

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
проблем экологии и эволюции имени А.Н. Северцова
Российской академии наук

На правах рукописи

Кудрявцева Анастасия Дмитриевна

**БИОИНДИКАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
ПОЛИХЛОРИРОВАННЫМИ ДИБЕНЗО-*П*-ДИОКСИНАМИ И
ДИБЕНЗОФУРАНАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЯИЦ КУР НА
СВОБОДНОМ ВЫГУЛЕ (НА ПРИМЕРЕ ВЬЕТНАМА)**

1.5.15– экология (биологические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Бродский Ефим Соломонович

Москва-2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1. Основные свойства полихлорированных дибензо- <i>n</i> -диоксинов и дибензофуранов	11
1.1.1. Строение и физико-химические свойства.....	11
1.1.2. Токсичность	14
1.1.3. Особенности поступления и накопления в организмах	18
1.2. Источники полихлорированных дибензо- <i>n</i> -диоксинов и дибензофуранов.....	23
1.2.1. Основные источники.....	23
1.2.2. Идентификация источников загрязнения.	29
1.3. Биоиндикации и биомониторинг загрязнения окружающей среды диоксинами.....	32
1.3.1. Терминология	32
1.3.2. Объекты биоиндикации и биомониторинга	36
1.3.3. Аналитические методы.....	43
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ	45
2.1. Характеристика района исследования с точки зрения диоксинового загрязнения.....	45
2.2. Отбор и подготовка проб	49
2.2.1. Точки отбора.....	49
2.2.2. Схема анализа	57
2.2.3. Пробы яиц	58
2.2.4. Пробы почв	58
2.2.5. Пробы золы	58
2.3. Определение содержания ПХДД/Ф	59
2.4. Контроль качества	60
2.5. Статистическая обработка	61
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	63
3.1. Содержание и профиль ПХДД/Ф в почвах	63
3.2. Содержание и профиль ПХДД/Ф в золе.....	69
3.3. Загрязнение ПХДД/Ф яиц кур на свободном выгуле.....	71
3.3.1. Содержание и профиль ПХДД/Ф.....	71
3.3.2. Разброс содержания и профилей ПХДД/Ф в яйцах в пределах отдельных хозяйств.....	82
3.4. Связь загрязнения яиц домашних кур на свободном выгуле с загрязнением почвы....	94

3.4.1. Коэффициенты бионакопления.....	95
3.4.2. Корреляционный анализ содержания ПХДД/Ф в яйцах кур и почвах	98
3.4.3. Сравнение профилей ПХХД/Ф в почвах и яйцах кур на свободном выгуле ..	101
3.5. Идентификация возможных источников ПХДД/Ф	114
3.5.1. Остаточное влияние Оранжевого Агента	114
3.5.2. Источники ПХДД/Ф в южной части Вьетнама	119
3.6. Возможность использования яиц других видов птиц для биоиндикации диоксинового загрязнения Вьетнама.....	129
3.6.1. Загрязнение ПХДД/Ф яиц домашних уток	129
3.6.2. Загрязнение ПХДД/Ф яиц диких птиц	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	135
ВЫВОДЫ	137
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	137
ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ПРИНЯТЫЕ В ДАННОЙ РАБОТЕ	140
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	141
ПРИЛОЖЕНИЕ	178

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Проблема загрязнения окружающей среды стойкими органическими загрязнителями, в том числе диоксинами, стоит в ряду важнейших экологических проблем, связанных с антропогенным воздействием. Полихлорированные дибензо-*n*-диоксины/дибензофураны (ПХДД/Ф) входят в список Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях (ратифицирована в России Федеральным законом от 27.06.2011 N 164-ФЗ) и представляют собой высокотоксичные ксенобиотики, обнаруживаемые в окружающей среде в следовых количествах. ПХДД/Ф образуются в качестве побочных продуктов в разнообразных промышленных и термических процессах, накопилось также достаточно свидетельств их природного образования (Baker, Hites, 2000; Fiedler, 2003; Shields et al., 2015).

Большое внимание к проблеме диоксинового загрязнения привлекли массовые поражения людей и экосистем в ходе целой череды аварий на хлорфенольных производствах, крупнейшей из которых была авария в г. Севезо (Италия) в 1976 г., а также катастрофические последствия широкомасштабного военного применения гербицидов, содержащих 2,3,7,8-ТХДД в качестве примеси (главным образом, Оранжевого Агента), во время войны во Вьетнаме в 1961-1971 гг. (Федоров, 1993). В разных странах стали проводить инвентаризацию основных источников ПХДД/Ф, принимать меры по сокращению их эмиссии. В настоящее время, на фоне значительного снижения промышленных выбросов с 1980-х годов, во многих странах наибольший вклад в общую эмиссию ПХДД/Ф приходится на группу источников открытого сжигания, включающую в том числе неконтролируемое сжигание бытовых и с/х отходов и природные пожары (Fiedler, 2015; Dwyer, Themelis, 2015; Розанов, Трегер, 2011), в связи с чем возрастает актуальность мониторинга загрязнения сельских районов вдали от промышленных источников загрязнения.

ПХДД/Ф обладают широким спектром дозозависимых видо-специфичных токсических эффектов от относительно простых биохимических изменений до выраженных токсических реакций, включая летальный исход (Van den Berg et al., 1994; Birnbaum, Tuomisto, 2000). Начальные эффекты диоксиновой интоксикации проявляются изменениями экспрессии генов и/или регуляции активности белков, показателей активности и жизнеобеспечения клеток (Румак, Умнова, Софронов, 2014). Для обозначения совокупности патологических состояний от достаточно специфических проявлений в виде поражения кожных покровов (хлоракне), неходжкинской лимфомы, саркомы мягкой тканей и др. до широкого спектра заболеваний различных органов и систем с достоверно установленной причинной связью с острым либо

хроническим воздействием диоксинов введено понятие «диоксиновая патология» (Позняков и др., 2006; Румак и др., 2009; Софронов, Румак, Лазаренко, 2010).

При изучении общих закономерностей взаимодействия диоксинов, загрязняющих среду, и организмов необходимо учитывать особые свойства этих веществ. ПХДД/Ф являются липофильными соединениями, чрезвычайно устойчивы к разложению и метаболизму, токсичны в очень малых дозах и способны к интенсивной биоаккумуляции и передаче по трофическим цепям, поэтому привлекают внимание методы биоиндикации, позволяющие проводить как оценку степени экспозиции самих организмов, так и характеристику через них качества окружающей среды. При этом зачастую требуется не только определить присутствие и количество загрязняющих веществ, но также ответить на не менее важные вопросы об их источниках и путях попадания в организмы (Майстренко, Ключев, 2012). Перспективной схемой биоиндикации загрязнения окружающей среды диоксинами на следовом уровне является *инструментальная биоиндикация* – определение содержания ПХДД/Ф в адекватно подобранных биологических объектах высокочувствительным и селективным инструментальным аналитическим методом – газовой хроматографией–масс-спектрометрией высокого разрешения (ГХ-МСВР) (Бродский и др., 2018; Кудрявцева и др., 2019). Данный подход обладает следующими достоинствами: получение максимально полной информации о загрязнении объекта ПХДД/Ф (концентрации и конгенерный состав), что не требует проведения подтверждающих анализов; усреднение загрязнения во времени и в пространстве; отражение биодоступной части загрязнения; унификация схемы и процедуры анализа независимо от вида и состояния абиотических объектов окружающей среды.

Выбор биологических объектов для индикации и мониторинга определяется их доступностью, распространенностью, относительной простотой аналитической процедуры и способностью адекватно отражать загрязнение окружающей среды (Espín et al., 2016). Не всегда существует прямая связь между уровнем и характером загрязнения объектов окружающей среды и биологических объектов. Поступление ПХДД/Ф в организм и аккумуляция в нем определяются множеством факторов: положением в трофической сети, пищевым рационом, образом жизни, способностью индивидуальных ПХДД/Ф проникать через мембраны, особенностями метаболизма и др. Биоиндикаторами могут служить ткани и жидкости человека (жировая ткань, кровь, грудное молоко). Но возможности их получения весьма ограничены, кроме того, содержание в них диоксинов и других загрязнителей зачастую связано в большей степени с рационом питания, нежели с загрязнением окружающей среды (Keke, Bunce, 1999; Van Overmeire et al., 2006; LaKind, 2007). Исключение составляют жители сельских районов, значительную часть рациона которых составляют продукты животного происхождения собственного производства (Magoni et al., 2016; Colles et al., 2021). Есть примеры использования

в качестве биоиндикаторов хвои, древесной коры, мха и лишайников (Weiss et al., 1997; Miyata et al., 2000; Weiss, et al., 2000; Ok et al., 2002; Hanari et al., 2004; Komichi et al., 2004; Carballeira et al., 2006; Chen et al., 2006; Augusto et al., 2007, 2015; Augusto, et al., 2007; Bochentin et al., 2007; Guéguen, Stille, Millet, 2011; Augusto, Máguas, Branquinho, 2013; Hermanson, Johnson, 2015; Birke, Rauch, Hofmann, 2018; Dreyer, et al., 2018), дождевых червей (Майстренко, Клюев, 2012; Henriksson et al., 2017), мелких млекопитающих (Talmage, Walton, 1991; Murtomaa et al., 2007; Roumak et al., 2018). Загрязнение водной среды могут отражать рыбацкие птицы, рыбы, ракообразные и моллюски (Fletcher, McKay, 1993; Van Der Oost et al., 1996; Knutzen et al., 2003). При этом значение имеет не только выбор индикаторного вида, но и подходящего биоматериала. Для практического удобства, а также из этических соображений были разработаны такие подходы, как анализ яиц, перьев, шерсти (Schramm, 1997; Jaspers, et al., 2014). Среди диких видов птиц наиболее широко используются яйца чаек (Hebert et al., 1994; Choi et al., 1998, 2001; Pusch et al., 2005; Morales et al., 2012, 2016; Muusse et al., 2014) и воробьинообразных (Fredricks et al., 2010; Eens et al., 2013; van Oosten et al., 2019).

Одним из наиболее подходящих объектов для индикации диоксинового загрязнения являются яйца домашних кур, находящихся на свободном выгуле, т.к. это широко распространенный продукт питания; отбор и транспортировка яиц значительно проще по сравнению с другими биологическими материалами; достаточно высокое содержание в них липидов облегчает определение липофильных веществ; куры употребляют значительное количество почвенных частиц, а также почвенных животных (DiGangi, Petrlík, 2005). Другим преимуществом использования куриных яиц является то, что помимо оценки загрязнения окружающей среды этот объект, являясь непосредственным продуктом питания человека, позволяет также оценить риски для здоровья населения и моделировать поступление ПХДД/Ф в человека. Так, определение уровней загрязнения яиц кур на свободном выгуле используется для принятия регулирующих мер по ограничению употребления продуктов местного животноводства для снижения уровня экспозиции населения (Colles et al., 2021). Вносятся предложения об использовании цепочки «почва-куриные яйца» в нормировании допустимых уровней загрязнения почв, поскольку куры употребляют наибольшее количество почвы по сравнению с другими сельскохозяйственными животными в пересчете на вес тела и на вес продукции (яйца) (Weber et al., 2018, 2019).

Помимо определения общего содержания ПХДД/Ф, важной задачей биоиндикации загрязнения окружающей среды диоксинами является идентификация их источников. ПХДД/Ф образуются и находятся в окружающей среде в виде сложной смеси большого числа индивидуальных соединений (конгенеров), при этом для разных путей образования характерен разный состав и соотношение конгенеров (т.н. профиль). Профили таких образцов как почвы

представляют собой результат многолетнего поступления ПХДД/Ф из разных источников. Кроме того, с течением времени из-за различий в физико-химических свойствах индивидуальных конгенов происходит трансформация исходных профилей источников, что затрудняет их идентификацию. Идентификация источников загрязнения в биологических пробах является еще более сложной задачей за счет дальнейшей трансформации профиля в ходе видо-, ткане- и конгенер-специфичного накопления ПХДД/Ф в организмах (Assefa et al., 2019).

Степень разработанности. Известно, что яйца кур на свободном выгуле могут являться биоиндикатором загрязнения окружающей среды диоксинами (DiGangi, Petrlik, 2005). Но насколько точно они отражают это загрязнение, не изучено. Исследования связи содержания ПХДД/Ф в почвах и яйцах единичны, неоднозначны и, как правило, проведены в зоне влияния какого-то одного основного источника загрязнения (мусоросжигательный завод, лесоперерабатывающий завод) и ограничиваются только оценкой эквивалентов токсичности и суммарной концентрации (Harnly et al., 2000; Air et al., 2003; Pirard et al., 2004; Van Overmeire et al., 2009). Нет данных о корреляции содержания отдельных конгенов, а также о разбросе содержания ПХДД/Ф в индивидуальных яйцах из одного хозяйства, т.к. в большинстве исследований анализировались смешанные образцы. Не изучена возможность идентификации первичных источников ПХДД/Ф по анализу их профилей в яйцах.

Цель исследования: изучить возможность использования яиц кур на свободном выгуле в качестве биоиндикатора для оценки и характеристики загрязнения окружающей среды полихлорированными дибензо-*n*-диоксинами и дибензофуранами (на примере Вьетнама).

Задачи исследования:

1. оценить уровни и характер загрязнения диоксинами яиц кур на свободном выгуле и почв в частных хозяйствах в разных районах Вьетнама.
2. изучить связь общего содержания ПХДД/Ф и содержания индивидуальных конгенов в почвах с их содержанием в яйцах кур на свободном выгуле.
3. изучить возможность идентификации первичных источников загрязнения ПХДД/Ф и оценки их вклада в общее загрязнение по анализу профилей ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле

Научная новизна

Впервые проведено масштабное исследование величины и характера загрязнения ПХДД/Ф яиц кур на свободном выгуле и соответствующих почв в различных районах Вьетнама.

Впервые статистически установлено наличие корреляции суммарной концентрации и концентраций большинства индивидуальных конгенов ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле и в соответствующих почвах в широком диапазоне неконтролируемых условий,

потенциально влияющих на особенности бионакопления этих веществ. Проведена оценка разброса значений содержания ПХДД/Ф в яйцах кур в пределах отдельных хозяйств. Подтверждено более интенсивное бионакопление конгенеров с низкой степенью хлорирования по сравнению с высокохлорированными в природных условиях. Показана возможность идентификации первичных источников ПХДД/Ф в почве по анализу профиля распределения конгенеров в яйцах кур, а также поступления ПХДД/Ф в организм кур из дополнительных источников (помимо почвы).

Теоретическая и практическая значимость работы

Сведения, полученные в ходе работы, вносят вклад в изучение особенностей бионакопления ПХДД/Ф, связи диоксинового загрязнения почв и яиц кур на свободном выгуле, а также в изучение проблемы идентификации источников ПХДД/Ф в биологических объектах.

С практической точки зрения данная работа может использоваться как база для мониторинговых исследований, для оценки рисков для здоровья человека, а также для разработки нормативов допустимых концентраций ПХДД/Ф в почвах, предназначенных для животноводства.

Методология и методы исследования

Данная работа основана на методе «инструментальной биоиндикации» – оценки загрязнения окружающей среды по анализу содержания следовых количеств экотоксикантов в биоте высокочувствительными и селективными инструментальными методами. В работе использовали метод газовой хроматографии/масс-спектрометрии высокого разрешения (ГХ-МСВР) с изотопным разбавлением, позволяющий получить максимальное количество достоверной информации о величине содержания и профилях конгенеров ПХДД/Ф. Изучали особенности использования в качестве биоиндикатора загрязнения окружающей среды ПХДД/Ф яиц кур на свободном выгуле как доступного, удобного для анализа и отражающего загрязнение почвы объекта.

Положения, выносимые на защиту:

1. Яйца кур на свободном выгуле являются эффективным биоиндикатором загрязнения окружающей среды (почвы) диоксинами, адекватно отражающим как общие уровни загрязнения, так и особенности профиля распределения конгенеров ПХДД/Ф, и характеризующим первичные источники ПХДД/Ф.
2. Основными источниками ПХДД/Ф на территории южной части Вьетнама являются сжигание бытовых и сельскохозяйственных отходов, выхлопы автотранспорта, атмосферный перенос, неизвестный источник со специфическим профилем дехлорирования ОХДД и Оранжевый Агент, остаточное влияние которого обнаруживается не только в известных «горячих точках», но и на территориях, подвергавшихся обработке дефолиантами.

Личный вклад соискателя

Автор лично участвовала в отборе проб в экспедициях 2013 и 2014 гг., проводила все этапы пробоподготовки, включая экстракцию и очистку, обработку всех полученных хроматограмм, обобщение полученных данных, статистическую обработку и подготовку полученных материалов к публикации.

Степень достоверности и апробация результатов

Работа проводилась в аккредитованной лаборатории, регулярно участвующей в российских и международных интеркалибрационных исследованиях, достоверность обеспечивалась применением современных методов анализа с системой обеспечения и контроля качества. Результаты работы были представлены на межлабораторных коллоквиумах, международных и всероссийских конференциях: The 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants and POPs Dioxin 2013 (Тэгу, Респ. Корея, 25–30 августа 2013 г.), Второй Съезд аналитиков России (Москва, 23-27 сентября 2013 г.), VI молодежная школа-конференция «Актуальные проблемы экологии и эволюции в исследованиях молодых ученых» (Москва, 23–25 апреля 2014 г.), I Всероссийская конференция с международным участием «Химический анализ и медицина» (Москва, 09–12 ноября 2015 г.), VII Всероссийский симпозиум и Школа-конференция молодых ученых «Кинетика и динамика обменных процессов. Роль хроматографии в Separation Science» (Сочи, 28 октября – 6 ноября 2018 г.), XI всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды с международным участием «Экоаналитика-2019» (Пермь, 27 мая – 01 июня 2019 г.), The 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants Dioxin 2019 (Киото, Япония, 25–30 августа 2019), Восьмой Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов. Фундаментальные проблемы Separation Science» (Москва, 18–22 ноября 2019), The 41th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants Dioxin 2021, (Тяньцзинь, Китай, 8–11 ноября 2021, дистанционное участие)

Публикации.

По результатам работы опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации, и 9 статей в сборниках материалов конференций.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, 3 глав и заключения. Текст работы содержит 177 страниц, 48 рисунков, 15 таблиц в основном тексте и 4 таблицы в Приложении.

Благодарности

Я выражаю искреннюю признательность и благодарность своему научному руководителю Бродскому Ефиму Соломоновичу и всему коллективу лаборатории

аналитической экотоксикологии ИПЭЭ РАН за всестороннюю помощь, поддержку, возможность использования в работе данных предыдущих этапов исследования, обсуждение работы и критические замечания на разных её этапах. Я благодарна Шелепчикову А.А. за помощь в сборе материала и освоении методов химического анализа; руководству и сотрудникам головного, приморского и южного отделений Совместного Российско-Вьетнамского Тропического Центра за содействие в организации и проведении экспедиций, а также непосредственным участникам экспедиций: Чинь Хак Шау, Нгуен Ким Тхуи, Май Куанг Туан, Нгуэн Тхань Туан, Хан Зый Лин; Румаку В.С. и Умновой Н.В. за содействие в проведении работы, а также за ценные советы и обсуждение результатов исследования; Феоктистовой Н.Ю. за консультацию при подготовке доклада; Тиуну А.В. за комментарии по статистическому анализу; Мир-Кадыровой Е.Я., Ковальчук Ю.Л., Савинецкой Л.Е. за помощь в проведении межлабораторных коллоквиумов; сотруднику почвенного института им. В.В. Докучаева Семенову М.В. за консультацию и предоставление литературы по почвенному органическому веществу. Я благодарю свою семью, а также Жукову Ю.А., Суркову Е.Н., Поташникову Е.В. за моральную поддержку и неформальное обсуждение работы.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

1.1. Основные свойства полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов и дибензофуранов

1.1.1. Строение и физико-химические свойства

Полихлорированные дибензо-*p*-диоксины (ПХДД) и полихлорированные дибензофураны (ПХДФ) - это большая группа гетероциклических соединений, основу которых составляют два ароматических кольца связанных между собой двумя кислородными мостиками в случае диоксинов и одним в случае фуранов и имеющие до 8 атомов хлора, присоединенных к атомам углерода в позициях с 1 по 4 и с 6 по 9 (рисунок 1) (Майстренко, Хамитов, Будников, 1996; Fiedler, 2003; Shields et al., 2006, 2015).

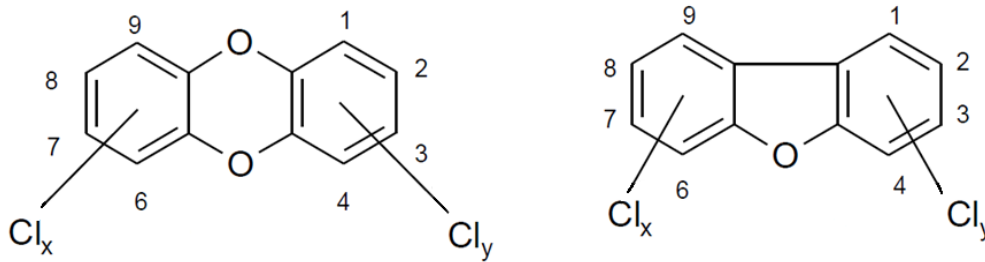


Рисунок 1. Структурные формулы полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов и полихлорированных дибензофуранов.

Всего существует 75 конгенов (конгенер – одно из двух или более веществ, связанных друг с другом по происхождению, структуре или функциям (IUPAC, 2019) ПХДД и 135 конгенов ПХДФ. Среди этих 210 соединений 17 конгенов имеют атомы хлора в позициях 2,3,7 и 8 и обладают специфической «диоксиновой» токсичностью. В таблице 1 приведены группы ПХДД и ПХДФ по степеням хлорирования с соответствующим общим числом изомеров и 2,3,7,8-замещенных изомеров.

Таблица 1. Группы ПХДД/Ф по степеням хлорирования и число изомеров, в том числе 2,3,7,8-замещенных.

Группа по степени хлорирования	Аббревиатура	Количество атомов хлора	Общее количество изомеров	Количество 2,3,7,8-замещенных изомеров
Диоксины				
Монохлордibenзо- <i>n</i> -диоксины	МХДД	1	2	0
Дихлордibenзо- <i>n</i> -диоксины	ДХДД	2	10	0
Трихлордibenзо- <i>n</i> -диоксины	ТрХДД	3	14	0
Тетрахлордibenзо- <i>n</i> -диоксины	ТХДД	4	22	1
Пентахлордibenзо- <i>n</i> -диоксины	ПеХДД	5	14	1
Гексахлордibenзо- <i>n</i> -диоксины	ГкХДД	6	10	3
Гептахлордibenзо- <i>n</i> -диоксины	ГпХДД	7	2	1
Октахлордibenзо- <i>n</i> -диоксины	ОХДД	8	1	1
Общее количество конгенов			75	7
Фураны				
Монохлордibenзофураны	МХДФ	1	4	0
Дихлордibenзофураны	ДХДФ	2	16	0
Трихлордibenзофураны	ТрХДФ	3	28	0
Тетрахлордibenзофураны	ТХДФ	4	38	1
Пентахлордibenзофураны	ПеХДФ	5	28	2
Гексахлордibenзофураны	ГкХДФ	6	16	4
Гептахлордibenзофураны	ГпХДФ	7	4	2
Октахлорхлордibenзофураны	ОХДФ	8	1	1
Общее количество конгенов			135	10

ПХДД/Ф представляют собой бесцветные кристаллические вещества, температура плавления которых зависит от степени хлорирования. Хорошо растворимы в органических растворителях и практически нерастворимы в воде. Коэффициенты распределения в системе октанол-вода приведены в таблице 2. Обладают высокой адгезионной способностью, в том числе к почве, частичкам золы и донным отложениям, что способствует их накоплению и миграции в виде комплексов с органическими веществами и поступлению в воздух, воду и пищевые продукты (Федоров, 1993; Майстренко, Хамитов, Будников, 1996; Bashkin, 2008). В атмосфере ПХДД/Ф распределяются между газовой фазой и твердыми частицами, при этом конгенеры с более высоким давлением паров (менее хлорированные конгенеры) в большей степени находятся в газовой фазе (Shields et al., 2006; 2015).

Таблица 2. Коэффициенты распределения в системе октанол-вода ($\log K_{ow}$) для 2,3,7,8-замещенных конгенеров ПХДД/Ф (Maskay et al., 2006).

Конгенер	$\log K_{ow}$	Конгенер	$\log K_{ow}$
2,3,7,8-ТХДД	5.38-8.93	2,3,7,8-ТХДФ	5.82-7.70
1,2,3,7,8-ПеХДД	6.49-7.50	1,2,3,7,8-ПеХДФ	6.47-6.99
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	7.12-10.89	2,3,4,7,8-ПеХДФ	6.56-7.82
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	7.58-9.13	1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	6.92-7.86
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	6.9-8.02	1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	6.93-7.96
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	7.43-11.98	2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	6.94-7.65
ОХДД	7.59-13.08	1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	7.00-7.76
		1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	7.37-9.25
		1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	6.90-8.50
		ОХДФ	7.90-13.93

ПХДД/Ф имеют высокую химическую и термическую устойчивость. Так, они чрезвычайно стабильны в сильноокислых и щелочных растворах, устойчивы к окислителям в некаталитических условиях. Даже при температуре 1200 °С процесс их разложения осуществляется обратимо (Maskay et al., 2006). ПХДД/Ф крайне устойчивы и в естественных условиях окружающей среды, за исключением атмосферного фотоокисления и фотолиза в газовой фазе или на поверхности раздела фаз почва-воздух или вода-воздух. По разным оценкам период полуразложения 2,3,7,8-ТХДД в почве составляет от 10 лет на поверхности и до 100 лет на большей глубине (Maskay et al., 2006).

1.1.2. Токсичность

ПХДД/Ф обладают широким спектром дозозависимых видо-специфичных токсических эффектов от относительно простых биохимических изменений до выраженных токсических реакций, включая летальный исход (Van den Berg et al., 1994; Birnbaum, Tuomisto, 2000). Попадая в организм, они выступают в качестве индукторов аномальных биоответов, нарушая таким образом работу различных, в том числе, иммунных, систем. Основным механизмом токсичности диоксинов связан со стимуляцией образования гемсодержащих белков (глобины, цитохромы С, каталаза, пероксидаза), в первую очередь с мощной индукцией микросомальных ферментов вследствие активного взаимодействия диоксинов с цитозольным рецептором ароматических углеводородов (AhR) (Майстренко, Хамитов, Будников, 1996; Schecter et al., 2006; Софронов, 2019).

В процессе онтогенеза малые количества этих веществ могут длительное время поступать в организм человека трансплацентарным и лактационным путями, а также вместе с продуктами питания (Софронов и др., 2016). Расчетная средняя смертельная доза диоксинов для человека при однократном поступлении в организм равна 70 мкг на 1 кг массы тела. У человека основными симптомами острого тяжелого отравления являются хлоракне, гиперпигментация, нарушение деятельности печени, повышение содержания жиров и холестерина в крови, тошнота, рвота, головные боли (Опекунова, 2016). Введено понятие «диоксиновая патология» - совокупность патологических состояний от достаточно специфических проявлений в виде поражения кожных покровов (хлоракне), неходжкинской лимфомы, саркомы мягкой тканей и др. до широкого спектра заболеваний различных органов и систем с достоверно установленной причинной связью с острым либо хроническим воздействием диоксинов (Позняков и др., 2006; Софронов, Румак, Лазаренко, 2010). Была доказана роль ПХДД/Ф в возникновении окислительного стресса у человека на примере рабочих МСЗ в Китае (Zhang et al., 2019). В исследованиях диоксиновой патологии на территориях, обработанных дефолиантами во время войны во Вьетнаме в период 1961-1971 гг., были обнаружены сниженные показатели здоровья женщин из послевоенных поколений, которые не испытали прямого воздействия Оранжевого Агента, получены свидетельства высокой частоты встречаемости у женщин репродуктивного возраста неспецифических преморбидных изменений и патологий со стороны соматических органов, установлена прямая корреляция высоких показателей эмбриональных потерь с районом проживания и соответственно влиянием диоксинов (Умнова и др., 2011).

Начальные эффекты диоксиновой интоксикации проявляются изменениями экспрессии генов и/или регуляции активности белков, показателей активности и жизнеобеспечения клеток. При этом анализ реакций клеточных и субклеточных структур в организме человека на равные

по дозовой экспозиции воздействия диоксинами свидетельствует, что их разнообразие определяется вариабельностью индивидуальной чувствительности, обусловленной спецификой генотипа, пола и возраста (Румак, Умнова, Софронов, 2014). Дополнительные риски для здоровья населения несут эффекты, связанные с влиянием диоксинов на активность чувствительных к ним вирусов и изменением течения инфекционных и воспалительных процессов, а также вероятность появления новых качеств у нисходящих поколений (Румак, Умнова, 2018).

Наиболее токсичный из всех ПХДД/Ф 2,3,7,8-ТХДД отнесен Международным агентством по изучению рака (МАИР) к веществам канцерогенным для человека (категория 1) (Fiedler, 2003). Вместе с тем, по другим данным, 2,3,7,8-ТХДД является только промотором роста опухолей, инициированных первичными канцерогенами (Опекунова, 2016). В исследованиях токсических эффектов, не связанных с раком, у детей были выявлены задержки развития нервной системы и нейроповеденческие отклонения, а также некоторые биохимические изменения (повышение ферментов печени и общего числа лимфоцитов) (Bashkin, 2008). Выявлены связи между отклонением двигательной и познавательной активности вьетнамских младенцев и повышенным суточным поступлением ТХДД с материнским молоком (Софронов и др., 2016).

Два наиболее частых токсических ответа на высокие дозы ПХДД/Ф, наблюдаемые у большинства видов животных, – это синдром истощения и инволюция лимфоидной ткани (Safe, 1990). Среди изученных видов наиболее чувствительными к острому воздействию 2,3,7,8-ТХДД являются морские свинки, величина показателя LD₅₀ составляет для них 0,6-2,0 мкг/кг. Для сравнения, аналогичный показатель для хомяков составляет 1157-5000 мкг/кг, для собак – 100-200 мкг/кг (Safe, 1990; Schecter et al., 2006). Крайне чувствительными являются также норки и некоторые виды крыс. Средней чувствительностью характеризуются многие крысы, мыши, собаки, крупный рогатый скот, лошади, не человекоподобные приматы (Birnbaum, Tuomisto, 2000). Чувствительность к воздействию ПХДД/Ф у разных видов птиц различается тысячекратно. Например, домашние куры (*Gallus gallus domesticus*) считаются наиболее чувствительными, в то время как чувствительность обыкновенной крачки (*Sterna hirundo*) в 250 раз ниже (Head, Hahn, Kennedy, 2008; Farmahin et al., 2012, 2013). Важно, однако, отметить, что приведенные выше существенные различия в чувствительности основаны, главным образом, на показателях летальности от острого отравления, другие токсические эффекты наблюдаются у большинства видов при относительно одинаковых концентрациях (Birnbaum, Tuomisto, 2000).

Одним из основных органов-мишеней 2,3,7,8-ТХДД является печень. Разовое или хроническое воздействие 2,3,7,8-ТХДД приводит к снижению запасов витамина А в печени и ускорению его метаболизма. Кроме того, у многих видов животных отмечается гиперплазия,

жировая инфильтрация и некроз. У не человекоподобных обезьян наблюдается гиперплазия желудка. Отмечаются также нарушения метаболизма жиров, приводящие к изменению уровней триглицеридов и холестерина и снижению уровня глюкозы в крови У дождевых червей (*Eisenia andrei*) после нахождения в загрязненной ПХДД/Ф почве отмечались нарушения стенки кишечника и хлорогенной ткани и окислительный стресс с последующей активацией экспрессии некоторых генов (Roubalova et al., 2014).

2,3,7,8-ТХДД также оказывает влияние на сердечно-сосудистую и эндокринную системы. Среди исследованных животных сердечно-сосудистая система наиболее уязвима у кур. У некоторых видов млекопитающих при высоких дозах 2,3,7,8-ТХДД наблюдаются нарушения сердечной функции и изменение анатомии сердца. Множественные гормональные изменения наблюдаются уже при низких концентрациях (Birnbaum, Tuomisto, 2000).

Диоксины оказывают тератогенное и отравляющее действие на эмбрионы, вызывая их смертность. Так, в исследовании по изучению токсического действия диоксинов на развитие эмбрионов кур при введении в желточный мешок оплодотворенного яйца дозы менее 1 нг появлялись пороки развития правых полушарий мозга, лап и клюва эмбрионов, а у вылупившихся цыплят отмечалось снижение роста, редкое и деформированное оперение. Выводимость (доля вылупившихся птенцов) снижалась до 40 %, тогда как обычная ожидаемая выводимость находится на уровне более 90 %. При введении 1.8 нг выводимость снижалась до 20 %, а при дозе в 4.5 нг погибали все эмбрионы (Flick et al., 1973). По другим данным, введение 2,3,7,8-ТХДД в белок оплодотворенного яйца на уровне до 7,5 нг не оказывало влияния на выводимость, а при введении 10 нг вылупление полностью прекращалось (Mitsui et al., 2001). У обыкновенной игрунки (*Callithrix jacchus*) накопленная доза 2,3,7,8-ТХДД около 1,5 мкг/кг живого веса в большинстве случаев приводит к выкидышу, прежде чем начнутся отклонения в развитии. Явно выраженные уродства обнаружены у мышей при введении на 6–15-е сутки беременности 1–3 мкг/кг, при этом наибольшая чувствительность отмечается на 11-е сутки беременности. Из уродств чаще всего наблюдается расщепление неба (Опекунова, 2016). Многие отклонения при этом возникают в ответ на дозы ниже вызывающих какие-либо видимые эффекты в организме матери. Среди часто наблюдаемых пороков развития отмечаются также черепно-лицевые дефекты, гидронефроз, пороки сердца, задержка роста, атрофия тимуса и селезенки (Birnbaum, Tuomisto, 2000; Yoshioka, Tohyama, 2019). Есть свидетельства о снижении после воздействия 2,3,7,8-ТХДД соотношения мужских и женских особей в потомстве грызунов, рыб (*Danio rerio*) и человека. Внутриутробная и лактационная экспозиция как самцов, так и самок мышей первого поколения может снижать репродуктивную способность и продолжительность вынашивания по крайней мере до третьего поколения (Viluksela, Pohjanvirta, 2019).

Известны также примеры разрушительного воздействия диоксинов на экосистемном уровне. Так, высказывается гипотеза, что пусковым механизмом деградации рифовых сообществ в заливе Нячанг (Вьетнам) послужил вынос диоксинсодержащих гербицидных рецептур, применявшихся во время войны во Вьетнаме (Павлов и др., 2004).

Диоксины практически всегда присутствуют в окружающей среде и в живых организмах в виде сложных смесей. Для удобства оценки степени токсичности смеси были введены системы коэффициентов токсичности (КТ) (таблица 3). Токсичность 2,3,7,8-ТХДД принимается равной 1, токсичность остальных 2,3,7,8-замещенных конгенов выражается относительно 2,3,7,8-ТХДД (Кеке, Bunce, 1999). Общий эквивалент токсичности смеси рассчитывается как сумма концентраций 2,3,7,8-замещенных конгенов, умноженных на соответствующие КТ. Наиболее широко используемой системой в 1990-е годы была система КТ, рекомендованная агентством по охране окружающей среды (АООС) США (Shields et al., 2006). В 1998 году была введена, а в 2005 пересмотрена и частично изменена система КТ всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) (Van den Berg et al., 1998, 2006).

Следует отметить, что поскольку приведенные КТ рассчитаны преимущественно на основе исследований по пероральному поступлению ПХДД/Ф в организмы и разрабатывались, главным образом, с целью оценки экспозиции через продукты питания, их использование для расчета токсических эквивалентов в абиотических матрицах с токсикологической точки зрения не очень оправдано. Тем не менее, этот подход повсеместно применяется для характеристики и сравнения загрязнения диоксинами таких образцов окружающей среды, как почва, воздух, вода, донные осадки и закреплен во многих национальных и международных законодательных актах (Van den Berg et al., 2006).

Таблица 3. Наиболее широко используемые системы коэффициентов токсичности ПХДД/Ф.

	(АООС США, 1989)	ВОЗ 1998	ВОЗ 2005
2,3,7,8-ТХДД	1	1	1
1,2,3,7,8-ПеХДД	0,5	1	1
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	0,1	0,01	0,01
ОХДД	0,001	0,0001	0,0003
2,3,7,8-ТХДФ	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-ПеХДФ	0,05	0,05	0,03
2,3,4,7,8-ПеХДФ	0,5	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0,01	0,01	0,01
ОХДФ	0,001	0,0001	0,0003

1.1.3. Особенности поступления и накопления в организмах

Особенности усвоения питательных веществ изучены широко, тогда как усвоению загрязняющих веществ, таких диоксины, пестициды, тяжелые металлы и т.д. уделяется как правило меньше внимания (Кап, Meijer, 2007). Способность к биоаккумуляции липофильных загрязняющих веществ, к которым относятся и ПХДД/Ф, определяется рядом факторов: эффективностью усвоения, скоростью метаболизма, способностью к выведению из организма, а также коэффициентом распределения в системе октанол-вода ($\log K_{ow}$). Способными к накоплению считаются вещества, у которых показатель $\log K_{ow}$ находится на уровне от 5 до 7-8 (de Solla, 2015).

Физико-химические свойства ПХДД/Ф, такие как липофильность и низкая растворимость в воде, приводят к их легкому поступлению, сохранению и накоплению в живых организмах, особенно в жиросодержащих тканях (Fiedler, 2003; Jaspers, Megson, O'Sullivan,

2014; de Solla, 2015). Интенсивность аккумуляции зависит от вида животного, типа ткани, продолжительности и уровня воздействия, природных условий. Как правило, животные, занимающие более высокие положения в пищевой цепи, накапливают ПХДД/Ф в больших количествах. Подобное увеличение концентрации по мере продвижения по пищевой цепи в литературе носит название биомагнификации (Broman et al., 1992; Fletcher, McKay, 1993; MacKay, Fraser, 2000; Borga et al., 2004). В частности, это было показано в исследовании яиц восьми видов диких птиц из района озера Дунтинху в Китае, где с повышением трофического положения вида наблюдалось увеличение концентрации ПХДД/Ф в яйцах (Fang et al., 2007). Однако в исследовании биоаккумуляции ПХДД/Ф в 12 видах рыб в реках Титтабавассе и Сагино в США наибольшие концентрации были обнаружены у карпа (*Cyprinus carpio*) и канального сомика (*Ictalurus punctatus*), занимающих самые низкие трофические положения из исследуемых видов, что может объясняться тем, что эти виды, являясь бентофагами, употребляют значительное количество донных осадков (Wan et al., 2010). Обнаруживаются также и половые различия в накоплении ПХДД/Ф – например, повышенное по сравнению с самцами содержание некоторых конгенов было обнаружено в печени самок большого баклана (*Phalacrocorax carbo*), общее содержание при этом как правило было выше у самцов (Kubota et al., 2013). В подкожном жире байкальской нерпы (*Pusa sibirica*), более высокое содержание ПХДД (но не ПХДФ) также наблюдалось у самцов, по-видимому, за счет лактационных потерь самок (Imaeda et al., 2009).

Было показано, что накопление ПХДД/Ф в организме дождевых червей зависит от уровня загрязнения почвы: коэффициенты биоаккумуляции были ниже при более высоких концентрациях ПХДД/Ф в почве (Криволицкий и др., 2002; Henriksson et al., 2017). Предполагается, что накопление ПХДД/Ф дождевыми червями может ограничиваться как насыщением жировых тканей червей этими соединениями, так и почвенными характеристиками (Shang et al., 2013).

Накопление и скорость выведения ПХДД/Ф в организмах является видо- и тканеспецифичным (De Vries, Kwakkel, Kijlstra, 2006; Piskorska-Pliszczynska et al., 2014). Степень усвоения ПХДД в пищеварительном тракте грызунов оценивается в 50-85 %. Период полувыведения у грызунов варьирует от 8 до 31 дня, за исключением морских свинок, для которых характерно более медленное выведение (от 22 до 94 дней) . У крупных животных период полувыведения намного больше – около года у макак-резус и 6-11 лет у человека (MacKay et al., 2006; Schecter et al., 2006; Bashkin, 2008). Период полувыведения в яйцах кур породы белый Леггорн оценивается приблизительно в 10 дней, а равновесное состояние достигается к 30 дню после начала экспозиции (Petreas et al., 1991).

Бионакопление зависит и от биодоступности. Так, поглощение ПХДД/Ф курами из загрязненного корма составляет около 90 %, тогда как из почвы 40-60 % (Van Eijkeren et al., 2006). Однако какие именно почвенные характеристики главным образом влияют на снижение биодоступности, остается не до конца выясненным. Так в эксперименте Робертса и др. (Roberts, Lowney, Stuchal, 2019) не было обнаружено зависимости биодоступности ПХДД/Ф в почве от рН и содержания глинистых частиц. Была обнаружена тенденция к снижению биодоступности с увеличением содержания органического углерода, однако зависимость не была статистически значима. В эксперименте Юан и др. (Yuan et al., 2021) аморфное органическое вещество не снижало биодоступность 2,3,7,8-ТХДД по сравнению с биодоступностью в кукурузном масле. Биодоступность не снижалась также у ТХДД, сорбированного на пористом силикагеле, синтетических и природных смектитовых глинах (Boyd et al., 2011; Kaplan et al., 2011). Предполагается, что основным фактором, влияющим на биодоступность ПХДД/Ф в почвах, является содержание в них пирогенного углеродистого вещества (Yuan et al., 2021).

Поступление ПХДД/Ф в организмы является также и конгенер-специфичным. Как правило, более высокохлорированные конгенеры накапливаются менее интенсивно, чем менее хлорированные. Так, в коровье молоко из корма поступает 30-40 % 2,3,7,8-ТХДД, 1,2,3,7,8-ПеХДД и 2,3,4,7,8-ПеХДФ, 15-20 % гекса-хлорированных конгенеров и не более 5 % гепта- и окта-хлорированных конгенеров (McLachlan et al., 1990; Welsch-Pausch, McLachlan, 1998). У домашних кур степень переноса ПХДД/Ф из корма в яйца также уменьшается от менее хлорированных конгенеров к более хлорированным (Hoogenboom et al., 2006; Pirard, De Pauw, 2006). Подобная тенденция наблюдалась в организме европейского угря (*Anguilla anguilla*) (Van Der Oost et al., 1996) и дождевых червей (Henriksson et al., 2017). В исследовании Бромана (Broman et al., 1992) биомагнификация наблюдалась только для трех наиболее токсичных конгенеров, тогда как общая концентрация ПХДД/Ф, наоборот, снижалась при переходе к более высоким положениям пищевых цепей (в основном за счет снижения концентрации ОХДД/Ф).

Для оценки бионакопления существует ряд коэффициентов. Анализ литературных источников показал некоторые различия в их использовании в разных областях исследований и у разных авторов. Согласно Трэвису и Армсу (Travis, Arms, 1988), традиционной мерой способности химического вещества к аккумуляции в организме является коэффициент биоконцентрирования (bioconcentration factor, BCF), рассчитываемый как отношение концентрации вещества в организме или ткани к его концентрации в воде (для водных организмов) или в пище (для наземных организмов). Тогда как согласно определению Гобаса и Моррисона (Gobas, Morrison, 2000) коэффициент биоконцентрирования учитывает исключительно поступление химических веществ из воды через респираторные органы и/или кожные покровы. Они также различают такие понятия как коэффициент

бионакопления/коэффициент биоаккумуляции (bioaccumulation factor, BAF), коэффициент биомагнификации (biomagnification factor, BMF), коэффициент аккумуляции биота-донные осадки (biota-sediment bioaccumulation factor, BSAF). При этом коэффициент биоаккумуляции учитывает поступление через все возможные пути, включая поступление с пищей, через органы дыхания и кожные покровы (Thomann, 1989; Gobas, Morrison, 2000). Коэффициент биомагнификации рассчитывается как отношение концентрации вещества в организме к его концентрации в пище (Gobas, Morrison, 2000; MacKay, Fraser, 2000; Borga et al., 2004). Коэффициент аккумуляции биота-донные осадки характеризует бионакопление в организмах относительно содержания в донных осадках (Van Der Oost et al., 1996; Gobas, Morrison, 2000). Для наземных экосистем используется коэффициент аккумуляции биота-почва (biota-soil accumulation factor, BSAF). Однако, в литературе, посвященной бионакоплению ПХДД/Ф, термин коэффициент бионакопления зачастую рассчитывается и употребляется равнозначно коэффициенту аккумуляции биота-почва (Криволицкий и др., 2002; Piskorska-Pliszczynska et al., 2014; Henriksson et al., 2017). Ряд авторов приводит коэффициенты бионакопления в пересчете на содержание органического вещества (Van Der Oost et al., 1996; Gobas, Morrison, 2000; Shang et al., 2013).

Встречается также понятие коэффициент биопереноса (biotransfer factor, BTF), который рассчитывается как отношение концентрации вещества в ткани к его суточному потреблению (Travis, Arms, 1988; Fries et al., 1999; Fernandes et al., 2011). Под фактором/степенью переноса (carry-over factors, carry-over rates) подразумевается доля поступившего в организм вещества, накопленная в какой-либо ткани (McLachlan et al., 1990; Fries et al., 1999; Hoogenboom et al., 2006).

Из-за разных методов расчета (на сырой вес, на сухой вес, на содержание жира, на содержание органического вещества) сравнение приводимых в литературе коэффициентов может быть затруднено (таблица 4.).

Таблица. 4. Коэффициенты бионакопления ПХДД/Ф в различных биообъектах.

		2,3,7,8-ТХДД	1,2,3,7,8-ПеХДД	1,2,3,4,7,8-ГкХДД	1,2,3,6,7,8-ГкХДД	1,2,3,7,8,9-ГкХДД	1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	ОХДД	2,3,7,8-ТХДФ	1,2,3,7,8-ПеХДФ	2,3,4,7,8-ПеХДФ	1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	ОХДФ
Дождевые черви <i>Lumbricus terrestris</i> , хим. завод в Уфе (Криволицкий и др., 2002)	С _{почва} – на сухой вес С _{черви} – на вес после депротеиниза ции	7,49	8,73	6,51	2,3	2,05	1,02	0,52	7,66	5,3	3,03	1,96	0,46	1,69	0,66	1,04	0,73	0
Дождевые черви <i>Aporrectodea caliginosa</i> и <i>Lumbricus rubellus</i> , лесопильный завод в Швеции (Henriksson et al., 2017)	С _{почва} – на сухой вес С _{черви} – на сырой вес	0,13	0,1	0,07	0,15	0,07	0,13	0,12	0,12	0,14	0,1	0,19	0,13	0,1	0,1	0,05	0,09	0,1
Коровье молоко, (добавление в корм древесины, обработанной ПХФ (Fries et al., 1999)	С _{корм} – на сухой вес С _{молоко} – на жир	7,1	5	3,1	3,7	2,6	0,68	0,08	NA	NA	3,5	3	3,1	1,9	NA	0,72	0,87	0,07
Куры на свободном выгуле, абдоминальный жир (Piskorska- Pliszczynska et al., 2014)	С _{почва} – на сухой вес С _{ткань} – на жир	2	5	5	8	7	2	0	1	2	7	1	1	3	0	1	0	0
Куры на свободном выгуле, печень (Piskorska-Pliszczynska et al., 2014)	С _{почва} – на сухой вес С _{ткань} – на жир	4	8	14	20	21	25	6	6	7	16	3	3	17	0	4	2	5

1.2. Источники полихлорированных дибензо-*п*-диоксинов и дибензофуранов

1.2.1. Основные источники

Общая схема источников ПХДД/Ф представлена на рисунке 2.

В отличие от многих других стойких органических загрязнителей, таких как ПХБ и хлорсодержащие пестициды, ПХДД/Ф никогда не были целевым продуктом промышленного синтеза. В основном они образуются как побочные продукты в многочисленных промышленных и термических процессах (Hutzinger, Fiedler, 1993; Fiedler, 2003; de Solla, 2015; Kanap, Samaga, 2018). При этом если до недавнего времени считалось, что диоксины образуются исключительно в результате антропогенной деятельности, то к настоящему моменту накопилось достаточно свидетельств также и их природного образования (Tirler, Basso, 2013). Благодаря своей химической, физической и биологической устойчивости диоксины из вышеназванных первичных источников способны накапливаться и сохраняться в окружающей среде длительное время, формируя таким образом так называемые вторичные источники. Примерами таких вторичных источников являются загрязненные почвы и донные осадки, компост, осадки сточных вод (Fiedler, 2003; Bashkin, 2008; Jaspers, Megson, O'Sullivan, 2014). Антропогенные источники образования ПХДД/Ф можно подразделить на синтетические, когда диоксины являются побочными продуктами целенаправленного химического синтеза, и высокотемпературные, в которых диоксины образуются в результате таких процессов как горение, пиролиз и др.

Синтетические источники, как правило, характеризуются достаточно стабильным профилем распределения конгенов, являясь нередко изомерспецифичными. Одним из наиболее известных примеров является Оранжевый Агент (ОА) – смесь 1:1 эфиров 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4,5-Т), применявшаяся в качестве дефолианта во время войны во Вьетнаме, а именно образование 2,3,7,8-ТХДД при синтезе 2,4,5-Т. Профили ПХДД/Ф в солях и эфирах 2,4-Д характеризуются доминированием 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ (около 40 %) и высоким (14 %) вкладом 1,2,3,7,8 – ПеХДД, однако их общие концентрации малы по сравнению с 2,4,5-Т (Cleverly et al., 1997; Schecter et al., 1997; Ferrario, Byrne, Cleverly, 2000). Можно сказать, что для ОА характерно

присутствие только 2,3,7,8-ТХДД, в то время как остальные конгенеры содержатся в значительно меньших количествах.

Еще одним характерным примером синтетического источника образования диоксинов является производство пентахлорфенола (ПХФ). В этом случае основной примесью является ОХДД, при этом в пробах обязательно присутствует ОХДФ, концентрация которого примерно в 10 раз меньше, а также наблюдаются продукты неполного хлорирования – гепта- и гексахлорзамещенные диоксины и фураны (Cull et al., 1984; Hagenmaier, Brunner, 1987). Другие технические хлорфенолы, при производстве которых образуются ПХДД/Ф, включают: 2-, 3- и 4-хлорфенол, 2,4,6- и 3,4,5-трихлорфенол, 2,3,4,5- и 2,3,4,6-тетрахлорфенол. Факторами, способствующими образованию ПХДД/Ф, являются, в том числе, щелочные условия, высокие температуры, ультрафиолетовое излучение (Safe, Hutzinger, 1990).

Более сложным примером синтетических источников образования ПХДД/Ф является производство полихлорированных бифенилов, получаемых из бифенила реакцией электрофильного замещения. В условиях реакции фактически отсутствуют вещества, из которых могут образовываться ПХДД, но окисление исходного бифенила или продуктов его хлорирования может приводить к образованию ПХДФ. При этом их степень хлорирования зависит от марки производимого препарата, но зачастую доминируют пента- и гексахлорированные конгенеры (Rappe, 1994; Johnson et al., 2008).

ПХДФ также доминируют при хлор-щелочном производстве, но характер их распределения иной: ТХДФ, ПехДФ и ГкХДФ находятся примерно на одном уровне, при этом доминирующими во всех группах с общей степенью хлорирования являются 2,3,7,8-замещенные конгенеры (Rappe et al., 1991). Сходный профиль обнаруживается в осадке, образующемся при хлорировании водопроводной воды, в растворе хлорида железа, используемого при обработке воды, и в хлоридах алюминия и меди, однако в этих случаях уровни загрязнения достаточно малы (Heindl, Hutzinger, 1986; Rappe et al., 1991). В профиле сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности присутствует также и 2,3,7,8-ТХДД (Swanson et al., 1988).

Значительно более сложным случаем является эмиссия из высокотемпературных источников. Некоторые авторы разделяют высокотемпературные источники на стационарные (МСЗ, металлургические заводы, крематории) и передвижные (автотранспорт, сигаретный дым, домашние печи на угле, дровах) (Hutzinger, Fiedler, 1993). Данный тип источников объединяет разнообразные технологические процессы, выбросы автотранспорта, пожары. В этих случаях профиль образующихся ПХДД/Ф не столь постоянен, как в синтетических источниках, и сильно зависит от таких факторов как тип промышленности, тип и качество сырья, технологические особенности производства, тип системы контроля за загрязнением воздуха

(Cleverly et al., 1997; Pham et al., 2019). В случае природных пожаров также есть данные о связи типа биомассы и профиля ПХДД/Ф (Gullett, Touati, 2003). О едином профиле невозможно говорить даже в случае сходных процессов, например, выбросов мусоросжигательных заводов, но можно выделить некоторые общие особенности, к которым относятся (Hagenmaier, Lindig, She, 1994; Cleverly et al., 1997; Everaert, Baeyens, 2002):

- отношение ПХДФ/ПХДД всегда больше 1, при этом более низкие значения характерны для сжигания бытовых отходов и древесины, а более высокие для цветной металлургии;
- распределение по степеням хлорирования остается довольно постоянной внутри группы ПХДД с доминированием гепта- и окта-конгенеров;
- вклад 2,3,7,8-ТХДД составляет как правило от 0.1 % до 1 % от общего содержания ПХДД/Ф.
- в группе фуранов распределение по степеням хлорирования варьирует более значительно, в большинстве случаев доминирующими конгенерами являются пента-, гекса- и гепта- хлорированные.

Однако, есть и исключения. Так, сжигание древесной коры приводит к образованию профиля, в котором соотношение ПХДФ/ПХДД меньше 1, доминирующими конгенерами являются ОХДД (>30%), 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД и 1,2,3,7,8,9-ГкХДД, а вклад фуранов минимален (Ferrario, Byrne, Cleverly, 2000).

Концентрации и конгенерный состав в выхлопах автотранспорта различается в зависимости от типа топлива, а содержание в почвах вблизи автотрасс зависит от расстояния, загруженности трассы и таких характеристик как, например, длительность работы двигателя на малых оборотах (Shields et al., 2015).

В сельских районах важным локальным источником ПХДД/Ф является открытое сжигание сельскохозяйственных отходов, а также пластиковых бытовых отходов (Shields et al., 2006, 2015). При этом концентрации и конгенерный состав зависят от типа отходов (бытовые отходы, строительный мусор, растительные остатки), влажности, температуры сжигания, частоты и продолжительности сжигания, скорости и направления ветра во время сжигания (Shields et al., 2015). На фоне значительного снижения промышленных выбросов ПХДД/Ф с 1980-х, относительный вклад таких нерегулируемых источников наряду с природными пожарами стал довольно значительным. Так, в США контролируемые выбросы сократились на 95,5 % с 14 кг ТЕQ в 1987 г. до 0.6 кг ТЕQ в 2012 г., в то время как выбросы из неконтролируемых источников возросли с 2,3 кг ТЕQ до 3.3 кг ТЕQ соответственно. При этом 89% всех выбросов ПХДД/Ф приходилось на пожары на свалках, лесные пожары и сжигание отходов в частных хозяйствах (Dwyer, Themelis, 2015). В Великобритании по данным на 2004 г.

вклад сжигания сельскохозяйственных отходов составлял 10 %, а мелкомасштабного сжигания бытовых отходов – 15% (Environment Agency, 2007). В Чили сжигание сельскохозяйственных отходов и природные пожары также являются двумя наиболее значительными источниками диоксинов (Salamanca, Chandía, Hernández, 2016). Анализ 86 национальных кадастров выбросов ПХДД/Ф разных стран показал, что наибольший вклад (в среднем 45 %) приходится на группу источников открытого сжигания (Fiedler, 2015). К этой группе источников относятся горение биомассы (включая все виды природных пожаров, сжигание сельскохозяйственных отходов и др.) и отходов (преимущественно сжигание твердых бытовых отходов на свалках или в частных хозяйствах, а также строительного мусора), а также случайные возгорания автотранспорта, строений и заводов (UNEP, 2013).

Помимо лесных пожаров существует еще несколько возможных путей природного образования диоксинов, в частности, фотохимический синтез ОХДД из ПХФ в дождевой воде (Baker, Hites, 2000) и димеризации хлорфенолов в некоторых ферментных реакциях (Rappe, Öberg, Andersson, 1999; Muñoz, Gomez-Rico, Font, 2014). На основе сравнения профиля законсервированных осадков сточных вод, собранных до 1933 года (коммерческое производство ПХФ началось после 1933 года), с профилем осадков сточных вод, собранных в 1980-х годах, была также предложена гипотеза образования ПХДД/Ф путем естественного хлорирования природных фенольных соединений с последующей реакцией конденсации (Lamparski, Nestrick, Stenger, 1984). Подобный механизм был также описан для торфяных экосистем (Silk et al., 1997) и пихтовых лесов (Hoekstra et al., 1999). Кроме того, имеются данные о синтезе ГпХДД и ОХДД в пищеварительном тракте коров (Fries et al., 1997) и об образовании ОХДД из прекурсоров (нонахлор-2-феноксифенол) в пищеварительном тракте крыс (Huwe et al., 2000). Однако, по сравнению с промышленными источниками, вклад современного биогенного образования представляется весьма незначительным (Öberg, Rappe, 1992).

Отдельного внимания заслуживает гипотеза природного синтеза ПХДД/Ф в предыдущие геологические эпохи. В конце 1990-х в США были обнаружены повышенные уровни ПХДД/Ф в мясе цыплят-бройлеров и других продуктов животноводства, источником которых оказалось добавление в корм ископаемой комовой глины из долины р. Миссисипи в качестве антислеживающего агента (Hayward et al., 1999; Headrick et al., 1999; Ferrario, Byrne, 2000). При этом профиль конгенеров в глинах не соответствовал ни одному из профилей известных антропогенных источников. Эти глины состоят преимущественно из каолинита с небольшой примесью иллита или смектита и могут содержать значительные количества углеродистых веществ. Время их образования относится к эпохе эоцена третичного периода (около 40-45 млн лет назад) (Hosterman, 1984). Характерными особенностями профиля ПХДД/Ф в этих глинах

являются практически полное отсутствие фуранов, доминирование ОХДД, более высокое содержание 1,2,3,7,8,9- ГкХДД по сравнению с другими 2,3,7,8- замещенными ГкХДД, повышенное содержание наиболее токсичных тетра- и пента-конгенеров (Ferrario, Byrne, Cleverly, 2000). Высокое содержание диоксинов и сходный профиль были обнаружены также в каолинистых глинах в Германии (Rappe, Andersson, 2000; Rappe et al., 2001), Испании (Abad et al., 2002), Японии (Horii et al., 2008) и Австралии (Prange et al., 2002). Природное образование диоксинов в каолинистых глинах было подтверждено методами изотопного анализа (радиоуглеродным методом и методом CSIA- $\delta^{37}\text{Cl}$ (изомер-специфический изотопный анализ), была предложена гипотеза абиогенного природного образования за счет реакций на поверхности глинистых минералов (Holmstrand et al., 2006; Horii et al., 2008).

Gu и др. (Gu et al., 2008, 2011) экспериментально подтвердили возможность образования ПХДД, включая наиболее токсичные, в присутствии глинистых минералов *in situ* в почвах и отложениях. Так, ОХДД спонтанно образовывался при смешивании ПХФ с Fe(III)-монтмориллонитом в естественных условиях, а реакция с 2,4,5-ТХФ приводила к образованию непосредственных предшественников 2,3,7,8-ТХДД и 1,2,4,7,8-ПехДД (преддиоксинов). При этом не было обнаружено образования фуранов, что также согласуется с наблюдаемым профилем в ископаемых глинах. Следует отметить, что 2,4,5-ТХФ широко используется в промышленных процессах, а также является главным продуктом микробного разложения гербицида 2,4,5-Т, входящего в состав ОА. Аналогичный процесс может происходить и в не загрязненных почвах, т.к. было показано, что почвенные микроорганизмы и некоторые насекомые способны синтезировать хлорфенолы (Ando, Kato, Suzuki, 1970; Hodin et al., 1991; Gribble, 1998; Hoekstra et al., 1999).

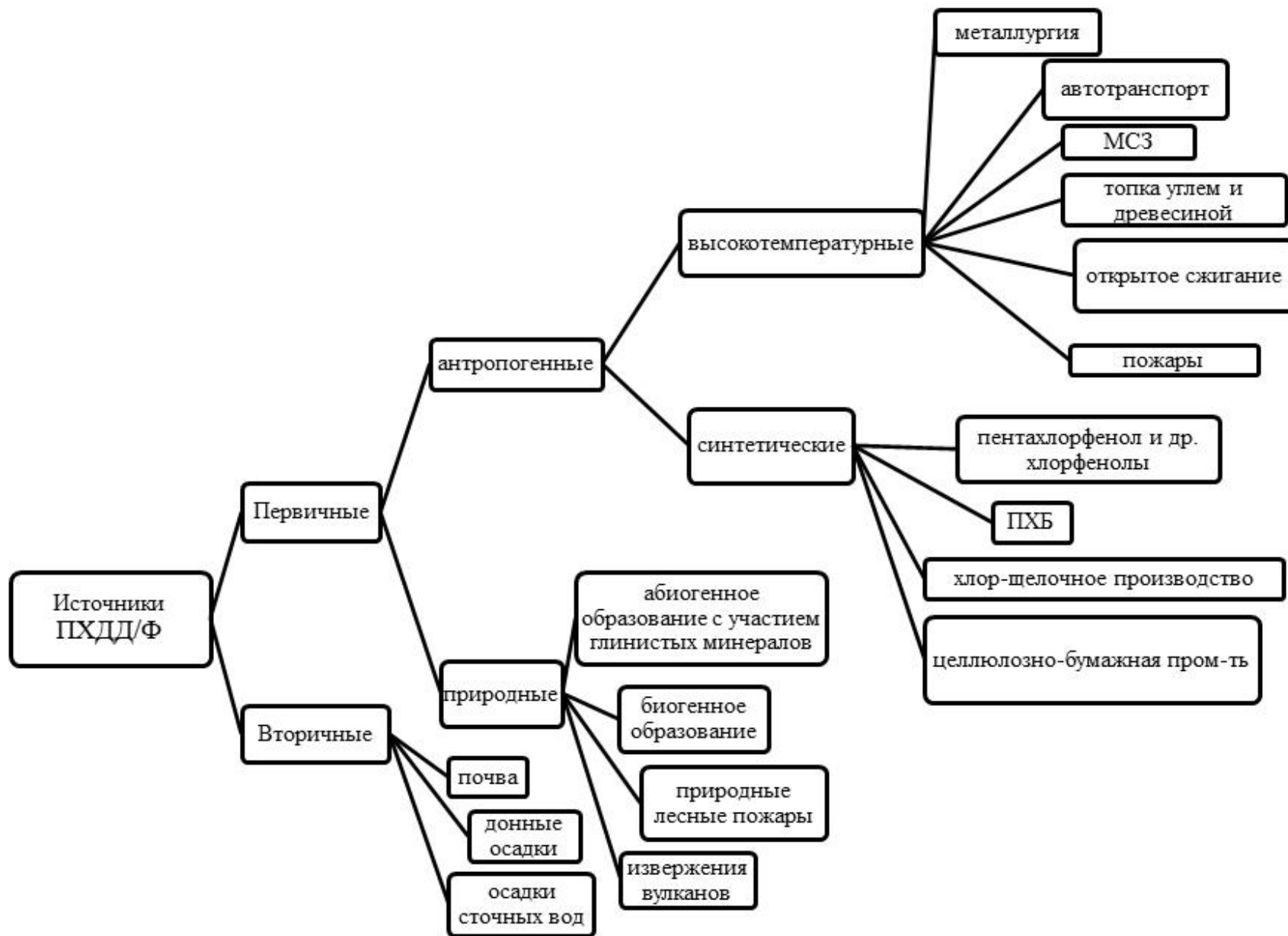


Рисунок 2. Основные источники ПХДД/Ф

1.2.2. Идентификация источников загрязнения.

Разные источники ПХДД/Ф характеризуются разным набором конгенов. Для определения потенциальных источников таких органических соединений как ПХБ, ПАУ и ПХДД/Ф, содержащих большое число родственных соединений (конгенов), часто используется и хорошо себя показал метод «химических отпечатков пальцев» (chemical fingerprinting). Было отмечено, что распределение индивидуальных ПХДД/Ф в воздухе, почвах, донных осадках может отражать первичные источники загрязнения (Alcock, Jones, 1996; Shields et al., 2006, Бродский и др., 2019). Однако, несмотря на свою высокую устойчивость, при попадании в окружающую среду под влиянием физико-химических процессов и биологического разложения диоксины могут претерпевать ряд трансформаций, при этом разные конгены подвергаются трансформации с разной скоростью, что в свою очередь приводит к изменению исходного профиля (Jaspers, Megson, O'Sullivan, 2014). Еще одним фактором, усложняющим интерпретацию профилей, является сочетание нескольких источников загрязнения. Так, например, профили таких образцов окружающей среды как почва и донные осадки, как правило, отражают десятилетия поступления ПХДД/Ф из разных источников, которые могли быть трансформированы как в ходе переноса от первичных источников, так и после осаждения (Shields et al., 2006). Еще более сложной задачей является определение источников загрязнения по профилям биологических образцов из-за видо-, ткане- и конгенер-специфичного характера бионакопления и метаболических превращений. В частности, доля высоко-хлорированных конгенов в них ниже, чем в абиотических матрицах, а не-2,3,7,8-замещенные конгены в большинстве биологических образцов практически не накапливаются (Assefa et al., 2019).

Уровни содержания ПХДД/Ф в разных природных средах и в разных географических областях могут отличаться на порядки, поэтому для корректного сравнения профилей необходимо проводить стандартизацию полученных данных. Шилдс и др. (Shields et al., 2006) приводят 4 используемых метода стандартизации, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки:

1. Концентрация каждого 2,3,7,8-замещенного конгенера делится на сумму концентраций всех 2,3,7,8-замещенных конгенов. Одним из недостатков этого метода является маскирование конгенов с низкими концентрациями на фоне доминирования ОХДД, которое очень часто встречается в образцах окружающей среды.

2. Концентрация каждого 2,3,7,8-замещенного конгенера делится на сумму всех конгенов в соответствующей группе по степени хлорирования (например, концентрация 2,3,7,8-ТХДД делится на сумму концентраций всех ТХДД). Концентрации ОХДД и ОХДФ делятся на сумму всех 2,3,7,8-замещенных диоксинов и фуранов соответственно. Этот метод, впервые предложенный Хагенмайером (Hagenmaier, Lindig and She, 1994), позволяет в некоторой степени минимизировать эффект, связанный с различной интенсивностью трансформации и биоаккумуляции конгенов с разными степенями хлорирования. При этом различия между аналогичными процессами между токсичными и нетоксичными конгенерами внутри группы с одинаковой степенью хлорирования могут сохраняться.
3. Эквивалент токсичности каждого 2,3,7,8-замещенного конгенера делится на общий эквивалент токсичности образца. Этот метод позволяет выявить какие конгенеры вносят наибольший вклад в токсичность. За счет разницы в коэффициентах токсичности разных конгенов, доминирование ОХДД в этом случае не маскирует конгенеры с более низкими концентрациями. Однако, как отмечает Ясперс и др. (Jaspers, Megson, O'Sullivan, 2014) эквиваленты токсичности используются в большей степени для оценки риска для здоровья человека и имеют ограниченное применение в изучении источников, т.к. сравнение токсичности менее информативно, чем сравнение вкладов в общую концентрацию.
4. Сумма концентраций всех конгенов группы с одинаковой степенью хлорирования делится на сумму концентраций всех конгенов ПХДД/Ф. Это широко используемый метод стандартизации и удобный способ выявления значительных различий между профилями. Однако, в отличие от конгенер-специфичных методов стандартизации этот метод не позволяет учитывать потенциально важные различия между конгенерами с низкими концентрациями. Этот метод также не применим для большинства биологических проб, т.к. в организмах преимущественно накапливаются только 2,3,7,8-замещенные конгенеры.

Диаграммы профилей конгенов, таким образом, могут визуально значительно различаться в зависимости от выбранного метода стандартизации. Как правило, в научных публикациях выбирается какой-либо один из методов стандартизации. Встречается также и выражение профилей в массовых концентрациях или в эквивалентах токсичности без

стандартизации (Stephens et al., 1990; Lovett et al., 1998; DiGangi, Petrлік, 2005), что в еще большей степени затрудняет сравнение результатов.

