

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

**СОДЕРЖАНИЕ ЙОДА И СЕЛЕНА В МЫШЦАХ НЕКОТОРЫХ
ПРОМЫСЛОВЫХ ВИДОВ РЫБ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА**

**IODINE AND SELENIUM CONTENT IN MUSCLES OF SOME FISH
SPECIES FROM RYBINSK RESERVOIR**

**Е.Г. Кекина^{1*}, Н.А. Голубкина², В.В. Кузьмина³, В.И. Баранов¹,
С.А. Хотимченко²**

**E.G. Kekina^{1*}, N.A. Golubkina², V.V. Kuz'mina³, V.I. Baranov¹,
S.A. Khotimchenko²**

¹ ГОУ ДПО РМАПО Росздрава, Москва

² ГУ НИИ питания РАМН, Москва

³ Институт внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН, Борок, Ярославская обл.

¹ Institute of post-institute education, Moscow, Russia

² Institute of Nutrition, RAMS, Moscow, Russia

³ I.D. Papanin Institute for Inland Waters, RAS, Borok, Yaroslavl region, Russia

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: йод, селен, ртуть, пресноводная рыба, Рыбинское водохранилище

KEYWORDS: iodine, selenium, mercury, freshwater fishes, Rybinsk reservoir

РЕЗЮМЕ: Изучено аккумулярование йода, селена и ртути мышечной тканью рыб Рыбинского водохранилища. Установлена прямая корреляция между величиной накопления йода и возрастом всех исследованных видов рыб (щука, синец, плотва, лещ, окунь). Аналогичная зависимость между возрастом рыб и содержанием селена отмечена только для плотвы и леща. У леща уровень аккумулярования ртути был пропорционален величине накопления селена. Отмечается перспективность использования рыб, выловленных в Рыбинском водохранилище, как источника йода и селена.

ABSTRACT: I, Se and Hg accumulation by muscles of fish from Rybinsk reservoir was investigated. A direct correlation between iodine level and fish age was demonstrated. Analogous correlation between age and Se levels was shown only for roach and bream. Hg accumulation by bream muscles had a direct correlation with Se concentration. Prospects of Rybinsk reservoir fish utilization as a source of I and Se was discussed.

ВВЕДЕНИЕ

Йод и селен относятся к эссенциальным микроэлементам с неразрывно связанным метаболизмом. Известно, что селен входит в состав активно-

го центра трийодтиронин деиодиназ: D1, D2 и D3, из которых D1 и D2 обеспечивают превращение T4 в T3, а D3 деактивирует как T3, так и T4 (Cann et al., 2000). Среди различных органов и тканей именно в щитовидной железе наблюдаются наибольшие концентрации селена (Dickson, Tomlinson, 1967). В связи с этим одновременный дефицит обоих микроэлементов является серьезным показателем снижения иммунитета, развития умственной отсталости, зоба (Жукова, 2004), повышения риска возникновения и развития кардиологических и онкологических заболеваний (Combs, 1986), задержки роста. В Заире сочетанный дефицит обоих микроэлементов в организме человека является причиной эндемического идиотизма (Жукова, 2004). Исследования последних лет свидетельствуют о том, что дефицит йода, так же как недостаток потребления селена, является серьезным фактором риска развития сердечно-сосудистых заболеваний (Cann, 2006). В связи с этим крайне важным оказывается оптимизация обеспеченности населения одновременно двумя микроэлементами: йодом и селеном.

Среди различных пищевых источников йода и селена наибольший интерес представляет морская и пресноводная рыба (Zhang et al., 1993; Dahl et al., 2004; Кекина, Голубкина, 2009). Действительно, высокое содержание этих элементов в рыбе обеспечивает их одновременное поступление в организм человека, что представляется особенно важным в

* Адрес для переписки: Кекина Елена Геннадиевна, ассистент кафедры общей гигиены и медицины труда ГОУ ДПО РМАПО Росздрава; E-mail: lena.kekina@mail.ru

связи со значительным снижением обеспеченностью этими микроэлементами населения многих стран мира как следствие уменьшения использования поваренной соли и, в частности, йодированной соли (Hollowell et al., 1998; Tomson, 2004) и как результат широкого применения азотных удобрений, уменьшающих усвоение селена растениями (Голубкина, Папазян, 2006). В Гренландии снижение потребления рыбы населением в связи с широким импортом продуктов питания сопровождалось снижением обеспеченности жителей йодом и, по-видимому, селеном (Anderson et al., 2005). Проблема обеспеченности этими элементами населения представляется особенно актуальной в России, большинство почв которой, как известно, бедны йодом (Ермаков, Ковальский, 1974), а потребление селена в значительном количестве регионов не достигает оптимального уровня (Голубкина, Папазян, 2006). Для населения России пресноводная рыба имеет особое значение в связи с обширностью территории страны и малой долей районов, расположенных на морских побережьях. В то же время следует отметить, что содержание йода и селена в рыбе характеризуется значительными меж- и внутривидовыми вариациями, что затрудняет выбор наиболее богатого источника указанных микроэлементов (Karl et al., 2001; Haldimann et al., 2005).

