Для горных потоков Кавказа и Тянь-Шаня это превышение – почти в 2 раза, а концентрация Fe и Mn соответствует содержанию в этих реках [17]. Концентрация Cu в гаммаидах превышает максимальное значение для незагрязненных рек в 1.3 раза, но согласуется с данными для ракообразных и моллюсков из разных районов Европы и Северной Америки ( $\leq 60$  мг/кг) [17].

В хириномидах р. Енисей содержание Cu, Zn, Pb, Ni и Cd находится в пределах фоновых значений, установленных для других рек (табл. 4). Содержание Cr в хириномидах р. Енисей превышает таковое для загрязненных вод в 1.7 раза [16] и в том числе для р. Каине (табл. 4), в то время как в личинках ручейников и боклоплавах его концентрация близка к значениям из незагрязненных пресных вод [16].

Результаты данной работы подтверждают отсутствие биоаккумуляции Cr беспозвоночными [16], поскольку в цепях питания р. Енисей организмы зообентоса рассеивают и деконцентрируют Cr (рис. 2). Большинство бентосных организмов накапливают Zn, Mn и Cu, что, вероятно, обусловлено особой ролью этих металлов в ферментативных процессах и гликолизе [1].

Содержание Cd в ручейниках р. Енисей превышает таковое в фоновых участках рек Энимэс и Сакраменто, но ниже, чем в районах, подверженных воздействию горнодобывающей и перерабатывающей промышленности (табл. 4) и входит в пределы, указанные для незагрязненных и слабозагрязненных водотоков европейской части России, Кавказа и Тянь-Шаня [17]. Бентосные организмы способны регулировать поступление Zn и Cu, необходимых для процессов жизнедеятельности, Pb и Cd к таковым не относятся [29, 46]. Для ручейников ранее отмечена относительно высокая доля внеклеточного содержания Cd и Cu [27]. Содержание Fe и Pb в ручейниках р. Енисей не превышает фоновых значений в исследованных реках, но концентрация Zn выше, чем на одном из фоновых участков р. Сакраменто [26], как и Cu в данной реке и р. Энимэс (табл. 4). Содержание Zn в ручейниках р. Енисей входит в пределы, указанные для незагрязненных водотоков европейской части России, Кавказа и Тянь-Шаня [17], а концентрация Cu ниже, чем в указанных водотоках. Показано, что содержание Zn в цитозоле клеток ручейников ранжируется от 16 до 63% общего содержания в теле и имеет обратную связь с общим содержанием [27].

Концентрация Fe в мышцах хариуса сибирского в р. Енисей превысила значения, зарегистрированные для щуки и леща р. Волги, сига р. Печоры и Северной Двины в 2–3 раза. Концентрация алюминия в мышечной ткани хариуса также оказалась выше, чем в леще и щуке р. Волги (в 11–29 раз), в сиге р. Печоры (в 8.6) и в сиге, леще и щуке Северной Двины (в 2.6 раза). Полученные данные по содержанию Zn, Pb, Ni и Mn в хариусе имеют тот же порядок, что и в исследованных видах рыб из европейской части России [15]. Данные по содержанию металлов (Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Fe, Mn и Co) в мышцах хариуса находятся в диапазоне значений, полученных для рыб семейств харацидиевых и длинноусых сомов р. Кандамо Риве (Перу) и ее притоков, не испытывающих влияния человека [34]. Исключение составляет Cr, содержание которого в хариусе

Таблица 4. Содержание ТМ, мг/кг сух. веса, в личинках хириноид и ручейников из разных рек (н.о. – не обнаружено)

