



## ОТЗЫВ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН)

(Россия, 664033, г. Иркутск, а/я 9, ул. Фаворского, 1А)

О диссертационной работе **Цыганкова Василия Юрьевича**

**«ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ОРГАНИЗМАХ РЫБ, МОРСКИХ МЛЕКОПИТАЮЩИХ И ПТИЦ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ПАЦИФИКИ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ РИСК ДЛЯ ЧЕЛОВЕКА»**,

Представленной на соискание ученой степени доктора биологических наук по специальности 1.5.15. – Экология

Диссертационная работа объемом 286 машинописных страниц состоит из 7 глав, введения, заключения и списка использованных литературных источников (303 наименования). Во введении обоснованы актуальность темы, степень разработанности проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту. Отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В **первой** главе дается описание существующей проблемы стойких органических загрязнителей в объектах окружающей среды в мировом масштабе согласно заключенным конвенциям и соглашениям, участникам которых является и Россия. Дается описание физико-химических, токсикологических свойств СОЗ, описываются различные пути транспорта и разложения в биосфере Земли. Представленная информация дает целостное представление о проведенных мировым научным сообществом исследованиях, посвященных распространению СОЗ в объектах окружающей среды северной части Тихого океана. На основе проведенного обзора отчетливо представлена недостаточность данных о содержании этих опасных соединений в экосистемах наших дальневосточных морей.

Во **второй** главе приводится описание морфологии дна, гидрологического режима и климата Чукотского, Охотского и Японского морей как исследуемой территории северо-восточной части Тихого океана,

необходимое для понимания условий среды, в которых происходят процессы транспорта, бионакопления и трансформации токсикантов. Приводится карта отбора проб, список проб, насчитывающий 789 образцов, отобранных в период с 2010 по 2019 гг. В списке проб значатся 5 видов мигрирующих лососевых и 1 вид камбал, ведущих придонный образ жизни. Были проанализированы печень, мышцы и гонады. Морские птицы представлены так же 5 видами. Отбирались пробы пера, кожи, мышц и печени. Морские млекопитающие представлены двумя видами, тихоокеанский морж и серый кит. Исследованию подвергнуты мышцы и печень. Произведен отбор проб биосубстратов (кровь, грудное молоко) жителей Приморского края и Чукотской АО.

Во **второй** главе также приводится описание метода использовавшегося для определения СОЗ. На методики «Способ подготовки пробы для газохроматографического определения хлорорганических соединений в биоматериале» и «Способ подготовки пробы для газохроматографического определения пестицидов в биоматериале» В.Ю. Цыганковым с соавторами оформлено 5 патентов. При пробоподготовке и анализе автором используется методика внешнего стандарта. В настоящее время большинство работ в области определения СОЗ производится с использованием внутренних стандартов и, в частности, с использованием меченных изотопов. Эти методы более просты в работе. Это же касается и использования серной кислоты в процессе очистки экстракта. Так, использование гелпроникающей хроматографии, окиси алюминия и силикагеля значительно упрощает и ускоряет процесс пробоподготовки. В целом, в практике определения СОЗ в объектах окружающей среды используются самые различные методы пробоподготовки и главным требованием при этом является использование качественных стандартов. Автором использованы стандарты таких общепризнанных лидеров в производстве стандартов для пестицидного анализа, как «Dr. Ehrenstorfer» и «AccuStandart». Это позволят быть уверенными в надежности полученных диссертантом данных. Использование газовой хроматографии высокого разрешения с электрозахватным и масс-селективным детекторами является стандартной современной практикой в работе с хлорорганическими пестицидами и индикаторными ПХБ.

При расчете потенциальных канцерогенных и неканцерогенных рисков для здоровья человека диссертантом использовались канадские и американские рекомендации. Считаю необходимым рекомендовать диссертанту в дальнейшей работе использовать адаптированные российские рекомендации по оценке риска для здоровья населения (Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 143 с. (Р 2.3.10.1920-04)). Для оценки экологического риска от воздействия токсикантов (т.е. для других живых организмов, не для человека; например, сравнение дозы поступления с

пищей для морских млекопитающих с наименьшей действующей дозой для морских млекопитающих) действительно, в России рекомендации не разработаны и в этом случае используются данные литературы о токсикологических и т.п. исследованиях.

