

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова

На правах рукописи



Соболев Никита Андреевич

**Разработка научных основ системного мониторинга миграции токсичных
и эссенциальных микроэлементов в пищевой цепи в условиях Арктики**

03.02.08 – Экология (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в лаборатории арктического биомониторинга и на кафедре теоретической и прикладной химии ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель: **Боголицын Константин Григорьевич**
заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Проскурнин Михаил Алексеевич**
доктор химических наук, доцент,
профессор РАН, ФГБОУ ВО «Московский
государственный университет имени
М.В. Ломоносова», кафедра аналитической
химии, заведующий кафедрой

Кудряшева Надежда Степановна
доктор физико-математических наук,
профессор, ФГБНУ ФИЦ Красноярский
научный центр Сибирского отделения РАН
Обособленное подразделение Институт
биофизики Сибирского отделения Российской
академии наук, лаборатория фотобиологии,
ведущий научный сотрудник

Федотов Петр Сергеевич
доктор химических наук, ФГБУН «Институт
геохимии и аналитической химии имени
В.И. Вернадского РАН» (ГЕОХИ РАН),
и.о. главного научного сотрудника

Защита диссертации состоится «9» апреля 2021 г. в 11 часов 00 мин на заседании диссертационного совета МГУ.02.06 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, ауд. 337.

E-mail: *natalylozinskaya@mail.ru* (учёный секретарь),
n.a.sobolev@outlook.com (соискатель)

Диссертация находится на хранении в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27). Со сведениями о регистрации участия в защите в удаленном интерактивном режиме и с диссертацией в электронном виде можно ознакомиться, перейдя на страницу диссертационного совета по ссылке:
<https://istina.msu.ru/dissertations/332070272/>

Автореферат разослан «__» марта 2021 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета МГУ.02.06
Кандидат химических наук



Н.А. Лозинская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Арктическая зона Российской Федерации (АЗРФ) занимает пятую часть территории Российской Федерации и является родным домом для коренных малочисленных народов Севера, Сибири и Дальнего Востока Российской Федерации (КМНС). В силу крайне суровых условий проживания для АЗРФ характерна весьма низкая плотность заселённости (в среднем 0.641 чел./км²). При этом регионом с одним из самых высоких вкладов (20 %) коренного населения с сохранившимся традиционным укладом жизни и добычи пищи (ненцы) в количество постоянных жителей является Ненецкий автономный округ (НАО). Здоровье коренных жителей Арктики подвержено постоянному воздействию таких негативных факторов окружающей среды, как низкие температуры, недостаток солнечного света, длительный снежный покров. Поэтому особую озабоченность вызывает растущая антропогенная нагрузка на КМНС и места их проживания, что связано с наращиванием темпов добычи полезных ископаемых, с увеличением объёма перевозок по Северному Морскому Пути и с грядущим масштабным освоением Арктики, связанным с глобальным потеплением климата. Это делает весьма актуальной организацию системы биоэкологического мониторинга на территории АЗРФ, который предусматривает комплексный анализ загрязнения объектов окружающей среды и человека.

Так, в результате увеличения антропогенной нагрузки резко растут выбросы загрязняющих веществ. При этом для территории АЗРФ особую актуальность имеют такие токсичные элементы как As, Hg, Cd и Pb. Поступая в окружающую среду, они негативно воздействуют на здоровье населения, проникая в организм человека с водой, воздухом и пищей. Традиционным и одним из главных продуктов питания для КМНС и постоянных жителей АЗРФ является рыба, потребление которой на человека может достигать 180 кг/год. При этом сообразно местам обитания (побережье или материк) жители питаются морской, пресноводной или проходной рыбой. Указанные экологические группы рыб различаются не только по привязанности к среде обитания (вода различной солёности) и рациону питания (растительный или хищный), но и по типу и уровням накопления токсичных элементов. В то же время существующие системы биомониторинга не учитывают влияние этого фактора на здоровье населения: как правило, расчёт потенциального токсического воздействия производят только с учётом общего потребления рыбы человеком. Поэтому весьма актуальным представляется, во-первых, выявление различий в содержании и скорости накопления токсичных элементов в рыбе из различных экологических групп и, во-вторых, установление влияния данного фактора на миграцию токсичных элементов к конечному звену трофической цепи – человеку. В случае успеха это позволит дифференцированно прогнозировать накопление токсичных элементов у КМНС, живущих на

побережье и на материке, на основании данных о содержании элементов в рыбе известной экологической группы и об уровне потребления рыбы из этих групп населением.

