

ЭКОЛОГИЯ

УДК 504.054

СОДЕРЖАНИЕ ДИОКСИНОВ В ЯЙЦАХ ПТИЦ
ИЗ РАЗЛИЧНЫХ РАЙОНОВ ВЬЕТНАМА

А.Д. Кудрявцева*, А.А. Шелепчиков*, Е.С. Бродский*, Д.Б. Фешин*, В.С. Румак

(центр безопасности биосистем; e-mail: a.kudryavtseva1@gmail.com)

Изучено загрязнение полихлорированными дибензо-*n*-диоксинами (ПХДД) и дибензофуранами (ПХДФ) яиц домашних и диких птиц (куриные, утиные, настоящего буйвола Блэнфорда (*Ruchnonotus blanfordi*) и острохвостой бронзовой амадины (*Lonchura striata*)) из десяти провинций на севере и юге Вьетнама. Концентрации ПХДД/ПХДФ имели значения от 0,4 до 107,6 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов, и в яйцах птиц из южной части Вьетнама в основном превосходили концентрации в яйцах из северной части.

Ключевые слова: диоксины, ПХДД, ПХДФ, яйца, Вьетнам.

Полихлорированные дибензо-*n*-диоксины/дибензофураны (ПХДД/ПХДФ) и полихлорированные бифенилы (ПХБ) относятся к стойким органическим загрязнителям и представляют собой высокотоксичные ксенобиотики техногенного происхождения. ПХДД/ПХДФ и ПХБ являются липофильными соединениями и способны к интенсивной биоаккумуляции и передаче по трофическим цепям.

Наиболее эффективной и перспективной схемой биоиндикации загрязнения окружающей среды диоксинами представляется сочетание высокочувствительных и селективных инструментальных методов анализа, таких, как газовая хроматография/масс-спектрометрия высокого разрешения (ГХ/МСВР), с адекватно подобранными биологическими материалами. Из биопроб человека относительно доступны только кровь и 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. В качестве универсального и удобного биоиндикатора загрязнения диоксинами почвы наиболее подходят яйца находящихся на свободном выгуле кур: они являются широко распространенным продуктом питания; отбор и транспортировка яиц значительно проще по сравнению с другими биологическими материалами; достаточно высокое содержание в них липидов облегчает определение липофильных загрязнителей; значительную часть рациона кур на свободном выгуле составляют частички почвы, а также почвенные животные, отражающие загрязнение почв [1].

Европейской комиссией в 2011 г. были установлены новые предельно допустимые значения содер-

жания диоксинов и ПХБ в куриных яйцах и яичных продуктах: 2,5 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов для суммы диоксинов, 5,0 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов для суммы диоксинов и диоксиноподобных ПХБ [2] вместо значений 3,0 и 6,0 пг WHO-TEQ₉₈/г липидов соответственно, которые существовали с 2006 г. [3]. WHO-TEQ — диоксиновый эквивалент в системе коэффициентов токсичности Всемирной организации здравоохранения.

Целью настоящей работы является изучение современного уровня загрязнения диоксинами птичьих яиц (преимущественно домашней птицы) в различных районах Вьетнама. В настоящее время на территории бывшего Южного Вьетнама имеется три источника диоксинов, непосредственно связанных с военными действиями: места хранения Оранжевого Агента (ОА) и заправки им самолетов; территории, обработанные ОА; места образования “вторичного загрязнения диоксинами”, связанные с сжиганием сельскохозяйственных отходов из зон распыления ОА. Активное развитие промышленности и транспортных сетей в СРВ, очевидно, также не может не приводить к повышению нагрузки на окружающую среду [4].

Объекты и методы

Отбор проб. Образцы куриных и утиных яиц были отобраны в период с 2007 по 2011 г. в частных хозяйствах в различных провинциях Вьетнама: Lao Cai, Yen Bai, Phu Tho, Vihn Phuc в северной части Вьетнама и Dong Nai, Binh Thuan, Ninh Thuan, Khanh Hoa, Dak Nong и Kon Tum в южной части Вьетнама. Отбор проводили преимущественно в хозяйствах, расположенных вдоль автодорог. В провинциях Kon Tum и Dak Nong и в г. Nha Trang (Южный

* Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, г. Москва.