Река	Fe	Cu	Zn	Pb	Ni	Cd	Cr	Источник
Диле Риве (Бельгия), хириноиды (загрязнение)	–	35.7	307.88	12.8	–	0.84	–	[37]
Сакраменто Риве (США), ручейники, фоновый участок	1860 ± 200	14.5 ± 0.4	13 ± 6	0.59 ± 0.05	–	0.06 ± 0.02	–	[29]
Влияние горнодобывающей промышленности участка с минимальной с максимальной концентрацией металлов в ручейниках	1340 ± 320 2830 ± 190	25.0 ± 1.3 37.7 ± 1.6	160 ± 4 208 ± 6	0.93 ± 0.10 1.26 ± 0.05	–	0.66 ± 0.02 2.16 ± 0.10	–	[44]
Пилкомайо Риве (Южная Америка), хириноиды	–	7.1–51	163–286	10.6–35.7	–	0.03–0.07	–	
фоновый участок	–	73–409	911–7141	411–6143	–	56.9–401	55	[38]
влияние переработки руд	–	–	–	–	–	–	–	[27, 28]
Чусовая, ручейники, загрязненный участок	–	–	–	–	–	–	–	
Кларк Форк Риве (США), хириноиды	166 ± 21	25	130–175	1.5	–	0.1–0.4	–	
фоновый участок	546–791	50–220	200–350	2.6–7.6	–	0.6–3.0	–	
зона влияния добычи и переработки меди	–	28–90	500–4750	100–1000	9–12	1–6	5–23	[22]
Каине Риве (Боливия), хириноиды, район добычи цинковых руд	–	–	–	–	–	–	–	
Сакраменто Риве (США), фоновые участки	–	18.7–28.8	73.0–104.0	–	–	0.544–0.788	–	[42]
хириноиды (личинки и куколки)	–	15.8–23.7	97.7–118	–	–	0.037–0.222	–	
ручейники	–	–	–	–	–	–	–	
Энимэс Риве (США), ручейники	–	10 ± 0.1	152 ± 50	0.8	–	0.4 ± 0.1	–	[24]
фоновый участок	–	61 ± 4	317 ± 35	49 ± 9	–	1.2 ± 0.2	–	
умеренное влияние	–	104 ± 7	256 ± 18	9 ± 1	–	1 ± 0.1	–	
интенсивное влияние добычи руды	–	–	–	–	–	–	–	
Корд д Ален Риве (США), влияние горной металлургии	809.2 ± 145.8	9.6 ± 2.5	122.4 ± 70.4	0.7 ± 0.5	2.4 ± 0.4	н.о.	41.6 ± 11.4	Данная работа
ручейники	572.1 ± 89.5	17.4 ± 3.1	109.5 ± 8.6	0.15 ± 0.06	3.4 ± 0.7	0.53 ± 0.01	7.3 ± 3.7	
самуиды	–	12 ± 0.5	–	156 ± 7	–	12 ± 0.3	–	
Енисей	–	36 ± 2.2	794 ± 330	–	–	25 ± 0.8	–	
хириноиды	–	–	–	–	–	–	–	
ручейники	–	–	–	–	–	–	–	

**Таблица 5.** Содержание ТМ в мышечной ткани хариуса (р. Енисей) в сравнении Российских ПДК и международных стандартов, мг/кг сыр. веса

Элементы	Pb	Cu	Zn	Fe	Cr
ПДК [18]	1	10	40	30	–
Median international standards [39]	2	20	45	–	1
Health Criteria [36]	4	120	480	–	8
CCFAC ML* [36]	1	10	40	–	–
FAO** [36]	0.5	30	30	–	–
Евросоюз [15]	2	20	50	–	–
Хариус (р. Енисей)	0.036	0.54	7.57	10.92	2.35

\* – Codex committee on food additives and contaminants maximum levels;

\*\* – Food and Agricultural Organization.

р. Енисей превышает значения, полученные для разных видов рыб исследованных рек России, Северной и Южной Америки, Китая и Европы [15, 22, 36, 43, 48]. Содержание Pb, Cu, Zn и Fe в мышцах хариуса (на сырой вес при влажности 77%) не превышали нормативы ПДК в рыбопродуктах по российским и международным стандартам. Обнаружено превышение содержания Cr по усредненному международному стандарту (табл. 5). Известно, что содержание металлов в рыбах имеет видоспецифичный характер и зависит от спектра питания и функционирования популяции [33]. Несмотря на концентрирование Cd в личинках ручейников и Cu в гаммаридах, являющихся объектами питания хариуса, в его мышечной ткани не происходило аккумуляции этих металлов, поскольку рыбы, вероятно, способны регулировать их накопление [42]. В целом наши результаты согласуются с полученными данными [31] о том, что Cd, Cu, Pb и Zn не накапливаются в пищевых цепях, при этом наблюдается снижение их концентрации от перифитона (биопленок) к беспозвоночным и затем к рыбе.