Наряду с содержанием токсичных элементов, важной характеристикой химической безопасности и комфортности существования человека является содержание жизненно необходимых (эссенциальных) микроэлементов, к которым относятся I, Se, Zn, Cu, и др. Недостаток этих элементов может усиливать восприимчивость человека к условиям среды и воздействию токсикантов, что негативно сказывается на его здоровье. С другой стороны, повышенное содержание эссенциальных элементов – антагонистов токсичным (например, Se - Hg), может указывать на адаптацию местного населения к повышенным уровням загрязнения. Это делает весьма актуальным выявление взаимосвязи между миграцией по пищевой цепи и накоплением токсичных и эссенциальных микроэлементов. Наиболее оптимальным методом для решения данной задачи является масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), которая позволяет осуществлять проведение многоэлементного анализа пробы за один аналитический цикл.

В связи с вышесказанным, цель данной работы состояла в установлении референсных значений содержания токсичных и эссенциальных элементов у жителей фонового района АЗРФ и их зависимости от экологической группы и количества потребляемой рыбы с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- 1) Обосновать выбор фонового региона АЗРФ и расположение точек пробоотбора для формирования представительной выборки биологических жидкостей населения (кровь, моча) с различным уровнем и типом потребляемой рыбы (морская, пресноводная, проходная);
- 2) Разработать методическое обеспечение для многоэлементного экспресс-анализа биологических жидкостей человека и мышечной ткани рыбы с помощью метода ИСП-МС;
- 3) Провести анализ содержания токсичных и эссенциальных микроэлементов в мышечной ткани морской, пресноводной и проходной рыбы и установить взаимосвязь с принадлежностью к экологическому классу, возрастом рыбы и антагонизмом потребляемых элементов;
- 4) Провести анализ содержания токсичных и эссенциальных элементов для представительной выборки образцов биологических жидкостей человека и осуществить расчёт референсных фоновых значений для АЗРФ;
- 5) Разработать прогностическую модель для оценки содержания токсичных элементов у населения прибрежных и материковых зон с известным уровнем и типом потребления рыбы;

6) Предложить рекомендации по проведению регионального биоэкологического мониторинга элементного статуса населения АЗРФ.

Научная новизна исследования

Установлено, что минимальные уровни накопления токсичных элементов (Hg, As, Cd, Pb) наблюдались в проходной рыбе, которая составляет основную часть рациона питания местного населения как в исследуемом регионе НАО, так и в остальной части АЗРФ.

С помощью многоэлементного анализа методом ИСП-МС показано, что молярные соотношения элементов-антагонистов (на примере Se/Hg) достигают максимальных значений для проходных рыб. При этом для всей исследованной выборки рыб обнаружены сходные зависимости для молярных соотношений Se/Hg и Cu/Hg, что может указывать на не описанный ранее антагонизм Cu и Hg как еще один механизм снижения токсичности ртути при ее миграции по пищевой цепи.

Описаны значимые ассоциации между As и I ($n = 103$, $p < 0.001$, $r = 0.77$) и As и Br ($n = 103$, $p < 0.001$, $r = 0.65$) для исследуемой выборки рыб вне зависимости от принадлежности к экологической группе, что позволило предположить единый источник поступления и сходный механизм абсорбции данных элементов организмами рыб.