Вьетнам) яйца отбирали на участках, не подвергавшихся обработке ОА. В общей сложности было отобрано 22 пробы куриных яиц по 2—6 штук и 4 пробы утиных яиц по 3—4 штуки. На территории заповедника Ma Da в провинции Dong Nai были отобраны также пробы (по 3 штуки) яиц диких птиц двух видов: настоящего бюльбюля Блэнфорда (*Pycnonotus blanfordi*) и острохвостой бронзовой амадины (*Lonchura striata*).

Экстракция и очистка. Отобранные яйца были сварены вкрутую и заморожены. Яйца анализировали целиком без скорлупы. В пробы вносили смеси $^{13}\text{C}_{12}$ -меченых ПХДД/Ф (EPA-23 ISS) и диоксиноподобных ПХБ (WP-LCS) и экстрагировали методом высаливания с использованием сульфата аммония [5] или методом проточной экстракции [6] смесью гексана и этанола в соотношении 1:1 при температуре 78°C (в данном случае яйца перед экстракцией высушивали в лиофильной сушке и измельчали). После экстракции добавляли дополнительные изотопно-меченые стандарты ПХДД/Ф (EPA-23 ISS). Содержание жира определяли гравиметрически. Очистку и фракционирование проб проводили последовательно на угольной колонке, многослойной колонке и колонке с оксидом алюминия [5]. Затем вносили изотопно-меченые стандарты (EPA-23RS) для контроля степени извлечения и концентрировали до 5—7 мкл. Все стандарты были приобретены у фирмы “Wellignton Laboratories”. Анализ проводили на газовом хроматографе Agilent Technology 7890, соединенном с масс-спектрометром высокого разрешения Waters Autospec

Premier. Суммарный эквивалент токсичности вычисляли с использованием системы коэффициентов токсичности WHO-TEF 2005 г. [7]. Значения меньше предела обнаружения принимались равными пределу обнаружения. Для корректного сравнения с данными других исследований суммарный эквивалент токсичности был также рассчитан с использованием системы коэффициентов токсичности WHO-TEF 1998 г. [8].

Результаты

Для оценки фонового уровня загрязнения были выбраны яйца из частных хозяйств в уезде Sa Pa провинции Lao Cai (3 пробы), расположенном в горном районе в отдалении от транспортных магистралей, что гарантировало отсутствие очевидных антропогенных источников поступления диоксинов. Среднее значение составило 0,67 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов (0,74 в системе коэффициентов 1998 г.). Для сравнения: в международном исследовании IPEN [1] в качестве фоновых были приняты значения от 0,2 до 1,2 пгWHO-TEQ₁₉₉₈/г липидов.

Значения суммарных эквивалентов токсичности куриных яиц представлены на рис. 1. На территории Северного Вьетнама ни в одном из образцов не было превышено предельно допустимое значение 2,5 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов, установленное в ЕС. В южных провинциях Вьетнама в трех образцах суммарные эквиваленты токсичности были меньше этого значения (заповедник Ma Da в провинции Dong Nai, провинции Dak Nong и Kon Tum — 1,4, 0,8 и