Существует несколько методов использования химических отпечатков пальцев от простого сравнения индивидуальных образцов до сложных многомерных методов. Визуальное сравнение индивидуальных профилей может быть использовано в случае, когда профили отчетливо различаются.

Довольно широко используется метод главных компонент (МГК), хотя выделенные главные компоненты нельзя трактовать как реальные источники (Johnson et al., 2015). При этом важным аспектом является выбор метода нормализации и трансформации данных. В принципе можно использовать и «сырые» данные измеренных абсолютных концентраций. Однако, поскольку в образцах окружающей среды уровни загрязнения могут значительно различаться, в этом случае на значения главных компонент большое влияние оказывают собственно концентрации, тогда как наиболее важным с точки зрения особенностей профиля является относительный вклад каждого компонента. При использовании ненормализованных данных образцы со схожими профилями, но с сильно различающимися уровнями не будут отображаться рядом на графике значений ГК. Таким образом, информативность первой ГК и в целом метода снижается за счет уменьшения части дисперсии, которая объясняется именно различиями в профилях (Mudge, 2007, 2015; Johnson et al., 2015). Встречаются единичные примеры использования абсолютных концентраций после логарифмического преобразования (Ankley et al., 1993; Henriksson et al., 2013). Общепринятым и наиболее часто используемым подходом при анализе МГК загрязнения окружающей среды ПХДД/Ф является нормализация профиля к суммарной концентрации (Evers et al., 1993; Wenning et al., 1993; Jiménez et al., 1996; Juttner et al., 1997; Sundqvist et al., 2009; Hsu, Chen, Liao, 2010; Megson, Dack, 2011). Однако подобная нормализация делает набор данных «закрытым» (особенность композиционных данных, когда при повышении вклада одного компонента вклад остальных уменьшается), что обуславливает отрицательное смещение между корреляциями, используемыми при определении главных компонент. Для нейтрализации этого эффекта используют преобразование «логарифмическим отношением» (log-ratio) (Aitchison, 1986; Bonn, 1998; Ross et al., 2004; Mudge, Duce, 2005; Liu et al., 2010; Yunker et al., 2011; Greenacre, 2018). Недостатком подобной трансформации является сложность интерпретации полученных ГК с точки зрения нагрузок (Greenacre, 2018). Также было показано, что не для всех наборов данных такая трансформация бывает необходима (Mudge, Duce, 2005). Частично снизить влияние «закрытости» данных также можно, исключив из общей суммы доминирующие переменные (в частности, ОХДД в объектах окружающей среды) (Kjeller, 2000), при этом, однако, теряется часть информации.

Все большее распространение в последние два десятилетия имеют так называемые рецепторные модели, позволяющие проводить определения числа источников загрязнения, их состава (профиля конгенеров) и относительного вклада каждого источника в отдельном образце (Johnson et al., 2015). Рецепторные модели представляют собой методики, которые нацелены на изучение свойств окружающей среды в некоторой точке, называемой рецепторной точкой, и используют при этом процедуры статистических расчетов на основании данных, собранных в этих точках (ВОЗ, 2001). К рецепторным моделям в частности относятся такие методы как PVA (Polytopic Vector Analysis) (Ehrlich et al., 1994; Bright et al., 1999) и ПМФ (Положительная матричная факторизация, PMF - Positive Matrix Factorisation) (Uchimiya, Arai, Masunaga, 2007; Tian et al., 2008; Sundqvist et al., 2010; Tuan et al., 2017; Assefa et al., 2019; Sun et al., 2020).

1.3. Биоиндикации и биомониторинг загрязнения окружающей среды диоксинами

1.3.1. Терминология

Согласно классическому определению, биоиндикация – это оценка качества среды обитания и ее отдельных характеристик по состоянию ее биоты в природных условиях. Так, например, по присутствию определенных видов растений можно судить о засоленности почв и о других почвенных характеристиках. В практических сельскохозяйственных целях анализ состояния растительного покрова восходит к античности (Туровцев, Краснов, 2005; Опекунова, 2016). С развитием же промышленности и увеличением вредных выбросов стало очевидно, что организмы способны не только отражать естественные условия среды обитания, но также антропогенные изменения в окружающей среде. Так, еще в 1859 году Л. Х. Гриндон (Grindon, 1859) описывал лишайники как «любителей чистой атмосферы» и отмечал их исчезновение в Манчестере и прилегающих районах в связи с выбросами местных заводов и вырубкой лесов. А в 1866 году, В. Ниландер (Nylander, 1866) обратил внимание на тот факт, что в городах видовой состав лишайников крайне обеднен и также связал это с загрязнением воздуха. Он предложил считать лишайники своего рода гигиометрами (фр. *hygiomètres*), отражающими качество воздуха. Интересно, что в учебных пособиях и обзорах по истории биоиндикации (Markert, Breure, Zechmeister, 2003; Опекунова, 2016) указывается, что исследования Ниландера проводились в Люксембурге, тогда как в первоисточнике (Nylander, 1866) речь идет о Люксембургском саде в сравнении с другими садами Парижа. Впоследствии выводы Ниландера

о том, что снижение общего проективного покрытия лишайников или их полное исчезновение из экосистемы свидетельствует о загрязнении воздуха, было подтверждено многочисленными исследованиями. Помимо лишайников в качестве индикаторов общего атмосферного загрязнения широко используется и растительность. Так, часто используемым признаком является хлороз и некроз листы и хвои (Шуберт, 1988; Гончарова, 2011; Опекунова, 2016).

С момента первых работ Гриндона и Ниландера опубликовано большое количество исследований, посвященных способности различных видов бактерий, грибов, растений и животных отражать абиотические условия окружающей среды. И, как отмечают в своих обзорах Б. Маркерт и др. (Markert, Oehlmann, Roth, 1997; Markert, Breure, Zechmeister, 2003), быстрое развитие данной области привело к появлению многозначности в применяемой терминологии. Так, использование терминов «биоиндикация», «биомониторинг» и «биоиндикатор» может различаться как между странами и у разных авторов в международной литературе, так и между различными областями биологических наук (микробиология, микология, ботаника, зоология, физиология, морфология, токсикология, экотоксикология). Согласно Большому энциклопедическому словарю по биологии (Гиляров, 1998), биоиндикаторы – организмы, присутствие, количество или особенности развития которых служат показателями естественных процессов, условий или антропогенных изменений среды обитания. Рядом авторов было предложено разделять понятия биоиндикаторы и биомониторы (biomonitors) (Markert, Oehlmann, Roth, 1997; Markert, Breure, Zechmeister, 2003). Биоиндикаторы – организмы или сообщества организмов, содержание в которых определенных элементов или веществ и/или чье морфологическое, гистологическое или клеточное строение, метаболические процессы, поведение или структура популяции, включая изменения этих параметров, позволяют получить информацию о качестве окружающей среды или природе изменений в окружающей среде. Биомониторы – организмы или сообщества организмов, содержание в которых определенных элементов или веществ и/или чье морфологическое, гистологическое или клеточное строение, метаболические процессы, поведение или структура популяции, включая изменения этих параметров, позволяют получить информацию о количественных аспектах качества окружающей среды или природе изменений в окружающей среде. Различие, таким образом, проводится по типу получаемой информации, биоиндикаторы дают качественную, а биомониторы – количественную информацию. Однако, Фараго (Farago, 1994) для упрощения предложила не разделять эти два термина, а «проводить биомониторинг с использованием биоиндикаторов», то есть использовать термин «мониторинг» для описания процесса, а термин «индикатор» – для описания объекта мониторинга. Анализ международной литературы показал, что в настоящее время используются оба эти термина, при этом в

большинстве случаев они оказываются равнозначными. В русскоязычной литературе термин «биомонитор» отдельно не выделяется.

В настоящей работе будет использоваться только термин «биоиндикатор». При этом под биоиндикаторами будут подразумеваться организмы или сообщества организмов, содержание в которых определенных элементов или веществ и/или чье морфологическое, гистологическое или клеточное строение, метаболические процессы, поведение или структура популяции, включая изменения этих параметров, позволяют получить качественную и/или количественную информацию о состоянии окружающей среды или природе изменений в окружающей среде.

В зависимости от реакции биоиндикатора на определенный фактор выделяют специфический и неспецифический характер биоиндикации. В случае специфической биоиндикации реакция организма является характерной для какого-либо определенного фактора. Однако часто у биоиндикаторов одна и та же реакция вызывается различными факторами или их сочетанием. Этот факт затрудняет выявление истинных причин проявления реакции. В таком случае говорят о неспецифической индикации (Биоиндикация загрязнений наземных экосистем, 1988; Гончарова, 2011; Опекунова, 2016). Для выявления причин нарушений необходимо изучение химического состава абиотических и биотических компонентов экосистемы и оценка накопления загрязняющих веществ относительно фоновых уровней (Опекунова, 2016).

Биоиндикация может проводится на различных уровнях в соответствии с уровнями организации биологических систем. В учебном пособии под редакцией Шуберта (Биоиндикация загрязнений наземных экосистем, 1988) выделяется 6 таких уровней:

1. биохимические и физиологические реакции;
2. анатомические, морфологические, биоритмические и поведенческие отклонения;
3. флористические, фаунистические и хорологические изменения;
4. ценотические изменения;
5. биогеоценотические изменения;
6. изменения ландшафтов.

В русскоязычной литературе внимание зачастую уделяется именно этим уровням биоиндикации (Гончарова, 2011; Биомониторинг состояния окружающей среды, 2014), тогда как Маркертом и др. (Markert, Breure, Zechmeister, 2003) предлагается учитывать также изменения концентраций различных элементов и веществ в организмах. Роль химического анализа в биоиндикации подчеркивается также в учебном пособии по биоиндикации загрязнений М.Г. Опекуновой (Опекунова, 2016), в котором определение содержания загрязняющих веществ в организме относится к прямой специфической биоиндикации. Кроме того, для обозначения биоиндикации на уровне содержания в биоте загрязняющих веществ и в

русскоязычной, и международной литературе широко встречаются понятия «аккумулятивная биоиндикация» и «аккумулятивные биоиндикаторы» (Tataruch, Kierdorf, 2003; Weiss, Offenthaler, Wimmer, 2003; Mclean et al., 2009; Щеглов, Цветнова, Столбова, 2013; Цветнова, Щеглов, Столбова, 2014; Суюнова, Заболотных, 2016; Hu et al., 2019; Трифонова, Салмин, 2019). Для следовых концентраций это можно осуществить только с помощью высокочувствительных инструментальных методов анализа, например, ГХ/МСВР. Для обозначения таких методов биоиндикации можно предложить термин «инструментальная биоиндикация».

Термин «биомониторинг» также используется в настоящее время неоднозначно и во многом зависит от научной области. В Большом энциклопедическом словаре по биологии (Гиляров, 1998) мониторинг определяется как комплексная система наблюдений, оценки и прогноза изменений состояния биосферы или ее отдельных элементов под влиянием антропогенных воздействий. А биологический мониторинг окружающей среды возможен по функциональным (прирост биомассы в единицу времени, скорость поглощения различных веществ растениями и животными) и структурным (численность и состав видов, общая биомасса и др.) биологическим признакам. В обзоре Маркерта и др. (Markert, Breure, Zechmeister, 2003) приводится ряд определений разных авторов, одно из которых следующее: биологический мониторинг – это регулярное, систематическое использование организмов для определения качества окружающей среды. В токсикологии и экотоксикологии определение понятие «биомониторинга» отличается, традиционно акцент стоит не на оценке качества окружающей среды, а на самих организмах и оценке их экспозиции и риска здоровью (Hoet, Naufroid, 1997; Ladeira, Viegas, 2016). Согласно Ясперсу и др. (Jaspers, Megson, O'Sullivan, 2014), биомониторинг – это прямое измерение содержания загрязняющих веществ в биоте с целью обнаружения факта и степени воздействия на организмы. А в словаре ключевых терминов, используемых в токсикологии ИЮПАК (Nordberg, Duffus, Templeton, 2007), приводится следующее определение термина биомониторинг. Биомониторинг – это непрерывное или повторяющееся измерение любого природного или синтетического вещества, включая потенциально токсичные вещества, или их метаболиты, или биохимические эффекты в тканях, выделениях, выдыхаемом воздухе, для оценки производственной экспозиции или влияния окружающей среды и оценки риска для здоровья. В литературе (главным образом по биомониторингу человека) введено также общепринятое разделение на биомониторинг воздействия (экспозиции), биомониторинг эффекта, биомониторинг чувствительности и, соответственно, биомаркеры воздействия (экспозиции), биомаркеры эффекта и биомаркеры чувствительности (Ladeira, Viegas, 2016; Шилов, Маркова, Кузнецов, 2019). К биомаркерам экспозиции относятся исходные соединения-токсиканты и их метаболиты, выявленные в

различных средах организма; к биомаркерам эффекта – биохимические, структурные, функциональные, поведенческие и другие изменения в организме; к биомаркерам чувствительности – показатели врождённой или приобретённой способности организма отвечать на воздействие определённого чужеродного вещества (Ladeira, Viegas, 2016; Шилов, Маркова, Кузнецов, 2019). Таким образом, главным преимуществом измерения концентраций загрязняющих веществ в живых организмах является то, что оно позволяет не только судить о загрязнении окружающей среды, но и даёт прямую характеристику внутренней экспозиции и позволяет точнее проводить оценку риска, являясь, таким образом, более биологически релевантным, чем измерение концентраций в таких компонентах окружающей среды как вода, воздух и почва (Jaspers, Megson, O'Sullivan, 2014).

В случае диоксинов биоиндикация на морфологическом уровне возможна только при острых отравлениях. Так, клиническим признаком острого отравления диоксинами человека является появление хлоракне (Schecter et al., 2006). У животных может возникать целый ряд неспецифических патологий. Однако, особенность диоксинового загрязнения состоит в том, что за исключением отдельных эпизодов острых отравлений, в основном имеет место хроническое воздействие очень низких (ppt, ppq) концентраций. При этом поскольку, как правило, наряду с диоксинами организм подвергается воздействию целого ряда других токсикантов, присутствующих в значительно более высоких концентрациях, выделить вклад диоксинов в реакцию живых организмов практически невозможно. Поэтому главным инструментом в биоиндикации диоксинового загрязнения является определение их количественного содержания (аккумулятивная биоиндикация). Кроме того, в анализе загрязнения природных объектов стойкими органическими загрязнителями, к которым относятся и ПХДД/Ф, зачастую требуется не только определить присутствие и количество загрязняющих веществ, но также ответить на не менее важные вопросы об источниках и путях попадания в них загрязнителей (Майстренко, Клюев, 2012). Поэтому важным аспектом характеристики загрязнения окружающей среды диоксинами, обуславливающим необходимость многокомпонентного химического анализа, является определение так называемого профиля – соотношения концентраций различных конгенов.

1.3.2. Объекты биоиндикации и биомониторинга

Одной из основных задач при проведении биоиндикационных исследований загрязнения окружающей среды диоксинами является подбор биологических объектов, наиболее адекватно отражающих степень и характер загрязнения среды обитания. Выбор объекта определяется при этом как свойствами организмов-индикаторов, так и требованиями к ним как к объекту анализа.

Можно использовать пробы человека (жировых тканей, крови, молока кормящих матерей и т.д.) (Федоров., 1993; LaKind, 2007), однако, поскольку основной путь поступления диоксинов в организм человека – продукты питания (Keke, Bunce, 1999; Van Overmeire et al., 2006; LaKind, 2007), то это целесообразно в основном только для задач оценки риска для здоровья, поскольку в современных условиях диета человека, за редким исключением, не отражает уровень загрязнения его местообитания. Однако есть данные об успешном использовании волос человека для оценки содержания ПХДД/Ф в воздухе, в частности для мониторинга профессионального воздействия на рабочих МСЗ и заводов по переработке электронных отходов (Kocan, Bencko, Sixl, 1992; Schramm et al., 1992, 1993; Luksemburg et al., 2002; Nakao et al., 2005; Ma et al., 2011).

Есть примеры использования в качестве биоиндикаторов ПХДД/Ф таких традиционных объектов биомониторинга атмосферного загрязнения объектов как мхи (Carballeira et al., 2006; Dreyer, Nickel, Schröder, 2018), лишайники (Augusto et al., 2007, 2015; Augusto, Catarino, Branquinho, 2007; Augusto, Máguas, Branquinho, 2013), хвоя (Weiss et al., 1997; Miyata et al., 2000; Weiss, Lorbeer, Scharf, 2000; Ok et al., 2002; Hanari et al., 2004; Komichi et al., 2004; Chen et al., 2006; Bochentin et al., 2007) и древесная кора (Guéguen, Stille, Millet, 2011; Hermanson and Johnson, 2015; Birke, Rauch, Hofmann, 2018). Они служат своего рода пассивными пробоотборниками и отражают загрязнение воздуха. Изменение содержания и профиля ПХДД/Ф в них происходит в соответствии с физическими законами, а не за счет избирательного бионакопления. Однако, содержание в них большинства конгенов может оказаться очень низким или ниже предела обнаружения, как, например, в исследовании содержания ПХДД/Ф в еловой хвое в Польше (Bochentin et al., 2007) и в исследовании мхов в Германии (Dreyer, Nickel, Schröder, 2018), что позволяет сделать вывод только об отсутствии значимого загрязнения. Была также изучена возможность использования древесины в качестве биоиндикатора, однако не было обнаружено значимых концентраций ПХДД/Ф (Cocozza et al., 2016). Помимо этого, такие факторы как изменение преобладающих погодных условий (особенно в случае лишайников и мхов), видовые и даже экотипические различия, эдафические условия могут существенно затруднять интерпретацию полученных данных (Kylin, Bouwman, 2014; Wenning, Martello, 2015; Mei, Chen, Peng, 2016). Было также показано, что ПХДД/Ф, абсорбированные хвоей, подвергаются фотолитическому разложению, причем скорость разложения конгенов с разной степенью хлорирования различается, следовательно, изменяется исходный профиль источника загрязнения (Niu et al., 2003).

Для биоиндикации загрязнения водных экосистем используют рыбоядных птиц, рыб, ракообразных и моллюсков (Fletcher, McKay, 1993; Van Der Oost et al., 1996; Knutzen et al., 2003). При этом в ракообразных и моллюсках наблюдается сохранение профиля конгенов

источника, тогда как в рыбах идет селективное накопление 2,3,7,8-замещенных конгенов (Wu, Schramm, Kettrup, 2001).

Довольно распространенным является использование в качестве биоиндикаторов видов, занимающих высокое положение в трофической цепи, поскольку содержание в них ПХДД/Ф, как правило, превышает содержание в видах, занимающих более низкое положение. Недостатком этого подхода является то, что трофическое положение регулируется структурой пищевой сети и его изменение может само по себе приводить как к снижению, так и к увеличению содержания липофильных загрязняющих веществ независимо от изменений общего уровня загрязнения, затрудняя, таким образом, интерпретацию наблюдаемой временной динамики (Hebert, Weseloh, 2006; Hebert, Arts, Weseloh, 2006).

При выборе вида-индикатора стоит также учитывать стратегию энергетических затрат, связанных с репродукцией. В общем виде выделяют две основных энергетических стратегии: расходование жировых запасов, накопленных до периода размножения (*capital breeders*) и использование питательных ресурсов, получаемых с кормом, непосредственно в местах и во время периода размножения (*income breeders*) (Jönsson, Jonsson, 1997; Bonnet, Bradshaw, Shine, 1998; Drent, Daan, 2002). Этот аспект особенно важен при выборе мигрирующих видов (многие птицы, морские черепахи, некоторые млекопитающие и рыбы) (de Solla, 2015).

Как уже было отмечено выше, важной характеристикой диоксинового загрязнения является профиль конгенов. Однако в окружающей среде в процессе переноса между ее отдельными компонентами профиль конгенов изменяется. Характер этих изменений определяется физико-химическими свойствами отдельных конгенов, такими как давление паров, коэффициент распределения в системе октанол-вода, растворимость в воде. Абиотическая и биотическая деградация наряду с избирательным поглощением живыми организмами обуславливают дальнейшее изменение профиля (Swerev, Ballschmiter, 1989). Еще в большей степени исходный профиль может изменяться в тканях животных, подвергаясь в той или иной степени метаболическому расщеплению и процессам выведения (Jaspers, Megson, O'Sullivan, 2014). При этом интенсивность и пути метаболизма и выведения могут различаться у разных видов. Так, скорость выведения ПХДД/Ф у крыс, мышей и хомяков довольно высокая, а у морской свинки – низкая (Van den Berg et al., 1994), а в исследовании Климан и др. (Kleeman, Olson, Peterson, 1988) были обнаружены разные метаболиты 2,3,7,8-ТХДД у разных видов рыб. Было также показано, что скорость выведения ПХДД/Ф у домашних уток ниже, чем у домашних кур (Wu et al., 2014). Степень переноса в яйца также видоспецифична (Nosek et al., 1992). Кроме того, есть свидетельства о высокой способности к выведению некоторых других стойких органических загрязнителей (ПХБ, ПБДЭ, хлорсодержащих пестицидов) у собак (Sipes et al., 1982), лис (Voorspoels et al., 2006) и медведей гризли (Christensen et al., 2005).

Помимо выбора самого вида-индикатора, имеет значение и выбор биоматериала. Как правило, у взрослых особей содержание липофильных загрязняющих веществ, к которым относятся и ПХДД/Ф, в жировой ткани и в крови пропорционально содержанию в них липидов (Haddad, Poulin, Krishnan, 2000), следовательно уровень их содержания в плазме крови отражает уровень их содержания в организме. Однако в периоды роста это соотношение может нарушаться (de Solla, 2015). Более того, различные классы липидов, такие как фосфолипиды, триглицериды, гликолипиды и свободные жирные кислоты обладают различными химическими свойствами и соответственно различаются по своей способности связывать липофильные загрязняющие вещества. Липидная фракция плазмы крови состоит преимущественно из более полярных липидов по сравнению с подкожным жиром и другими органами (Henderson, Kalogeropoulos, Alexis, 1994), а содержание неполярных липидов очень низкое. Учитывая различия в липидном составе, выражение содержания диоксинов в крови в пересчете на экстрагируемый гексаном жир (неполярные липиды) может приводить к переоценке нагрузки по сравнению с содержанием в других тканях (Debieg et al., 2003).

Для практического удобства, а также из этических соображений были разработаны такие неинвазивные подходы, как анализ яиц, перьев, шерсти (Schramm, 1997; Jaspers, Megson, O'Sullivan, 2014; Espín et al., 2016).

В качестве универсального объекта широкомасштабного мониторинга загрязнения органохалогенными загрязняющими веществами были предложены яйца обыкновенного скворца (*Sturnus vulgaris*). Выбор этого вида обоснован рядом факторов, в том числе широким ареалом его распространения, преобладанием в рационе почвенных беспозвоночных, доступностью для отбора, а также тем, что питательные вещества для формирования яиц он накапливает в районе кладки (income breeders), что позволяет их использовать для характеристики локального загрязнения (Eens et al., 2013).

В целом ряде исследований в качестве биоиндикатора использовали яйца чаек. Чайки, как и скворцы, широко распространены по всему миру, а кроме того, характеризуются высокой продолжительностью жизни (до 30 лет) и гнездованием из года в год, как правило, в одних и тех же местах (Hebert et al., 1994; Morales et al., 2016). К настоящему времени имеются данные по содержанию ПХДД/Ф в яйцах чаек в США, Норвегии, Японии, Корее, Испании (Hebert et al., 1994; Choi et al., 1998, 2001; Pusch et al., 2005; Morales et al., 2012, 2016; Muusse et al., 2014). Есть примеры использования в биомониторинге яиц и других видов птиц: некоторых воробьинообразных (Fredricks et al., 2010; van Oosten et al., 2019), бакланов (Harris et al., 2003), цапель (Elliott et al., 2001; Sanpera et al., 2003), глупышей и кайр (Braune, Mallory, 2017), диких уток и некоторых других видов (Fang et al., 2007; Augspurger et al., 2008).

Из биоматериалов, пригодных для биоиндикации загрязнения окружающей среды диоксинами можно выделить яйца домашней птицы. Наибольший интерес представляют яйца кур, находящихся на свободном выгуле: это широко распространенный вид домашней птицы; отбор и транспортировка яиц значительно проще по сравнению с другими биологическими материалами; достаточно высокое содержание в них липидов облегчает определение липофильных веществ; куры употребляют значительное количество почвенных частиц, а также почвенных животных (Chang et al., 1989; Stephens et al., 1990; Furst.P., Furst, Wilmers, 1993). Международной сетью по ликвидации стойких органических загрязнителей (The International POPs Elimination Network (IPEN)) были проведены масштабные исследования содержания диоксинов, ПХБ и других СОЗ в куриных яйцах в 17 странах (DiGangi, Petrlik, 2005). Впоследствии исследование было распространено и на другие страны (Petrlik, 2015, 2017; Petrlik et al., 2016, 2018, 2019).

По разным оценкам, потребление почвы курами составляет от 2% до 10 % от общего рациона или от 2 до 30 г в день (McKone, 1994; Lovett et al., 1998; Waegeneers et al., 2009). В пересчете на вес и на вес продукции (яйца) потребление почвы курами превышает аналогичное у других сельскохозяйственных животных, в связи с чем вносятся предложения об использовании цепочки «почва-куриные яйца» в нормировании допустимых уровней загрязнения почв (Weber et al., 2018, 2019). Даже при относительно невысоких концентрациях ПХДД/Ф в почвах, их накопление в яйцах кур на свободном выгуле может достигать значительных уровней и превышать содержание в яйцах из птицефабрик (Traag et al., 2002; Pussemier et al., 2004; Hsu, Chen, Liao, 2010). Однако, в масштабном исследовании влияния фермерских практик на уровни диоксинов в куриных яйцах в Канаде, концентрация ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле не превышала значимо концентрацию в яйцах кур из птицефабрик (Rawn et al., 2012). В Ирландии также не было выявлено статистически значимых различий в уровнях содержания диоксинов в яйцах кур на свободном выгуле и в яйцах из птицефабрик, при этом в обоих случаях уровни загрязнения были низкими (Tlustos et al., 2004).

Помимо оценки загрязнения окружающей среды этот объект, являясь непосредственным продуктом питания человека, позволяет также оценить риск для здоровья. Определение уровней загрязнения яиц кур на свободном выгуле используется для принятия регулирующих мер по ограничению употребления продуктов местного животноводства для снижения уровня экспозиции населения (Colles et al., 2021).

К факторам, потенциально оказывающим влияние на содержание ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле, относятся порода кур, размер участка, размер стада, количество дополнительного корма, характеристики почвенного покрова и др. (Air et al., 2003). В случае, когда курицы содержатся в помещении, но имеют доступ на улицу, была выявлена зависимость

между содержанием диоксинов в куриных яйцах и количеством особей в стаде. Возможно, это связано с тем, что размер стада влияет на социальное поведение кур: чем больше количество особей, тем более склонны они оставаться внутри. Таким образом, снижается поступление диоксинов в организм курицы за счет потребления почвы и почвенных животных (Kijlstra, Traag, Hoogenboom, 2007). Размер участка также имеет значение: на малых участках за счет интенсивного добывания корма быстрее по сравнению с большими участками сокращается численность почвенных животных, снижая тем самым и последующее поступление ПХДД/Ф в организм курицы (Schuler, Schmid, Schlatter, 1997).

Что касается других домашних птиц, то примеров их использования значительно меньше. Предполагается, что утиные яйца могут иметь несколько отличный профиль ПХДД/Ф, отражающий загрязнение водных экосистем (Lovett et al., 1998). Однако сравнение профилей утиных и куриных яиц как в фоновых, так и в загрязнённых участках не показало существенных различий (Lovett et al., 1998; Megson, Dack, 2011).

Для оценки связи между уровнями ПХДД/Ф в окружающей среде и в яйцах существует два основных подхода. Один подход – это контролируемые лабораторные токсикокинетические исследования (Petreas et al., 1991; Stephens, Petreas, Hayward, 1994, 1995; Hoogenboom et al., 2006). Такие исследования обосновывают принципиальную возможность использования яиц в биоиндикации диоксинового загрязнения. Второй подход – изучение накопления ПХДД/Ф в зоне влияния различных источников загрязнения. Было показано, что яйца кур из мелких хозяйств являются чувствительными биоиндикаторами вблизи потенциальных источников загрязнения (Arkenbout, 2014). Однако, в этом исследовании анализ проводился методом биотестирования и полученные данные характеризуют только общий уровень загрязнения диоксиноподобными веществами и не отражают особенности профиля ПХДД/Ф. Значительно более высокие уровни ПХДД/Ф были также обнаружены в хозяйствах, где у кур был доступ к золе МСЗ по сравнению с хозяйствами без золы (Pless-Mulloli et al., 2001).

В исследовании Эйр и др. (Air et al., 2003) в двух загонах из одного участка содержание ПХДД/Ф в почве отличалось более чем в 3 раза (40.5 нг I-TEQ /кг и 147.6 нг I-TEQ /кг), тогда как содержание в яйцах было примерно одинаковым (15.7 нг I-TEQ /кг липидов, 18 нг I-TEQ /кг липидов). На другом участке содержание в яйцах было 31 нг I-TEQ /кг липидов при содержании в почве 98.7 нг I-TEQ /кг. Был сделан вывод, что яйца являются эффективными индикаторами *отсутствия* загрязнения, тогда как прямой связи между уровнями ПХДД/Ф в яйцах и в почве не обнаруживается. Следует, однако, отметить, что выборка из трех образцов с двух участков достаточно мала для статистически значимых выводов. Более того, при такой малой выборке более стабильные уровни в яйцах могут свидетельствовать о том, что яйца являются более

точным и интегральным способом оценки загрязнения по сравнению с анализом непосредственно почвенных образцов.

В исследованиях других авторов связь уровня содержания диоксинов в почве и в яйцах все же была обнаружена. Частичная корреляция была показана в работе Пирард и др. (Pirard et al., 2004) по оценке влияния старого МСЗ во Франции, однако в трех из 11 исследованных хозяйств уровни ПХДД/Ф в яйцах оказались необъяснимо высокими по сравнению с соответствующими почвами. Корреляция ($R^2=0,54$, $p<0,001$) общих уровней ПХДД/Ф в почвах и яйцах (в эквивалентах токсичности) была выявлена в исследовании загрязнения диоксинами почв и куриных яиц из частных хозяйств вблизи бывшего завода по обработке древесины пентахлорфенолом в Оровилле, США (Harnly et al., 2000). Наличие связи общих уровней ПХДД/Ф в яйцах и почве было также показано и для частных хозяйств в Бельгии, однако не было приведено значение коэффициента корреляции и его статистическая значимость (Van Overmeire et al., 2009). В этих двух работах также не было исследовано наличие связи содержания индивидуальных конгенов ПХДД/Ф в яйцах и почве.

Сравнение профилей ПХДД/Ф в яйцах и почвах провели Мэгсон и Дэк (Megson, Dack, 2011). Они исследовали частные хозяйства в зоне влияния бывшего МСЗ в Англии и показали существенные различия профилей ПХДД/Ф, обнаруживаемых в яйцах и почвах. По их данным, профили в яйцах характеризуются повышенным вкладом конгенов с низкой степенью хлорирования. Визуальное сравнение полного профиля 2,3,7,8-замещенных конгенов в яйцах с профилями известных источников может приводить к ложным выводам. Поскольку различия в бионакоплении внутри группы с одинаковой степенью хлорирования, вероятно, ниже различий между группами с разными степенями хлорирования (Hagenmaier, Lindig, She, 1994), было предложено проводить сравнение не по полному профилю, а по профилям 2,3,7,8-замещенных изомеров с одной и той же степенью хлорирования. Так, визуальное представление профилей ГкХДД/Ф в яйцах и почвах на лепестковых диаграммах позволило выявить их очевидное сходство. Преимущество использования только ГкХДД/Ф по сравнению с полным профилем было подтверждено методом регрессии частичных наименьших квадратов (Partial Least Squares (PLS) regression).

Таким образом, несмотря на имеющиеся примеры использования яиц кур на свободном выгуле в биоиндикации диоксинового загрязнения, исследования того, насколько хорошо они отражают загрязнение почвы, единичны, относятся в основном к зонам влияния отдельных известных промышленных источников загрязнения и ограничиваются оценкой связи общих уровней ПХДД/Ф. Нет данных о разбросе содержания ПХДД/Ф в индивидуальных пробах из одного хозяйства, т.к. в большинстве исследований анализировались усредненные образцы. Не

изучена возможность использования профилей диоксинов в яйцах для идентификации первичных источников ПХДД/Ф. .

1.3.3. Аналитические методы

Для того, чтобы выделить и измерить концентрации индивидуальных конгенов ПХДД/Ф на фоне большого количества других соединений, всегда присутствующих в образцах окружающей среды и биоты, требуется многостадийная ресурсоемкая пробоподготовка и использование высокоселективных и чувствительных аналитических методов. Самым надежным методом инструментального анализа, позволяющим проводить изомерно-специфическое определение ПХДД/Ф на ультраследовом уровне (ppt и ppq) является метод газовой хроматографии/масс-спектрометрии высокого разрешения (ГХ/МСВР) с изотопным разбавлением. Общая схема анализа включает: отбор образцов, добавление к анализируемой пробе изотопномеченых ПХДД/Ф, выделение ПХДД/Ф из пробы с помощью подходящего метода экстракции, удаление большей части мешающих коэкстрагируемых веществ из экстракта, доведение конечного экстракта до объема около 5-10 мкл для инструментального анализа. Определяемые соединения идентифицируют по времени удерживания и соотношению интенсивностей пиков ионов на масс-хроматограммах в сравнении с соответствующими значениями для изотопно-меченых аналогов (Майстренко, Ключев, 2012; Лебедев, 2013).

Для индикации диоксинового загрязнения применяются также различные биоаналитические методы (биотестирование на основе клеточных культур (EROD, CALUX), иммуноферментный анализ и др.), основанные на способности ключевых биомолекул (антител, рецепторов, ферментов) распознавать уникальные структурные свойства диоксиноподобных веществ и на наличии специфического клеточного ответа на диоксиноподобные соединения (Behnisch, Hosoe, Sakai, 2001). Однако эти методы непрямые, дают только общую оценку уровня токсичности и не позволяют выделить вклад конкретных соединений и получить информацию об источниках загрязнения. Поэтому они используются в основном для скрининговых исследований с последующим анализом сомнительных образцов методом ГХ/МСВР (Schechter et al., 2006; Shields et al., 2006, 2015).

Дополнительную информацию об источниках загрязнения позволяет получить сочетание методов определения содержания ПХДД/Ф с методами стабильных изотопов и анализом жирных кислот. Так, Роскалес и др. (Roscales et al., 2016) показали различия в профиле ПХДД/Ф в яйцах двух видов чаек (чайка Одуэна (*Ichthyaetus audouinii*) и средиземноморская чайка (*Larus michahellis*)) в Средиземноморском бассейне и связь этих различий с пищевыми предпочтениями. Средиземноморская чайка – оппортунистический неспециализированный

хищник, питающийся в том числе отходами со свалок. Тогда как чайка Одуэна преимущественно рыбаядна. Трофодинамика оценивалась с использованием соотношения стабильных изотопов углерода, азота и серы (показатели $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{34}\text{S}$). Повышенное содержание высокохлорированных конгенов оказалось характерно для употребления пищевых отходов со свалок, тогда как увеличение содержания низкохлорированных конгенов было связано с увеличением потребления морских ресурсов. Таким образом, яйца средиземноморской чайки являются хорошим биоиндикатором влияния свалок как источника CO_2 , а чайка Одуэна в большей степени отражает текущее загрязнение пелагиали промысловых участков водоемов. Также эти методы позволяют отследить изменения в пищевой сети. Изменение трофического положения индикаторного вида приводит к изменению степени экспозиции и уровню накопления загрязняющих веществ, для которых характерна биомагнификация (в том числе диоксинов). Такие изменения приводят к переоценке наблюдаемых снижений уровней загрязняющих веществ в окружающей среде (Hebert, Weseloh, 2006). Так, в ходе многолетних наблюдений за изменениями в трофической цепи в Арктике было установлено, что трофическое положение толстоклювой кайры (*Uria lomvia*) в период 1993-2013 гг. понизилось, что повлияло на наблюдаемое снижение содержания ряда стойких органических загрязнителей в яйцах (Braune et al., 2015). Подобное снижение трофического положения было отмечено и у серебристой чайки (*Larus argentatus*) в Великих Озерах Северной Америки, были предложены специальные поправки для более адекватной оценки многолетних изменений содержания загрязняющих веществ (Hebert, Hobson, Shutt, 2000; Hebert, Weseloh, 2006).

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

2.1. Характеристика района исследования с точки зрения диоксинового загрязнения

Загрязнение диоксинами современной территории Вьетнама неоднородно и является результатом комбинации исторических (главным образом военных) источников и текущей эмиссии ПХДД/Ф. Наиболее загрязненной является южная часть Вьетнама (южнее 17-й параллели северной широты), где имеются зоны чрезвычайно высокого загрязнения вследствие широкого военного применения смесей гербицидов, главным образом, Оранжевого Агента, содержащего до 47 мг/кг 2,3,7,8-ТХДД в качестве примеси (среднее содержание по разным оценкам от 1,77 до 13 мг/кг) (Crosby, Wong, 1977; Stellman et al., 2003). Кроме того, есть данные о более широком применении других сельскохозяйственных и промышленных химикатов, в частности пентахлорфенола, в южной части Вьетнама по сравнению с северной (Schecter et al., 2018). Современное поступление ПХДД/Ф обусловлено как активным развитием промышленности, так и неконтролируемым сжиганием бытовых и сельскохозяйственных отходов.

2.1.1. Последствия военных действий

Во время войны во Вьетнаме в период с 1961 по 1971 гг около 15 % лесов на территории Южного Вьетнама было обработано гербицидами однократно и еще около 4 % – многократно (Westing, 1972). Полоса захвата самолетов C-123, с которых производилось распыление, составляла 80 м (± 6 м) (Young, 2009). По оценкам различных моделей, более 90 % распыленного Оранжевого Агента осаждалось в 100-200 м от полосы распыления при распылении с высоты 46 и 76 м соответственно. Однако, если вылеты производились в ветреную погоду, ширина обработанной полосы, в пределах которой осаждалось до 90-95 % распыленного реагента, могла увеличиваться вплоть до 800 м при максимально допустимом для совершения вылетов ветре (Institute of Medicine, 2011). Однако, как правило, полоса распыления составляла не более 500 м (Institute of Medicine, 2008).

Помимо целенаправленного распыления, также имели место случайные разливы гербицидов, в том числе при их переливании во время операции *Racer Ivy* по вывозу неизрасходованных остатков гербицидов с территории Вьетнама (Young, 2009; Hatfield

Consultants, 2011). Кроме того, известно о двух крупных разливах Оранжевого Агента и Белого Агента в декабре 1969 и марте 1970 на территории авиабазы Бьенхоа (Young, 2009).

Территории бывших авиабаз Дананг, Бьенхоа и Асо относятся к так называемым диоксиновым «горячим точкам» из-за крайне высоких концентраций ПХДД/Ф. Было показано, что здесь Оранжевый агент остается главным источником диоксинов спустя десятилетия после окончания войны (Minh et al., 2008, Le et al., 2019).

2.1.2. Современные источники

Современное поступление ПХДД/Ф в окружающую среду Вьетнама обусловлено бурным развитием промышленности в последние десятилетия. Так, в период с 2005 по 2009 гг. сталелитейная промышленность во Вьетнаме росла со скоростью 13,2 % в год. (Thuong, 2014). При этом следует отметить, что выбросы ПХДД/Ф от сталелитейной промышленности во Вьетнаме сопоставимы с аналогичными выбросами в других странах Азии, но превышают выбросы промышленно-развитых стран Европейского Союза (Thuong, Huy, Minh, 2016).

Кроме того, ежегодно во Вьетнаме образуется около 62 миллионов тонн сельскохозяйственных отходов (Phan et al., 2014), которые, как правило, неконтролируемо сжигаются непосредственно после сбора урожая, поскольку в этой стране законодательно не регулируется сжигание биомассы. Помимо этого, из-за несовершенства системы обращения с отходами на территории Вьетнама очень распространено открытое сжигание бытовых отходов (Tuan et al., 2017).

Согласно инвентаризации 2013-2014 гг. (Duong et al., 2015), главными современными источниками диоксинов во Вьетнаме являются мусоросжигательные заводы, открытое сжигание и металлургическая промышленность. Общее количество выбросов ПХДД/Ф оценивается в 568 г ТЕQ в год.

Таблица 4. Инвентаризация источников поступления ПХДД/Ф во Вьетнаме (данные за 2013-2014 гг).

Отрасль	Выбросы ПХДД/Ф (г ТЕQ/год)					Общее количество
	Воздух	Вода	Почва	Остатки	Зола	
МСЗ	287,8				177,9	465,7
Черная и цветная металлургия	8,81	0	0	0	39,98	47,79
Цементное производство	17,89					17,89
Целлюлозно-бумажная промышленность	0,006	0	0	0,657	5,33	6,47
Транспорт	3,99	0	0	0	0	3,99
Открытое сжигание	24,3		0,87	0,37	1,11	26,6
Общее	568					

Разные отрасли промышленности отличаются как по величине общих выбросов ПХДД/Ф, так и по профилю конгенов. Так, в исследовании Pham с соавторами. (Pham et al., 2019) промышленные объекты на территории Вьетнама располагаются по суммарной массовой концентрации ПХДД/Ф в газовых выбросах в следующем порядке: сжигание промышленных отходов > производство вторичного цинка > угольные ремесленные котлы > угольная электростанция \approx сжигание медицинских отходов > сталелитейная промышленность \approx производство цемента > производство вторичной меди > угольные промышленные котлы > производство вторичной жести \approx сжигание бытовых отходов.

В выбросах практически всех этих промышленных объектов вклад отдельных конгенов в общую концентрацию ПХДД увеличивался с увеличением степени хлорирования, а доминирующими конгенерами были ОХДД и 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД. Однако в выбросах завода по производству цинка, одной из угольных электростанций и сжигателя бытовых отходов был обнаружен совсем другой профиль, характеризующийся большим вкладом наиболее токсичных конгенов 2,3,7,8-ТХДД и 1,2,3,7,8-ПеХДД. В профиле фуранов, как правило, доминировал 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ. Однако для некоторых металлургических производств, угольной

электростанции и угольного промышленного котла был характерен повышенный вклад тетра- и пента-фуранов с тенденцией к снижению вклада остальных конгенов с увеличением степени хлорирования (Pham et al., 2019). Доминирующими конгенерами в выбросах целлюлозно-бумажной промышленности были ГкХДФ, ГпХДФ, ОХДД и ГкХДД (Minh et al., 2013).

Имеются также данные по выбросам ПХДД/Ф в дымовых газах четырех сталелитейных фабрик на территории Вьетнама. Вклад фуранов в них превышал вклад диоксинов, а доминирующими конгенерами были 2,3,4,7,8-ПеХДФ (14,6-40,2 %), 1,2,3,7,8-ПеХДД (5,5-22 %) и 1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ (0,8-11,9 %) (Thuong, Huy, Minh, 2016). В другом исследовании выбросов сталелитейной промышленности (Thuong et al., 2014) доминирующими конгенерами в дымовых газах оказались 2,3,4,7,8-ПеХДФ (23,2-26,2 %), 1,2,3,7,8-ПеХДД (9,6 %-16,2 %), 1,2,3,7,8-ПеХДФ (7-10 %). При этом в летучей золе профили ПХДД/Ф отличались: в одном случае доминирующими оказались 2,3,4,7,8- ПеХДФ, 1,2,3,7,8-ПехДД (16 %) и 1,2,3,4,7,8-ГкХДФ (14,9 %), в другом – 1,2,3,7,8-ПеХДД (41,9 %) и 2,3,7,8- ТХДД (17 %). Такая разница объясняется различиями в исходном сырье, в частности, во втором случае исходное сырье содержало в 5-10 раз больше вторичного чугуна и лома.

В дымовых газах цементных печей фураны также преобладали над диоксинами (69-93 %). Доминирующими конгенерами были 2,3,4,7,8-ПеХДФ и 1,2,3,4,7,8-ГкХДФ. Тогда как в образцах летучей золы из тех же печей наибольший вклад вносили ГпХДД, ОХДД и ТХДФ. При этом вклад ОХДД принимал значения от 27 до 91 %. Такой высокий разброс может быть связан с существенными различиями в скорости потока выбросов в разных печах, что в свою очередь может влиять на распределение ОХДД между газовой фазой и твердой фазой (Thuong et al., 2014).

Таким образом, характер профиля ПХДД/Ф в выбросах значительно зависит не только от типа промышленности, но и от исходного сырья и параметров работы конкретных установок. Кроме того, профили ПХДД/Ф в газовой фазе выбросов отличаются от профилей в летучей золе тех же выбросов.

Все изученные производства за исключением мусоросжигательного завода расположены в северной и юго-восточной части Вьетнама. В литературе нами не было обнаружено информации о характеристиках выбросов ПХДД/Ф промышленных объектов в центральных прибрежных областях.

2.2. Отбор и подготовка проб

2.2.1. Точки отбора

Отбор проб осуществляли в ходе двух экспедиций во Вьетнам в период с 2013 по 2014 гг. Пробы куриных яиц и почв были отобраны в 36 частных хозяйствах из 16 провинций Вьетнама и 2 городов центрального подчинения (Ханой и Дананг). В каждом хозяйстве отбирались от 3 до 5 яиц и одна проба поверхностного слоя почвы. Для оценки разброса содержания и профилей ПХДД/Ф в яйцах в пределах одного хозяйства, яйца, отобранные в 2013 году, анализировали индивидуально. Пробы, отобранные в 2014 году, анализировали смешанным образцом. В двух хозяйствах также были отобраны пробы золы от сжигания бытовых отходов на доступной для кур территории хозяйства. Списки проб представлены в таблицах 6 и 7.

Также для более полной пространственной характеристики загрязнения были проанализированы данные по содержанию ПХДД/Ф в куриных яйцах из 10 хозяйств в северной части Вьетнама (провинции Лаокай, Йенбай, Футхо и Виньфук), полученные сотрудниками лаборатории аналитической экотоксикологии ИПЭЭ РАН в 2010-2011 гг. (таблица 8). Общее количество хозяйств, в которых были отобраны пробы куриных яиц, составило 46.

Таким образом, исследованием оказалась охвачена обширная территория от провинции Лаокай на севере Вьетнама до провинции Донгнай на юге Вьетнама, включая известную «горячую точку» вблизи аэродрома Бьенхоа (рисунок 3).

Таблица 6. Список проб, отобранных в марте-апреле 2013 г.

Шифр	Тип пробы	п яиц	Координаты места отбора (широта, долгота)	Месторасположение
V13-E1	куриные яйца	5	10.9396725573289, 106.808241893626	деревня Хоаан, г.Бьенхоа, провинция Донгнай
V13-S1	почва			
V13-A1	зола			
V13-E2	куриные яйца	3	10.9766598129326, 106.840533022904	38, 9 квартал 9, район Танфонг, г. Бьенхоа, провинция Донгнай
V13-S2	почва			
V13-A2	зола			

Продолжение таблицы 6.

Шифр	Тип пробы	п яиц	Координаты места отбора	Месторасположение
V13-E3	куриные яйца	4	10.9712041309178, 106.802029262414	32, 5 квартал 5, район Быулонг, г. Бьенхоа, провинция Донгнай
V13-S3	почва			
V13-E4	куриные яйца	5	11.0076277441359, 106.78637532955	Деревня Танбинь, район Винькью, провинция Донгнай
V13-S4	почва			
V13-E5	куриные яйца	5	11.3777580089949, 107.060752303812	пропускной пункт природно- культурного заповедника Донгнай, провинция Донгнай
V13-S5	почва			
V13-E6	куриные яйца		11.3227639411881, 107.041894160059	8, 5 Леспромхоз Мада, район Винькью, провинция Донгнай
V13-S6	почва	4		
V13-E7	куриные яйца	5	11.2566090473399, 107.069646309766	3, 5 Леспромхоз Мада, район Винькью, провинция Донгнай
V13-S7	почва			
V13-E8	куриные яйца	3	11.0945540903844, 107.02790186856	г. Виньан, район Винькью, провинция Донгнай
V13-S8	почва			
V13-E9	куриные яйца	5	10.8454561531928, 107.61926578382	Село 5, деревня Тандык, район Хамтан, провинция Биньтхуан
V13-S9	почва			
V13-E10	куриные яйца	5	10.8419913371853, 107.855475423545	г. Тхуаннам, провинция Биньтхуан
V13-S10	почва			
V13-E11	куриные яйца	3	10.9400846294159, 108.189049941825	Квартал Хамтьен г. Фантхьет, провинция Биньтхуан
V13-S11	почва			

Продолжение таблицы 6.

Шифр	Тип пробы	n яиц	Координаты места отбора	Месторасположение
V13-E12	куриные яйца	5	11.240859765518, 108.731376264944	Село 1, деревня Фьюктхе, район Туйфонг, провинция Биньтхуан
V13-S12	почва			
V13-E13	куриные яйца	5	11.8201792425614, 109.107967496966	Село Митхань, деревня Камтхинь, г. Камрань, провинция Кханьхоа
V13-S13	почва			
V13-E14	куриные яйца	5	12.2006545604058, 109.178174459595	Село Куокчунг, деревня Фьюкдонг, г. Нячанг, провинция Кханьхоа
V13-S14	почва			

Таблица 7. Список проб, отобранных в апреле 2014 г.

Шифр	Тип пробы	n	Координаты	Месторасположение
V14-E1	куриные яйца	5	20.7245865, 105.9110565	село Анхоа, деревня Фуктуен, район Фусюен, Ханой
V14-S1	почва			
V14-E2	куриные яйца	5	20.6238232, 105.9209213	село Хоангтхьонг, деревня Хоангдонг, район Зуитьен, провинция Ханам
V14-S2	почва			
V14-E3	куриные яйца	5	20.2902908, 105.9207077	поселок Донгтхань, деревня Чьонгйен, район Хоалы, провинция Ниньбинь
V14-S3	почва			
V14-E4	куриные яйца	5	20.0684490, 105.8465958	село 5, адм.ед. 1-го порядка Бимшон, провинция Тханьхоа
V14-S4	почва			
V14-E5	куриные яйца	5	19.5405254, 105.7834015	поселок 12, село 4, деревня Хайан, район Тиньгиа, провинция Тханьхоа
V14-S5	почва			

Продолжение таблицы 7.

Шифр	Тип пробы	п яиц	Координаты места отбора	Месторасположение
V14-E6	куриные яйца	5	18.7658653, 105.7534027	Фуонг Нгхи Хай, Куало, провинция Нгеан
V14-S6	почва			
V14-E7	куриные яйца	5	18.2574959, 106.0020218	134 дорога Нгуендиньльен, г. Камсюен, провинция Хатинь
V14-S7	почва			
V14-E8	куриные яйца	5	17.8876286, 106.4518204	село Намлань, деревня Куангфу, район Куангчать, провинция Куангбинь
V14-S8	почва			
V14-E9	куриные яйца	5	17.6136703, 106.3173599	село 1 Кулак, деревня Шончать, район Бочать, провинция Куангбинь
V14-S9	почва			
V14-E10	куриные яйца	5	17.2759171, 106.7692490	село Андинь, деревня Хонгтхюи, район Летхюи, провинция Куангбинь
V14-S10	почва			
V14-E11	куриные яйца	5	16.9163761, 107.0748749	поселок Чой, село Хачунг, деревня Гиотяу, район Гиолинь, провинция Куангчи.
V14-S11	почва			
V14-E12	куриные яйца	5	16.9286690, 107.0006485	поселок Ання, деревня Гиоан, район Гиолинь, провинция Куангчи
V14-S12	почва			
V14-E13	куриные яйца	5	16.7935047, 106.9648972	село Танчюнг, деревня Камтхань, район Камло, провинция Куангчи
V14-S13	почва			
V14-E14	куриные яйца	5	16.7442493, 106.9465256	село Фьонган 2, деревня Камнгиа, район Камло, провинция Куангчи
V14-S14	почва			

Продолжение таблицы 7.

Шифр	Тип пробы	n яиц	Координаты места отбора	Месторасположение
V14-E15	куриные яйца	5	16.5727215, 107.3888702	село Тхыонгхоа, деревня Фонгхьен, район Фонгдьен, провинция Тхыатхьен-Хюэ
V14-S15	почва			
V14-E16	куриные яйца	5	16.2942181, 107.8104401	село Бакшон, деревня Лукдьен, район Фулок, провинция Тхыатхьен-Хюэ
V14-S16	почва			
V14-E17	куриные яйца	5	16.0557747, 108.0763931	село Шонфыок, деревня Хоанинь, район Хоаванг, Дананг
V14-S17	почва			
V14-E18	куриные яйца	5	15.7214108, 108.3535767	13, город Халам, район Тханьбинь, провинция Куангнам
V14-S18	почва			
V14-E19	куриные яйца	5	15.2829208, 108.7461472	село Намтхуан, деревня Биньт्योंг, район Биньшон, провинция Куангнгай
V14-S19	почва			
V14-E20	куриные яйца	5	14.3000031, 109.0657730	село Танап, деревня Милок, район Фуми, провинция Биньдинь
V14-S20	почва			
V14-E21	куриные яйца	5	13.3348036, 109.2293701	село Хойтин, деревня Анчать, район Туиан, провинция Фуйен
V14-S21	почва			
V14-E22	куриные яйца	5	12.5852308, 109.1457138	село Гиами, деревня Аннинь, район Ниньхоа провинция Кханьхоа
V14-S22	почва			

Таблица 8. Список проб, отобранных в апреле 2010 и ноябре-декабре 2011 г.

Шифр	Тип пробы	n	Координаты места отбора	Месторасположение
V10-29	Яйца куриные	3	22.28577, 103.93361	дер.№1, мкрн. Шупан, р-н Шапа, провинция Лаокай. Примерно на половине спуска в долину, отдельно стоящие дома вдоль дороги
V10-31	Яйца куриные	3	22.36595, 103.80226	недалеко (6-7 км) от национального парка Хоанг Лиен, р-н Шапа, провинция Лаокай
V10-32	Яйца куриные	3	22.518639, 103.993056	мкрн. 11, г. Лаокай, провинция Лаокай.
V10-33	Яйца куриные	3	22.284972, 104.384444	деревня Намбайдао, мкрн. Туонгха, р-н Баойен, провинция Лаокай
V11-E1	Яйца куриные	3	21.278396, 105.510553	село Шен, деревня Нгиахунг, район Виньтыонг, провинция Виньфук
V11-E2	Яйца куриные	3	21.458139, 105.239555	деревня Тьенфу, район Фунинь, провинция Футхо.
V11-E3	Яйца куриные	3	21.813167, 104.892545	село Кхыонгга, деревня Танхуонг, район Йенбинь, провинция Йенбай
V11-E4	Яйца куриные	3	22.261583, 104.429738	деревня Тхуонгха, район Баойен, провинция Лаокай
V11-E5	Яйца куриные	3	22.297598, 103.910251	село Таванмонг, деревня Таван, район Шапа, провинция Лаокай
V11-E6	Яйца куриные	3	22.475919, 104.124876	село 1, городок Фонгхай, район Баотханг, провинция Лаокай

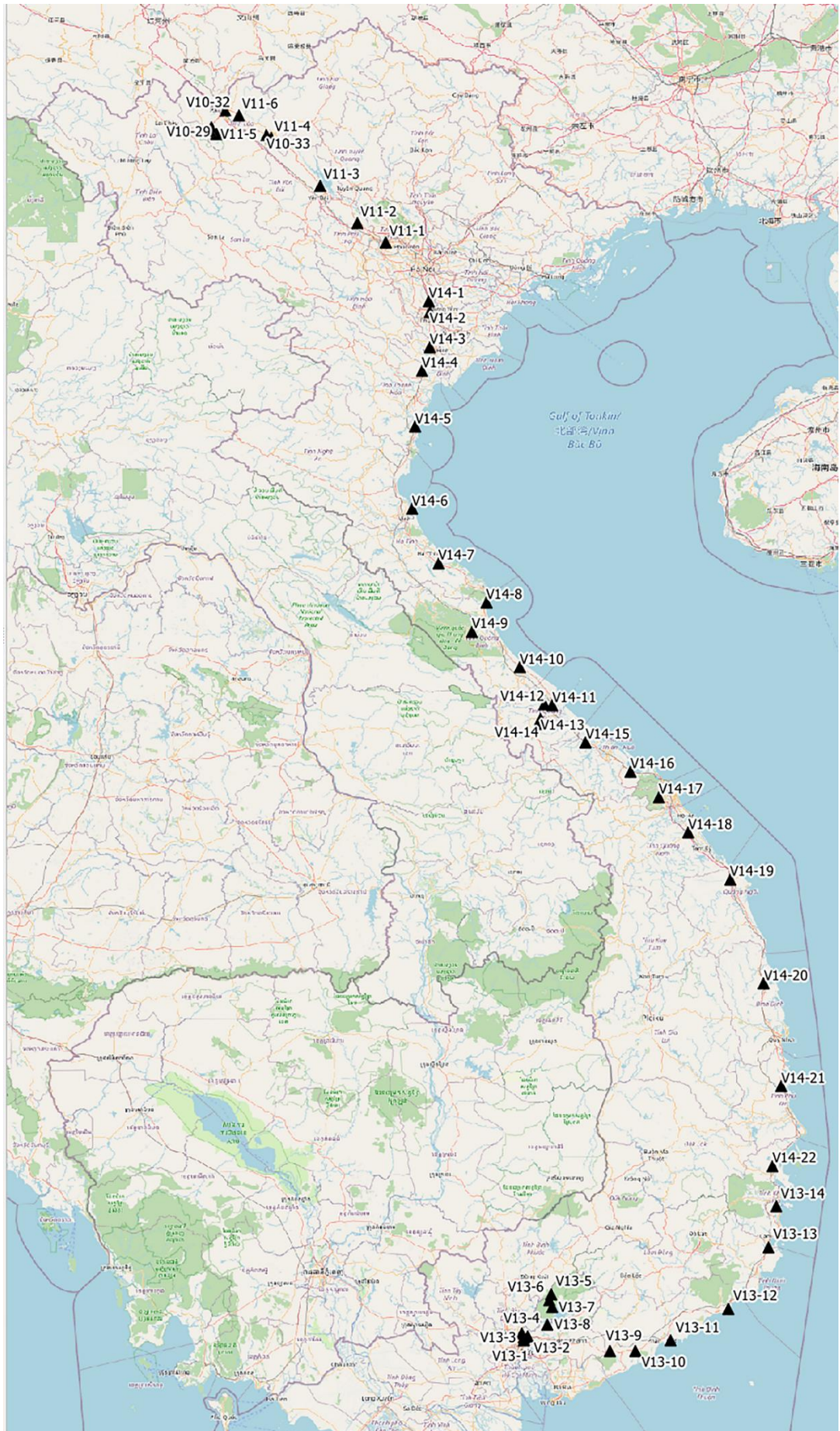


Рисунок 3. Карта точек отбора (данные карты © OpenStreetMap contributors).

Для оценки воспроизводимости метода, а также временной динамики загрязнения яйца в 2013 году отбирали по возможности в тех же хозяйствах, в которых производился отбор проб яиц в 2010 году. В случаях, если это оказывалось невозможным, пробы отбирали в ближайшем доступном хозяйстве. Для характеристики загрязнения участков, прилегающих к аэродрому Бьенхоа, были также использованы данные по содержанию ПХХД/Ф в куриных яйцах, отобранных в 2007 и 2008 гг. (рисунок 4).

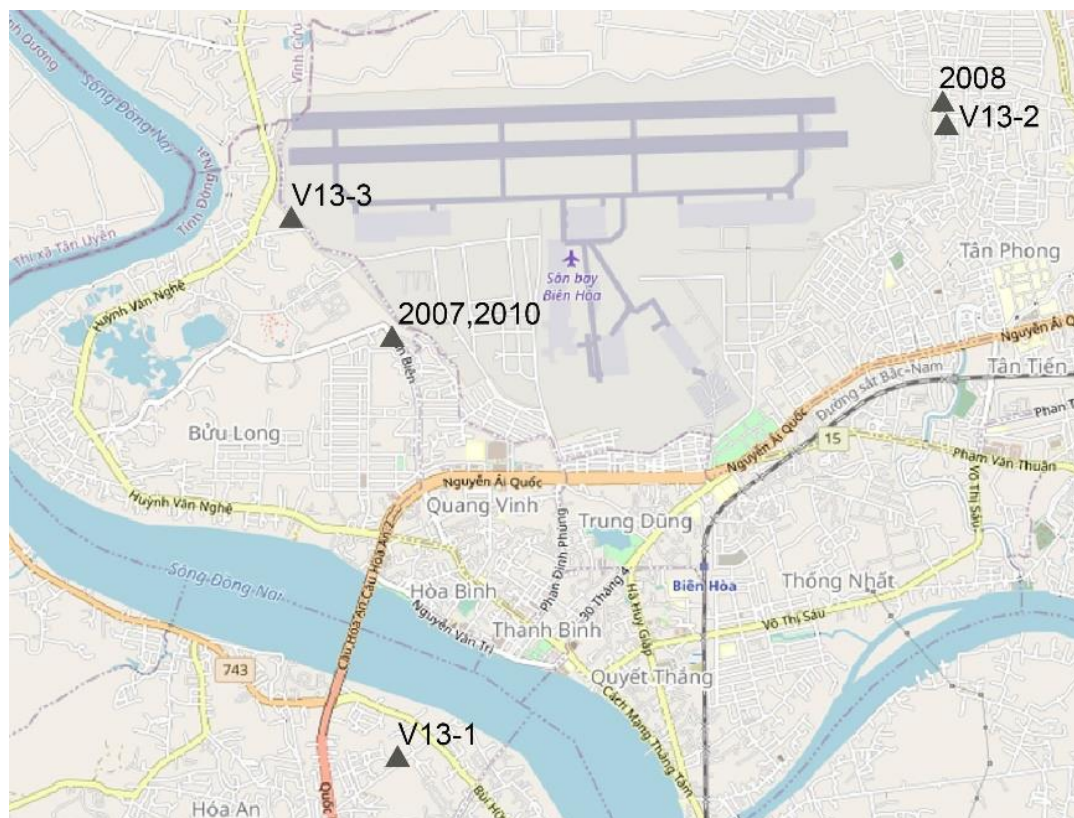


Рисунок 4. Карта точек отбора яиц кур на свободном выгуле вблизи аэродрома Бьенхоа (данные карты © OpenStreetMap contributors).

Для сравнения особенностей загрязнения ПХДД/Ф северной и южной части Вьетнама, а также для оценки остаточного влияния Оранжевого Агента, все точки отбора (за исключением «горячей точки» аэродрома Бьенхоа и нескольких хозяйств с явными признаками замещения поверхностного слоя почвы) были разделены на три группы с использованием интерактивной карты боевых вылетов по распылению гербицидов во Вьетнаме (URL: <https://www.chicagotribune.com/chi-091204-agentorange-map-htmlstory.html>):

- северные (n=20)
- южные обработанные ОА (n=4)
- южные не обработанные ОА (n=18)

Хозяйство относили к обработанным ОА в том случае, если оно располагалось на расстоянии менее 400 м от траектории боевого вылета.

Для оценки возможности использования яиц других видов птиц в биоиндикации диоксинового загрязнения были проанализированы данные по содержанию ПХДД/Ф в четырех пробах утиных яиц (по 3-5 яиц каждая), отобранных в провинциях Донгнай, Дакнонг, Контум и Лаокай в 2009-2010 гг. (Тропцентр, 2013). Были также проанализированы данные по содержанию ПХХД/Ф в яйцах двух видов диких птиц: острохвостой бронзовой амадины (*Lonchura striata*) и обыкновенного бюльбюля Блэнфорда (*Pycnonotus blanfordi*) (по одной пробе яиц каждого вида), отобранных в лесном массиве Мада и переданных в лабораторию аналитической экотоксикологии ИПЭЭ РАН.

2.2.2. Схема анализа

Общая схема анализа была составлена из наиболее эффективных методик, разработанных в разные годы в лаборатории аналитической экотоксикологии ИПЭЭ РАН (рисунок 5).



Рисунок 5. Общая схема анализа.

2.2.3. Пробы яиц

Пробы яиц отбирали в хозяйствах, где птицы содержались на свободном выгуле. Отобранные яйца были сварены вкрутую (10 минут в кипящей воде) и заморожены. Яйца очищали от скорлупы, лиофилизировали и измельчали. Навеску образца помещали в экстракционный патрон, на верхний фильтр из кварцевого волокна наносили смесь $^{13}\text{C}_{12}$ -меченых ПХДД/Ф (EPA-1613 ISS) и экстрагировали методом проточной экстракции смесью гексана и этанола в соотношении 1:1 при температуре 78°C.

Очистку и фракционирование экстрактов проводили последовательно на угольной колонке (AX-21 Anderson Development Co с целитом), многослойной колонке (K_2SiO_3 , Na_2SO_4 , 44 % $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$, Na_2SO_4 , 40 % $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$, Na_2SO_4 , 30 % $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$) и колонке с оксидом алюминия (4 г, активирован при 600–650 °C). Затем вносили изотопномеченые стандарты для контроля степени извлечения и концентрировали до 5-7 мкл. Использовали стандарты фирм Wellignton Laboratories и Cambridge Isotope Laboratories.

Содержание жира определяли гравиметрически: после разделения на угольной колонке упаривали и взвешивали фракцию, содержащую липиды.

2.2.4. Пробы почв

Отбирали поверхностный слой почвы методом конверта в тех участках хозяйства, на которых выгуливались куры.

Почву высушивали, измельчали и просеивали через сито с диаметром отверстий 0,25 мм.

Навеску образца 15-30 г помещали в экстракционный патрон, на верхний фильтр из кварцевого волокна наносили смесь $^{13}\text{C}_{12}$ -меченых ПХДД/Ф (EPA-1613 ISS). Экстрагировали методом проточной экстракции смесью толуола и ацетона в соотношении 9:1 при температуре 98 °C. Очистку и фракционирование экстрактов проводили последовательно на многослойной колонке (K_2SiO_3 , Na_2SO_4 , 44 % $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$, Na_2SO_4 , 40 % $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$, Na_2SO_4 , 30 % $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$), угольной колонке (AX-21 Anderson Development Co с целитом) и колонке с оксидом алюминия (4 г, активирован при 600–650 °C). Затем вносили изотопномеченые стандарты для контроля степени извлечения и концентрировали до 5-7 мкл.

2.2.5. Пробы золы

Пробы золы отбирали с доступных для кур участков хозяйств. В навеску 5-10 г вносили смеси $^{13}\text{C}_{12}$ -меченых ПХДД/Ф (EPA-1613 ISS), экстрагировали методом проточной экстракции

смесью толуола и ацетона в соотношении 9:1 при температуре 98 °С. Очистку и фракционирование экстрактов проводили последовательно на многослойной (K_2SiO_3 , Na_2SO_4 , 44 % H_2SO_4/SiO_2 , Na_2SO_4 , 40% H_2SO_4/SiO_2 , Na_2SO_4 , 30% H_2SO_4/SiO_2) колонке, угольной колонке (AX-21 Anderson Development Co с целитом) и колонке с оксидом алюминия (4 г, активирован при 600–650 °С). Затем вносили изотопномеченные стандарты для контроля степени извлечения и концентрировали до 5-7 мкл.

