

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)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Москва-2022

Работа выполнена в лаборатории аналитической экотоксикологии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук

Научный руководитель:

Бродский Ефим Соломонович

доктор химических наук, и.о. заведующего лабораторией аналитической экотоксикологии ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (ИПЭЭ РАН)

Официальные оппоненты:

Амирова Зарема Канзафаровна

доктор биологических наук, начальник отдела аналитического контроля стойких органических загрязнителей ГБУ Управление государственного аналитического контроля Республики Башкортостан (ГБУ РБ УГАК)

Мамихин Сергей Витальевич

доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник кафедры радиоэкологии и экотоксикологии факультета почвоведения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Ведущая организация:

Федеральное государственное унитарное предприятие **Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены** Федерального медико-биологического агентства России (г. Москва)

Защита диссертации состоится «__» _____ 202__ года в __ час. __ мин. на заседании диссертационного совета 24.1.109.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН по адресу: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 33. Тел./факс: +7(495)952-35-84, e-mail: admin@sevin.ru

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке Отделения биологических наук Российской академии наук по адресу: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 33; на сайте ФГБУН ИПЭЭ РАН по адресу: www.sev-in.ru и на сайте Высшей аттестационной комиссии по адресу vak.minobrnauki.gov.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2022 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета, к.б.н.

Кацман Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 концентрациях в виде сложной смеси большого числа индивидуальных соединений (конгенеров). ПХДД/Ф образуются в качестве побочных продуктов в разнообразных промышленных и термических процессах. К настоящему времени накопилось также достаточно свидетельств возможности их природного образования (Shields et al., 2015; Fiedler, 2003; Baker, Nites, 2000).

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). Данная работа является продолжением экологических исследований этих последствий на территории Вьетнама, проводимых Институтом проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН.

В настоящее время на фоне значительного снижения промышленных выбросов диоксинов 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). Для обозначения совокупности патологических состояний от достаточно специфических проявлений в виде поражения кожных покровов (хлоракне), 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 источниках и путях попадания в них загрязнителей. 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). Данный подход обладает следующими достоинствами: получение максимально полной информации о загрязнении объекта ПХДД/Ф (уровень загрязнения и конгенерный состав); усреднение загрязнения во времени и в пространстве; отражение биодоступной части загрязнения; унификация схемы и процедуры анализа независимо от вида и состояния 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). 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. Есть примеры использования в качестве биоиндикаторов хвои, древесной коры, мха и лишайников (Komichi et al. 2004; Carballeira et al. 2006; Augusto et al. 2007; Birke, et al., 2018), дождевых червей (Henriksson et al., 2017), мелких млекопитающих (Talmage, Walton, 1991; Roumak et al., 2018). Загрязнение водной среды могут отражать рыбаобразные птицы, рыбы, ракообразные и моллюски (Fletcher, McKay, 1993; Van Der Oost et al., 1996; Knutzen et al., 2003). Для практического удобства, а также из

этических соображений были разработаны такие подходы, как анализ яиц, перьев, шерсти (Schramm, 1997; Jaspers et al., 2014). Из диких видов птиц наиболее широко используются яйца чаек (Hebert et al., 1994; Choi et al., 1998; Choi et al., 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 кур, находящихся на свободном выгуле, т.к. 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 (DiGangi, Petrlik, 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).

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 их профилю 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 конгенов с низкой степенью хлорирования по сравнению с высокохлорированными в натуральных условиях. Показана возможность идентификации первичных источников ПХДД/Ф в почве по анализу профиля распределения конгенов 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 конгенов 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 конгенов 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)

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, 3 глав и заключения. Текст работы содержит 191 страницу, 48 рисунков, 15 таблиц в основном тексте и 4 таблицы в Приложении. Список литературных источников включает 358 наименований, из них 315 на иностранных языках.

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; Тиунову 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

В обзоре литературы описаны основные свойства ПХДД/Ф, включая строение, физико-химические свойства и токсичность, особенности их накопления в организмах. Рассмотрены основные источники поступления ПХДД/Ф в окружающую среду и подходы к их идентификации. Описаны особенности биоиндикации загрязнения окружающей среды диоксинами, рассмотрены преимущества определения содержания ПХДД/Ф в биоте инструментальными методами («инструментальная биоиндикация») как перспективного метода оценки загрязнения окружающей среды ПХДД/Ф. Приведен обзор используемых для биоиндикации и биомониторинга этих веществ видов животных, дано обоснование выбора в качестве биоиндикатора яиц кур на свободном выгуле.

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 текущей эмиссии ПХДД/Ф (промышленные источники и неконтролируемое сжигание бытовых и сельскохозяйственных отходов) и широкого применения армией США во время войны во Вьетнаме (1961–1971) смесей гербицидов, главным образом Оранжевого Агента (ОА), содержащего в виде примеси до 47 мг/кг 2,3,7,8-ТХДД (среднее содержание по разным оценкам от 1,77 до 13 мг/кг) (Stellman et al., 2003).

2.2. Отбор и подготовка проб

Отбор проб осуществлялся 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 городах Ханой и Дананг. Также были проанализированы данные по содержанию

ПХДД/Ф в куриных яйцах из 10 хозяйств в северной части Вьетнама, полученные лабораторией аналитической экотоксикологии в 2011 г. Общее количество точек отбора куриных яиц – 46 хозяйств. Таким образом, исследованием охвачена обширная территория от провинции Лаокай на севере Вьетнама до провинции Донгнай на юге Вьетнама, включая известную «горячую точку» вблизи аэродрома Бьенхоа (рисунок 1). В каждом хозяйстве отбирались от 3 до 5 яиц и средняя проба поверхностного слоя почвы. Для оценки разброса внутри отдельных участков, воспроизводимости и временной динамики в 2013 году яйца отбирали по возможности в тех же хозяйствах, в которых производился отбор проб яиц лабораторией аналитической экотоксикологии в 2010 году, и анализировали индивидуально. Пробы, отобранные в 2014 году, анализировали в виде смешанного образца. В двух хозяйствах были отобраны пробы золы от сжигания бытовых отходов на территории хозяйства, доступной для кур.

Были проанализированы также данные по содержанию ПХДД/Ф в пробах утиных яиц, отобранных в провинциях Дакнонг и Контум в 2009-2010 гг и в провинциях Донгнай и Лаокай в 2010 (всего 4 пробы) и по содержанию ПХДД/Ф в яйцах двух видов диких птиц: острохвостой бронзовой амадины (*Lonchura striata*) и обыкновенного бюльбюля Блэнфорда (*Pycnonotus blanfordi*) (по одной пробе каждого вида), отобранных в лесном массиве Мада. Общая схема анализа была составлена из наиболее эффективных методик, разработанных в лаборатории аналитической экотоксикологии (рисунок 2).

Пробы яиц

Отобранные яйца были сварены вкрутую и заморожены. После доставки в лабораторию яйца лиофилизировали и измельчали. Навеску образца помещали в экстракционный патрон, 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, многослойной колонке и колонке с оксидом алюминия. Затем вносили изотопномеченые стандарты для контроля степени извлечения и концентрировали до 5–7 мкл. Содержание жира определяли гравиметрически.

Пробы почв и золы.

Образцы поверхностного слоя почвы отбирали с тех участков хозяйства, на которых выгуливались куры. Почву сушили, измельчали, пропускали через сито с диаметром отверстий 0,25 мм. Навеску образца 15–30 г (золы – 5–10 г) помещали в экстракционный патрон, 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, угольной колонке и колонке с оксидом алюминия. Затем вносили изотопномеченные стандарты для контроля степени извлечения и концентрировали до 5–7 мкл.

Определение содержания ПХДД/Ф

Определение содержания конгенов ПХДД/Ф проводили методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения (ГХ-МСВР) на газовом хроматографе Agilent Technology 7890, соединенным с масс-спектрометром Waters Autospec Premier. Обработку полученных масс-спектров проводили в программе MassLynx V 4.1. Суммарный эквивалент токсичности вычисляли с использованием системы коэффициентов токсичности WHO-TEF 2005 года. Значения, меньшие предела обнаружения, принимались равными пределу обнаружения.

Статистическая обработка

Статистический анализ полученных данных производили с помощью языка программирования R в среде RStudio. Значимость различий между участками в южной части Вьетнама, подвергавшимися распылению Оранжевого Агента, участками в южной части Вьетнама, не подвергавшимися распылению Оранжевого Агента, и участками в северной части Вьетнама оценивали с помощью однофакторного дисперсионного анализа и попарного сравнения с помощью теста Тьюки (One-way ANOVA and Tukey Honestly Significant difference). Данные предварительно логарифмировали для нормализации, нормальность распределения проверяли тестом Шапиро-Уилка. Диаграммы размаха в соответствующих разделах приведены для исходных нетрансформированных значений. Для анализа методом главных компонент данные были нормализованы к суммарной концентрации 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф и трансформированы log-ratio преобразованием.