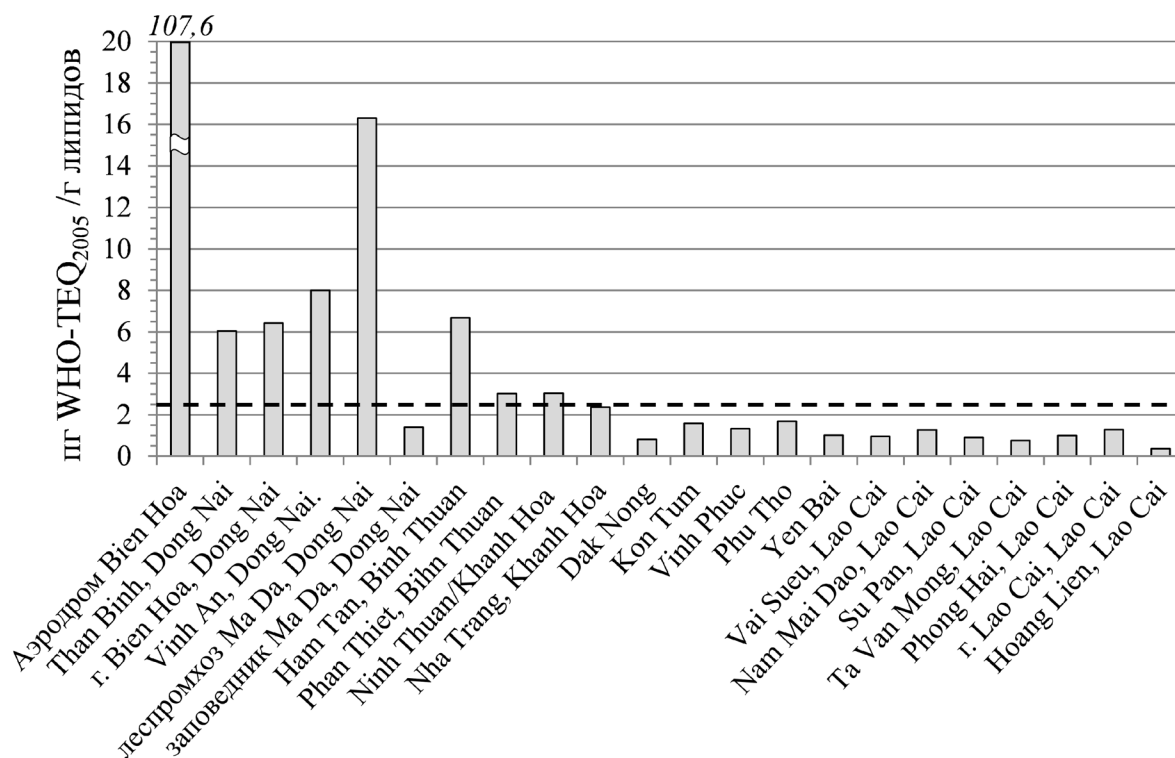


Рис. 1. Содержание ПХДД/Ф в куриных яйцах из различных районов Вьетнама, пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов. Участки расположены по широте с юга на север. Пунктиром обозначено установленное ЕС предельно допустимое значение

1,6 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов соответственно), в образце из г. Nha Trang в провинции Khanh Hoa — близок к нему (2,4 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов). В остальных случаях (8 образцов) предельное значение было превышено.

Наиболее высокой концентрация диоксинов оказалась в куриных яйцах из частного хозяйства вблизи аэродрома в г. Bien Hoa: суммарный эквивалент токсичности составил 107,6 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов, что в 15–260 раз превышает концентрации диоксинов в образцах с других участков. Такое высокое содержание диоксинов, очевидно, связано с тем, что во время войны 1962–1975 гг. в городе находилась крупнейшая авиабаза ВВС США, где хранился ОА и производилась заправка им самолетов. Вклад 2,3,7,8-ТХДД в суммарную токсичность составил 84,5%, 1,2,3,7,8-ПсХДД — 8,4%. В образцах из этого же района, отобранных в 2007 и 2008 гг., суммарный эквивалент токсичности составлял 39,3 и 50,2 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов соответственно.

Наибольший вклад 2,3,7,8-ТХДД в суммарную токсичность (40–59%) наблюдается также для образцов из хозяйств в леспромхозе Ma Da, микрорайоне Vinh An в провинции Dong Nai и в смешанном образце из районов Tan Duc и Thuan Nam в провинции Binh Thuan. Наряду с 2,3,7,8-ТХДД большой вклад вносят 1,2,3,7,8-ПсХДД (21–30%) и 2,3,4,7,8-ПсХДФ (6–13%). В остальных хозяйствах токсичность яиц в большинстве случаев обусловлена преимущественно 1,2,3,7,8-ПсХДД и 2,3,4,7,8-ПсХДФ. Следует отметить, что наибольшую концентрацию во всех образцах имел ОХДД (30–88%), что согласуется с данными [9] и [10]. При этом его вклад в общую токсичность составлял не более 1,5%.