Определены референсные уровни содержания токсичных и эссенциальных микроэлементов в крови населения Российской Арктики (на примере региона НАО), которые составили: As – 34.6; Hg – 13.9; Cd – 1.1; Pb – 114; Se – 160; Co Мужчины (М) - 0.68, Женщины (Ж) – 0.98; Mn (М) – 22.5, (Ж) – 24.3 мкг/л и Cu – (М) 1.30, (Ж) - 1.52; Zn (М) – 12.3, (Ж) – 9.6 мг/л.

Предложена прогностическая модель для дифференцированной оценки содержания ртути в крови населения на основании данных о структуре потребления рыбы (экологическая группа и количество) и концентрации ртути в мышечной ткани рыбы с учётом содержания эссенциальных элементов-антагонистов (Se и Cu).

Практическая значимость работы

Разработано методическое обеспечение для экспресс-анализа проб рыбы и крови на содержание токсичных (Hg, Pb, Cd, As) и эссенциальных (Se, Co, Mn, Cu, Zn) элементов методом ИСП-МС, которое предполагает использование открытого способа вскрытия проб, что позволяет проводить подготовку одновременно 36 проб рыбы или 72 проб крови за 4 и 2 часа соответственно. Выполнена валидация данного способа пробоподготовки с использованием трёх стандартных образцов рыбы, двух стандартных образцов крови и методом «введено-найдено». Внедрение данного методического обеспечения позволит существенно повысить пропускную способность лабораторий, выполняющих мониторинговые анализы.

Разработан проект ГСО содержания токсичных (Hg, Pb, Cd, As) и эссенциальных (Cu, Se, Zn, Ni, Co) элементов в мышечной ткани рыб, не

имеющий аналогов в РФ. Использование ГСО позволит удешевить процедуру проведения анализа токсичных и эссенциальных элементов в рыбе без ухудшения метрологических характеристик метода.

Создана и опубликована в открытом доступе база данных о содержании токсичных и эссенциальных микроэлементов в наиболее потребляемых населением НАО видах рыб, основанная на результатах проведённых исследований, которая может заложить референсные значения, необходимые для дальнейшего мониторинга в т.ч. для государственных профильных ведомств.

Результаты диссертационной работы внедрены в практику образовательной и научной деятельности ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», а именно при подготовке курсовых работ и магистерской диссертации по специальности 19.04.01-Биотехнология, а также при разработке курса лекций и практических работ в дополнительной профессиональной программе повышения квалификации «Современные аналитические методы в количественном химическом анализе» по направлению подготовки 04.05.01 - Фундаментальная и прикладная химия; в практическую деятельность лаборатории арктического биомониторинга САФУ.

Положения, выносимые на защиту

1. Определение многоэлементного статуса коренного населения является неотъемлемой частью системного биоэкологического мониторинга негативного воздействия растущей антропогенной нагрузки на регион Российской Арктики.
2. Предложенное методическое обеспечение, включающее в себя пробоподготовку и последующий многоэлементный анализ концентрации токсичных и эссенциальных элементов в биопробах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой позволяет получать достоверные результаты анализа с требуемой точностью и прецизионностью.
3. Содержание токсичных элементов в биологических жидкостях населения из различных мест обитания (прибрежная зона или материк) зависит как от количества потребляемой рыбы, так и ее принадлежности к соответствующей экологической группе (морская, пресноводная, проходная)
4. Накопление эссенциальных элементов-антагонистов в рыбе и в организме человека является важным механизмом регулирования негативного воздействия токсикантов и должно учитываться в прогностических моделях накопления токсичных элементов и при оценке рисков.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 03.02.08 – Экология (химические науки) в части:

п. 4.3 «Принципы и механизмы системного экологического мониторинга»

«исследование физико-химических аспектов оценки и регулирования антропогенного воздействия на живую природу»;

«разработка методов анализа и технологических решений, обеспечивающих предотвращение загрязнения природной среды и минимизацию воздействия химических производств на окружающие экосистемы»

«исследование влияния антропогенных факторов на экосистемы различных уровней с целью разработки экологически обоснованных норм воздействия хозяйственной деятельности человека на живую природу».