Анализ методом положительной матричной факторизации (ПМФ) производили на программном обеспечении ERA PMF 5.0 в робастном режиме. Анализировали только образцы из южной части Вьетнама. Данные нормализовали к суммарной концентрации 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф. ОХДД был исключен из анализа, поскольку независимо от количества факторов имел очень низкий коэффициент детерминации в модели. 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 бионакопления.

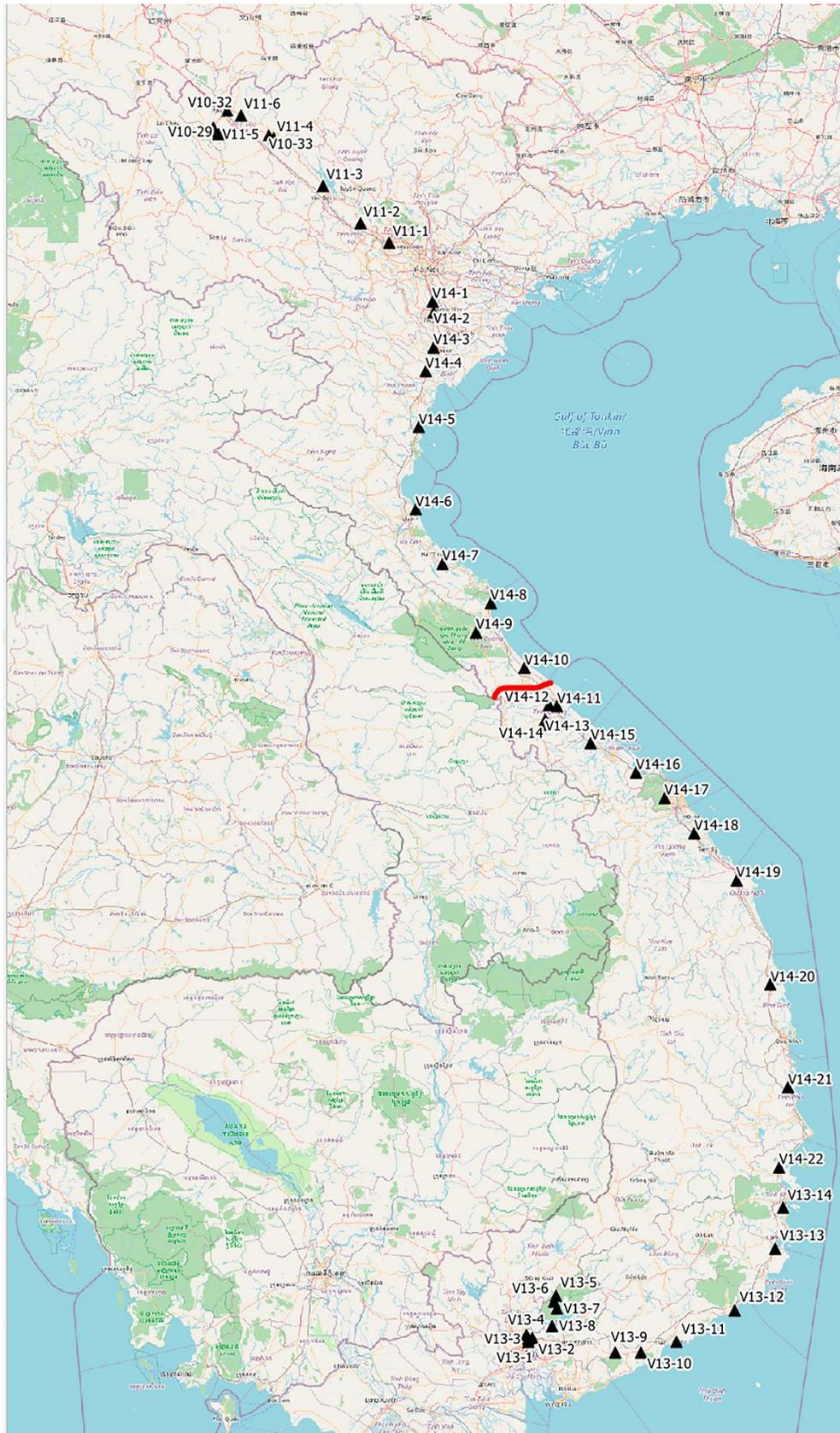


Рисунок 1. Карта точек отбора. Красной линией отмечена военная демаркационная линия, проходящая вдоль 17-й параллели северной широты и разделяющая территории Северного и Южного Вьетнама с 1954 по 1976 гг.; территории, расположенные южнее этой линии, подвергались широкомасштабным обработкам дефолиантами, включая Оранжевый Агент.



Рисунок 2. Общая схема анализа

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Содержание и профиль ПХДД/Ф в почвах

Содержание ПХДД/Ф в почвах составляло от 0,1 до 1272 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г (рисунок 3). Самый высокий уровень (1272 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г) был обнаружен в «горячей точке» вблизи аэродрома Бьенхоа (бывшей авиабазы США) в районе Быулонг (к западу от аэродрома). Вклад 2,3,7,8-ТХДД в токсичность в этом образце достигал 92 %. В почве 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 %. В районе Хоан г. Бьенхоа (на противоположном от аэродрома берегу р. Донгнай) 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 %).

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. При этом в хозяйствах из северной части Вьетнама он не превышал 1 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г.

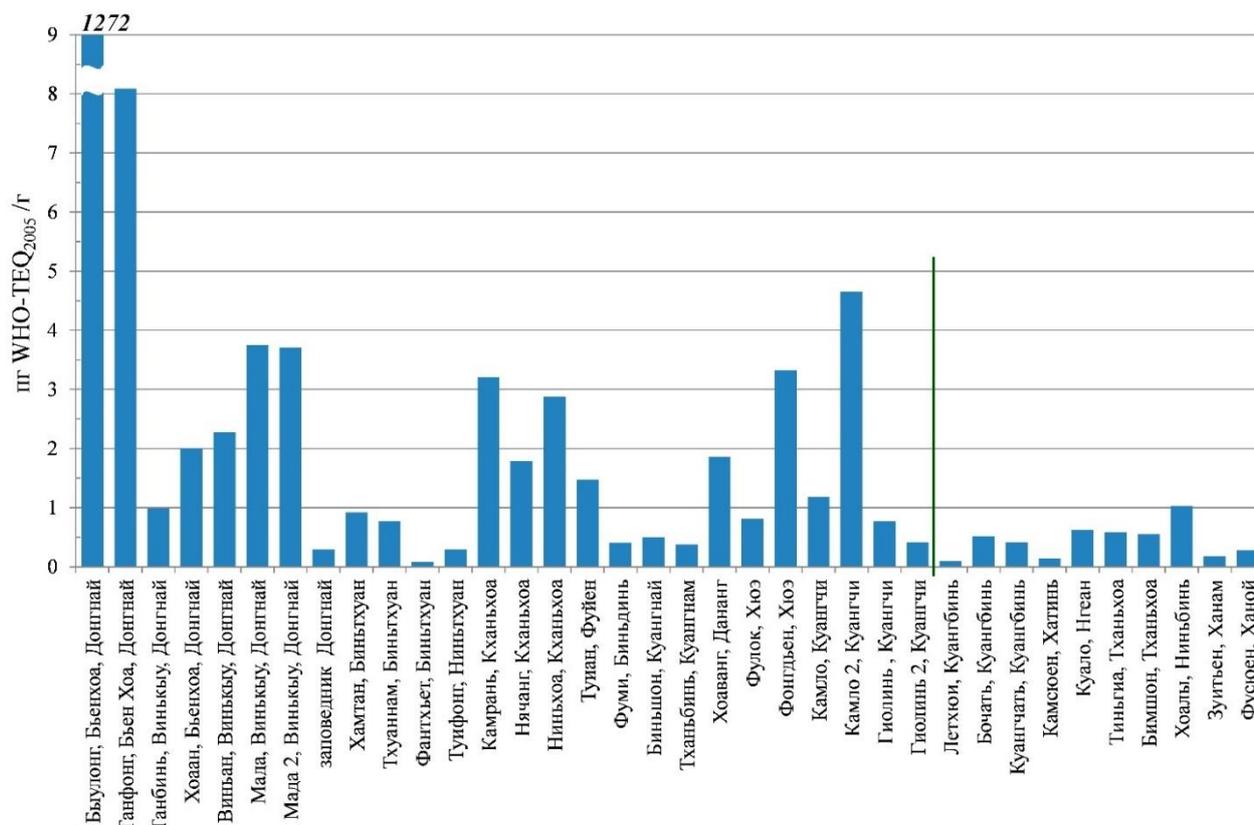


Рисунок 3. Содержание ПХДД/Ф в почвах (с юга на север). Вертикальная линия отделяет южные участки от северных (по 17-й параллели).