Сравнение полученных данных с результатами исследования, проведенного IPEN на загрязненных территориях в 17 странах мира, и результатами других аналогичных исследований показывает, что содержание диоксинов в куриных яйцах вблизи аэродрома Bien Hoa — одно из самых высоких среди описанных в литературе. Оно уступает лишь образцам из Бельгии (максимальное когда-либо зарегистрированное содержание диоксинов в куриных яйцах — 713,1 пг WHO-TEQ₁₉₉₈/г липидов) [11], из г. Хельвин в Египте (125,8 пг WHO-TEQ₁₉₉₈/г липидов) и из г. Менси (Франция) — недалеко от мусоросжигательного завода, закрытого в 2002 г. (максимальное значение 121,6 пг WHO-TEQ₁₉₉₈/г липидов) [12]. Уровни ПХДД/Ф в яйцах из других хозяйств в южной части Вьетнама (за исключением хозяйств в заповеднике Ma Da и провинциях Dak Nong и Kon Tum) сравнимы с данными для сильно загрязненных районов в США, Мозамбике, Белоруссии, Танзании, Чехии и др. Для яиц из хозяйств в заповеднике Ma Da и в провинциях Dak Nong и Kon Tum (южная часть Вьетнама) и всех хозяйств в северной части Вьетнама характерны меньшие концентрации диоксинов, но все же они превышают уровни загрязнения яиц в малозагрязненных районах, например в Греции (максимальное

содержание ПХДД/Ф 0,45 пг WHO-TEQ₁₉₉₈/г липидов) [13].

Что касается ПХБ, то концентрации наиболее токсичных конгенов 126 и 169 (0,3–15,3 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов) не обнаруживают явных различий между севером и югом Вьетнама (рис. 2). По-видимому, они связаны главным образом с промышленным загрязнением. Не обнаружено значимой корреляции между содержанием ПХБ и содержанием ПХДД/Ф, что свидетельствует о разных источниках этих загрязнителей.

Для утиных яиц из хозяйства в леспромхозе Ma Da суммарный эквивалент токсичности составил 7,3 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов, что сравнимо со значениями, полученными для утиных яиц в Китае (7,8 пг WHO-TEQ₉₈/г липидов) [14]. В образцах из провинций Dak Nong, Kon Tum и Lao Cai содержание диоксинов составило 1,1, 0,8, и 1,0 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов соответственно. При этом оказалось, что в образце из леспромхоза Ma Da основной вклад в общую токсичность вносит 2,3,7,8-ТХДД (87%), а 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%).

Для яиц амадины и буюльбуля суммарные эквиваленты токсичности составляли 2,3 и 3,7 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов соответственно. Это несколько выше уровня, обнаруженного в этом же районе для куриных яиц, что может быть связано с большим ареалом, доступным для освоения дикими птицами. Сумма ПХБ-126 и ПХБ-169 составила 2,3 и 1,8 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов соответственно.

Данные по содержанию ПХДД/Ф в куриных яйцах (суммы концентраций токсичных и нетоксичных ПХДД и ПХДФ со степенью хлорирования от 4 до 10) были обработаны с помощью метода главных компонент. Три первые главные компоненты давали вклады в дисперсию 71,1, 14,2 и 10,2% соответственно. На рис. 3 приведены значения первой и второй главных компонент для каждого образца. Первая главная компонента связана с большим вкладом практически всех ПХДД/ПХДФ (в основном ПХДД), вторая — ГпХДФ и ОХДФ. По значению первой главной компоненты образец, отобранный вблизи аэродрома в г. Bien Hoa (точка в левом нижнем углу), заметно отличается от всех прочих. Значения этой главной компоненты для восьми образцов из двенадцати, отобранных на территории бывшего Южного Вьетнама, находятся в левой части графика, тогда как образцы из северной части Вьетнама образуют компактную группу в правой области графика. Полученные данные позволяют условно разделить исследованные территории на три группы по уровню загрязнения куриных яиц диоксинами. Первая — это территории вблизи “горячих точек”, для которых характерны очень высокие содержания диоксинов и преобладание вклада 2,3,7,8-ТХДД в суммарный эквивалент токсичности. Вторая — это территории бывшего Юж-

