

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Кудрявцевой Анастасии Дмитриевны «Биоиндикация загрязнения окружающей среды полихлорированными дибензо-п-диоксинами и дибензофуранами с использованием яиц кур на свободном выгуле (на примере Вьетнама)», представленную к защите на соискание учёной степени кандидата биологических наук по специальности: 1.5.15 – экология (биологические науки)

Актуальность темы диссертационного исследования

Проблема мониторинга стойких органических загрязнителей (СОЗ), оценка тенденций изменения их содержания в объектах окружающей среды и биоте актуальна, поскольку это основа принятия решений на международном уровне. На фоновом уровне мониторинг проводится с целью оценки эффективности мероприятий по ограничению и контролю СОЗ в соответствии со Статьей 11 «Научные исследования, разработки и мониторинг» Стокгольмской конвенции о СОЗ (СК) с использованием Руководства ЮНЕП по проведению Плана глобального мониторинга. Целевые матрицы, рекомендованные для отбора проб ПГМ пригодны для отслеживания глобальных тенденций изменения СОЗ. Это атмосферный воздух, грудное молоко/кровь человека и вода (только для фосфороорганических соединений). Иные среды также возможны.

В отношении полихлорированных дибензо-пара-диоксинов используется «Инструментарий по выявлению источников диоксинов и фуранов», в том числе и в «горячих точках» (категория 10с). К таким зонам относится и территория Вьетнама со сложной историей загрязнения: от последствий распыления Оранжевого Агента (ОА) до текущего поступления из различных источников с локальными особенностями.

Идентификация источников в таких условиях сложна и требует особых приемов, а именно применение рекомендованных СК референтных методов анализа, в частности для группы диоксинов и диоксиноподобных ксенобиотиков – хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения в сочетании с адекватным выбором объектов исследования.

Инвентаризация диоксинов, проведенная во Вьетнаме в 2015 г, позволяет оценить основные текущие поступления – от процессов сжигания до промышленных выбросов. Однако оценить изменения специфического загрязнения диоксинами зон накопленного ущерба вследствие распыления 2,4,5-Т, загрязненного 2,3,7,8-ТХДД, возможно не только анализируя почвенный покров, но и используя объекты – биоконцентраторы и это не только биосреды человека. Таким биообъектом являются использованные автором яйца кур свободного выгула, отобранные в зонах воздействия ОА и в зонах, не затронутых распылением во Вьетнаме. Применение их в качестве биоиндикатора СОЗ широко известно с 2000 годов, исследования в различных странах проведены в основном в зонах риска загрязнения и обобщены в работах IPEN. Об актуальности такого подхода свидетельствует

большой объем публикаций, обобщенных автором, интенсивность которых не ослабевает до настоящего времени. В сочетании с попыткой идентификации возможных источников и изомерспецифическим сравнением профилей конгенеров диоксинов в яйцах и почве исследованием автора сделан следующий шаг в актуальном в настоящее время подходе – оценке загрязнения СОЗ с использованием биоиндикаторов – яиц кур свободного выгула. Наличие неопределенности в характере пробоотбора, влияние многих факторов, влияющих на загрязнение яиц, в исследовании, тем не менее, позволило сопоставить данные по загрязнению яиц и почвы, как депонирующей среды загрязнения. Масштабный охват территории исследования, оценка изменений во времени также является достоинством диссертационной работы автора.

Структура и содержание диссертации

Диссертация изложена на 191 странице текста и состоит из--- введения, трех глав и заключения. Иллюстрации (48 рисунков) и 19 таблиц (4 в приложении) наглядно отражают материал исследования. Список литературных источников 358 (315 – на английском языке) полно отражает как классические работы, так и исследования последних лет.

Во введении диссертации автором обоснована актуальность исследования, четко сформулированы цель работы, перечислены задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выдвигаемые на защиту, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе автор приводит сведения о физико-химических свойствах и строении класса ксенобиотиков – полихлорированных дибензо-пара-диоксинов и дибензофуранов (ПХДД/Ф), определяющих особенности, характерные для стойких органических соединений: токсичность, эффекты биоаккумуляции и др. Рассмотрены вопросы идентификации основных источников эмиссии ПХДД/Ф непреднамеренного образования диоксинов, тенденции применения биомониторинга, вводится понятие «инструментальный биомониторинг», обсуждается опыт применения других биосред и организмов, обоснован выбор в качестве биоиндикатора яиц кур свободного выгула. Описаны аналитические методы определения содержания диоксинов в биообъектах и окружающей среде и обзор работ по биоиндикации диоксинового загрязнения.