Для сравнения особенностей загрязнения ПХДД/Ф северной и южной части Вьетнама, а также для оценки остаточного влияния Оранжевого агента (ОА) все точки отбора за исключением горячей точки аэродрома Бьенхоа и нескольких хозяйств с явными признаками замещения поверхностного слоя почвы были разделены на три группы: северные, южные обработанные ОА и южные не обработанные ОА. Хозяйство относили к обработанным ОА в том случае, если оно располагалось на расстоянии менее 400 м от траектории боевого вылета.

На рисунке 4 приведены диаграммы размаха суммарной концентрации и общего эквивалента токсичности в почвах этих трех групп территорий. Общий эквивалент токсичности почв из хозяйств в южной части Вьетнама, подвергавшихся распылению ОА, значительно 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. Средние значения составили 4,1, 1,3 и 0,44 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г, соответственно. Суммарная абсолютная концентрация ПХДД/Ф в почвах при этом не отличалась значительно между группами участков. Характерно, что почвы в северной части Вьетнама отличаются меньшим разбросом

содержания ПХДД/Ф, как в абсолютных концентрациях, так и в пересчете на эквиваленты токсичности, по сравнению с почвами в южной части Вьетнама (рисунок 4).

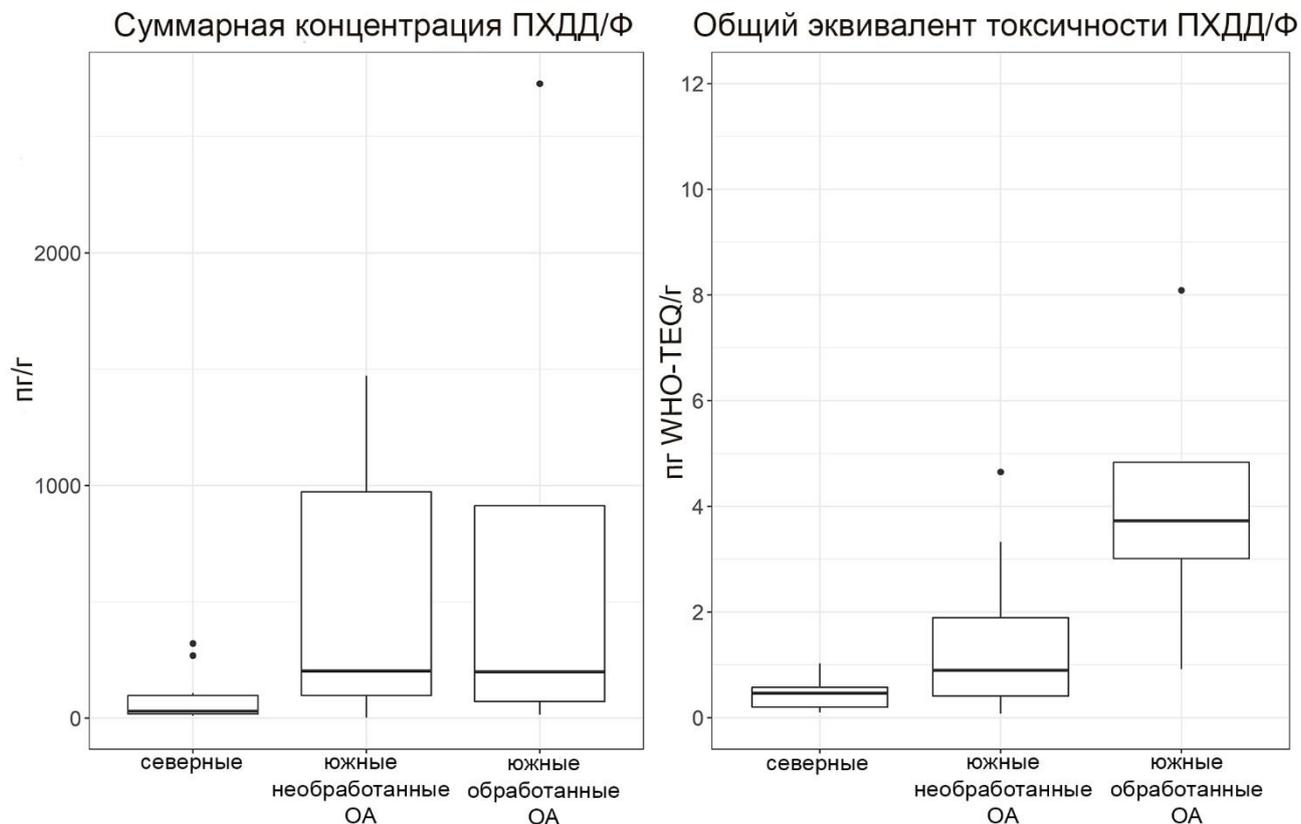


Рисунок 4. Диаграммы размаха суммарной концентрации и общего эквивалента токсичности в почвах из северных, южных необработанных ОА участков и южных обработанных ОА участков. Линия внутри ящика – медиана, границы ящика – первый и третий квартили, концы усов – максимальное или минимальное значение, не выходящее за пределы $1.5 \cdot \text{МКР}$ (межквартильный размах) от соответствующего квартиля. за выбросы принимаются значения, выходящие за пределы $1.5 \cdot \text{МКР}$ от соответствующего квартиля. ОА – Оранжевый Агент.

3.2. Содержание и профиль ПХДД/Ф в золе

В образцах золы в округе Танфонг и в округе Хоан г. Бьенхоа обнаружены высокие уровни ПХДД/Ф – 9,8 и 15,3 $\text{pg WHO-TEQ}_{2005}/\text{г}$, соответственно. По сравнению с почвами наблюдается повышенный вклад фуранов (63 % и 82 %, в почвах в среднем 34 %).

3.3. Загрязнение полихлорированными дибензо-п-диоксинами и дибензофуранами яиц кур на свободном выгуле

Содержание и профиль ПХДД/Ф в куриных яйцах

Общий эквивалент токсичности ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле составлял от 0,4 до 361 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов (рисунок 5). Уровень загрязнения ПХДД/Ф яиц кур в южной части Вьетнама в целом выше, чем в северной. 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.

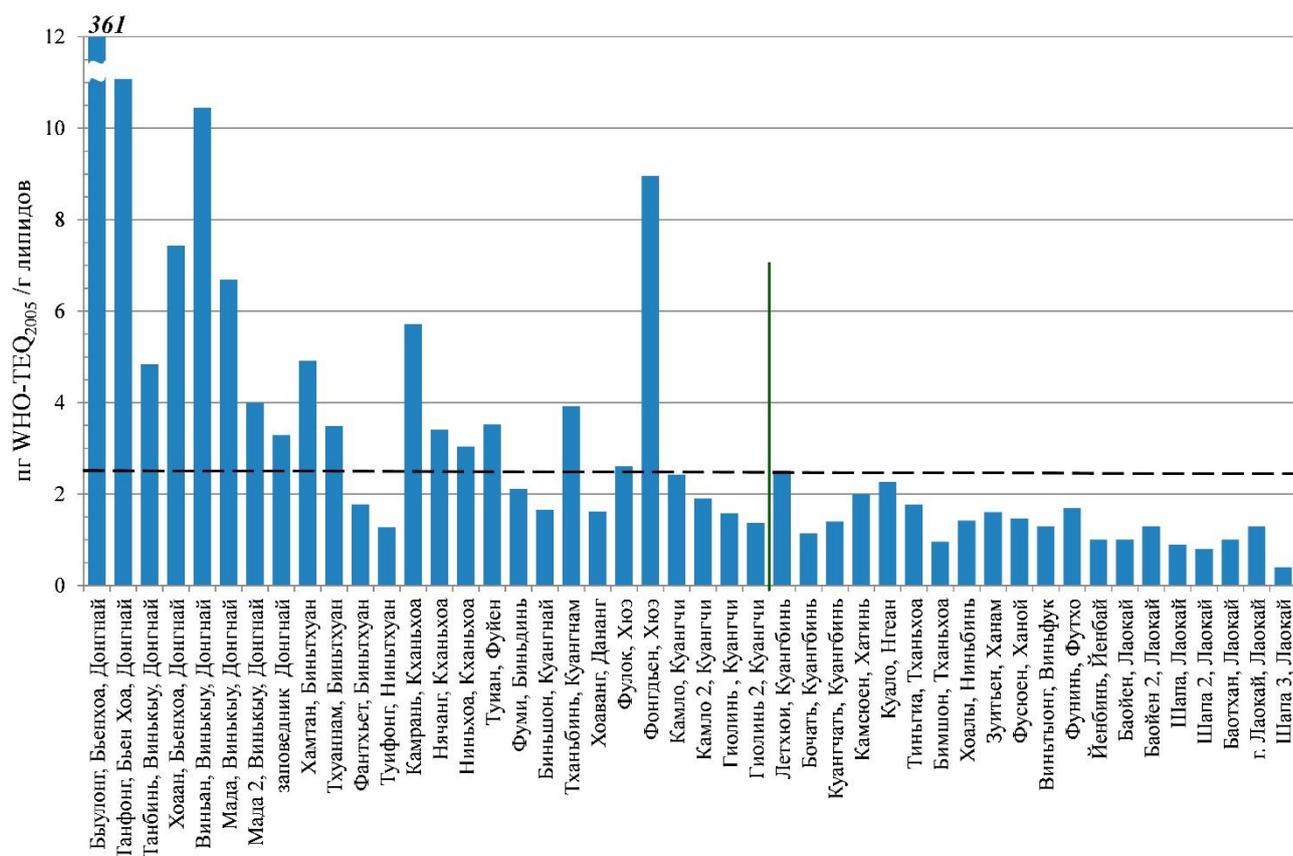


Рисунок 5. Содержание ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле (с юга на север). Вертикальная линия отделяет южные участки от северных (по 17-й параллели). Пунктиром обозначен предельно допустимый уровень в 2,5 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов, принятый Европейской комиссией.