Достоверность полученных результатов обеспечена применением современных физико-химических методов анализа, включая масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционную спектрометрию, а также хорошей прецизионностью и прослеживаемостью экспериментальных данных относительно сертифицированных стандартных образцов исследуемых матриц. Работа выполнена в аккредитованных в национальной системе аккредитации испытательных лабораториях: лаборатории арктического биомониторинга (Аттестат аккредитации RA.RU.21HE19); центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» (ЦКП НО «Арктика») (Аттестат аккредитации РОСС RU.0001.21AL65) САФУ имени М.В. Ломоносова.

Апробация диссертационной работы

Результаты диссертационной работы представлены на международной конференции «16th International Conference on Chemistry And The Environment» ICEE-2017, июнь 2017, г. Осло, Норвегия; I молодёжной научно-практической конференции Арктические исследования: от экстенсивного освоения к комплексному развитию, апрель 2018, г. Архангельск; международной конференции «9th International Conference on Plasma Spectrochemistry», июнь 2018, г. Лоен, Норвегия; I и II международных конференциях биомониторинг в Арктике, ноябрь 2018 и октябрь 2020, г. Архангельск; XXIII международной экологической студенческой конференции Экология России и сопредельных территорий, октябрь 2018, г. Новосибирск; международной конференции Arctic Circle Assembly, октябрь 2019, г. Рейкьявик, Исландия.

По материалам диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ из них 3 статьи в журналах, рецензируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science, а также 5 тезисов российских и международных конференций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства РФ в соответствии с Постановлением от 09.04.2010 № 220 (договор от 14.03.2017 №14.Y26.31.0009) (Мегагрант) и производилась с использованием

оборудования ЦКП НО «Арктика» и лаборатории арктического биомониторинга САФУ им М.В. Ломоносова.

Личный вклад автора

Результаты диссертационной работы получены автором самостоятельно или при его непосредственном участии в период с 2017 по 2020 годы. Автор разрабатывал, модифицировал и валидировал методики анализа, производил непосредственный анализ проб на научном оборудовании, а также принимал участие в постановке цели и задач исследования, обработке и интерпретировании полученных результатов исследования и частично участвовал в отборе проб.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 189 страницах машинописного текста и включает 40 рисунков, 17 таблиц и список цитируемой литературы, состоящий из 240 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и поставлены задачи. Представлены научная новизна работы, её практическая значимость, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведён обзор литературы по теме исследования. Представлена современная информация об источниках и путях поступления токсичных и эссенциальных микроэлементов на территории АЗРФ. Сделан вывод о том, что в настоящее время в АЗРФ намечается тенденция к увеличению антропогенного воздействия и повышения выбросов токсичных элементов в окружающую среду. Отмечено, что жители АЗРФ привержены традиционному питанию, состоящему из местных продуктов, с которыми в организм населения могут поступать токсичные и эссенциальные элементы. Обсуждена существующая информация о содержании элементов в основных продуктах питания и биологическом материале коренного и постоянно проживающего на территории Российской Арктики населения. Выявлена слабая освещённость данного вопроса. Приведены основные сведения о содержании, биологических функциях токсичных и эссенциальных микроэлементов в организме человека, а также современных физико-химических методах количественного химического анализа элементов в биологических матрицах. Представлена информация об антагонизме токсичных и эссенциальных микроэлементов и обоснована важность совместного анализа данных элементов при проведении системного мониторинга на территории АЗРФ. Определены понятия экологического мониторинга, биомониторинга, а также биоэкологического мониторинга.

Представлены основные сведения из мировой практики осуществления государственных программ биомониторинга и биоэкологического мониторинга. Проведено их сравнение с осуществляемыми на территории РФ исследованиями и государственными программами. На основании проведённого литературного обзора сформирована цель и поставлены задачи исследования.

Во **второй главе** (методическая часть) приведены сведения об использованных реактивах и материалах, методиках проведения анализа и анкетирования, а также статистической обработки результатов.