2.3. Определение содержания ПХДД/Ф

Определение содержания конгенов ПХДД/Ф проводили методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения (ГХ-МСВР) на масс-спектрометре Waters Autospec Premier, соединенным с газовым хроматографом Agilent Technology 7890. Хроматографическое разделение производили на капиллярной колонке SGE BPX-5 диаметром 0,22 мм, толщина фазы 0,25 мкм, длина колонки 30 м, начальная температура 150 °С (выдержка 2 мин), ступенчатое нагревание до 215 °С со скоростью 10 °С/мин, затем до 245 °С со скоростью 1,5 °С/мин и далее до температуры 29 °С со скоростью 10 °С/мин, выдержка при этой температуре 9,5 мин (до конца элюирования). Измерения проводили при постоянном потоке газа-носителя (гелий) - 0,8 мл/мин. 1 мкл раствора инжескировали в хроматограф в режиме splitless с началом продувки инжектора через 2 мин. Масс-спектры получали при ионизации электронным ударом пучком электронов с энергией 40 эВ. Разрешающая способность масс-спектрометра - около 10000. Анализ проводили в режиме мониторинга заданных ионов (Selected Ion Monitoring - SIM), осуществляя регистрацию селективных масс-хроматограмм по ионам M^+ и $(M+2)^+$ для ТХДД/ТХДФ и по ионам $(M+2)^+$ и $(M+4)^+$ для остальных ПХДД/ПХДФ (таблица 9). Для постоянной автоматической подстройки точных масс ионов регистрировали пики ионов специального стандарта для контроля шкалы масс (перфторкеросина). Степень извлечения контролировали по вводимым перед анализом в экстракт $1,2,3,4-^{13}C_{12}$ -ТХДД и $1,2,3,7,8,9-^{13}C_{12}$ -ГкХДД.

Обработку полученных хроматограмм проводили в программе MassLynx V 4.1. Суммарный эквивалент токсичности вычисляли с использованием системы коэффициентов токсичности WHO-TEF 2005 года (Van den Berg et al., 2006). Значения, меньшие предела обнаружения, принимали равными пределу обнаружения.

Таблица 9. Массы (m/z) регистрируемых ионов.

Соединение	M ₁	M ₂	Соотношение пиков M ₁ /M ₂
ТХДД	319,8965	321,8936	0,77
ТХДФ	303,9016	305,8987	0,77
ПеХДД	355,8546	357,8517	1,32
ПеХДФ	339,8597	341,8568	1,32
ГкХДД	389,8156	391,8127	1,24
ГкХДФ	373,8207	375,8178	1,24
ГпХДД	423,7767	425,7737	1,05
ГпХДФ	407,7818	409,7788	1,05
ОХДД	457,7377	459,7348	0,89
ОХДФ	441,7428	443,7388	0,89
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-ТХДД	331,9368	333,9339	0,77
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-ТХДФ	315,9419	317,9389	0,77
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-ПеХДД	365,8978	367,8949	1,32
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-ПеХДФ	351,9000	353,8576	1,32
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-ГкХДД	401,8559	403,8530	1,24
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	385,8610	387,8580	1,24
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	435,8169	437,8140	1,05
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	407,7818	409,7788	1,05
¹³ C ₁₂ -ОХДД	469,7780	471,7750	0,89

2.4. Контроль качества

Образцы анализировали партиями по 5 образцов. Для контроля качества в партию включали холостой опыт (продельвали все операции и использовали все реагенты, материалы и стандарты, но без самого образца). Контроль качества также осуществляли по следующим критериям:

- времена удерживания нативных соединений могут отличаться от времен удерживания соответствующих внутренних стандартов не более, чем на 1 или на 1-2

скана) или отличается от времени удерживания, установленного при градуировке не более, чем на 0,01 %;

- соотношение площадей пиков как нативных соединений, так и внутренних стандартов может отличаться от теоретического (таблица 9) не более, чем на 10%;
- хроматографическое разделение пиков внутренних стандартов $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-ГкХДФ и $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-ГкХДФ должно быть не менее 75 %;
- эффективность экстракции, оцениваемая по внутренним стандартам 1,2,3,4- $^{13}\text{C}_{12}$ -ТХДД и 1,2,3,7,8,9- $^{13}\text{C}_{12}$ -ГкХДД, должна быть в пределах 60-120 %.
- в холостом опыте площадь хроматографических пиков на месте определяемых компонентов, удовлетворяющих условию сигнал/шум < 3 , должна быть не более 1 % от пика соответствующего внутреннего стандарта.

2.5. Статистическая обработка

Статистический анализ полученных данных производили с помощью языка программирования R в среде RStudio (R Core Team, 2018). Был проведен корреляционный анализ содержания ПХДД/Ф в яйцах и соответствующих почвах, вычислены коэффициенты корреляции Спирмана и оценена их статистическая значимость. Для сравнения уровней и профилей загрязнения участков в южной части Вьетнама, подвергавшихся распылению Оранжевого Агента, участков в южной части Вьетнама, не подвергавшихся распылению Оранжевого Агента и участков в северной части Вьетнама был проведен однофакторный дисперсионный анализ (One-way ANOVA) логарифмически трансформированных данных с последующей проверкой по критерию достоверно значимой разности Тьюки (Tukey Honestly Significant difference (HSD) test).

Для сравнения профилей ПХДД/Ф также был проведен анализ методом главных компонент после исключения аутлаеров (горячей точки вблизи аэродрома Бьенхоа и образцов, в которых содержание большого числа конгенов было ниже предела обнаружения). Поскольку имеющийся набор данных содержал небольшое количество образцов из участков, обработанных ОА, к нему были добавлены данные из исследования Hoang et al. (Hoang et al., 2014): содержание ПХДД/Ф в 2 образцах куриных яиц из обработанных ОА участков и 2 фоновых образцов. Итоговый набор данных по содержанию ПХДД/Ф в куриных яйцах содержал 33 образца, в почвах – 31 образец. Данные были нормализованы к суммарной концентрации 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф. Поскольку такая нормализация делает набор данных закрытым и вносит отрицательное смещение между корреляциями, используемыми для определения главных компонент, использовалось преобразование «логарифмическим

отношением» (log-ratio), чтобы уменьшить этот эффект (Aitchison, 1986; Bonn, 1998; Ross et al., 2004; Liu et al., 2010; Greenacre, 2018). Анализ методом главных компонент загрязнения диоксинами 7 хозяйств из провинции Куангчи и Куангбинь проводили по концентрациям 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф и суммам концентраций не 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф по степеням хлорирования, нормированным к суммарной концентрации всех конгенов, включая нетоксичные.

Для идентификации возможных источников ПХДД/Ф в южной части Вьетнама был использован метод положительной матричной факторизации (ПМФ) на программном обеспечении ERA PMF 5.0 в робастном режиме. К имеющимся данным по содержанию ПХДД/Ф в яйцах были добавлены данные 3х образцов, отобранных сотрудниками лаборатории аналитической экотоксикологии ИПЭЭ РАН вблизи аэродрома Бьенхоа в 2007, 2008 и 2010 гг. (Тропцентр, 2013), а также данные 6 проб куриных яиц (2 фоновые пробы, 2 пробы из участков, обработанных АО, и 2 пробы из хозяйств вблизи аэродрома Бьенхоа), опубликованные в статье (Hoang et al., 2014). Итоговый массив данных состоял из 34 образцов.

К имеющемуся набору данных по содержанию ПХДД/Ф в почвах были добавлены 8 проб почв из г. Бьенхоа и 2 пробы почвы вблизи авиабазы Дананг (Тропцентр, 2005, 2008). Итоговый массив данных состоял из 35 образцов.

Оба массива данных были нормализованы к суммарной концентрации 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф. Значение неопределённости было принято 25 %. Поскольку содержание 1,2,3,7,8,9-ГкХДФ было ниже предела обнаружения в значительном количестве образцов, он был принят как «слабый». ОХДД был исключен из анализа, поскольку независимо от количества факторов имел очень низкий коэффициент детерминации в модели. Еще одной причиной для исключения ОХДД является вероятность его артефактного доминирования в большинстве факторов из-за значительно большего вклада по сравнению с другими конгенерами (Barabás, Adriaens, Goovaerts, 2004; Uchimiya, Arai, Masunaga, 2007). После анализа остатков в первичном прогоне были исключены образцы с большими остатками для 1,2,3,7,8,9-ГкХДД (2 образца для яиц и 2 образца для почв).

Чтобы оценить возможность использования яиц кур на свободном выгуле для идентификации источников ПХДД/Ф и их вкладов, факторы, выделенные ПМФ при анализе массива данных по содержанию ПХДД/Ф в яйцах, были трансформированы с использованием коэффициентов биоаккумуляции, как было предложено Assefa и др. (Assefa et al., 2019).

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Содержание и профиль ПХДД/Ф в почвах

Поскольку основным источником поступления ПХДД/Ф в организм кур на свободном выгуле, как правило, считается почва (Chang et al., 1989), в хозяйствах, где производился отбор куриных яиц, анализировали содержание ПХДД/Ф в поверхностном слое почвы участков, непосредственно доступных курам для освоения. Результаты определения содержания 17-ти 2,3,7,8-замещенных конгенов приведены в таблицах 1 и 2 Приложения.

Общий эквивалент токсичности почв в частных хозяйствах Вьетнама составил от 0,1 до 1272 пг WHO-TEQ₂₀₀₅ / г (рисунок 6). В таблице 10 приведены для сравнения уровни ПХДД/Ф в почвах частных хозяйств и почвах сельскохозяйственного назначения в разных странах мира.

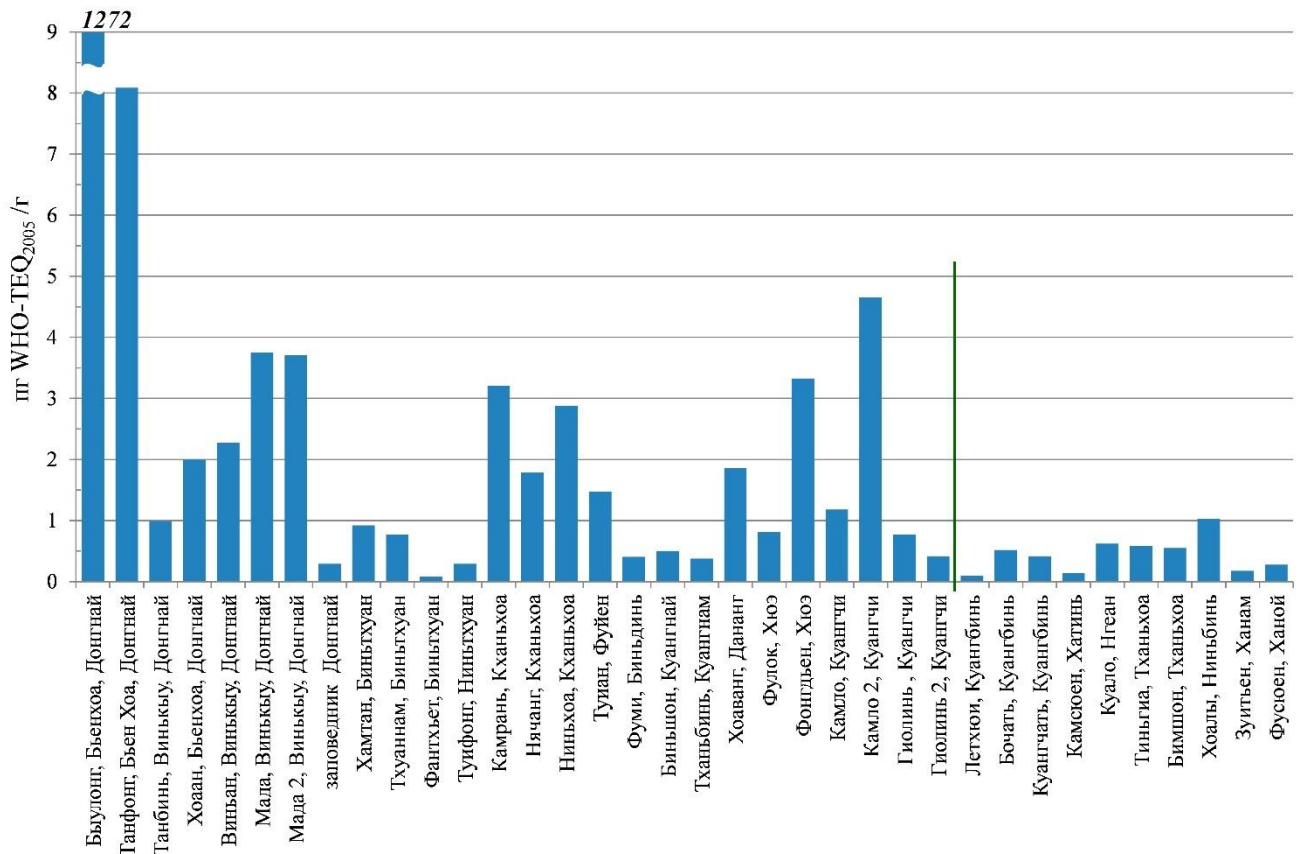


Рисунок 6. Общий эквивалент токсичности поверхностного слоя почв в частных хозяйствах Вьетнама. Участки расположены с юга на север. Вертикальная линия отделяет южные участки от северных (по 17-й параллели).

Самый высокий уровень (1272 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г) был обнаружен в хозяйстве вблизи аэродрома Бьенхоа в районе Быулонг (к западу от аэродрома). Вклад 2,3,7,8-ТХДД в токсичность в этом образце достигал 92 %. При нормировке на абсолютные концентрации доминирующими конгенерами были ОХДД (42 %), 2,3,7,8-ТХДД (25 %) и 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД (21 %). В хозяйстве с противоположной стороны от аэродрома (район Танфонг) общий эквивалент токсичности составил 8,1 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г, вклад 2,3,7,8-ТХДД в общую токсичность – 58 %, доминирующими конгенерами при нормировке на абсолютные концентрации были ОХДД (94 %) и 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД (5,1 %). В районе Хоан г. Бьенхоа (на противоположном от аэродрома берегу р. Донгнай) и уровень и профиль загрязнения существенно отличается от аналогичных вблизи аэродрома: общий эквивалент токсичности составил 2,0 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г., основной вклад в токсичность вносили 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД (20 %), 1,2,3,7,8,9-ГкХДД (14 %), 1,2,3,7,8-ПеХДД (14 %) и ОХДД (13 %). Вклад 2,3,7,8-ТХДД составил 10 % (рисунок 7).

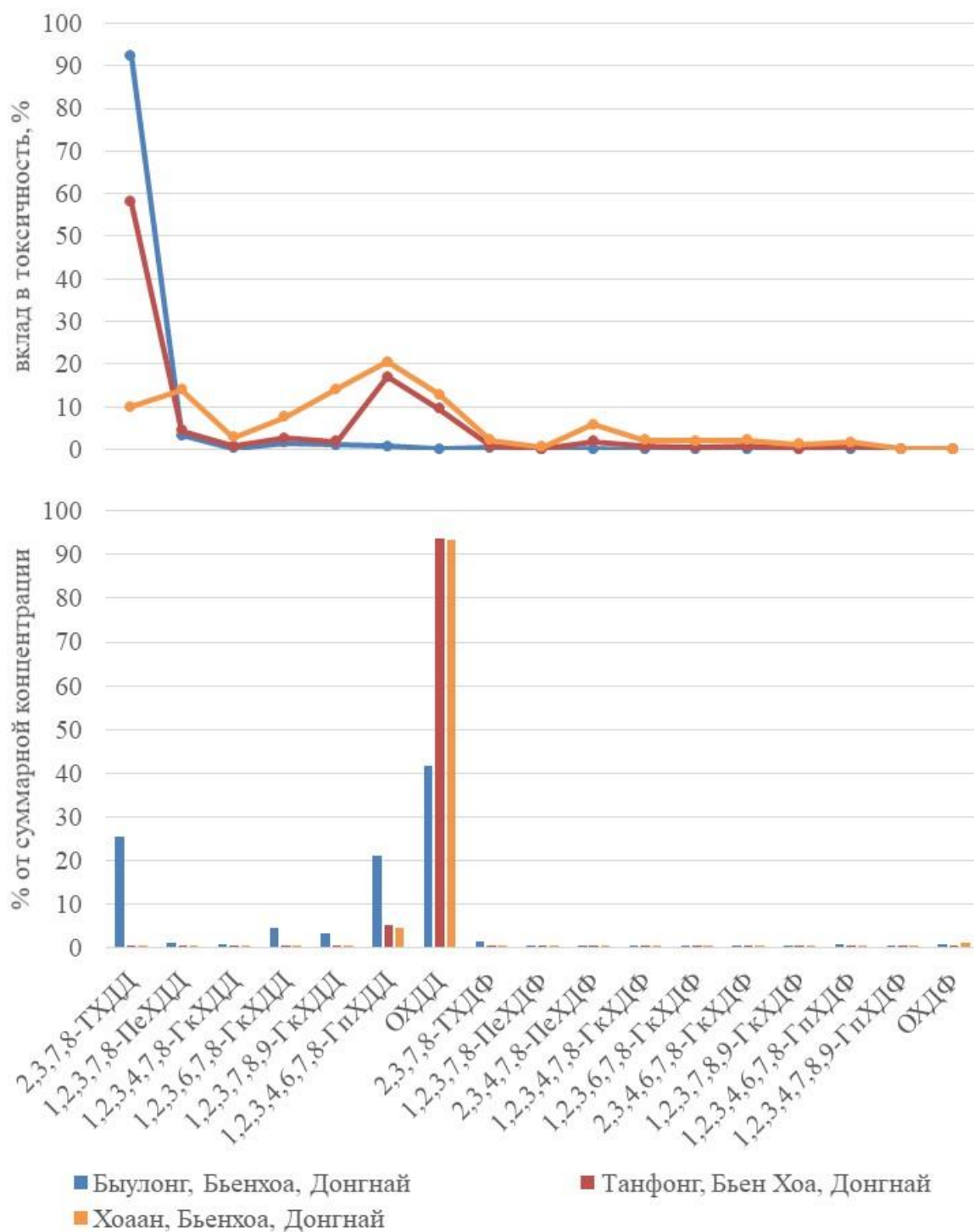


Рисунок 7. Профили конгенов ПХДД/Ф в почвах из хозяйств в г. Бьенхоа нормированные на общий эквивалент токсичности (вверху) и на суммарную абсолютную концентрацию (внизу).

В остальных хозяйствах общий эквивалент токсичности составлял от 0,1 до 4,7 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г., что сопоставимо с уровнями в сельскохозяйственных почвах в таких странах как Швейцария, Австралия, Россия (таблица 10). При этом в хозяйствах из северной части Вьетнама он не превышал 1 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г.

Таблица 10. Содержание ПХДД/Ф в почвах частных хозяйств и почвах сельскохозяйственного назначения из разных стран (пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г; * - пг WHO-TEQ₁₉₉₈/г; ** - пг I-TEQ/г)

Месторасположение	Содержание ПХДД/Ф	Предполагаемый источник ПХДД/Ф	Ссылка
Райнфельден, Германия	377-2168**	отходы производства ПХФ и хлор-щелочного производства	(Malisch et al., 1996)
Ньюкасл, Великобритания	7-272**	зола МСЗ	(Pless-Mulloli et al., 2001)
Манси, Франция	3,26-59*	МСЗ	(Pirard et al., 2004)
Оровилл, США	1,5-46**	Предприятие по обработке древесины ПХФ, сжигатели отходов ПХФ	(Harnly et al., 2000)
Стоктон, США	1,9-16**	Предприятие по обработке древесины ПХФ	(Harnly et al., 2000)
Англия	0,2-327 (медиана – 5,98)	-	(Environment Agency, 2007)
Бельгия	1,87-10,45 (медиана 3,01)	-	(Van Overmeire et al., 2009)
Австралия (городские почвы)	0,12-11 (медиана – 1,6)*	-	(Müller et al., 2004)
Австралия (почвы с/х назначения)	0,027-4,2 (медиана – 0,2)*	-	(Müller et al., 2004)
Швейцария	1,1-2,4**	-	(Schmid et al., 2005)
Республика Чечня, Россия	0,07-2,21 (медиана – 0,55)	-	(Amirova and Shahtamirov, 2010)
Тайвань	0,502 0,624	-	(Hsu, Chen, Liao, 2010)

Однофакторный дисперсионный анализ логарифмически преобразованных данных и попарное сравнение с помощью теста Тьюки (One-way ANOVA and Tukey Honestly Significant difference (HSD)) показали, что общий эквивалент токсичности почв из хозяйств в южной части Вьетнама, подвергавшихся распылению ОА, значимо превышает ($p < 0,05$) аналогичные значения как в хозяйствах из южной части Вьетнама, не подвергавшихся распылению ОА, так и в хозяйствах из северной части Вьетнама (Kudryavtseva et. al, 2019; 2020) Средние значения

составили 4,1, 1,3 и 0,44 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г соответственно (рисунок 8). Отличия в уровнях загрязнения почв в южных необработанных и северных участках не были статистически значимы. Суммарная абсолютная концентрация ПХДД/Ф в почвах при этом не отличалась значимо между группами участков (рисунок 8).

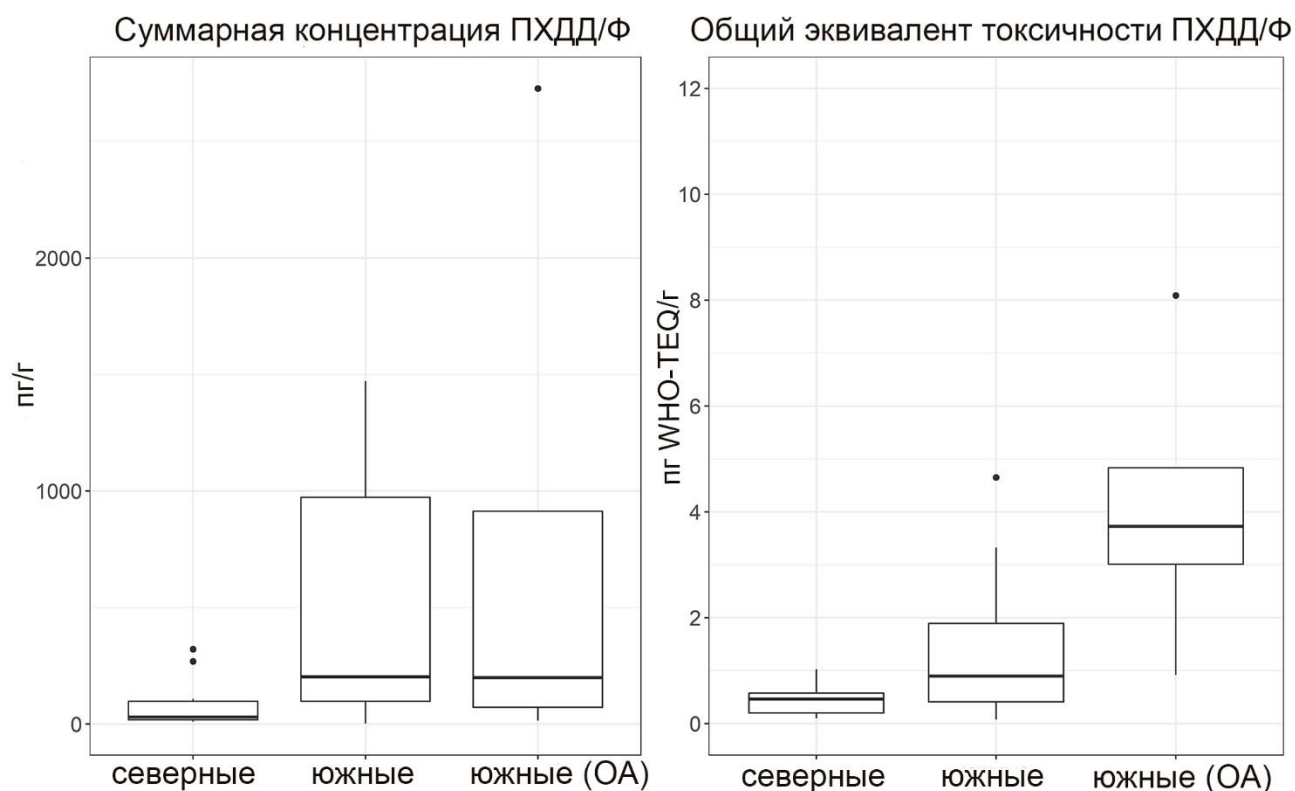


Рисунок 8. Диаграммы размаха суммарной концентрации и общего эквивалента токсичности в почвах из северных, южных необработанных ОА участков и южных обработанных ОА участков.

Из-за практически полного доминирования ОХДД в профиле большинства проб почв (при нормировке на суммарную абсолютную концентрацию), маскирующего относительные вклады других конгенов, визуальное сравнение полных профилей затруднено. Для первичного выявления некоторых особенностей профиля можно использовать представление отношения концентраций ПХДФ/ПХДД как маркера термических процессов и вклада отдельных конгенов на лепестковых диаграммах (рисунок 9). Отношение ПХДФ/ПХДД во всех образцах меньше единицы, однако выделяются образцы, в которых оно повышено относительно остальных. Также выделяются несколько образцов с повышенным вкладом 1,2,3,7,8,9-ГкХДД. Вклад ОХДД составляет от 65 до 95 %.

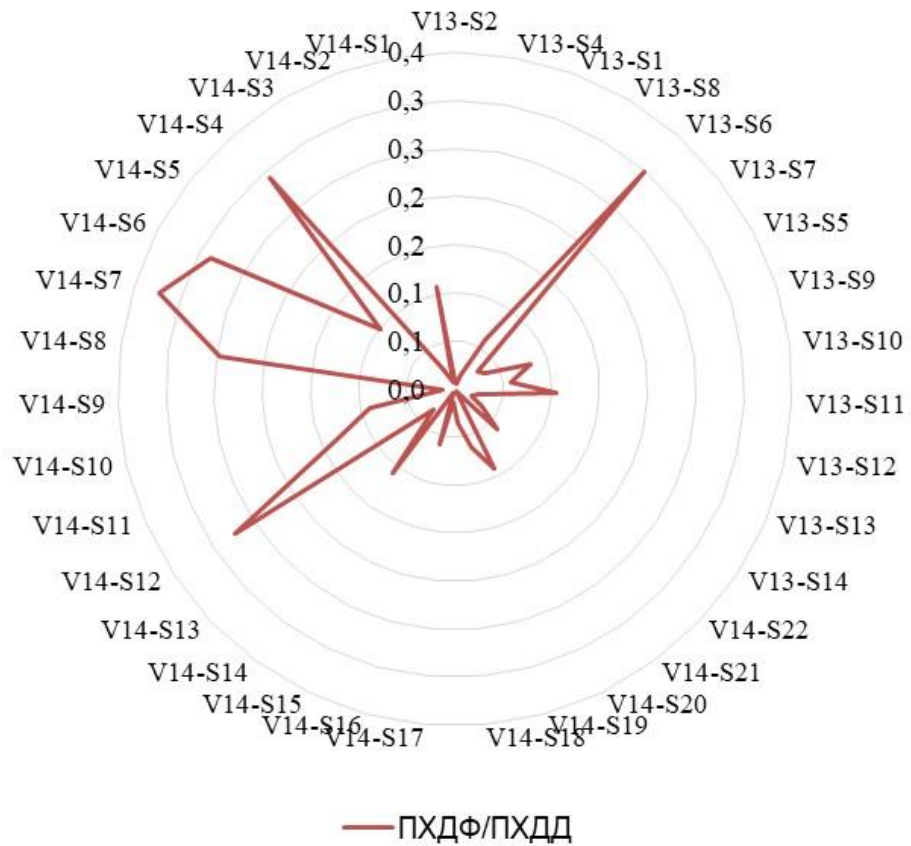
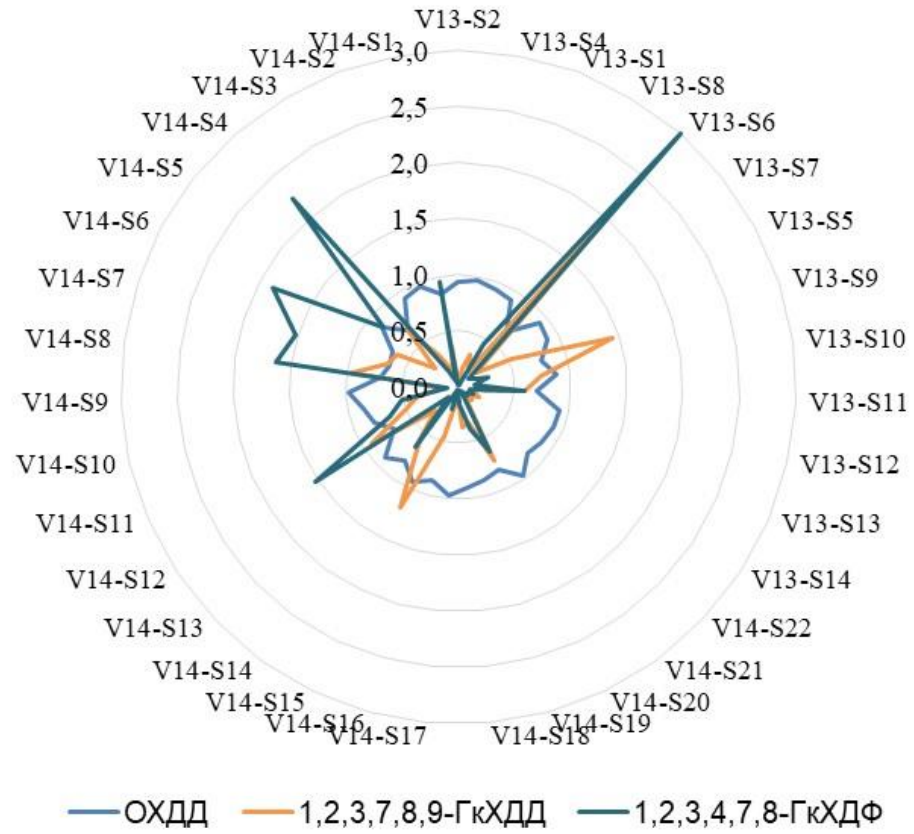


Рисунок 9. Вклад OХДД, 1,2,3,7,8,9-ГкХДД и 1,2,3,4,7,8-ГкХДФ в суммарную концентрацию ПХДД/Ф (вверху) и отношение концентраций ПХДФ/ПХДД в почвах.

Таким образом, загрязнение диоксинами почв большинства частных хозяйств Вьетнама, находится на уровне загрязнения почв сельских районов в других странах. При этом в южной части и особенно на территориях, подвергавшихся распылению ОА, обнаруживаются более высокие уровни, чем на севере Вьетнама. Характерно, что почвы в северной части Вьетнама отличаются также меньшим разбросом содержания ПХДД/Ф, как в абсолютных концентрациях, так и в эквивалентах токсичности, по сравнению с почвами в южной части Вьетнама.

3.2. Содержание и профиль ПХДД/Ф в золе

Сжигание бытовых отходов и растительных остатков непосредственно на территории частных хозяйств является распространенной практикой в сельских районах Вьетнама. Оставшаяся на участке зола может являться значимым источником ПХДД/Ф для кур на свободном выгуле.

Были проанализированы пробы золы из двух хозяйств в провинции Донгнай. Результаты определения 17-ти 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф приведены в таблице 1 Приложения. В обоих образцах были обнаружены высокие уровни ПХДД/Ф – 9,8 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г в хозяйстве в округе Танфонг г. Бьенхоа и 15,3 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г в хозяйстве в округе Хоаан г. Бьенхоа. Профили конгенеров приведены на рисунке 10. В обоих образцах наблюдается повышенный вклад фуранов по сравнению с профилями ПХДД/Ф в почвах. Так, в золе вклад фуранов в токсичность составил 63 % и 82 %, тогда как в почвах в среднем фураны обуславливали 34 % общего эквивалента токсичности (Kudryavtseva et al., 2020).

При нормировке на абсолютные концентрации в образце из района Танфонг доминирующими конгенерами были 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ (32 %), ОХДД (16 %) и 2,3,4,6,7,8-ГкХДФ (15 %). В образце из района Хоаан – ОХДД (65 %), 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ (8 %) and ГпХДД (7 %).

Обнаруженные высокие концентрации ПХДД/Ф в золе из кострищ на участках могут приводить к существенному повышению уровней в яйцах и увеличению в профиле вклада фуранов в случае попадания в организм курицы.

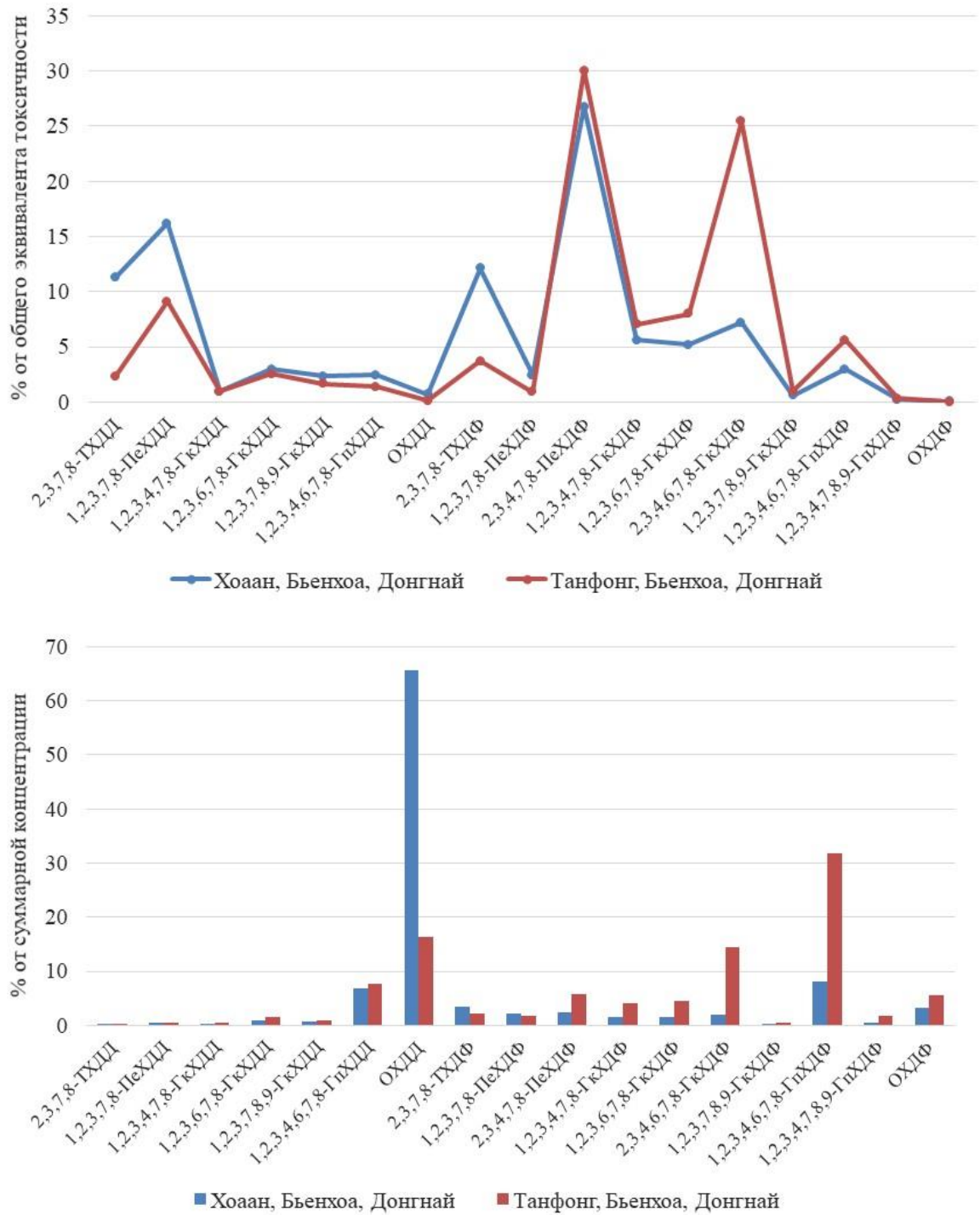


Рисунок 10. Профили конгенов ПХДД/Ф в золе из двух хозяйств, нормированные на общий эквивалент токсичности (вверху) и на суммарную абсолютную концентрацию (внизу).

3.3. Загрязнение ПХДД/Ф яиц кур на свободном выгуле

3.3.1. Содержание и профиль ПХДД/Ф

Для пространственной характеристики загрязнения диоксинами территории Вьетнама произведено определение содержания 17-ти 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле из 46 частных хозяйств в 22 провинциях/городах центрального подчинения Вьетнама. Результаты приведены в таблицах 1 и 2 Приложения.

Общий эквивалент токсичности ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле составлял от 0,4 до 361 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов (рисунок 11). Ни в одном образце из северной части Вьетнама уровень загрязнения не превышал ПДК ЕС для куриных яиц - 2,5 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов, тогда как в большинстве хозяйств южной части это значение было превышено (Кудрявцева и др., 2014; Kudryavtseva et al., 2019; 2020).

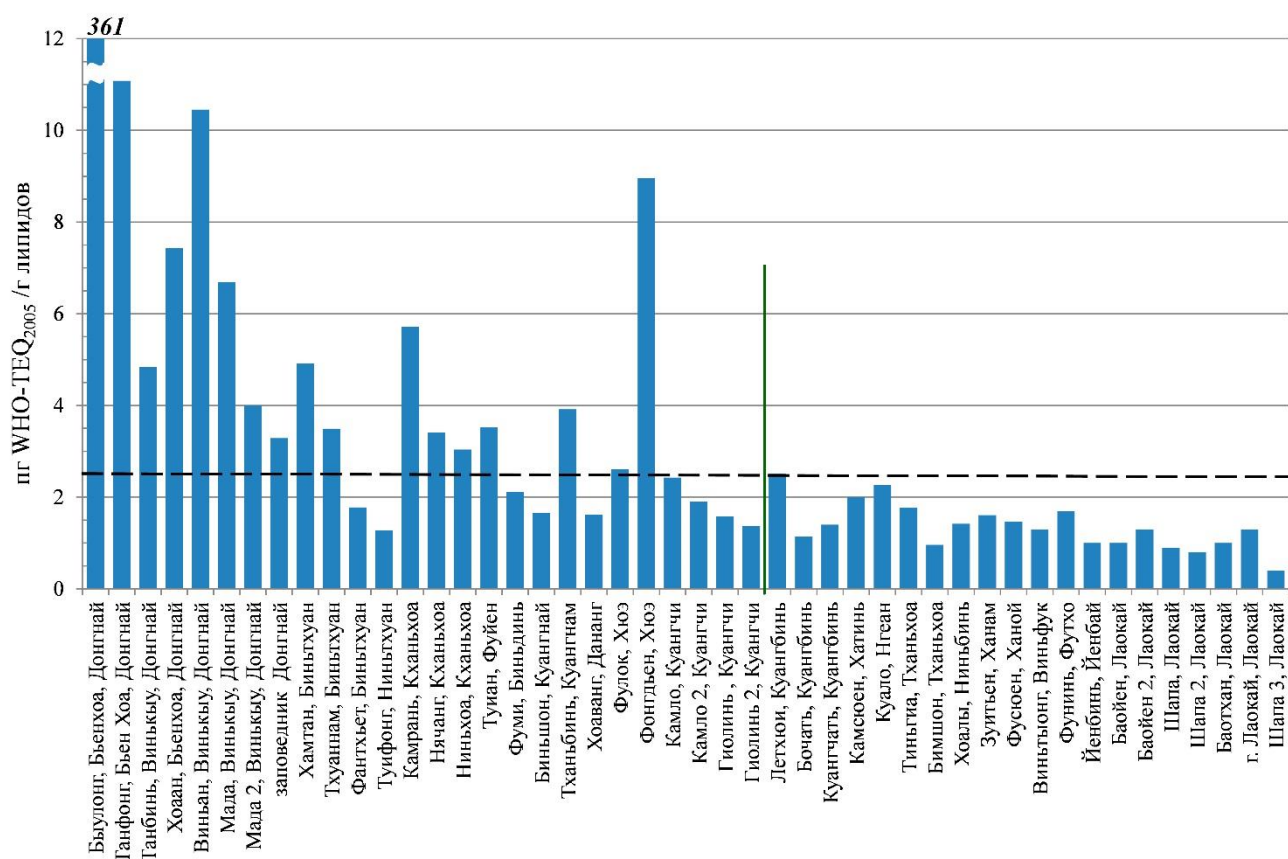


Рисунок 11. Общий эквивалент токсичности яиц кур на свободном выгуле. Участки расположены с юга на север. Вертикальная линия отделяет южные участки от северных (по 17-й параллели). Пунктиром обозначен предельно допустимый уровень в 2,5 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов, принятый Европейской комиссией.

Для сравнения с уровнями ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле в других странах в таблице 11 приведены значения общего эквивалента токсичности по литературным источникам.

Таблица 11. Содержание ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле из разных стран (пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов; * - пг WHO-TEQ₁₉₉₈/г липидов; ** - пг I-TEQ/г липидов)

Месторасположение	Содержание ПХДД/Ф	Предполагаемый источник ПХДД/Ф	Ссылка
Агбоблоши, Гана	661	Переработка электронного и автомобильного лома открытым сжиганием	(Petrlik, Sam, et al., 2019)
Райнфельден, Германия	514	Хлор-щелочное производство	(Malisch et al., 1996)
Хельван, Египет	126	Металлургическая промышленность	(DiGangi, Petrlik, 2005)
Самутсакхон, Таиланд	84	Переработка электронного лома открытым сжиганием	(Petrlik, 2017)
Манси, Франция	5,1-122*	МСЗ	(Pirard et al., 2004)
Ковачево, Болгария	65	Угольные электростанции	(DiGangi, Petrlik, 2005)
Ньюкасл, Великобритания	0,4-56**	Золы МСЗ	(Pless-Mulloli et al., 2001)
Россия, Игумново (Дзержинск)	45	Химическая промышленность	(DiGangi, Petrlik, 2005)
Пьемонт, Италия	10-38	Алюминиевый завод	(Squadrone et al., 2015)
Мбеубеус, Сенегал	35	Свалка бытовых и опасных отходов	(DiGangi, Petrlik, 2005)
Польша	29	Древесина, обработанная ПХФ	(Piskorska-Pliszczynska et al., 2016)
Найроби, Кения	23	Открытое сжигание на свалке	(DiGangi, Petrlik, 2005)
Кривой Рог, Украина	23	Металлургический завод	(Petrlik et al., 2018)
Дандора, Кения	23	Свалка	(DiGangi, Petrlik, 2005)

Продолжение таблицы 11.

Месторасположение	Содержание ПХДД/Ф	Предполагаемый источник ПХДД/Ф	Ссылка
Коацакоалькос, Мексика	22	Производство ПВХ, МСЗ	(DiGangi, Petrлік, 2005)
Лакхнау, Индия	20	МСЗ (медицинские отходы)	(DiGangi, Petrлік, 2005)
Бельгия	0,79-20 (медиана -5,3)	-	(Van Overmeire et al., 2009)
Менен, Бельгия	3,84-9,19 (5,57 медиана)	МСЗ, металлоперерабатывающий завод	(Colles et al., 2021)
Питарне, Чехия	1,6-15,4	Переработка ПВХ	(Petrлік, Arkenbout, et al., 2019)
Элур, Индия	14	Производство пестицидов	(DiGangi, Petrлік, 2005)
Горбатовка, Россия (Дзержинск)	13	МСЗ и свалка (опасные отходы), смеси ПХБ	(DiGangi, Petrлік, 2005)
Кокшов-Бакша, Словакия	12	МСЗ	(DiGangi, Petrлік, 2005)
Сарабури, Тайланд	12	Цементобжигательные печи	(Petrлік, 2017)
Ухань, Китай	8,6-12	МСЗ	(Petrлік, 2015)
Обреновац, Сербия	3,3 11,1	Угольная электростанция	(Petrлік, Arkenbout, et al., 2019)
Балхаш, Казахстан	4,3-9.8	Горно-металлургический комбинат	(Petrлік et al., 2016)
Шабанбай би, Казахстан	4,9-9,3	-	(Petrлік et al., 2016)
Алаверди, Армения	4,5 7,5	Металлургическая промышленность	(Petrлік, Arkenbout, et al., 2019)
Мосвилль, США	5,7-6,0	Производство ПВХ, угольная электростанция	(DiGangi, Petrлік, 2005)

Продолжение таблицы 11.

Месторасположение	Содержание ПХДД/Ф	Предполагаемый источник ПХДД/Ф	Ссылка
Экибастуз, Казахстан	1,6-5,7	Заброшенная электроподстанция (смеси ПХБ)	(Petrlik et al., 2016)
Зеница, Босния и Герцеговина	1,9-5,6	Металлургическая промышленность	(Petrlik, Arkenbout, et al., 2019)
Лхенице, Чехия	0,55-5,3	Смеси ПХБ и хлорорганические пестициды	(Petrlik, Arkenbout, et al., 2019)
Тайвань	0,47-4,3	-	(Hsu, Chen, Liao, 2010)
Тхатум, Тайланд	4,1	Целлюлозно-бумажная промышленность, угольная электростанция	(Petrlik, 2017)
Большой Тростенец, Беларусь	3,6-3,9	Свалка бытовых отходов	(DiGangi, Petrлік, 2005)
Цзыян, Китай	3,8	Смеси ПХБ	(Petrlik, 2015)
Харьков, Украина	3,4	Коксовый завод	(Petrlik et al., 2018)
Измит, Турция	3,4	МСЗ	(DiGangi, Petrлік, 2005)
Ликен, Китай	3,2	МСЗ	(Petrlik, 2015)
Викуге, Танзания	3,0	Свалка вышедших из употребления пестицидов	(DiGangi, Petrлік, 2005)
Усти-над-Лабем, Чехия	2,1-2,9	Производство хлорированных растворителей и МСЗ	(DiGangi, Petrлік, 2005)
Пешавар, Пакистан	2,9	Свалка бытовых отходов	(DiGangi, Petrлік, 2005)
Ростовка, Казахстан	2,8	Химическая промышленность	(Petrlik et al., 2016)
Либерец, Чехия	2,2-2,6	МСЗ	(DiGangi, Petrлік, 2005)

Продолжение таблицы 11.

Месторасположение	Содержание ПХДД/Ф	Предполагаемый источник ПХДД/Ф	Ссылка
Тузла, Босния и Герцеговина	2,51	Угольная электростанция и хлорная промышленность	(Petrlik, Arkenbout, et al., 2019)
Маптафут, Тайланд	0,51-2,3	Хлор-щелочное производство, угольная электростанция	(Petrlik, 2017)
Минас, Уругвай	2,2	Цементобжигательная печь	(DiGangi, Petrlik, 2005)
Чкалово, Казахстан	1,8	Химическая промышленность	(Petrlik et al., 2016)
Агуадо, Филиппины	1,2	МСЗ (медицинские отходы)	(DiGangi, Petrlik, 2005)
Самуй, Тайланд	0,29-0,99	Бывший МСЗ и свалка	(Petrlik, 2017)
Ирландия	0,19-0,83	-	(Tlustos et al., 2004)
Центральная Канада	0,06-0,491 (медиана-0,207)	-	(Rawn et al., 2012)
Восточная Канада	0,086-0,842 (медиана-0,154)	-	(Rawn et al., 2012)
Западная Канада	0,138-10,6 (медиана-0,345)	-	(Rawn et al., 2012)

В нашем исследовании наибольший уровень загрязнения был отмечен в одном из хозяйств вблизи аэродрома Бьенхоа (к западу от аэродрома, в округе Быулонг), среднее значение общего эквивалента токсичности здесь составило 361 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов (минимальное – 302, максимальное – 490 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов). Это один из самых высоких где-либо обнаруженных уровней ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле после 661 пг WHO-TEQ/г липидов вблизи свалки электронных отходов в Агбогблоши в Гане (Petrlik, Sam, et al., 2019) и 514 пг I- TEQ/г липидов на территории бывшего полигона отходов производства ПХФ и хлор-щелочного производства «Цильгассе» в Райнфельдене в Германии (Malisch et al., 1996). В этом же районе проводился отбор проб яиц кур на свободном выгуле в 2007 и 2010 г. Однако, поскольку хозяйство, в котором проводился отбор в 2007 и 2010 гг. к

2013 г., перестало существовать, в 2013 г отбор был проведен в другом хозяйстве. Содержание ПХДД/Ф в яйцах в пробах 2007 г. и 2010 г. составило 39,3 и 107,6 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов соответственно.

Профили образцов из района Быулонг представляют собой типичный профиль, характерный для «горячей точки»: вклады 2,3,7,8-ТХДД и 1,2,3,7,8-ПеХДД в общую токсичность составляют 65,9-92,9 % и 3,9%-15 % соответственно (рисунок 11), что также согласуется с данными Хоанг и др. (Hoang et al., 2014) (вклад 2,3,7,8-ТХДД составлял 61-96 %). Вклады в общий эквивалент токсичности остальных конгенов не превышают 5 %. Доминирование 2,3,7,8-ТХДД в профиле наряду с чрезвычайно высоким уровнем загрязнения свидетельствует от том, что в данном случае источником являются разливы ОА (Schecter et al., 2003; Minh et al., 2008; Hoang et al., 2014).

Пробы были отобраны также с противоположной стороны от аэродрома в округе Танфонг, где уровни загрязнения оказались значительно ниже. В яйцах, отобранных в 2013 г. общий эквивалент токсичности составил 9-14,5 (среднее 11,1). В пробе из другого хозяйства этого же района (на 150 м севернее), отобранной в 2008 г. – 50,2 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов. Для сравнения, общий эквивалент токсичности яиц кур на свободном выгуле в хозяйствах неподалеку от аэродрома Бьенхоа составил 7,3–29,7 пг ТЕQ/г липидов в исследовании Tuyet-Nanh и др. (Tuyet-Nanh et al., 2015), 4,8-248 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов в исследовании Хоанг и др. (Hoang et al., 2014) и 0,7-30 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов в исследовании Минь и др. (Minh et al., 2019).

В профилях образцов из района Танфонг при нормировке на общий эквивалент токсичности также доминирует 2,3,7,8-ТХДД. В пробе 2008 г. его вклад составлял 79,6 %, а в пробе 2013 г. – 36,9%. Другим доминирующим конгеном является 1,2,3,7,8-ПеХДД (13,5 % и 28 % соответственно) (рисунок 11).

Более высокие уровни загрязнения и вклад 2,3,7,8-ТХДД в районе Быулонг по сравнению с районом Танфонг объясняются тем, что заправка самолетов во время операции Ranch Hand, а также переливание ОА во время операции Racer Ivu по возвращению остатков гербицидов в США проводились в юго-западной части аэродрома, к которой непосредственно примыкает этот район (Young, 2009).

На противоположном от авиабазы берегу реки в деревне Хоан образцы отбирали в одном и том же хозяйстве в 2010 и 2013 гг. Коэффициенты токсичности составили 6,42 и 7,43 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов соответственно, что значительно ниже, чем непосредственно в горячей точке, но, тем не менее, превышает допустимый ЕС уровень (Кудрявцева и др., 2015; Kudryavtseva et al., 2020). Также в отличие от образцов из горячей точки здесь уже не наблюдается преимущественного вклада 2,3,7,8-ТХДД в общую токсичность. Доминирующими

конгенерами являются 1,2,3,7,8-ПеХДД (46,5 % и 35,6 % соответственно), 2,3,7,8-ТХДД (20,7 % и 15,6 %), 2,3,4,7,8-ПеХДФ (11,5 % и 17,4 %), 2,3,7,8-ТХДФ (4,9 % и 5,7 %) и 1,2,3,6,7,8-ГкХДД (4,5 % и 5,5 %) (рисунок 11).

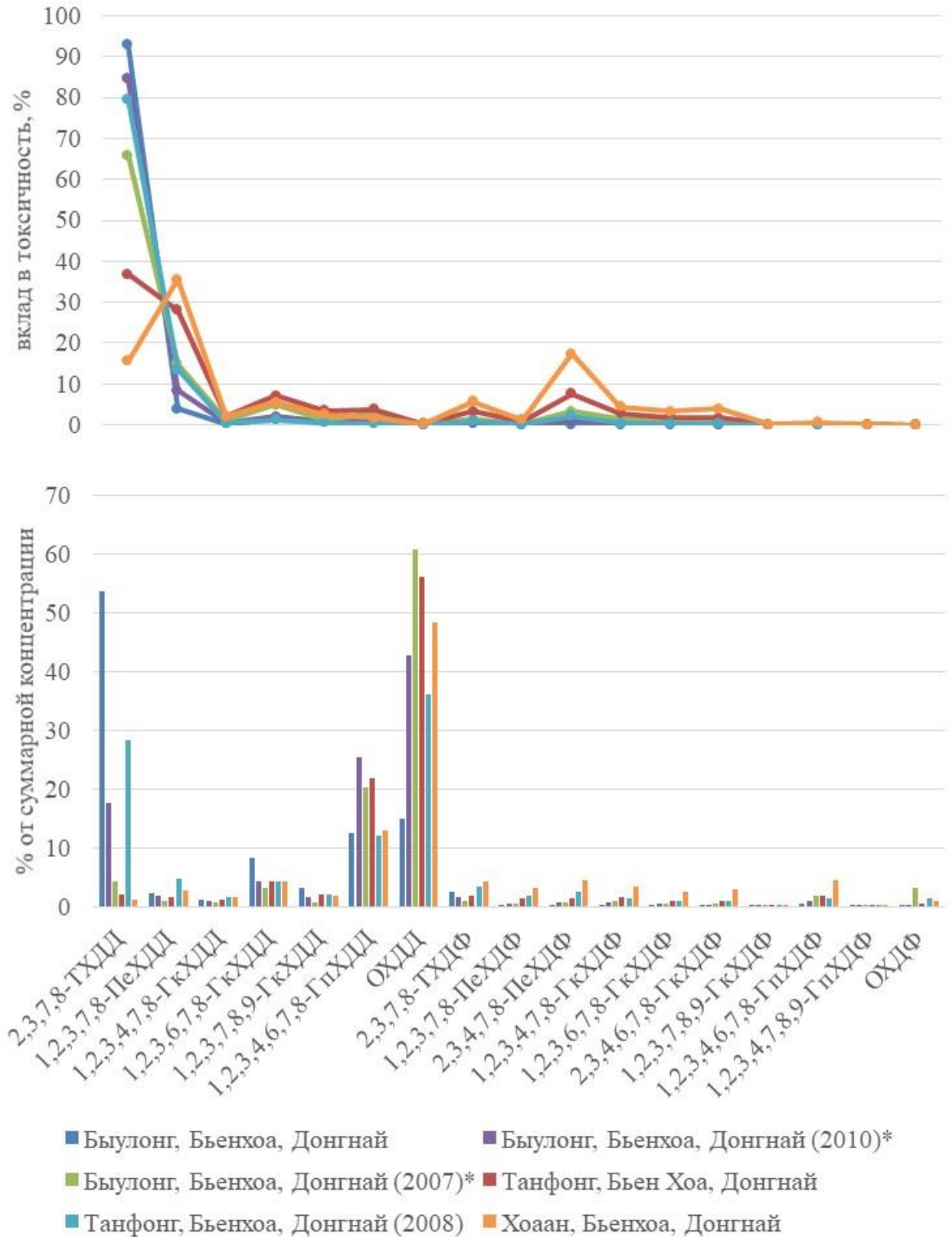


Рисунок 11. Профили конгенов ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле из хозяйств в г. Бьенхоа, нормированные на общий эквивалент токсичности (вверху) и на суммарную абсолютную концентрацию (внизу).

Высокий уровень загрязнения куриных яиц диоксинами был также обнаружен в хозяйстве в леспромхозе Мада, провинция Донгнай. Содержание ПХДД/Ф в образце 2010 года составило 16,3 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов, при этом основной вклад в токсичность вносили 2,3,7,8-ТХДД, 1,2,3,7,8-ПеХДД и 2,3,4,7,8-ПеХДФ (59 %, 21 % и 6 % соответственно). Из-за такого высокого уровня, а также доминирования 2,3,7,8-ТХДД было решено в 2013 году отобрать пробы на еще одном участке на территории леспромхоза. Полученные значения коэффициента токсичности составили 6,7 и 4,0 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов. Профили загрязнения оказались аналогичными обнаруженному в 2010 году. Однако в пробах из второго хозяйства был отмечен несколько меньший (около 40 %) вклад 2,3,7,8-ТХДД.

Содержание ПХДД/Ф в образцах из г. Виньан района Винькыу составило 5.7-16.8 (среднее -10,5) пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов. В 2010 году – 8.0 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов. Несмотря на то, что образцы были отобраны в одном и том же хозяйстве, в них были обнаружены различающиеся профили. В 2010 году основной вклад в токсичность вносили 2,3,7,8-ТХДД, 1,2,3,7,8-ПеХДД и 2,3,4,7,8-ПеХДФ (45 %, 24 % и 12.5 % соответственно). Тогда как в 2013 году вклады этих конгенеров составили 22 %, 31 % и 9.5 % соответственно, а вклады 1,2,3,6,7,8-ГкХДД и 2,3,7,8-ТХДФ – 17,5 % и 4,8 % соответственно.

В образцах из деревни Таньбин района Винькыу общий эквивалент токсичности принимал значения от 3.3 до 7.9 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов (среднее – 4,8). В 2010 году в хозяйстве из этой же деревни – 6,0 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов. Для сравнения, в исследовании Хоанг и др. (Hoang et al., 2014), общий коэффициент токсичности куриных яиц из района Винькыу составил 3.3-9.7 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов. Доминирующими конгенерами являлись 1,2,3,7,8-ПеХДД, 2,3,7,8-ТХДД, 2,3,4,7,8-ПеХДФ, 1,2,3,6,7,8-ГкХДД и 2,3,7,8-ТХДФ с 52%, 19,1 % 8,4 %, 6,4 % и 4,6 % соответственно в образце 2010 г. и 47,5 % 17,0 %, 10,4 % 6,1 % и 4,9 % в образце 2013.

Что касается национального парка Мада, то здесь содержание ПХДД/Ф варьировало от 1,9 до 4,6 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов в 2013 году, в 2010 году содержание ПХДД/Ф составило 1.4 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов.

Таким образом, провинция Донгнай характеризуется довольно высоким уровнем загрязнения яиц кур диоксинами даже за пределами непосредственно «горячей точки», что может негативно сказываться на здоровье местного населения в случае употребления этих яиц в пищу. Значения, превышающие допустимый ЕС уровень, обнаружены даже на территории заповедника Донгнай. Снижения уровня загрязнения вблизи горячей точки за период исследования не обнаружено.

Среди других провинций самый высокий уровень диоксинов (9 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов) был обнаружен в г. Хюэ. Однако в данном случае основной вклад в

токсичность приходился на 1,2,3,7,8,9-ГкХДД (43 %), тогда как вклад этого конгенера в токсичность в других образцах в среднем составлял около 2 %. При нормировке на абсолютные концентрации его вклад составил 7,6 %, что почти вчетверо превышает аналогичные значения в других образцах. Нетипично высокий вклад данного конгенера (47 % при нормировке на общий эквивалент токсичности и 1,2 % при нормировке на суммарную концентрацию) также был обнаружен в почве из этого хозяйства (для сравнения, его средний вклад (абсолютные концентрации) по всем образцам составляет 0,5 %) Наблюдаемое в данном случае сходство профилей в яйцах и почвах подтверждает возможность детектирования особенностей локального загрязнения окружающей среды диоксинами путем анализа яиц кур на свободном выгуле.

Общий эквивалент токсичности в остальных хозяйствах из южной части Вьетнама принимал значения от 1,1 до 5,7 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г. Сопоставимые уровни обнаружены в Казахстане (г. Экибастуз), Боснии и Герцеговине (г. Зенице) и некоторых других странах (таблица 11). В хозяйствах из северной части Вьетнама уровни ПХДД/Ф принимали значения от 0,4 до 2,5 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г. Самые низкие уровни были обнаружены в районе Шапа провинции Лаокай. Среднее значение по трем хозяйствам из этого района составило 0,67 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов (0,74 пг WHO-TEQ₁₉₉₈/г липидов), что сопоставимо с уровнями, обнаруженными в частных хозяйствах Ирландии, Канады, о. Самуй (Тайланд) (таблица 11). Учитывая расположение этих хозяйств в горной местности вдали от транспортных магистралей и промышленных источников диоксинов, данные уровни можно принять за фоновые. Для сравнения, в международном исследовании IPEN (DiGangi, Petrlík, 2005) загрязнение фоновых участков составило от 0,2 до 1,2 пг WHO-TEQ₁₉₉₈/г липидов.

Однофакторный дисперсионный анализ логарифмически преобразованных данных и попарное сравнение с помощью теста Тьюки (One-way ANOVA and Tukey Honestly Significant difference (HSD)) показали, что общий эквивалент токсичности яиц кур на свободном выгуле статистически значимо ($p < 0,05$) различался между хозяйствами из северной части Вьетнама и обработанными и необработанными ОА хозяйствами в южной части Вьетнама. Средние значения составили 1,4, 3,3, и 6,7 пг WHO-TEQ/г липидов соответственно (рисунок 12) (Kudryavtseva et al., 2019; 2020). Суммарная концентрация ПХДД/Ф статистически значимо отличалась между северными и южными не обработанными ОА участками ($p < 0,05$) и между северными и южными обработанными ОА ($p < 0,1$). Более высокий уровень загрязнения южных территорий, не обработанных ОА, по сравнению с северными может объясняться как различиями в степени развития промышленности, так и вторичным загрязнением вследствие переноса от сжигания растительных остатков, обработанных дефолиантами.

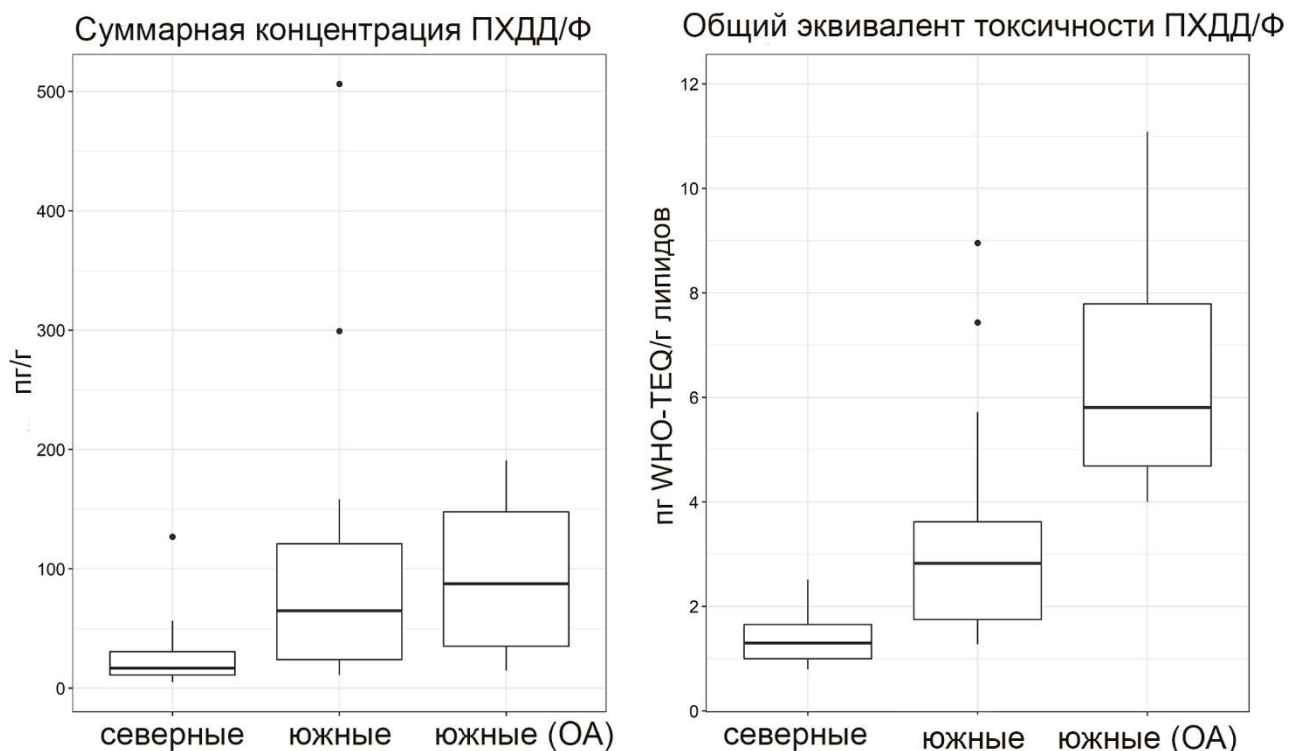


Рисунок 12. Диаграммы размаха суммарной концентрации ПХДД/Ф и общего эквивалента токсичности в яйцах кур на свободном выгуле из северных, южных необработанных ОА и южных обработанных ОА участков.

Поскольку представление профиля ПХДД/Ф при нормировке на общий эквивалент токсичности маскирует вклады конгенов с невысокой токсичностью, для полной характеристики загрязнения целесообразно приводить также профили, нормированные на суммарную концентрацию. Для первичного выявления особенностей профилей ПХДД/Ф в куриных яйцах, на лепестковых диаграммах были отображены отношения концентраций ПХДФ/ПХДД как маркера термических процессов, а также вклады ОХДД, 1,2,3,7,8,9-ГкХДД и 1,2,3,4,7,8-ГкХДФ в суммарную концентрацию 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф (рисунок 13). В северной части Вьетнама в большинстве образцов вклад ОХДД составлял 40-60 %, однако в трех образцах (V14-E10, V11-E3, V11-E4) был обнаружен повышенный вклад ОХДД – выше 80 %. Учитывая несколько повышенные абсолютные концентрации ОХДД в этих образцах (107, 44, 50 пг/г липидов соответственно), на данных территориях можно предположить наличие специфического источника. В четырех образцах отношение ПХДФ/ПХДД выше 1, что свидетельствует о преобладании вклада термических источников в общее загрязнение на данных участках.

В южной части Вьетнама также обнаружены участки с повышенным вкладом ОХДД (выше 70 %) и высокими абсолютными концентрациями ОХДД: пробы V13-E5, V13-E7, V14-

Е21, V14-E15 (233, 97, 122 и 363 пг/г липидов соответственно) (рисунок 13). Отношение ПХДФ/ПХДД превысило 1 только в одном хозяйстве: проба V14-E20 (Фуми, провинция Биньдинь). В этом же хозяйстве отмечается повышенный вклад 1,2,3,4,7,8-ГкХДФ.

И в северной, и в южной частях Вьетнама выделяются также участки с повышенным вкладом 1,2,3,7,8,9-ГкХДД: пробы V14-E15 (район Фонгдьен, провинция Тхыатхьен-Хюэ), V13-E6 (леспромхоз Мада, провинция Донгнай) и V11-E5 (деревня Таван, уезд Шапа, провинция Лаокай).

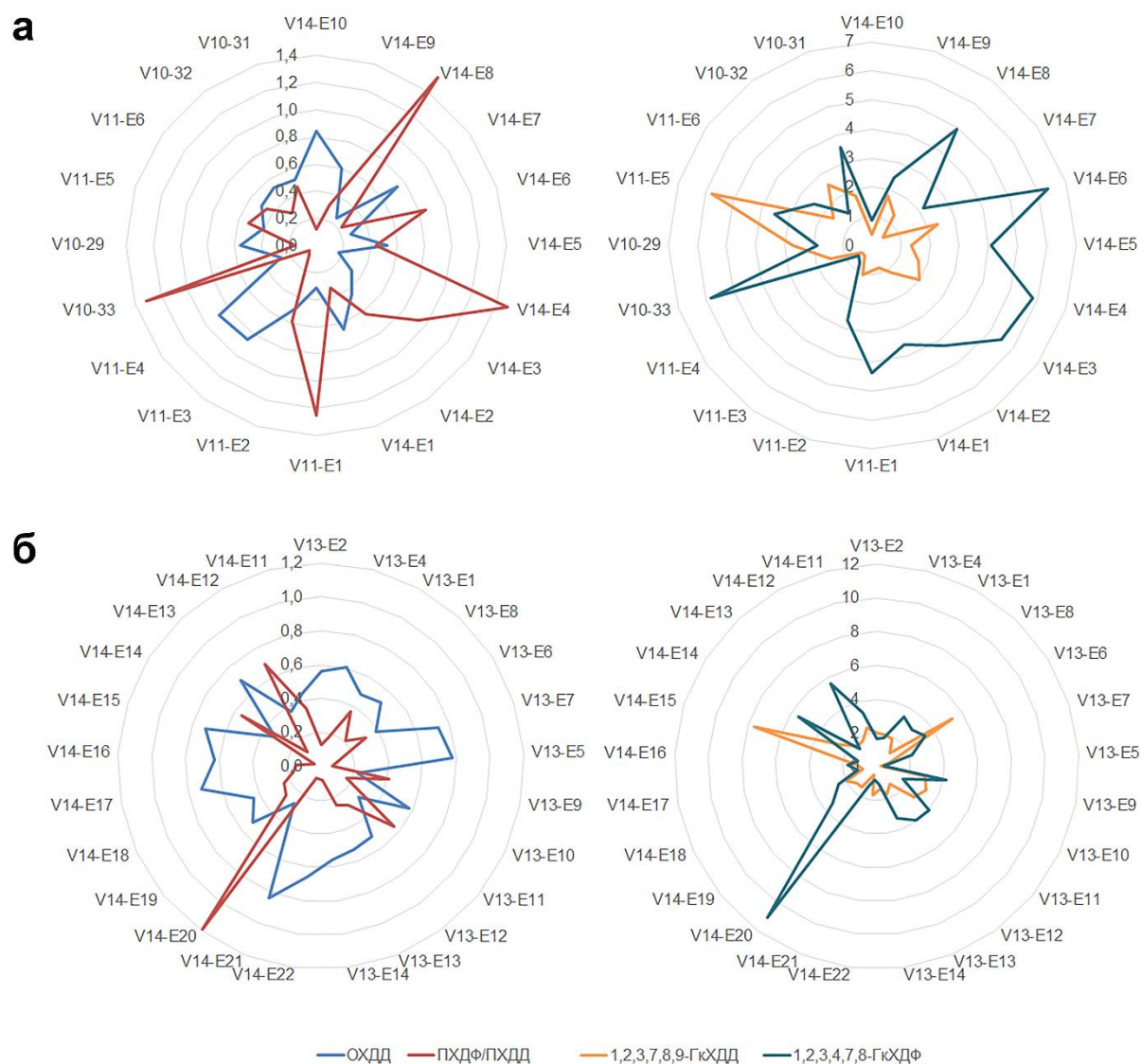


Рисунок 13. Отношение концентраций ПХДФ/ПХДД, относительный вклад ОХДД, 1,2,3,7,8,9-ГкХДД и 1,2,3,4,7,8-ГкХДФ в суммарную концентрацию 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле в северной (а) и южной (б) частях Вьетнама.