## ВЫВОДЫ

В воде условно-фоновом участке р. Енисей (выше г. Красноярска) валовое содержание большинства металлов не превышает рыбохозяйственные ПДК, за исключением Al и Cu, что, вероятно, определяется особенностями геохимического фона.

В перифитоне обнаружены наиболее высокие из всех исследованных групп гидробионтов концентрации ТМ, содержание которых снижается в ряду Fe > Mn > Zn > Ni > Cr > Cu > Co > Pb > Cd.

Отмечено достоверное увеличение концентрации Cu в гаммаридах по сравнению с концентрацией этого элемента в звене первичных продуцентов – перифитоне, а также Cd в личинках ручейников относительно водного мха.

Содержание Na в организмах зообентоса (личинках ручейников, хирономид и гаммаридах) р. Енисей достоверно выше, чем в их источниках пищи – перифитоне и мхе.

Наблюдается достоверное увеличение концентрации K в трофической цепи от перифитона к зообентосу и далее к хариусу.

Содержание Cr в мышечной ткани хариуса превысило норму, установленную для рыбопродуктов международными стандартами.

Авторы выражают искреннюю благодарность коллективу лаборатории аналитической химии Института биофизики СО РАН за помощь в работе, Е.А. Ивановой и А.В. Агееву (Сибирский федеральный университет) за предоставленные данные по видовому составу фито- и зообентоса, а также рецензенту за полезные замечания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варенко Н.И., Загубиженко Н.И., Гайдаш Ю.К. Роль зообентоса в миграции микроэлементов в Запорожском водохранилище // Гидробиол. журн. 1991. Т. 27. № 1. С. 78–82.
2. Гладышев М.И., Грибовская И.В., Иванова Е.А. и др. Содержание металлов в экосистеме и окрестностях рекреационного и рыбоводного пруда Бугач // Вод. ресурсы. 2001. Т. 28. № 3. С. 320–328.
3. ГОСТ 26570-95. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения содержания кальция. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1995. 16 с.
4. ГОСТ 30502-97. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Атомно-абсорбционный метод определения содержания магния. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1998. 8 с.
5. ГОСТ 30503-97. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Пламенно-фотометрический метод определения содержания натрия. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997. 8 с.
6. ГОСТ 30504-97. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Пламенно-фотометрический метод определения содержания калия. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1998. 11 с.
7. ГОСТ 30538-97. Продукты пищевые. Методика определения токсичных элементов атомно-эмиссионным методом. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997. 27 с.
8. ГОСТ 30692-2000. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Атомно-абсорбционный метод определения содержания меди, свинца, цинка и кадмия. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2000. 8 с.
9. ИСО 7980-2000. Качество воды. Определение содержания кальция и магния. Спектрометрический метод атомной абсорбции. Международный стан-