Целью настоящей работы явилась характеристика аккумуляции йода и селена некоторыми представителями пресноводных костистых рыб Рыбинского водохранилища (Верхняя Волга) и выявление закономерностей аккумуляции этих микроэлементов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Отлов рыбы разного возраста (1–6 лет) осуществлялся летом 2008 г. в Рыбинском водохранилище в районе Волжского Плеса: щуки ($n = 3$), леща ($n = 11$), окуня ($n = 8$), синца ($n = 7$), плотвы ($n = 9$), судака ($n = 3$). Образцы мышц рыб сразу после отлова замораживали и хранили при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ до момента анализа на содержание йода и селена, не допуская размораживания и повторного замораживания образцов для исключения потерь йода. Перед началом анализа мышечную ткань гомогенизировали. Содержание йода и селена определяли индивидуально в каждом образце мышц рыб.

Концентрацию селена устанавливали флуориметрически, используя мокрое сжигание образцов смесью хлорной и азотной кислот, восстановление шестивалентного селена до Se^{+4} и конденсацию образующейся селенистой кислоты с 2,3-диаминонафталином (Alfthan, 1984). Концентрацию микроэлемента рассчитывали по величине флуоресценции образующегося комплекса — пиазоселенола — при λ эмиссии 519 нм ($\lambda_{\text{возб.}} = 376$ нм). В качестве референс-стандарта использовали образец лиофилизированной мышечной ткани (Сельскохозяйственный центр Финляндии) с регламентированным содержанием селена 394 мкг/кг.

Измерение содержания йода проводили на компьютеризированном вольтамперометрическом анализаторе ТА-4 производства ООО НПП «Томьаналит» (Томск) с встроенной УФ-лампой ($\lambda = 185\text{--}260$ нм; $P = 20$ Вт) и трехэлектродной электрохимической ячейкой: вспомогательный электрод и электрод сравнения — хлоридсеребряный электрод (в 1 М КСl) (МУК, 2004), рабочий серебряный электрод модифицированный. Перед проведением измерений пробы минерализовали с помощью гидроксида калия с добавлением сульфата цинка. Полученную концентрацию йодид-ионов рассчитывали по величине аналитического сигнала (Кекина, 2008). Контроль результатов осуществляли с помощью метода добавок в анализируемую пробу.

Концентрацию ртути измеряли атомно-абсорбционным методом с использованием боргидрида на приставке УКР-1МЦ. Пробу предварительно озоляли в автоклавах фирмы «Анкон», с добавлением концентрированной азотной кислоты и перекиси водорода. Концентрацию ртути рассчитывали согласно калибровочной кривой. Референтным материалом служил внутренний стандарт лаборатории.

Статистическую обработку результатов осуществляли с использованием программного приложения MS Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Среднее содержание йода в мышцах 6 видов рыб составило 380 мкг/кг, селена — 152 мкг/кг, при интервалах наблюдаемых концентраций для йода — 215–557 мкг/кг, для селена — 109–189 мкг/кг (табл. 1). Еще более значительными оказались внутривидовые различия в аккумуляции указанных микроэлементов. Так, для содержания йода в мышечной массе рыб стандартные отклонения возрастали в ряду: щука (24,6%) < окунь (45,1%) < лещ (47,7%) < синец (50,3%) < плотва (71,6%). Для показателя аккумуляции селена стандартные отклонения были наибольшими для окуня (34,9%) и уменьшались в следующей последовательности: окунь > лещ (31,3%) > щука (24,5%) > синец (19,7%) > плотва (18,6%).

Коэффициенты корреляции между содержанием йода в мышечной ткани и возрастом исследованных видов рыбы колебались от 0,62 до 0,80. Для селена этот показатель изменялся от $-0,21$ ($p > 0,5$) до $+0,74$ (табл. 2).