Таким образом, загрязнение диоксинами яиц кур на свободном выгуле в северной части Вьетнама ниже и характеризуется меньшим разбросом концентраций, чем в южной. При этом в

южной части Вьетнама повышенный уровень содержания ПХДД/Ф наблюдается не только на обработанных ОА территориях, но и на территориях, не подвергавшихся обработке. Встречаются также хозяйства с низким уровнем загрязнения. Анализ вкладов отдельных конгенов на лепестковых диаграммах позволяет выявить участки со специфическими профилями ПХДД/Ф и в первом приближении оценить вклад термических источников. И в северной, и в южной части Вьетнама выделяются точки с повышенным вкладом и высокими абсолютными содержаниями ОХДД, что может свидетельствовать о наличии на данной территории специфического источника диоксинов с преимущественным образованием ОХДД.

3.3.2. Разброс содержания и профилей ПХДД/Ф в яйцах в пределах отдельных хозяйств

Для корректного сравнения уровней загрязнения в разных хозяйствах, оценки многолетней динамики и для выбора оптимального размера пробы необходимо оценить дисперсию значений показателей загрязнения в пределах индивидуальных точек отбора. При этом важную роль играет не только распределение общего уровня загрязнения, выраженного в эквивалентах токсичности или в суммарной абсолютной концентрации, но и профилей конгенов.

Разброс содержания ПХДД/Ф в яйцах кур в пределах отдельных хозяйств оценивали по пробам 2013 года. Для этого все отобранные яйца анализировали индивидуально. Значения эквивалентов токсичности и суммарной концентрации 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф в индивидуальных яйцах из отдельных хозяйств приведены на рисунках 14 и 15. Для сравнения приведены также содержания ПХДД/Ф в средних образцах из тех же или близко расположенных хозяйств, отобранных в 2010 г. В целом результаты разных лет хорошо согласуются между собой. Только в одном хозяйстве (Мада, Винькыу, Донгнай) эквивалент токсичности проб, отобранных в 2013 г., оказался значительно меньше, чем в образце 2010 г (Kudryavtseva et al., 2020). По распределению суммарных концентраций (рисунок 15) выделяется хозяйство на территории природно-культурного заповедника Донгнай: в двух образцах с этого участка обнаружено нетипично высокое содержание ПХДД/Ф. Учитывая, однако, низкий уровень и разброс эквивалента токсичности на этом участке, высокая концентрация обеспечивается, очевидно, преимущественно малотоксичными высокохлорированными конгенерами.

Относительное стандартное отклонение общего коэффициента токсичности в индивидуальных яйцах из отдельных хозяйств принимало значения от 6 до 53 % (среднее 27 %). Среднее относительное стандартное отклонение суммарной концентрации ПХДД/Ф

составило 34 % (от 9 до 107 %). Высокое значение разброса (107 %) было обнаружено только в одном хозяйстве на территории природно-культурного парка Донгнай (лесной массив Мада), еще в одном – 52 % (Камрань), в остальных хозяйствах оно не превышало 40 %. Различия в разбросе между участками могут объясняться различиями в размерах участков, размерах стада кур и наличии дополнительных источников. Средняя относительная ошибка среднего значения составила 17 % в случае суммарной концентрации и 13 % в случае эквивалента токсичности, соответственно, что свидетельствует о достаточно высокой точности при анализе 5 проб с участка.

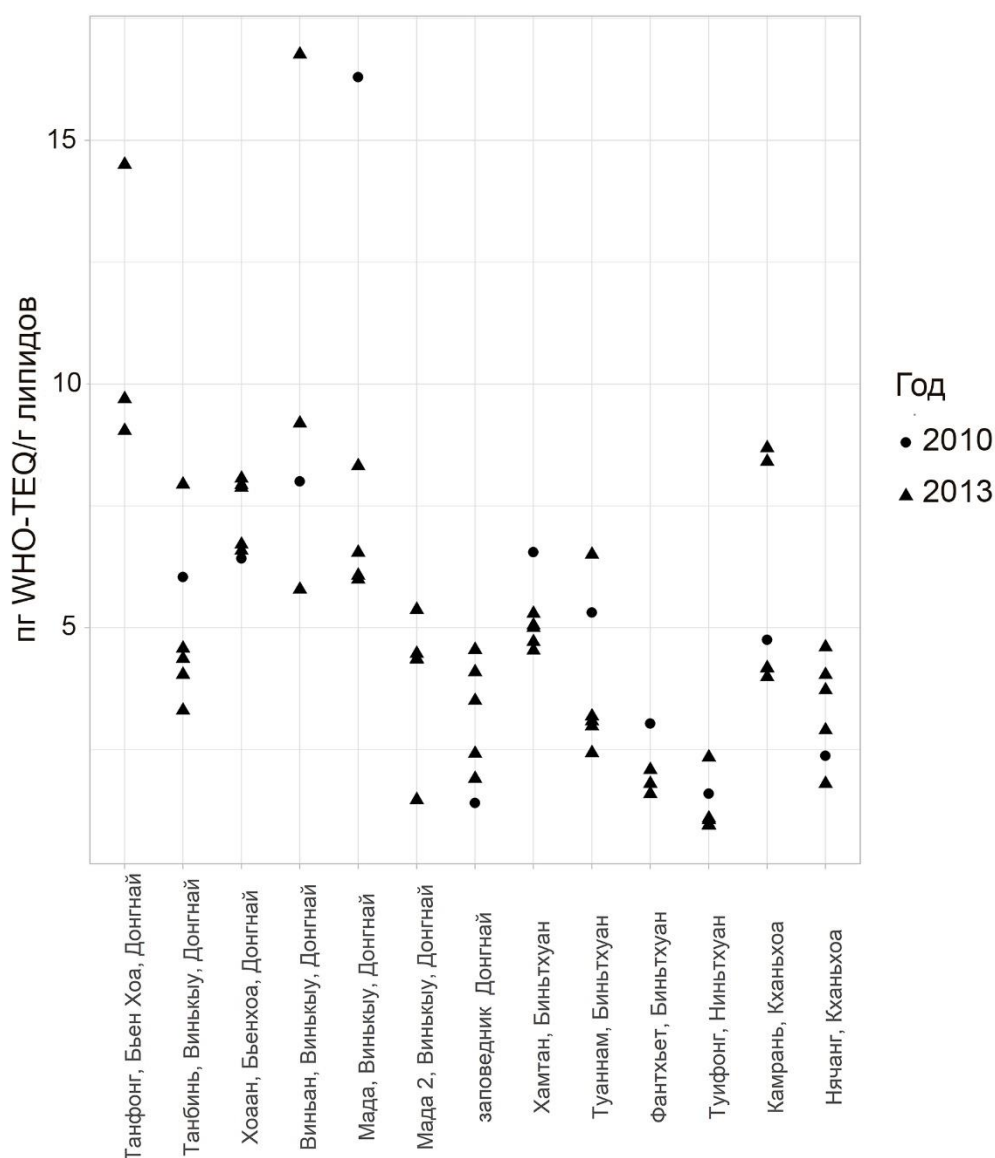


Рисунок 14. Значения эквивалента токсичности в индивидуальных яйцах кур на свободном выгуле (2013 г.) и средних пробах, с тех же участков (2010 г.), пг/г WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов.

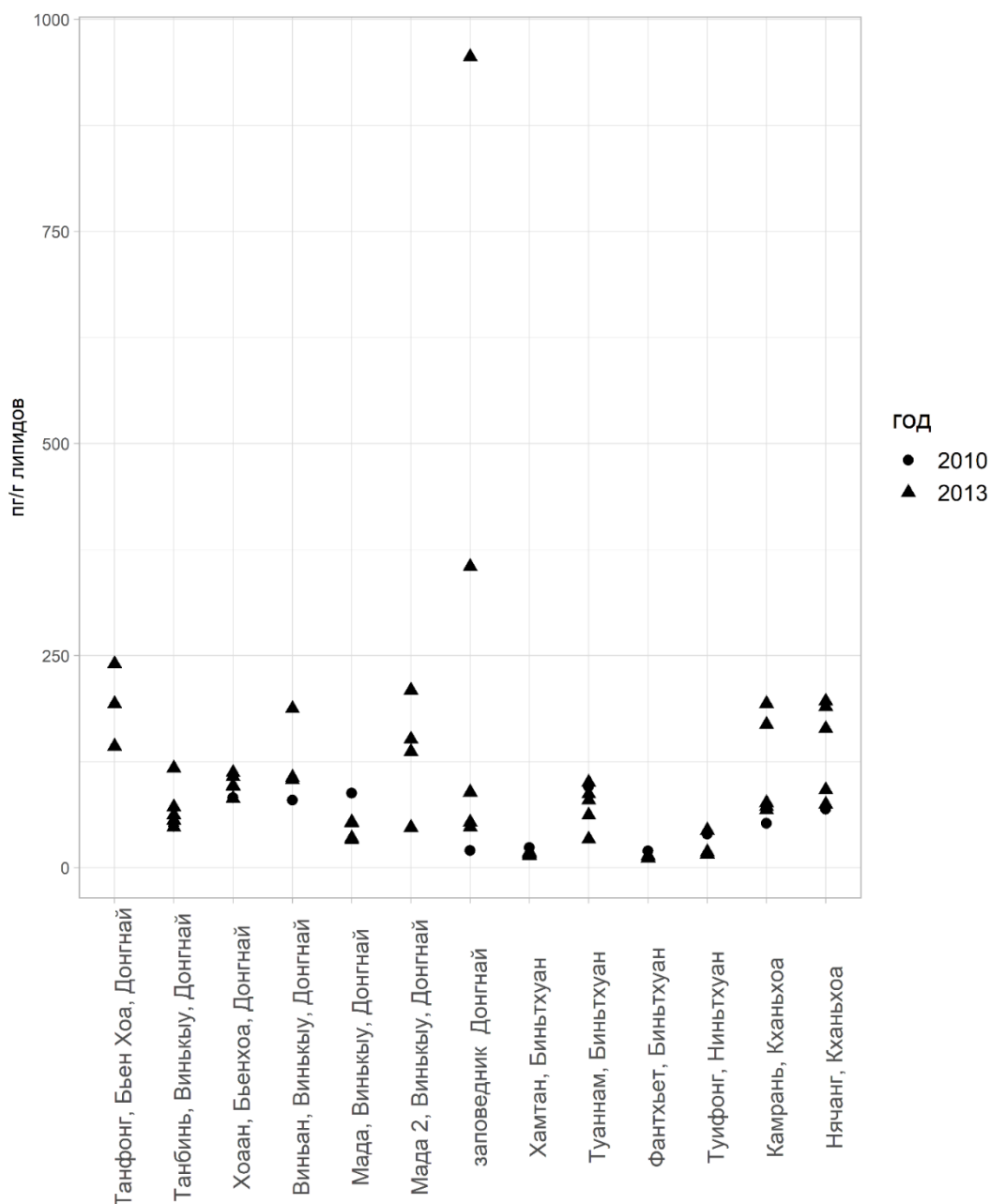


Рисунок 15. Значения суммарной концентрации 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф в индивидуальных яйцах кур на свободном выгуле (2013 г.) и средних пробах с тех же участков (2010 г.), пг/г WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов.

Средние относительные стандартные отклонения концентраций индивидуальных 2,3,7,8-замещенных конгенов составили от 25 % до 42 % (таблица 12), что может объясняться как особенностями отдельных особей кур (возраст, порода), так и неравномерным пространственным распределением диоксинов в поверхностном слое почвы. Средняя относительная ошибка средней концентрации составила, соответственно, от 13 до 20 % в зависимости от конгенера (таблица 12).

Таблица 12. Средние относительные стандартные отклонения (RSD) и средние относительные ошибки (RSE) средней концентрации индивидуальных конгенов в яйцах кур на свободном выгуле внутри одного хозяйства (%).

	RSD	RSE
Сум. эквивалент токсичности	27	13
Сум. концентрация	34	16
2,3,7,8-ТХДД	30	15
1,2,3,7,8-ПеХДД	27	13
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	26	13
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	27	13
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	34	16
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	37	18
ОХДД	40	19
2,3,7,8-ТХДФ	28	14
1,2,3,7,8-ПеХДФ	25	12
2,3,4,7,8-ПеХДФ	27	13
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	28	14
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	29	14
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	36	18
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	38	18
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	42	20
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	39	19
ОХДФ	37	18

Для сравнения, относительное стандартное отклонение концентрации ПХДД/Ф в рыжих полевках (4 смешанных образца из 34 особей) составляло от 30 до 160 % в зависимости от конгенера, относительная стандартная ошибка среднего, соответственно, составляла от 16 до 80 % (рассчитано по данным из статьи Румака и др. (Roumak et al., 2018)). Такой большой разброс может быть следствием большей площади, доступной диким видам для освоения и питания по сравнению с домашней птицей. В исследовании Хенриксона и др. (Henriksson et al., 2017) относительное стандартное отклонение концентрации ПХДД/Ф в четырех смешанных образцах червей из одной точки отбора на территории лесопилки в Швеции составило 69 % (относительное стандартная ошибка среднего, соответственно 34,5 %).

На рисунке 16 приведены нормированные профили и абсолютные концентрации в индивидуальных пробах из хозяйства в районе Быулонг г. Бьенхоа (горячая точка). При значительных различиях в абсолютных концентрациях, профиль во всех пробах постоянный.

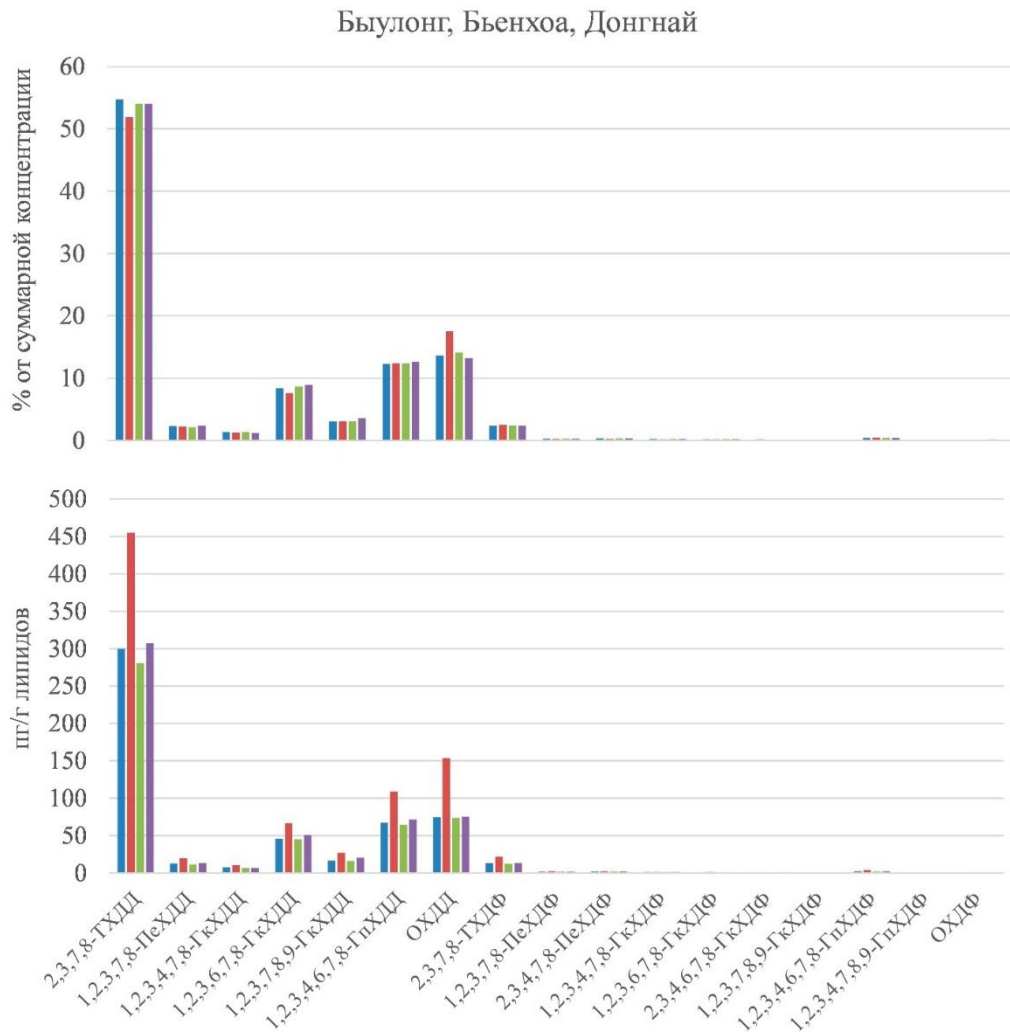


Рисунок 16. Профиль конгенов ПХДД/Ф, нормированный на суммарную концентрацию 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф (вверху), и их абсолютные концентрации (внизу) в индивидуальных яйцах из хозяйства в районе Быулонг г. Бьенхоа

Для оценки воспроизводимости профилей конгенов ПХДД/Ф в пробах из остальных хозяйств, данные по содержанию 17-ти 2,3,7,8-замещенных конгенов ПХДД/Ф, нормированные к суммарной концентрации 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф и трансформированные \log -ratio преобразованием были проанализированы методом главных компонент (рисунок 17). В целом, яйца, собранные на территории одного хозяйства, образуют довольно компактные группы (например, 4-8, 9-12, 41-43, 55-58), что свидетельствует о достаточно высоком сходстве профилей ПХДД/Ф.

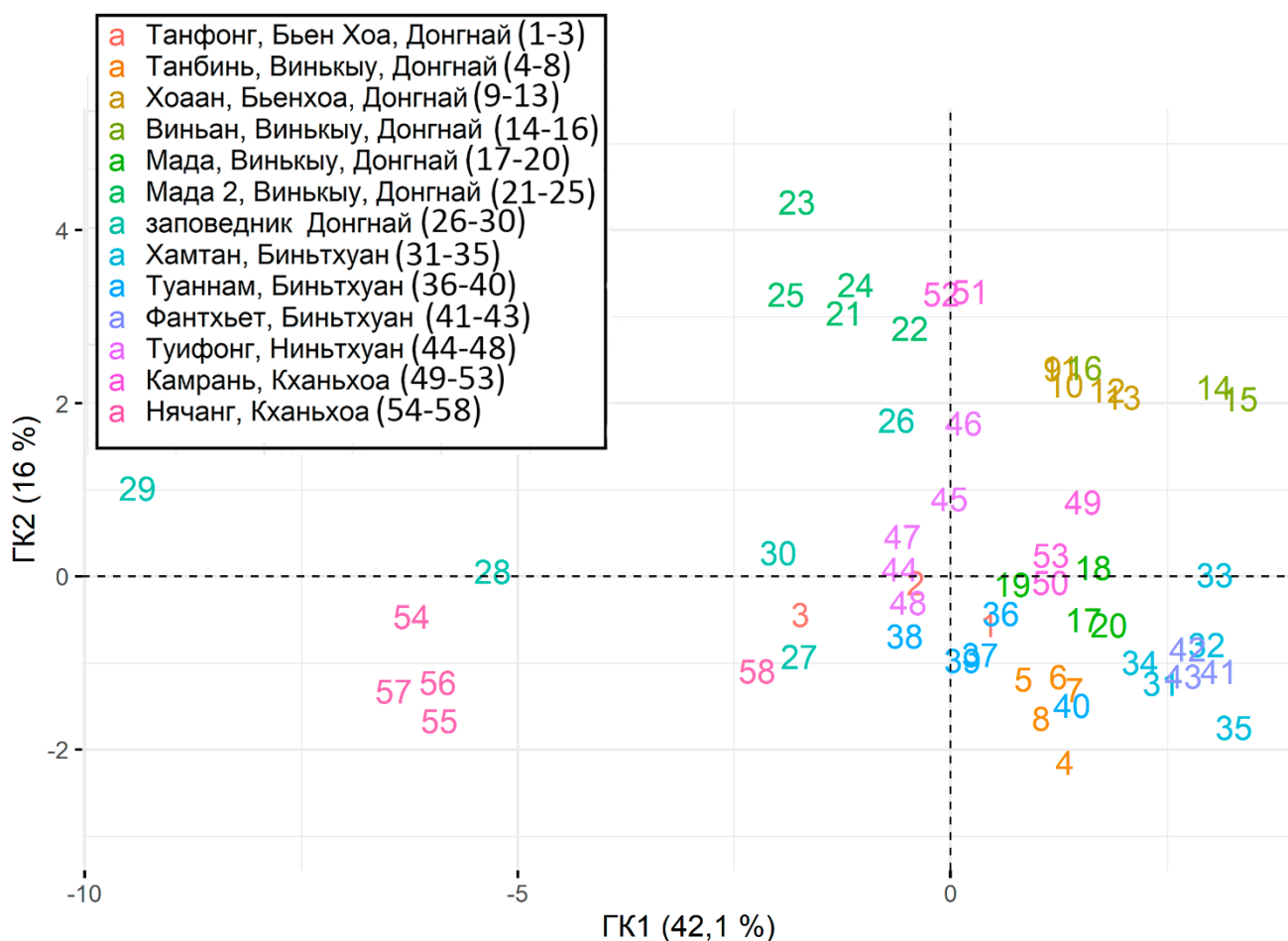


Рисунок 17. Плоскость первых двух ГК для профилей ПХДД/Ф в индивидуальных яйцах (за исключением горячей точки).

Однако в некоторых хозяйствах наблюдается больший разброс. Повышенная вариабельность профилей ПХДД/Ф в индивидуальных яйцах в этих хозяйствах может свидетельствовать как о наличии точечных источников с отличающимся профилем, например золы от сжигания бытовых отходов или применения пестицидов, так и о пониженном загрязнении отдельных особей, проводящих большее количество времени внутри загона. Для установления причин этих различий было проведено визуальное сравнение профилей, поскольку интерпретация нагрузок главных компонент затруднена из-за специфики трансформации данных.

В хозяйстве в районе Танфонг, г. Бьенхоа (точки 1-3), в котором было отобрано 3 пробы, точки расположены довольно далеко друг от друга. Согласно рисунку 18, профили в них различаются преимущественно по величине вклада ОХДД. Однако, поскольку относительный вклад отдельных конгенов может повышаться за счет снижения абсолютных концентраций других конгенов, необходимо также сопоставить и абсолютные концентрации индивидуальных ПХДД/Ф в пробах (рисунок 18). В данном случае, увеличение вклада ОХДД в

отдельных пробах обусловлено повышенными абсолютными концентрациями ОХДД при сопоставимых концентрациях остальных конгенов. В пробе 1 также отмечаются повышенные по сравнению с остальными пробами вклад и абсолютное содержание 2,3,7,8-ТХДД. Т.е. это, по-видимому, свидетельствует о наличии локальных неоднородностей загрязнения.

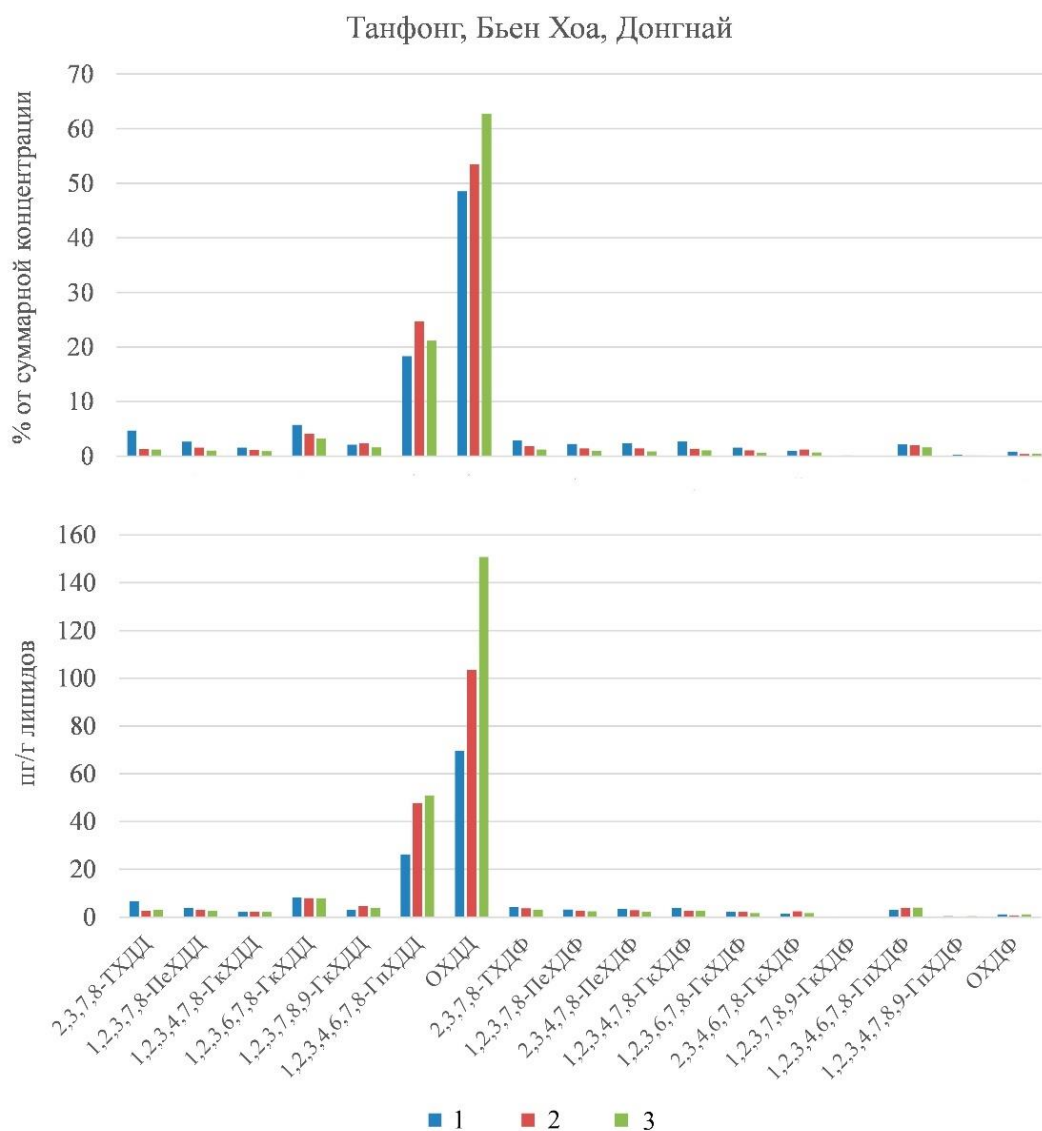


Рисунок 18. Профиль конгенов ПХДД/Ф, нормированный на суммарную концентрацию 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф (вверху) и их абсолютные концентрации (внизу) в индивидуальных яйцах из хозяйства из Танфонг, Бьенхоа, Донгнай.

В хозяйстве из г. Виньан, района Винькыу провинции Донгнай (точки 14-16), в котором также было отобрано всего 3 пробы, выделяется точка 16. Анализ профилей ПХДД/Ф в этих образцах (рисунок 19) показывает, что эта точка отличается от остальных двух повышенным вкладом ОХДД. Однако анализ абсолютных концентраций показывает, что в данном случае

относительное повышение вклада ОХДД вызвано меньшими концентрациями всех остальных конгенов, а не дополнительным вкладом источника с повышенным содержанием ОХДД.

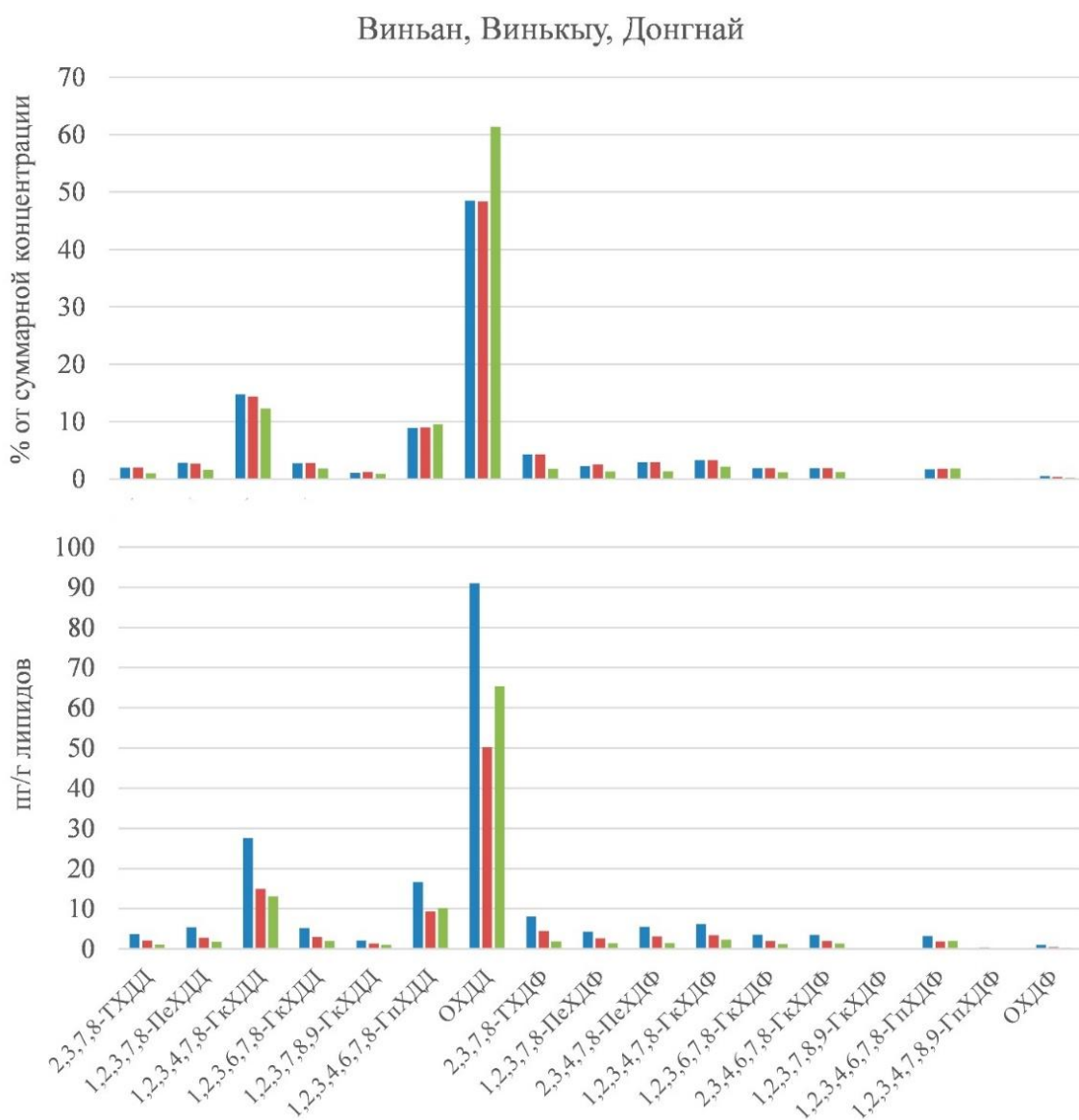


Рисунок 19. Профиль конгенов ПХДД/Ф, нормированный на суммарную концентрацию 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф (вверху) и их абсолютные концентрации (внизу) в индивидуальных яйцах из хозяйства из г. Виньан, Винькыу, Донгнай.

В хозяйстве на территории природно-культурного заповедника Донгнай (точки 26-30) точки сильно распределены по величине значения первой ГК. Точки 28 и 29 характеризуются наибольшим вкладом ОХДД (около 80 %), точка 26 – наименьшим (55 %) (рисунок 20). При этом точка 26 выделяется также по значению второй ГК, что соответствует повышенному в ней по сравнению с остальными пробами вкладу фуранов. Анализ абсолютных концентраций выявляет чрезвычайно высокие концентрации ОХДД в пробах 28 и 29: 280 и 773 пг/г липидов

соответственно. Для сравнения в остальных пробах из этого хозяйства концентрация ОХДД не превышает 56 пг/г липидов, а наибольшее значение в пробах из «горячей точки» составляет 154 пг/г липидов. В данном случае очевидно наличие локального источника с преобладающим образованием ОХДД.

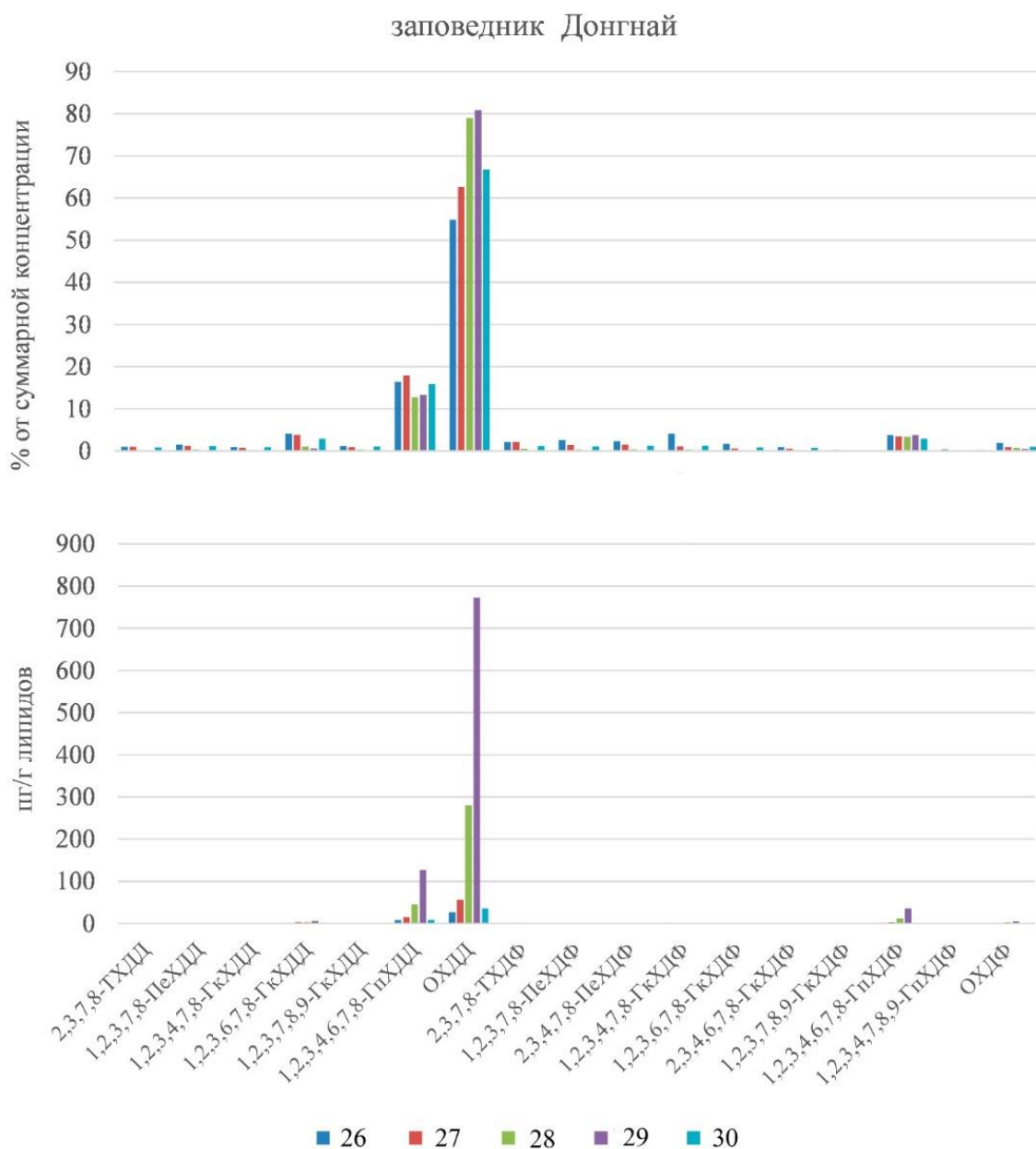


Рисунок 20 Профиль конгенов ПХДД/Ф, нормированный на суммарную концентрацию 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф (вверху) и их абсолютные концентрации (внизу) в индивидуальных яйцах из хозяйства в заповеднике Донгнай.

Все пробы из хозяйства в районе Хамтан провинции Биньтхуан (точки 31-35), расположены в нижней правой части графика, однако довольно сильно разнесены друг относительно друга по сравнению с пробами из большинства других хозяйств. Общая картина

профиля во всех пробах из этого хозяйства схожа: отмечается довольно высокий вклад 2,3,7,8-ТХДД – от 18 до 28 % и крайне низкий по сравнению с остальными хозяйствами вклад ОХДД – 20-30 %. (рисунок 21). Учитывая низкие абсолютные концентрации большинства конгенов, разброс точек по значениям ГК обусловлен, по-видимому, в большей степени индивидуальными особенностями кур, а не разнообразием источников.

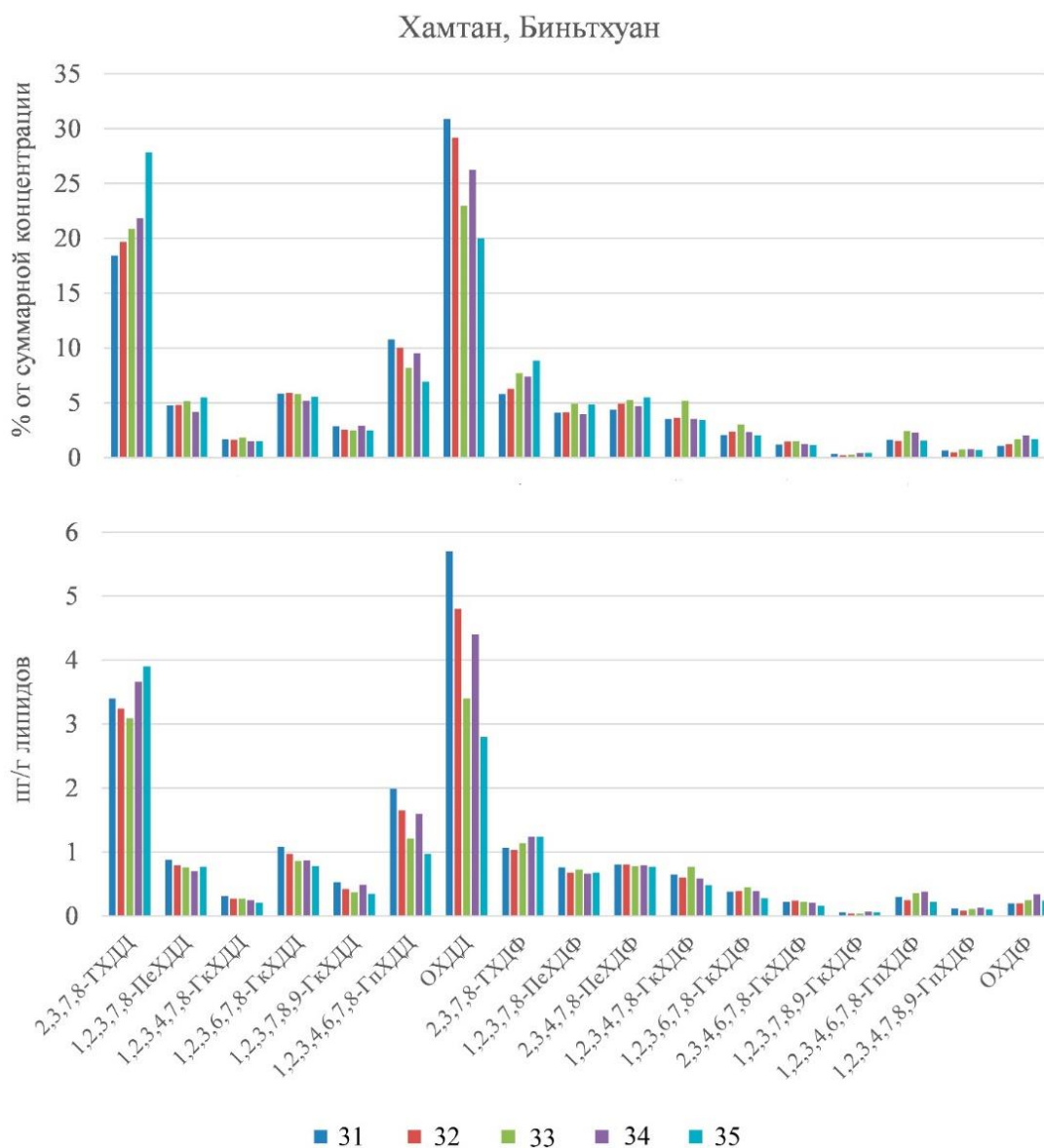


Рисунок 21. Профиль конгенов ПХДД/Ф, нормированный на суммарную концентрацию 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф (вверху) и их абсолютные концентрации (внизу) в индивидуальных яйцах из хозяйства из района Хамтан в провинции Биньтхуан.

В хозяйстве из района Туаннам провинции Биньтхуан (точки 36-40) по величине значения первой ГК выделяются точки 36 и 40, точка 36 также отличается и по значению второй ГК. В обеих пробах отмечается пониженный вклад ОХДД и несколько повышенный

вклад фуранов и низкохлорированных диоксинов (рисунок 22). Однако анализ абсолютных концентраций показывает, что проба 40 характеризуется очень низким уровнем содержания всех конгенов, в том числе ОХДД, тогда как в пробе 36 отмечается повышенное содержание как низкохлорированных ПХДД, так и всех фуранов. Т.е. здесь также можно предположить наличие локальных неоднородностей загрязнения.

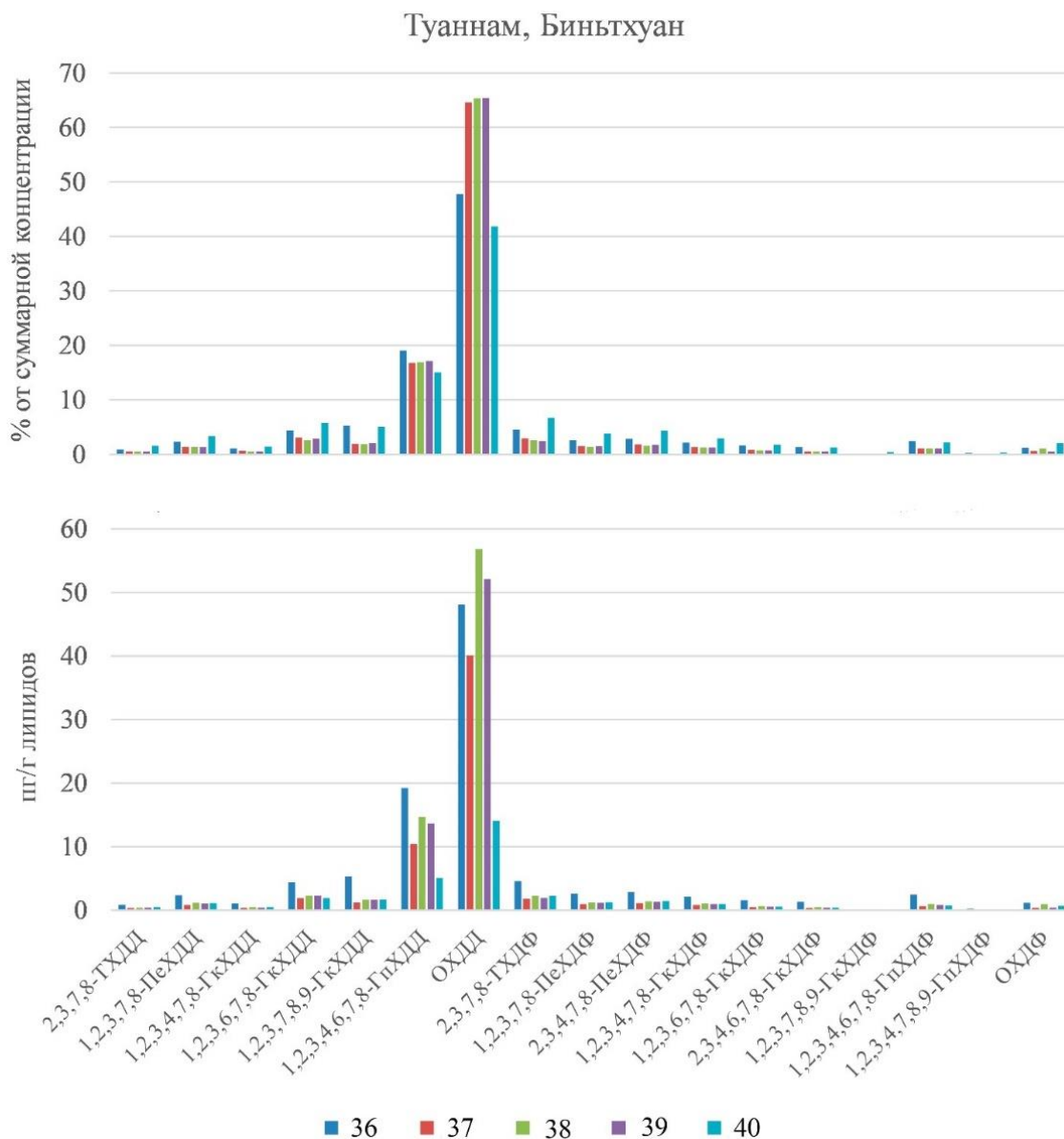


Рисунок 22. Профиль конгенов ПХДД/Ф, нормированный на суммарную концентрацию 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф (вверху) и их абсолютные концентрации (внизу) в индивидуальных яйцах из хозяйства в районе Туаннам в провинции Биньтхуан.

В хозяйстве в г. Камрань провинции Кханьхоа (точки 49-53), пробы 51 и 52 сильно отличаются от остальных по значению второй ГК. Как видно из рисунка 23, где приведены

профили ПХДД/Ф в каждой пробе из этого хозяйства, пробы 51 и 52 выделяются по повышенному вкладу 2,3,4,6,7,8-ГкХДФ и 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ. При этом абсолютные концентрации всех конгенов ПХДД/Ф в этих пробах превышают аналогичные в остальных пробах. Таким образом, в данном случае наблюдаемая неоднородность профилей отражает вклады разных источников.

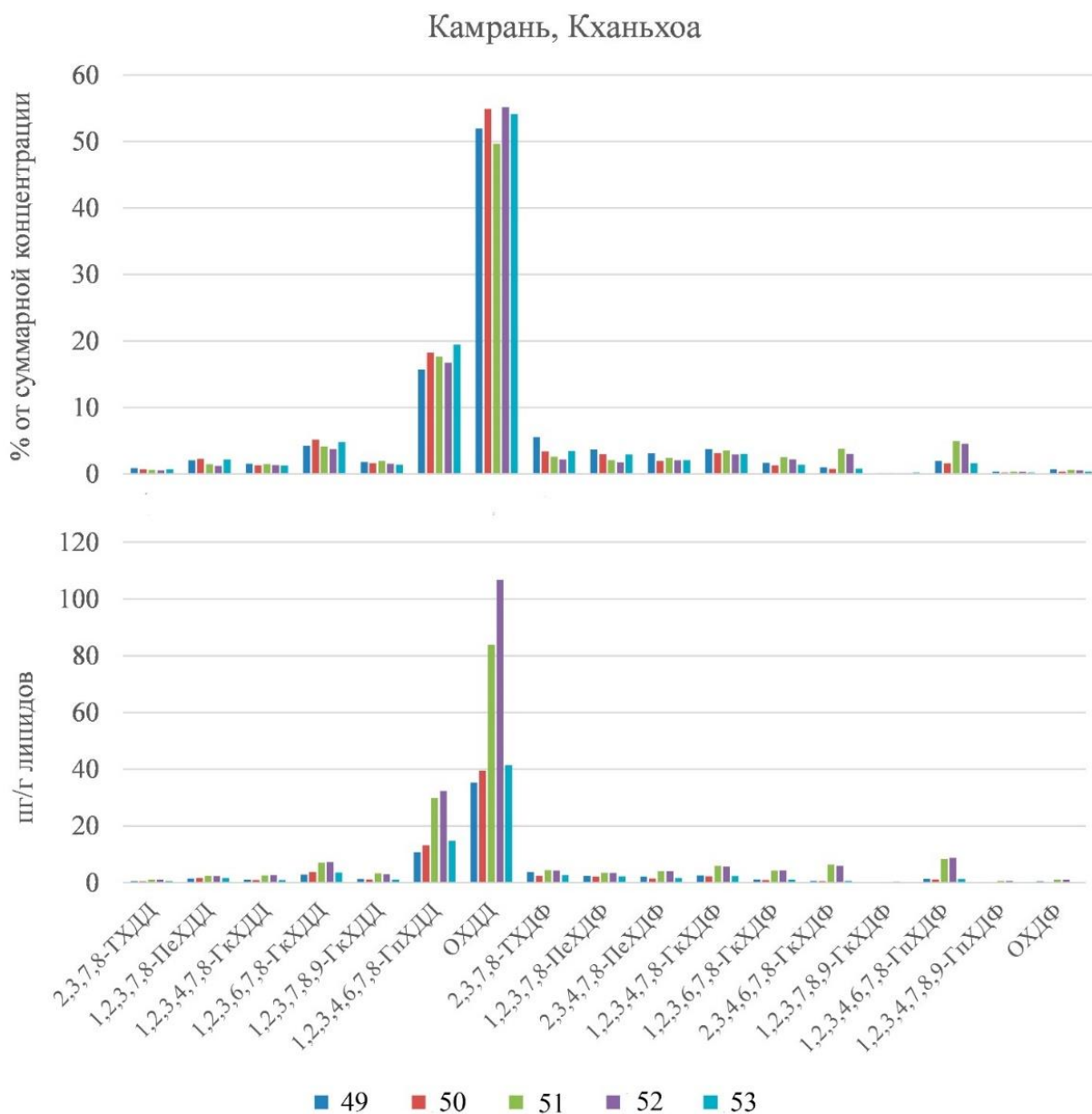


Рисунок 23. Профиль конгенов ПХДД/Ф, нормированный на суммарную концентрацию 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф (вверху) и их абсолютные концентрации (внизу) в индивидуальных яйцах из хозяйства из г. Камрань, провинция Кханьхоа

Таким образом, яйца кур на свободном выгуле являются довольно точным индикатором диоксинового загрязнения за счет пространственного усреднения содержания данных веществ в почве и почвенных животных. Относительная ошибка общего эквивалента токсичности при

анализе 5 проб с одного участка составляет в среднем 13 %. Полученные данные о разбросе содержания ПХДД/Ф в пределах одного хозяйства могут использоваться для расчёта необходимого объема выборки при заданной точности. Общая картина профиля разных яиц из одного хозяйства, как правило, меняется не очень сильно, однако в ряде случаев вклад отдельных источников может проявляться в яйцах отдельных особей кур сильнее.

3.4. Связь загрязнения яиц домашних кур на свободном выгуле с загрязнением почвы

Для использования яиц кур на свободном выгуле в биоиндикации и биомониторинге загрязнения окружающей среды диоксинами, необходимо оценить, отражает ли содержание в них ПХДД/Ф загрязнение соответствующих почв и изучить изменение профиля ПХДД/Ф при переходе из почвы в яйца.

На рисунке 24 приведены суммарные эквиваленты токсичности ПХДД/Ф в почвах и соответствующих яйцах. Во всех хозяйствах кроме двух (хозяйства вблизи аэродрома Бьенхоа в районе Быулонг и одного из хозяйств в районе Камло в провинции Куангчи) эквивалент токсичности в яйцах в пересчете на липиды превышал эквивалент токсичности в почве. При этом содержание ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле превышало допустимое ЕС предельное значение (2,5 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов) при концентрациях в почве ниже 4 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г, а в некоторых хозяйствах и при всего 1 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г, что поднимает вопрос о пересмотре действующих в настоящий момент ОДК для почв сельскохозяйственных угодий, особенно используемых для животноводства по системе свободного выгула (Kudryavtseva et al., 2020). В России эта величина составляет на текущий момент 5 пг TEQ/г. В Новой Зеландии допустимое содержание ПХДД/Ф в почвах сельскохозяйственного назначения составляет 10 пг TEQ/г (New Zealand MoE, 1997), в Германии – 40 пг I-TEQ/г, в Финляндии – 500 пг I-TEQ/г, в Швеции и Нидерландах приняты отдельные нормативы для почв, используемых для молочного животноводства – 10 пг I-TEQ/г (Buckley-Golder, 1999).

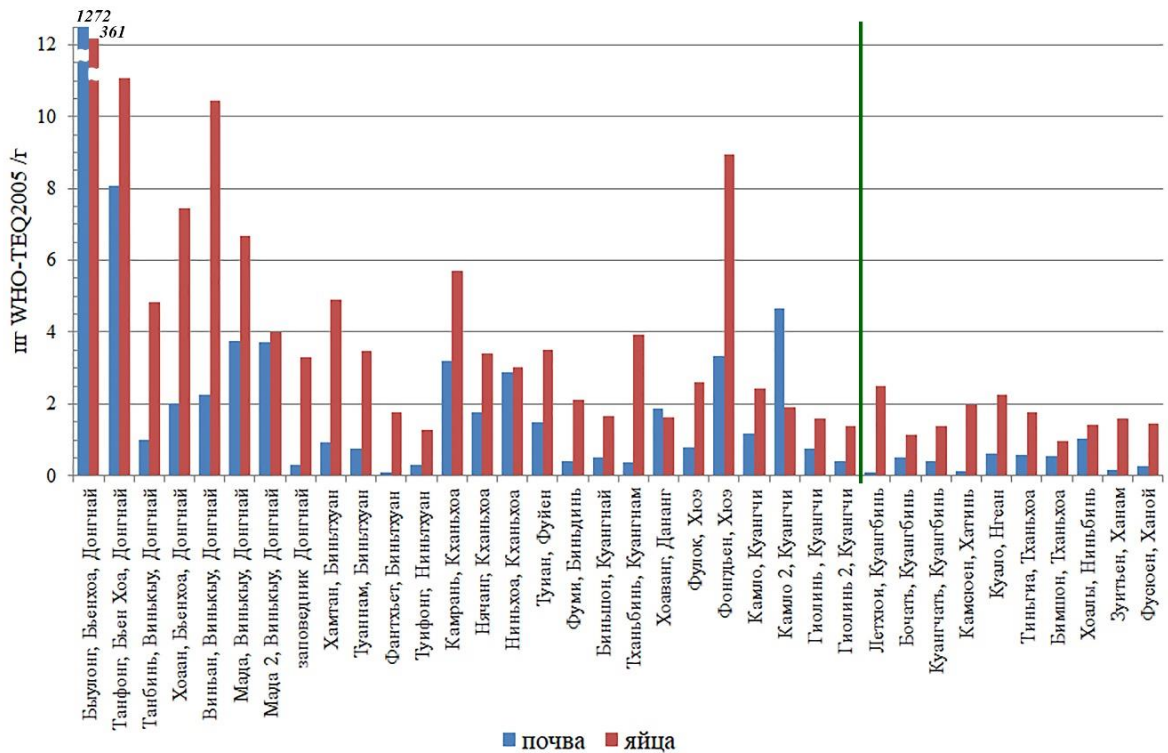


Рисунок 24. Общие эквиваленты токсичности ПХДД/Ф в почве и яйцах кур на свободном выгуле из частных хозяйств Вьетнама. Зеленая линия разделяет южные и северные участки (по 17-й параллели северной широты).

3.4.1. Коэффициенты бионакопления

Для изучения интенсивности бионакопления отдельных конгенов и для характеристики изменения профиля при поступлении ПХДД/Ф из почвы в яйца были рассчитаны коэффициенты бионакопления (КБ) как отношение концентрации каждого конгенера в яйцах к его концентрации в почве. Медианные и средние значения КБ, КБ в горячей точке, а также КБ из литературных источников приведены в таблице 13. Как правило, в куриных яйцах и тканях, также как и в коровьем молоке, низкохлорированные конгенеры накапливаются в большей степени, чем высокохлорированные (Chang et al., 1989; Petreas et al., 1991; Slob et al., 1995; Stephens, Petreas, Hayward, 1995; Schuler, Schmid, Schlatter, 1997; Pirard, De Pauw, 2005, 2006). Однако в исследовании (Piskorska-Pliszczynska et al., 2014) наибольшая степень бионакопления была у трех ГкХДД и 2,3,4,6,7,8-ГкХДФ. В настоящем исследовании подтверждается более высокая степень бионакопления низкохлорированных конгенов: медианные КБ окта- и гептахлорированных конгенов составили 0,17-0,62, гексахлорированных – 1,4-3,7, тетра- и пентахлорированных – 5,1-7,8 (Кудрявцева, Шелепчиков, Бродский, 2015).

Однако, если сравнивать средние КБ, то выделяется 1,2,3,6,7,8-ГкХДД, коэффициент бионакопления которого выше аналогичных значений для других ГкХДД и близок к коэффициенту бионакопления 2,3,7,8-ГХДД. Были также рассчитаны коэффициенты бионакопления ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле в Тайване по данным исследования Хсу с соавторами (Hsu, Chen, Liao, 2010): среди гексахлорированных конгенов повышенные значения были не только у 1,2,3,6,7,8-ГкХДД, но и у 1,2,3,4,7,8-ГкХДФ.

Для сравнения с другими биологическими объектами, предлагаемыми в качестве биоиндикаторов диоксинового загрязнения, были рассчитаны КБ для лесной мыши (*Apodemus uralensis*), рыжей полевки (*Myodes glareolus*) и обыкновенной бурозубки (*Sorex araneus*) по данным Румака с соавторами (Roumak et al., 2018). Для ПХДД было показано более интенсивное бионакопление конгенов с низкими степенями хлорирования, тогда как в случае ПХДФ наиболее высоким КБ были у 2,3,4,7,8-ПеХДФ и гексахлорированных конгенов (за исключением 2,3,4,6,7,8-ГкХДФ). Следует, однако, отметить, что настоящее исследование, как и упомянутые выше (Hsu, Chen, Liao, 2010; Piskorska-Pliszczynska et al., 2014; Roumak et al., 2018), являются наблюдательными и нельзя исключать потенциальное поступление ПХДД/Ф в организмы из других источников.

В «горячей точке» (хозяйство в районе Быулонг вблизи аэродрома Бьенхоа) коэффициенты бионакопления всех конгенов оказались значительно меньше среднего и медианного значения по всем остальным участкам (Kudryavtseva et al., 2020). Тенденция к снижению КБ с увеличением степени хлорирования при этом сохраняется. Близкие значения были получены в эксперименте Петреас с соавторами. (Petreas et al., 1991) при добавлении к корму кур 10 % почвы с содержанием ПХДД/Ф 422 пг I-ТЕQ/г. Подобная тенденция к снижению коэффициента бионакопления с увеличением содержания ПХДД/Ф в почве была показана и для дождевых червей (Криволуцкий и др., 2002; Henriksson et al., 2017). Корреляционный анализ выявил отрицательную связь КБ с суммарной концентрацией в почве, однако коэффициенты корреляции не превышали -0,6. При этом для половины фуранов связь не была статистически значима ($p < 0,05$) (таблица 14). Однако, вероятно, что наблюдаемая зависимость обусловлена так называемой «ложной корреляцией» (spurious correlation) (Kenney, 1982; Pollman et al, 2014).

Таким образом, результаты настоящего исследования подтверждают более высокую интенсивность бионакопления низкохлорированных конгенов по сравнению с высокохлорированными в куриных яйцах.

Таблица 13. Коэффициенты бионакопления индивидуальных конгенов ПХДД/Ф. Средние и медианные значения рассчитаны без учета горячей точки.

	среднее значение	медианное значение	в горячей точке	из Петреас и др. (Petreas et al., 1991)	по данным Хсу и др. (Hsu, Chen, Liao, 2010)		в лесной мыши по данным Румака и др. (Roumak et al., 2018)	в рыжей полевке по данным Румака и др. (Roumak et al., 2018)	в бурозубке по данным Румака и др. (Roumak et al., 2018)
2,3,7,8-ТХДД	6,08	5,06	0,29	0,76	6,13	4,59	5,4	11,1	18,9
1,2,3,7,8-ПеХДД	14,1	7,7	0,34	0,77	7,4	3,86	7,6	14,1	34,7
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	4,04	3,09	0,26	0,71	8,26	1,77	5,2	5,1	26,1
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	7,17	3,67	0,26	0,57	11,4	2,78	3,6	4,5	14,2
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	2,57	1,42	0,14	0,37	4,5	1,33	1,2	2	2,7
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	1,24	0,658	0,08	0,33	2,35	0,4	0,8	0,6	2,9
ОХДД	0,75	0,172	0,05	0,14	0,74	0,18	0,4	0,3	0,7
2,3,7,8-ТХДФ	13,9	7,18	0,27	0,62	10	3,33	0,6	2,1	8,7
1,2,3,7,8-ПеХДФ	9,86	5,66	0,89	NA	13,1	2,3	0,3	1	3,6
2,3,4,7,8-ПеХДФ	9,8	3,25	2,34	0,89	12,9	1,98	19,3	9,7	201
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	6,28	3,25	0,69	0,80	9,93	0,94	9,8	4,8	35,3
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	4,58	2,78	0,54	0,67	12,5	1,1	9,6	4,6	61,2
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	3,05	1,98	0,35	0,47	8,25	0,95	20,1	4,9	40,3
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	2,43	2,71	0,18	NA	1,97	0,16	NA	NA	NA
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	1,3	0,616	0,08	0,30	2,77	0,24	1,5	0,6	2,8
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	1,32	0,730	0,11	0,35	4,56	0,19	2,8	1,6	6,6
ОХДФ	1,06	0,171	0,02	0,11	0,92	0,14	0,5	0,4	1

Таблица 14. Коэффициенты корреляции Спирмана между суммарной концентрацией ПХДД/Ф в почве (пг/г) и коэффициентами бионакопления 2,3,7,8-замещенных конгенов. Жирным выделены коэффициенты с r -значением меньше 0,05.

Конгенер	r_s
2,3,7,8-ТХДД	-0,36
1,2,3,7,8-ПеХДД	-0,51
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	-0,43
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	-0,52
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	-0,46
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	-0,60
ОХДД	-0,60
2,3,7,8-ТХДФ	-0,26
1,2,3,7,8-ПеХДФ	-0,39
2,3,4,7,8-ПеХДФ	-0,38
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	-0,29
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	-0,38
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	-0,28
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	-0,27
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	-0,28
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	-0,39
ОХДФ	-0,43

3.4.2. Корреляционный анализ содержания ПХДД/Ф в яйцах кур и почвах

На рисунке 25 изображена зависимость общего эквивалента токсичности ПХДД/Ф в яйцах от общего эквивалента токсичности ПХДД/Ф в почве. Для установления степени связи загрязнения ПХДД/Ф яиц кур на свободном выгуле и почв был проведен корреляционный анализ общего эквивалента токсичности, суммарной концентрации 2,3,7,8-замещенных конгенов и концентрации каждого из 2,3,7,8-замещенных конгенов в яйцах и соответствующих почвах.

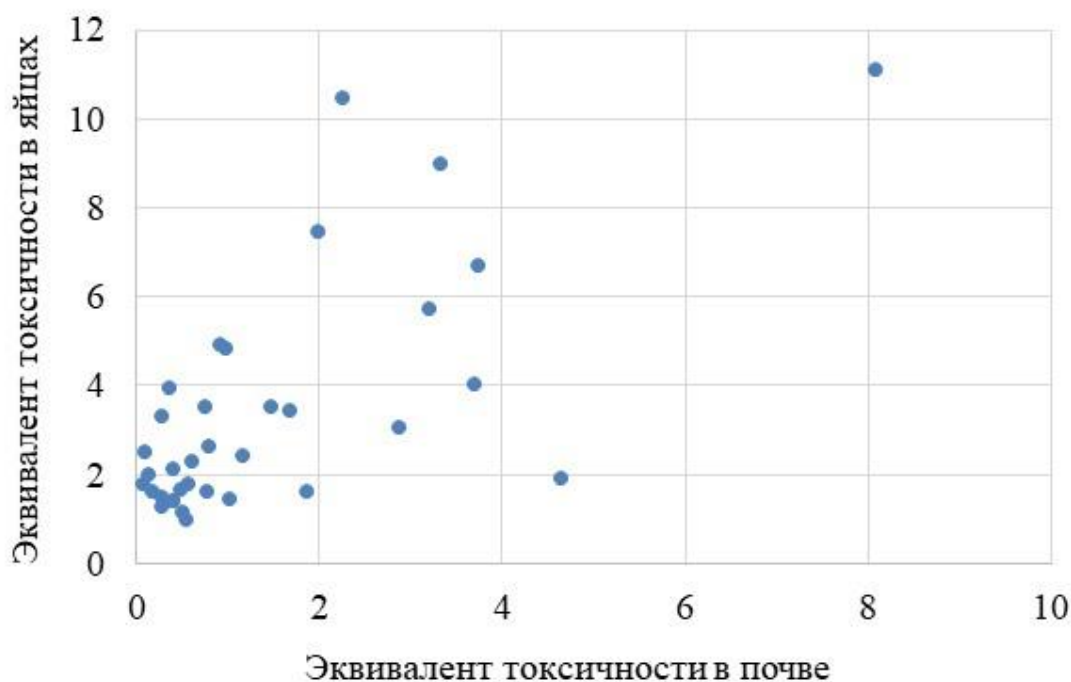


Рисунок 25. Зависимость общего эквивалента токсичности ПХДД/Ф в яйцах (пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов) от общего эквивалента токсичности ПХДД/Ф в почве (пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г), без учета «горячей точки» в округе Быулонг г. Бьенхоа.

Коэффициент корреляции Спирмана суммарной концентрации 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле и в соответствующих почвах составил 0,64 ($p < 0,01$), а коэффициент корреляции общего эквивалента токсичности – 0,62 ($p < 0,01$).

Корреляционный анализ концентраций индивидуальных конгенов ПХДД/Ф выявил достаточно сильную статистически значимую связь содержания всех ПХДД (за исключением 1,2,3,7,8-ПеХДД, коэффициент корреляции для которого составил всего 0,46) в яйцах кур на свободном выгуле и в соответствующих почвах (таблица 15). Однако в случае ПХДФ эта связь была в целом слабее и статистически значима только для шести конгенов из десяти: 2,3,7,8-ТХДФ, 1,2,3,4,7,8-ГкХДФ, 1,2,3,6,7,8-ГкХДФ, 2,3,4,6,7,8-ГкХДФ, 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ и 1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ (Kudryavtseva et al., 2020). Отсутствие корреляции содержания некоторых фуранов может частично объясняться более высокими скоростями их метаболизма (Decad, Birnbaum, Matthews, 1981; Olling et al., 1991; Slob et al., 1995), а также искажением профиля в почвенных животных, потребляемых курами. Так, в дождевых червях профиль ПХДД был сходен с профилем в почвах, тогда как профиль ПХДФ отличался от наблюдаемого в почвах (Henriksson et al., 2017). Еще одной причиной может служить сжигание бытовых отходов непосредственно на участках, доступных курам для освоения, поскольку содержание фуранов в золе, как правило, превышает их содержание в почвах.