Наибольший уровень загрязнения (361 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов) был отмечен в округе Булуонг вблизи аэродрома Бьенхоа. Это один из самых высоких где-либо обнаруженных уровней ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле, вклад 2,3,7,8-ТХДД в общую токсичность достигал 93 %. С противоположной стороны от аэродрома в округе

Танфонг общий эквивалент токсичности составил 11,1 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов, вклад 2,3,7,8-ТХДД в токсичность – 37 %.

На рисунке 6 приведены диаграммы размаха суммарной концентрации и общего эквивалента токсичности в яйцах из северных, южных необработанных ОА и южных обработанных ОА территорий. Общий эквивалент токсичности яиц кур на свободном выгуле статистически значимо ($p < 0.05$) различался в хозяйствах из северной части Вьетнама, обработанных и необработанных ОА хозяйствах в южной части Вьетнама. Средние значения составили 1,4, 3,3, и 6,7 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов, соответственно. 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 ($p < 0,1$) и не отличалась между южными обработанными и южными необработанными. Более высокий уровень загрязнения южных территорий по сравнению с северными может объясняться как различиями в степени развития промышленности, так и вторичным загрязнением от сжигания растительных остатков, обработанных дефолиантами.

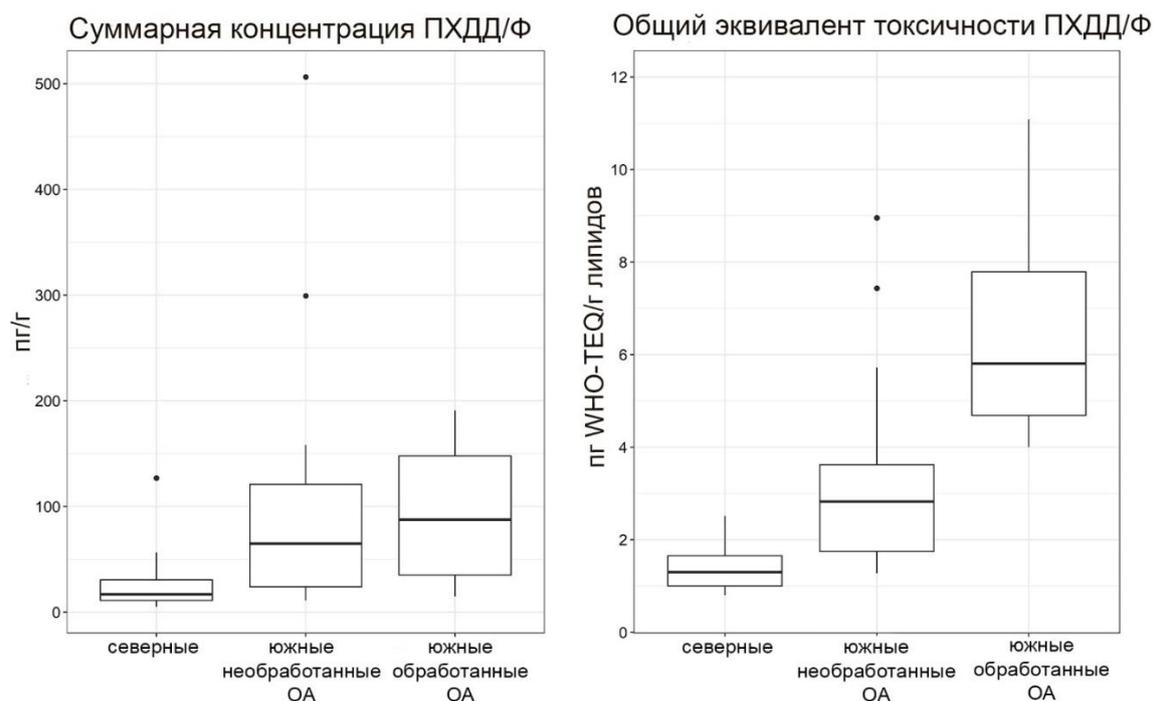


Рисунок 6. Диаграммы размаха суммарной концентрации ПХДД/Ф и общего эквивалента токсичности в яйцах кур на свободном выгуле из северных, южных необработанных ОА и южных обработанных ОА участков. Линия внутри ящика – медиана, границы ящика – первый и третий квартили, концы усов – максимальное или минимальное значение, не выходящее за пределы 1,5*МКР (межквартильный размах) от соответствующего квартиля, за выбросы принимаются значения, выходящие за пределы 1,5*МКР от соответствующего квартиля. ОА – Оранжевый Агент.

Сравнение содержания ПХДД/Ф в яйцах внутри отдельных хозяйств

Для оценки разброса внутри отдельных участков пробы яиц, отобранные в 2013 году, анализировали индивидуально (рисунок 7). Для сравнения приведены также значения содержания ПХДД/Ф в объединенных образцах из тех же или близко расположенных хозяйств, отобранных в 2010 году. В целом результаты для отдельных яиц и для разных лет хорошо согласуются между собой, хотя иногда наблюдаются более значительные выбросы.

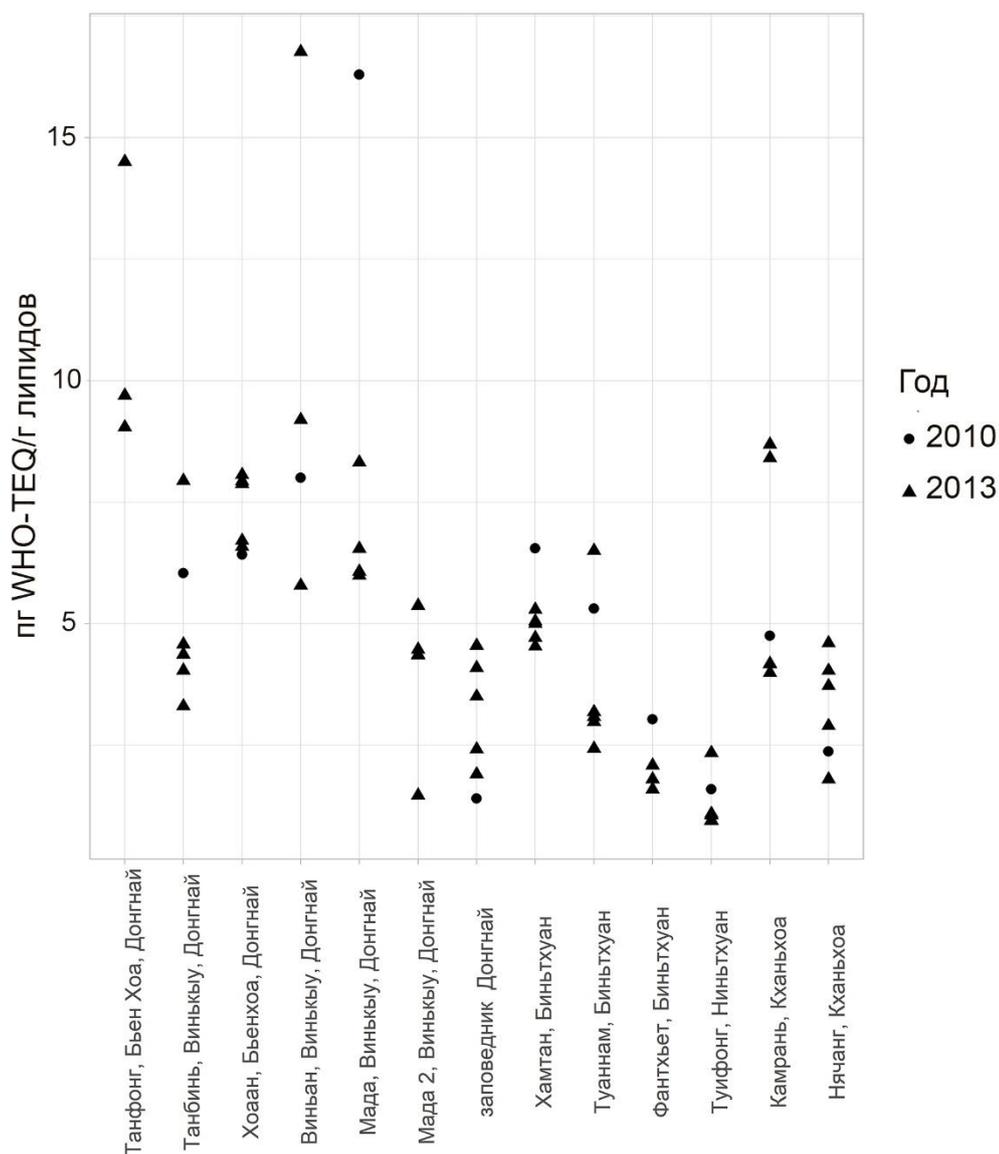


Рисунок 7. Значения эквивалента токсичности в индивидуальных яйцах кур на свободном выгуле (2013 г.) и смешанной пробе, отобранной с тех же участков в 2010 г., пг/г WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов.