- дарт. Международная организация по стандартизации и метрологии. М.: Изд-во стандартов, 2000. 14 с.
10. ИСО 8288-86. Качество воды. Определение содержания кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца. Пламенные атомно-абсорбционные спектрометрические методы. М.: Изд-во стандартов, 1986. 20 с.
  11. *Кораблева А.И.* Оценка загрязнения водных экосистем тяжелыми металлами // Вод. ресурсы. 1991. № 2. С. 105–112.
  12. *Лакин Г.Ф.* Биометрия. М.: Высш. шк., 1980. 293 с.
  13. *Лепнева С. Г.* Фауна СССР. Ручейники. Личинки и куколки подотряда кольчатощупиковых (ANNULIPALPIA). М.: Наука, 1964. Т. 2. Вып. 1. 560 с.
  14. *Линник П.Н.* Алюминий в природных водах: содержание, формы миграции, токсичность // Гидробиол. журн. 2007. Т. 43. № 2. С. 80–102.
  15. *Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А.* Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. М.: Наука, 2006. 261 с.
  16. *Мур Дж.В., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах. М.: Мир, 1987. 287 с.
  17. *Никаноров А.М., Жулидов А.В.* Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. Л.: Гидрометеоздат, 1991. 312 с.
  18. ПДК тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. Общесоюзные и санитарно-эпидемиологические правила и нормы 42123-4089-86. М.: Минздрав СССР, 1986. 245 с.
  19. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: ВНИРО, 1999. 304 с.
  20. РД 52.24.391-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации натрия и калия в поверхностных водах суши пламенно-фотометрическим методом. Методические указания. Ростов-на-Дону, 1995. 12 с.
  21. *Behra R., Landwehrjohann R., Vogel K. et al.* Copper and zinc content of periphyton from two rivers as a function of dissolved metal concentration // Aquat. Sci. 2002. V. 64. № 3. P. 300–306.
  22. *Bervoets L., Blust R.* Metal concentrations in water, sediment and gudgeon (*Gobio gobio*) from a pollution gradient: relationship with fish condition factor // Environ. Poll. 2003. V. 126. № 2. P. 9–19.
  23. *Bervoets L., Solis D., Romero A.M. et al.* Trace metal levels in Chironomid larvae and sediments from a Bolivian River: impact of mining activities // Ecotoxicol. Environ. Safety. 1998. V. 41. № 3. P. 275–286.
  24. *Besser J.M., Brumbaugh W.G., May T.W. et al.* Bioavailability of metals in stream food webs and hazards to brook trout (*Salvelinus fontinalis*) in the the upper Animas river watershed, Colorado // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2001. V. 40. № 1. P. 48–59.
  25. *Blanck H., Admiraal W., Cleven R.F.M.J. et al.* Variability in zinc tolerance, measured as incorporation of radio-labeled carbon dioxide and thymidine, in periphyton communities sampled from 15 European river stretches // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2003. V. 44. № 1. P. 17–29.
  26. *Cain D. J., Carter J.L., Fend S.V. et al.* Metal exposure in a benthic macroinvertebrate, *Hydropsyche californica*, related to mine drainage in the Sacramento River // Can. J. Fish. Aquat. Sci. 2000. V. 57. № 2. P.380–390.
  27. *Cain D.J., Luoma S.N.* Metal exposures to native populations of the caddisfly *Hydropsyche* (Trichoptera: Hydropsychidae) determined from cytosolic and whole body metal concentrations // Hydrobiologia. 1998. V. 386. P. 103–117.
  28. *Cain D.J., Luoma S.N., Axtmann E.V.* Influence of gut content in immature aquatic insects on assessments of environmental metal contamination // Can. J. Fish. Aquat. Sci. 1995. V. 52. № 12. P. 2736–2746.
  29. *Cain D.J., Luoma S.N., Carter J.L., Fend S.V.* Aquatic insects as bioindicators of trace element contamination in cobble-bottom rivers and streams // Can. J. Fish. Aquat. Sci. 1992. V. 49. № 10. P. 2141–2154.
  30. Environmental health criteria. 194. Aluminium. Geneva: World Health Organization, 1997. <http://www.inchem.org/documents>
  31. *Farag A.M., Woodward D.F., Goldstein J.N. et al.* Concentrations of metals associated with mining waste in sediments, biofilm, benthic macroinvertebrates, and fish from the Coeur d Alen River Basin, Idaho // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 1998. V. 34. № 2. P. 119–127.
  32. *Fernandez J.A., Vazquez M.D., Lopez J. et al.* Modelling the extra and intracellular uptake and discharge of heavy metals in *Fontinalis antipyretica* transplanted along a heavy metal and pH contamination gradient // Environ. Pollution. 2006. V. 139. № 1. P. 21–31.
  33. *Gladyshev M.I., Gribovskaya I.V., Moskvicheva A.V. et al.* Content of metals in compartments of Siberian Pond // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2001. V. 41. № 2. P. 157–162.
  34. *Gutleb A.C., Helsing A., Mitchell C.* Heavy metal concentrations in fish from a Pristine rainforest valley in Peru: a baseline study before the start of oil-drilling activities // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2002. V. 69. № 4. P. 523–529.
  35. *Ikem A., Egiebor N.O., Nyavor K.* Trace elements in water, fish and sediment from Tuskegee lake, southeastern USA // Water Air Soil Poll. 2003. V. 149. № 1–4. P. 51–75.
  36. *Ion J., de Lafontaine Y., Dumont P., Lapierre L.* Contaminant levels in St. Lawrence River yellow perch (*Perca flavescens*): spatial variation and implications for monitoring // Can. J. Fish. Aquat. Sci. 1997. V. 54. № 12. P. 2930–2946.
  37. *Janssens de Bisthoven L.G., Timmermans K.R., Ollevier F.* The concentration of cadmium, lead, copper and zinc in Chironomus gr. thummi larvae (Diptera, Chironomidae) with deformed versus normal menta // Hydrobiologia. 1992. V. 239. № 3. P. 141–149.
  38. *Leslie H.A., Pavluk T.I., Bij de Vaate A., Kraak M.H.S.* Triad assessment of the impact of chromium contamination on benthic macroinvertebrates in the Chusovaya river (Urals, Russia) // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 1999. V. 37. № 2. P. 182–189.
  39. *Liang Y., Cheung R.Y.H., Wong M. H.* Reclamation of wastewater for polyculture of freshwater fish: bioaccu-