В **третьей** главе приводятся результаты исследования содержания СОЗ в морских организмах Японского, Охотского и Берингового морей. СОЗ были обнаружены во всех объектах исследований. Первым представленным объектом исследований стала горбуша. Вид, имеющий самые высокие темпы роста. Уже через 1,5 года она идет на первый и единственный в своей жизни нерест. Общее содержание хлорорганических пестицидов составило от 60,9 до 715,2 нг/г липидов. Отмечается что и состав ГХЦГ, и соединения группы ДДТ не имеют признаков свежего поступления в морскую среду. Делается предположение, что накопление ХОП произошло в результате прохождения миграционных путей через тихоокеанское мусорное пятно, где частицы пластика способны аккумулировать на себе СОЗ. Большая часть СОЗ приходится на ГХЦГ. Так же было сделано интересное наблюдение, согласно которому в горбуше из озера Азабачье присутствует исходное ДДТ и глубоко разложившийся до бета-ГХЦГ гамма-ГХЦГ. Автором делается логичное предположение, что источником свежего поступления ДДТ могут являться места захоронения СОЗ и воздушный перенос. При этом в приустьевом районе рек наблюдается смешенная картина накапливаемых СОЗ. Наивысшие концентрации СОЗ были обнаружены в гонадах, наименьшие в мышцах, что вполне соответствует распределению липидов в теле рыб. Пропорционально сравнимое распределение конгенов ПХБ, согласно автору, свидетельствует о едином их источнике, вероятно местах захоронения СОЗ. Сравнивая уровни концентраций СОЗ в образцах 2012 и 2017гг., автор свидетельствует о явном снижении их концентраций, которое наблюдается в большинстве регионов нашей планеты со времени введенных ограничений на производство и использование СОЗ. Согласно полученным данным в районе дальневосточных морей активнее всего снижаются концентрации ГХЦГ.

Анализ кеты показал более высокое содержание в ней ХОП, до 4223 нг/г липидов. Характер распределения СОЗ у кеты оказался сходным с таковым у горбуши. Единственным существенным отличием является более быстрое снижение концентраций соединений группы ДДТ. Автор связывает это явление с разными местами нагула и продолжительностью жизни рыб.

Концентрации ХОП в симе с восточной прибрежной части Сахалина были самыми низкими и составляли от 4 до 480 нг/г липидов.

В чавыче из Берингова моря концентрации ХОП достигали 4219 нг/г липидов. Автором отмечаются те же особенности распределения СОЗ в рыбах разных лет вылова, как и для других лососевых.

Максимальные концентрации ХОП были обнаружены у нерки, до 7104 нг/г липидов. Также как и у других лососевых основная доля пришлась на ГХЦГ. И также отмечается снижение концентраций СОЗ. Автор связывает

этот процесс с мерами по прекращению производства и использования этих соединений в нашей стране, тем не менее, отмечает, что, то количество СОЗ что уже попало в Мировой океан, еще долгое время будет требовать контроля за происходящими с СОЗ процессами.

В этой же главе автор рассматривает биотранспорт СОЗ лососевыми рыбами, идущими на нерест в реки материковой части Дальнего Востока. Количество переносимого таким образом СОЗ не высоко, всего до 35,5 кг ХОП в 2009 году и до 1 кг в 2018г. Тем не менее, погибшая после нереста рыба включается в наземные пищевые цепи и способна вызывать неожиданные всплески концентраций там, где нет других источников СОЗ. Дополнительно, с промышленным ловом, через потребительскую сеть, людьми потреблялось до 40-60 кг ХОП.

На основе палтусовидной камбалы было проведено сравнение дальневосточных акваторий на предмет загрязнения СОЗ. Сильнее всего оказалось загрязненным Японское море, средняя концентрация только индикаторных ПХБ там составила 1616 нгПХБ/г липидов.

Исследовано 5 видов морских птиц, тихоокеанская чайка, большая конюга, конюга-крошка, глупыш, серая кочурка. Концентрации ХОП изменялись от 28 до 16096 нг/г липидов. Концентрации СОЗ зависели от питания и размеров птиц. Во всех пробах отмечалось преобладание концентраций соединений группы ДДТ над ГХЦГ. Почти все исследованные птицы ведут оседлый образ жизни и могут быть использованы в мониторинговых работах по контролю СОЗ на акваториях обитания.