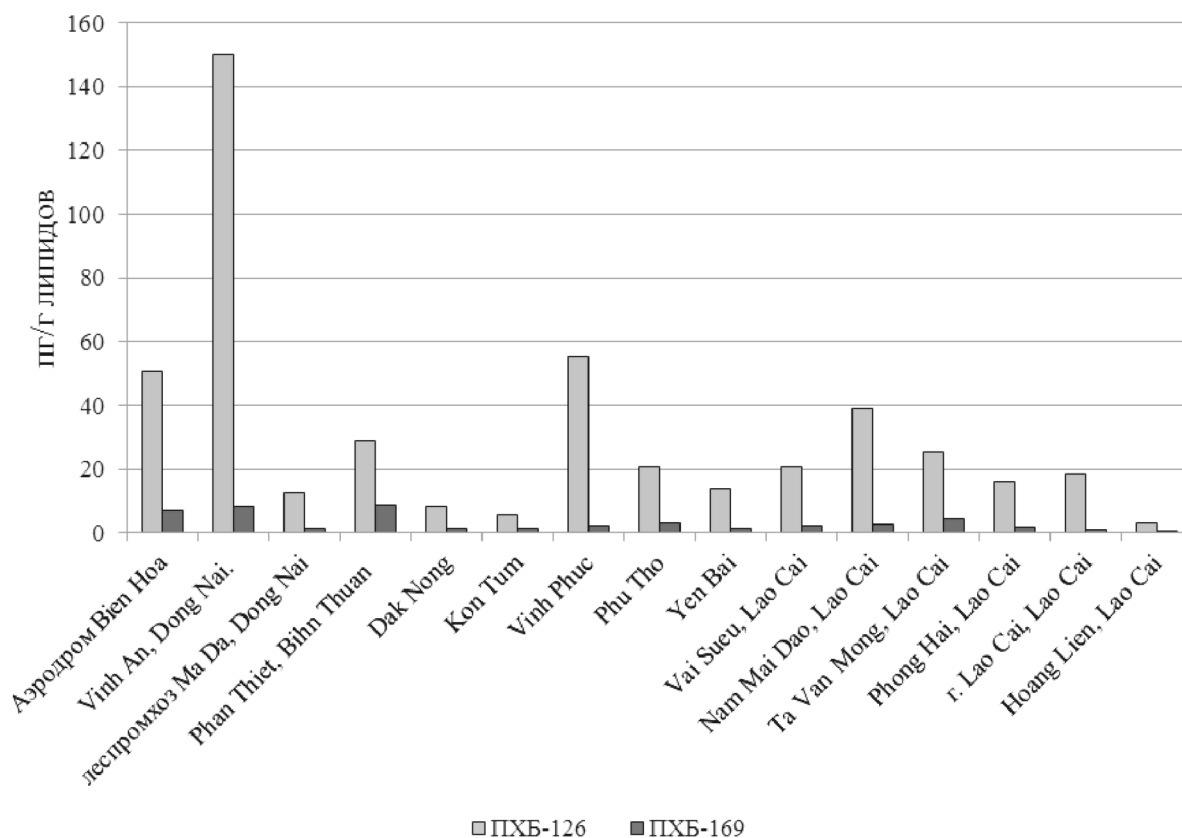


Рис. 2. Содержание ПХБ-126 и ПХБ-169 в куриных яйцах из различных районов Вьетнама, пг/г липидов. Участки расположены с юга на север