Корреляция между содержанием селена и йода в мышечной ткани исследованных видов рыбы не наблюдалась за исключением плотвы ($r = 0,71$, $p < 0,5$).

Уровень аккумуляции йода и селена в мышечной ткани леща имел прямую корреляцию с содержанием ртути ($r^1 = +0,73$ и $r^{\text{Se}} = +0,86$ соответственно, $p < 0,5$ (рис.1).

Среднее соотношение уровней аккумуляции селена и йода мышечной тканью рыб Рыбинского водохранилища составило 1 : 2,5 (табл.3).

Содержание ртути в образцах мышечной ткани леща увеличивалось с возрастом (рис.2).

Таблица 1. Содержание йода и селена в рыбе Рыбинского водохранилища

Виды рыбы		Содержание йода, мкг/кг		Содержание селена, мкг/кг	
		М ± SD	Интервал концентраций	М ± SD	Интервал концентраций
Щука	<i>Esox lecius</i>	557 ± 137	420—693	139 ± 34	105—173
Судак	<i>Stizostedion sp.</i>	470 ± 65	405—535	109 ± 8	101—117
Окунь	<i>Perca fluviatilis</i>	355 ± 160	215—653	189 ± 66	149—340
Лещ	<i>Abramis brama</i>	342 ± 163	123—649	150 ± 47	93—259
Синец	<i>Abramis ballerus</i>	340 ± 171	113—553	152 ± 30	127—211
Плотва	<i>Rutilus sp.</i>	215 ± 154	79—461	172 ± 32	121—226
Среднее		380 ± 119		152 ± 28	
Интервал концентраций		215—557		109—189	

Таблица 2. Коэффициенты корреляции между содержанием йода и селена в мышечной массе и возрастом пресноводной рыбы

Корреляция	Лещ	Плотва	Окунь	Синец
Йод — возраст	0,75*	0,80*	0,62*	0,71*
Общий селен — возраст	0,61*	0,74*	-0,21**	0,16**

*P < 0,5. ** Не достоверно.

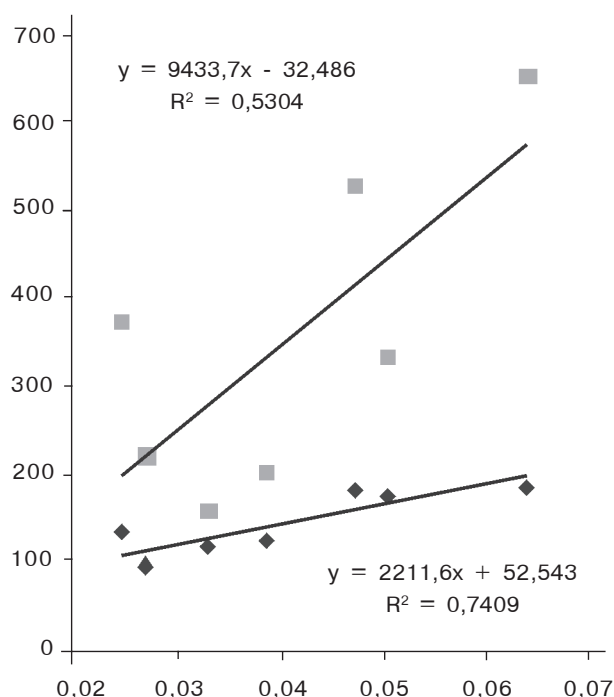


Рис. 1. Взаимосвязь уровней накопления ртути мышечной тканью леща и содержанием селена (нижняя прямая, черные точки) и йода (верхняя прямая, серые точки).

Коэффициенты корреляции в первом случае +0,73, во втором +0,86

Таблица 3. Средние соотношения селен/йод в мышечной ткани пресноводной рыбы различных водоемов

Регион	Содержание селена, мкг/кг	Содержание йода, мкг/кг	Соотношение селен/йод	Литература
Суточная потребность, мкг/сут.	70	150	1 : 2,14	Нормы физиологических потребностей, 2008
Рыбинское водохранилище	152	380	1 : 2,5	Собственные данные
Пресные водоемы Республики Саха	159	252	1 : 1,58	Голубкина и др., 2009
Р. Амур р-н Хабаровска	270	250	1,08 : 1	Сенькевич и др., 2008
Украина, р-н Днепропетровска	385	222	1,73 : 1	Собственные данные