Во второй главе дана подробная информация, характеризующая регион исследования с привязкой к геокоординатам и картографированием. Проведен экскурс в историю военного загрязнения, описания «горячих точек». Приводятся данные инвентаризации диоксинов во Вьетнаме (2014 г). Современное поступление ПХДД/Ф оценено как 568 г ТЕQ/год, среди основных категорий выбросов доминируют: сталелитейная промышленность, МСЗ и открытое сжигание, имеющие различные профиль конгенеров ПХДД/Ф.

В разделе 2.2. описана методика отбора проб яиц и почвы из 36 хозяйств 16-ти провинций и двух крупных городов – Ханой и Дананг. К анализу данных были привлечены материалы предыдущих работ лаборатории экотоксикологии ИПЭЭ РАН. К исследованию были привлечены также пробы золы и яиц диких птиц и уток. Описаны методы подготовки проб к анализу, система контроля качества анализа методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения (система Agilent 7890/Waters Autospec Premier), соответствующей требованиям метода US EPA 1613. К обработке многомерных данных были привлечены методы статистического анализа (дисперсионный анализ, метод главных компонент, неотрицательная матричная факторизация). Подробно описана система нормализации данных для получения неискаженной информации. Реализован подход с использованием коэффициентов биоаккумуляции.

В третьей главе приведены результаты исследования и их обсуждение. Приводятся результаты анализа содержания и профиль ПХДД/Ф в пробах почвы, золе и яйцах кур при свободном выпасе, а также в яйцах диких птиц и уток. Сформированы 3 группы хозяйств в зависимости от вероятности обработки препаратом «Оранжевый агент». Выделена «горячая точка» вблизи Бьенхоа с максимальным загрязнением почвы и специфическим профилем конгенов.

Установлены статистически значимое различие значений ТЕQ ПХДД/Ф уровней в почве, усредненных по зонам воздействия и повышенный уровень в золе. Тот же вывод сделан относительно ТЕQ ПХДД/Ф в пробах яиц из тех же групп, показан более высокий уровень общего загрязнения южных территорий с использованием биоиндикатора - яиц кур свободного выгула.

Проведено сопоставление среднего уровня содержания ПХДД/Ф в яйцах из отдельных хозяйств, привлечены данные прошлых лет, показавшие сходимость результатов, отсутствие существенных изменений за 3 года (ошибка среднего 13-20%), высокое сходство профилей внутри хозяйств, впрочем, отмечены некоторые отклонения.

Методом корреляционного анализа оценена взаимосвязь содержания ПХДД/Ф в яйцах и почве, рассчитаны коэффициенты биоаккумуляции. Выявлена статистически достоверная зависимость уровня загрязнения почвы и яиц, позволившие рассчитать коэффициенты корреляции, обсуждены обнаруженные отклонения для пента- и гекса- хлорированных конгенов полихлорированных фуранов.

Статистическая обработка полученных в исследовании данных проведена с использованием факторного дисперсионного анализа нормализованных данных; применялся метод главных компонент, что позволило выявить изменение исходного профиля ПХДД/Ф почвы в результате конгенер-специфичного биоаккумуляции. Сделан вывод об остаточном влиянии АО по преобладанию 2378-ТХДД как в почве, так и в яйцах на обработанных территориях. Выделенные методом ПМФ факторы

для профилей ПХДД/Ф в почвах и яйцах кур на свободном выгуле, в том числе и с учетом коэффициентов бионакопления автор позиционирует как 5 основных категорий источников диоксинового загрязнения на территории южного Вьетнама.

В заключении представлены основные результаты, а также мнение автора о перспективах дальнейшей разработки темы, а также рекомендации, вытекающие из результатов исследования природоохранного и нормативно-экологического характера.

Выводы четко сформулированы, соответствуют поставленным задачам, содержательны, имеют научную ценность и значимы не только для региона исследования.