В **третьей главе** (результаты и их обсуждения) представлены и обсуждены полученные в процессе исследования результаты.

В *первом разделе* обоснован выбор модельного региона исследования – Ненецкого автономного округа (НАО). НАО является субъектом РФ с одной из самых высоких долей коренного населения – ненцев. В НАО проживает 7504 ненцев, что составляет 18.6 % населения НАО и 16.8 % всех ненцев, проживающих на территории РФ. Население НАО по большей части сохранило традиционный тип питания, богатый рыбой, вылавливаемой самостоятельно. НАО является самым малонаселённым субъектом РФ и на сегодняшний день имеет одну из наименьших экспозиций токсичными элементами в АЗРФ, которая в связи с активным промышленным освоением Арктики может в скором времени значительно увеличиться. Это может служить основанием для установления референсных уровней содержания токсичных и эссенциальных элементов в традиционных продуктах питания и биологических жидкостях населения для последующего мониторинга антропогенного загрязнения, обусловленного промышленным освоением Арктики и принятия решений по снижению нагрузки на регион.

С целью проведения биоэкологического мониторинга (БЭМ) и получения точных и достоверных результатов, позволяющих установить референсные уровни концентрации токсичных и эссенциальных элементов в крови населения и основных экологических группах рыб, потребляемых населением, составлен подробный протокол отбора проб, подготовлены инструкции по пробоотбору и рассчитано необходимое количество проб для получения статистически значимых результатов анализа. Разработанные подходы применимы для дальнейшего проведения БЭМ на территории других регионов, в т.ч. также повторного мониторинга в НАО.

Для установления уровня потребления и предпочтительных к употреблению видов рыб проведён первый этап анкетирования населения. Результаты анкетирования выявили среднестатистическое потребление рыбы, составляющее 57 кг/год. Это свидетельствует о том, что рыба является доминирующим продуктом в рационе питания населения. Высокие уровни потребления рыбы являются специфичными для населения НАО.

На основании полученных данных проведён отбор большинства наиболее потребляемых видов рыб в местах проживания опрошенного населения. Целью отбора было по возможности максимально точно повторить

рацион питания населения НАО. В результате отобрано 119 образцов рыбы из них: 38 морских, 35 пресноводных и 46 проходных. На рисунке 1 представлены результаты анкетирования населения о наиболее потребляемых видах рыб. Рисунок 2 показывает результаты отбора реальных проб рыбы на территории НАО.