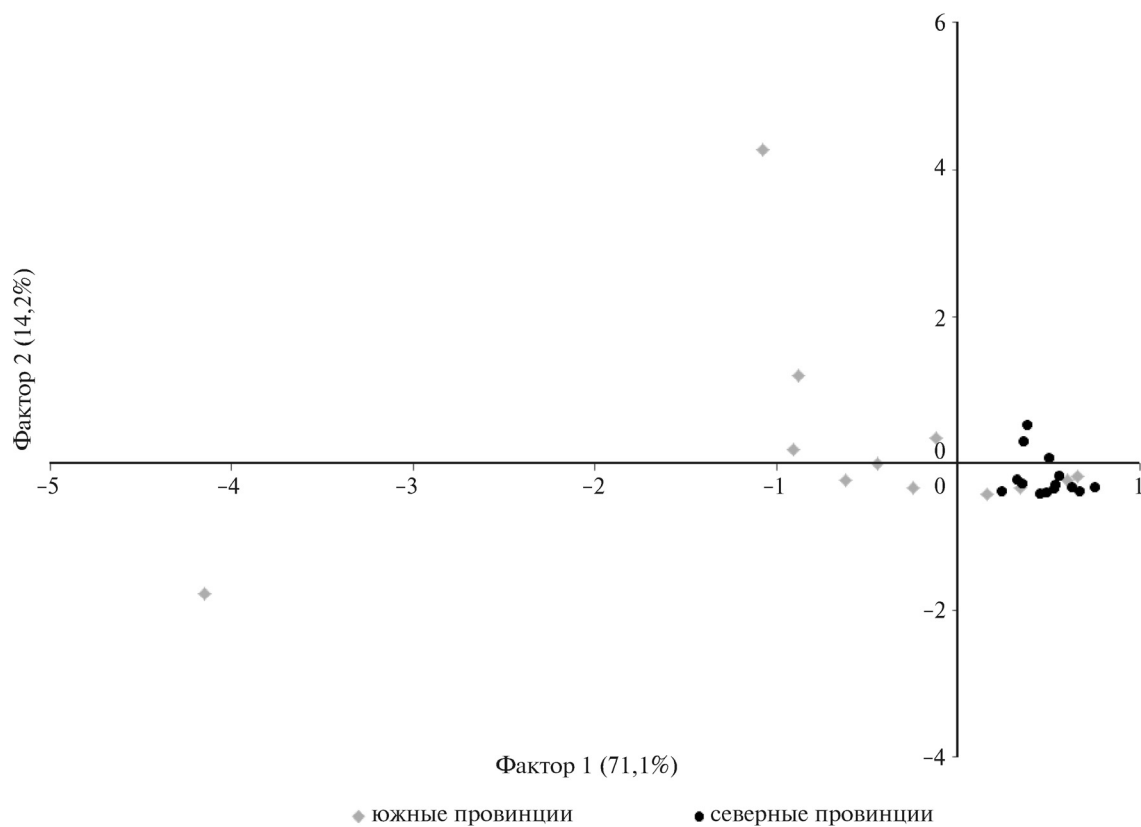


Рис. 3. Значения двух первых главных компонент для массива данных по диоксиновому загрязнению куриных яиц в южных и северных провинциях Вьетнама