В среднем для концентраций индивидуальных конгенов относительная ошибка среднего составила от 13 до 20 %, для суммарной концентрации – 17 %, для эквивалента токсичности – 13 %

Для оценки сходства профилей конгенов ПХДД/Ф в яйцах внутри отдельных хозяйств провели анализ методом главных компонент концентраций 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф, нормализованных к общей сумме (рисунок 8). В целом, пробы, собранные на территории одного хозяйства, образуют довольно компактные группы (например, 4-8, 9-13, 17-20, 21-25, 41-43, 55-58), что свидетельствует о достаточно высоком сходстве их профилей ПХДД/Ф. Однако в нескольких хозяйствах наблюдается больший разброс, наиболее заметный в хозяйстве из заповедника Донгнай (точки 26-30) и г. Камрань (точки 49-53). Для оценки этих различий в тексте диссертации было проведено детальное сравнение профилей из этих хозяйств. Повышенная вариабельность профилей ПХДД/Ф в индивидуальных яйцах внутри хозяйства может свидетельствовать как о наличии точечных источников с отличающимся профилем, например, золы от сжигания бытовых отходов, так и о пониженном загрязнении отдельных особей, проводящих большее количество времени внутри загона.

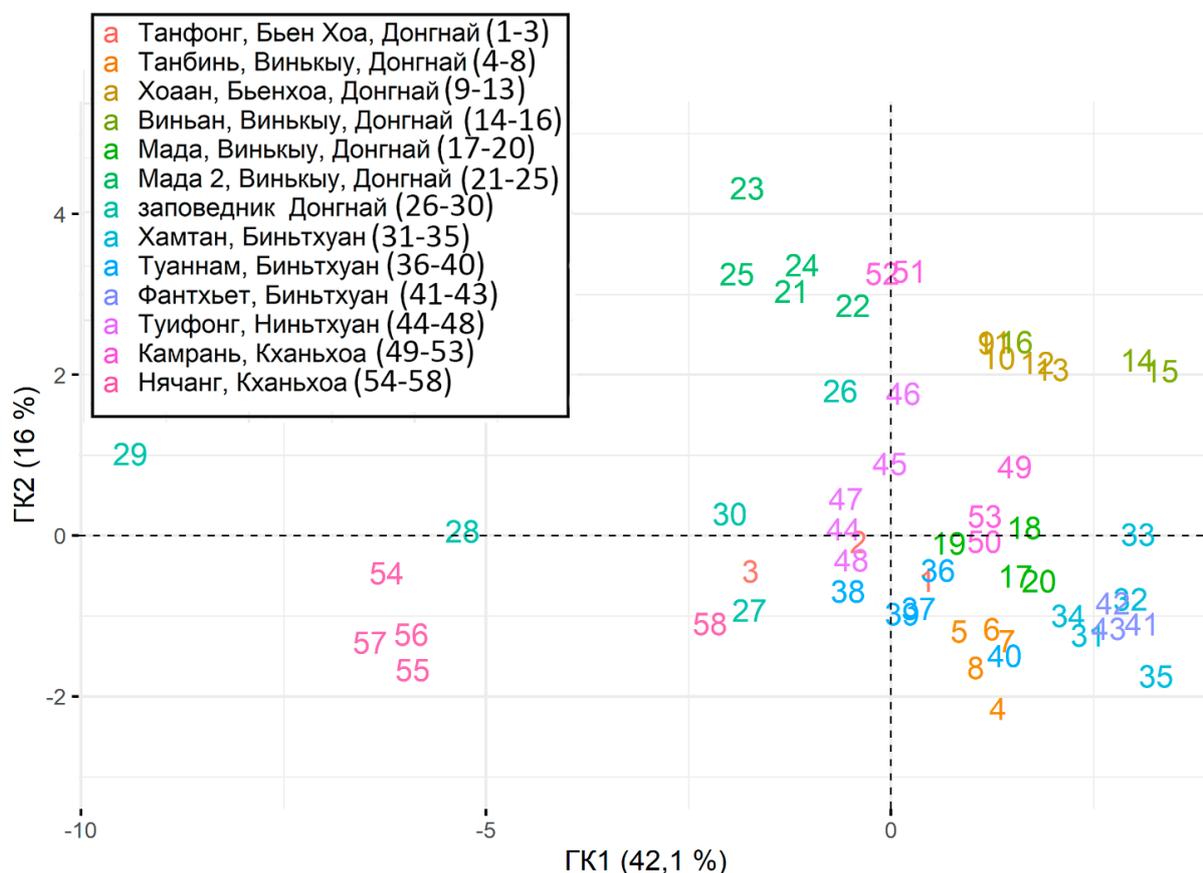


Рисунок 8. Плоскость первых двух ГК для профилей ПХДД/Ф в индивидуальных яйцах (за исключением горячей точки).

Таким образом, яйца кур на свободном выгуле являются довольно точным индикатором диоксинового загрязнения почвы вследствие пространственного усреднения содержания данных веществ. Хотя общая картина профиля разных яиц из одного хозяйства, как правило,

меняется не очень сильно, в ряде случаев вклад отдельных источников может проявляться сильнее.

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

Коэффициенты бионакопления

Коэффициенты бионакопления (КБ) были рассчитаны как отношение концентрации каждого конгенера в яйцах к его концентрации в почве. Подтвердилась 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.

Корреляционный анализ содержания ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле и почвах

На рисунке 9 изображена зависимость общего эквивалента токсичности ПХДД/Ф в яйцах от общего эквивалента токсичности ПХДД/Ф в почве. Коэффициент корреляции Спирмана общего эквивалента токсичности в яйцах и в соответствующих почвах составил 0,62 ($p < 0,01$), а коэффициент корреляции суммарной концентрации 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф – 0,64 ($p < 0,01$). Для индивидуальных конгенов также выявлена достаточно сильная статистически значимая связь содержания всех ПХДД в яйцах и соответствующих почвах, за исключением 1,2,3,7,8-ПеХДД, коэффициент корреляции для которого составил всего 0,46 (таблица 1). В случае ПХДФ эта связь была в целом слабее и незначима для окта- и пентахлорированных конгенов. Отсутствие корреляции для некоторых фуранов может частично объясняться более высокими скоростями их метаболизма (Olling et al., 1991; Slob et al., 1995; Decad et al., 1981), а также изменением 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 исследуемых территорий свидетельствует об адекватном отражении яйцами кур на свободном выгуле загрязнения окружающей среды диоксинами.

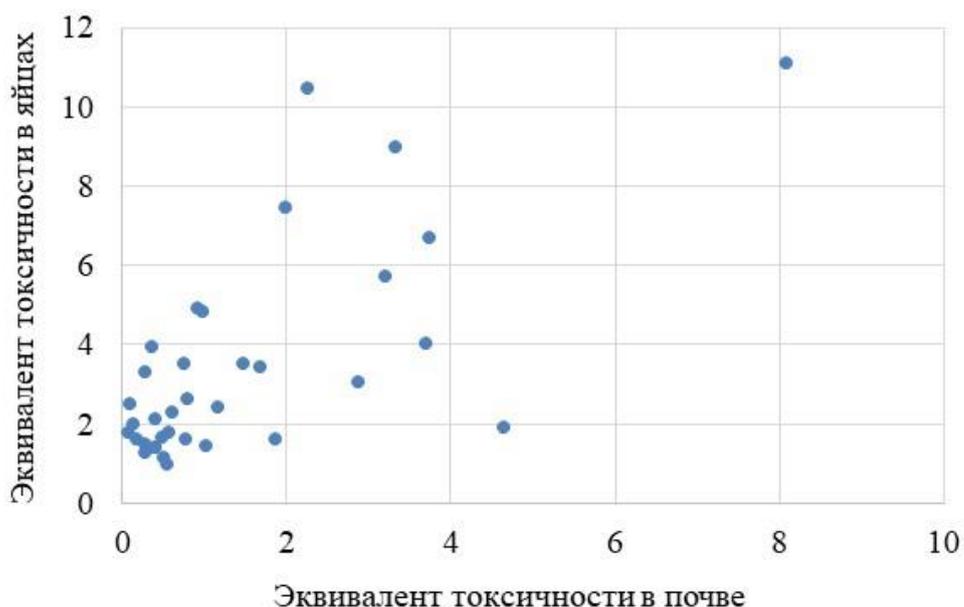


Рисунок 9. Зависимость содержания ПХДД/Ф в яйцах (пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов) от содержания ПХДД/Ф в почве (пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г), без учета «горячей точки» в округе Быулунг г. Бьенхоа.