Обнаруженная статистически значимая связь общего эквивалента токсичности и суммарной концентрации ПХДД/Ф, а также концентрации индивидуальных конгенов в яйцах и соответствующих почвах в широком диапазоне неконтролируемых условий, потенциально влияющих на особенности бионакопления этих веществ, свидетельствует о достаточно точном отражении яйцами кур на свободном выгуле загрязнения окружающей среды диоксинами. Однако причины отсутствия или слабой корреляции ряда ПХДФ неясны. Для получения более тесной связи между загрязнением яиц и почв должны быть стандартизованы или учтены такие параметры как размер участка, количество особей в стаде, количество и тип получаемого курами корма, порода кур.

Таблица 15. Коэффициенты корреляции Спирмана между концентрацией ПХДД/Ф в почвах и яйцах кур на свободном выгуле. Жирным выделены коэффициенты с р-значением меньше 0,05.

Конгенер	r_s
2,3,7,8-ТХДД	0,65
1,2,3,7,8-ПеХДД	0,46
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	0,8
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	0,81
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	0,80
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	0,83
ОХДД	0,63
2,3,7,8-ТХДФ	0,38
1,2,3,7,8-ПеХДФ	0,23
2,3,4,7,8-ПеХДФ	0,31
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	0,35
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	0,46
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	0,48
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	0,3
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	0,48
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0,44
ОХДФ	0,22

3.4.3. Сравнение профилей ПХХД/Ф в почвах и яйцах кур на свободном выгуле

Для сопоставления профилей большого количества проб используют многомерные статистические методы, в частности метод главных компонент. Так, МГК четко разделяет профили ПХДД/Ф в почвах и в яйцах (рисунок 26), что наглядно иллюстрирует закономерное искажение исходного почвенного профиля в результате конгенер-специфичного бионакопления. Таким образом, подтверждается предположение, что прямое сравнение профиля конгенеров в яйцах с профилями первичных источников не всегда корректно (Megson, Dack, 2011). Кроме того, обращают на себя внимание далеко отстоящие от основной массы точек точки 1-1', соответствующие пробам из «горячей точки» вблизи аэродрома Бьенхоа (район Быулонг). Такое их положение объясняется особенностями их профиля: чрезвычайно высоким вкладом 2,3,7,8-ТХДД.

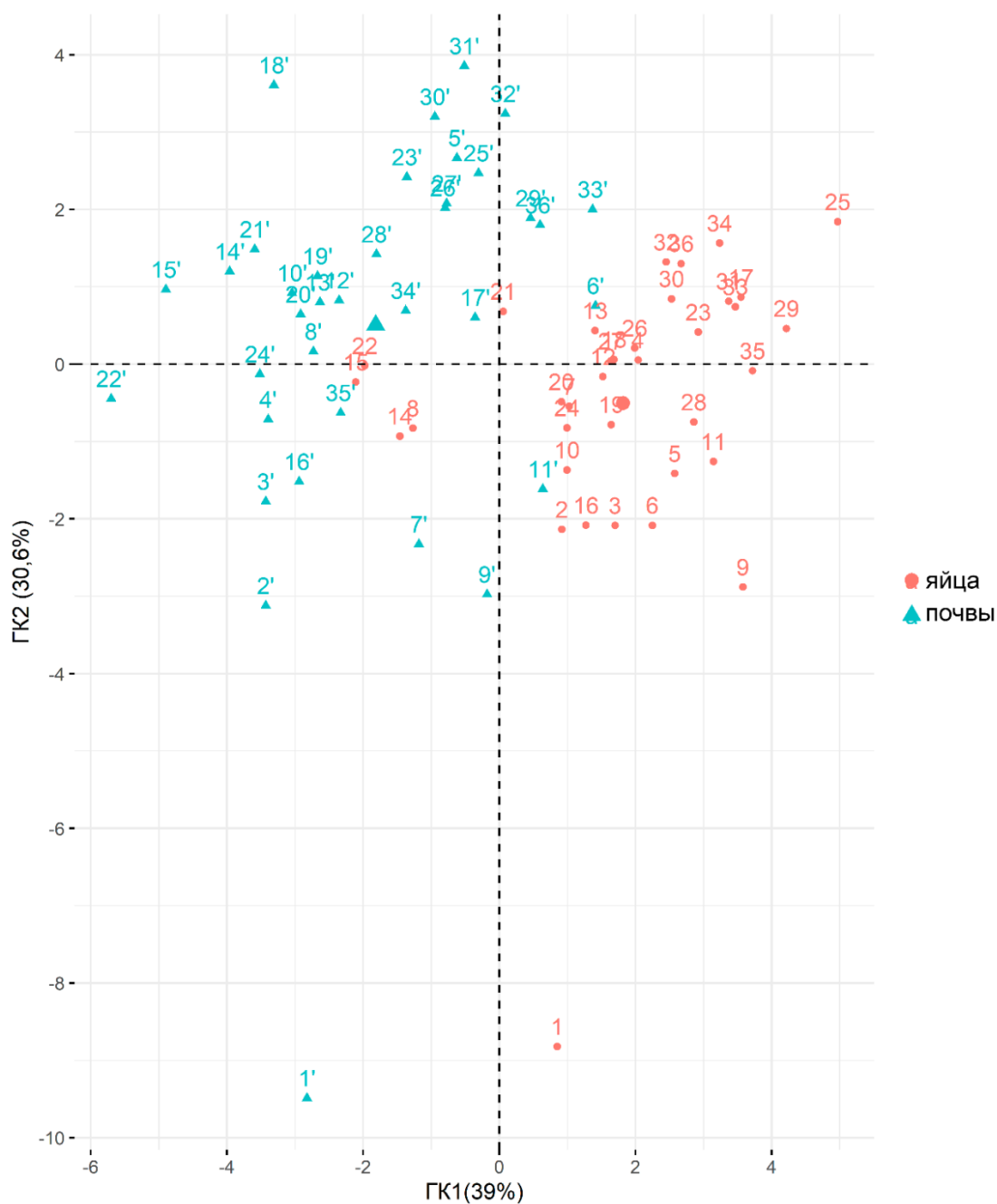


Рисунок 26. Плоскость двух первых главных компонент для профилей ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле и соответствующих почвах по 17-ти 2,3,7,8-замещенным ПХДД/Ф.

Общее направление изменения профиля ПХДД/Ф показано на рисунке 27 на примере точек 12 и 12` (хозяйство в районе Туйфонг, провинция Ниньтхуан), как наиболее близких по распределению к центроидам для яиц и почв. При переходе ПХДД/Ф из почвы в яйца кур происходит снижение вклада ОХДД и повышение вклада низкохлорированных конгенов, что обусловлено прежде всего различиями в коэффициентах бионакопления между конгенерами с разными степенями хлорирования.

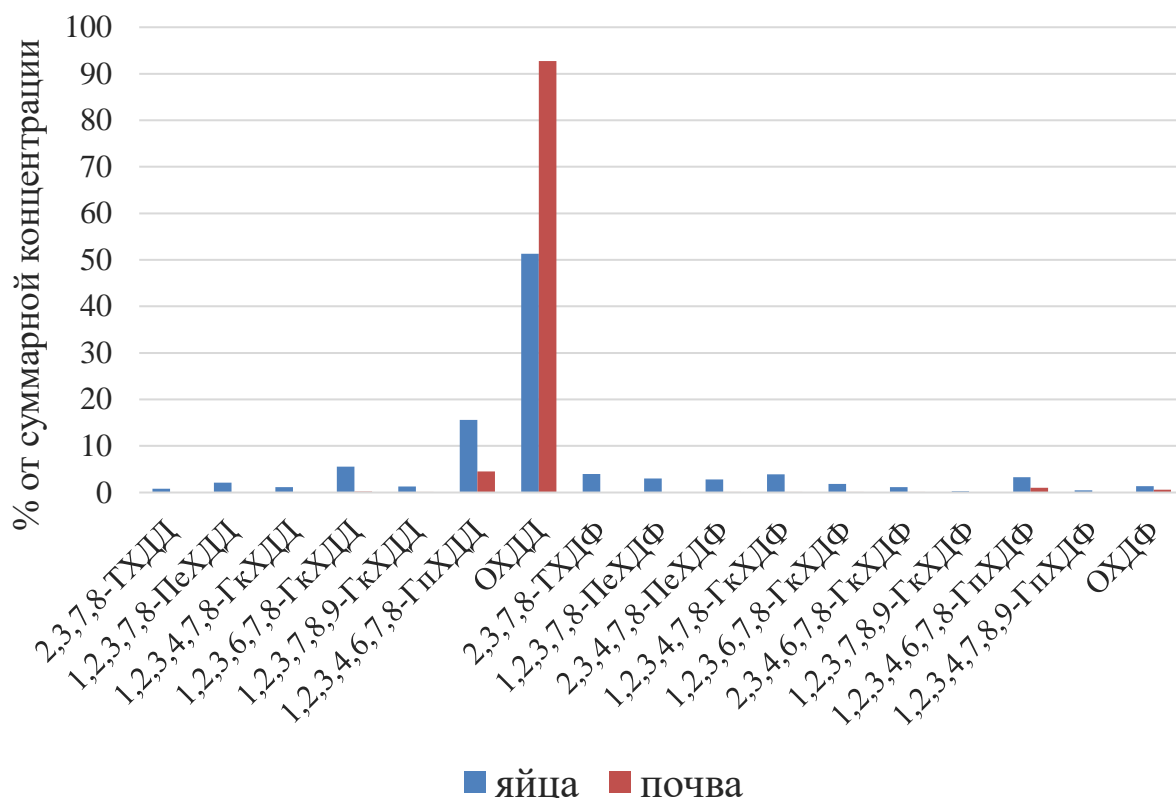


Рисунок 27. Общее направление изменения профиля ПХДД/Ф при переходе из почвы в яйца кур на свободном выгуле на примере хозяйства в районе Туйфонг в провинции Ниньтхуан (соответствует точкам 12-12` на рисунке 26).

При этом в расположении пар точек яйца-почва из разных хозяйств на рисунке 26 наблюдаются некоторые различия. Эти различия могут быть обусловлены рядом факторов:

- различием в уровне загрязнения почвы и конгенерном составе ПХДД/Ф между хозяйствами (поскольку интенсивность биоаккумуляции зависит от общего содержания ПХДД/Ф в почве);
- неоднородностью загрязнения почвы в пределах одного хозяйства;
- наличием дополнительных источников ПХДД/Ф, доступных для кур;
- различиями в свойствах почв между участками;
- различием в условиях содержания кур, таких как площадь участков для выгула и количество особей в стаде, продолжительность выгула (Kijlstra, Traag, Hoogenboom, 2007);
- различиями в кормовом поведении между породами (Andersson, Nordin, Jensen, 2001; Schütz, Jensen, 2001);
- индивидуальными особенностями отдельных особей.

При отборе проб не фиксировались такие параметры как порода кур и особенности условий их содержания за исключением наличия доступа к свободному выгулу, поэтому установить влияние последних трех факторов не представляется возможным. Что касается почвенных свойств, то предполагается, что биодоступность ПХДД/Ф в почвах зависит преимущественно от содержания в них пирогенного углеродистого вещества, тогда как содержание аморфного органического вещества и глинистых частиц не оказывает существенного влияния (Yuan et al., 2021).

Помимо почвы диоксины в яйца кур также могут поступать с дополнительным кормом, почвенными животными, золой от сжигания на участке бытовых и сельскохозяйственных отходов, из материалов загонов для кур (в частности древесины, обработанной пентахлорфенолом или другими фунгицидами) (Piskorska-Pliszczynska et al., 2016). Оценить наличие таких дополнительных источников можно путем сравнения распределения конгенов ПХДД/Ф внутри групп с одной степенью хлорирования в яйцах и соответствующих почвах. Поскольку различия в физико-химической устойчивости и интенсивности бионакопления между конгенерами в большой степени зависят от степени хлорирования, эти различия между 2,3,7,8-замещенными конгенерами с одинаковой степенью хлорирования (например, все ГкХДД/Ф) будут меньше, чем различия между группами конгенов с разными степенями хлорирования (Hagenmaier, Lindig, She, 1994). В статье Мэгсона и Дэка (Megson, Dack, 2011) было проведено сравнение профилей ГкХДД/Ф (концентрацию каждого гексахлорированного конгенера нормировали на суммарную концентрацию всех гексахлорированных конгенов) в яйцах кур на свободном выгуле и почвах, при этом в яйцах наблюдался систематический сдвиг с увеличением относительного вклада 1,2,3,6,7,8-ГкХДД по сравнению с почвами. Обнаруженный сдвиг, очевидно, связан с различиями в коэффициентах бионакопления, поскольку коэффициенты бионакопления даже между конгенерами с одной степенью хлорирования могут различаться более чем в два раза (Pirard, De Pauw, 2006; Kudryavtseva, Shelepchikov, Brodsky, 2020).

В настоящем исследовании также, как правило, наблюдается сдвиг профиля в яйцах относительно профиля в почвах в сторону конгенов с наибольшим коэффициентом бионакопления: 1,2,3,7,8-ПеХДД в случае пентахлорированных конгенов, 1,2,3,6,7,8-ГкХДД в случае гексахлорированных и 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД в случае гепта-хлорированных конгенов. На рисунках 28 и 29 приведены примеры диаграмм с подобным типичным сдвигом профиля в яйцах относительно профиля в почвах. Однако в некоторых исследованных нами хозяйствах наблюдается сдвиг профиля, не соответствующий соотношению коэффициентов бионакопления, что может свидетельствовать о наличии дополнительного поступления

ПХДД/Ф из других источников, помимо почвы. На рисунках 30, 31, 32 и 33 приведены лепестковые диаграммы со сдвигом в сторону некоторых фуранов.

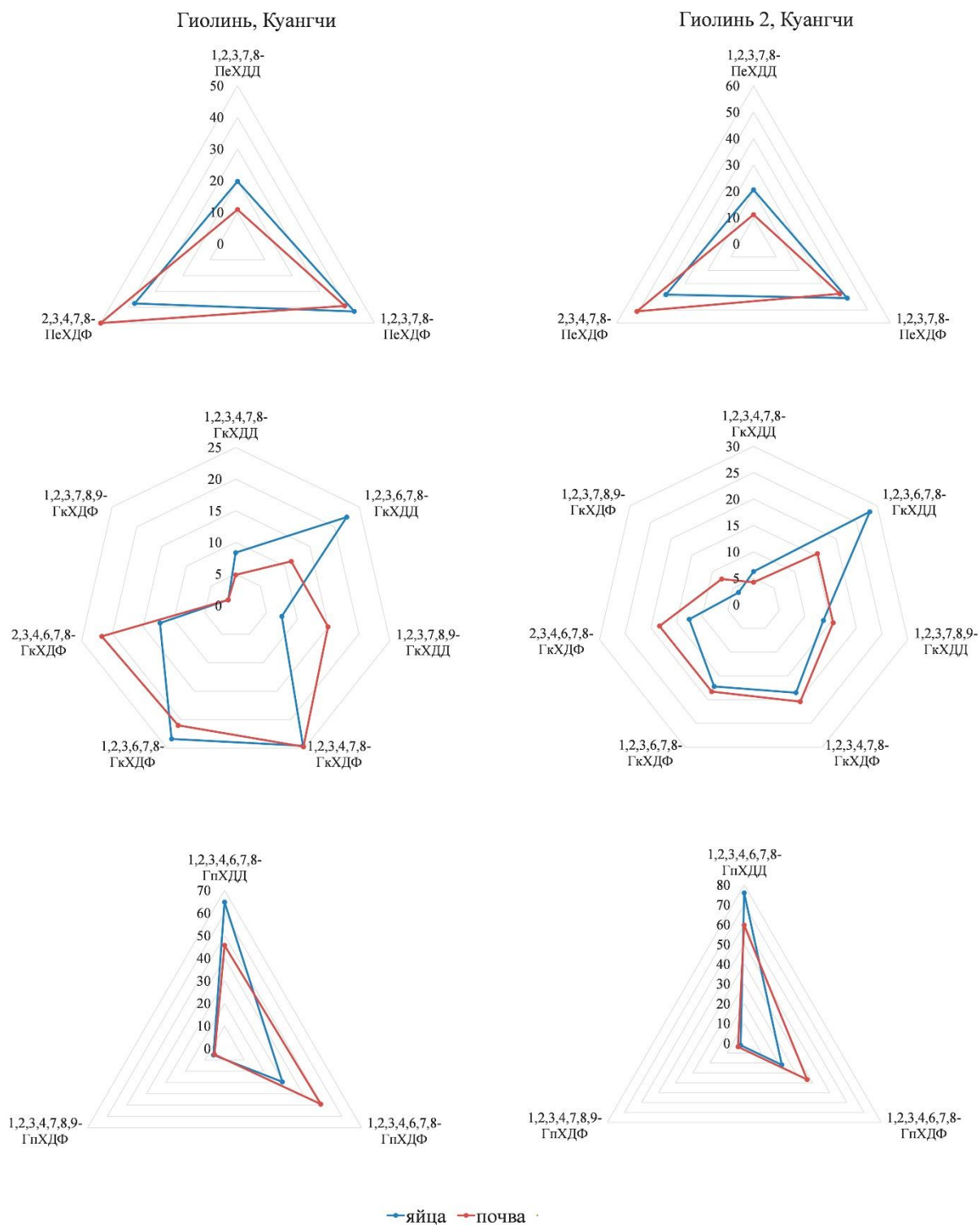


Рисунок 28. Типичное соотношение профилей пента-, гекса- и гептахлорированных конгенов в яйцах кур на свободном выгуле и соответствующих почвах.

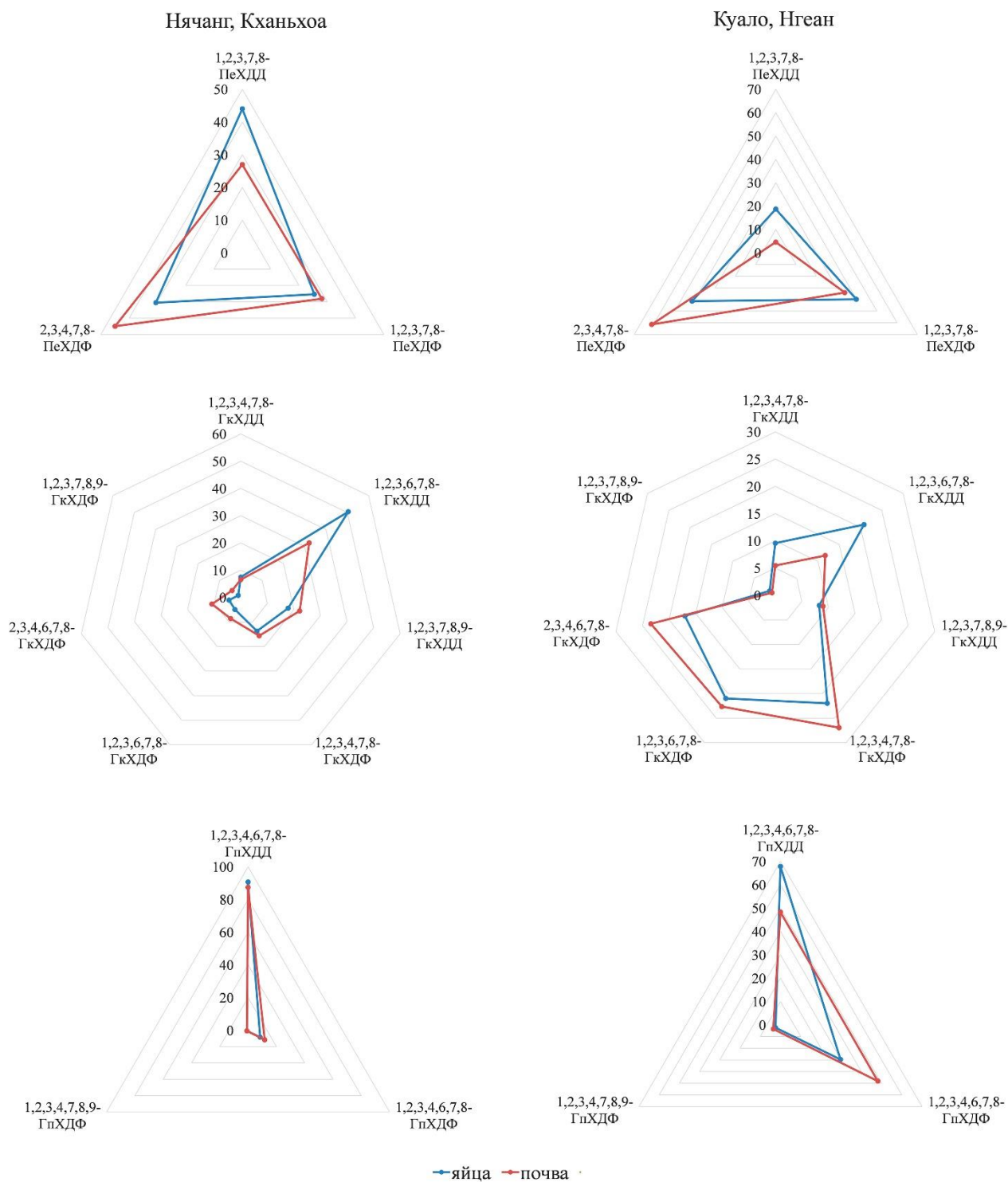


Рисунок 29. Типичное соотношение профилей пента-, гекса- и гептахлорированных конгенов в яйцах кур на свободном выгуле и соответствующих почвах.

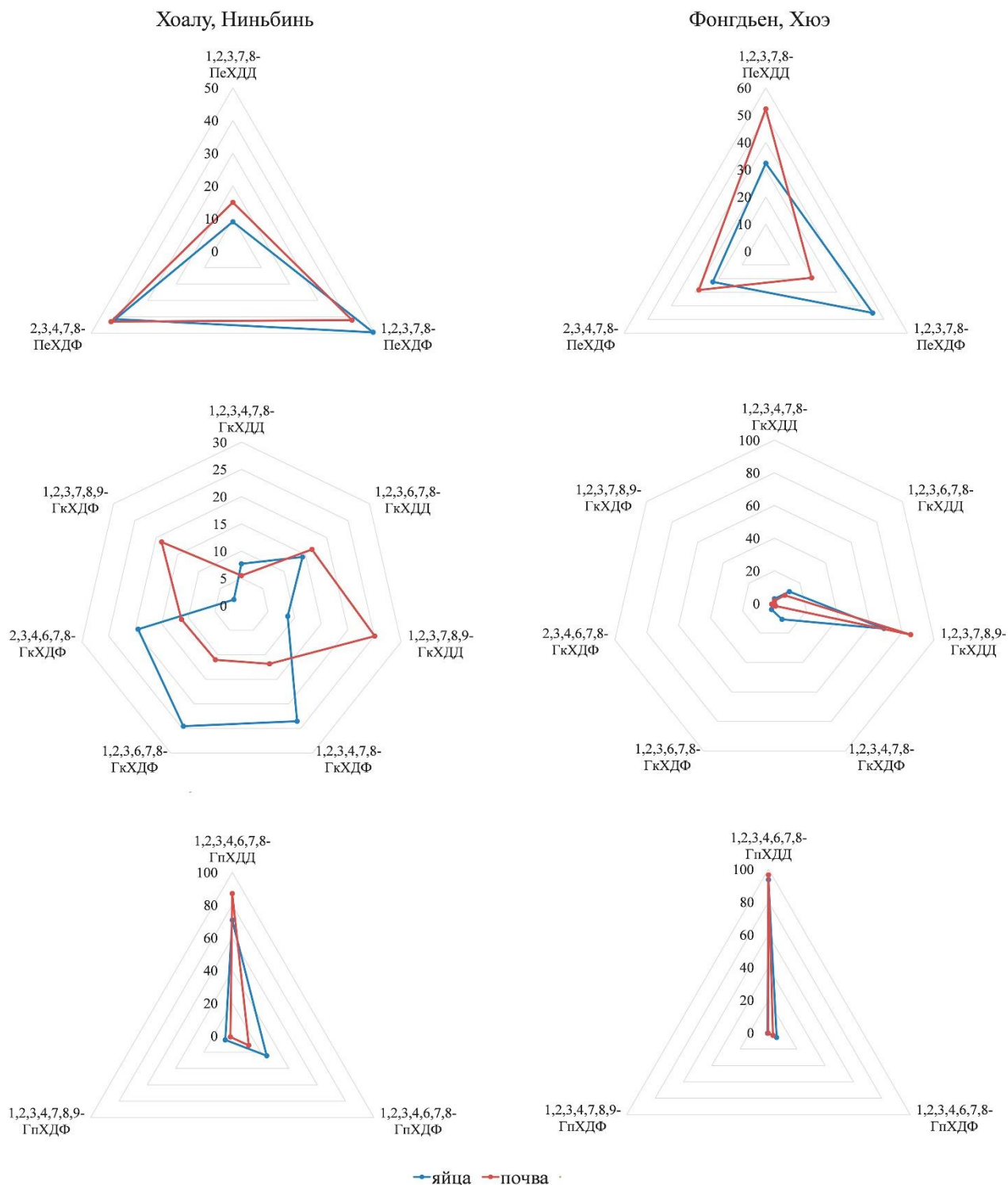


Рисунок 30. Профили пента-, гекса- и гептахлорированных конгенов в яйцах кур на свободном выгуле и соответствующих почвах со сдвигом профиля в яйцах в сторону некоторых фуранов.

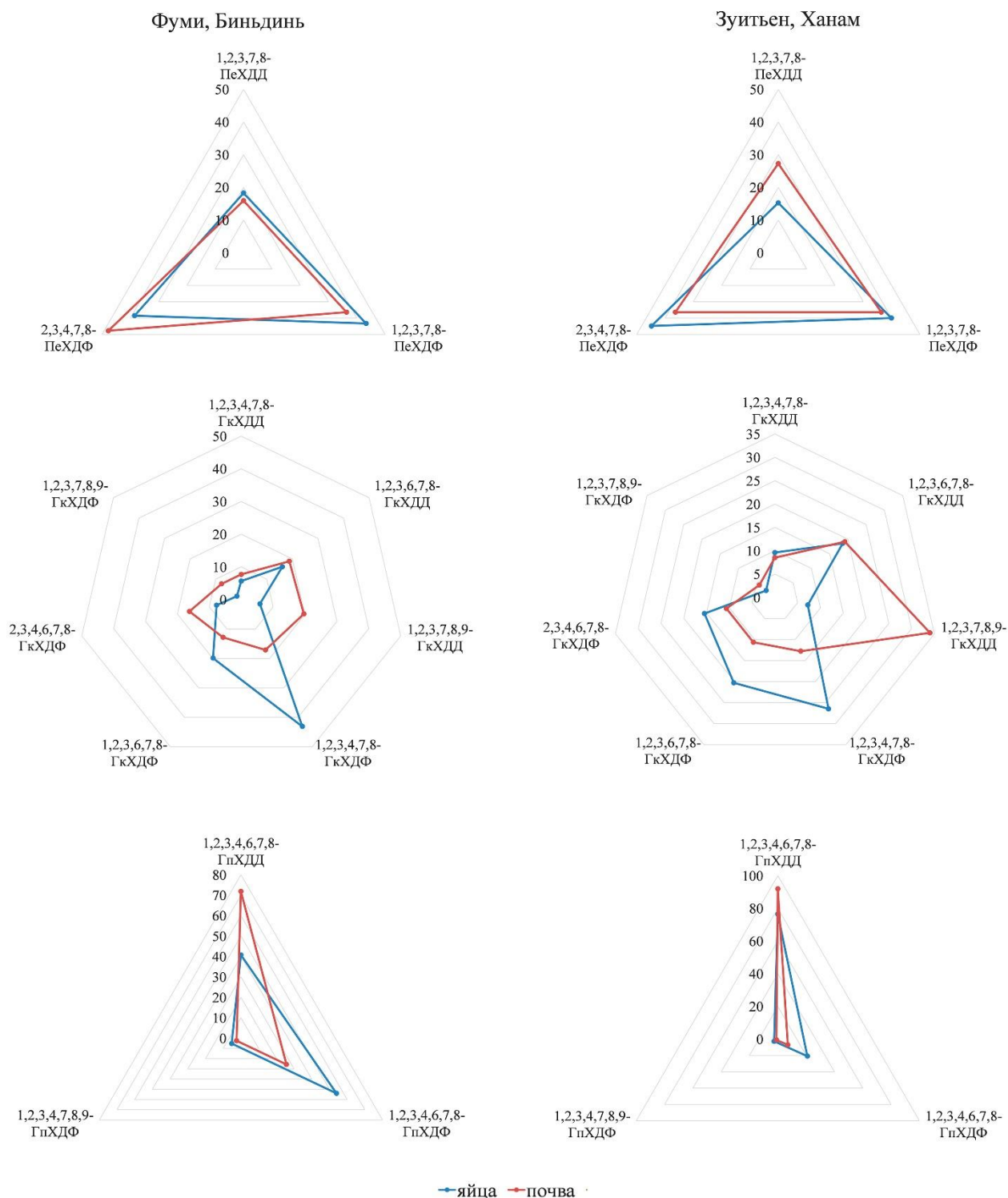


Рисунок 31. Профили пента-, гекса- и гептахлорированных конгенов в яйцах кур на свободном выгуле и соответствующих почвах со сдвигом профиля в яйцах в сторону некоторых фуранов.

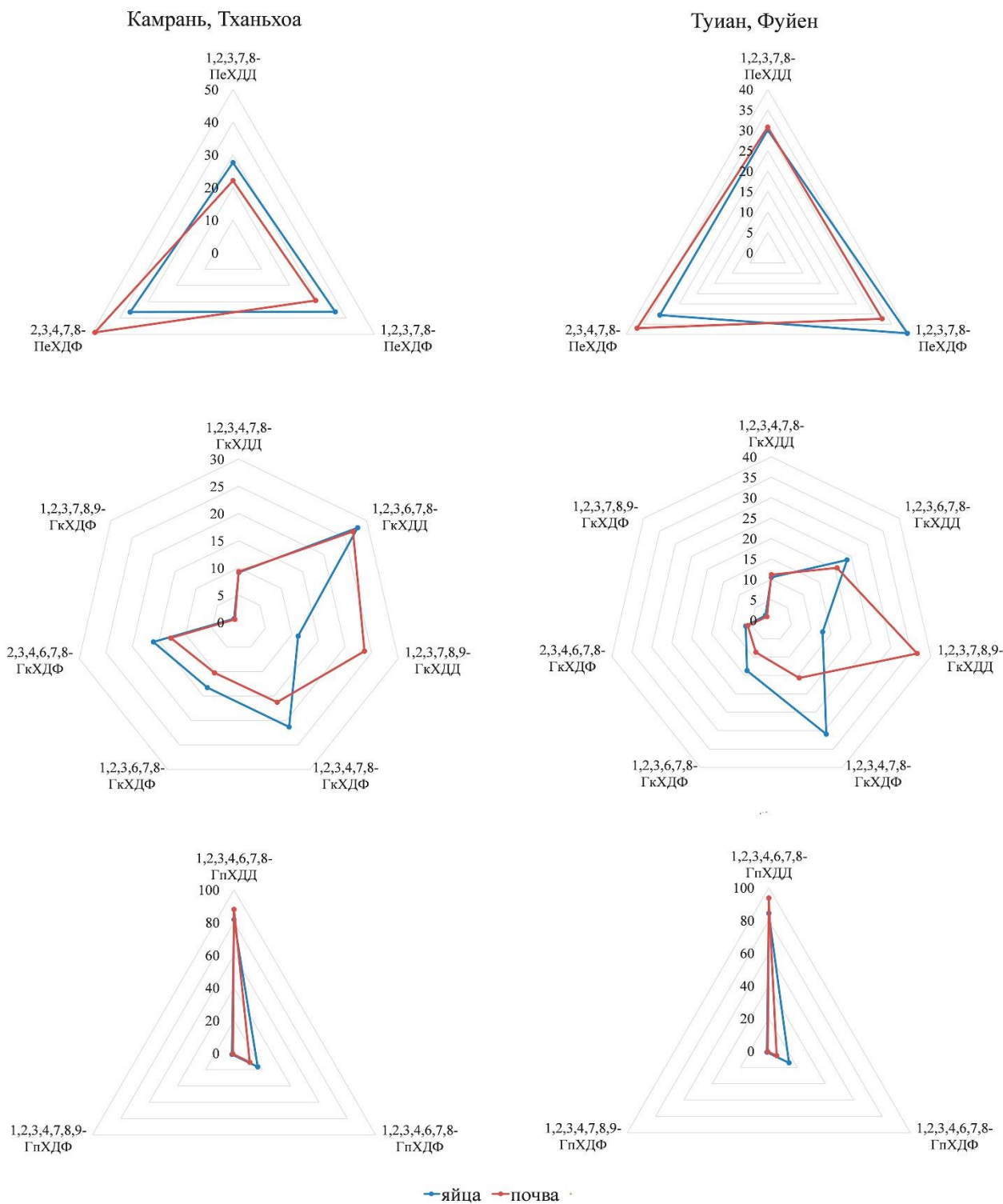


Рисунок 32. Профили пента-, гекса- и гептахлорированных конгенов в яйцах кур на свободном выгуле и соответствующих почвах со сдвигом профиля в яйцах в сторону некоторых фуранов.

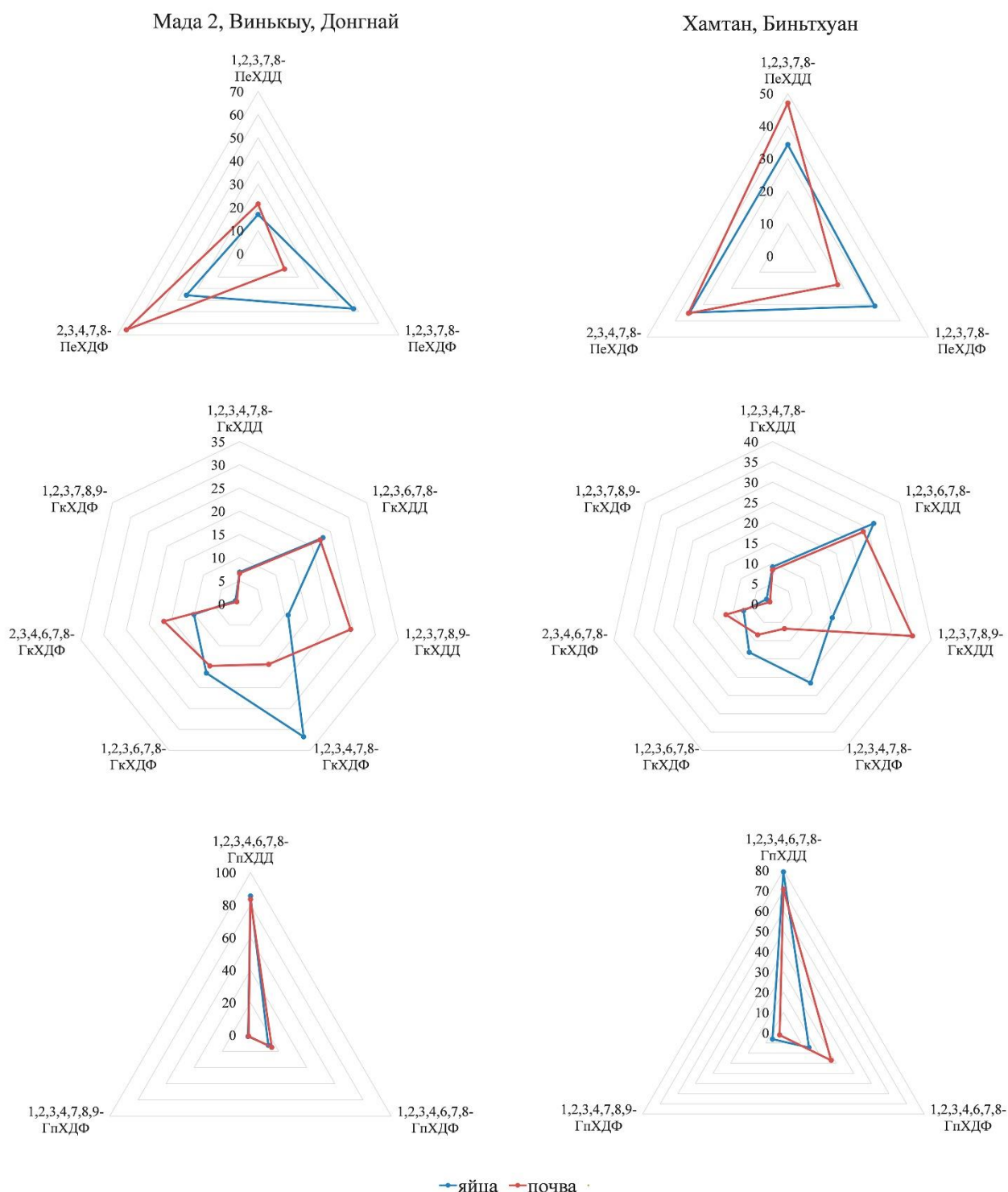


Рисунок 33. Профили пента-, гекса- и гептахлорированных конгенов в яйцах кур на свободном выгуле и соответствующих почвах со сдвигом профиля в яйцах в сторону некоторых фуранов.

Чтобы установить источник дополнительного поступления ПХДД/Ф в яйца на данных участках необходимо провести сравнение с профилями известных источников. На рисунке 34 приведены профили ПeXДД/Ф, ГкXДД/Ф и ГпXДД/Ф некоторых источников ПХДД/Ф, рассчитанные

по литературным данным. Доминирование 1,2,3,4,7,8-ГкХДФ в профиле гексахлорированных конгенов характерно для технических смесей ПХБ, 1,2,3,6,7,8-ГкХДД – для ПХФ. В профиле открытого сжигания доминируют 2,3,4,6,7,8-ГкХДФ, 1,2,3,6,7,8-ГкХДФ и 1,2,3,4,7,8-ГкХДФ. По-видимому, в исследуемых участках дополнительным источником поступления ПХДД/Ф в яйца кур (помимо почвы) может являться зола от открытого сжигания бытовых отходов и, в ряде случаев, примеси ПХБ.

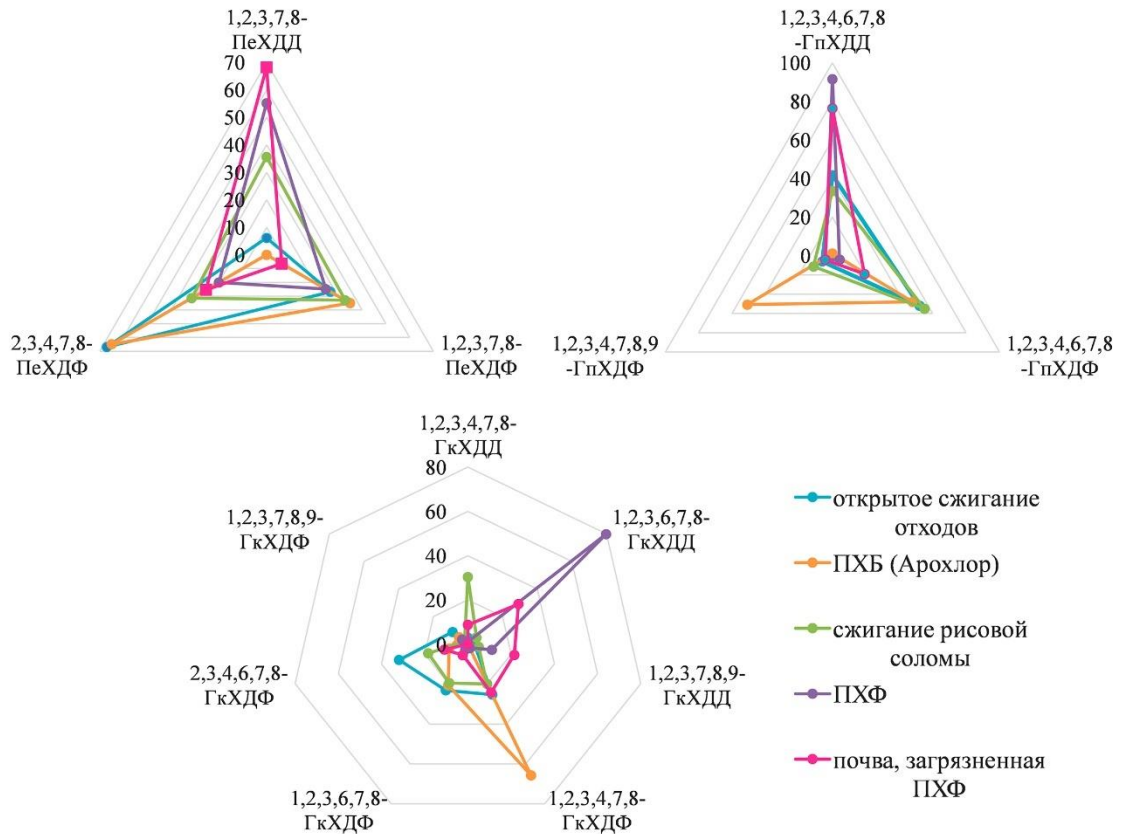


Рисунок 34. Профили пента-, гекса- и гептахлорированных конгенов источников ПХДД/Ф по литературным данным (открытое сжигание отходов (Lemieux et al., 2000), смеси ПХБ (Johnson et al., 2008), сжигание рисовой соломы (Chang et al., 2014), ПХФ (Hagenmaier, Brunner, 1987) и почва, загрязненная ПХФ (Petreas et al., 1991)).

Сопоставление профилей пента-, гекса- и гептахлорированных конгенов в яйцах, почве и золе из двух хозяйств, на территории которых были отобраны пробы золы от сжигания бытовых отходов (Хоан, Бьенхоа, Донгнай и Танфонг, Бьенхоа, Донгнай), подтверждает возможность использования данного метода для выявления поступления ПХДД/Ф в кур из золы. Так, в хозяйстве Хоан профиль в яйцах сдвинут по фуранам аналогично профилю в золе (рисунок 35), особенно отчетливо в случае гекса- и гептахлорированных конгенов, что свидетельствует о том, что зола является дополнительным источником ПХДД/Ф для кур на

данном участке. В хозяйстве в округе Танфонг такого сдвига не наблюдается (рисунок 35) – здесь профиль в яйцах более близок профилю в почвах, следовательно, в данном случае явного вклада золы не наблюдается.

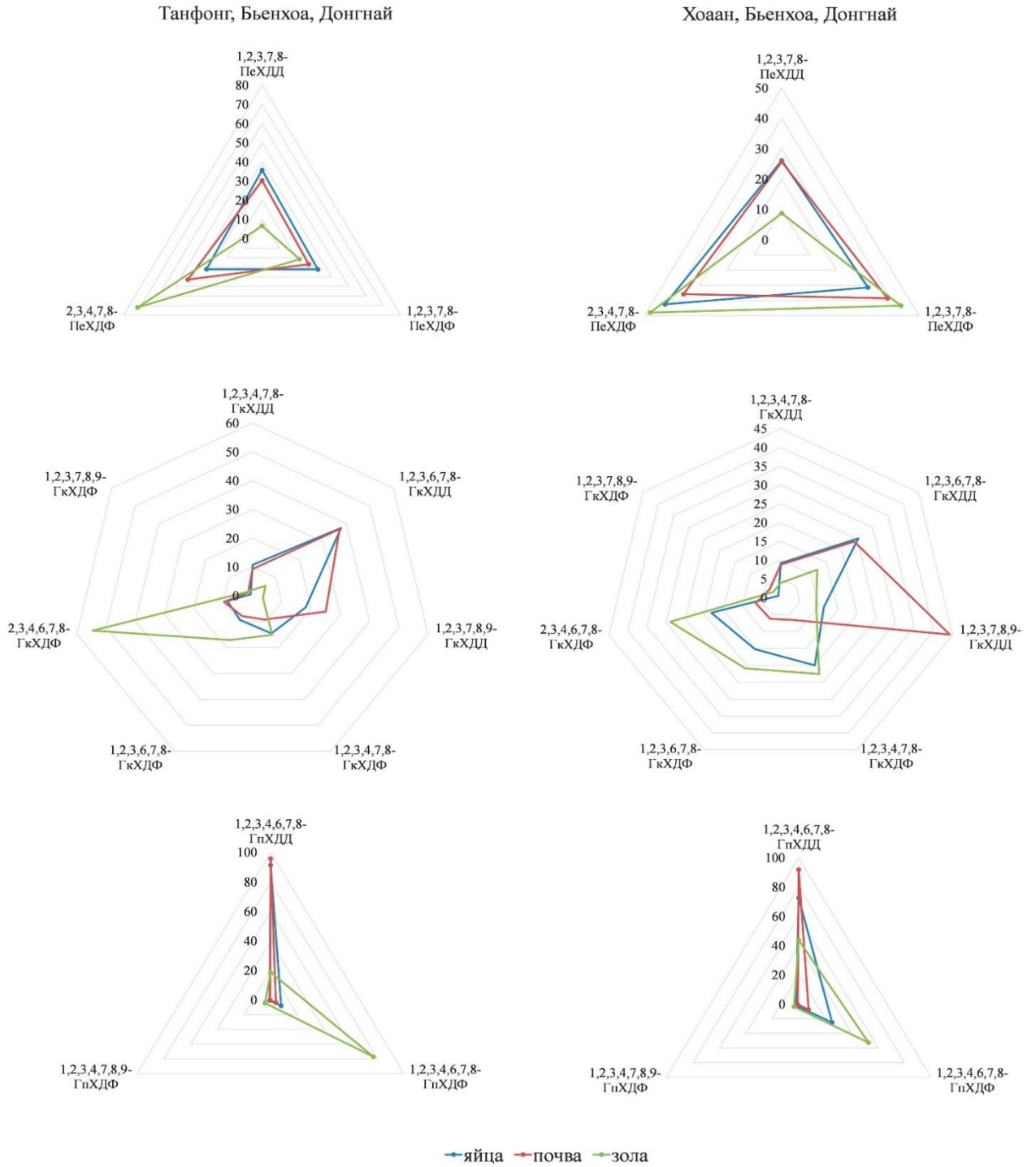


Рисунок 35. Профили пента-, гекса- и гептахлорированных конгенов в яйцах, почве и золе из хозяйств в округе Танфонг, г. Бьенхоа, Донгнай (слева) и в округе Хоаан, г. Бьенхоа, Донгнай (справа)

Кроме того, при анализе лепестковых диаграмм профилей конгенов с одной степенью хлорирования в индивидуальных пробах с одного участка можно также сделать выводы о различиях путей поступления ПХДД/Ф в организм конкретных особей. На рисунке 36 выделяются два образца (3 и 4) со сдвигом профиля, не соответствующим соотношениям коэффициентов бионакопления и характерным для профиля открытого сжигания, в то время как в остальных трех образцах наблюдается типичное распределение. Следует отметить, что эти две пробы выделяются также по полному профилю 2,3,7,8-замещенных конгенов и абсолютным концентрация (глава 3.3.2.). Таким образом, анализ распределения конгенов с одной степенью хлорирования позволяет подтвердить, что повышенное загрязнение отдельных особей на данном участке связано с поступлением ПХДД/Ф из дополнительных источников.

Камрань, Кханьхоа

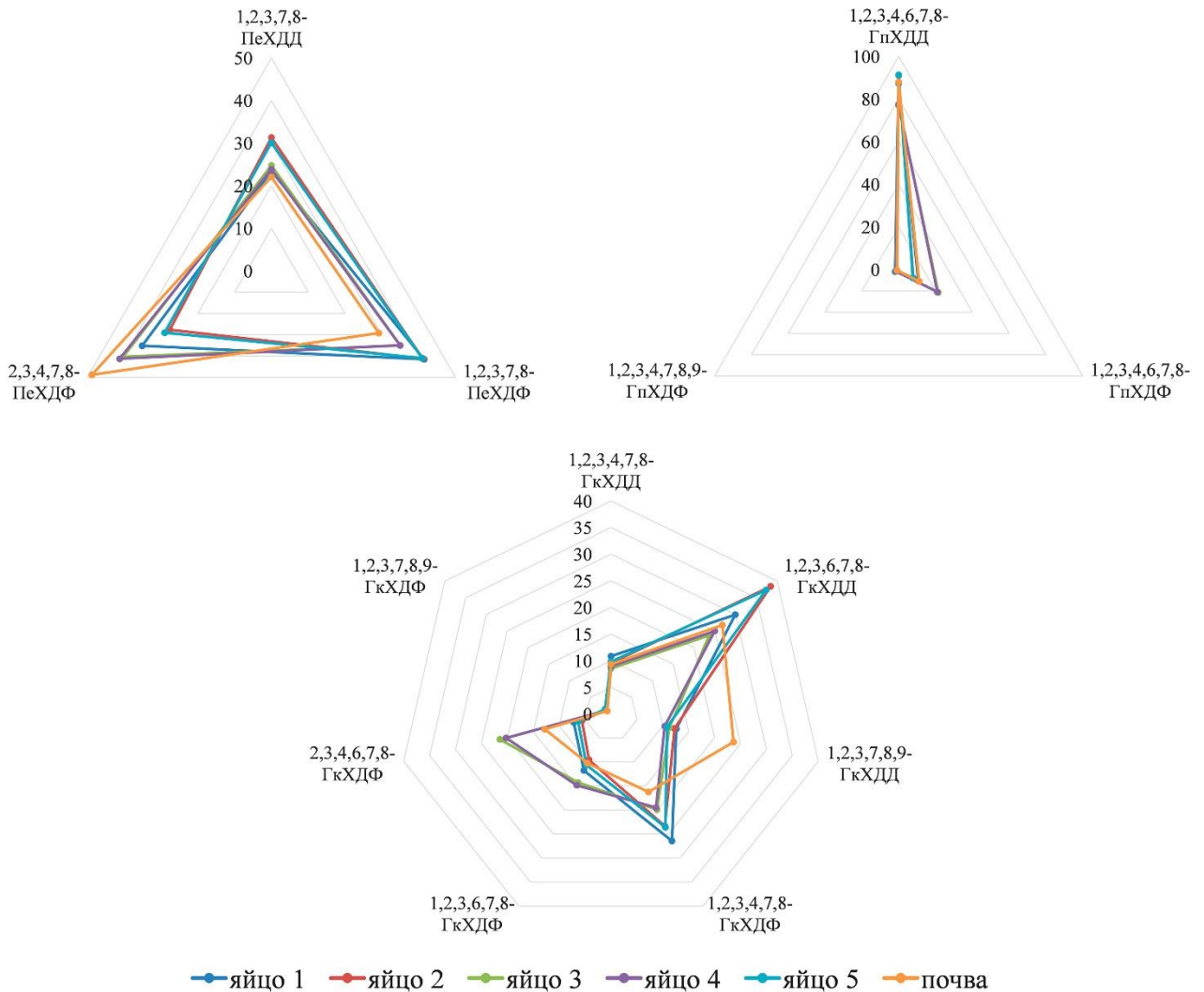


Рисунок 36. Профили пента-, гекса- и гептахлорированных конгенов в индивидуальных яйцах и почве из хозяйства в г. Камрань в провинции Кханьхоа.

Таким образом, общим направлением изменения профиля ПХДД/Ф в процессе бионакопления в яйцах кур на свободном выгуле является снижения вклада ОХДД и увеличение вкладов низкохлорированных конгенов. Сравнение профилей конгенов ПХДД/Ф с одинаковой степенью хлорирования, особенно гексахлорированных в почвах и яйцах позволяет выявить поступление ПХДД/Ф в организм кур из дополнительных источников помимо почвы, в частности золы от сжигания бытовых отходов. Учитывая специфичное распределение гекса-хлорированных ПХДД/Ф в смесях ПХБ и пентахлорфеноле, данный подход также потенциально может отражать поступление ПХДД/Ф из этих источников, в частности, при загрязнении корма ПХБ, или при загрязнении материалов загонов кур ПХФ.

3.5. Идентификация возможных источников ПХДД/Ф

3.5.1. Остаточное влияние Оранжевого Агента

Сохранение до настоящего времени влияния ОА в «горячих точках» (главным образом территории авиабаз, места хранения и утилизации ОА и непосредственно прилегающие к ним участки) не вызывает сомнений. Чрезвычайно высокие концентрации ПХХД/Ф и доминирующий вклад 2,3,7,8-ТХДД (>80 %) в общую токсичность были показаны в почвах на территории и вблизи авиабаз Фукат, Бьехоа, Дананг (Dwernychuk, 2005; Hatfield Consultants, 2009, 2011; Thuong et al., 2015). Высокий вклад 2,3,7,8-ТХДД в общую токсичность (91 ± 9 % непосредственно в местах хранения ОА и 72 ± 17 % вниз по склону от мест хранения ОА) характерен и для бывшей авиабазы Асо в центральном Вьетнаме (Dwernychuk et al., 2002; Le et al., 2019).

Остаточное влияние ОА на территориях, подвергавшихся распылению гербицидов, не столь однозначно. Имеются данные о быстром фотолитическом разложении 2,3,7,8-ТХДД на поверхности листьев и попадании на поверхность почвы лишь небольшого количества (около 6 %) 2,3,7,8-ТХДД, исходно содержащегося в смеси гербицидов (Young et al., 2004). Так, в исследовании Хоанг с соавторами. (Hoang et al., 2014) уровень загрязнения куриных яиц на обработанных ОА территориях был сопоставим с аналогичным на необработанных территориях, при этом вклад 2,3,7,8-ТХДД в общую токсичность на обработанных территориях был несколько выше. Однако выборка в данном исследовании была слишком мала (2 фоновых хозяйства и 3 из обработанной территории) для достоверных выводов.

Для обнаружения различий в профилях ПХДД/Ф в почвах и яйцах кур на южных территориях, подвергавшихся распылению ОА, на южных территориях, не подвергавшихся распылению ОА, и на северных территориях был проведен анализ методом главных компонент

(рисунок 37). И в почвах, и в куриных яйцах выявлены различия в характере загрязнения этих трех групп территорий. Однако из-за специфики трансформации исходных данных, интерпретация обнаруженных различий с точки зрения факторных нагрузок затруднена (Greenacre, 2018). Различие в характере загрязнения яиц кур на свободном выгуле из северной и южной частей Вьетнама было также показано при анализе методом главных компонент сумм концентраций токсичных и нетоксичных ПХДД/Ф (Кудрявцева, Шелепчиков, Бродский, 2013).

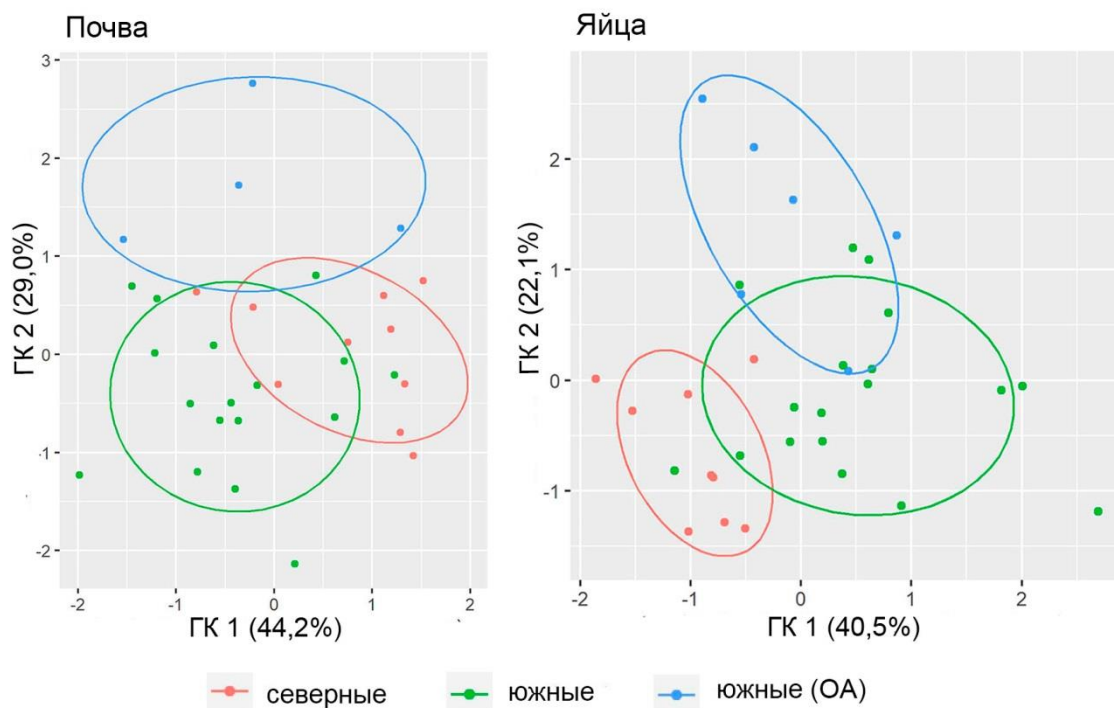


Рисунок 37. Плоскость двух первых главных компонент для профилей ПХДД/Ф в почвах и яйцах.

Основным показателем остаточного влияния ОА является наличие в профиле больших количеств конгенера 2,3,7,8-ТХДД, являющегося маркером 2,4,5-Т, входящей в состав ОА. Диаграммы размаха вклада 2,3,7,8-ТХДД в общий эквивалент токсичности и в суммарную концентрацию ПХДД/Ф в яйцах и почвах приведены на рисунках 38 и 39. Вклад 2,3,7,8-ТХДД в токсичность в яйцах достигал 70 % (среднее значение – 49,8 %) в хозяйствах, подвергавшихся распылению ОА, тогда как в северных и южных, не подвергавшихся обработке ОА территориях в среднем составлял 13,5 и 14,3 % соответственно. В почвах – 59,2 %, 11,6 % и 13,0 % соответственно. В суммарную концентрацию в почвах – 1,77 %, 0,138 % и 0,191 %, в яйцах – 8,83 %, 1,09 % и 0,843 % соответственно. Это согласуется с данными Дверничук с соавторами (Dwernychuk et al., 2002), полученными в 1996-1999 гг., согласно которым вклад 2,3,7,8-ТХДД в

общую токсичность обработанных ОА почв в долине Алюй находилась преимущественно в диапазоне 50-80 %. В исследовании Хоанг с соавторами (Hoang et al., 2014) вклад 2,3,7,8-ТХДД в общую токсичность куриных яиц из трех хозяйств на юге Хошимина (подвергались распылению ОА) составлял 16-34 % в куриных яйцах и 66-68 % в утиных яйцах, а в двух хозяйствах из фоновых территорий в провинции Донгнай – 13-16 %.

Однофакторный дисперсионный анализ логарифмически трансформированных данных и попарное сравнение с помощью теста Тьюки (One-way ANOVA and Tukey Honestly Significant difference (HSD)) показали, что вклад 2,3,7,8-ТХДД и в общую токсичность, и в суммарную концентрацию был статистически значимо выше как в почвах ($p < 0,05$), так и в яйцах кур на свободном выгуле ($p < 0,01$) на участках, подвергавшихся распылению ОА, по сравнению с южными необработанными и северными участками. Вклады остальных конгенов значимо не различались между группами. (Kudryavtseva et al., 2019; 2020).

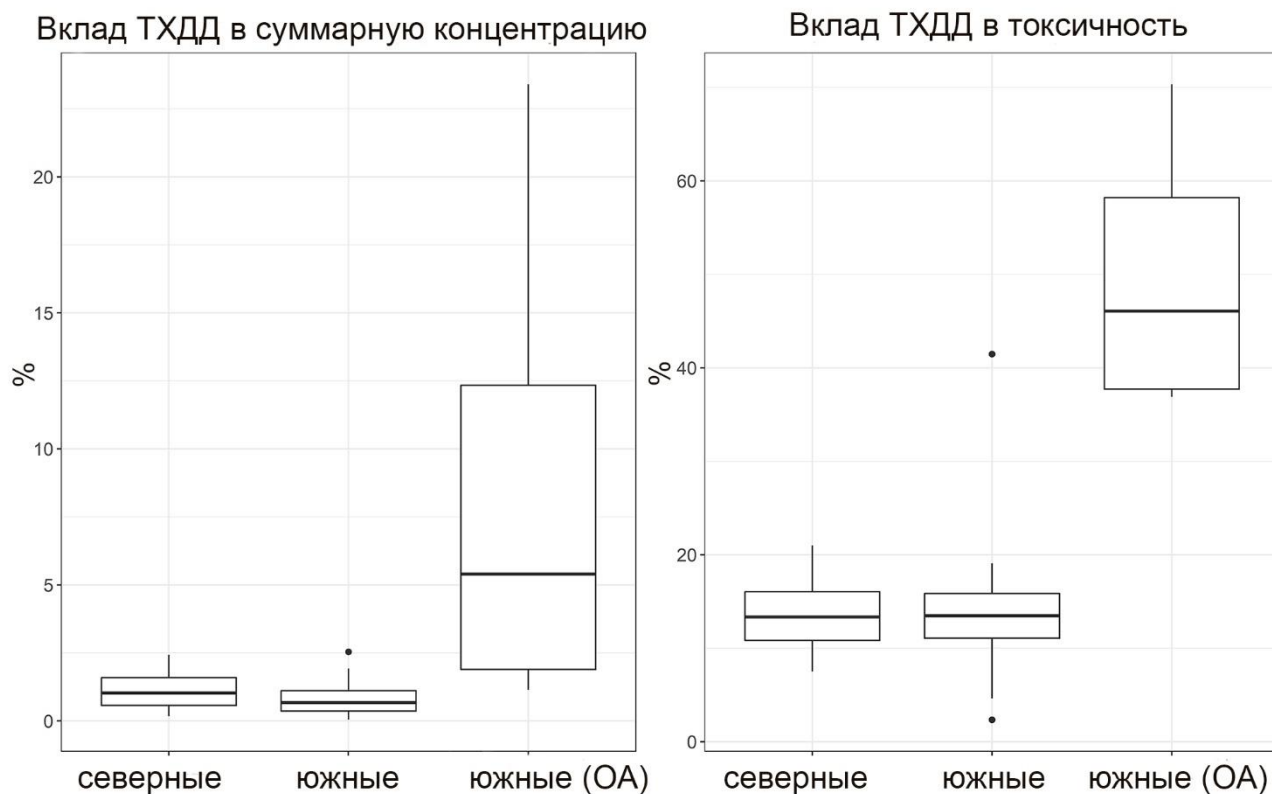


Рисунок 38. Диаграммы размаха вклада 2,3,7,8-ТХДД в суммарную концентрацию и в общую токсичность ПХДД/Ф в куриных яйцах.

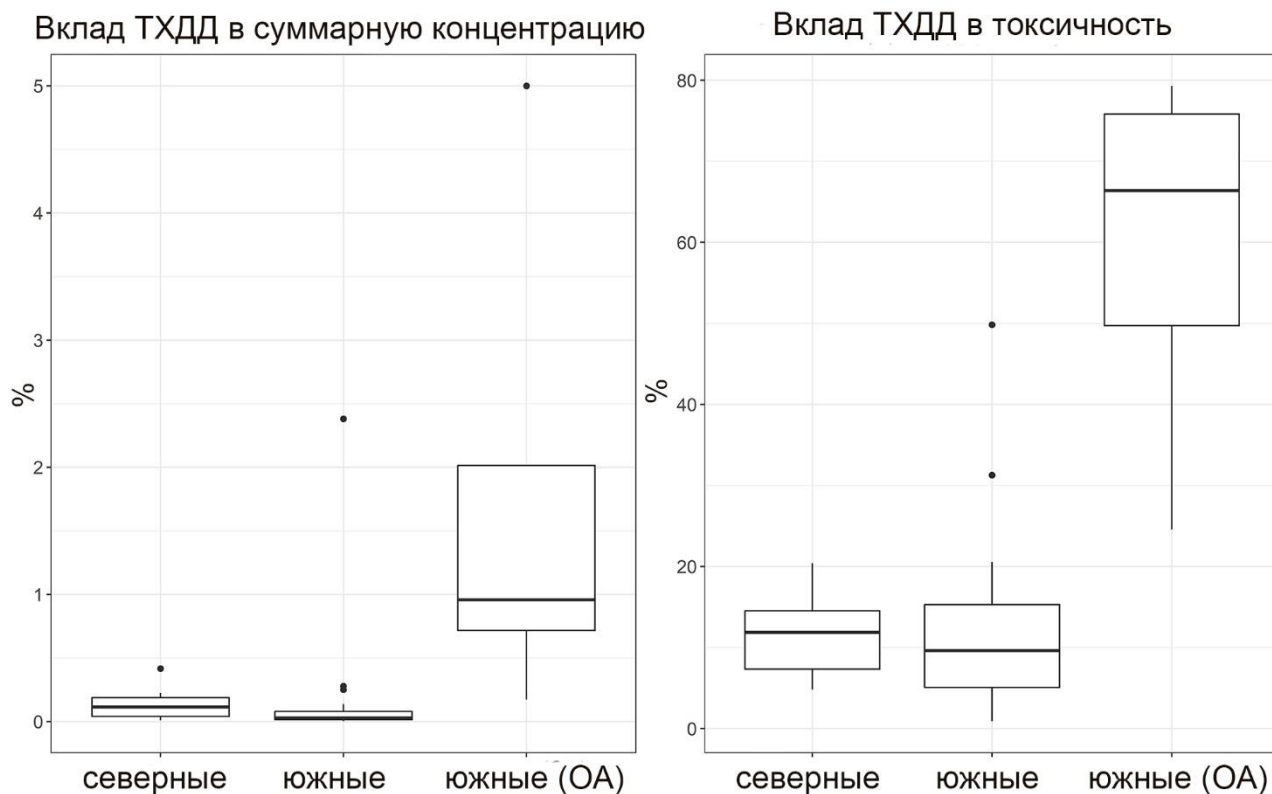


Рисунок 39. Диаграммы размаха вклада 2,3,7,8-ТХДД в суммарную концентрацию и в общую токсичность ПХДД/Ф в почвах

Отдельно следует рассмотреть особенности загрязнения ПХДД/Ф соседних провинций Куангчи и Куангбинь, находящихся соответственно к югу и к северу от демаркационной линии; территория провинции Куангчи подвергалась распылению ОА, провинция Куангбинь – нет. Проведенные в этих провинциях исследования выявили, что в пробах грудного молока и плаценты женщин из провинции Куангчи содержание 2,3,7,8-ТХДД выше по сравнению с провинцией Куангбинь (Фешин et al., 2008; Shelepchikov, Feshin, Brodsky, 2009). Методом главных компонент были также обнаружены различия в профилях ПХДД/Ф в грудном молоке и плаценте женщин из провинций Куангчи и провинции Куангбинь (не опубликовано).

Точки отбора проб куриных яиц и почв из этих провинций отмечены на рисунке 40. Ни одно из четырех хозяйств из провинции Куангчи не было отнесено нами к обработанным ОА территориям, поскольку все они находились на расстоянии более 400 м от траектории боевых вылетов. Однако анализ методом главных компонент профилей ПХДД/Ф с учетом сумм нетоксичных конгенов ПХДД/Ф по степеням хлорирования (матрица 25*7, нормирование на суммарную концентрацию) позволяет выявить некоторые различия в характере загрязнения этих двух провинций (рисунок 41). Различие между провинциями отражено во второй ГК (27,8 % дисперсии в яйцах и 13,6 % дисперсии в почвах). Основной вклад в ГК 2 в почвах

вносили все ГпХДД, нетоксичные ГпХДФ, ОХДФ, все ТХДФ и нетоксичные ПеХДД. В яйцах – все ГпХДД, все ТХДФ, нетоксичные ПеХДФ, ОХДФ, 1,2,3,7,8,9-ГкХДД и нетоксичные ГкХДД.