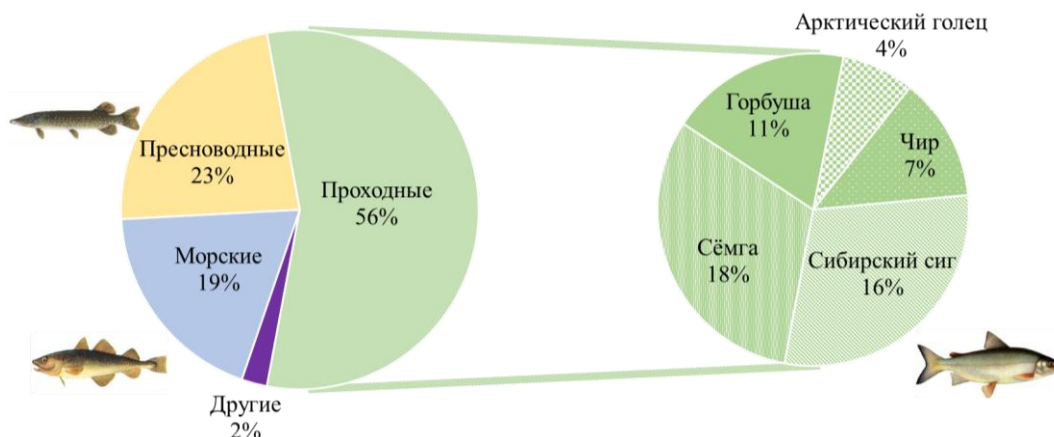


Рисунок 1 – Уровни протребления рыбы различных экологических групп

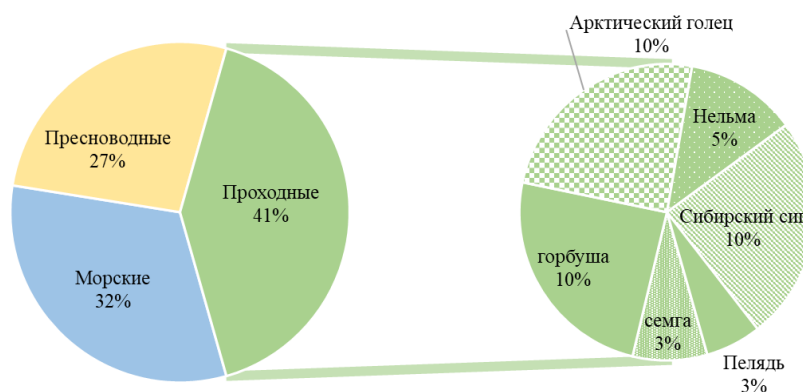


Рисунок 2 – Результаты отбора проб рыбы на территории НАО

Второй этап анкетирования (при отборе проб биологических жидкостей) позволил установить основные социально-демографические характеристики исследуемого населения. Определена доля коренного населения (ненцев) среди участников исследования – 54 % (161 из 297 человек). Табакокурение отмечено у 33 % исследуемого населения (преимущественно мужчины 50 %), охотников – 19 %. 96 % опрошенных потребляет местные традиционные продукты: из них 93 % - рыбу и 80 % - мясо (оленину - 16.7 кг/год, лосятину - 0.43 кг/год и зайчатину - 0.28 кг/год).

Анкетирование, отбор проб рыбы и биологических жидкостей населения (крови $n = 297$ и мочи $n = 66$) осуществлялись в крупных посёлках НАО. Пробы крови отобраны у 4-28 % фактически проживающего населения посёлков, что суммарно составляет 3.6 % от общего числа поселкового населения региона. Отбор существенной выборки населения позволил впервые установить референсные уровни содержания токсичных и

эссенциальных элементов в крови населения НАО. Количество отобранных проб и точки их отбора приведены на рисунке 3.



Рисунок 3 – Карта с указанием точек отбора проб и количества отобранных образцов рыбы и крови населения НАО

Второй раздел посвящён разработке и валидации усовершенствованного многоэлементного экспресс-метода анализа элементов в рыбе и биологических жидкостях человека с использованием метода ИСП-МС.

Алгоритм проведения биоэкологического мониторинга населения Арктики разрабатывался на примере НАО с возможностью расширения на всю Арктическую Зону Российской Федерации. Это подразумевает анализ большого числа проб как продуктов питания, так и биологических жидкостей. В связи с этим требовалась адаптация методик анализа проб продуктов питания (рыбы) и биологических жидкостей человека, которые бы позволили проводить анализ большого количества проб за короткое время, сохраняя при этом высокие уровни точности и прецизионности получаемых результатов измерения. С этой целью для подготовки большинства проб рыбы и крови использован одностадийный способ открытого кислотного разложения проб в одноразовых центрифужных пробирках. Данный способ позволяет быстро производить подготовку проб (36 проб рыбы и 72 пробы крови за 2-4 часа) с одной стадией добавления единственного реагента (HNO_3). Применимость данного способа обусловлена получением гомогенного раствора образца, при этом пробы крови в процессе пробоподготовки обеззараживаются и менее опасны для оператора. Высокая температура плазмы позволяет «дожигать» неполностью разложенную углеродную матрицу, а добавление внутренних стандартов в т.ч. изотопа Se^{74} позволяет нивелировать эффекты повышения ионизации особенно характерные для As и Se, что снижает требования к

проведению пробоподготовки, а также упрощает и значительно ускоряет процедуру. Анализ галогенов в рыбе осуществлялся с применением щелочного разложения в микроволновой печи, а анализ мочи выполнялся после её 5-кратного разбавления деионизованной водой. Все пробы анализировались в течении 2 часов после пробоподготовки. Точность и прецизионность получаемых результатов подтверждались путём анализа стандартных образцов крови, рыбы и мочи с сертифицированными значениями концентрации элементов, которые анализировались непосредственно перед, через каждые 20 реальных образцов и в конце последовательности анализа.