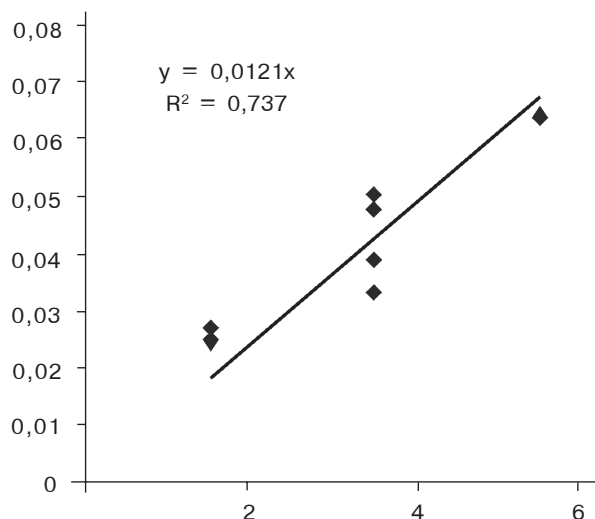


Рис. 2. Корреляция между возрастом леща и содержанием ртути

ОБСУЖДЕНИЕ

Средние уровни накопления йода в рыбе, выловленной в Рыбинском водохранилище, оказались сравнительно высокими и были близки к соответствующим показателям для морских видов рыб (Кекина и др., 2009). Полученные результаты указывают на важность рыб Рыбинского водохранилища как источника йода для населения региона, известного пониженными показателями йодурии (Черная и др., 2003).

С другой стороны, обращают внимание значительные как межвидовые, так и внутривидовые колебания наблюдаемых концентраций йода. Аналогичное явление описано и для морских рыб (Karl et al., 2001; Haldimann et al., 2005). Полученные нами результаты указывают на определяющее значение возраста рыб на уровень накопления йода. Так, различие в накоплении йода мышечной тканью леща в возрасте 1—4 года составляет 5 раз, для плотвы различия в возрасте 3—6 лет приводят к возраста-

нию аккумуляции йода в 5,8 раза, у окуня этот показатель увеличивается за период с 2 до 5 лет в 3 раза (табл. 1), у синца период от 3 до 6 лет приводит к возрастанию уровня йода в 4,9 раз. Поскольку основная форма йода в тканях рыб представлена неорганическими солями (Harrison et al., 1965), то очевидно, что с возрастом в организме рыбы значительно усиливается процесс транспорта ионов йода против градиента концентраций. В настоящее время механизм такого транспорта не установлен, хотя предполагают, что определяющую роль в этом процессе выполняют жабры. Принимая во внимание, что содержание йода в пресной воде составляет около 5 мкг/л, коэффициенты концентрирования йода с возрастом пресноводной рыбы возрастают от 16—20 до 90—130 раз.

Что касается селена, то величина аккумуляции этого микроэлемента мышечной тканью рыбы этого водохранилища оказалась в 2 раза ниже средних значений содержания селена в морской рыбе (Кекина и др., 2009). По сравнению с

рыбами, выловленными ниже по течению Волги, показатели накопления селена в мышцах рыб Рыбинского водохранилища наименьшие, что подтверждает низкую обеспеченность селеном этого региона (Голубкина, Папазян, 2006). Действительно, при среднем уровне селена в мышечной ткани рыб 152 мкг/кг для Рыбинского водохранилища показатели аккумуляирования селена рыбами, выловленными в районе Чебоксар, составили 152–326 мкг/кг, Астрахани — 168–684 мкг/кг (Голубкина, Папазян, 2006). Этот показатель был близок к данным аккумуляирования селена рыбами р. Амур в районе Хабаровска (169 ± 49 мкг/кг, 92–308 мкг/кг) (Сенькевич и др., 2008).

Значительные межвидовые и внутривидовые различия в аккумуляировании селена пресноводными рыбами находятся в хорошем соответствии с данными литературы (Karl et al., 2001; Haldimann et al., 2005) и (Combs, Combs, 1986). Действительно, как видно из таблицы 4, необычайно широкий интервал

ние как источник одновременно йода и селена. Действительно, как видно из таблицы 3, именно для этого водохранилища соотношение йода и селена наиболее близко к данным потребности организма. Для рыб Республики Саха это соотношение близко к 1,6, а для рыб реки Амур (район Хабаровска) и особенно в Днепропетровской области Украины соотношение суточных потребностей вовсе не соблюдается (1 : 1 и 1,7 : 1 соответственно).

С этих позиций очевидна перспективность разведения рыбы в Рыбинском водохранилище для восполнения потребности населения в йоде и селене.