ного Вьетнама, в образцах из которых наблюдается превышение установленного ЕС предельно допустимого значения 2,5 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г липидов, но нет преобладания 2,3,7,8-ТХДД. Третья — это территории в южной части Вьетнама, находящиеся в удалении от промышленных центров и транспортных магистралей (например, участки провинций Dak Nong и Kon Tum), и северной части Вьетнама, характеризующиеся довольно низкими значениями суммарного эквивалента токсичности, а также относительно равномерным распределением вкладов индивидуальных конгенов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ipen.org [Электронный ресурс] 2005. URL: <http://www.ipen.org> (дата обращения: 26.11.2014)
2. Commission Regulation (EC) No 1259/2011 of 2 December 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in food stuffs // Off. J. EU. 2011. P. 18—23.
3. Commission Regulation (EC) N 199/2006 of 3 February 2006 amending Regulation (EC) No 466/2001 setting maximum levels for certain contaminants in food stuffs as regards dioxins and dioxin-like PCBs // Off. J. EU. 2006. P. 34—38.
4. Юфим С.С., Ключев Н.А., Фешин Д.Б., Жильников В.Г., Горожанкин С.К. Изменение профиля конгенов ПХДД/Ф при распространении загрязнения от мест распыления ОА по территории Вьетнама // Диоксины — суперэкоксиканты XXI века. Диоксины во Вьетнаме (методологические вопросы анализа, уровни загрязненности, распространение и детоксикация). М.: ВИНТИ, 2003. С. 156—170.
5. Shelepchikov A.A., Shenderyuk V.V., Brodsky E.S., Feshin D., Baholdina L.P., Gorogankin S.K. Contamination of Russian Baltic fish by polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like biphenyls // Environ. Toxicol. Pharm. 2008. Vol. 25. P. 136—143.
6. Klyuev N.A., Shelepchikov A.A., Soifer V.S., Brodskii E.S. A Method of flow solvent extraction from solid substances // J. Anal. Chem. 2003. Vol. 58. N 7. P. 629—630.
7. Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C. et al. The 2005 World Health Organization re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds // Toxicol. Sci. 2006. Vol. 93. P. 223—241.
8. Van den Berg M., Waegeneers N., Sioen I. et al. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife // Environ. Health Perspect. 1998. Vol. 106. P. 775—792.
9. Van Overmeire I., Waegeneers N., Sioen I., Bilau M., DeHenauw S., Goeyens L., Pussemier L., Eppe G. PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in home-produced eggs from Belgium: Levels, contamination sources and health risks // Sci. Total. Environ. 2009. Vol. 407. P. 4419—4429.
10. Rawn D.F.K., Sadler A.R., Quade S.C., Sun W.-F., Kosarac I., Hayward S., Ryan J.J. 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 // Chemosphere. 2012. Vol. 89. N 8. P. 929—935.
11. Larebeke N. van, Hens L., Schepens P., Covaci A., Baeyens J., Everaert K., Bernheim J.L., Vlietinck R., Poorter G. De. The Belgian PCB and dioxin incident of January—June 1999: exposure data and potential impact on health // Environ. Health Perspect. 2001. Vol. 109. N 3. P. 265—273.
12. Pirar C., Focant J.-F., Massar A.-C., DePauw E. Assessment of the impact of an old MSWI. Part 1: Level of PCDD/Fs and PCBs in surrounding soils and eggs // Organohalogen Compounds. 2004. Vol. 66. P. 2085—2090.
13. Leondiadis L., Costopoulou D., Vassiliadou I., Papadopoulos A. Monitoring of dioxins and dioxin-like PCBs in food, feed, and biological samples in Greece // The Fate of POPs in the environment / Ed. by E. Mehmetli, B. Koumanova. Dordrecht: Springer, 2008. P. 83—98.
14. Zhao X., Zheng M., Zhang B., Zhang Q., Liu W. Evidence for the transfer of polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans from soil into biota // Sci. Total. Environ. 2006. Vol. 368. P. 744—752.

Поступила в редакцию
16.07.13

DIOXIN CONTAMINATION OF BIRDS EGGS FROM TEN VIETNAM PROVINCES

A.D. Kudryavtseva, A.A. Shelepchikov, E.C. Brodsky, D.B. Feshin, V.S. Rumak

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin/dibenzofuran (PCDD/F) contamination of birds eggs (chicken, duck, *Pycnonotus blanfordi*, *Lonchura striata* eggs) from ten Vietnam provinces was investigated. PCDD/F levels in eggs ranged from 0,4 to 107,6 pg WHO-TEQ₂₀₀₅ g⁻¹lipid, with levels in the southern part of Vietnam were generally higher than those in the northern part.

Key words: dioxin, PCDD/F, birds eggs, Vietnam.

Сведения об авторах

Кудрявцева Анастасия Дмитриевна — аспирант лаборатории аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН. Тел.: 8-499-135-13-80; e-mail: a.kudryavtseval@gmail.com

Шелепчиков Андрей Александрович — канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН. Тел.: 8-499-135-13-80; e-mail: dioxin@mail.ru

Бродский Ефим Соломонович — докт. хим. наук, зав. лабораторией аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН. Тел.: 8-499-135-13-80; e-mail: efbr@mail.ru

Фешин Денис Борисович — канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН. Тел.: 8-499-135-13-80; e-mail: dens@dioxin.ru

Румак Владимир Степанович — докт. мед. наук, директор Центра безопасности биосистем биологического факультета МГУ. Тел.: 8-910-464-86-02; e-mail: roumak@mail.ru