Таблица 1. Коэффициенты корреляции Спирмана между концентрацией ПХДД/Ф в почвах и яйцах кур на свободном выгуле. Жирным выделены статистически значимые коэффициенты ($p < 0,05$).

Конгенер	r_s	Конгенер	r_s
2,3,7,8-ТХДД	0,65	2,3,7,8-ТХДФ	0,38
1,2,3,7,8-ПеХДД	0,46	1,2,3,7,8-ПеХДФ	0,23
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	0,80	2,3,4,7,8-ПеХДФ	0,31
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	0,81	1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	0,35
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	0,80	1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	0,46
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	0,83	2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	0,48
ОХДД	0,63	1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	0,30
		1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	0,48
		1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0,44
		ОХДФ	0,22

Сравнение профилей ПХДД/Ф в почвах и яйцах кур на свободном выгуле

Метод главных компонент четко разделяет профили ПХДД/Ф в почвах и в яйцах (рисунок 10), что иллюстрирует изменение исходного профиля ПХДД/Ф почвы в результате конгенер-специфичного бионакопления. Общее направление изменения профиля выражается в снижении вклада ОХДД и повышении вклада низкохлорированных конгенов в яйцах по сравнению с почвами (рисунок 11). Сравнение профилей конгенов с одной степенью хлорирования, в частности, гексахлорированных конгенов в почвах и яйцах позволяет выявить поступление ПХДД/Ф в организм кур из дополнительных источников помимо почвы, например, золы от сжигания бытовых отходов.

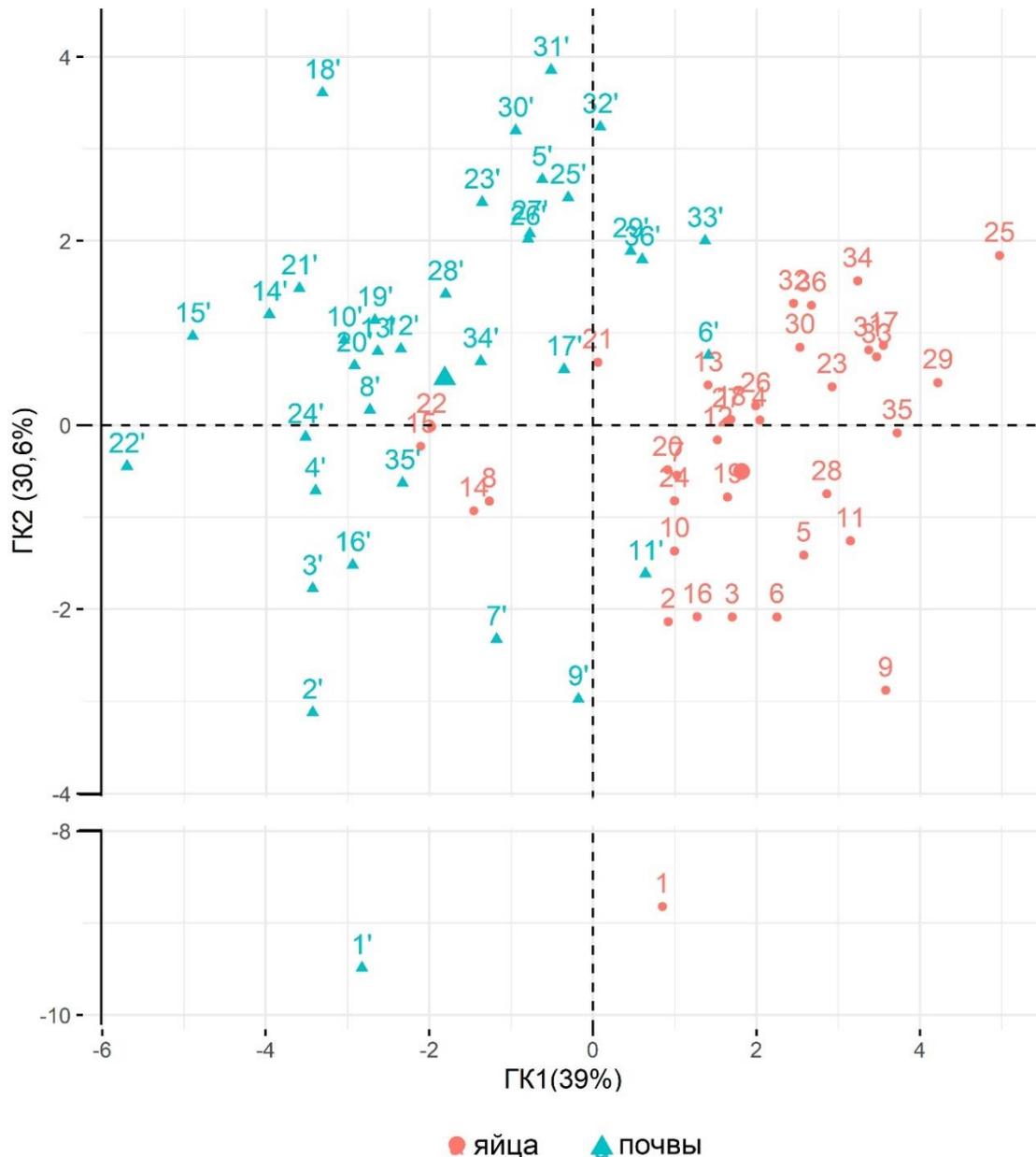


Рисунок 10. Плоскость двух первых главных компонент для профилей 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле и соответствующих почвах.

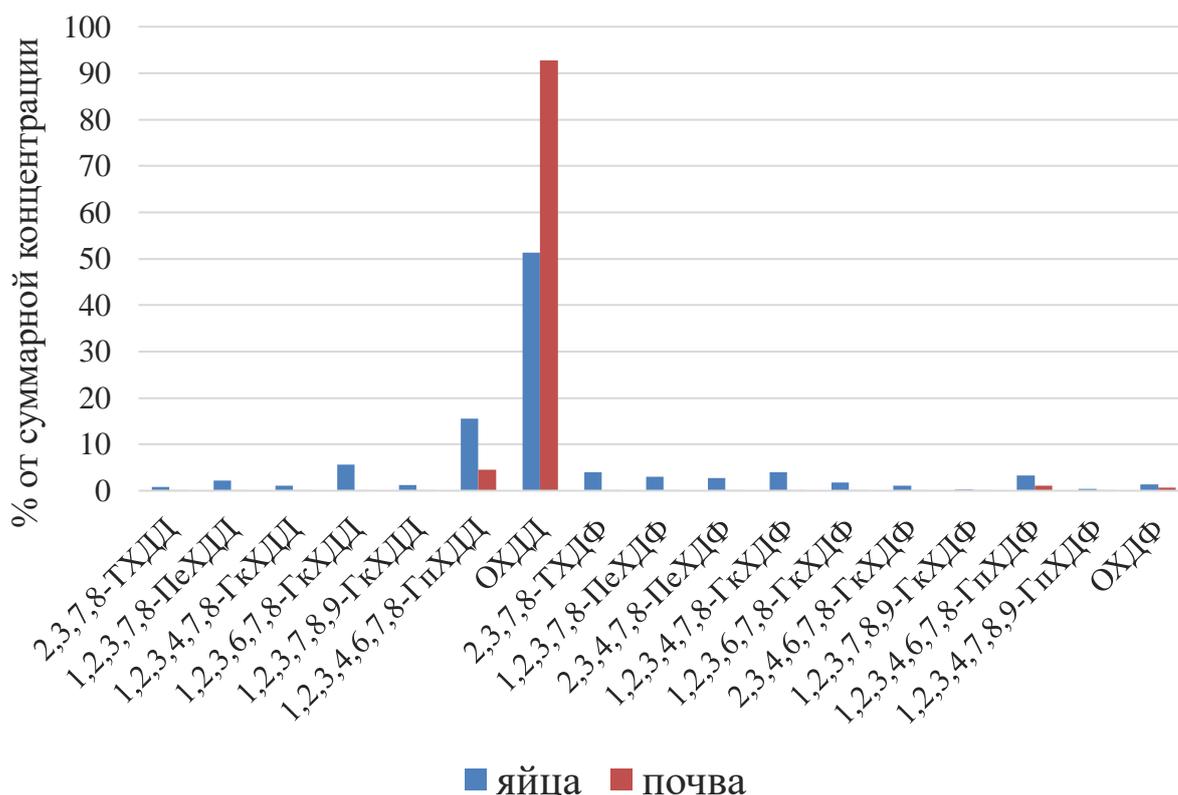


Рисунок 11. Сравнение профиля ПХДД/Ф в почве и яйцах кур на примере хозяйства в районе Туйфонг в провинции Ниньтхуан (точки 12-12` на рисунке 10).