Согласно результатам валидации адаптированной методики относительная погрешность результатов анализа содержания концентрации элементов в стандартных образцах рыбы варьировались в диапазоне 0-14 %, получаемые результаты для образцов рыбы воспроизводимы в пределах ОСО 1.5 – 11.9 %. Для образцов крови и мочи ОСО результатов анализа находилось в диапазоне 2-9 %, относительная погрешность определения концентрации элементов в стандартах не превышала 10 %, что свидетельствует о возможности применения усовершенствованной методики пробоподготовки.

Для значительного удешевления процедуры контроля точности и прецизионности получаемых результатов анализа разработан проект ГСО рыбы с запланированной сертификацией, утверждением типа стандартного образца и регистрацией в ФГИС Росстандарта. Образец представляет собой коммерчески доступную лиофилизированную муку (порошок) мышечной ткани трески. Концентрация элементов в разработанном образце определена путём метрологической прослеживаемости к имеющимся в распоряжении трёх сертифицированным стандартам рыбной муки, в результате последовательного анализа 5 параллельно подготовленных проб сертифицированного стандарта и 5 проб разработанного стандарта, а также методом «введено-найдено» (5 параллельных измерений). Вышеуказанная процедура позволила установить концентрацию элементов в ГСО и предел воспроизводимости результатов анализа. Полученные результаты показали возможность его использования в качестве стандартного образца рыбы для проведения мониторинга. Себестоимость разработанного ГСО рыбы примерно в 10-100 раз ниже, чем коммерческого. Метрологические характеристики, полученные в результате валидации методики анализа токсичных и эссенциальных элементов в рыбе и биологических жидкостях человека, представлены в таблицах 1 и 2. В таблице 1 также приведены уровни значений концентрации элементов в разработанном проекте ГСО.

Таблица 1. Результаты валидации методики анализа элементов в мышечной ткани рыб.

Элемент	Сертифицированное значение ERM-BB422 мг/кг n = 5	Найдено, мг/кг	Относительная погрешность, %	Сертифицированное значение IAEA-436 мг/кг n = 5	Найдено, мг/кг	Относительная погрешность, %	Сертифицированное значение DOLT-5 мг/кг n = 2	Найдено, мг/кг	Относительная погрешность, %	Разработанный стандарт мг/кг n = 5	Ежедневный контроль прецизионности (ОСКО), %
As	12.7±0.7	13.0±0.7	2	1.98±0.17	1.78±0.03	10	34.6±2.4	31.2	10	24.1±0.6	6.6
Cd	0.0075±0.0016	0.0080±0.0006	7	0.052±0.007	0.055±0.001	5	14.5±0.6	15.0	3	0.061±0.003	4.6
Cu	1.67±0.16	1.710±0.003	2	1.73±0.19	1.55±0.03	10	35.0±2.4	32.3	8	1.42±0.04	7.2
Hg	0.601±0.030	0.658±0.003	9	4.19±0.36	4.24±0.01	1	0.44±0.18	0.43	2	0.044±0.001	8.2
Se	1.33±0.13	1.46±0.02	10	4.63±0.48	4.63±0.06	0	8.3±1.8	7.8	6	1.92±0.03	3.4
Zn	16.0±1.1	16.9±0.2	6	19.0±1.3	17.7±0.6	7	105.3±5.4	99.2	6	51.4±2.2	8.3
Co	-*	-	-	0.042±0.006	0.045±0.002	7	0.267±0.026	0.238	11	0.083±0.004	7.7
Pb	-	-	-	-	-	-	0.162±0.032	0.140	14	0.022±0.001	11.9
I	1.4 ± 0.4	1.40 ± 0.02	0	-	-	-	-	-	-	8.9 ± 0.1	1.5
Br	-	-	-	14.8 ± 1.5	15.8 ± 1.2	7	-	-	-	50.5 ± 4.5	8.9