Что касается взаимосвязи показателей аккумуляирования селена и ртути, то данные литературы весьма противоречивы, хотя известно, что селен является антагонистом ртути (Cabanero et al., 2007). Так, установлена прямая корреляция между концентрацией селена и ртути в мышечной ткани окуня, выловленного из 16 озер Финляндии (Wang, 1994), в то время как для щуки из 107 озер Фин-

Таблица 4. Сравнительное содержание селена в рыбе некоторых регионов мира (Combs, Combs, 1986)

Регион	Содержание селена, мкг/кг
Селендефицитные провинции Китая	30–200
Новая Зеландия	30–310
Финляндия	180–980
Провинции Китая с умеренным содержанием селена в почве	100–600
Англия	100–610
Германия	240–530
США	190–900
Венесуэла	320–930
Озеро Байкал, Россия*	84–907

* Мункуева, Голубкина, 2003.

наблюдаемых концентраций селена характерен как для селендефицитных территорий (Китай, Н. Зеландия, Финляндия), так и стран, где отмечаются селеновые токсикозы (Венесуэла, США). До настоящего времени не существует объяснения этого явления.

Наличие корреляции уровня селена с возрастом было достоверно только для леща и плотвы. Такие различия в характере накопления йода и селена мышечной тканью пресноводных рыб, возможно, связаны с существенными различиями в содержании биологически активных водорастворимых форм селена. Действительно, ранее нами была установлена прямая корреляция между содержанием водорастворимых форм селена и йода в морской рыбе и отсутствие такой взаимосвязи между валовым содержанием селена и йода (Кекина и др., 2009).

Несмотря на невысокие показатели накопления селена, рыба верховьев Волги имеет важное значе-

ния такой корреляции не установлено (Leskinen et al., 1986). В другой работе показано, что существует прямая корреляция между возрастом рыбы и суммарным содержанием селена и ртути (в нМ/г) в мышечной массе полосатой барабульки Черного моря (Leonzio et al., 1982). Авторы делают вывод, что существуют рецепторы селена-ртути, количество которых возрастает с возрастом. Эти рецепторы могут быть заняты ртутью пропорционально содержанию последней в окружающей среде. С другой стороны, полученные нами корреляционные данные между возрастом рыбы и содержанием селена в мышечной массе леща (табл. 2) предполагают, что отсутствие взаимосвязей между уровнем накопления селена и ртути для отдельных видов рыбы может быть связано с разным содержанием водорастворимых форм микроэлемента. Для леща, выловленного в Рыбинском водохранилище, нами показана высокая корреляция

между этими показателями ($r = +0,86$, $p < 0,01$), причем соотношение между содержанием селена и ртути составило $3,37 \pm 0,32$.

Таким образом, проведенное исследование промысловой рыбы Рыбинского водохранилища позволило:

1) выявить определяющее значение возраста пресноводной рыбы в аккумуляции йода, а для отдельных видов и селена;

2) установить прямую корреляцию между показателями содержания йода, селена и ртути в мышечной массе леща;

3) показать, что соотношение селен/йод в рыбе исследованного региона близко к соотношению микроэлементов в соответствии с суточной потребностью, что свидетельствует о перспективности разведения рыбы в этом регионе как источника йода и селена.