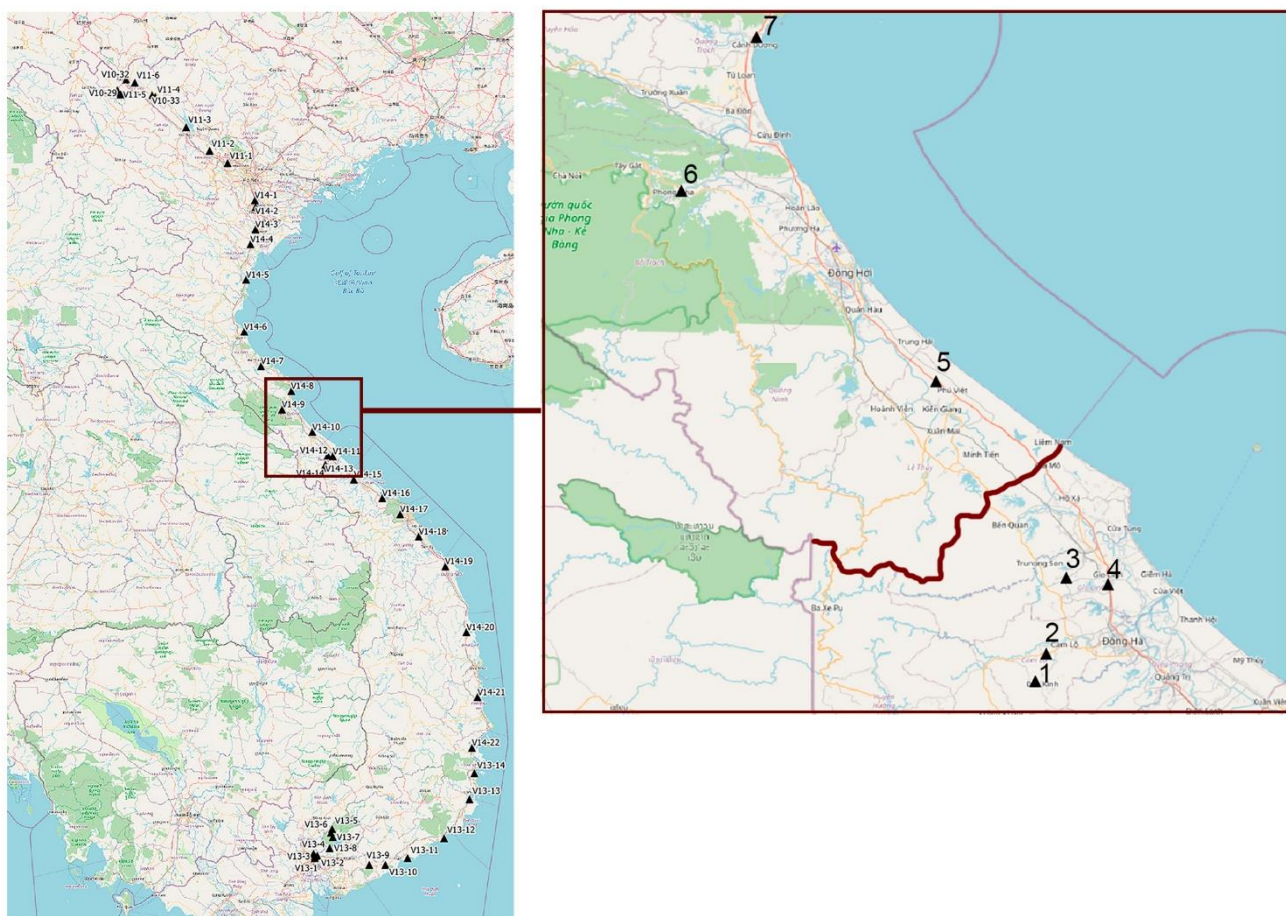


Рисунок 40. Точки отбора в провинциях Куангчи (1-4) и Куангбинь (5-7). Выделена граница между провинциями. Номера точек соответствуют следующим шифрам из списка проб: 1-V14-E/S14, 2-V14-E/S13, 3-V14-E/S12, 4-V14-E/S11, 5-V14-E/S10, 6-V14-E/S9, 7-V14-E/S8 (данные карты © OpenStreetMap contributors).

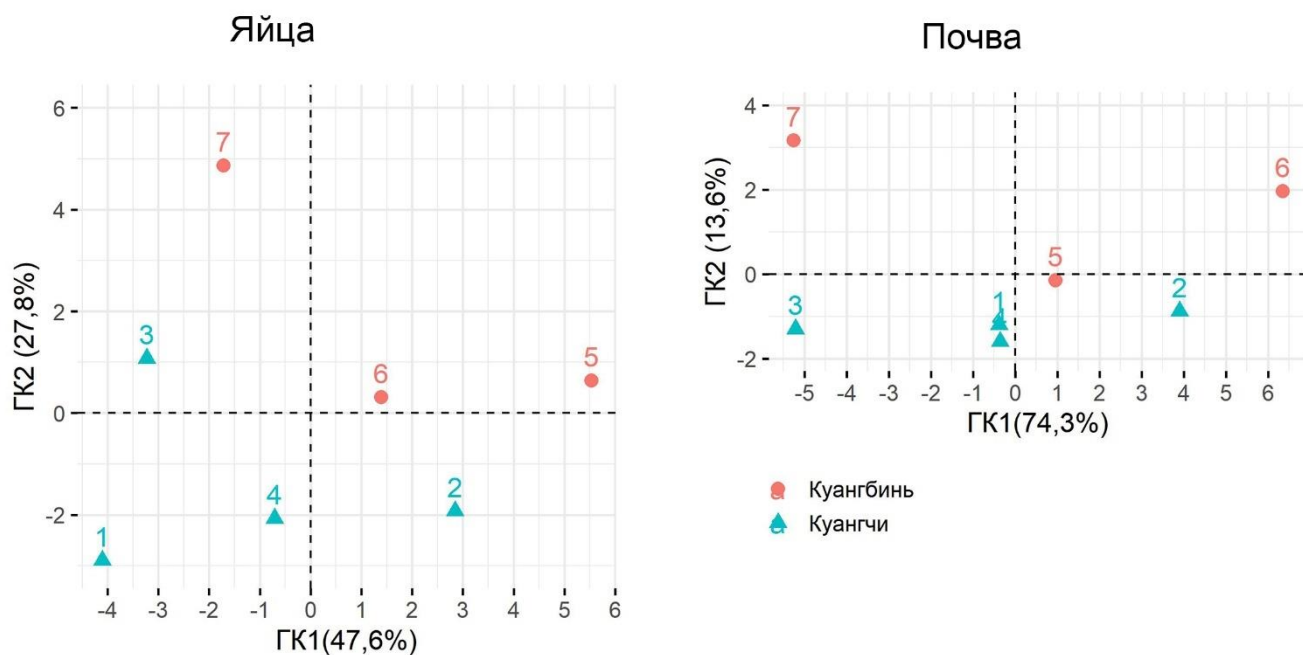


Рисунок 41. Плоскость первых двух ГК для профилей ПХДД/Ф, включая суммы нетоксичных конгенов, в яйцах кур на свободном выгуле и почвах в провинциях Куангчи и Куангбинь.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о сохранении остаточного влияния ОА спустя 40 лет после окончания военных действий не только на территории горячих точек, но и на территориях, подвергавшихся распылению ОА (Kudryavtseva et al., 2019; 2020). Учитывая обнаруженные методом главных компонент различия в профилях между южными необработанными и северными территориями, отличия между профилями загрязнения в провинциях Куангчи и Куангбинь, выражающиеся в том числе во вкладе нетоксичных конгенов, а также меньший разброс концентраций в пробах из северных провинций, можно предположить наличие вторичного загрязнения продуктами сжигания обработанных дефолиантами растительных остатков на всей южной части Вьетнама.

3.5.2. Источники ПХДД/Ф в южной части Вьетнама

Для идентификации источников загрязнения окружающей среды различными химическими веществами существует большое количество многомерных методов. В последние два десятилетия все большее распространение получают так называемые рецепторные модели, раскладывающие профиль в объекте анализа на профили потенциальных источников и позволяющие определить число источников загрязнения, их состав и относительный вклад каждого источника в каждом образце (Mudge, Monti, Pozzi, 2014; Johnson et al., 2015; Mudge,

2015). К таким методам, в частности, относится положительная матричная факторизация (ПМФ). Метод ПМФ широко используется для выявления распределения источников таких загрязняющих веществ как тяжелые металлы, стойкие органические загрязнители, летучие органические вещества. Однако исследований, посвященных идентификации источников ПХДД/Ф, не так много (Uchimiya, Arai, Masunaga, 2007; Sundqvist et al., 2010; Tuan et al., 2017; Sun et al., 2020), а для биологических объектов они единичны (Tian et al., 2008; Assefa et al., 2019).

Идентификация источников ПХДД/Ф в биологических объектах затрудняется изменением профиля конгенов из-за видо-, ткане- и конгенер-специфичного характера бионакопления этих веществ (Petreas et al., 1991; De Vries, Kwakkel, Kijlstra, 2006; Piskorska-Pliszczynska et al., 2014; Assefa et al., 2019). В частности, в биологических пробах, как правило, в большей степени накапливаются 2,3,7,8-замещенные конгенеры, особенно низкохлорированные (Vonn, 1998). Ассефа с соавторами (Assefa et al., 2019) в исследовании загрязнения ПХДД/Ф балтийской сельди (*Clupea harengus*) для корректной идентификации источников предлагают вычислять для индивидуальных конгенов коэффициенты трансформации, аналогичные коэффициентам накопления биота-донные отложения, и трансформировать факторы, выделенные многомерными методами, в профили донных отложений и сравнивать полученные профили с известными профилями источников ПХДД/Ф.

В настоящей работе для пересчета выделенных ПМФ профилей потенциальных источников в яйцах кур на профили источников в почве использовали вычисленные коэффициенты бионакопления. Выделенные методом ПМФ факторы для профилей ПХДД/Ф в почвах и яйцах кур, а также трансформированные факторы для яиц приведены на рисунке 42.

Для почв было выделено 4 фактора. Статистические параметры выбора количества факторов приведены в таблице 3 Приложения. И 3-х и 4-х факторные модели были стабильны (снижение Q меньше 1 %, отсутствовали перестановки (swaps) в DISP анализе), однако в 3-х факторной модели распределение ОХДФ было недостаточно хорошо смоделировано (отношение $Q/Q_{exp} > 4$) и коэффициенты детерминации по всем конгенам были ниже, чем в 4-х факторной модели. 5-ти факторная модель была нестабильна по результатам DISP анализа.

В профиле первого фактора доминировали 2,3,7,8-ТХДД (62 %) и 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД (21 %). 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД преобладал также и в профиле второго фактора (65 %) при вкладах остальных ПХДД от 2 до 10 % и практически полном отсутствии фуранов. Третий фактор характеризовался доминированием 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ (30 %) и большим, по сравнению с другими факторами, вкладом низкохлорированных конгенов, особенно ПХДФ. В профиле 4-го фактора основной вклад вносили 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД (62 %), ОХДФ (20 %) и 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ (11 %) (Кудрявцева и др., 2021; Kudryavtseva et al., 2022).

Для яиц методом ПМФ было выделено 5 факторов. Статистические параметры выбора количества факторов приведены в таблице 4 Приложения. По всем методам оценки ошибок, по значениям коэффициентов детерминации и по полученному значению Q, наиболее близкому к ожидаемому, наиболее стабильной оказалась модель с 5-ю факторами. Модель с 6 факторами оказалась менее стабильна по результатам DISP анализа. Как и в почвах, в профиле первого выделенного фактора доминировал 2,3,7,8-ТХДД (79 %). В профиле второго фактора преобладали 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД (63 %) и 1,2,3,6,7,8-ГкХДД (12 %). Третий фактор характеризовался отчетливым доминированием тетра-, пента- и гексахлорированных фуранов, а четвертый – пента-, гекса- и гептахлорированных диоксинов и фуранов. 5-й фактор был похож на 4-й фактор в почвах, основной вклад приходился на 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД (62 %), ОХДФ (10 %) и 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ (8,6 %).

Для сравнения с выделенными факторами в почвах и с профилями различных известных источников диоксинов, профили выделенных методом ПМФ факторов в яйцах были трансформированы с учетом соответствующих значений коэффициентов бионакопления и затем нормализованы. Полученные профили первого, второго, третьего и пятого трансформированных факторов показали близкое сходство с выделенными почвенными факторами, что свидетельствует о принципиальной возможности использования яиц кур на свободном выгуле для решения проблем идентификации первичных источников ПХДД/Ф в почве (Кудрявцева и др., 2021; Kudryavtseva et al., 2022).

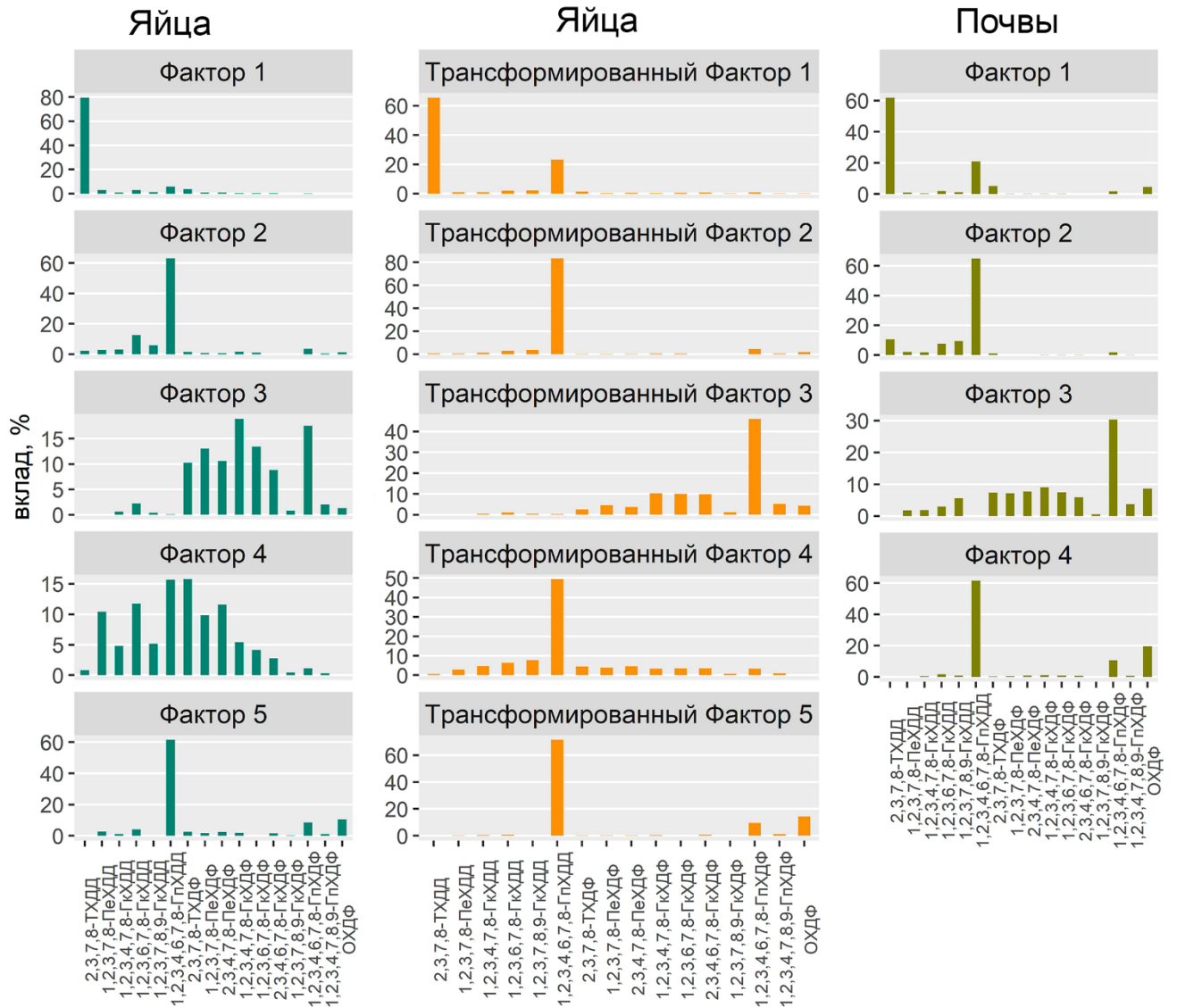


Рисунок 42. Выделенные методом ПМФ факторы в яйцах, трансформированные факторы в яйцах, и факторы в почвах

Для корректного сравнения почвенных факторов и трансформированных факторов с профилями источников, профили источников, приведенные в литературе, были нормализованы к сумме 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф без учета ОХДД, поскольку ОХДД был исключен при моделировании. Полученные нормализованные профили возможных источников представлены на рисунке 43. Вклады источников в общее загрязнение в различных хозяйствах приведены на рисунке 44 для яиц и на рисунке 45 для почв.

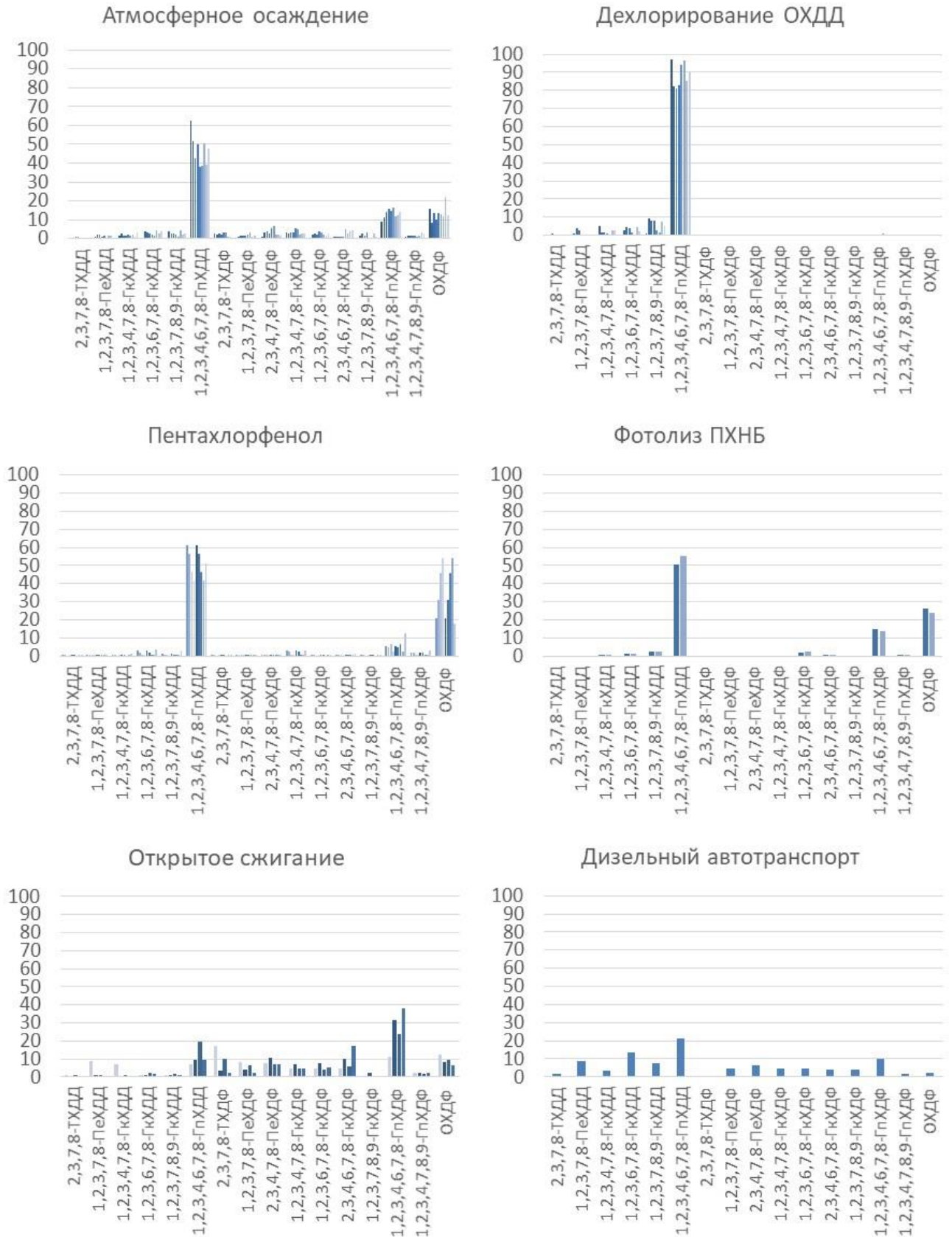


Рисунок 43. Профили ПХДД/Ф различных источников, нормализованные к сумме 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф за исключением ОХДД. Атмосферное осаджение: профиль атмосферного осаджения в донных отложениях (Assefa et al., 2019), атмосферное осаджение в

фоновых районах Дании (Hovmand, Vikelsøe, Andersen, 2007), атмосферный воздух в Центральном Вьетнаме (Thuan et al., 2013), атмосферный воздух сельский районов США (Cleverly et al., 2007), атмосферный воздух в сельский и городских районах в пригороде Хошимина, Вьетнам (Trinh et al., 2018); Профиль дехлорирования ОХДД: почва из Квинслэнда, Австралия (Gaus et al., 2001), почвы из района Шапа в провинции Лаокай, Вьетнам (Shelepchikov, Brodsky, Vasina, 2011), глина с севера Вьетнама (Тропцентр, 2002), глина из Камеруна и Зимбабве (Reeuwijk et al., 2013); Открытое сжигание: сжигание рисовой соломы (Chang et al., 2014), зола после открытого сжигания в бочках (Lemieux et al., 2000), зола из частных хозяйств Вьетнама (Kudryavtseva, Shelepchikov, Brodsky, 2020); Фотолиз ПХНБ (Holt et al., 2012); Пентахлорфенол: почвы и донные осадки, загрязненные ПХФ (Petreas et al., 1991; Li et al., 2012), препараты ПХФ (Hagenmaier, Brunner, 1987); Выхлопы дизельного автотранспорта (Rey, Font, Aracil, 2014).

Первый фактор с доминированием 2,3,7,8-ТХДД очевидно представляет остаточное влияние ОА. Характерно, что наибольший вклад этого фактора отмечается в образцах из «горячих точек» и из участков, подвергавшихся распылению ОА. Вклад этого источника достигает 94 % в яйцах и 96 % в почвах в хозяйствах вблизи авиабазы Бьенхоа (районы Быулонг, Танфонг и Куангвинь). В районе Хоаан на противоположном берегу реки Донгнай вклад ОА в загрязнение почв был обнаружен только в одном из трех хозяйств и составил всего 1 %, в яйцах из этого района его вклад составил 2 %. В хозяйствах за пределами г. Бьенхоа на территориях, обработанных ОА, вклад этого источника принимал значения от 12 % до 31 % в почвах и от 4 % до 45 % в яйцах. Невысокий вклад (1-2 %) первого фактора также был обнаружен в трех пробах почвы из хозяйств, не подвергавшихся непосредственному распылению ОА: в районе Винькью провинции Донгнай и в двух хозяйствах из района Джиолинх в провинции Куагчи. Траектории ближайших к хозяйствам в районе Джиолинх боевых вылетов по распылению ОА проходили на расстоянии 600 и 900 м. Вклад данного фактора (0.3-5 %) был выделен и в яйцах из этих хозяйств, а также нескольких других хозяйств из необработанных территорий.

Второй трансформированный фактор характеризуется повышенным вкладом 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД, низкими концентрациями других ПХДД, доминированием 1,2,3,7,8,9-ГкХДД среди ГкХДД и практически полным отсутствием фуранов. Второй фактор, выделенный для почв, характеризуется аналогичным профилем за исключением несколько более высокого вклада 2,3,7,8-ТХДД. Подобный профиль часто относят к природному образованию и, как правило, он характеризуется высоким содержанием ОХДД, общим доминированием высокохлорированных диоксинов, доминированием 1,2,3,7,8,9-ГкХДД среди ГкХДД и отсутствием или низким содержанием фуранов. При нормировке на суммарную концентрацию 2,3,7,8-замещенных

конгенеров за исключением ОХДД, этот профиль ожидаемо характеризуется почти полным доминированием 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД. Однако, как было показано Гаус с соавторами (Gaus et al., 2002), подобный профиль является результатом процессов дехлорирования ОХДД, а не какого-то определённого первичного источника. В настоящей работе данный профиль будет далее условно называться как «профиль дехлорирования ОХДД». Существует несколько возможных первичных источников с доминирующим образованием ОХДД, которые могут привести к подобному профилю. Так, в настоящее время существуют убедительные доказательства природного формирования диоксинов на поверхности глинистых минералов. Природное образование диоксинов в каолинистых глинах было подтверждено методами изотопного анализа (радиоуглеродным методом, CSIA- $\delta^{37}\text{Cl}$, CSIA- $\delta^{13}\text{C}$). Была предложена гипотеза их абиогенного природного образования за счет реакций на поверхности глинистых минералов (Holmstrand et al., 2006; Nogii et al., 2008). Возможность образования ПХДД в присутствии глинистых минералов *in situ* в почвах и отложениях была подтверждена экспериментально: ОХДД спонтанно образовывался при смешивании ПХФ с Fe(III)-монтмориллонитом в естественных условиях, а реакция с 2,4,5-ТХФ приводила к образованию непосредственных предшественников 2,3,7,8-ТХДД и 1,2,4,7,8-ПехДД. При этом в данных экспериментах не было обнаружено образования фуранов, что также согласуется с наблюдаемым профилем в ископаемых глинах (Gu et al., 2008, 2011).

Другим возможным источником с доминирующим образованием ОХДД является его образование из промышленных хлорфенолов и ряда других пестицидов, таких как пентахлорнитробензол (ПХНБ), как было показано в почвах Австралии (Gaus et al., 2002; Holt et al., 2010). При воздействии солнечного света на ПХНБ происходило образование значительных количеств ОХДД (Holt et al., 2012), при этом после 83 и 197 часов экспозиции среди гексахлорированных конгенеров преобладал 1,2,3,6,7,8-ГкХДД (что характерно для ПХФ и загрязненных им почв и донных осадков (Hagenmaier, Brunner, 1987; Gifford et al., 1996; Li et al., 2012)), тогда как спустя 883 часа экспозиции профиль трансформировался к преобладанию 1,2,3,7,8,9-ГкХДД, характерному для профиля «природного образования». Следует, однако, отметить, что ПХНБ не зарегистрирован во Вьетнаме (FAO, 2015). Кроме того, специфический профиль дехлорирования ОХДД наблюдается в том числе и в почвах севера Вьетнама (Shelepchikov, Brodsky, Vasina, 2011), однако согласно Шехтеру с соавторами (Schecter et al., 2018), ПХФ в северной части Вьетнама не использовался.

Данный фактор вносит вклад не только на участках с высокими абсолютными концентрациями ОХДД (в районах Быулонг, Танфонг, Хоаан, Фондиен, Камрань, Хоаванг, содержание ОХДД в которых составляет 650-2500 пг/г), но отмечается повсеместно и даже доминирует в некоторых участках с низкими суммарными концентрациями ПХДД/Ф

(например, в районе Фуми провинции Биньдинь, где содержание ОХДД в почве составляет 26,1 пг/г, а суммарная концентрация 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф – 31,8 пг/г, что сравнимо с уровнями, обнаруживаемыми в среднеевропейском первичном каолине (Schmitz et al., 2011)). Характерно, что в исследовании Ли с соавторами (Li et al., 2012) почвы, профиль которых использовали в настоящей работе в качестве эталонного профиля загрязнения почв ПХФ, находятся в умеренном климате, тогда как почвы с высоким содержанием ОХДД в Квинсленде (Австралия) и во Вьетнаме находятся преимущественно в субтропическом и тропическом климате. Таким образом, на исследуемой территории специфический профиль дехлорирования ОХДД может быть результатом не только природного абиогенного образования, но и предельной трансформации в тропических и субтропических условиях других антропогенных источников, включая использование пестицидов.

Что касается третьего фактора, то общепризнанным является, что большой вклад низкохлорированных фуранов характерен для термических источников. Однако, поскольку профиль термических источников сильно различается даже между сходными процессами, ПМФ не выделила разные термические источники в почвах. Поскольку большинство хозяйств исследуемой территории расположено в сельской местности вдали от промышленных источников, в качестве наиболее вероятного источника можно предположить открытое сжигание бытовых и сельскохозяйственных отходов, которое является распространенной практикой во Вьетнаме. Было также показано, что эти источники доминируют в загрязнении атмосферного воздуха в сельских районах Вьетнама (Tuan et al., 2017). Вклад данного фактора достигал 57 % в яйцах и 77 % в почвах в зависимости от участка.

Четвертый трансформированный фактор, по-видимому, отражает еще один термический источник. Его профиль схож с профилем выхлопов дизельного автотранспорта (Rey, Font, Aracil, 2014). Вклад данного фактора достигал 67 %. В наиболее удаленных от транспортных магистралей хозяйствах (культурно-природный парк Донгнай, хозяйство в провинции Туйан) вклад данного фактора не обнаруживался. Этот фактор также не был выделен в почвах (по-видимому, модель не могла отделить его от фактора атмосферного осаждения), что свидетельствует о том, что анализ яиц кур на свободном выгуле может лучше отражать наличие источников с низкохлорированными конгенерами.

Пятый трансформированный фактор и четвертый фактор в почвах близки к профилю атмосферного переноса (атмосферного осаждения), который при нормировке на суммарную концентрацию за исключением ОХДД характеризуется доминированием 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД (40-60 %), 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ (10-15 % и ОХДФ (10-20 %). Его вклад достигал 88 % в почвах и 68 % в яйцах в зависимости от участка. Осаждение из атмосферного воздуха также было выделено как один из основных источников в районе бывшей авиабазы Асо в центральном

Вьетнаме (Le et al., 2019). Этот фактор также может быть отнесен к ПХФ, поскольку известно о широком использовании ПХФ на территории Южного Вьетнама (Schechter et al., 2018). Однако профили примесей ПХДД/Ф в ПХФ и почвах, загрязненных ПХФ, как правило характеризуются вкладом 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ в несколько раз меньшим вклада ОХДФ, тогда как в данном факторе и в профилях атмосферного осадения наблюдаются приблизительно равные вклады этих двух конгенов.

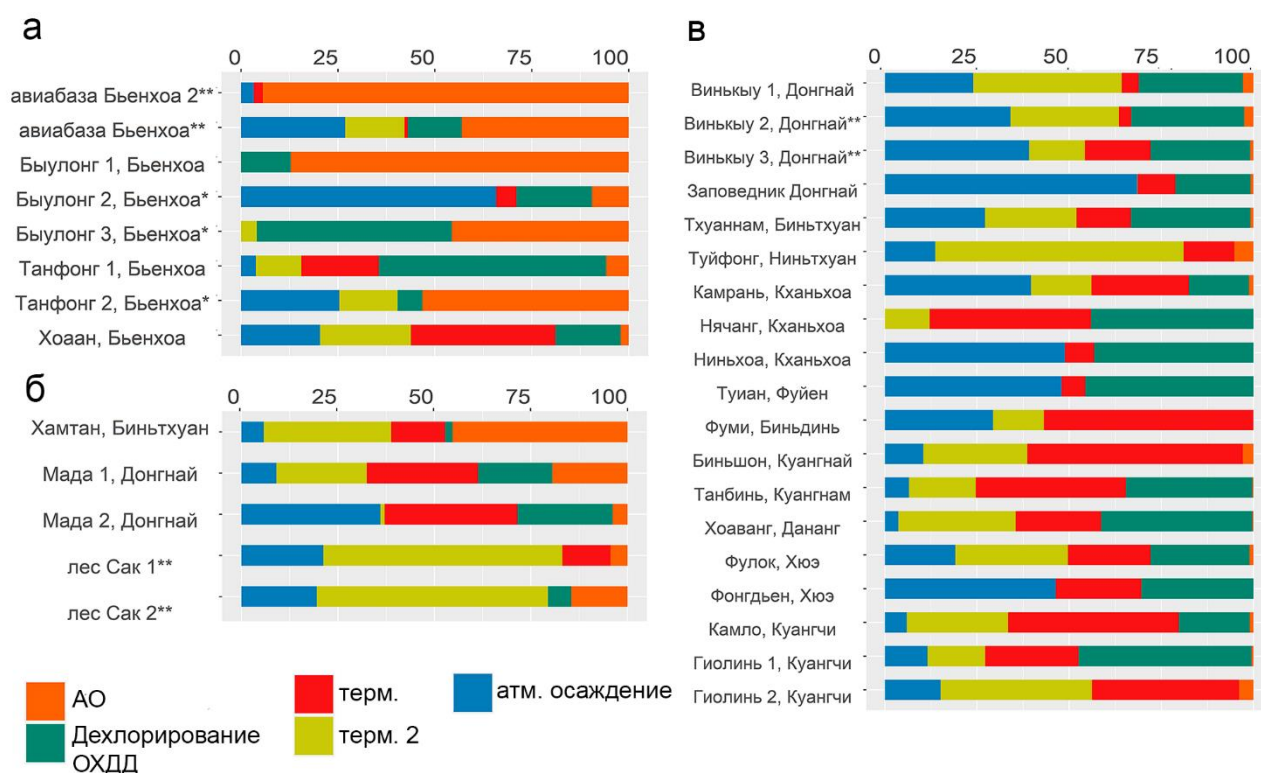


Рисунок 44. Вклады факторов по участкам в яйцах. а – хозяйства из г. Бьенхоа; б – хозяйства из обработанных территорий; в – хозяйства из необработанных ОА территорий. *пробы, отобранные в 2007 и 2008 гг; **по данным из статьи (Hoang et al., 2014).

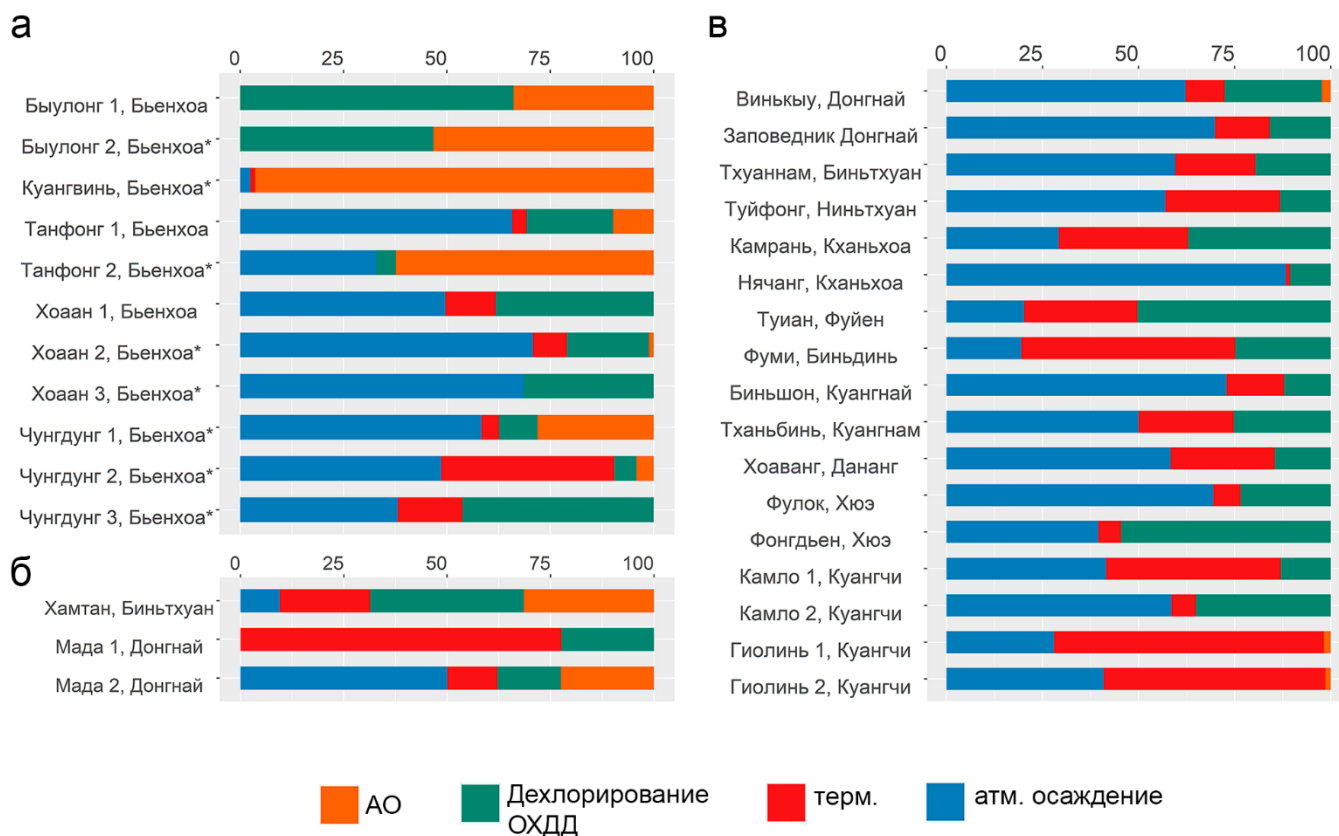


Рисунок 45. Вклады факторов по участкам в почвах. а – хозяйства из г. Бьенхоа; б – хозяйства из обработанных территорий; в – хозяйства из необработанных ОА территорий. * пробы, отобранные в 2007 и 2008 гг.

Таким образом, анализ методом ПМФ профилей ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле выделил 5 основных источников диоксинового загрязнения на территории южной части Вьетнама: два термических источника (наиболее вероятно открытое сжигание бытовых отходов и растительных остатков), фоновое осаждение из атмосферы, Оранжевый Агент и источник с профилем дехлорирования ОХДД, который может являться как природным абиогенным образованием, так и предельной трансформацией в тропических и субтропических условиях любого первичного антропогенного источника, включая использование некоторых пестицидов. Анализ методом ПМФ профилей ПХДД/Ф в почвах выделил 4 источника (был выделен только 1 термический источник). Вклады различных источников сильно варьировали между участками. В частности, вклад ОА в горячих точках и в обработанных ОА территориях достигал в яйцах – 94 % и 45 % соответственно, в почвах – 96 % и 31 % соответственно. Такой большой вклад согласуется с высокими уровнями эквивалентной токсичности, обнаруженными на этих участках. Основными источниками на участках, не подвергавшихся распылению ОА, являются открытое сжигание, выхлопы автотранспорта, атмосферное осаждение и источники с специфическим профилем дехлорирования ОХДД. Как правило, вследствие конгенер-

специфического характера бионакопления, в яйцах наблюдается повышенный вклад источников с большим вкладом низкохлорированных конгенов (Кудрявцева и др., 2021; Kudryavtseva et al., 2022).

Следует, однако, учитывать, что данный метод подходит для идентификации основных источников, общих для исследуемого массива данных, и не выделяет локальные специфические источники, характерные для единичных хозяйств (например, специфический источник с повышенным вкладом 1,2,3,7,8,9-ГкХДД в хозяйстве в г. Хюэ).

В целом, анализ методом ПМФ профилей ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле с последующей трансформацией выделенных факторов позволяет адекватно идентифицировать первичные источники ПХДД/Ф в почвах и может быть более чувствительным подходом для идентификации источников ПХДД/Ф с низкими степенями хлорирования (Кудрявцева и др., 2021; Kudryavtseva et al., 2022).

3.6. Возможность использования яиц других видов птиц для биоиндикации диоксинового загрязнения Вьетнама.

Для оценки возможности использования в биоиндикации диоксинового загрязнения территории Вьетнама яиц других видов птиц было изучено загрязнение диоксинами яиц домашних уток, а также двух видов диких птиц.

3.6.1. Загрязнение ПХДД/Ф яиц домашних уток

Потенциальным объектом для характеристики загрязнения диоксинами водных экосистем являются яйца водоплавающих птиц, в условиях частных хозяйств Вьетнама – яйца домашних уток.

Данные по содержанию ПХДД/Ф в утиных яйцах были доступны только из 3 провинций в южной части Вьетнама (Донгнай, Контум и Дакнонг) и из одной провинции в северной (Лаокай), по одному хозяйству из каждой (рисунок 46). Высокий уровень загрязнения был обнаружен только в одном хозяйстве: в леспромхозе Мада (провинция Донгнай, хозяйство находилось в зоне распыления ОА). Суммарный эквивалент токсичности в утиных яйцах здесь составил 7,3 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов (Kudryavtseva et al., 2013; Кудрявцева и др., 2015), что сопоставимо с уровнем загрязнения утиных яиц из хозяйств вблизи заброшенных сельхозугодий в южной части Китая, где осуществлялась незаконная переработка электрических конденсаторов (7,8 пг WHO-TEQ₉₈/г липидов) (Zhao et al., 2006), и в яйцах кряквы из озера Дунтинху в Китае (5,9 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов) (Fang et al., 2007), но

меньше уровня, обнаруженного в утиных яйцах вблизи аэродрома Бьенхоа (15,7 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов) (Tuyet-Hanh et al., 2015) и в хозяйствах в д. Биньхоа, район Винькью провинции Донгнай (18,1 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов) и в лесу Сак (к юго-востоку от Хошимины, в зоне распыления ОА – 14,7 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов) (Hoang et al., 2014).

В образцах из провинций Дакнонг, Контум и Лаокай содержание диоксинов составило 1,1, 0,8, и 1,0 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов соответственно, что соответствует фоновым значениям в куриных яйцах (DiGangi, Petrlik, 2005). Для сравнения, на фермах в Тайвани в утиных яйцах содержалось 0,4 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов (Wang et al., 2009), в утиных яйцах, купленных на рынке г. Бьенхоа, но произведенных в других районах, – 0,6 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов (Tuyet-Hanh et al., 2015).

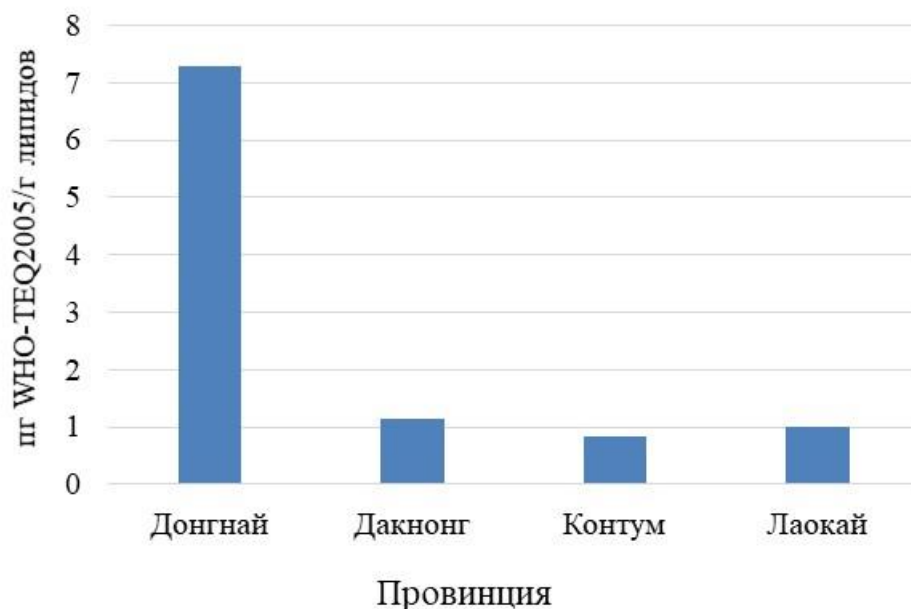


Рисунок 46. Значение общего эквивалента токсичности ПХДД/Ф в утиных яйцах.

При этом в образце из леспромхоза Мада, как и в образцах куриных яиц из этого же района, основной вклад в общую токсичность вносит 2,3,7,8-ТХДД (87 %) (рисунок 47). Чрезвычайно высокий вклад 2,3,7,8-ТХДД (70 %) в утиных яйцах с участков, подвергавшихся распылению ОА был также показан в исследовании Хоанг и др. (Hoang et al., 2014). Полученные данные свидетельствуют об остаточном загрязнении Оранжевым Агентом не только наземных, но и водных экосистем в местах его распыления. При этом величина вклада 2,3,7,8-ТХДД значительно превышает аналогичное значение в куриных яйцах из того же района, вероятно за счет смыва загрязненной почвы в водоемы, или за счет более высокого положения уток в трофической цепи по сравнению с курами. Кроме того, скорость выведения ПХДД/Ф из организма у уток ниже, чем у кур (Wu et al., 2014), что также может быть причиной

более высоких уровней ТХДД в утиных яйцах из обработанных ОА районов по сравнению с куриными. В остальных образцах токсичность обусловлена преимущественно 1,2,3,7,8-ПсХДД (28-36 %), 2,3,4,7,8-ПсХДФ (16-29 %), 2,3,7,8-ТХДД (9-17 %) и 2,3,7,8-ТХДФ (7-9 %) (рисунок 47). При нормировке на суммарную абсолютную концентрацию в образце из леспромхоза Мада также доминирует 2,3,7,8-ТХДД (45 %), в остальных – ОХДД (от 35 % до 78 %). В образце из провинции Дакнонг выделяется повышенный вклад 1,2,3,4,7,8-ГкХДФ, при этом его абсолютное содержание (пг/г) превышает аналогичное в остальных образцах в 4-7 раз, что свидетельствует о наличии специфического источника.

В целом, несмотря на различия в профилях ПХДД/Ф, исследованные образцы, за исключением образца из леспромхоза Мада, характеризуются невысоким уровнем загрязнения, сравнимым с фоновыми значениями незагрязненных областей.

Таким образом, яйца уток являются чувствительным объектом для индикации загрязнения водных экосистем ПХДД/Ф, в частности для выявления следов ОА. Однако использование данного объекта в качестве удобного инструмента мониторинга затрудняется ограниченной доступностью, что может быть связано как с нежеланием местных жителей продавать их, так и с циклами размножения этих птиц. При этом, за счет более низкой скорости выведения ПХДД/Ф из организма уток по сравнению с курами, утиные яйца могут полнее отражать вклад источников предыдущих лет.

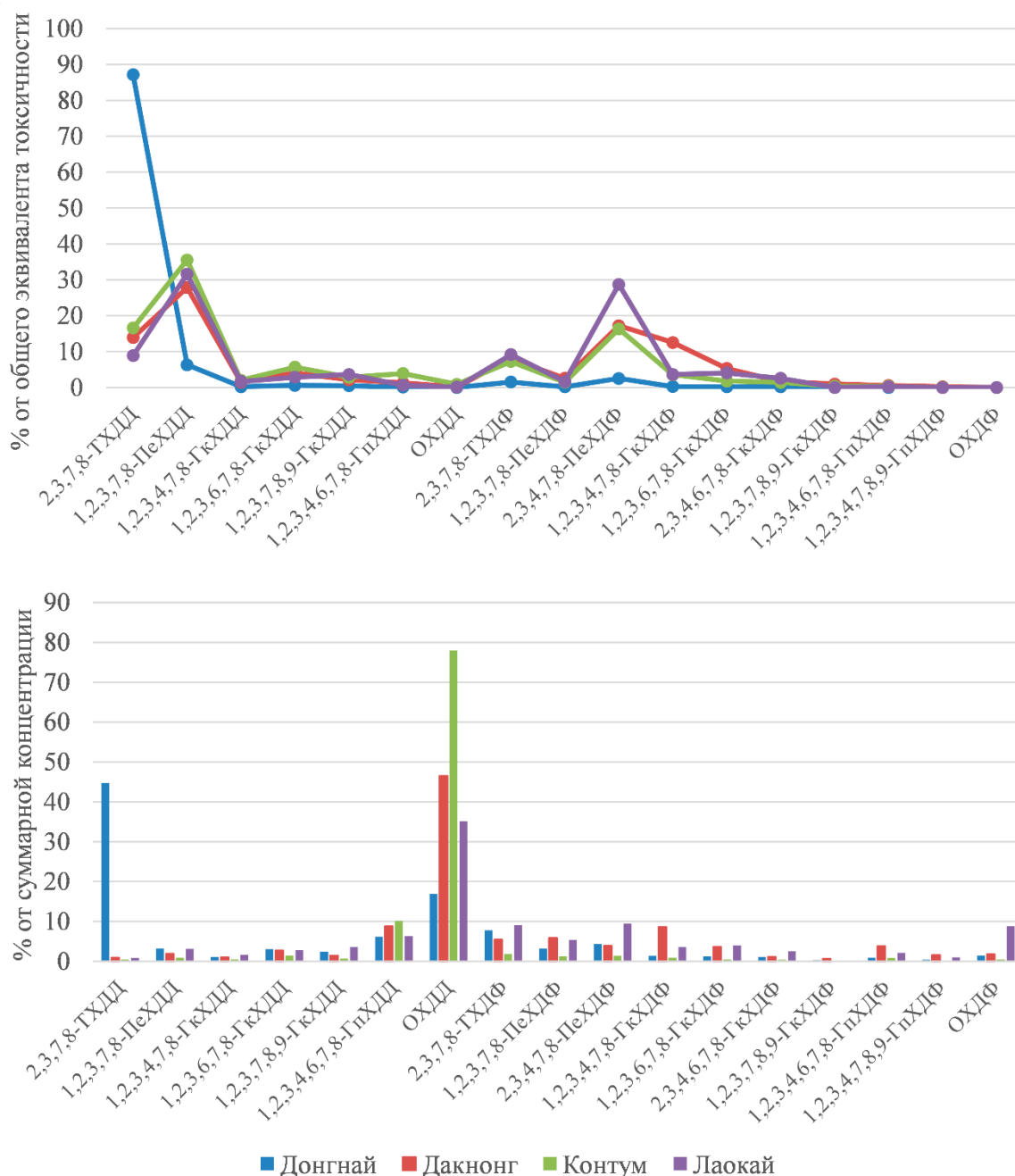


Рисунок 47. Профили конгенов ПХДД/Ф в утиных яйцах, нормированные на общий эквивалент токсичности (вверху) и на суммарную концентрацию (внизу).

3.6.2. Загрязнение ПХДД/Ф яиц диких птиц

Загрязнение ПХДД/Ф яиц диких птиц на территории лесного массива Мада было оценено для двух видов птиц: острохвостой бронзовой амадины (*Lonchura striata*) и бьюльбюля Блэнфорда (*Pycnonotus blanfordi*), по одной средней пробе яиц каждого вида.

Для яиц амадины и бьюльбюля суммарные эквиваленты токсичности составили 2,3 и 3,7 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов соответственно (Кудрявцева и др, 2015). Несколько более

высокий уровень ПХДД/Ф, обнаруженный в яйцах бьюльбюля, вероятно, связан с присутствием в их рационе насекомых (Chaiyarat et al., 2014; Charoenpokaraj, 2014), в то время как амадина питается преимущественно семенами травянистых растений, в частности рисом (Avery, 1980; Степанян, 1995; Huang et al., 2020). Следует отметить, что имеются данные о широком использовании амадины местным населением в качестве продукта питания (Степанян, 1995), что потенциально позволяет использовать данный объект для оценки риска здоровью человека.

Что касается профиля конгенеров, то основной вклад в токсичность у обоих видов вносили 1,2,3,7,8-ПеХДД (28 % и 40 %), 2,3,7,8-ТХДД (26 % и 22 %) и 2,3,4,7,8-ПеХДФ (7 % и 22 %). Доминирующим конгеном при нормировке на суммарную концентрацию был ОХДД (68 и 79 % в яйцах амадины и бьюльбюля соответственно) (рисунок 48).

Однако из-за малой массы проб абсолютные содержания для большинства конгенеров были близки к пределам определения, что снижает достоверность анализа. В целом, из-за труднодоступности, ограниченного ареала обитания, малого объема проб, возможных различий в рационах питания использование яиц данных видов птиц в качестве биоиндикатора загрязнения окружающей среды диоксинами затруднено

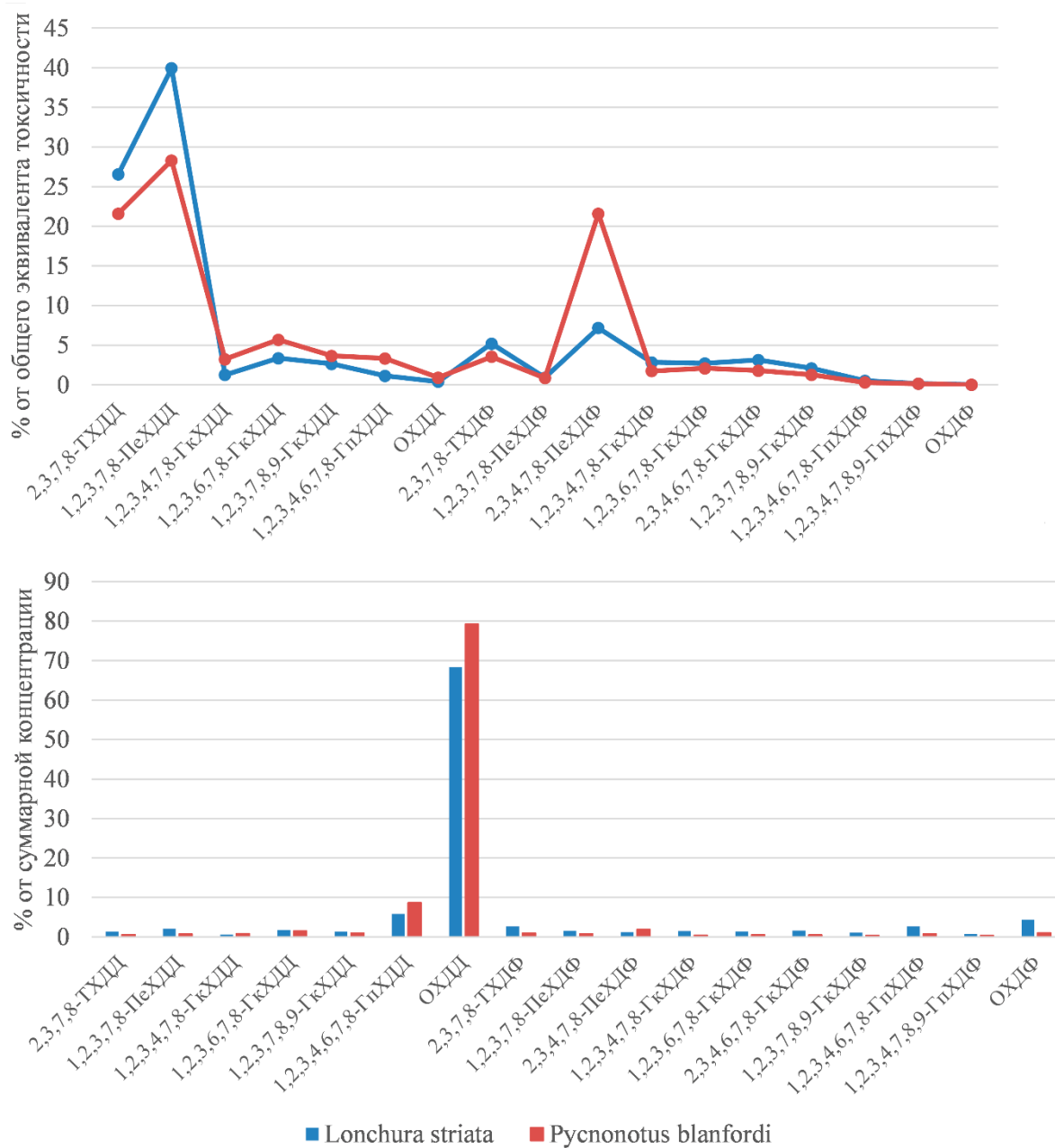


Рисунок 48. Профили конгенов ПХДД/Ф в яйцах острохвостой бронзовой амадины и бьюльбюля Блэнфорда, нормированные на общий эквивалент токсичности (вверху) и на суммарную абсолютную концентрацию (внизу).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, яйца кур на свободном выгуле являются удобным и точным индикатором загрязнения окружающей среды ПХДД/Ф, позволяющим не только оценивать общий уровень и характер загрязнения, но и проводить идентификацию источников ПХДД/Ф.

Анализ разброса результатов для индивидуальных яиц с одного и того же участка показывает наличие микролокальных неоднородностей. Число яиц для анализа должно быть не менее пяти для обеспечения относительной ошибки определения среднего значения концентраций определяемых веществ в пределах 20%.

Обнаружена статистически значимая связь эквивалента токсичности ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле и соответствующих почвах в широком диапазоне неконтролируемых условий, потенциально влияющих на особенности бионакопления этих веществ. При этом содержание ПХДД/Ф в яйцах превышало допустимое ЕС предельное значение (2,5 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов) при концентрациях в почве ниже 4 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г, а в некоторых хозяйствах и при всего 1 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г, что поднимает вопрос о пересмотре действующих в настоящий момент ОДК для почв сельскохозяйственных угодий, особенно используемых для животноводства по системе свободного выгула.

Выявлена корреляция как общего содержания ПХДД/Ф в почве и в яйцах, так и содержания в них большинства индивидуальных конгенов. Однако для некоторых фуранов эта связь слаба или вообще отсутствует. Возможно, это имеет место вследствие более высоких скоростей их метаболизма, искажения профиля за счет почвенных животных, потребляемых курами, или поступления фуранов из других источников, помимо почвы, например золы от сжигания бытовых отходов.

Была показана возможность идентификации первичных источников диоксинов в почвах по анализу профилей ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле, а также обнаружения дополнительных источников поступления ПХДД/Ф в организм кур, отличных от почв, в частности золы от сжигания бытовых отходов.

Распространенная во Вьетнаме практика сжигания бытовых и растительных отходов непосредственно на участках, доступных для кур, может приводить к накоплению в яйцах высоких уровней ПХДД/Ф, представляющих опасность здоровью человека, даже в отсутствие других значительных источников ПХДД/Ф. Вклад открытого сжигания в общее загрязнение исследуемых территорий достигал 77 %.

Обнаружен значительный повсеместный вклад источника со специфическим профилем дехлорирования ОХДД, характерным для природного abiогенного образования из неизвестных

прекурсоров или предельной трансформации в тропических и субтропических условиях ПХДД/Ф из других антропогенных источников, включая использование определенных пестицидов.

Для индикации загрязнения водных экосистем ПХДД/Ф, чувствительным объектом являются утиные яйца. При этом, за счет более низкой скорости выведения ПХДД/Ф из организма уток по сравнению с курами, утиные яйца могут полнее отражать вклад источников за предыдущие годы.

Перспективы дальнейшей разработки темы:

Дополнительные исследования необходимы для установления причин отсутствия корреляции содержания некоторых фуранов в яйцах кур на свободном выгуле и почвах, а также установления точной природы источника с профилем дехлорирования ОХДД на территории Вьетнама. Безусловный интерес представляет изучение связи загрязнения утиных яиц с загрязнением донных отложений. Актуальным представляется проведение аналогичных исследований в других климатических зонах, в частности – центрально-европейской части России. Возможно использование данного подхода для биоиндикации и биомониторинга загрязнения территорий за пределами санитарных зон мусоросжигательных заводов, полигонов твердых бытовых отходов, а также для оценки последствий природных пожаров, как потенциальных источников ПХДД/Ф.

ВЫВОДЫ

1. Яйца кур на свободном выгуле являются эффективным индикатором загрязнения окружающей среды ПХДД/Ф, обеспечивающим высокую воспроизводимость определения как общего содержания ПХДД/Ф, так и их профилей.

2. Общее содержание и концентрации большинства конгенов ПХДД/Ф (за исключением окта- и пента-фуранов) в яйцах кур на свободном выгуле статистически значимо ($p < 0,05$) коррелируют с соответствующими концентрациями в почвах.

3. Подтверждено более интенсивное бионакопление конгенов с низкой степенью хлорирования по сравнению с высокохлорированными. Медианные коэффициенты бионакопления окта- и гептахлорированных конгенов составили 0,17-0,62, гексахлорированных – 1,4-3,7, тетра- и пентахлорированных – 5,1-7,8.

4. Содержание ПХДД/Ф и в яйцах, и почвах из южной части Вьетнама превышает аналогичное из северной, при этом в большинстве хозяйств южной части было обнаружено превышение предельно допустимого содержания ПХДД/Ф в яйцах. Выявлены также различия в характере загрязнения ПХДД/Ф южной и северной частей Вьетнама.

5. Вклад 2,3,7,8-ТХДД в общую токсичность и в суммарную концентрацию ПХДД/Ф в почвах и в яйцах кур на свободном выгуле на территориях, подвергавшихся распылению Оранжевого Агента, статистически значимо превышает соответствующие на необработанных территориях.

6. Анализ профилей ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле методом положительной матричной факторизации с последующей трансформацией выделенных факторов позволяет проводить адекватную идентификацию первичных источников ПХДД/Ф в почве. Были выделены следующие основные источники ПХДД/Ф на территории южной части Вьетнама: Оранжевый Агент, атмосферное осаждение, сжигание бытовых/сельскохозяйственных отходов, выхлопы автотранспорта, неизвестный источник с профилем дехлорирования ОХДД, в том числе характерным для природного абиогенного образования.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АООС США – агентство по охране окружающей среды США
- ВОЗ – Всемирная организация здравоохранения
- ГК – главная компонента (в методе главных компонент)
- КБ – коэффициент бионакопления
- КТ – коэффициент токсичности
- МГК – метод главных компонент
- МСЗ – мусоросжигательный завод
- ОА – Оранжевый Агент, смесь 1:1 эфиров 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты
- ОДК – ориентировочно-допустимая концентрация
- ПАУ – полиароматические углеводороды
- ПМФ – положительная матричная факторизация
- ПХБ – полихлорированные бифенилы
- ПХНБ – пентахлорнитробензол
- ПХФ – пентахлорфенол
- ПХДД/Ф – полихлорированные дибензо-п-диоксины и полихлорированные дибензофураны
- ТХДД/Ф – тетрахлордибензо-п-диоксин/фуран
- ПеХДД/Ф – пентахлордибензо-п-диоксин/фуран
- ГкХДД/Ф – гексахлордибензо-п-диоксин/фуран
- ГпХДД/Ф – гептахлордибензо-п-диоксин/фуран
- ОХДД/Ф – октахлордибензо-п-диоксин/фуран
- СОЗ – стойкие органические загрязнители
- С/х – сельскохозяйственный
- 2,4-Д – 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота
- 2,4,5-Т – 2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота
- 2,4,5-ТХФ – 2,4,5-трихлорфенол

I-TEQ – эквивалент токсичности, рассчитанный с использованием международной системы коэффициентов токсичности (1990 г.)

WHO-TEQ₂₀₀₅ – эквивалент токсичности, рассчитанный с использованием коэффициентов токсичности ВОЗ 2005г.

WHO-TEQ₁₉₉₈ – эквивалент токсичности, рассчитанный с использованием коэффициентов токсичности ВОЗ 1998 г.

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ПРИНЯТЫЕ В ДАННОЙ РАБОТЕ

Биоиндикаторы: организмы или сообщества организмов, содержание в которых определенных элементов или веществ и/или чье морфологическое, гистологическое или клеточное строение, метаболические процессы, поведение или структура популяции, включая изменения этих параметров, позволяют получить качественную и/или количественную информацию о состоянии окружающей среды или природе изменений в окружающей среде.

Биоиндикация: количественная или качественная оценка состояния окружающей среды по состоянию ее биоты, определяемому по содержанию в биологических объектах определенных элементов или веществ, морфологическому, гистологическому или клеточному строению, метаболическим процессам, поведению или структуре популяции, включая изменения этих параметров.

Биологический мониторинг: это регулярное, систематическое использование организмов для определения качества окружающей среды.

Инструментальная биоиндикация загрязнения: оценка степени и характера загрязнения окружающей среды по содержанию загрязняющих веществ в биологических объектах, которое не может быть определено без чувствительного инструментального анализа.

Конгенер: одно из двух или более веществ, связанных друг с другом по происхождению, структуре или функциям.

Северная часть Вьетнама: территория Вьетнама севернее 17-й параллели северной широты

Южная часть Вьетнама: территория Вьетнама южнее 17-й параллели северной широты

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биомониторинг состояния окружающей среды: учебное пособие / под ред. И. С. Белюченко, Е. В. Федоненко, А. В. Смагина. – Краснодар: КубГАУ, 2014. – 153 с.
2. Биоиндикация загрязнений наземных экосистем / под ред. Р. Шуберта. – М: Мир, 1998. – 350 с.
3. Бродский, Е. С. К вопросу о биоиндикации загрязнения окружающей среды стойкими органическими загрязнителями / Е.С. Бродский, А.А Шелепчиков, А.Д. Кудрявцева // Тезисы докладов Восьмого Всероссийского симпозиума с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов. Фундаментальные проблемы Separation Science». – 2018.– М.: Издательский дом «Граница». – С. 84-85.
4. Бродский, Е. С. Профиль конгенов ПХДД/ПХДФ как информация об источнике загрязнения / Е.С. Бродский, А.А Шелепчиков, А.Д. Кудрявцева // Тезисы докладов Восьмого Всероссийского симпозиума с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов. Фундаментальные проблемы Separation Science». – 2019. – М.: Издательский дом «Граница». – С. 52-53.
5. ВОЗ. Мониторинг качества атмосферного воздуха для оценки воздействия на здоровье человека / Региональные публикации ВОЗ, Европейская серия. – № 85. – 2001.– 293 с.
6. Гиляров, М. С. Биология. Большой энциклопедический словарь / М. С. Гиляров. – 3-е изд. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – 864 с.
7. Гончарова, Н. В. Биомониторинг: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-33 01 04 «экологического мониторинга, менеджмента и аудита» / Н. В. Гончарова. – Минск: МГЭУ им. А. Д. Сахарова, 2011. – 60 с.
8. Криволицкий, Д. А. Накопление диоксинов земляными червями *Lumbricus Terrestris* в России / Д. А Криволицкий, Н. Г. Курамшина, З. К. Амирова, Н. В. Лебедева, З. К. Курамшин // *Ekologija*. – 2002. – № 4. – С. 30–33.
9. Кудрявцева, А. Д. Применение метода главных компонент для характеристики диоксинового загрязнения Вьетнама / А. Д. Кудрявцева, А. А Шелепчиков, Е. С. Бродский // Тезисы докладов Второго съезда аналитиков России. – 2013. – Москва. – С. 42.
10. Кудрявцева, А. Д. Уровни ПХДД/Ф в куриных яйцах из частных хозяйств в южной части Вьетнама / А. Д. Кудрявцева, А. А Шелепчиков, Е. С. Бродский // Материалы конференции «Актуальные проблемы экологии и эволюции в исследованиях молодых ученых». – 2014. – М.: Товарищество научных изданий КМК. – С. 107.

11. Кудрявцева, А. Д. Содержание диоксинов в яйцах птиц из различных районов Вьетнама / А. Д. Кудрявцева, А. А. Шелепчиков, Е. С. Бродский, Д. Б. Фешин, В. С. Румак // Вестник Московского университета. Серия 16. Биология. – 2015. – № 2. . – С. 39-44.
12. Кудрявцева, А. Д. Корреляция между содержанием диоксинов в куриных яйцах и почвах Вьетнама / А. Д. Кудрявцева, А. А. Шелепчиков, Е. С. Бродский // Сборник тезисов I Всероссийской конференции с международным участием «Химический анализ и медицина». – 2015. – М.: Печатный дом «КАСКОН». – С. 127.
13. Кудрявцева, А. Д. Инструментальный (ГХ/МС) биомониторинг и биоиндикация стойких органических загрязнителей / А. Д. Кудрявцева, А. А. Шелепчиков, Е. С. Бродский // тезисы XI всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды с международным участием «Экоаналитика-2019». – 2019. – Пермь: Перм. гос. нац. исслед. ун-т. – С. 98
14. Кудрявцева, А. Д. Идентификация источников ПХДД/Ф в южной части Вьетнама / А. Д. Кудрявцева, Е. С. Бродский // Тезисы докладов симпозиума «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях». – 2021. – М.: Издательский дом «Граница». – С. 115.
15. Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды / А. Т. Лебедев. – М.: Техносфера, 2013. – 632 с.
16. Майстренко, В. Н., Н. А. Ключев. 2012. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей / В. Н. Майстренко, Н. А. Ключев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 323 с.
17. Майстренко, В. Н. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов / В. Н. Майстренко, Р. З. Хамитов, Г. К. Будников. – М.: Химия, 1996. – 319 с.
18. Опекунова, М. Г. Биоиндикация загрязнений: учебное пособие / М. Г. Опекунова. – 2-е изд. – СПб: изд-во С.-Петербур. ун-та, 2016. – 300 с.
19. Павлов, Д. С. Современное состояние коралловых рифов залива Нячанг (Южный Вьетнам) и возможные причины неблагополучия среды обитания склерактиний / Д. С. Павлов, А. В. Смуров, Л. В. Ильяш, Д. Н. Маторин, Н. А. Ключев, С. В. Котелевцев, В. С. Румак, Т. Г. Смурова // Биология Моря. – 2004. – Т. 30. – № 1. – С. 60–67.
20. Позняков С.П. Диоксины и здоровье человека. Научные основы выявления диоксиновой патологии / С. П. Позняков, В.С. Румак, Г.А. Софронов, Н. В. Умнова. – СПб: «Наука», 2006. – 274 с.
21. Розанов В. Н. Оценка выбросов диоксинов основных источников в РФ / В. Н. Розанов, Ю. А. Трегер // Экология и промышленность России. – 2011. – № 2. – С. 32–35.