- mulation of trace metals in fish // *Water Res.* 1999. V. 33. № 11. P. 2690–2700.
40. *Martins R.J.E., Boaventura R.A.R.* Uptake and release of zinc by aquatic bryophytes (*Fontenalis antipyretica* L. Ex. Hedw) // *Water Res.* 2002. V. 36. № 20. P. 5005–5012.
41. *Newman M.C., Alberts J.J., Greenhut V.A.* Geochemical factors complicating the use of aufwuchs to monitor bioaccumulation of arsenic cadmium, chromium, copper, and zinc // *Water Res.* 1985. V. 19. № 9. P. 1157–1165.
42. *Saiki M.K., Martin B.A., Thompson L.D., Welsh D.* Copper, cadmium, and zinc concentrations in juvenile chinook salmon and selected fish-forage organisms (aquatic insects) in the upper Sacramento River, California // *Water Air Soil Poll.* 2001. V. 132. № 1–2. P. 127–139.
43. *Sapozhnikova Y., Zubcov N., Hungerford S. et al.* Evolution of pesticides and metals in fish of the Dnester River, Moldova // *Chemosphere.* 2005. V. 60. № 2. P. 196–205.
44. *Smolders A. J. P., Lock R.A.C., Van der Veld G. et al.* Effects of mining activities on heavy metal concentrations in water, sediment, and macroinvertebrates in different reaches of the Pilcomayo River // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2003. V. 44. № 3. P. 314–323.
45. *Sushchik N.N., Gladyshev M.I., Moskvichova A.V. et al.* Comparison of fatty acid composition in major lipid classes of the benthic invertebrates of the Yenisei river // *Comp. Biochem. Physiol.* 2003. V. 134. № 1. P. B. P. 111 – 122.
46. *Vijayram K., Geraldine P.* Are the heavy metals cadmium and zinc regulated in freshwater prawns? // *Ecotoxicol. Environ. Safety.* 1996. V. 34. № 2. P.180–183.
47. *Yeats P.A., Bewers J.M.* Discharge of metals from the St Lawrence River // *Can. J. Earth. Sci.* 1982. V. 19. № 5. P. 982–992.
48. *Zhou H.Y., Cheung R.Y.H., Chan K.M., Wong M.H.* Metal concentrations in sediments and *Tilapia* collected from inland waters of Hong Kong // *Water Res.* 1998. V. 32. № 11. P. 3331–3340.