Из морских млекопитающих были исследованы тихоокеанский морж и серый кит. Концентрация ХОП в образцах серого кита изменялась от 297 до 13808 нг/г липидов. Концентрация в печени была более чем в 4 раза выше, чем в мышцах, что свидетельствует о способности серого кита метаболизировать ХОП. Содержание ХОП в органах тихоокеанского моржа изменялось от 200 до 90300 нг/г липидов и так же, как и у серого кита, концентрация ХОП в печени значительно превышала концентрацию в мышцах, свидетельствуя о наличии процессов метаболизма ХОП. Особенности питания видов и распространенности индивидуальных СОЗ автор объясняет различие концентраций между видами, а также при сравнении с другими водными млекопитающими мирового океана.

**Четвертая** глава посвящена наблюдаемым в дальневосточных морях процессам биотрансформации СОЗ. Автором показано направление биотрансформации СОЗ в пелагических и донных рыбах. Рассчитано процентное соотношение исходного вещества и его метаболитов в морских птицах и морских млекопитающих. Полученные соотношения могут указывать как на относительную давность попадания токсикантов в морские экосистемы, так и на составы исходных загрязняющих смесей. Так, достаточно высокое соотношение п,п'- ДДТ/п,п'-ДДЭ говорит о продолжающемся поступлении «свежего» ДДТ в экосистемы

Дальневосточных морей, что, в частности подтверждается результатами полученными диссертантом на озере Азабачье (третья глава).

В **пятой** главе приводятся результаты нецелевого скринингового анализа «новых» СОЗ. Нецелевой скрининговый анализ основан на библиотечном поиске соединений, содержащихся в пиках, полученных с помощью масс-селективного детектора, используемого в режиме полного ионного сканирования и библиотеки NIST. Диссертантом утверждается, что с вероятностью более 80% можно свидетельствовать о наличии в биоте Дальневосточных морей еще 23 токсичных соединений, контроль которых необходимо проводить, чтобы избежать негативных последствий для окружающей среды и человека. Также сообщается о создании банка проб (10000 биологических образцов), которые в дальнейшем могут использоваться при выявлении СОЗ в окружающей среде. Это направление деятельности нам видится особенно важным в связи с тем, что, несмотря на то, что в данной работе представлены основные для России СОЗ, производившиеся целенаправленно (ПХБ, ДДТ и ГХЦГ), в мире, в настоящее время, существует еще 27 соединений этого класса, которые мировое научное сообщество признает именно как СОЗ и призывает контролировать в объектах окружающей среды. Развитие аналитической базы и применяемых методов позволит на основе формируемого банка данных, в дальнейшем, получить целостную картину присутствия СОЗ в дальневосточных морях в прошлом, настоящем и давать на их основе прогнозы на будущее.

В **шестой** главе приводятся результаты исследований СОЗ в биосубстратах (кровь и грудное молоко) жителей прибрежных районов Дальнего Востока. Проведено сравнение концентраций СОЗ в биосубстратах жителей Приморского края и Чукотского автономного округа. Рассмотрена зависимость концентраций СОЗ от содержания липидов в биосубстратах, а также изменения содержания СОЗ в разных возрастных группах.

В **седьмой** главе для оценки влияния на здоровье населения использованы два подхода: сравнение с гигиеническими нормативами (ПДК) и оценка потенциального риска для здоровья человека. Потенциальный риск для здоровья человека от воздействия СОЗ оценен для парентерального пути поступления на основе данных содержания СОЗ в рыбах и морских млекопитающих (для взрослого населения) и в грудном молоке жительниц Дальнего Востока России (для детей до года, находящихся на грудном вскармливании). Расчеты выполнены с использованием американских и канадских методик.

В **заключении** и **выводах** отражены основные результаты диссертационной работы.

В целом, следует отметить, что диссертационная работа В.Ю. Цыганкова посвящена очень важной и актуальной теме – проблеме СОЗ Дальнего Востока России и возможным неблагоприятным эффектам для здоровья местного населения от воздействия СОЗ при потреблении морепродуктов. В

частности, автору удалось собрать исключительно большое количество проб, представляющих высшие звенья трофических сетей всех морей российского Дальнего Востока. Установлены фоновые районы, районы, испытывающие среднюю и высокую нагрузку от СОЗ. Определены направления поступления, транспорта и биотрансформации СОЗ.