1.5. Идентификация возможных источников ПХДД/Ф

Для разных источников ПХДД/Ф характерен разный состав и соотношение (профиль) конгенов. Использование профилей ПХДД/Ф в образцах окружающей среды с целью идентификации первичных источников загрязнения усложняется трансформацией исходного профиля с течением времени. Кроме того, профили таких образцов как почвы или донные осадки представляют собой результат многолетнего поступления ПХДД/Ф из разных источников. Еще более сложной задачей является идентификация источников загрязнения в биологических пробах, поскольку поступление ПХДД/Ф в организмы и их метаболизм является видо-, ткане- и конгенер-специфичным (Assefa et al., 2019).

Остаточное влияние Оранжевого Агента (ОА)

Для обнаружения различий в профилях ПХДД/Ф южных территорий, подвергавшихся распылению ОА, южных территорий, не подвергавшихся распылению ОА, и северных территорий был проведен анализ методом главных компонент (к имеющимся данным были добавлены данные 6 проб яиц из статьи (Hoang et al, 2014). И в почвах, и в куриных яйцах выявлены различия в характере загрязнения этих трех групп территорий (рисунок 12).

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 ПХДД/Ф в яйцах и почвах приведены на рисунке 13. 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 и достигал 70 % в яйцах (среднее значение – 49,8 %) из хозяйств, 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. Вклады остальных конгенов значимо не различались между группами.

Таким образом, результаты анализа как почв, так и яиц, 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.

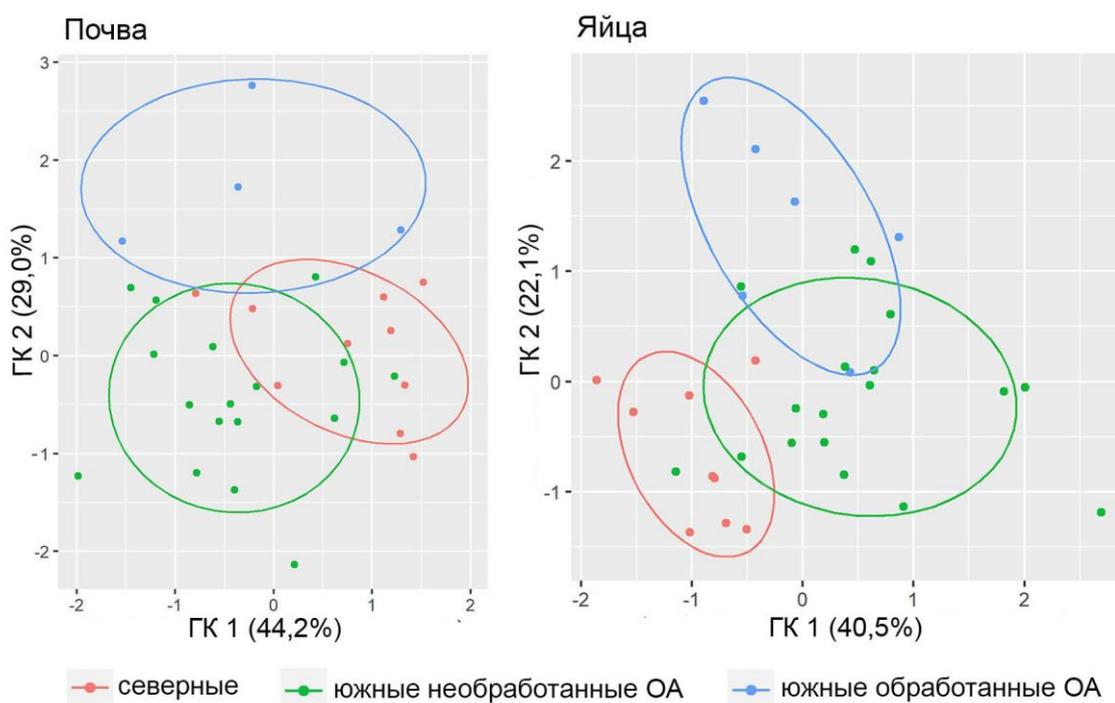


Рисунок 12. Плоскость двух первых главных компонент для профилей ПХДД/Ф в почвах и яйцах.

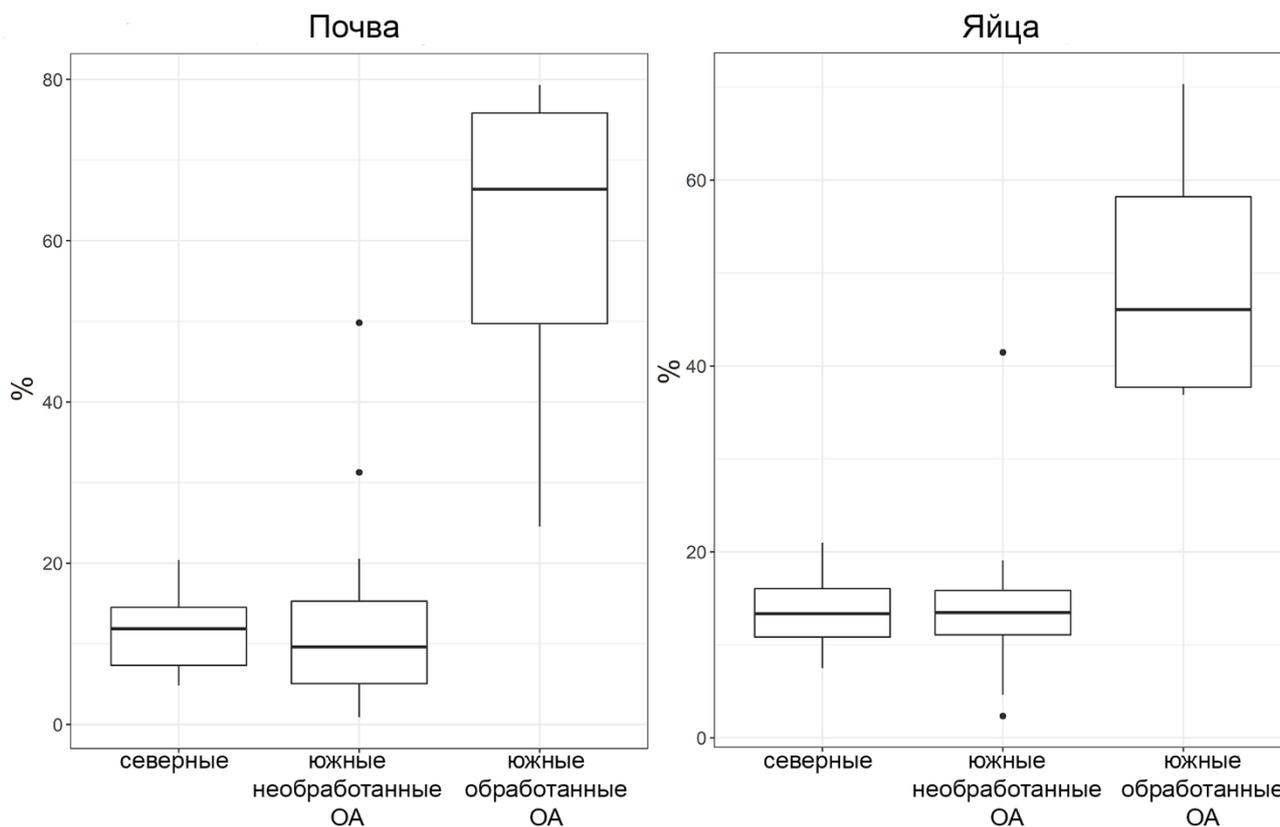


Рисунок 13. Диаграммы размаха вклада 2,3,7,8-ТХДД в общую токсичность ПХДД/Ф в куриных яйцах и почвах. Линия внутри ящика – медиана, границы ящика – первый и третий квартили, концы усов – максимальное или минимальное значение, не выходящее за пределы $1.5 \cdot \text{МКР}$ (межквартильный размах) от соответствующего квартиля. За выбросы принимаются значения, выходящие за пределы $1,5 \cdot \text{МКР}$ от соответствующего квартиля.

Идентификация источников ПХДД/Ф и их вкладов в южной части Вьетнама методом положительной матричной факторизации

Выделенные методом ПМФ факторы для профилей ПХДД/Ф в почвах и яйцах кур на свободном выгуле, а также трансформированные факторы для яиц приведены на рисунке 14. 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.

В яйцах кур на свободном выгуле выделено 5 основных источников диоксинового загрязнения на территории южной части Вьетнама: два термических источника (наиболее вероятно открытое сжигание бытовых отходов и растительных остатков (3-й фактор) и выхлопы автотранспорта (4-й фактор), фоновое осаждение из атмосферы (5-й фактор), Оранжевый Агент (1-й фактор) и источник с профилем дехлорирования ОХДД (2-й фактор),

который может являться как природным абиогенным образованием, так и предельной трансформацией в тропических и субтропических условиях других первичных антропогенных источников, включая использование определенных пестицидов. В почвах выделено 4 источника (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.