ЛИТЕРАТУРА

- Голубкина Н.А., Папаян Т.Т. Селен в питании. Растения, животные, человек. М.: Печатный город, 2006. 256 с.
- Голубкина Н.А., Сенькевич О.А., Кекина Е.Г. Селеновый статус жителей Республики Саха // Вопросы питания. 2009. № 5. С. 31—34.
- Ермаков В.В., Ковальский В.В. Биологическое значение селена. М.: Наука, 1974. 300 с.
- Кекина Е.Г. Определение йода в морепродуктах методом инверсионной вольтамперометрии // Гигиена и санитария. 2008. Т. 3. С. 87—89.
- Кекина Е.Г., Голубкина Н.А., Баранов В.И., Хотимченко С.А. Морская рыба как источник диетического йода и селена // Микроэлементы в медицине. 2009. Т. 9, Вып. 3—4. С. 72—77.
- МУК 31-07/04 «Томьаналит» Методика выполнения измерений массовых концентраций общего йода, йодид-ионов и йодат-ионов в пищевых продуктах, продовольственном сырье, пищевых и биологически активных добавках.
- МУК 4.1.1468-1472-03 Атомно-абсорбционное определение ртути в объектах окружающей среды и биологических материалах.
- Мункуева С.Д., Голубкина Н.А. Накопление селена рыбой Бурятии // Вопросы питания. 2003. № 3. С. 56—62.
- Нормы физиологических потребностей в пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации МР 2.3.1.2432-08 от 18.12.2008.
- Савчик С.А., Жукова Г.Ф., Хотимченко С.А. Йоддефицитные заболевания и их распространенность // Микроэлементы в медицине. 2004. Т. 5, Вып. 2. С. 1—9.
- Сенькевич О.А., Голубкина Н.А., Ковальский Ю.Г. Селеновый статус жителей Хабаровского края // Вопросы питания. 2008. Т. 22, № 2. С. 67—72.
- Черная Н.Л., Александров Ю.К., Мозжухина Л.И., Маскова Г.С., Александрова С.В. Оценка эффективности групповой профилактики йодной недостаточности у детей препаратами органического йода // Материалы международной научной конференции «Социально-медицинские аспекты состояния здоровья и среды обитания населения, проживающего в йоддефицитных регионах России и стран СНГ» / Под ред. Б.Н. Давыдова, А.Ф. Цыба, В.С. Волкова, В.В. Шахтарина, К.Б. Баканова, И.А. Жмакина. Тверь: ООО «Издательство «Триада», 2003. С. 79—83.
- Alfthan G.V. A micromethod for the determination of selenium in tissues and biological fluids by single-test-tube fluorimetry // Anal Chim Acta. 1984, 65:187—194.
- Anderson S., Hvingel B., Kleinschmidt K., Laurberg P. Changes in iodine excretion in 50—69-year-old denizens of an Arctic society in transition and iodine excretion as a biomarker of the frequency of consumption of traditional Inuit foods // Am J Clin Nutr. 2005, 81:656—663.
- Cabanero A.I., Madrid Y., Camara C. Mercury-selenium species ratio in representative fish samples and their bioaccessibility by an in vitro digestion method // Biol Trace Elem Res. 2007, 119(3):195—211.
- Cann S.A., van Netten J.P., van Netten C. Iodine, selenium and the development of breast cancer // Cancer Cause Control. 2000, 11:12—127.
- Cann S.A.H. Dietary iodine intake in the etiology of cardiovascular disease // J Am Coll Nutr. 2006, 25(1):1—11.
- Combs G., Combs S. The role of selenium in nutrition. Acad. Press, N.Y., 1986. 365 p.
- Dahl L., Johansson L., Julshamn K., Meltzer H. The iodine content of Norwegian foods and diets // Public Health Nutr. 2004, 7:569—576.
- Dickson R.C., Tomlinson R.H. Selenium in blood and human tissues // Clin Chim Acta. 1967, 16:311—321.
- Haldimann M., Alt A., Blank A., Blondeau K. Iodine content of food groups // J Food Comp Anal. 2005, 18(6):461—471.
- Harrison M.T., McFarlane S., Harden R., Wayne E. Nature and availability of iodine in fish // Am J Clin Nutr. 1965, 17:73—77.
- Hollowell J.G., Stachling N.W., Hannon W.H. et al. Iodine nutrition in the United States. Trends and public health implications: iodine excretion data from National Health and Nutrition Examination Surveys I and III (1971—1974 and 1988—1994) // J Clin Endocrinol Metab. 1998, 83:3401—3408.
- Karl H., Munkner W., Krause S., Bagge I. Determination, spatial variation and distribution of iodine in fish // Deutsche Lebensmittel-Rundschau. 2001, 97:89—96.
- Leonzio C., Focardi S., Bacci E. Complementary accumulation of selenium and mercury in fish muscle // Science Total Env. 1982, 24(3):249—254.
- Leskinen J., Lindqvist O.V., Lehto J., Koivitoinen P. Selenium and mercury contents in Northern pike (esox lucius) of Finnish man-made and natural lakes // Publications of the Water Res. Inst., Nat. Board of Waters, Finland. 1986, 65:72—88.
- Tomson C.D. Selenium and iodine intakes and status in New Zealand and Australia // Br J Nutr. 2004, 91:661—672.
- Wang D. The environmental Biogeochemistry of selenium in Natural Water ecosystem. Publ Nat Public Health Inst., Helsinki, KTL A3. 1994. 244 p.
- Zhang X.Y., Shi B., Spallholz J.E. The selenium content of selected meats, seafoods and vegetables from Lubbock, Texas // Biol Trace Elem Res. 1993, 39:161—169.