22. Румак, В. С. Воздействие диоксинов на окружающую среду и здоровье человека / В. С. Румак, К. Ч. Куок, А. Н. Кузнецов, Г. А. Софронов, Д. С. Павлов // Вестник Российской Академии Наук. – 2009. – Т. 79. – № 2. – С. 124–130.
23. Румак, В. С. Диоксины и безопасность биосистем: результаты натурных исследований / В. С. Румак, Н. В. Умнова // Жизнь Земли. – 2018. – Т. 40. – № 3. – С. 308–323.
24. Румак, В. С. Молекулярные и клеточные аспекты токсичности диоксинов / В. С. Румак, Н. В. Умнова, Г. А. Софронов // Вестник РАМН. – 2014. – № 3–4. – С. 77–84.
25. Софронов, Г. А. Возможные риски хронического воздействия малых доз диоксинов для здоровья населения: к методологии выявления токсических эффектов / Г. А. Софронов, В. С. Румак, Н. В. Умнова, Д. А. Белов, К. А. Турбабина // Медицинский Академический Журнал. – 2016. – Т. 16. – № 3. – С. 7–18.
26. Софронов Г. А. Современные взгляды на механизм токсического действия диоксинов и их санитарно-гигиеническое нормирование / Г. А. Софронов, В. Р. Рембовский, А. С. Радилов, Л. А. Могиленкова // Медицинский академический журнал. – 2019. – Т. 19. – № 1. – С. 17-28.
27. Софронов, Г. А. Экотоксикокинетика и экотоксикодинамика токсичных химических веществ в условиях тропиков / Г. А. Софронов, В. С. Румак, Д. Ю. Лазаренко // Медицинский Академический Журнал. – 2010. – Т. 10. – № 4. – С. 183–190.
28. Степанян, Л С. Птицы Вьетнама. По исследованиям 1978-1990 годов / Л С. Степанян. – М.: Наука, 1995. – 448 с.
29. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях с изменениями на 10 мая 2019 года / URL: <https://docs.cntd.ru/document/901821036> (дата обращения 11.08.2021)
30. Суюнова, А. Б. Исследование мышечной ткани рыб, отловленных в Каспийском море, на содержание хлорорганических пестицидов / А. Б. Суюнова, М. В. Заболотных // Вестник ОмГАУ. – 2016. – Т. 2. – № 22. – С. 194–199.
31. Трифонова, Т. А. Использование лишайника *Nurogymnia Physodes* в качестве аккумулятивного биоиндикатора техногенного загрязнения / Т. А. Трифонова, А. С. Салмин // Юг России: Экология, Развитие. – 2019. –Т. 14. – № 2. – С. 150-163.
<https://doi.org/10.18470/1992-1098-2019-2-150-163>
32. Тропцентр. Изучение загрязнения диоксинами и другими экотоксикантами окружающей среды и биоты Вьетнама: отчет по НИР «Эколан - Э.2.1.» / рук. Бродский Е. С.; исполн.: Шелепчиков А. А. [и др.]. – Совместный Российско-Вьетнамский Тропический Научно-исследовательский и технологический центр РАН и ГКНТ СРВ (Тропцентр), ИПЭЭ РАН. – М., 2013. – 75 с.

33. Тропцентр. Исследование содержание диоксина, хлорфеноксигербицидов и др. промышленных, сельскохозяйственных и бытовых экотоксикантов в почве, воде, биообъектах, включая человека, в пробах, взятых в районах, пострадавших от химической войны, и других районах СРВ: отчет по НИР «Эколан - Э.2.1.» / рук. Бродский Е. С.; исполн.: Бродский Е. С. [и др.]. – Совместный Российско-Вьетнамский Тропический Научно-исследовательский и технологический центр РАН и ГКНТ СРВ (Тропцентр), ИПЭЭ РАН. – М., 2005. – 74 с.
34. Тропцентр. Исследование содержания и распространения диоксина, хлорфеноксигербицидов и других промышленных, сельскохозяйственных и бытовых экотоксикантов в почве, воде, биообъектах, включая человека, в пробах, взятых в районах, пострадавших от химической войны, и других районах СРВ: отчет по НИР «Эколан - Э.2.1.» / рук. Бродский Е. С.; исполн.: Бродский Е. С. [и др.]. – Совместный Российско-Вьетнамский Тропический Научно-исследовательский и технологический центр РАН и ГКНТ СРВ (Тропцентр), ИПЭЭ РАН. – М., 2008. – 58 с.
35. Тропцентр. Экотоксикологические аналитические исследования загрязнений диоксинами и другими химическими соединениями объектов природной среды Вьетнама: отчет по НИР «Эколан - Э.2.1. и Э.2.2.» / рук. Клюев Н. А.; исполн.: Клюев Н. А. [и др.]. – Совместный Российско-Вьетнамский Тропический Научно-исследовательский и технологический центр РАН и ГКНТ СРВ (Тропцентр), ИПЭЭ РАН. – М., 2002. – 98 с.
36. Туровцев, В.Д., and В.С. Краснов. 2005. Биоиндикация: Учебное Пособие. Тверь: Тверской государственный университет.
37. Умнова, Н. В. Эколого-генетические исследования здоровья послевоенных поколений в провинциях Куанг Чи и Бинь Зьонг / Н. В. Умнова, Н. А. Жученко, Д. Ю. Лазаренко, Ву Х. З., Хоанг А. Т., Нгуен К. А., В. С. Румак // Окружающая среда и здоровье человека в загрязненных диоксинами регионах Вьетнама / под ред. В. С. Румака. – М: Товарищество научных изданий КМК, 2011. –С. 130-185.
38. Цветнова, О. Б. К вопросу о методах биодиагностики в условиях радиоактивного загрязнения / О. Б. Цветнова, А. И. Щеглов, В. В. Столбова // Радиозэкология. – 2014. – Т. 54. – № 4. – С.423–431. <https://10.7868/S0869803114030163>
39. Щеглов, А. И. Биодиагностика радиоактивного загрязнения природных экосистем / А. И. Щеглов, О. Б. Цветнова, В. В. Столбова // Вестник Московского Университета. Серия 17. Почвоведение. – 2013. – Т.4. – С. 43–49.
40. Федеральный закон о ратификации Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях от 27.06.2011 N 164-ФЗ / URL: <https://docs.cntd.ru/document/902285927#7D20K3> (дата обращения 11.08.2021)

41. Федоров, Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы / Л. А. Федоров. – М.: Наука, 1993. – 153 с.
42. Фешин, Д. Б., Современный уровень ПХДД и ПХДФ в плаценте и грудном молоке жителей Вьетнама / Д. Б. Фешин, А. А. Шелепчиков, Е. С. Бродский, Г.А. Калинин, Е. Я. Мир-Кадырова, В. С. Румак, Д. С. Павлов.// Доклады Академии Наук. Биология. – 2008. – Т. 423. – №4. – С. 570–73.
43. Шилов, В. В. Биомониторинг воздействия вредных химических веществ на основе современных биомаркеров. Обзор литературы / В. В. Шилов, О. Л. Маркова, А. В. Кузнецов // Гигиена и Санитария. – 2019. – Т. 98. – № 6. – С. 591-596.
44. Abad, E. Comprehensive study on dioxin contents in binder and anti-caking agent feed additives / E. Abad, J. J. Llerena, J. Sauló, J. Caixach, J. Rivera // Chemosphere. – 2002. – V. 46. – № 9–10. – P. 1417–21. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00274-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00274-0).
45. Air, V. Environmental non-feed contributors to PCDD/PCDF in free-range allotment poultry eggs: many questions and some answers / V. Air, T. Pless-Mullooli, B. Schilling, O. Paepke // Organohalogen Compounds. – 2003. – V.129. – P. 126–29.
46. Aitchison, J. The statistical analysis of compositional data / J. Aitchison. – London-New York: Chapman and Hall, 1986. – 416 p.
47. Alcock, R. E. Dioxins in the environment: a review of trend data / R. E. Alcock, K. C. Jones // Environmental Science and Technology. – 1996. – V. 30. – № 11. – P. 3133–43. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/es960306z>.
48. Amirova, Z. The consequences of oil and military technogenesis in the Chechen Republic, Russia. II. PCDD/Fs and PCBs-WHO pollution of soils / Z. Amirova, I. Shahtamirov // Organohalogen Compounds. – 2010. – V. 72. – P. 312-315.
49. Andersson, M. Domestication effects on foraging strategies in fowl / M. Andersson, E. Nordin, P. Jensen // Applied Animal Behaviour Science. – 2001. – V.72. – № 1. – P. 51–62. [https://doi.org/10.1016/S0168-1591\(00\)00195-7](https://doi.org/10.1016/S0168-1591(00)00195-7).
50. Ando, K. Isolation of 2,4-dichlorophenol from a soil fungus and its biological significance / K. Ando, A. Kato, S. Suzuki // Biochemical and Biophysical Research Communications. – 1970. – V.39. – № 6. – P. 1104–1107. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0006-291X\(70\)90672-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0006-291X(70)90672-8).
51. Ankley, G. T. Uptake of planar polychlorinated biphenyls and 2,3,7,8-substituted polychlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins by birds nesting in the Lower Fox River and Green Bay, Wisconsin, USA / G. T. Ankley, G. J. Niemi, K. B. Lodge, H. J. Harris, D. L. Beaver, D. E. Tillitt, T. R. Schwartz, J. P. Giesy, P. D. Jones, C. Hagley // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. – 1993. – Т. 24. – № 3. –P. 332-344. <https://doi.org/10.1007/BF01128731>.

52. Arkenbout, A. Biomonitoring of dioxins/DI-PCBs in the north of the Netherlands; eggs of backyard chickens, cow and goat milk and soil as indicators of pollution/ A. Arkenbout // *Organohalogen Compounds*. – 2014. – V. 76. – P. 1407-1410.
53. Assefa, A. Sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to Baltic Sea herring / A. Assefa, M. Tysklind, A. Bignert, S. Josefsson, K. Wiberg // *Chemosphere*. – 2019. – V. 218. –P. 493–500. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.051>.
54. Augspurger, T. P. Accumulation of environmental contaminants in wood duck (*Aix Sponsa*) eggs, with emphasis on polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans / T. P. Augspurger, K. R. Echols, P. H. Peterman, T. W. May, C. E. Orazio, D. E. Tillitt, and R. T. Di Giulio // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2008. – V. 55. – № 4. – P. 670-682. <https://doi.org/10.1007/s00244-008-9199-1>.
55. Augusto, S. Interpreting the dioxin and furan profiles in the lichen *Ramalina Canariensis* Steiner for monitoring air pollution / S. Augusto, F. Catarino, C. Branquinho // *Science of the Total Environment*. – 2007. – V. 377. – № 1. –P. 114-123. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.089>.
56. Augusto, S., Guidelines for biomonitoring persistent organic pollutants (POPs), using lichens and aquatic mosses - a review / S. Augusto, C. Máguas, C. Branquinho // *Environmental Pollution*. – 2013. – V. 180. – P. 330-338. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.05.019>.
57. Augusto, S. The contribution of environmental biomonitoring with lichens to assess human exposure to dioxins / S. Augusto, M. J. Pereira, A. Soares, C. Branquinho // *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. – 2007. – V. 210. – № 3-4. – P. 433-438. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2007.01.017>.
58. Augusto, S. Declining trends of PCDD/Fs in lichens over a decade in a mediterranean area with multiple pollution sources / S. Augusto, P. Pinho, A. Santos, M. J. Botelho, J. Palma-Oliveira, C. Branquinho // *Science of the Total Environment*. – 2015. – V. 508. – P. 95-100. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.065>.
59. Avery, M. L. Diet and breeding seasonality among population of sharp-tailed munias, *Lonchura Striata*, in Malaysia / M. L. Avery // *The Auk*. – 1980. – V. 97. – № 1. – P. 160-166. <https://doi.org/https://doi.org/10.1093/auk/97.1.160>.
60. Baker, J. I. Is combustion the major source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to the environment? A mass balance investigation / J. I. Baker, R. A. Hites // *Environmental Science and Technology*. – 2000. – V. 34. – № 14. –P. 2879-2886. <https://doi.org/10.1021/es9912325>.
61. Barabás, N. Modified polytopic vector analysis to identify and quantify a dioxin dechlorination signature in sediments. 1. Theory / N. Barabás, P. Adriaens, P. Goovaerts // *Environmental*

- Science and Technology. – 2004. – V. 38. – № 6. – P. 1813-1820.
<https://doi.org/10.1021/es026228z>.
62. Bashkin, V. N. Xenobiotic (pesticides, PCB, dioxins) cycles / V. N. Bashkin. – Encyclopedia of Ecology. – 2nd edition, 2008. – V. 4. – P. 226-233. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63768-0.00767-8>.
63. Behnisch, P. A. Bioanalytical screening methods for dioxins and dioxin-like compounds- a review of bioassay/biomarker technology / P. A. Behnisch, K. Hosoe, S. I. Sakai // Environment International. – 2001. – V. 27. – № 5. –P. 413-439.
[https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(01\)00028-9](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(01)00028-9).
64. Berg, M. V. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife / M. V Berg, L. Birnbaum, A. T. Bosveld, B. Brunström, P. Cook, M. Feeley, J. P. Giesy et al. // Environmental Health Perspectives. – 1998. – V. 106. – № 12. – P. 775-792.
<https://doi.org/10.1289/ehp.98106775>.
65. Berg, M. V. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds / M. V. Berg, L. S. Birnbaum, M. Denison, M. De Vito, W. Farland, M. Feeley, H. Fiedler et al. // Toxicological Sciences. – 2006. – V. 93. – № 2. – P. 223-241. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfl055>.
66. Berg, M. V. The toxicokinetics and metabolism of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) and their relevance for toxicity / M. V. Berg, J. De Jongh, H. Poiger, J. R. Olson // Critical Reviews in Toxicology. – 1994. – V. 24. – № 1. – P. 1-74.
<https://doi.org/10.3109/10408449409017919>.
67. Birke, M. Tree bark as a bioindicator of air pollution in the city of Stassfurt, Saxony-Anhalt, Germany / M. Birke, U. Rauch, F. Hofmann // Journal of Geochemical Exploration. – 2018. – V. 187. – P. 97–117. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.09.007>.
68. Birnbaum, L. S. Non-carcinogenic effects of TCDD in animals.”/ L. S. Birnbaum, J. Tuomisto // Food Additives and Contaminants. – 2000. – V. 17. – № 4. – P. 275-288.
<https://doi.org/10.1080/026520300283351>.
69. Bochentin, I. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and -furans (PCDFs) in pine needles of Poland / I. Bochentin, N. Hanari, A. Orlikowska, B. Wyrzykowska, Y. Horii, N. Yamashita, J. Falandysz // Journal of Environmental Science and Health - Part A. – 2007. – V. 42. – P. 1969-1978. <https://doi.org/10.1080/10934520701627066>.
70. Bonn, B. A. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran concentration profiles in sediment and fish tissue of the Willamette Basin, Oregon / B. A. Bonn // Environmental Science and Technology. – 1998. – V. 32. – № 6. – P. 729-735.
<https://doi.org/10.1021/es9706099>.

71. Bonnet, X. Capital versus income breeding: an ectothermic perspective / X. Bonnet, D. Bradshaw, R. Shine // *Oikos*. – 1998. – V. 83. – № 2. – P. 333-342
<https://doi.org/10.2307/3546846>.
72. Borga, K. Biological and chemical factors of importance in the bioaccumulation and trophic transfer of persistent organochlorine contaminants in arctic marine food webs / K. Borga, A. T. Fisk, P. F. Hoekstra, D. C. G. Muir // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2004. – V. 23. – № 10. – P. 2367-2385. <https://doi.org/10.1897/03-518>.
73. Boyd, S. Suppression of humoral immune responses by 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin intercalated in smectite clay / S. Boyd, C. T. Johnston, T. J. Pinnavaia, N. E. Kaminski, B. J. Teppen, L. Hui, B. L. F. Kaplan // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2011. – V. 30. – № 12. – P. 2748-2755. <https://doi.org/10.1002/etc.701>.
74. Braune, B. M. Changes in trophic position affect rates of contaminant decline at two seabird colonies in the Canadian Arctic / B. M. Braune, A. J. Gaston, K. A. Hobson, H. G. Gilchrist, M. L. Mallory // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2015. – V. 115. – P. 7–13.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.027>.
75. Braune, B. M. Declining trends of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and non-ortho PCBs in Canadian Arctic seabirds / B. M. Braune, M. L. Mallory // *Environmental Pollution*. – 2017. – V. 220. – P. 557-566. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.003>.
76. Bright, D. A. Differentiation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran sources in coastal British Columbia, Canada / D. A. Bright, W. J. Cretney, R. W. Macdonald, M. G. Ikononou, S. L. Grundy // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 1999. – V. 18. – № 6. – P. 1097-1108. <https://doi.org/10.1002/etc.5620180605>
77. Broman, D. Using ratios of stable nitrogen isotopes to estimate bioaccumulation and flux of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in two food chains from the Northern Baltic / D. Broman, C. Rolff, C. Näf, Y. Zebühr, B. Fry, J. Hobbie // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 1992. – V. 11. – № 3. – P. 331-445.
<https://doi.org/10.1002/etc.5620110307>.
78. Carballeira, A. Moss: a powerful tool for dioxin monitoring / Carballeira, A., J. Á. Fernández, J. R. Aboal, C. Real, J. A. Couto // *Atmospheric Environment*. – 2006. – V. 40. – № 30. – P. 5776-5786. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.05.016>.
79. Chaiyarat, R. Bioaccumulation of organochlorine pesticides in the liver of birds from Boraphet Wetland, Thailand / R. Chaiyarat, C. Sookjam, K. Eiam-Ampai, P. Damrongphol // *ScienceAsia*. – 2014. – V.40. – P.198–203. <https://doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.2014.40.198>.

80. Chang, R. Foraging farm animals as biomonitors for dioxin contamination / R. Chang, D. Hayward, L. Goldman, M. Harnly, J. Flattery, R. Stephens // *Chemosphere*. – 1989. – V. 19. – № 1. – P. 481-486. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(89\)90355-X](https://doi.org/10.1016/0045-6535(89)90355-X).
81. Chang, S. S. Emissions of polychlorinated-p-dibenzo dioxin, dibenzofurans (PCDD/Fs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) from rice straw biomass burning / S. S. Chang, W. J. Lee, T. M. Holsen, H. W. Li, L. C. Wang, G. P. Chang-Chien // *Atmospheric Environment*. – 2014. – V. 94. – P. 573-581. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.05.067>.
82. Charoenpokaraj, N. Bird diversity in fruit gardens in Bang Nang Li sub-district, Amphawa district, Samut Songkram province / N. Charoenpokaraj // *Suan Sunandha Science and Technology Journal*. – 2014. – V. 1. – № 1. – P. 25–28.
83. Chen, J. Atmospheric PCDD/F and PCB levels implicated by pine (*Cedrus Deodara*) needles at Dalian, China / J. Chen, H. Zhao, L. Gao, B. Henkelmann, K. W. Schramm // *Environmental Pollution*. – 2006. – V. 144. – № 2. – P. 510-515. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.01.039>.
84. Choi, J.-W. PCDDs, PCDFs and PCBs in avian species from Nakdong river estuary in Korea / J.-W. Choi, T. Kageyama, M. Matsuda, M. Kawano, B.-Y. Min, T. Wakimoto // *Organohalogen Compounds*. – 1998. – V. 39. – P. 43–46.
85. Choi, J. W. Chlorinated persistent organic pollutants in black-tailed gulls (*Larus Crassirostris*) from Hokkaido, Japan / J. W. Choi, M. Matsuda, M. Kawano, T. Wakimoto, N. Iseki, S. Masunaga, S. Hayama, Y. Watanuki // *Chemosphere*. – 2001. – V. 44. – № 6. – 1375-1382. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00358-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00358-1).
86. Christensen, J. R. Persistent organic pollutants in British Columbia grizzly bears: consequence of divergent diets / J. R. Christensen, M. MacDuffee, R. W. MacDonald, M. Whitar, P. S. Ross // *Environmental Science and Technology*. – 2005. – V. 39. – № 18. – P. 6952-6960. <https://doi.org/10.1021/es050749f>.
87. Cleverly, D. The congener profiles of anthropogenic sources of chlorinated dibenzo-p-dioxins and chlorinated dibenzofurans in the United States / D. Cleverly, J. Schaum, G. Schweer, J. Becker, D. Winters // *Organohalogen Compounds*. – 1997. – V. 32. – № 1. – 430-435.
88. Cleverly, D. A general indication of the contemporary background levels of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs in the ambient air over rural and remote areas of the United States / D. Cleverly, J. Ferrario, C. Byrne, K. Riggs, D. Joseph, P. Hartford // *Environmental Science and Technology*. – 2007. – V. 41. – № 5. – 1537-1544. <https://doi.org/10.1021/es0616736>.
89. Coccozza, C. Integrated biomonitoring of airborne pollutants over space and time using tree rings, bark, leaves and epiphytic lichens / C. Coccozza, S. Ravera, P. Cherubini, F. Lombardi, M. Marchetti, and R. Tognetti // *Urban Forestry and Urban Greening*. – 2016. – V. 17. – P. 177-191. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2016.04.008>.

90. Colles, A. Human biomonitoring data enables evidence-informed policy to reduce internal exposure to persistent organic compounds: a case study / A. Colles, D. Coertjens, B. Morrens, E. D. Hond, M. Paulussen, L. Bruckers, E. Govarts, et al // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2021. – V. 18. – № 11: 5559. –21 p. <https://doi.org/10.3390/ijerph18115559>.
91. Crosby, D. Environmental degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) / D. Crosby, A. Wong // *Science*. – 1977. – V. 195. – № 4284. – P. 1337-1338. <https://doi.org/10.1126/science.841331>.
92. Cull, M. R. Polychlorodibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in technical pentachlorophenol - results of a collaborative analytical exercise / M. R. Cull, A. J. Dobbs, M. Goudot, N. Schultz // *Chemosphere*. – 1984. – V. 13. – № 10. – P. 1157-1165. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0045-6535\(84\)90114-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0045-6535(84)90114-0).
93. Debier, C. Quantitative dynamics of PCB transfer from mother to pup during lactation in UK grey seals *Halichoerus Grypus* / C. Debier, P. P. Pomeroy, C. Dupont, C. Joiris, V. Comblin, E. Le Boulengé, Y. Larondelle, and J. P. Thomé // *Marine Ecology Progress Series*. – 2003. – V. 247. – P. 237-248. <https://doi.org/10.3354/meps247237>.
94. Decad, G. M. Distribution and excretion of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran in C57BL/06J and DBA/2J mice / G. M. Decad, L. S. Birnbaum, H.B. Matthews // *Toxicology and Applied Pharmacology*. – 1981. – V. 59. – P. 564-573. [https://doi.org/10.1016/0041-008X\(81\)90311-2](https://doi.org/10.1016/0041-008X(81)90311-2).
95. DiGangi, J., The egg report / J. DiGangi, J. Petrlík. – 2005. – 49 p. URL: https://ipen.org/sites/default/files/documents/ipen_egg_report-en.pdf (дата обращения 27.08.2021)
96. Drent, R. H. The prudent parent: energetic adjustments in avian breeding / R. H. Drent, S. Daan // *Ardea*. – 2002. – V. 38–90. – P. 225-252. <https://doi.org/10.5253/arde.v68.p225>.
97. Dreyer, A. (Persistent) organic pollutants in Germany: results from a pilot study within the 2015 moss survey / A. Dreyer, S. Nickel, W. Schröder // *Environmental Sciences Europe*. – 2018. – V. 30. – № 43. – 14 p. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0172-y>.
98. Duong, A. H. Implementing Stockholm Convention on persistent organic pollutants in Vietnam 2005-2015 / A. H. Duong, T. D. Vu, T. L. Dang, B. M. Tu, H. M. Nguyen, A. T. Nguyen. – Hanoi, 2015. –160 p.
99. Dwernychuk, L. W. Dioxin hot spots in Vietnam / L. W. Dwernychuk // *Chemosphere*. – 2005. – V. 60. – № 7. – P. 998-999. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.052>.
100. Dwernychuk, L. W. Dioxin reservoirs in Southern Viet Nam - a legacy of Agent Orange / L. W. Dwernychuk, H. D. Cau, C. T. Hatfield, T. G. Boivin, T. M. Hung, P. T. Dung, N. D. Thai

- // Chemosphere. – 2002. – V. 47. – № 2. – P. 117–37. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00300-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00300-9).
101. Dwyer, H. Inventory of U.S. 2012 dioxin emissions to atmosphere / H. Dwyer, N. J. Themelis // Waste Management. – 2015. – V. 46. – P. 242–46. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.009>.
102. Eens, M. Can starling eggs be useful as a biomonitoring tool to study organohalogenated contaminants on a worldwide scale? / M. Eens, V. L. B. Jaspers, E. Van den Steen, M. Bateson, C. Carere, P. Clergeau, D. Costantini, et al. // Environment International. – 2013. – V. 51. – P. 141–49. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.11.003>.
103. Ehrlich, R. A Mixing model for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in surface sediments from Newark Bay, New Jersey using polytopic vector analysis / R. Ehrlich, R. J. Wenning, G. W. Johnson, S. H. Su, D. J. Paustenbach // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. – 1994. – V. 27. – № 4. – P. 486–500. <https://doi.org/10.1007/BF00214840>.
104. Elliott, J. E. Monitoring temporal and spatial trends in polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in eggs of great blue heron (*Ardea Herodias*) on the coast of British Columbia, Canada, 1983-1998 / J. E. Elliott, M. L. Harris, L. K. Wilson, P. E. Whitehead, R. J. Norstrom // Ambio. – 2001. – V. 30. – № 7. – P. 416-428. <https://doi.org/10.1579/0044-7447-30.7.416>.
105. Environment Agency. Environmental concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in UK soil and herbage // UK soil and herbage pollutant survey. UKSHS report No. 10. – Environment Agency, 2007. – 66 p. URL: https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/291147/scho0607bmt-d-e-e.pdf (дата обращения 29
106. Espín, S. Tracking pan-continental trends in environmental contamination using sentinel raptors—what types of samples should we use? / S. Espín, A. J. García-Fernández, D. Herzke, R. F. Shore, B. van Hattum, E. Martínez-López, M. Coeurdassier et al. // Ecotoxicology. – 2016. – V. 25. – № 4. – P. 777–801. <https://doi.org/10.1007/s10646-016-1636-8>.
107. Buckley-Golder, D. Compilation of EU dioxin exposure and health data. Summary report. AEAT/EEQC/0016.1 / D. Buckley-Golder – AEA Technology, 1999. – 629 p. URL: <https://ec.europa.eu/environment/archives/dioxin/pdf/dioxin.pdf> (дата обращения 01.04.2021).
108. Everaert, K., The Formation and emission of dioxins in large scale thermal processes / K. Everaert, J. Baeyens // Chemosphere. – 2002. – V. 46. – № 3. – P. 439-448. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00143-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00143-6).

109. Evers, E.H.G. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran residues in estuarine and coastal North Sea sediments: sources and distribution / E.H.G. Evers, H.J.C. Klamer, R.W.P.M. Laane, H.A.J. Govers // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 1993. – V. 12. – № 9. – P. 1583-1598. <https://doi.org/10.1002/etc.5620120907>.
110. Fang, L. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in eggs of eight avian species from Dongting lake, China / L. Fang, M. Zheng, B. Zhang, L. Gao, W. Liu, X. Zhao // *Chemosphere*. – 2007. – V. 69. – № 3. – P. 411-421. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.079>.
111. Farago, M. E. Plants as indicators of mineralisation and pollution / M. E. Farago // *Plants and the chemical elements: biochemistry, uptake, tolerance and toxicity* / ed. by M. E. Farago. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1994. – P. 221-240. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)90037-3](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)90037-3).
112. Farmahin, R. Amino acid sequence of the ligand-binding domain of the aryl hydrocarbon receptor 1 predicts sensitivity of wild birds to effects of dioxin-like compounds / R. Farmahin, G. E. Manning, D. Crump, D. Wu, L. J. Mundy, S. P. Jones, M. E. Hahn, et al. // *Toxicological Sciences*. – 2013. – V. 131. – № 1. – P. 139-152. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfs259>.
113. Farmahin, R. Sequence and in vitro function of chicken, ring-necked pheasant, and japanese quail AHR1 predict in vivo sensitivity to dioxins / R. Farmahin, D. Wu, D. Crump, J. C. Hervé, S. P. Jones, M. E. Hahn, S. I. Karchner, et al. // *Environmental Science and Technology*. – 2012. – V. 46. – № 5. – P. 2967-2975. <https://doi.org/10.1021/es2043992>.
114. Fernandes, A. R. The Assimilation of Dioxins and PCBs in conventionally reared farm animals: occurrence and biotransfer factors / A. R. Fernandes, C. Foxall, A. Lovett, M. Rose A. Dowding // *Chemosphere*. – 2011. – V. 83. – № 6. – P. 815-822. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.083>.
115. Ferrario, J. B. 2,3,7,8-dibenzo-p-dioxins in mined clay products from the United States: evidence for possible natural origin / J. B. Ferrario, C. J. Byrne, D. H. Cleverly // *Environmental Science and Technology*. – 2000. – V. 34. – № 21. – P. 4524-4532. <https://doi.org/10.1021/es001052r>.
116. Ferrario, J. The concentration and distribution of 2,3,7,8-dibenzo-p-dioxins/-furans in chickens / J. Ferrario, C. Byrne // *Chemosphere*. – 2000. – V. 40. – P. 221-224. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00306-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00306-9).
117. Fiedler, H. Dioxins and furans (PCDD/PCDF) / H. Fiedler // *The handbook of environmental chemistry V. 3, Part 0 Persistent Organic Pollutants* / ed. by H. Fiedler. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. – P. 123–201. <https://doi.org/10.1002/chin.200326261>.

118. Fiedler, H. Release inventories of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans / H. Fiedler // *Dioxin and related compounds. The handbook of environmental chemistry* / ed. by M. Alaei – Springer, Cham, 2015. – P. 1-28.
119. Fletcher, C.L. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in the aquatic environment — a literature review / C.L. Fletcher, W.A. McKay // *Chemosphere*. – 1993. – V. 26. – № 6. – P. 1041-1069. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(93\)90194-A](https://doi.org/10.1016/0045-6535(93)90194-A).
120. Flick, D. F. Studies of the chick edema disease / D. F. Flick, D. Firestone, J. R. Allen // *Poultry Science*. – 1973. – V. 52. – P. 1637-1641.
121. Fredricks, T. B. Passerine exposure to primarily PCDFs and PCDDs in the river floodplains near Midland, Michigan, USA / T. B. Fredricks, M. J. Zwiernik, R. M. Seston, S. J. Coefield, S. C. Plautz, D. L. Tazelaar, M. S. Shotwell, P. W. Bradley, D. P. Kay, J. P. Giesy // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2010. – V. 58. – № 4. – P. 1048-1064. <https://doi.org/10.1007/s00244-009-9416-6>.
122. Fries, G. F. Biosynthesis of hepta- and octa-chlorodioxins in cattle and evidence for lack of involvement by rumen microorganisms / G. F. Fries, T. E. Dawson, D. J. Paustenbach, D. B. Marthur, W. J. Luksemburg // *Organohalogen Compounds*. – 1997. – V. 33. – P. 296–301.
123. Fries, G. F. A congener specific evaluation of transfer of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to milk of cows following ingestion of pentachlorophenol-treated wood / G. F. Fries, D. J. Paustenbach, D. B. Mather, W. J. Luksemburg // *Environmental Science and Technology*. – 1999. – V. 33. – P. 1165-1170. <https://doi.org/10.1021/es981153d>.
124. Furst P. PCDD/PCDF in commercial chicken eggs - dependence on the type of housing / P. Furst, C. Furst, K. Wilmers // *Organohalogen Compounds*. – 1993. – V. 13. – P. 31–34.
125. Gaus, C. Transformation processes, pathways, and possible sources of distinctive polychlorinated dibenzo-p-dioxin signatures in sink environments / C. Gaus, G. J. Brunskill, D. W. Connell, J. Prange, J. F. Müller, O. Papke, R. Weber // *Environmental Science and Technology*. – 2002. – V. 36. – № 16. – P. 3542-3549. <https://doi.org/10.1021/es025674j>.
126. Gaus, C. Evidence for the presence of a widespread PCDD source in coastal sediments and soils from Queensland, Australia / C. Gaus, O. Papke, N. Dennison, D. Haynes, G. R. Shaw, D. W. Connell, J. F. Müller // *Chemosphere*. – 2001. – V. 43. – № 4–7. – P. 549-558. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00406-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00406-9).
127. Gifford, J. S. Pentachlorophenol (PCP), PCDD, PCDF and pesticide concentrations in a freshwater lake catchment / J. S. Gifford, S. J. Buckland, M. C. Judd, P. N. McFarlane, S. M. Anderson // *Chemosphere*. – 1996. – V. 32. – № 11. – P. 2097–2113. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00129-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00129-4).

128. Gobas, F. A. P. C. Bioconcentration and biomagnification in the aquatic environment / Gobas, F. A. P. C., H. A. Morrison // Handbook of property estimation methods for chemicals: environmental and health sciences / ed. by R. S. Boethling, D. Mackay. – Boca Raton: CRC Press, 2000. – P. 189–231
129. Greenacre, M. Compositional data analysis in practice / M. Greenacre. – Boca Raton: CRC Press, 2018. – 122 p.
130. Gribble, G. W. Naturally occurring organohalogen compounds / G. W. Gribble // Accounts of Chemical Research. – 1998. – V. 31. – № 3. – P. 141-152.
<https://doi.org/10.1021/ar9701777>.
131. Grindon, L. H. The Manchester flora: a descriptive list of the plants growing wild within eighteen miles of Manchester, with notices of the plants commonly cultivated in gardens; Preceded by an introduction to botany / L. H. Grindon. – London, 1859. – 576 p.
132. Gu, C. Octachlorodibenzodioxin formation on Fe(III)-montmorillonite clay / C. Gu, H. Li, B. J. Teppen, S. A. Boyd // Environmental Science and Technology. – 2008. – V. 42. – № 13. – P. 4758-4763. <https://doi.org/10.1021/es7029834>.
133. Gu, C. Clay mediated route to natural formation of polychlorodibenzo-p-dioxins / C. Gu, C. Liu, Y. Ding, H. Li, B. J. Teppen, C. T. Johnston, S. A. Boyd // Environmental Science and Technology. – 2011. – V. 45. – P. 3445-3451. <https://doi.org/10.1021/es104225d>.
134. Guéguen, F. Air quality assessment by tree bark biomonitoring in urban, industrial and rural environments of the Rhine Valley: PCDD/Fs, PCBs and Trace Metal Evidence / F. Guéguen, P. Stille, M. Millet // Chemosphere. – 2011. – V. 85. – № 2. – P. 195–202.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.032>.
135. Gullett, B. K. PCDD/F emissions from forest fire simulations / B. K. Gullett, A. Touati // Atmospheric Environment. – 2003. – V. 37. – P. 803-813. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00951-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00951-2).
136. Haddad, S. Relative lipid content as the sole mechanistic determinant of the adipose tissue: blood partition coefficients of highly lipophilic organic chemicals / S. Haddad, P. Poulin, K. Krishnan // Chemosphere. – 2000. – V. 40. – № 8. – P. 839-843. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00279-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00279-9).
137. Hagenmaier, H. Correlation of environmental occurrence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans with possible sources / H. Hagenmaier, C. Lindig, J. She // Chemosphere. – 1994. – V. 29. – № 9–11. – P. 2163-2174. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)90383-2](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)90383-2).
138. Hagenmaier, H. Isomer-specific analysis of pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate for 2,3,7,8-substituted PCDD and PCDF at sub-ppb levels / H. Hagenmaier, H. Brunner //

- Chemosphere. – 1987. – V. 16. – № 8/9. – P. 1759-1764.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0045-6535\(87\)90164-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0045-6535(87)90164-0).
139. Hanari, N. Dioxin-like compounds in pine needles around Tokyo Bay, Japan in 1999 / N. Hanari, Y. Horii, T. Okazawa, J. Falandysz, I. Bochentin, A. Orlikowska, T. Puzyn, B. Wyrzykowska, N. Yamashita // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2004. – V. 6. – № 4. – P. 305-312. <https://doi.org/10.1039/b311176h>.
140. Harnly, M. E. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran contamination in soil and home-produced chicken eggs near pentachlorophenol sources / M. E. Harnly, M. X. Petreas, J. Flattery, L. R. Goldman // *Environmental Science and Technology*. – 2000. – V. 34. – № 7. – P. 1143-1149. <https://doi.org/10.1021/es9906103>.
141. Harris, M. L. Egg concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in double-crested (*Phalacrocorax Auritus*) and pelagic (*P. Pelagicus*) cormorants from the Strait of Georgia, Canada, 1973-1998 / M. L. Harris, L. K. Wilson, R. J. Norstrom, J. E. Elliott // *Environmental Science and Technology*. – 2003. – V. 37. – № 5. – P. 822-831.
<https://doi.org/10.1021/es0208613>.
142. Hatfield Consultants. Environmental and human health assessment of dioxin contamination at Bien Hoa airbase, Viet Nam / Hatfield Consultants, MONRE Office of the National Steering Committee 33, 2011. – 126 p.
143. Hatfield Consultants. Evaluation of contamination at the Agent Orange dioxin hot spots in Bien Hoa, Phu Cat and vicinity, Viet Nam. Final report / Hatfield Consultants, Viet Nam – Russia Tropical Centre, – 2009. – 58 p.
144. Hayward, D. G. Elevated TCDD in chicken eggs and farm-raised catfish fed a diet with ball clay from a Southern United States mine / D. G. Hayward, D. Nortrup, A. Gardner, M. Clower // *Environmental Research Section A*. – 1999. – V. 81. – P. 248-256.
145. Head, J. A. Key amino acids in the aryl hydrocarbon receptor predict dioxin sensitivity in avian species / J. A. Head, M. E. Hahn, S. W. Kennedy // *Environmental Science and Technology*. – 2008. – V. 42. – P. 7535-7541. <https://doi.org/10.1021/es801082a>.
146. Headrick, M. L. PBBs, PCBs, and dioxins in food animals, their public health implications / M. L. Headrick, K. Hollinger, R. A. Lovell, J. C. Matheson // *Veterinary Clinics of North America: Food Animal Practice*. – 1999. – V. 15. – № 1. – P. 109-131. [https://doi.org/10.1016/S0749-0720\(15\)30210-3](https://doi.org/10.1016/S0749-0720(15)30210-3).
147. Hebert, C. E. Temporal trends and sources of PCDDs and PCDFs in the Great Lakes: herring gull egg monitoring, 1981-1991 / C. E. Hebert, R. J. Norstrom, M. Simon, B. M. Braune, D. V. Weseloh, C. R. Macdonald // *Environmental Science and Technology*. – 1994. – V. 28. – № 7. – P. 1268-1277. <https://doi.org/10.1021/es00056a014>.

148. Hebert, C. E. Ecological tracers can quantify food web structure and change / C. E. Hebert, M. T. Arts, D. V. C. Weseloh // *Environmental Science and Technology*. – 2006. – V. 40. – № 18. – P. 5618-5623. <https://doi.org/10.1021/es0520619>.
149. Hebert, C. E. Changes in food web structure affect rate of PCB decline in herring gull (*Larus Argentatus*) eggs / C. E. Hebert, K. A. Hobson, J. L. Shutt // *Environmental Science and Technology*. – 2000. – V. 34. – № 9. – P. 1609-1614. <https://doi.org/10.1021/es990933z>.
150. Hebert, C. E. Adjusting for temporal change in trophic position results in reduced rates of contaminant decline / C. E. Hebert, D. V. C. Weseloh // *Environmental Science and Technology*. – 2006. – V. 40. – № 18. – P. 5624-5628. <https://doi.org/10.1021/es0520621>.
151. Heindl, A. Search for industrial sources of PCDD/PCDFs: II. metal chlorides / A. Heindl, O. Hutzinger // *Chemosphere*. – 1986. – V. 15. – № 5. – P. 653-658. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0045-6535\(86\)90014-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0045-6535(86)90014-7).
152. Henderson, R. J., N. The lipid composition of selected tissues from a mediterranean monk seal, *Monachus Monachus* / R. J., N. Henderson, Kalogeropoulos, M. N. Alexis // *Lipids*. – 1994. – V. 29. – № 8. – P. 577-582. <https://doi.org/10.1007/BF02536630>.
153. Henriksson, S. Uptake and bioaccumulation of PCDD/Fs in earthworms after in situ and in vitro exposure to soil from a contaminated sawmill site / S. Henriksson, F. Bjurlid, A. Rotander, M. Engwall, G. Lindström, H. Westberg, J. Hagberg // *Science of the Total Environment*. – 2017. – V. 580. – P. 564-571. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.213>.
154. Henriksson, S. Assessment of PCDD/Fs levels in soil at a contaminated sawmill site in Sweden – a GIS and PCA approach to interpret the contamination pattern and distribution / S. Henriksson, J. Hagberg, M. Bäckström, I. Persson, G. Lindström // *Environmental Pollution*. – 2013. – V. 180. – P. 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.05.002>.
155. Hermanson, M. H. Chlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran congener and homologue distributions in tree bark from Sauget, Illinois, U.S / M. H. Hermanson, G. W. Johnson // *Environmental Science and Technology*. – 2015. – V. 49. – P. 855-862. <https://doi.org/10.1021/es504986v>.
156. Hoang, T. T. Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans (PCDD/Fs) and dioxin-like PCBs in free range eggs from Vietnam, including potential health risks / T. T. Hoang, W. A. Traag, A. J. Murk, R. L. A. P. Hoogenboom // *Chemosphere*. – 2014. – V. 114. – P. 268-274. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.010>.
157. Hodin, F. Formation of chlorophenols and related compounds in natural technical chlorination processes / F. Hodin, H. Boren, A. Grimvall, S. Karlsson // *Water Science and Technology*. – 1991. – V. 24. – № 3–4. – P. 403-410. <https://doi.org/10.2166/wst.1991.0496>.

158. Hoekstra, E. J. Natural formation of chlorinated phenols, dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans in soil of a Douglas fir forest / E. J. Hoekstra, H. De Weerd, E. W. B. De Leer, U. A. T. Brinkman // *Environmental Science and Technology*. – 1999. – 33. – № 15. – P. 2543-2549. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/es9900104>.
159. Hoet, P. Biological monitoring: state of the art / P. Hoet, V. Haufroid // *Occupational and Environmental Medicine*. – 1997. – V. 54. – P. 361-366.
160. Holmstrand, H. Origin of PCDDs in ball clay assessed with compound-specific chlorine isotope analysis and radiocarbon dating / H. Holmstrand, D. Gadowski, M. Mandalakis, M. Tysklind, R. Irvine, P. Andersson, Ö. Gustafsson // *Environmental Science and Technology*. – 2006. – V. 40. – № 12. – P. 3730-3735. <https://doi.org/10.1021/es0602142>.
161. Holt, E., Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) impurities in pesticides: a neglected source of contemporary relevance / E. Holt, R. Weber, G. Stevenson, C. Gaus // *Environmental Science and Technology*. – 2010. – V. 44. – № 14. – P. 5409-5415. <https://doi.org/10.1021/es903915k>.
162. Holt, E. Formation of dioxins during exposure of pesticide formulations to sunlight / E. Holt, R. Weber, G. Stevenson, C. Gaus // *Chemosphere*. – 2012. – V. 88. – № 3. – P. 364-370. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.058>.
163. Hoogenboom, R. L.A.P. Carry-over of dioxins and PCBs from feed and soil to eggs at low contamination levels - influence of mycotoxin binders on the carry-over from feed to eggs / R. L.A.P. Hoogenboom, C. A. Kan, M. J. Zeilmaker, J. Van Eijkeren, W. A. Traag // *Food Additives and Contaminants*. – 2006. – V. 23. – № 5. – P. 518-527. <https://doi.org/10.1080/02652030500512037>.
164. Horii, Y. Novel evidence for natural formation of dioxins in ball clay / Y. Horii, B. V. Bavel, K. Kannan, G. Petrick, K. Nachtigall, N. Yamashita // *Chemosphere*. – 2008. – V. 70. – P. 1280-1289. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.07.066>.
165. Hosterman, J. W. Ball clay and bentonite deposits of the central and western Gulf of Mexico Coastal Plain, United States / J. W. Hosterman // *Geological Survey Bulletin 1558-C*. – Washington: US Government Printing Office, 1984. – 22 p.
166. Hovmand, M. F. Atmospheric bulk deposition of dioxin and furans to Danish background areas / M. F. Hovmand, J. Vikelse, H. V. Andersen // *Atmospheric Environment*. – 2007. – V. 41. – № 11. – P. 2400–2411. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.036>.
167. Hsu, J. F. Elevated PCDD/F levels and distinctive PCDD/F congener profiles in free range eggs / J. F. Hsu, C. Chen, P. C. Liao // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2010. – V. 58. – № 13. – P. 7708-7714. <https://doi.org/10.1021/jf100456b>.

168. Hu, C. Comparative analysis of heavy metal accumulation and bioindication in three seagrasses: which species is more suitable as a bioindicator? / C. Hu, X. Yang, L. Gao, P. Zhang, W. Li, J. Dong, C. Li, X. Zhan // *Science of the Total Environment*. – 2019. – V. 669. – P. 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.425>
169. Huang, R. Appearance and digestive system comparison of *Lonchura Striata* and *Copsychus Saularis*: searching for the effect of staple feeding ingredients on avian morphology / R. Huang, L. Li, B. Song, Y. Lyu, B. Wu // *Brazilian Journal of Poultry Science*. – 2020. – V. 22. – № 4. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1590/1806-9061-2020-1308>.
170. Hutzinger, O. From source to exposure: some open questions / O. Hutzinger, H. Fiedler // *Chemosphere*. – 1993. – V. 27. – № 1–3. – P. 121–129. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(93\)90284-C](https://doi.org/10.1016/0045-6535(93)90284-C).
171. Huwe, J. K. An investigation of the in vivo formation of octachlorodibenzo-p-dioxin / J. K. Huwe, V. J. Feil, R. G. Zaylskie, T. O. Tiernan // *Chemosphere*. – 2000. – V. 40. – № 9–11. – P. 957–962. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00339-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00339-2).
172. Imaeda, D. Accumulation features and temporal trends of PCDDs, PCDFs and PCBs in Baikal seals (*Pusa Sibirica*) / D. Imaeda, Ta. Kunisue, Y. Ochi, H. Iwata, O. Tsydenova, S. Takahashi, M. Amano, E. A. Petrov, V. B. Batoev, S. Tanabe // *Environmental Pollution*. – 2009. – V. 157. – № 3. – P. 737–747. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.027>.
173. Institute of Medicine. The Utility of proximity-based herbicide exposure assessment in epidemiologic studies of Vietnam veterans / Washington, DC: The National Academies Press, 2008. – 160 p. <https://doi.org/10.17226/12059>.
174. Institute of Medicine. Blue Water Navy Vietnam veterans and Agent Orange exposure / Washington, DC: The National Academies Press, 2011. – 158 p. <https://doi.org/10.17226/13026>.
175. IUPAC. Compendium of chemical terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") / compiled by A. D. McNaught, A. Wilkinson. – Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. –online version, 2019 / by S. J. Chalk. – URL: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/CT06819> (дата обращения 02.09.2021). <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
176. Jaspers, V. POPs in the terrestrial environment / V. Jaspers, D. Megson, G. O'Sullivan // *Environmental forensics for persistent organic pollutants* / ed. by G. O'Sullivan, C. Sandau. – Elsevier, 2014. – P. 291–356. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59424-2.00007-4>.
177. Jiménez, B. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soils near a clinical waste incinerator in Madrid, Spain. Chemometric comparison with other pollution sources and soils / B. Jiménez, E. Eljarrat, L. M. Hernandez, J. Rivera, M. J. Gonzalez // *Chemosphere*. – 1996. – V. 32. – № 7. – P. 1327–1348. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00044-6](https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00044-6).

178. Johnson, G. W. Principal components analysis and receptor models in environmental forensics / G. W. Johnson, R. Ehrlich, W. Full, S. Ramos // *Introduction to environmental forensics* / ed. by B.L. Murphy, R.D. Morrison. – 3rd edition. – Academic Press, 2015. – P. 609-653.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404696-2.00018-7>.
179. Johnson, G. W. PCB, PCDD and PCDF congener profiles in two types of Aroclor 1254 / G. W. Johnson, L. G. Hansen, M. Coreen Hamilton, B. Fowler, M. H. Hermanson // *Environmental Toxicology and Pharmacology*. – 2008. – V. 25. – № 2. – P. 156-163.
<https://doi.org/10.1016/j.etap.2007.10.011>.
180. Jönsson, K. I. Capital and income breeding as alternative tactics of resource use in reproduction / K. I. Jönsson // *Oikos*. – 1997. – V. 78. – № 1. – P. 57–66. <https://doi.org/10.2307/3545800>.
181. Juttner, I. Occurrence of PCDD/F in dated lake sediments of the Black Forest, southwestern Germany / I. Juttner, B. Henkelmann, K. W. Schramm, C. E.W. S., R. Winkler, A. Kettrup // *Environmental Science and Technology*. – 1997. – V. 31. – № 3. – P. 806-812.
<https://doi.org/10.1021/es960503y>.
182. Kan, C. A. The Risk of contamination of food with toxic substances present in animal feed / C. A. Kan, G. A.L. Meijer // *Animal Feed Science and Technology*. – 2007. – V. 133. – № 1–2. – P. 84–108. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2006.08.005>.
183. Kanan, S. Dioxins and furans: a review from chemical and environmental perspectives / S. Kanan, F. Samara // *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. – 2018. – V. 17. – P. 1–13.
<https://doi.org/10.1016/j.teac.2017.12.001>.
184. Kaplan, B. L. F. TCDD adsorbed on silica as a model for TCDD contaminated soils: evidence for suppression of humoral immunity in mice / B. L. F. Kaplan, R. B Crawford, N. Kovalova, A. Arencibia, S. Su, T. J Pinnavaia, S. A. Boyd, B. J. Teppen, N. E. Kaminski // *Toxicology*. – 2011. – V. 282. – № 3. – P. 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2011.01.013>.
185. Keke, H. Metabolism of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and related dioxin-like compounds / H. Keke, N. J. Bunce // *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B: Critical Reviews*. – 1999. – V. 2. – № 2. – P. 183–210. <https://doi.org/10.1080/109374099281214>.
186. Kenney, B. C. Beware of Spurious Self-Correlations! // *Water Resources Research*. – 1982. – V. 18. – № 4. – P. 1041–1048
187. Kijlstra, A. Effect of flock size on dioxin levels in eggs from chickens kept outside / A. Kijlstra, W. A. Traag, L. A.P. Hoogenboom // *Poultry Science*. – 2007. – V. 86. – № 9. – P. 2042-2048. <https://doi.org/10.1093/ps/86.9.2042>.
188. Kjeller, L. O. Polychlorinated-dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in dated environmental samples, and their connection to known sources / L. O. Kjeller // *Toxicological*

- and Environmental Chemistry. – 2000. – V. 76. – № 3–4. – P. 179–203.
<https://doi.org/10.1080/02772240009358928>.
189. Kleeman, J. M. Species differences in 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin toxicity and biotransformation in fish / J. M. Kleeman, J. R. Olson, R. E. Peterson // *Toxicological Sciences*. – 1988. – V. 10. – № 2. – P. 206-213. <https://doi.org/10.1093/toxsci/10.2.206>.
190. Knutzen, J. Polychlorinated dibenzofurans/dibenzo-p-dioxins (PCDF/PCDDs) and other dioxin-like substances in marine organisms from the Grenland Fjords, S. Norway, 1975-2001: Present Contamination Levels, Trends and Species Specific Accumulation of PCDF/PCDD Congeners / Knutzen, J., B. Bjerkgeng, K. Næs, M. Schlabach // *Chemosphere*. – 2003. – V. 52. – № 4. – P. 745-760. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00102-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00102-4).
191. Kocan, A. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in the hair of people living on municipal refuse dumping sites in Cairo (Egypt) / A. Kocan, V. Bencko, W. Sixl // *Toxicological & Environmental Chemistry*. – 1992. – V. 36. – № 1–2. – P. 33–37.
<https://doi.org/10.1080/02772249209357824>.
192. Komichi, I. Citizen participatory dioxin monitoring campaign by pine needles as biomonitor of ambient air dioxin pollution / I. Komichi, A. Takatori, T. Aoyama, B. Vrzic // *Organohalogen Compounds*. – 2004. – V. 66. – P. 18–25.
193. Kubota, A. Sex differences in the accumulation of chlorinated dioxins in the cormorant (*Phalacrocorax Carbo*): implication of hepatic sequestration in the maternal transfer / A. Kubota, K. Yoneda, S. Tanabe, H. Iwata // *Environmental Pollution*. – 2013. – V. 178. – P. 300–305. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.001>.
194. Kudryavtseva, A. D. Dioxin levels in poultry eggs in Vietnam / A. D. Kudryavtseva, A. A. Shelepchikov, E. S Brodsky // *Organohalogen Compounds*. – 2013. – V. 75. – P. 1028-1031
195. Kudryavtseva, A. D. PCDD/F in soils and free-range chicken eggs in Vietnam: long-term impact of Agent Orange spraying / A. D. Kudryavtseva, A. A. Shelepchikov, E. S Brodsky // *Organohalogen Compounds*. – 2019. – V. 81. – P. 491-494.
196. Kudryavtseva, A. D. Free-range chicken eggs as a bioindicator of dioxin contamination in Vietnam, including long-term Agent Orange impact / A. D. Kudryavtseva, A. A. Shelepchikov, E. S Brodsky // *Emerging Contaminants*. – 2020. – V. 6. – P. 114-123.
<https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.02.003>.
197. Kudryavtseva A.D., Shelepchikov A.A., Brodsky E.S. Fingerprinting and source apportionment of dioxin contamination of soils and chicken eggs in Southeast and Central Vietnam // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2022. – firstonline:
<https://doi.org/10.1007/s11356-022-19253-4>

198. Kylin, H. Uptake mechanisms of airborne persistent organic pollutants in 'plants' – understanding the biological influence in the deposition of POPs to remote terrestrial ecosystems / H. Kylin, H. Bouwman // *Organohalogen Compounds*. – 2014. – V. 76. – P. 1207-1210.
199. Ladeira, C. Human biomonitoring – an overview on biomarkers and their application in occupational and environmental health / C. Ladeira, S. Viegas // *Biomonitoring*. – 2016. – V. 3. – P. 15–24. <https://doi.org/10.1515/bimo-2016-0003>.
200. LaKind, J. S. Recent global trends and physiologic origins of dioxins and furans in human milk / J. S. LaKind // *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*. – 2007. – V. 17. – № 6. – P. 510-524. <https://doi.org/10.1038/sj.jes.7500543>.
201. Lamparski, L. L. Presence of chlorodibenzo dioxins in a sealed 1933 sample of dried municipal sewage sludge / L. L. Lamparski, T. J. Nestrick, V. A. Stenger // *Chemosphere*. – 1984. – V. 13. – № 3. – P. 361-365.
202. Le, T. H. L. Characteristics of PCDD/Fs in soil and sediment samples collected from A-So former airbase in Central Vietnam / T. H. L. Le, D. D. Nguyen, H. M. Nguyen, K. A. Nguyen // *Science of the Total Environment*. – 2019. – V. 661. – P. 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.163>.
203. Lemieux, P. M. Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from the open burning of household waste in barrels / P. M. Lemieux, C. C. Lutes, J. A. Abbott, K. M. Aldous // *Environmental Science and Technology*. – 2000. – V. 34. – № 3. – P. 377-384. <https://doi.org/10.1021/es990465t>.
204. Li, C. Long-term persistence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in air, soil and sediment around an abandoned pentachlorophenol factory in China / C. Li, M. Zheng, B. Zhang, L. Gao, L. Liu, X. Zhou, X. Ma, K. Xiao // *Environmental Pollution*. – 2012. – V. 162. – P. 138-143. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.11.015>.
205. Liu, Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soil of Shanghai, China: concentrations, distribution and sources / Y. Liu, L. Chen, J. Zhao, Y. Wei, Z. Pan, X. Z. Meng, Q. Huang, W. Li // *Organic Geochemistry*. – 2010. – V. 41. – № 4. – P. 355-362. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.12.009>.
206. Lovett, A. A. PCB and PCDD/DF concentrations in egg and poultry meat samples from known urban and rural locations in Wales and England / A. A. Lovett, C. D. Foxal, C. S. Creaser, D. Chewe // *Chemosphere*. – 1998. – V. 37. – № 9–12. – P. 1671-1685.
207. Luksemburg, W. J. Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans (PCDDs/PCDFs) levels in environmental and human hair samples around an electronic waste processing site in Guiyu, Guangdong Province, China / W. J. Luksemburg, R. S. Mitzel, R. G. Peterson, J. M. Hedin, M.

- M. Maier, M. Schuld, H. D. Zhou, A. S Wong // *Organohalogen Compounds*. – 2002. – V. 55. – P. 347-350.
208. Ma, J. Elevated concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans and polybrominated diphenyl ethers in hair from workers at an electronic waste recycling facility in Eastern China / J. Ma, J. Cheng, W. Wang, Ta. Kunisue, M. Wu, K. Kannan // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – V. 186. – № 2–3. – P. 1966-1971. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.091>.
209. MacKay, D. Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models. / D. MacKay, A. Fraser // *Environmental Pollution*. – 2000. – V. 110. – № 3. – P. 375-391. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00162-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00162-7).
210. Mackay, D. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals / D. Mackay, W. Y. Shiu, K. Ma, S. C. Lee. – 2nd ed. – Boca Raton: CRC Press, 2006. – 4216 p. <https://doi.org/10.1201/9781420044393>.
211. Magoni, M. Substantial decline of polychlorinated biphenyls serum levels 10 years after public health interventions in a population living near a contaminated site in Northern Italy / M. Magoni, F. Donato, F. Speziani, L. Leonardi, G. Orizio, C. Scarcella, Al. Gaia, P. Apostoli // *Environment International*. – 2016. – V. 95. – P. 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.07.021>.
212. Malisch, R. Results of a quality control study of different analytical methods for determination of PCDD/PCDF in egg samples / R. Malisch, P. Schmid, R. Frommberger, P. Fürst // *Chemosphere*. – 1996. – V. 32. – № 1. – P. 31–44. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00290-1](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00290-1).
213. Markert, B. A. Definitions, strategies and principles for bioindication/biomonitoring of the environment / B. A. Markert, A. M. Breure, H. G. Zechmeister // *Trace metals and other contaminants in the environment*. V. 6. – Elsevier, 2003. – P. 3–39. [https://doi.org/10.1016/S0927-5215\(03\)80131-5](https://doi.org/10.1016/S0927-5215(03)80131-5).
214. Markert, B. General aspects of heavy metal monitoring by plants and animals / B. Markert, J. Oehlmann, M. Roth // *Environmental Biomonitoring* / ed. by K. S. Subramanian, G. V. Iyengar. – Washington, DC: ACS Symposium Series, 1997. – V. 654. – P. 19–29. <https://doi.org/10.1021/bk-1997-0654.ch002>.
215. McKone, T. E. Uncertainty and variability in human exposures to soil contaminants through home-grown food: a Monte Carlo assessment / T. E. McKone // *Risk Analysis*. – 1994. – V. 14. – № 4. – P. 449–463. <https://doi.org/10.1111/j.1539-6924.1994.tb00263.x>.

216. McLachlan, M. S. PCDD/F in an agricultural food chain part 1: PCDD/F mass balance of a lactating cow / M. S. McLachlan, H. Thoma, M. Reissinger, O. Hutzinger // *Chemosphere*. – 1990. – V. 20. – № 7–9. – P. 1013–1020. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(90\)90214-E](https://doi.org/10.1016/0045-6535(90)90214-E).
217. Mclean, C. M. Mammalian hair as an accumulative bioindicator of metal bioavailability in australian terrestrial environments / C. M. Mclean, C. E. Koller, J. C. Rodger, G. R. Macfarlane // *Science of the Total Environment*. – 2009. – V. 407. – № 11. – P. 3588–3596. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.038>
218. Megson, D. Assessing changes to the congener profile of PCDD and PCDF during bioaccumulation in chicken and duck eggs / D. Megson, S. Dack // *Proceedings of the 2011 INEF Conference on Environmental Forensics* / ed. by R.D. Morrison, G. O’Sullivan. – Cambridge, UK: RSC Publishing, 2011. – P. 244-261. <https://doi.org/10.1201/9781420050622>.
219. Mei, J. PCDD/Fs accumulation in pine needles: variation with species and pine needle age / J. Mei, P. Chen, P. Peng // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2016. – V. 23. – № 1. – P. 563-570. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5295-8>.
220. Minh, N. H. Bioaccumulation of PCDD/Fs in foodstuffs near Bien Hoa and Da Nang airbases: assessment on sources and distribution / N. H. Minh, T. M. Tran, N. T. M. Hue, T. B. Minh, T. T. Tuyet-Hanh // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2019. – V.26. – № 28. – P. 28852–28859. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06046-5>.
221. Minh, N. H. Dioxin contamination in Bien Hoa airbase and its vicinities: environmental levels and implication of sources / N. H. Minh, L. K Son, P. H Nguyen, N. X. Truong, P. M. Hoai // *Organohalogen Compounds*. – 2008. – V. 70. – P. 543-546.
222. Minh, T. B. Emission of PCDD/Fs from steel making, waste incineration, cement kiln and paper production in Vietnam / T. B. Minh, N. V. Thuong, V. D. Nam, N. H. Minh, N. A. Tuan, T. M. Tri, P. T. N. Mai, C. Centeno // *Organohalogen Compounds*. – 2013. – V. 75. – P. 1339–1342.
223. Mitsui, T. Effects of in ovo exposure to DES and TCDD on gonadal aromatase activity and sex differentiation in chickens / T. Mitsui, M. Ikeda, S. Matsushita, M. Tamura, K. Setani, M. Ikeya, T. Tomita // *Organohalogen Compounds*. – 2001. – V. 53. – P. 384–386.
224. Miyata, H. Investigation on assessment of air pollution by dioxin analogues using japanese black pine needle as an indicator / H. Miyata, S. Takamitsu, N. Iwata, T. Nakao, O. Aozasa, S. Ohta // *Organohalogen Compounds*. – 2000. – V. 46. – P. 373–376.
225. Morales, L. Dioxins and DL-PCBs in gull eggs from Spanish natural parks (2010-2013) / L. Morales, M. G. Martrat, J. Parera, A. Bertolero, M. Ábalos, F. J. Santos, S. Lacorte, E. Abad // *Science of the Total Environment*. – 2016. – V. 550. – P. 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.064>.

226. Morales, L. Persistent organic pollutants in gull eggs of two species (*Larus Michahellis* and *Larus Audouinii*) from the Ebro Delta Natural Park / L. Morales, M. G. Martrat, J. Olmos, J. Parera, J. Vicente, A. Bertolero, M. Ábalos, S. Lacorte, F. J. Santos, E. Abad // *Chemosphere*. – 2012. – V. 88. – № 11. – P. 1306–1316. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.106>.
227. Mudge, S. M. Multivariate statistical methods in environmental forensics / S. M. Mudge, // *Environmental Forensics*. – 2007. – V. 8. – № 1–2. – P. 155-163. <https://doi.org/10.1080/15275920601180693>.
228. Mudge, S. M. Multivariate statistical methods and source identification in environmental forensics / S. M. Mudge // *Introduction to environmental forensics* / ed. by B. L. Murphy, R. D. Morrison. – 3rd edition. – Academic Press, 2015. – P. 655-675. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404696-2.00019-9>.
229. Mudge, S. M. Identifying the source, transport path and sinks of sewage derived organic matter // S. M. Mudge, C. E. Duce // *Environmental Pollution*. – 2005. – V. 136. – № 2. – P. 209–220. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.01.015>.
230. Mudge, S. M. Identifying the sources of chemical contamination after the fact / S. M. Mudge, C. Monti, C. Pozzi // *Environmental Forensics: Proceedings of the 2013 INEF Conference*, 2014. – P. 230-237. <https://doi.org/10.1039/9781782628347-00230>.
231. Müller, J. Dioxins in soil in Australia. National dioxins program technical report No. 5 / J. Müller, R. Muller, K. Goudkamp, M. Shaw, M. Mortimer, D. Haynes, D. Burniston, R. Symons, M. Moore. – Australian Government Department of the Environment and Heritage. – Canberra, 2004.
232. Muñoz, M. PCDD/F formation from chlorophenols by lignin and manganese peroxidases / M. Muñoz, M. F. Gomez-Rico, R. Font // *Chemosphere*. – 2014. – V. 110. – № 1. – P. 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.029>.
233. Murtomaa, M. Dioxin exposure in contaminated sawmill area: the use of molar teeth and bone of bank vole (*Clethrionomys Glareolus*) and field vole (*Microtus Agrestis*) as biomarkers / M. Murtomaa, O. M. Tervaniemi, J. Parviainen, P. Ruokojärvi, J. Tuukkanen, M. Viluksela // *Chemosphere*. – 2007. – V. 68. – № 5. – P. 951–957. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.01.030>.
234. Muusse, M. Aryl hydrocarbon receptor agonists in European herring gull (*Larus Argentatus*) eggs from Norway / M. Muusse, G. Christensen, K. Langford, K. E. Tollefsen, K. V. Thomas // *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues*. – 2014. – V. 77. – № 9–11. – P. 550–556. <https://doi.org/10.1080/15287394.2014.887419>.
235. Nakao, T. Survey of human exposure to PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs using hair as an indicator / T. Nakao, O. Aozasa, S. Ohta, H. Miyata // *Archives of Environmental*

- Contamination and Toxicology. – 2005. – V. 49. – № 1. – P. 124–130.
<https://doi.org/10.1007/s00244-004-0059-3>.
236. New Zealand MoE (Ministry for the Environment). Health and environmental guidelines for selected timber treatment chemicals. – Wellington, 1997. – 341 p. URL:
<https://www.mfe.govt.nz/sites/default/files/timber-guide-jun97.pdf> (дата обращения 01.04.2021).
237. Niu, J. Photodegradation of PCDD/Fs adsorbed on spruce (*Picea Abies* (L.) Karst.) needles under sunlight irradiation / J. Niu, J. Chen, D. Martens, X. Quan, F. Yang, A. Kettrup, K. W. Schramm // *Environmental Pollution*. – 2003. – V. 123. – P. 39–45.
[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00362-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00362-7).
238. Nordberg, M. Explanatory dictionary of key terms in toxicology (IUPAC Recommendations 2007) / M. Nordberg, J. H. Duffus, D. M. Templeton // *Pure and Applied Chemistry*. – 2007. – V. 79. – № 9. – P. 679–751. <https://doi.org/10.1351/pac200779091583>.
239. Nosek, J. A. Metabolism and disposition of 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in ring-necked pheasant hens, chicks, and eggs / J. A. Nosek, S. R. Craven, J. R. Sullivan, J. R. Olson, R. E. Peterson // *Journal of Toxicology and Environmental Health*. – 1992. – V. 35. – № 3. – P. 153–164. <https://doi.org/10.1080/15287399209531605>.
240. Nylander, W. Les lichens du Jardin du Luxembourg / W. Nylander // *Bulletin de La Societe Botanique de France*. – 1866. – V. 13. – № 7. – P. 364–371.
<https://doi.org/10.1080/00378941.1866.10827433>.
241. Öberg, L. G. Biochemical formation of PCDD/Fs from chlorophenols / L. G. Öberg, C. Rappe // *Chemosphere*. – 1992. – V. 25. – № 1–2. – P. 49–52. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(92\)90477-9](https://doi.org/10.1016/0045-6535(92)90477-9).
242. Ok, G. Monitoring of air pollution by polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans of pine needles in Korea / G. Ok, S. H. Ji, S. J. Kim, Y. K. Kim, J. H. Park, Y. S. Kim, Y. H. Han // *Chemosphere*. – 2002. – V. 46. – № 9–10. – P. 1351–1357.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00261-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00261-2).
243. Olling, M. Toxicokinetics of eight ¹³C-labelled polychlorinated dibenzo-p-dioxins and -furans in lactating cows / M. Olling, H. J. G. M. Derks, P. L.M. Berende, A. K. D. Liem, A. P. J. M de Jong // *Chemosphere*. – 1991. – V. 23. – № 8–10. – P. 1377–1385.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(91\)90162-7](https://doi.org/10.1016/0045-6535(91)90162-7).
244. Petreas, M. X. Biotransfer and bioaccumulation of PCDD/PCDFs from soil: controlled exposure studies of chickens / M. X. Petreas, L. R. Goldman, D. G. Hayward, R. R. Chang, J. J. Flattery, T. Wiesmüller, R. D. Stephens, et al. // *Chemosphere*. – 1991. – V. 23. – № 11–12. – P. 1731–1741. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(91\)90021-5](https://doi.org/10.1016/0045-6535(91)90021-5).