Диссертационная работа В.Ю. Цыганкова соответствует специальности 1.5.15 Экология. В диссертационной работе используются основные принципы потоков вещества в биологических системах, выполнено основополагающее для всех последующих исследований установление природного фона исследуемых веществ, рассмотрены вопросы транспорта, биотрансформации, заложены основы для долговременного мониторинга СОЗ в дальневосточных морях, создан банк архивных образцов.

Практическая значимость диссертационной работы В.Ю. Цыганкова основывается на признании мировым научным сообществом необходимости контроля за уровнем СОЗ в объектах окружающей среды. Значение защиты биосферы Земли от воздействия СОЗ подтверждено во множестве межгосударственных соглашений, направленных на прекращение производства, применения и необходимости дальнейшей утилизации СОЗ. Ратифицирована Стокгольмская конвенция по СОЗ и нашей страной, что делает с практической стороны прежде всего необходимым установление концентраций СОЗ в окружающей среде. Чаще всего для мониторинга СОЗ используют высшие звенья пищевых пирамид. Именно представители высшего звена экосистем дальневосточных морей и были исследованы в настоящей работе. Полученные данные могут служить исходной точкой для проведения мониторинговых работ, созданию законодательных актов, касающихся СОЗ и добычи биоресурсов. Кроме того, проведена оценка потенциальных рисков для здоровья человека от воздействия СОЗ при потреблении ценных пород рыбы из крупнейших рыбопромысловых районов России.

Результаты исследований включены в учебные пособия, используются в рамках преподавания ряда учебных дисциплин Дальневосточного федерального университета. Материалы диссертации широко освещены в научной печати. По теме диссертации опубликовано 80 работ, из них 28 в изданиях перечня ВАК, издано две монографии. Значительная часть опубликованных работ представлена в таких высоко рейтинговых журналах как *Chemosphere*, *Marine Pollution Bulletin* и др. изданиях, где мировым научным сообществом публикуются работы по теме СОЗ.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

По диссертационной работе имеется ряд замечаний:

- Для задачи «Изучить степень трансформации поллютантов и давность поступления их в морские экосистемы Японского, Охотского и Берингова морей» было бы более показательно привести величины отношений

индивидуальных соединений исходных пестицидов и их метаболитов ( $\alpha$ -ГХЦГ/ $\gamma$ -ГХЦГ, ДДТ/ДДЭ).

- В главе 2, материалы и методы, не указаны критерии отбора жителей для обследования на содержание СОЗ. Проводилось ли анкетирование жителей, выбранных для обследования, для выяснения особенностей их питания, длительности проживания в регионе исследования?

- Имеются также некоторые замечания к оформлению: не указано, что означает « $\pm$ » в приведенных величинах (стандартное отклонение или ошибка средней); иногда попадаются досадные опечатки (как пример, рис. 58 диссертации).

Указанные замечания имеют скорее уточняющий характер, а не принципиальный и не влияют на общее положительное впечатление от работы.

Таким образом, диссертационная работа В.Ю. Цыганкова отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК к докторским диссертациям, а ее автор Василий Юрьевич Цыганков заслуживает присуждения ученой степени доктора биологических наук по специальности 1.5.15 Экология.

Отзыв рассмотрен и учрежден на заседании Ученого совета ИГХ СО РАН (протокол № 5 от 24.03.2022 г.)

Ст.н.с. Лаборатории экологической  
геохимии и эволюции геосистем  
(Шифр специальности 1.5.15)  
ИГХ СО РАН, к.б.н.

Александр Анатольевич Мамонтов  
(телефон 89148711705,  
Email - [mamontov@igc.irk.ru](mailto:mamontov@igc.irk.ru))

Ст.н.с. Лаборатории э  
геохимии и эволюции  
(Шифр специальности  
ИГХ СО РАН, к.м.н.

Подпись *Мамонтова*  
ЗАВЕРЯЮ *Мамонтова*  
Зав. канцелярией  
ИГХ СО РАН \_\_\_\_\_



Елена Анатольевна Мамонтова  
(телефон 89148720655,  
Email - [elenam@igc.irk.ru](mailto:elenam@igc.irk.ru))