Степень обоснованности научных положений, и заключения по диссертации

Обоснованность научных положений, рекомендаций и заключения по диссертации находится на высоком уровне и подтверждена применением аттестованных методик, государственных стандартов и средств измерения, рекомендованных для референтных измерений ПХДД/Ф, выполнения анализа в аттестованной лаборатории, участвующей в межлабораторных исследованиях.

Постановка задач исследования, выбор методов и объектов исследования для их решения основаны на анализе широкого спектра литературных источников и результатов предыдущих исследований, применен широкий спектр методов математической статистики для обработки многомерных данных. Обсуждение результатов имеет аналитический характер и опирается на материалы исследований отечественных и зарубежных ученых. Выводы, сделанные в заключение работы, в достаточной степени подкреплены большим объемом вновь полученных экспериментальными данными, результатами их статистической обработки и в полной мере соответствуют поставленным задачам.

Научная новизна исследования и полученных результатов

Исследование уровня и характера загрязнения ПХДД/Ф яиц кур на свободном выгуле и соответствующих почв в различных районах Вьетнама, подверженных воздействию ОА и свободных от него, проведено впервые в масштабе региона.

Впервые на натуральных объектах установлено наличие статистически достоверной корреляции суммарной концентрации и концентраций большинства индивидуальных конгенов ПХДД/Ф в яйцах кур на свободном выгуле и в соответствующих почвах. Проведена оценка разброса значений содержания ПХДД/Ф в яйцах кур внутри домохозяйств. Подтверждено преобладание бионакопления конгенов с низкой степенью хлорирования по сравнению с высокохлорированными в условиях экологического обследования. Показана возможность идентификации

первичных источников ПХДД/Ф в почве с использованием профиля распределения конгенов в яйцах кур, с учетом поступления ПХДД/Ф в организм кур из других источников.

Теоретическое и практическое значение работы

Данные, полученные в ходе исследования, вносят вклад в изучение особенностей бионакопления ПХДД/Ф, подтверждают связь загрязнения диоксинами почвы и яиц кур на свободном выгуле, а также подтверждают возможность применение этих данных для идентификации возможных источников ПХДД/Ф.

Практическое значение работы состоит в том, что она является этапом мониторинга диоксинов во Вьетнаме, существенно расширяет знания о состоянии окружающей среды проблемных зон страны, может использоваться для оценки риска для здоровья человека на загрязненных территориях путем поступления с важным компонентом пищевых продуктов. Подтвержденный эффект биоконцентрирования является основанием для разработки предложений по ужесточению нормативов допустимых концентраций ПХДД/Ф в почвах, предназначенных для животноводства во Вьетнаме и возможно, в РФ.

Пожелания и замечания по диссертации

1. При рассмотрении систем факторов токсичности TEQ-WHO1998 и 2005 года было бы интересно обратить внимание на шкалу TEF для птиц, разработанную на основе исследований эмбриотоксичности (индукция цитохрома CYP1A при эксперименте *in vivo* после экспозиции в куриное яйцо). Так, факторы токсичности низкохлорированных фуранов по шкале для птиц существенно отличаются от факторов для млекопитающих: TEF 2378-ТХДФ выше в 10 раз (1,0 vs 0,1); TEF 12378-ТХДФ – в 3 раза (0,1 vs 0,03); TEF 23478-ТХДФ - в 3 раза (1,0 vs 0,3), а гекса-изомеры диоксинов имеют факторы токсичности в 2 раза ниже по тем же исследованиям. Профиль вклада в токсичность изменится существенно, отражая эффекты изомер-специфического накопления диоксинов у кур и, следовательно, в яйцах.

2. При обосновании выбора в качестве биоиндикатора яиц кур свободного выгула автор, понимая многочисленные факторы изменчивости для этого типа разведения, все же недостаточно подробно описала реальную ситуацию в хозяйствах Вьетнама. Неясно, получали ли куры дополнительный корм, минеральную подкормку (это могли быть кроме золы и почвы водоросли, костно-рыбная мука, отходы улова рыбы, мел ракушек, которые в условиях Вьетнама могли быть также загрязнены).