245. Petrlik, J. Chicken eggs as an indicator of POPs pollution in Thailand / J. Petrlik. – Arnika – Bangkok, Prague, 2017. – 29 p. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.28948.60801/1>.
246. Petrlik, J. Persistent organic pollutants (POPs) in chicken eggs from hot spots in China (original report) / J. Petrlik. – Arnika – Beijing, Gothenburg, Prague, 2015. – 26 p. URL: <https://ipen.org/documents/pops-chicken-eggs-hotspots-china> (дата обращения 27.08.2021)
247. Petrlik, J. PCDD/Fs, PCBs and HCB in eggs - data from seven countries in Central and East European (CEE) Region / Petrlik, J., A. Arkenbout, L. Bell, P. A. Behnisch, J. Straková, M. Skalsky, J. Pulkrabova, et al. // *Organohalogen Compounds*. – 2019. – V. 81. – P. 120–123.
248. Petrlik, J., Chicken eggs as the indicator of the pollution of environment in Kazakhstan / J. Petrlik, D. Kalmykov, P. Behnisch, Z. Vachunova. – Prague – Karaganda – Aktau, 2016. – 46 p. URL: <https://english.arnika.org/publications/chicken-eggs-as-the-indicator-of-the-pollution-of-environment-in-kazakhstan> (дата обращения 27.08.2021)
249. Petrlik, J. Persistent organic pollutants (POPs) in eggs: report from Africa / J. Petrlik, A.-K. Sam, J. Hogarh, E. Akortia, G. Kuerouo, P. Behnisch, L. Bell, J. DiGangi. – 2019. – 46 p.
250. Petrlik, J. Use of free-range poultry eggs as an indicator of the pollution in Eastern Ukraine / J. Petrlik, J. Straková, M. Skalský, M. Soroka. – Arnika – Toxics and Waste Programme. – Czech Republic, 2018. – 29 p. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35144.98561>.
251. Pham, M. T. N. Characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in flue gas from thermal industrial processes in Vietnam: a comprehensive investigation on emission profiles and levels / M. T. N. Pham, Q. A. Hoang, X. T. Nghiem, B. M. Tu, T. N. Dao, M. H. Nguyen // *Chemosphere*. – 2019. – V. 225. – P. 238–246. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.024>.
252. Phan, B. M.Q. Evaluation of the production potential of bio-oil from Vietnamese biomass resources by fast pyrolysis / B. M. Q. Phan, L. T. Duong, V. D. Nguyen, T. B. Tran, M. H. H. Nguyen, L. H. Nguyen, D. A. Nguyen, L. C. Luu // *Biomass and Bioenergy*. – 2014. – V. 62. – P. 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.01.012>.
253. Pirard, C. Assessment of the impact of an old MSWI. Part1: level of PCDD/Fs and PCBs in surrounding soils and eggs / C. Pirard, J.-F. Focant, A.-C. Massart, E. De Pauw // *Organohalogen Compounds*. – 2004. – V. 66. – P. 2059–2063.
254. Pirard, C. Uptake of polychlorodibenzo-p-dioxins, polychlorodibenzofurans and coplanar polychlorobiphenyls in chickens / C. Pirard, E. De Pauw // *Environment International*. – 2005. – V. 31. – № 4. – P. 585–591. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.10.008>.
255. Pirard, C. Toxicokinetic study of dioxins and furans in laying chickens / C. Pirard, E. De Pauw // *Environment International*. – 2006. – V. 32. – № 4. – P. 466–469. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.10.005>.

256. Piskorska-Pliszczynska, J. Soil as a source of dioxin contamination in eggs from free-range hens on a Polish farm / J. Piskorska-Pliszczynska, S. Mikolajczyk, M. Warenik-Bany, S. Maszewski, P. Strucinski // *Science of the Total Environment*. – 2014. – V. 466–467. – P. 447–454. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.061>.
257. Piskorska-Pliszczynska, J. Pentachlorophenol from an old henhouse as a dioxin source in eggs and related human exposure / J. Piskorska-Pliszczynska, P. Strucinski, S. Mikolajczyk, S. Maszewski, J. Rachubik, M. Pajurek // *Environmental Pollution*. – 2016. – V. 208. – P. 404–412. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.10.007>.
258. Pless-Mulloli, T. Transfer of PCDD/F and heavy metals from incinerator ash on footpaths in allotments into soil and eggs / T. Pless-Mulloli, B. Schilling, O. Papke, N. Griffiths, R. Edwards // *Organohalogen Compounds*. – 2001. – V. 51. –P. 48–52.
259. Pollman C. D. Mercury bioaccumulation factors and spurious correlations / C. D. Pollman, D. M. Axelrad // *Science of the Total Environment*. – 2014. – V. 496. – P. 6–12.
260. Prange, J. A. Investigations into the PCDD contamination of topsoil, river sediments and kaolinite clay in Queensland, Australia / J. A. Prange, C. Gaus, O. Papke, J. F. Muller // *Chemosphere*. – 2002. – V. 46. – P. 1335–1342.
261. FAO. Progress in pesticide risk assessment and phasing-out of highly hazardous pesticides in Asia / FAO regional office for Asia and the Pacific. – RAP Publication 2015/01. – Bangkok, 2015. – 156 p. URL: <http://www.fao.org/3/i4362e/i4362e.pdf> (дата обращения 29.08.2021).
262. Pusch, K. Gull eggs - food of high organic pollutant content? / K. Pusch, M. Schlabach, R. Prinzing, G. W. Gabrielsen // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2005. – V. 7. – P. 635–639. <https://doi.org/10.1039/b501879j>.
263. Pussemier, L. Enhanced levels of dioxins in eggs from free range hens; A fast evaluation approach / L. Pussemier, L. Mohimont, A. Huyghebaert, L. Goeyens // *Talanta*. – 2004. – V. 63. – № 5. –P. 1273–1276. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.05.031>.
264. R Core Team. R: A language and environment for statistical computing / R foundation for statistical computing. – Vienna, Austria, 2018. – URL <https://www.R-project.org/>.” n.d.
265. Rappe, C. Dioxin, patterns and source identification / C. Rappe // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1994. – V. 348. – P. 63–75.
266. Rappe, C. Concentrations of PCDDs in ball clay and kaolin / C. Rappe, R. Andersson // *Organohalogen Compounds*. – 2000. – V. 46. – № 7. – P. 9–11.
267. Rappe, C. Levels, profile and pattern of PCDDs and PCDFs in samples related to the production and use of chlorine / C. Rappe, L.-O. Kjeller, S.-E. Kulp, C. de Wit, I. Hasselsten, O. Palm // *Chemosphere*. – 1991. – V. 23. – № 11-12. – P. 1629–1636. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0045-6535\(91\)90010-B](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0045-6535(91)90010-B).

268. Rappe, C. Natural formation - a neglected source of polychlorinated dioxins and dibenzofurans / C. Rappe, L. Öberg, R. Andersson // *Organohalogen Compounds*. – 1999. – V. 43. – P. 249–254.
269. Rappe, C. Dioxin in ball clay and kaolin / C. Rappe, M. Tysklind, R. Andersson, P. C. Burns, R. L. Irvine // *Organohalogen Compounds*. – 2001. – V. 51. – P. 259-263.
270. Rawn, D. F. K. The impact of production type and region on polychlorinated biphenyl (PCB), polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran (PCDD/F) concentrations in Canadian chicken egg yolks / D. F. K. Rawn, A. R. Sadler, S. C. Quade, W. F. Sun, I. Kosarac, S. Hayward, J. J. Ryan // *Chemosphere*. – 2012. – V. 89. – № 8. – P. 929-935.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.111>.
271. Reeuwijk, N. M. Dioxins (polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans) in traditional clay products used during pregnancy / N. M. Reeuwijk, A. Talidda, R. Malisch, A. Kotz, A. Tritscher, H. Fiedler, M. J. Zeilmaker, et al. // *Chemosphere*. – 2013. – V. 90. – № 5. – P. 1678-1685. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.064>.
272. Rey, M. D. PCDD/F emissions from light-duty diesel vehicles operated under highway conditions and a diesel-engine based power generator / M. D. Rey, R. Font, I. Aracil // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – V. 278. – P. 116-123.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.101>.
273. Roberts, S. M. Bioaccessibility of polychlorinated dioxins and furans in soil from a Superfund Site / S. M. Roberts, Y. W. Lowney, L. D. Stuchal // *Chemosphere*. – 2019. – V. 214. – P. 418-423. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.044>.
274. Roscales, J. L. Influence of trophic ecology on the accumulation of dioxins and furans (PCDD/Fs), non-ortho polychlorinated biphenyls (PCBs), and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Mediterranean Gulls (*Larus Michahellis* and *L. Audouinii*): A three-isotope approach / J. L. Roscales, A. Vicente, J. Muñoz-Arnanz, L. Morales, E. Abad, J. I. Aguirre, B. Jiménez // *Environmental Pollution*. – 2016. – V. 212. – P. 307-315.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.078>.
275. Ross, P. S. Harbor Seals (*Phoca Vitulina*) in British Columbia, Canada, and Washington State, USA, reveal a combination of local and global polychlorinated biphenyl, dioxin, and furan signals / P. S. Ross, S. J. Jeffries, M. B. Yunker, R. F. Addison, M. G. Ikonomou, J. C. Calambokidis // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2004. – V. 23. – № 1. – P. 157-165. <https://doi.org/10.1897/03-85>.
276. Roubalova, R. The effect of dibenzo-p-dioxin- and dibenzofuran-contaminated soil on the Earthworm *Eisenia Andrei* / R. Roubalova, J. Dvorak, P. Prochazkova, D. Elhottova, P.

- Rossmann, F. Skanta, M. Bilej // *Environmental Pollution*. – 2014. – V. 193. – P. 22–28.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.05.026>.
277. Roumak, V. S. The content of dioxins and furans in soils, bottom sediments of water bodies, and tissues of small mammals near the landfill site with municipal solid wastes (Moscow, Russia) / V. S. Roumak, E. S. Levenkova, N. V. Umnova, V. S. Popov, K. A. Turbabina, A. A. Shelepchikov // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2018. – V. 25. – № 29. – P. 29379–29386. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2933-y>.
278. Safe, S.H. Mechanism of action / S.H. Safe, T. Gasiewicz, J.P. Whitlock Jr // *Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and -furans (PCDDs/PCDFs): sources and environmental impact, epidemiology, mechanisms of action, health risks* / ed. by S. Safe, O. Hutzinger, T. A. Hill. – *Environmental Toxin Series*. – V. 3. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1990. – p. 61–91.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-70556-4>.
279. Safe, S.H. PCDDs and PCDFs: sources and environmental impact / S.H. Safe, O. Hutzinger // *Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and -furans (PCDDs/PCDFs): sources and environmental impact, epidemiology, mechanisms of action, health risks* / ed. by S. Safe, O. Hutzinger, T. A. Hill. – *Environmental Toxin Series*. – V. 3. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1990. – p. 1–20.
280. Salamanca, M. Impact of forest fires on the concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans in coastal waters of Central Chile / M. Salamanca, C. Chandía, A. Hernández // *Science of the Total Environment*. – 2016. – V. 573. – P. 1397–1405.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.113>.
281. Sanpera, C. Persistent organic pollutants in Little Egret eggs from selected wetlands in Pakistan / C. Sanpera, X. Ruiz, L. Jover, G. Llorente, R. Jabeen, A. Muhammad, E. Boncompagni, M. Fasola // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2003. – V. 44. – № 3. – P. 360–368. <https://doi.org/10.1007/s00244-002-2044-z>.
282. Schechter, A. Dioxins: an overview / A. Schechter, L. Birnbaum, J. J. Ryan, J. D. Constable // *Environmental Research*. – 2006. – V. 101. – № 3. – P. 419–428.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.12.003>.
283. Schechter, A. J. Chlorinated dioxins and dibenzofurans in human tissues from Vietnam, 1983–84 / A. J. Schechter, J. J. Ryan, M. Gross, N. C. A. Weerasinghe, J. D. Constable // *Chlorinated dioxins and dibenzofurans in perspective* // ed. by C. Rappe, G. Choudhary, L. H. Keith. – Boca Raton: CRC Press, 2018. – P. 35–50
284. Schechter, A. 2,3,7,8-chlorine substituted dioxin and dibenzofuran congeners in 2,4-D, 2,4,5-T and pentachlorophenol / A. Schechter, O. Papke, J. Isaac, N. S. Hrimat, F. Neiroukh, J. Safi, Y. El-Nahhal // *Organohalogen Compounds*. – 1997. – V. 32. – P. 51–55.

285. Schechter, A. Food as a source of dioxin exposure in the residents of Bien Hoa City, Vietnam / A. Schechter, H. T. Quynh, M. Pavuk, O. Papke, R. Malisch, J. D. Constable // *Journal of Occupational and Environmental Medicine*. – 2003. – V. 45. – № 8. – P. 781-788. <https://doi.org/10.1097/01.jom.0000085786.50835.71>.
286. Schmid, P. Correlation of PCDD/F and PCB concentrations in soil samples from the Swiss soil monitoring network (NABO) to specific parameters of the observation sites / P. Schmid, E. Gujer, M. Zennegg, T. D. Bucheli, A. Desaulles // *Chemosphere*. – 2005. – V. 58. – P. 227-234. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.045>.
287. Schmitz, M. Dioxins in primary kaolin and secondary kaolinitic clays / M. Schmitz, G. Scheeder, S. Bernau, R. Dohrmann, K. Germann // *Environmental Science and Technology*. – 2011. – V. 45. – № 2. – P. 461-467. <https://doi.org/10.1021/es103000v>.
288. Schramm, K. W. Hair: a matrix for non-invasive biomonitoring of organic chemicals in mammals / K. W. Schramm // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. – 1997. – V. 59. – P. 396-402. <https://doi.org/10.1007/s001289900491>.
289. Schramm, K. W. Dioxin hair analysis as monitoring pool / K. W. Schramm, T. Kuettner, S. Weber, K. Lützke // *Chemosphere*. – 1992. – V. 24. – № 3. – P. 351-358. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(92\)90303-9](https://doi.org/10.1016/0045-6535(92)90303-9).
290. Schramm, K. W. PCDD/F in hair / K. W. Schramm, T. Kuttner, S. Weber, A. Kettrup // *Organohalogen Compounds*. – 1993. – V. 13. – P. 73-75.
291. Schuler, F. The transfer of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from soil into eggs of foraging chicken / F. Schuler, P. Schmid, C. Schlatter // *Chemosphere*. – 1997. – V. 34. – № 4. – P. 711-718. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00463-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00463-3).
292. Schütz, K. E. Effects of resource allocation on behavioral strategies: a comparison of red junglefowl (*Gallus gallus*) and two domesticated breeds of poultry / K. E. Schütz, P. Jensen // *Ethology*. – 2001. – V. 107. – № 8. – P. 753-765. <https://doi.org/10.1046/j.1439-0310.2001.00703.x>.
293. Shang, H. Bioaccumulation of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs by earthworms in field soils of an e-waste dismantling area in China / H. Shang, P. Wang, T. Wang, Y. Wang, H. Zhang, J. Fu, D. Ren, W. Chen, Q. Zhang, G. Jiang // *Environment International*. – 2013. – V. 54. – P. 50-58. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.01.006>.
294. Shelepchikov, A. A. Dioxin-like compounds in human milk and placenta from Central Vietnam / A. A. Shelepchikov, D. B. Feshin, E. S. Brodsky // *Organohalogen Compounds*. – 2009. – V. 71. – P. 522-527.

295. Shelepchikov, A. Soil samples from North Vietnam mountain as a key to clue OCDD phenomena / A. Shelepchikov, E. Brodsky, O. Vasina // *Organohalogen Compounds*. – 2011. – V. 73. – P. 1073-1076.
296. Shields, W. J. Congeners. A forensic analysis / W. J. Shields, T. Saba, P. D. Boehm, J. Pietari // *Introduction to environmental forensics* / ed. by B. L. Murphy, R. D. Morrison. – 3rd ed. – Academic Press, 2015. – P. 347-393. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-01202-1>.
297. Shields, W. J. Dioxins and furans / W. J. Shields, Y. Tondeur, L. Benton, M. R. Edwards // *Environmental forensics. Contaminant specific guide* / ed. by R. D. Morrison, B. L. Murphy. – London, UK: Academic Press, 2006. – P. 293–312. <https://doi.org/10.1016/B978-012507751-4/50036-7>.
298. Silk, P. J. Evidence of natural organochlorine formation in peat bogs / P. J. Silk, G. C. Lonergan, T. L. Arsenault, C. D. Boyle // *Chemosphere*. – 1997. – V. 35. – № 12. – P. 2865-2880.
299. Sipes, I. G. 2,4,5,2',4',5'-hexachlorobiphenyl: distribution, metabolism, and excretion in the dog and the monkey / I. G. Sipes, M. L. Slocumb, D. F. Perry, D. E. Carter // *Toxicology and Applied Pharmacology*. – 1982. – V. 65. – P. 264-272.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0041-008X\(82\)90009-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0041-008X(82)90009-6).
300. Slob, W. Congener-specific bioavailability of PCDD/Fs and coplanar PCBs in cows: laboratory and field measurements / W. Slob, M. Olling, H. J. G. M. Derks, A. P. J. M. de Jong // *Chemosphere*. – 1995. – V. 31. – № 8. – P. 3827-3838.
301. Solla, S. R. de. Exposure, bioaccumulation, metabolism and monitoring of persistent organic pollutants in terrestrial wildlife / S. R. de Solla // *Dioxin and related compounds. The handbook of environmental chemistry*, v. 49. – Springer, Cham, 2015. – P. 203-252
https://doi.org/https://doi.org/10.1007/698_2015_450.
302. Squadrone, S. Human dietary exposure and levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) and non-dioxin-like polychlorinated biphenyls (NDL-PCBs) in free-range eggs to a secondary aluminum smelter, Northern Italy / S. Squadrone, P. Brizio, R. Nespoli, C. Stella, M. C. Abete // *Environmental Pollution*. – 2015. – V. 206. – P. 429-436.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.07.048>.
303. Stellman, J. M. The extent and patterns of usage of Agent Orange and other herbicides in Vietnam / J. M. Stellman, S. D. Stellman, R. Christian, T. Weber, C. Tomasallo // *Nature*. – 2003. – V. 422. – P. 681-687.
304. Stephens, R. D. Bioaccumulation of dioxins in food animals ii: controlled exposure studies / R. D. Stephens, M. Harnly, D. G. Hayward, R. R. Chang, J. Flattery, M. X. Petreas, L. Goldman //

- Chemosphere. – 1990. – V. 20. – № 7-9. – P. 1091-1096. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(90\)90226-J](https://doi.org/10.1016/0045-6535(90)90226-J).
305. Stephens, R. D. Absorption, distribution and elimination of all 2,3,7,8-substituted PCDD/PCDFs resulting from chronic exposure of chickens to ppt level contaminated soil / R. D. Stephens, M. X. Petreas, D. G. Hayward // *Organohalogen Compounds*. – 1994. – V. 20. – P. 55-60.
306. Stephens, R. D. Biotransfer and bioaccumulation of dioxins and furans from soil: chickens as a model for foraging animals / R. D. Stephens, M. X. Petreas, D. G. Hayward // *Science of the Total Environment*. – 1995. – V. 175. – № 3. – P. 253-273. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04925-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04925-8).
307. Sun, X. Positive matrix factorization on source apportionment for typical pollutants in different environmental media: a review / X. Sun, H. Wang, Z. Guo, P. Lu, F. Song, L. Liu, J. Liu, N. L. Rose, F. Wang // *Environmental Science: Processes & Impacts*. – 2020. – V. 22. – № 2. – P. 239-255. <https://doi.org/10.1039/c9em00529c>.
308. Sundqvist, K. L. PCDD/F source apportionment in the Baltic Sea using positive matrix factorization / K. L. Sundqvist, M. Tysklind, P. Geladi, P. K. Hopke, K. Wiberg // *Environmental Science and Technology*. – 2010. – V. 44. – № 5. – P. 1690-1697. <https://doi.org/10.1021/es9030084>.
309. Sundqvist, K. L. Congener fingerprints of tetra- through octa-chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Baltic surface sediments and their relations to potential sources / K. L. Sundqvist, M. Tysklind, P. Geladi, I. Cato, K. Wiberg // *Chemosphere*. – 2009. – V. 77. – № 5. – P. 612-620. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.057>.
310. Swanson, S. E. Emissions of PCDDs and PCDFs from the pulp industry / S. E. Swanson, C. Rappe, J. Malmstrom, K. P. Kringstad // *Chemosphere*. – 1988. – V. 17. – № 4. – P. 681-691. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0045-6535\(88\)90248-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0045-6535(88)90248-2).
311. Swerev, M. Pattern analysis of PCDDs and PCDFs in environmental samples as an approach to an occurrence/source correlation / M. Swerev, K. Ballschmiter // *Chemosphere*. – 1989. – V. 18. – № 1-6. – P. 609-616. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(89\)90173-2](https://doi.org/10.1016/0045-6535(89)90173-2).
312. Talmage, S. S. Small mammals as monitors of environmental contaminants / S. S. Talmage, B. T. Walton // *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. – 1991. – V. 119. – P. 47-145. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3078-6_2.
313. Tataruch, F. Mammals as biomonitors / F. Tataruch, K. Horst // *Trace metals and other contaminants in the environment*. V. 6. / ed. by B. A. Markert, A. M. Breure, H. G. Zechmeister. – Elsevier, 2003. – P. 737-772. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-5215\(03\)80150-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-5215(03)80150-9)

314. Thomann, R. V. Bioaccumulation model of organic chemical distribution in aquatic food chains / Thomann, R. V. // *Environmental Science and Technology*. – 1989. – V. 23. – № 6. – P. 699–707. <https://doi.org/10.1021/es00064a008>.
315. Thuan, N. T. Atmospheric PCDD/F measurement in Taiwan and Southeast Asia during Dongsha experiment / N. T. Thuan, K. H. Chi, S. H. Wang, M. B. Chang, N. H. Lin, G. R. Sheu, C. M. Peng // *Atmospheric Environment*. – 2013. – V. 78. – P. 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.05.056>.
316. Thuong, N. V. Transport and bioaccumulation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans at the Bien Hoa Agent Orange hotspot in Vietnam / N. V. Thuong, N. X. Hung, N. T. Mo, N. M. Thang, P. Q. Huy, H. V. Binh, V. D. Nam, N. V. Thuy, L. K. Son, N. H. Minh // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2015. – V. 22. – № 19. – P. 14431-14441. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3946-9>.
317. Thuong, N. V. Characteristics of dioxin and furan emissions from selected electric arc furnaces in Vietnam / N. V. Thuong, D. Q. Huy, N. H. Minh // *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences*. – 2016. – V. 32. – № 2. – P. 79–84.
318. Thuong, N. V. The emission of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from steel and cement-kiln plants in Vietnam / N. V. Thuong, V. D. Nam, N. T. M. Hue, K. L. Son, N. V. T., H. D. Tung, N. A. Tuan, T. B. Minh, D. Q. Huy, N. H. Minh // *Aerosol and Air Quality Research*. – 2014. – 14. – № 4. – P. 1189-1198. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.03.0099>.
319. Tian, F. Source identification of PCDD/Fs and PCBs in pine (*Cedrus Deodara*) needles: a case study in Dalian, China / F. Tian, Ji. Chen, X. Qiao, X. Cai, P. Yang, Z. Wang, D. Wang // *Atmospheric Environment*. – 2008. – V. 42. – № 19. – P. 4769-4777. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.043>.
320. Tirler, W. Resembling a ‘natural formation pattern’ of chlorinated dibenzo-p-dioxins by varying the experimental conditions of hydrothermal carbonization / W. Tirler // *Chemosphere*. – 2013. – V. 93. – № 8. – P. 1464-1470. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.027>.
321. Tlustos, C. Investigation into levels of dioxins, furans and PCBs in battery, free range, barn and organic eggs / C. Tlustos, I. Pratt, R. Moylan, R. Neilan, S. White, A. Fernandes, M. Rose // *Organohalogen Compounds* – 2004. – V. 66. – P. 1901-1907.
322. Traag, W. Residues of dioxins and coplanar PCBs in eggs of free range chickens / W. Traag, L. Portier, T. Bovee, G. van der Weg, C. Onstenk, N. Elghouch, R. Coors, C. van der Kraats, R. Hoogenboom // *Organohalogen Compounds*. – 2002. – V. 57. – P. 245-248.

323. Travis, C. C. Bioconcentration of organics in beef, milk, and vegetation / C. C. Travis, A. D. Arms // *Environmental Science and Technology*. – 1988. – V. 22. – № 3. – P. 271-274.
<https://doi.org/10.1021/es00168a005>.
324. Trinh, M. M. Atmospheric concentrations and gas-particle partitioning of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs around Hochiminh City / M. M. Trinh, C. L. Tsai, T. T. Hien, N. T. Thuan, K. H. Chi, C. G. Lien, M. B. Chang // *Chemosphere*. – 2018. – V. 202. – P. 246-254.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.087>.
325. Tuan, H. N. Atmospheric PCDD/F concentration and source apportionment in typical rural, Agent Orange hotspots, and industrial areas in Vietnam / H. N. Tuan, T. H. To, T. T. Ngo, H. M. Nguyen, K. H. Chi // *Chemosphere*. – 2017. – V. 182. – P. 647-655.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.050>.
326. Tuyet-Hanh, T. T. Environmental health risk assessment of dioxin in foods at the two most severe dioxin hot spots in Vietnam / T. T. Tuyet-Hanh, N. H. Minh, L. Vu-Anh, M. Dunne, L. M. Toms, T. Tenkate, M. H. N. Thi, F. Harden // *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. – 2015. – V. 218. – № 5. – P. 471-478.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2015.03.014>.
327. Uchimiya, M., Fingerprinting localized dioxin contamination: Ichihara Anchorage case / M. Uchimiya, M. Arai, S. Masunaga // *Environmental Science and Technology*. – 2007. – V. 41. – № 11. – 3864-3870. <https://doi.org/10.1021/es062998p>.
328. UNEP. Toolkit for identification and quantification of releases of dioxins, furans and other unintentional POPs under Article 5 of the Stockholm Convention on persistent organic pollutants / UNEP, 2013. – 445 p. – URL: <https://toolkit.pops.int/Publish/Downloads/UNEP-POPS-TOOLKIT-2012-En.pdf> (дата обращения 29.08.2021).
329. Van Der Oost, R. Biomonitoring aquatic pollution with feral eel (*Anguilla Anguilla*) I. Bioaccumulation: biota-sediment ratios of PCBs, OCPs, PCDDs and PCDFs / R. Van Der Oost, A. Opperhuizen, K. Satumalay, H. Heida, N. P.E. Vermeulen // *Aquatic Toxicology*. – 1996. – V. 35. – № 1. – P. 21–46. [https://doi.org/10.1016/0166-445X\(96\)00002-1](https://doi.org/10.1016/0166-445X(96)00002-1).
330. Van Eijkeren, J. C. H. A Toxicokinetic model for the carry-over of dioxins and pcbs from feed and soil to eggs / J. C. H. Van Eijkeren, M. J. Zeilmaker, C. A. Kan, W. A. Traag, L. A.P. Hoogenboom // *Food Additives and Contaminants*. – 2006. – V. 23. – № 5. – P. 509-517.
<https://doi.org/10.1080/02652030500512045>.
331. Van Oosten, H. H. Hatching failure and accumulation of organic pollutants through the terrestrial food web of a declining songbird in Western Europe / H. H. Van Oosten, A. B. van den Burg, D. Arlt, C. Both, N. W. van den Brink, S. Chiu, D. Crump, et al. // *Science of the*

- Total Environment. – 2019. – V. 650. – P. 1547–1553.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.138>.
332. Van Overmeire, I. Chemical contamination of free-range eggs from Belgium / I. Van Overmeire, L. Pussemier, V. Hanot, L. De Temmerman, M. Hoenig, and L. Goeyens // Food Additives and Contaminants. – 2006. – V. 23. – № 11. – P. 1109–1122.
<https://doi.org/10.1080/02652030600699320>.
333. Van Overmeire, I. PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in home-produced eggs from Belgium: levels, contamination sources and health risks / I. Van Overmeire, N. Waegeneers, I. Sioen, M. Bilau, S. De Henauw, L. Goeyens, L. Pussemier, G. Eppe // Science of the Total Environment. – 2009. – V. 407. – № 15. – P. 4419–4429. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.11.058>.
334. Viluksela, M. Multigenerational and transgenerational effects of dioxins / M. Viluksela, R. Pohjanvirta // International Journal of Molecular Sciences. – 2019. – V. 20. – № 2947. – P. 1–22. <https://doi.org/10.3390/ijms20122947>.
335. Voorspoels, S. Remarkable findings concerning PBDEs in the terrestrial top-predator Red Fox (*Vulpes Vulpes*) / S. Voorspoels, A. Covaci, P. Lepom, S. Escutenaire, P. Schepens // Environmental Science and Technology. – 2006. – V. 40. – P. 2937–2943.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1021/es060081k>.
336. Vries, M. De. Dioxins in organic eggs: a review / M. De Vries, R. P. Kwakkel, A. Kijlstra // NJAS - Wageningen Journal of Life Sciences. – 2006. – V. 54. – № 2. – P. 207–221.
[https://doi.org/10.1016/S1573-5214\(06\)80023-0](https://doi.org/10.1016/S1573-5214(06)80023-0).
337. Waegeneers, N. Transfer of soil contaminants to home-produced eggs and preventive measures to reduce contamination / N. Waegeneers, H. De Steur, L. De Temmerman, S. Van Steenwinkel, X. Gellynck, J. Viaene // Science of the Total Environment. – 2009. – V. 407. – № 15. – P. 4438–4446. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.041>.
338. Wan, Y. Bioaccumulation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in fishes from the Tittabawassee and Saginaw rivers, Michigan, USA / Y. Wan, P. D. Jones, R. R. Holem, J. S. Khim, H. Chang, D. P. Kay, S. A. Roark, J. L. Newsted, W. P. Patterson, J. P. Giesy // Science of the Total Environment. – 2010. – V. 408. – № 11. – P. 2394–2401. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.02.003>.
339. Wang, B. A primary estimate of global PCDD/F release based on the quantity and quality of national economic and social activities / B. Wang, H. Fiedler, J. Huang, S. Deng, Y. Wang, G. Yu // Chemosphere. – 2016. – V. 151. – P. 303–309.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.085>.
340. Wang, I. C. Human dietary exposure to polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in Taiwan / I. C. Wang, Y. L. Wu, L. F. Lin, G. P. Chang-Chien // Journal of

- Hazardous Materials. – 2009. – V. 164. – № 2–3. – P. 621-626.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.040>.
341. Weber, R. Assessment of POPs contaminated sites and the need for stringent soil standards for food safety for the protection of human health / R. Weber, L. Bell, A. Watson, J. Petrlik, M. C. Paun, J. Vijgen // *Environmental Pollution*. – 2019. – V. 249. – P. 703-715.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.066>.
342. Weber, R. Reviewing the relevance of dioxin and PCB sources for food from animal origin and the need for their inventory, control and management / R. Weber, C. Herold, H. Hollert, J. Kamphues, M. Blepp, K. Ballschmiter // *Environmental Sciences Europe*. – 2018. – V. 30. – № 42. – 42 p. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0166-9>.
343. Weiss, P. Higher plants as accumulative bioindicators / P. Weiss, I. Offenthaler, J. Wimmer // *Trace metals and other contaminants in the environment*. V. 6. / ed. by B. A. Markert, A. M. Breure, H. G. Zechmeister. – Elsevier, 2003. – P. 465–500. [https://doi.org/10.1016/S0927-5215\(03\)80143-1](https://doi.org/10.1016/S0927-5215(03)80143-1)
344. Weiss, P. Regional aspects and statistical characterisation of the load with semi-volatile organic compounds at remote Austrian forest sites / P. Weiss, G. Lorbeer, S. Scharf // *Chemosphere*. – 2000. – V. 40. – № 9–11. – P. 1159-1171. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00365-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00365-3).
345. Weiss, P. PCDD/F in spruce needles and soils of background forest sites in Austria / P. Weiss, W. M., G. Thanner, R. Hites // *Organohalogen Compounds*. – 1997. – V. 32. – P. 112-117.
346. Welsch-Pausch, K. Fate of airborne polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in an agricultural ecosystem / K. Welsch-Pausch, M. S. McLachlan // *Environmental Pollution*. – 1998. – V. 102. – № 1. – P. 129-137. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00071-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00071-2).
347. Wenning, R. Chemometric analysis of potential sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in surficial sediments from Newark Bay, New Jersey / R. Wenning, D. Paustenbach, G. Johnson, R. Ehrlich, M. Harris, H. Bedbury // *Chemosphere*. – 1993. – V. 27. – № 1–3. – P. 55–64. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(93\)90276-B](https://doi.org/10.1016/0045-6535(93)90276-B).
348. Wenning, R. J. Levels and trends of dioxins, PCBs, and other POPs in abiotic compartments / R. J., Wenning, L. B Martello // *Dioxin and related compounds. The handbook of environmental chemistry*, v. 49 / ed. by M. Alaee. –Springer, Cham, 2015. – P. 121–152.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-319-23889-0>.
349. Westing, A. H. Herbicides in war: current status and future doubt / A. H. Westing // *Biological Conservation*. – 1972. – V. 4. – № 5. – P. 322-327. [https://doi.org/10.1016/0006-3207\(72\)90043-2](https://doi.org/10.1016/0006-3207(72)90043-2).
350. Wu, T. W. Accumulation and elimination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in mule ducks / T. W. Wu, J. W. Lee, H. Y. Liu, W. H. Lin, C. Y. Chu, S. L. Lin,

- G. P. Chang-Chien, C. Yu // *Science of the Total Environment*. – 2014. – V. 497–498. – P. 260-266. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.106>.
351. Wu, W. Z. Bioaccumulation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the foodweb of Ya-Er lake area, China / W. Z. Wu, K. W. Schramm, A. Kettrup // *Water Research*. – 2001. – V. 35. – № 5. – P. 1141-1148. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00376-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00376-6).
352. Yoshioka, W. Mechanisms of developmental toxicity of dioxins and related compounds / W. Yoshioka, C. Tohyama // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2019. – V. 20. – № 617. – P. 1-16. <https://doi.org/10.3390/ijms20030617>.
353. Young, A. L. The history, use, disposition and environmental fate of Agent Orange / A. L. Young. – New York: Springer, 2009. – 339 p. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-87486-9>.
354. Young, A. L. Environmental fate and bioavailability of Agent Orange and its associated dioxin during the Vietnam War / A. L. Young, J. P. Giesy, P. D. Jones, M. Newton // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2004. – V. 11. – № 6. – P. 359-370. <https://doi.org/10.1007/bf02979652>.
355. Yuan, Q. Natural organic matter does not diminish the mammalian bioavailability of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin / Q. Yuan, J. B. Sallach, G. Rhodes, A. Bach, R. Crawford, H. Li, C. T. Johnston, B. J. Teppen, N. E. Kaminski, S. A. Boyd // *Chemosphere*. – 2021. – V. 264. – № 128420. – 8 p. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128420>.
356. Yunker, M. B. Development and validation of protocols to differentiate PCB patterns between farmed and wild salmon / M. B. Yunker, M. G. Ikononou, P. J. Sather, E. N. Friesen, D. A. Higgs, C. Dubetz // *Environmental Science and Technology*. – 2011. – V. 45. – № 6. – P. 2107-2115. <https://doi.org/10.1021/es1038529>.
357. Zhang, Z. Associations between polychlorinated dibenzo-dioxins and polychlorinated dibenzofurans exposure and oxidatively generated damage to DNA and lipid / Z. Zhang, J. He, T. Shi, N. Tang, S. Zhang, S. Wen, X. Liu, M. Zhao, D. Wang, W. Chen // *Chemosphere*. – 2019. – V. 227. – P. 237-246. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.057>.
358. Zhao, X. Evidence for the transfer of polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans from soil into biota / X. Zhao, M. Zheng, B. Zhang, Q. Zhang, W. Liu // *Science of the Total Environment*. – 2006. – V. 368. – № 2–3. – P. 744-752. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.02.027>.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Результаты определения содержания ПХДД/Ф в пробах яиц кур на свободном выгуле и почв, отобранных в ходе экспедиции 2013 г.
(пг/г липидов в яйцах, пг/г с. в. в почвах)

Место	Хоан, Бьенхоа, Донгнай							Танфонг, Бьенхоа, Донгнай				
	V13-E1(1)	V13-E1(2)	V13-E1(3)	V13-E1(4)	V13-E1(5)	V13-S1	V13-A1	V13-E2(1)	V13-E2(2)	V13-E2(3)	V13-S2	V13-A2
Шифр	яйца	яйца	яйца	яйца	яйца	почва	зола	яйца	яйца	яйца	почва	зола
2,3,7,8-ТХДД	1,22	1,24	0,94	1,14	1,24	0,20	1,72	6,72	2,61	2,93	4,7	0,22
1,2,3,7,8-ПеХДД	2,78	2,73	2,31	2,47	2,95	0,28	2,47	3,80	3,03	2,48	0,36	0,89
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	1,66	1,64	1,36	1,30	1,52	0,56	1,49	2,24	2,34	2,22	0,55	0,91
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	4,84	4,50	3,69	3,42	4,17	1,53	4,54	8,22	7,88	7,87	2,21	2,49
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	2,20	2,31	1,73	1,18	1,78	2,83	3,53	3,06	4,59	3,92	1,49	1,6
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	14,63	14,47	11,90	9,69	12,54	40,9	37,23	26,15	47,66	50,85	138	13,21
ОХДД	48,82	54,74	47,95	38,52	44,49	859	361	68,51	102,58	149,84	2558	28,02
2,3,7,8-ТХДФ	4,73	4,27	3,91	3,72	4,43	0,44	18,49	4,24	3,65	3,01	0,54	3,62
1,2,3,7,8-ПеХДФ	3,28	3,39	3,10	2,72	3,44	0,42	12,34	3,24	2,77	2,41	0,32	2,94
2,3,4,7,8-ПеХДФ	4,63	4,63	3,88	3,93	4,50	0,39	13,62	3,38	2,81	2,20	0,51	9,77
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	3,65	3,54	3,08	2,75	3,28	0,42	8,59	3,90	2,70	2,67	0,55	6,87
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	3,04	2,72	2,19	1,99	2,47	0,4	7,96	2,25	2,15	1,58	0,47	7,78
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	3,27	3,43	2,93	2,43	2,74	0,42	11,01	1,43	2,37	1,63	0,58	24,81
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	<0,14	<0,15	<0,11	<0,12	<0,18	0,23	0,93	0,24	0,13	<0,04	0,11	0,95
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	5,47	5,00	4,17	3,31	4,08	3,33	45,02	3,02	3,88	3,89	5,7	54,63
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0,60	0,34	0,33	0,29	0,26	0,3	2,98	0,40	0,31	0,36	0,47	3,03
ОХДФ	0,77	1,08	1,08	0,67	0,70	8,6	17,90	1,04	0,60	0,98	13,1	9,60

Продолжение таблицы 1.

Место	Быулонг, Бьенхоа, Донгнай					Танбинь, Винькыу, Донгнай					
	V13-E3(1)	V13-E3(2)	V13-E3(3)	V13-E3(4)	V13-S3	V13-E4(1)	V13-E4(2)	V13-E4(3)	V13-E4(4)	V13-E4(5)	V13-S4
Шифр	яйца	яйца	яйца	яйца	почва	яйца	яйца	яйца	яйца	яйца	почва
2,3,7,8-ТХДД	300	455	281	307	1175	0,71	0,82	1,19	0,58	0,81	0,31
1,2,3,7,8-ПеХДД	12,8	19,7	11,1	13,4	42	1,92	2,06	3,98	1,49	2,07	0,04
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	7,39	10,9	7,01	6,77	31	0,88	1,16	1,81	0,81	0,89	0,17
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	45,9	66,5	45,1	50,7	204	2,51	2,83	4,97	2,05	2,43	0,63
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	16,7	27,1	16,0	20,3	143	1,17	1,46	1,91	1,17	1,13	1,12
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	67,3	108	64,3	71,5	967	6,88	8,90	16,0	6,03	7,36	13,5
ОХДД	73,6	152	72,42	74,16	1922	32,7	42,9	70,5	27,2	37,2	629
2,3,7,8-ТХДФ	13,1	21,8	12,6	13,41	55,5	2,07	2,35	3,32	1,80	2,29	0,09
1,2,3,7,8-ПеХДФ	1,56	2,29	1,52	1,69	1,98	1,31	1,65	3,04	1,35	1,54	0,1
2,3,4,7,8-ПеХДФ	1,97	2,33	1,90	1,93	0,87	1,41	1,62	2,71	1,13	1,55	<0,16
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	1,28	1,33	1,30	1,38	1,93	0,79	1,13	2,47	0,79	0,91	0,15
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	0,99	1,42	0,98	1,10	2,06	0,59	0,86	1,36	0,63	0,60	0,17
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	0,82	1,05	0,64	0,82	2,41	0,44	0,57	0,70	0,44	0,47	0,14
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	<0,03	0,10	<0,04	<0,04	0,6	<0,04	0,10	<0,26	0,07	0,07	0,08
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	2,24	3,95	2,11	2,42	33,43	0,62	1,01	1,20	0,59	0,76	0,96
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0,14	0,17	0,15	0,16	1,46	<0,18	0,13	<1,33	0,07	0,11	<0,08
ОХДФ	0,49	0,91	0,66	0,51	28,6	0,19	0,53	0,74	0,26	0,43	1,9

Продолжение таблицы 1.

Место	Заповедник Донгнай						Леспромхоз Мада 1, Донгнай				
	V13-E5(1)	V13-E5(2)	V13-E5(3)	V13-E5(4)	V13-E5(5)	V13-S5	V13-E6(1)	V13-E6(2)	V13-E6(3)	V13-E6(4)	V13-S6
Шифр	яйца	яйца	яйца	яйца	яйца	почва	яйца	яйца	яйца	яйца	почва
2,3,7,8-ТХДД	0,49	0,86	0,84	0,51	0,44	0,06	2,90	4,71	3,58	3,31	0,92
1,2,3,7,8-ПеХДД	0,72	1,11	1,17	0,68	0,65	0,02	<0,34	1,46	1,27	1,22	0,57
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	0,45	0,60	0,77	0,72	0,46	0,09	0,86	0,99	0,80	0,68	0,5
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	1,97	3,40	3,71	5,71	1,53	0,28	2,81	3,13	2,63	2,62	1,27
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	0,56	0,82	1,00	1,21	0,56	0,37	1,62	2,97	2,27	2,04	1,92
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	7,80	15,80	45,14	127	8,43	4,41	4,07	5,87	6,04	3,73	5,61
ОХДД	25,4	54,7	279	772	35,1	62,3	9,04	20,06	24,47	10,69	59
2,3,7,8-ТХДФ	1,02	1,90	1,86	1,08	0,63	0,07	1,29	2,46	1,96	1,77	3,26
1,2,3,7,8-ПеХДФ	1,27	1,21	1,16	0,86	0,60	0,05	0,89	1,63	1,33	1,14	2,71
2,3,4,7,8-ПеХДФ	1,10	1,35	1,33	0,94	0,69	0,05	1,26	2,05	1,54	1,42	2,58
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	1,96	0,98	1,14	1,28	0,70	0,12	1,27	1,85	1,34	1,22	2,71
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	0,81	0,55	0,68	0,80	0,44	0,1	1,07	1,34	1,03	1,09	1,63
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	0,44	0,49	0,61	0,84	0,36	0,1	0,72	1,13	0,91	0,72	1,43
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	0,10	0,09	<0,05	<0,09	0,07	0,12	<0,07	<0,07	<0,04	<0,06	0,09
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	1,77	3,04	11,97	35,71	1,53	0,68	1,00	1,86	1,78	1,13	4,16
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0,16	0,16	0,41	1,20	0,13	0,06	0,12	0,19	0,18	0,13	0,64
ОХДФ	0,75	0,61	2,53	4,45	0,39	1	0,24	0,25	0,41	0,18	1,6

Продолжение таблицы 1.

Место	Леспромхоз Мада 2, Донгнай						Виньан, Винькыу, Донгнай			
	V13-E7(1)	V13-E7(2)	V13-E7(3)	V13-E7(4)	V13-E7(5)	V13-S7	V13-E8(1)	V13-E8(2)	V13-E8(3)	V13-S8
Шифр	яйца	яйца	яйца	яйца	яйца	почва	яйца	яйца	яйца	почва
2,3,7,8-ТХДД	1,66	2,18	0,23	1,76	1,76	2,77	3,84	1,70	0,97	0,14
1,2,3,7,8-ПеХДД	0,79	0,96	<0,31	<0,17	<0,14	0,18	5,36	2,82	1,77	0,21
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	0,72	0,89	0,20	0,61	0,74	0,17	27,61	14,94	13,10	2,14
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	2,27	2,60	1,04	2,25	2,36	0,57	5,17	2,92	1,98	0,75
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	1,05	1,46	0,51	0,89	1,00	0,63	2,12	1,32	0,99	0,68
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	18,35	18,53	1,15	17,86	23,01	12,3	16,53	9,24	10,10	13,82
ОХДД	110	92,1	26,0	96,2	162	283	89,87	49,14	64,69	360
2,3,7,8-ТХДФ	1,58	1,86	0,58	1,56	1,58	1,01	8,47	4,71	1,98	0,98
1,2,3,7,8-ПеХДФ	2,01	2,49	1,05	2,08	2,19	0,11	4,59	2,91	1,35	0,94
2,3,4,7,8-ПеХДФ	1,61	1,90	0,52	1,65	1,71	0,55	5,10	3,40	1,59	1,74
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	2,85	3,35	2,46	2,96	2,94	0,37	6,18	3,42	2,35	1,79
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	1,51	1,88	1,01	1,67	1,50	0,38	3,54	1,95	1,23	1,59
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	1,02	1,22	<0,38	1,11	0,96	0,43	3,52	1,96	1,31	2,21
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	0,10	0,15	<0,07	0,13	0,08	0,02	0,17	0,12	0,08	0,15
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	2,43	2,41	1,52	2,45	2,83	2,22	3,15	1,82	1,92	8,87
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0,31	0,37	0,23	0,36	0,34	0,2	0,36	0,17	0,13	0,51
ОХДФ	1,26	0,89	0,48	1,22	1,88	3,7	0,80	0,21	0,14	4

Продолжение таблицы 1.

Место	Хамтан, Биньтхуан						Тхуаннам, Биньтхуан					
	V13-E9(1)	V13-E9(2)	V13-E9(3)	V13-E9(4)	V13-E9(5)	V13-S9	V13- E10(1)	V13- E10(2)	V13- E10(3)	V13- E10(4)	V13- E10(5)	V13-S10
Шифр	яйца	яйца	яйца	яйца	яйца	почва	яйца	яйца	яйца	яйца	яйца	почва
2,3,7,8-ТХДЦ	3,40	3,24	3,09	3,66	3,90	0,73	0,72	0,39	0,45	0,27	0,44	<0,05
1,2,3,7,8-ПеХДД	0,88	0,79	0,76	0,70	0,77	0,08	2,37	0,86	1,20	1,08	1,14	0,13
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	0,31	0,27	0,27	0,25	0,21	0,05	1,10	0,41	0,50	0,46	0,49	0,13
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	1,08	0,97	0,86	0,87	0,78	0,17	4,45	1,92	2,30	2,31	1,94	0,46
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	0,53	0,42	0,37	0,49	0,35	0,21	5,32	1,22	1,65	1,65	1,71	1,52
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	1,89	1,56	1,11	1,46	0,86	0,99	19,1	10,4	14,7	13,6	5,09	11,5
ОХДД	4,88	3,93	2,48	3,15	1,77	11,3	47,2	40,1	56,8	52,1	14,1	180
2,3,7,8-ТХДФ	1,07	1,03	1,14	1,24	1,24	0,15	4,74	1,93	2,31	2,23	2,49	0,18
1,2,3,7,8-ПеХДФ	0,76	0,68	0,73	0,66	0,68	0,03	2,80	1,09	2,43	1,13	1,07	0,22
2,3,4,7,8-ПеХДФ	0,81	0,81	0,78	0,79	0,77	0,06	3,13	1,11	0,67	0,81	1,19	0,23
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	0,65	0,60	0,77	0,59	0,48	0,04	2,16	0,82	1,10	1,01	1,00	0,30
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	0,38	0,39	0,45	0,39	0,28	0,05	1,63	0,51	0,65	0,60	0,60	0,25
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	0,22	0,24	0,22	0,21	0,16	0,07	1,35	0,35	0,51	0,45	0,43	0,27
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	<0,03	<0,02	<0,04	<0,05	<0,03	0	0,10	<0,04	0,05	<0,06	<0,14	0,06
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	0,26	0,21	0,31	0,31	0,17	0,38	2,43	0,67	1,00	0,86	0,74	2,54
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	<0,15	0,08	0,11	<0,25	<0,13	0,03	0,25	0,06	0,12	0,08	0,11	0,19
ОХДФ	0,04	0,03	0,07	0,09	0,04	0,3	0,99	0,39	0,99	0,43	0,69	7

Продолжение таблицы 1.

Место	Фантхиет, Биньтхуан				Туйфонг, Биньтхуан					
	V13-E11(1)	V13-E11(2)	V13-E11(3)	V13-S11	V13-E12(1)	V13-E12(2)	V13-E12(3)	V13-E12(4)	V13-E12(5)	V13-S12
Шифр	яйца	яйца	яйца	почва	яйца	яйца	яйца	яйца	яйца	почва
2,3,7,8-ТХДД	0,26	0,26	0,31	0,04	0,13	0,15	0,33	0,16	0,12	<0,04
1,2,3,7,8-ПеХДД	0,90	0,74	0,96	<0,02	0,36	0,40	0,73	<0,29	<0,48	0,03
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	0,31	0,32	0,40	0,07	0,19	0,18	0,45	0,17	0,21	0,09
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	0,88	0,77	0,96	<0,01	1,03	0,73	2,03	1,12	0,95	0,2
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	0,29	0,27	0,38	<0,01	0,14	0,16	0,70	0,23	0,13	0,12
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	1,17	1,22	1,48	0,19	2,38	3,19	6,54	2,45	2,29	5,05
ОХДД	3,80	3,90	4,80	1,18	8,80	9,40	23,4	8,30	8,20	104
2,3,7,8-ТХДФ	1,10	1,01	1,19	0,01	0,53	0,89	1,56	0,59	0,64	0,06
1,2,3,7,8-ПеХДФ	0,62	0,62	0,80	<0,02	0,33	0,55	1,50	0,38	0,39	0,08
2,3,4,7,8-ПеХДФ	0,82	0,69	0,87	<0,01	0,45	0,58	1,00	0,47	0,45	0,13
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	0,43	0,38	0,51	0,01	0,42	0,58	2,25	0,47	0,42	0,12
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	0,28	0,27	0,35	<0,01	0,22	0,32	0,87	0,27	0,25	0,13
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	0,19	0,20	0,22	<0,01	0,20	0,13	0,46	<0,29	0,11	0,13
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	<0,03	<0,04	<0,07	<0,01	<0,05	<0,05	<0,11	<0,05	<0,04	0,01
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	0,24	0,24	0,32	0,03	0,49	0,75	1,47	0,50	0,48	1,16
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0,05	<0,08	<0,1	<0,01	0,06	<0,09	0,16	0,07	0,08	0,07
ОХДФ	0,22	0,19	0,33	0,04	0,33	0,38	0,70	0,38	0,45	0,7

Продолжение таблицы 1.

Место	Камрань, Кханьхоа						Нячанг, Кханьхоа					
	V13- E13(1)	V13- E13(2)	V13- E13(3)	V13- E13(4)	V13- E13(5)	V13-S13	V13- E14(1)	V13- E14(2)	V13- E14(3)	V13- E14(4)	V13- E14(5)	V13-S14
Шифр	яйца	яйца	яйца	яйца	яйца	почва	яйца	яйца	яйца	яйца	яйца	почва
2,3,7,8-ТХДД	0,54	0,45	0,74	0,86	0,46	0,16	0,28	0,64	0,37	0,41	0,45	<0,08
1,2,3,7,8-ПеХДД	1,40	1,62	2,48	2,32	1,66	0,53	0,55	1,48	1,11	1,18	1,17	<0,24
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	1,04	0,92	2,53	2,60	0,96	0,92	0,41	1,04	0,89	0,82	0,77	0,29
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	2,87	3,70	7,03	7,24	3,65	2,64	2,65	7,01	6,70	7,12	3,13	1,42
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	1,21	1,18	3,35	3,01	1,06	2,33	0,87	2,51	2,31	2,70	0,99	0,98
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	10,7	13,2	29,8	32,3	14,9	64,7	24,7	59,0	53,3	60,1	17,2	57,5
ОХДД	35,3	39,5	83,9	107	41,40	1037	55,5	104	86,9	110	44,0	706
2,3,7,8-ТХДФ	3,81	2,57	4,82	4,51	3,07	1,12	0,39	0,91	1,02	0,94	1,01	<0,21
1,2,3,7,8-ПеХДФ	2,20	1,43	3,37	3,29	2,12	0,7	0,34	0,58	0,73	0,72	0,80	0,25
2,3,4,7,8-ПеХДФ	1,98	1,06	3,94	4,44	1,06	1,17	0,27	0,91	0,82	0,89	0,92	0,4
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	2,54	2,25	5,92	5,66	2,31	1,6	0,74	1,92	1,72	1,95	0,90	0,69
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	1,13	0,92	4,24	4,31	1,04	1	0,38	<0,73	0,50	0,47	0,51	0,38
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	0,69	0,54	6,37	5,87	0,62	1,26	0,34	0,59	0,49	0,53	0,39	0,48
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	<0,12	0,12	0,27	0,32	0,14	0,09	<0,08	<0,37	0,06	0,07	0,06	0,18
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	1,30	1,14	8,34	8,74	1,25	8,18	2,60	5,59	4,75	5,68	1,62	7,69
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0,24	0,14	0,63	0,64	0,16	0,61	0,24	0,52	0,45	0,55	0,17	0,55
ОХДФ	0,49	0,26	1,04	1,07	0,30	4,9	1,33	2,03	1,84	2,14	0,64	15,1

Таблица 2. Результаты определения содержания ПХДД/Ф в пробах яиц кур на свободном выгуле и почв, отобранных в ходе экспедиции 2014 г (пг/г липидов в яйцах, пг/г с. в. в почвах)

Место	Фусуен, Ханой		Дуйтъен, Ханам		Хоалу, Ниньбинь		Бимшон, Тханьхоа		Тингиа, Тханьхоа		Куало, Нгеан		Камсуен, Хатинь	
	V14-E1	V14-S1	V14-E2	V14-S2	V14-3	V14-S3	V14-E4	V14-S4	V14-E5	V14-S5	V14-E6	V14-S6	V14-E7	V14-S7
Шифр	яйца	почва	яйца	почва	яйца	почва	яйца	почва	яйца	почва	яйца	почва	яйца	почва
2,3,7,8-ТХДД	0,15	0,04	0,22	0,03	0,13	0,09	0,17	0,08	0,22	0,04	0,25	0,03	0,25	0,02
1,2,3,7,8-ПеХДД	0,39	0,05	0,44	0,03	0,27	0,16	0,25	0,08	0,47	0,03	0,70	0,04	0,82	0,02
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	0,33	0,06	0,28	0,04	0,30	0,2	0,14	0,08	0,45	0,06	0,58	0,14	0,25	0,04
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	0,55	0,09	0,54	0,09	0,56	0,6	0,23	0,14	0,72	0,17	1,26	0,3	0,46	0,06
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	0,25	0,08	0,21	0,16	0,34	0,91	0,12	0,13	0,41	0,17	0,50	0,23	0,23	0,07
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	1,55	0,97	1,43	2,73	1,72	12,55	0,75	1,29	2,97	2,37	2,49	3,53	1,50	0,93
ОХДД	20,3	18,5	8,05	105	5,36	248	1,26	13,1	15,8	54,8	5,56	24,4	38	6,84
2,3,7,8-ТХДФ	1,32	0,15	2,14	0,03	1,87	0,4	1,32	0,57	1,53	0,47	1,66	0,42	1,35	0,08
1,2,3,7,8-ПеХДФ	1,19	0,16	1,15	0,04	1,48	0,45	0,80	0,34	1,22	0,35	1,49	0,3	1,17	0,06
2,3,4,7,8-ПеХДФ	1,07	0,2	1,29	0,04	1,24	0,46	0,70	0,47	1,07	0,64	1,55	0,54	1,14	0,03
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	1,12	0,21	0,77	0,06	0,92	0,43	0,42	0,43	1,24	0,54	1,33	0,69	1,12	0,16
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	0,97	0,19	0,59	0,05	0,96	0,4	0,40	0,36	1,17	0,45	1,27	0,58	0,90	0,15
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	0,73	0,2	0,45	0,05	0,76	0,41	0,28	0,35	1,07	0,53	1,03	0,6	0,62	0,17
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	<0,06	<0,02	<0,07	<0,02	<0,07	0,68	<0,04	<0,03	0,08	0,03	<0,08	0,02	<0,14	<0,01
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	0,69	0,65	0,39	0,21	0,59	1,68	0,24	1,16	1,65	1,89	1,09	3,52	1,18	1,18
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0,10	0,06	0,05	0,03	0,12	0,19	<0,05	0,11	0,17	0,18	<0,09	0,26	0,14	0,12
ОХДФ	0,53	0,28	0,05	0,19	0,07	1,24	0,07	0,52	0,11	0,66	0,04	1,33	1,93	0,62

Продолжение таблицы 2.

Место	Куангчать, Куангбинь		Бочать, Куангбинь		Летхюи, Куангбинь		Гиолинь, Куангчи		Гиолинь, Куангчи		Камло, Куангчи		Камло, Куангчи	
	V14-E8	V14-S8	V14-S9	V14-S9	V14-S10	V14-S10	V14-S11	V14-S11	V14-E12	V14-S12	V14-E13	V14-S13	V14-E14	V14-S14
Шифр	яйца	почва	яйца	почва	яйца	почва	яйца	почва	яйца	почва	яйца	почва	яйца	почва
2,3,7,8-ТХДД	0,26	0,04	0,18	0,03	0,22	0,02	0,23	0,06	0,28	0,12	0,28	0,43	0,27	0,08
1,2,3,7,8-ПеХДД	0,36	0,08	0,35	0,08	0,93	0,01	0,38	0,05	0,51	0,1	0,70	1,14	0,83	0,2
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	0,18	0,08	0,27	0,12	0,44	0,03	0,24	0,06	0,28	0,13	0,60	1,4	0,48	0,23
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	0,35	0,14	0,49	0,17	1,32	0,04	1,08	0,22	0,75	0,3	1,49	4,11	2,06	0,75
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	0,14	0,17	0,33	0,44	0,47	0,05	0,52	0,22	0,25	0,4	0,84	4,12	0,61	0,76
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	0,25	1,43	1,39	4,17	3,24	0,65	4,01	2,81	1,14	3,35	6,26	87,21	3,71	10,9
ОХДД	<2,7	12,3	11,04	312	107	11,5	9,61	34,9	2,05	29,5	35,26	1261	7,97	106
2,3,7,8-ТХДФ	2,08	0,41	1,50	0,31	2,00	0,04	0,89	0,25	1,20	0,42	0,72	0,52	1,32	0,42
1,2,3,7,8-ПеХДФ	1,08	0,27	0,75	0,21	1,81	0,04	0,76	0,17	1,10	0,36	0,77	0,6	1,54	0,4
2,3,4,7,8-ПеХДФ	1,09	0,33	0,64	0,2	1,77	0,04	0,71	0,23	0,97	0,46	0,92	0,85	1,48	0,73
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	0,53	0,29	0,45	0,32	1,09	0,07	0,71	0,29	0,82	0,66	0,73	1,69	1,37	0,87
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	0,50	0,23	0,34	0,25	0,96	0,07	0,66	0,26	0,78	0,56	0,55	0,93	1,22	0,75
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	0,33	0,25	0,29	0,27	0,61	0,07	0,48	0,26	0,41	0,58	0,44	1,07	0,61	0,91
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	<0,04	0,01	<0,08	0,02	<0,14	0	0,14	0,11	<0,05	0,04	<0,09	0,11	0,22	0,06
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	0,14	1,03	0,31	1,44	0,94	0,46	1,16	1,73	0,52	3,61	0,75	14,36	0,92	4,95
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	<0,08	0,1	<0,05	0,16	0,11	0,05	0,11	0,17	<0,1	0,38	0,10	0,93	0,16	0,42
ОХДФ	<0,61	0,6	0,02	0,84	4,24	0,27	0,12	1,57	0,1	2,18	0,23	20,37	0,17	3,47

Продолжение таблицы 2.

Место	Фонгдъен, Хюэ		Фулок, Хюэ		Хоаванг, Дананг		Тханьбинь, Куангнам		Биньшон, Куангнай		Фуми, Биньдинь		Туиан, Фуйен	
	V14-E15	V14-S15	V14- E16	V14-S16	V14- E17	V14-S17	V14- E18	V14-S18	V14- E19	V14-S19	V14- E20	V14-S20	V14- E21	V14-S21
Шифр	яйца	почва	яйца	почва	яйца	почва	яйца	почва	яйца	почва	яйца	почва	яйца	почва
2,3,7,8-ТХДД	0,21	0,03	0,28	0,04	0,20	0,10	0,43	0,02	0,19	0,01	0,31	0,08	1,46	0,19
1,2,3,7,8-ПеХДД	1,70	0,35	0,78	0,14	0,54	0,24	1,37	0,06	0,46	0,05	0,65	0,07	0,74	0,2
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	1,63	0,3	0,96	0,33	0,34	0,29	0,88	0,09	0,51	0,16	0,27	0,09	0,62	0,32
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	6,56	1,49	2,70	0,74	1,13	0,8	5,13	0,34	1,49	0,54	0,77	0,22	1,40	0,59
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	38,50	15,73	1,13	0,9	0,43	1,28	1,17	0,38	0,49	0,42	0,28	0,23	0,76	1,05
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	74,15	63,67	16,80	15,65	4,65	28,69	13,18	6,45	5,38	9,16	1,17	2,35	8,87	26,09
ОХДД	363	1231	58,5	171	37,2	1421	26,5	96,3	16,6	108	5,05	26,1	122	1323
2,3,7,8-ТХДФ	1,19	0,1	1,06	0,11	1,31	0,77	2,86	0,14	1,40	0,1	1,92	0,22	3,34	0,41
1,2,3,7,8-ПеХДФ	2,38	0,13	1,24	0,15	0,72	0,49	1,78	0,14	0,89	0,14	1,54	0,16	0,97	0,21
2,3,4,7,8-ПеХДФ	1,18	0,19	1,04	0,21	1,08	0,76	1,80	0,12	0,97	0,15	1,37	0,21	0,75	0,24
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	6,00	0,31	1,62	0,39	0,60	0,76	1,50	0,17	1,08	0,49	2,06	0,2	1,83	0,45
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	2,27	0,26	1,27	0,29	0,43	0,53	1,12	0,14	0,67	0,33	0,95	0,15	0,81	0,25
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	0,94	0,31	1,00	0,36	0,35	0,61	0,89	0,17	0,50	0,34	0,37	0,19	0,38	0,17
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	<0,1	0,01	<0,13	0,01	<0,07	0,02	0,18	0,02	<0,08	0,02	0,08	0,09	<0,11	0,04
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	4,57	2,11	2,82	3,58	0,69	4,8	1,12	1,19	0,82	2,96	1,55	0,84	1,50	1,55
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0,52	0,2	0,34	0,27	<0,1	0,36	0,13	0,09	0,09	0,36	0,15	0,08	0,14	0,2
ОХДФ	0,93	3,09	1,55	5,82	0,17	10,76	0,25	1,44	0,17	2,57	0,13	0,54	0,38	1,13

Продолжение таблицы 2.

Место	Ниньхоа, Кханьхоа	
	V14-E22	V14-S22
	яйца	почва
2,3,7,8-ТХДД	0,14	0,09
1,2,3,7,8-ПеХДД	1,07	0,81
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	1,77	4,17
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	5,18	2,21
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	2,73	1,3
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	32,27	61,68
ОХДД	104	667
2,3,7,8-ТХДФ	0,63	0,03
1,2,3,7,8-ПеХДФ	0,75	0,3
2,3,4,7,8-ПеХДФ	0,44	0,19
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	1,31	0,76
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	0,60	0,59
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	0,47	0,47
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	<0,07	0,02
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	3,82	12,65
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0,30	0,68
ОХДФ	2,69	28,52

Таблица 3. Параметры и результаты оценки ошибок расчетов модели ПМФ с числом факторов от 3 до 5 по данным для почв.

		3 фактора	4 фактора	5 факторов
Bad species		ОХДД	ОХДД	ОХДД
Weak species		1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	1,2,3,7,8,9- ГкХДФ	1,2,3,7,8,9-ГкХДФ
Q _{expected}		351	303	255
Q _{robust}		811,0	570,3	376,8
Q _{true}		811,0	570,3	376,8
Конгенеры с $Q/Q_{exp} > 4$		ОХДФ	-	-
DISP	dQ	-0,067	-0.024	-309,456
	# of swaps in first line	0	0	-
BS		все факторы 100 %	1 фактор <80 %	1 фактор <80 %-
BS-DISP	dQ	-0.120	-15.032	Не проводили из-за недействительных результатов проверки DISP
	# of decreases in Q	0	8	
	# of swaps in best fit	0	0	
	# of swaps in DISP	0	1	
# of swaps for factors at lowest dQ _{max}	0	0		

Таблица 4. Параметры и результаты оценки ошибок расчетов модели ПМФ с числом факторов от 3 до 6 по данным для яиц кур на свободном выгуле.

		3 фактора	4 фактора	5 факторов	6 факторов
Bad species		ОХДД	ОХДД	ОХДД	ОХДД
Weak species		1,2,3,7,8,9- ГкХДФ	1,2,3,7,8,9- ГкХДФ	1,2,3,7,8,9- ГкХДФ	1,2,3,7,8,9-ГкХДФ
Q _{expected}		339	292	245	198
Q _{robust}		544,8	362,6	240,6	184,7
Q _{true}		544,8	362,6	240,6	184,7
Конгенеры с $Q/Q_{exp} > 4$		-	-	-	-
DISP	dQ	-0.061	-0.024	-0.020	-0,022
	# of swaps in first line	0	0	0	10
BS		1 фактор- <80 %	1 фактор <80 %	все факторы 100 %	1 фактор - <80 %
BS-DISP	dQ	-0.078	-16.438	-0.028	Не проводили из-за недействительных результатов проверки DISP
	# of decreases in Q	0	1	0	
	# of swaps in best fit	0	0	0	
	# of swaps in DISP	0	2	13	
	# of swaps for factors at lowest dQ _{max}	0	2	0	