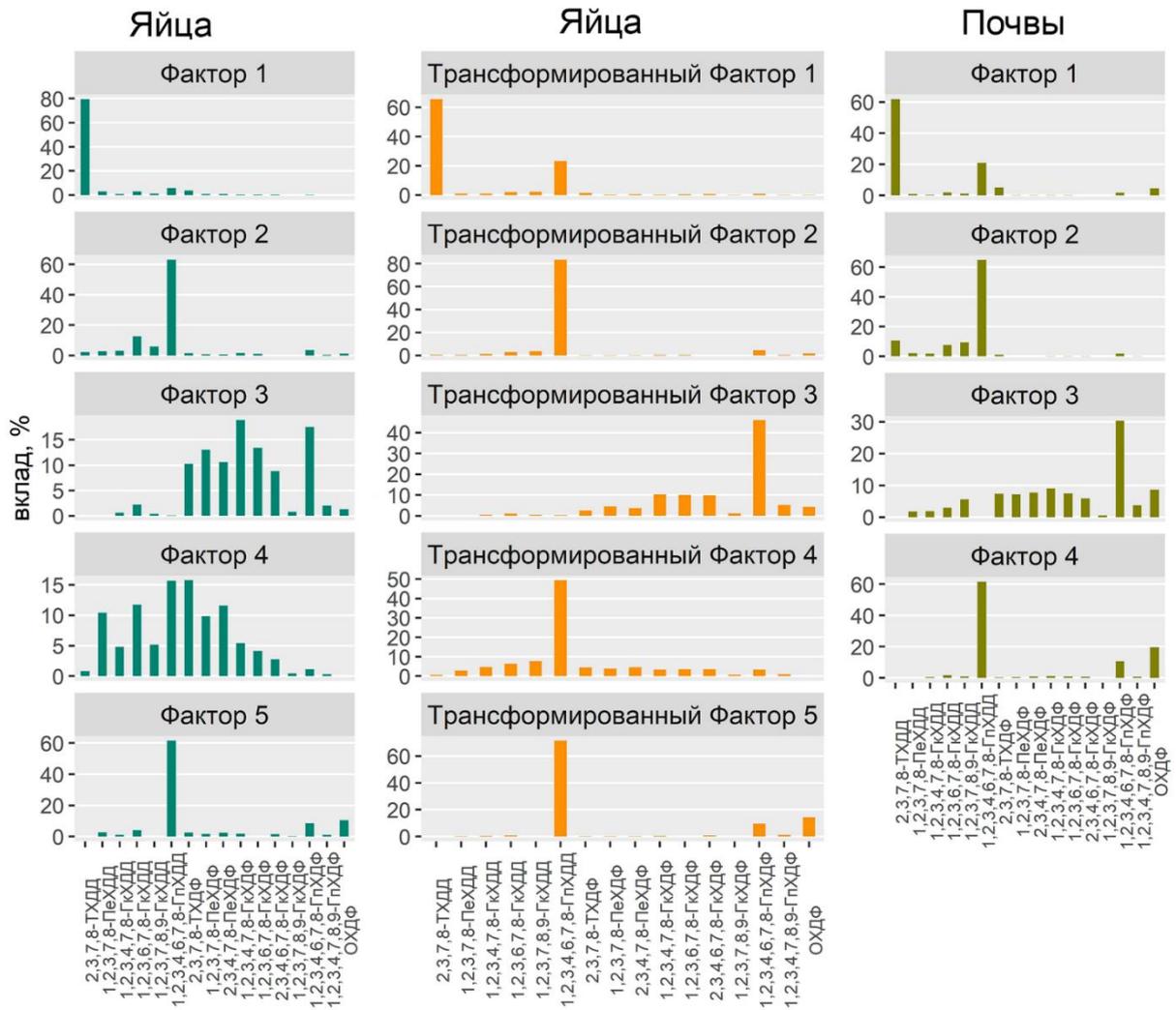


Рисунок 14. Выделенные методом ПМФ факторы в яйцах, трансформированные с помощью коэффициентов бионакопления факторы в яйцах, и факторы в почвах.

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, например,

некоторых термических процессов. Следует, однако, учитывать, что данный метод подходит для идентификации основных источников, общих для исследуемого массива данных, и не выделяет локальные специфические источники, которые могут быть характерны для единичных хозяйств.

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

Загрязнение ПХДД/Ф яиц домашних уток

Из 4-х проанализированных образцов утиных яиц высокий уровень загрязнения (7,3 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов) был обнаружен только в одном: из леспромхоза Мада (провинция Донгнай). Как и в образцах куриных яиц из этого же района, основной вклад в общую токсичность здесь вносит 2,3,7,8-ТХДД (87 %). 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 превышает аналогичное в куриных яйцах из того же района, вероятно, за счет смыва загрязненной почвы в водоемы, более высокого трофического положения уток по сравнению с курами или более низкой скорости выведения ПХДД/Ф (Wu et al., 2014). В образцах из провинций Лаокай, Дакнонг и Контум содержание диоксинов составило 0,8–1,1 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов.

Загрязнение ПХДД/Ф яиц диких птиц (*Lonchura striata*, *Pycnonotus blanfordi*)

Содержание ПХДД/Ф в яйцах амадины и бьюльбюля составило 2,3 и 3,7 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов, соответственно. Основной вклад в токсичность у обоих видов вносили 1,2,3,7,8-ПеХДД (28 % и 40 %) и 2,3,7,8-ТХДД (26 % и 22 %). Несколько более высокий уровень ПХДД/Ф, обнаруженный в яйцах бьюльбюля, вероятно, связан с присутствием в их рационе насекомых (Charoenprokraj, 2014), в то время как амадина питается преимущественно семенами травянистых растений, в частности рисом (Степанян, 1995). 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. 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.

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 абиогенного 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:**

1. Кудрявцева А.Д., Шелепчиков А.А., Бродский Е.С., Фешин Д.Б., Румак В.С. Содержание диоксинов в яйцах птиц из различных районов Вьетнама // Вестник Московского университета. Серия 16. Биология. – 2015. – №. 2. С. 39-44.
2. Kudryavtseva A.D., Shelepchikov A.A., Brodsky E.S. Free-range chicken eggs as a bioindicator of dioxin contamination in Vietnam, including long-term Agent Orange impact // *Emerging Contaminants*. – 2020. – V. 6. – P. 114-123.
3. 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. – онлайн-версия: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19253-4>

Публикации в других изданиях и сборниках материалов конференций:

1. Kudryavtseva A.D., Shelepchikov A.A., Brodsky E.S., Dioxin levels in poultry eggs in Vietnam // *Organohalogen Compounds*. – 2013. – V. 75. – P. 1028-1031.
2. Кудрявцева А.Д., Шелепчиков А.А., Бродский Е.С. Применение метода главных компонент для характеристики диоксинового загрязнения Вьетнама // Тезисы докладов Второго съезда аналитиков России. – 2013. – Москва. – С. 42.
3. Кудрявцева А.Д. Уровни ПХДД/Ф в куриных яйцах из частных хозяйств в южной части Вьетнама // Материалы конференции «Актуальные проблемы экологии и эволюции в исследованиях молодых ученых». – 2014. – М.: Товарищество научных изданий КМК. – С. 107.
4. Кудрявцева А.Д., Шелепчиков А.А., Бродский Е.С. Корреляция между содержанием диоксинов в куриных яйцах и почвах Вьетнама // Сборник тезисов I Всероссийской конференции с международным участием «Химический анализ и медицина». – 2015. – М.: Печатный дом «КАСКОН». – С. 127.
5. Бродский Е.С., Шелепчиков А.А., Кудрявцева А.Д. К вопросу о биоиндикации загрязнения окружающей среды стойкими органическими загрязнителями // Тезисы докладов Седьмого Всероссийского симпозиума «Кинетика и динамика обменных процессов. Роль Хроматографии в Separation Science». – 2018. – М.: Издательский дом «Граница». – С. 84-85.

6. Бродский Е.С., Шелепчиков А.А., Кудрявцева А.Д. Профиль конгенов ПХДД/ПХДФ как информация об источнике загрязнения // 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.
7. Кудрявцева А.Д., Шелепчиков А.А., Бродский Е.С. Инструментальный (ГХ/МС) биомониторинг и биоиндикация стойких органических загрязнителей // тезисы XI всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды с международным участием «Экоаналитика-2019». – 2019. – Пермь: Перм. гос. нац. исслед. ун-т. – С. 98
8. Kudryavtseva A.D., Shelepchikov A.A., Brodsky E.S. PCDD/F in soils and free-range chicken eggs in Vietnam: long-term impact of Agent Orange spraying» // *Organohalogen Compounds*. – 2019. – V. 81. – P. 491-494.
9. Кудрявцева А.Д., Бродский Е.С. Идентификация источников ПХДД/Ф в южной части Вьетнама // Тезисы докладов симпозиума «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях», 2021. – М.: Издательский дом «Граница» . – С. 260-261.