3. При описании района исследования и «горячих точек», таких как Бьенхоа, нет описания г. Дананг, пробы почвы и яиц из которого также исследуются в диссертации. Был выявлен низкий уровень загрязнения проб из Дананга (V14-E17 и V14-S17), обсуждения не приведено. Однако известно, что в период 2012 - 2018 гг. проводилась реабилитация территории

аэропорта Дананг. Из сообщений СМИ известно об обработке 90000 м³ почвы термической десорбцией и перемещением 50000 м³ малозагрязненной почвы. Именно на авиабазе Дананг основной объем дефолиантов (80 млн. л) хранили, смешивали и загружали на самолеты (Olson, 2022 <https://www.scirp.org/journal/ojss>).

Начало обработки в Бьенхоа планировалось после 2020 г. Подход, разработанный в диссертации, может служить показателем эффективности очистки загрязненных территорий в будущем.

4. Для инвентаризации выбросов диоксинов при наличии «горячих точек» в Руководстве по инвентаризации диоксинов (ЮНЕП, 2013) приведена «Категория 10с. Загрязненные зоны. Места применения ПХДД/Ф, содержащих пестициды и химикаты». Во Вьетнаме распыление дефолианта АО оценено как 366 кг TEQ (Stellmann *et al.* 2003). Пострадавшие районы и близлежащие речные системы должны быть включены в кадастр, дополняя данные инвентаризации.

5. При анализе полученных данных не приводятся допустимые пределы содержания диоксинов в почве по нормам Вьетнама (40 пгТЕQ/г для сельхозугодий, 120 пг/г для жилой сельской зоны в соответствии с национальным стандартом Вьетнама QCVN45:2012/BTNMT). Вывод о необходимости снижения норм России (5 пгТЕQ/г в соответствии с ГН 2.1.7.3298-15) делается в связи с биоаккумуляцией диоксинов в яйце кур свободного выгула.

Приведенные в отзыве замечания и пожелания ни в коей мере не снижают ценности выполненной масштабной работы в целом. Диссертация содержит обширный уникальный материал, полученный автором лично или с ее участием, который является продолжением работ коллектива ИПЭЭ РАН и фактически созданной в нем научной школы экотоксикологии диоксинов.

Изложение материала логично и достаточно иллюстрировано, необходимые для ознакомления данные приведены в достаточном объеме. Автореферат соответствует основному содержанию работы. Опубликованные автором научные труды достаточно полно отражают результаты, приведенные в диссертации.

Заключение

Рассмотрение указанных выше результатов исследования Кудрявцевой А. Д., а также материалов, опубликованных в печати, приводит к заключению, что автором самостоятельно выполнена научно-квалификационная работа, в которой содержится решение важной научной и практической проблемы по разработке метода «инструментальной биоиндикации» следовых количеств полихлорированных дибензо-парадиоксинов и дибензофуранов с помощью яиц кур свободного выгула на примере Вьетнама. На основе методов анализа многомерного набора данных разработан подход к идентификации источников эмиссии диоксинов с

использованием специфического профиля конгенов ПХДД/Ф в почве и биообъектах. Работа имеет особое значение для Вьетнама и других зон диоксинового загрязнения и может быть применена для решения сложной задачи - идентификации источников загрязнения различных категорий.

Диссертационная работа «Биоиндикация загрязнения окружающей среды полихлорированными дибензо-п-диоксинами и дибензофуранами с использованием яиц кур на свободном выгуле (на примере Вьетнама)», удовлетворяет требованиям, предъявляемым п. 9-11, 13-14 Положения ВАК РФ «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а автор Кудрявцева Анастасия Дмитриевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата биологических наук специальности 1.5.15 -экология (биологические науки).

Отзыв подготовлен:

Доктор биологических наук по специальности 1.5.15 - экология (биологические науки) и 3.2.1 - гигиена - начальник отдела аналитического контроля стойких органических загрязнителей Управления государственного аналитического контроля Республики Башкортостан (ГБУ РБ УГАК)

Амирова Зарема Канзафаровна

Адрес: Россия, 450015, г. Уфа, ул. Российская, д. 21.
Тел.347 284 73 34, www.ugak.ru, ugak2004@mail.ru
Тел. 8 917 479 68 51, z.amirova2014@yandex.ru

Подпись Амировой З.К. заверяю
Ведущий специалист отдела кадров ГБУ РБ УГАК

Асадуллина Е.В.

23 мая 2014