Примечание: * - отсутствует информация об аттестованном значении концентрации элемента. Среднее арифметическое (n) параллельных определений содержания элементов в сертифицированных стандартных и разработанном образцах рыбы ($\pm CO$) соотнесенное с сертифицированным значением (в расчете на абсолютно-сухую массу).

Таблица 2. Результаты валидации методики анализа элементов в крови.

Элемент	Ед. изм.	Seronorm 010010			Seronorm 010011			Seronorm 010010 + Сд***	
		$\bar{X}_{исп-мс} \pm CO$ (n = 12)	С* (диапазон)	$\bar{X}_{ААС} \pm CO$ (n = 4)	$\bar{X}_{исп-мс} \pm CO$ (n = 6)	С* (диапазон)	$\bar{X}_{ААС} \pm CO$ (n = 4)	$\bar{X}_{исп-мс} \pm CO$ (n = 12)	Сд (Суммарная концентрация)
Mn	мкг/л	118±11	108**±5	118±3	129±7	-	130±2	139±6	20 (138)
Co	мкг/л	0.68±0.08	0.34**±0.02	< 10	5.6±0.4	5.6 (5.3-5.9)	< 10	10.3±0.6	10.0 (10.7)
Cu	мг/л	0.67±0.09	-	0.66±0.02	0.68±0.04	-	0.66±0.01	2.7±0.2	2.0 (2.7)
Zn	мг/л	8.9±0.4	-	8.2±0.4	8.3±0.4	-	8.0±0.3	10.2±0.7	1.0 (10.2)
As	мкг/л	6±2	-	-	16±1	+ 10 мкг/л	-	28±2	20 (26)
Se	мкг/л	95±5	93 (88-97)	-	93±3	90 (87-93)	-	195±7	100 (193)
Cd	мкг/л	2.66±0.05	2.7 (2.4-3.0)	-	8.3±0.3	8.1 (7.8-8.6)	-	7.8±0.4	5.0 (7.7)
Hg	мкг/л	3.9±0.4	4.2 (3.3-5.1)	-	4.8±0.3	5.0 (4.1-5.8)	-	14.2±0.3	10.0 (14.2)
Pb	мкг/л	43±1	42 (37-46)	-	350±5	380 (346-425)	-	92±3	50 (92)

Примечание: * - аттестованное значение Seronorm 010010, 010011; ** - значения согласно Rodushkin et.al., 1999; *** - добавка стандартных растворов металлов.

В *третьем разделе* представлены результаты анализа содержания токсичных и эссенциальных элементов в рыбе, потребляемой населением НАО.

Выявлено, что содержание ртути в пресноводных видах значимо ($p < 0.001$) выше (103 мкг/кг) по сравнению с морскими и проходными видами в ~ 2 и 5 раз соответственно. В пищевой цепи пресноводных видов обнаружена биомагнификация ртути с фактором 2 для плотвы (n-1 звено) и щуки (n звено). В щуке найдена значимая биоаккумуляция с возрастом и массой особи (рисунок 4) с $r = 0.79$ и 0.89 соответственно (прирост 40 мкг/кг Hg на 1 кг массы щуки).

В рыбе НАО наблюдаются крайне низкие уровни концентрации свинца и кадмия в мышечной ткани, составляющие сотые и тысячные доли ПДК. Уровни свинца и кадмия в горбуше, как одном из основных представителей проходных рыб, ниже соответственно на 1-2 и 2-3 порядка по сравнению с данными для горбуши, выловленной в районе Курильских островов и ниже, чем в Канаде и Норвегии. Из всех проанализированных видов рыб только для сибирского сига обнаружена значимая биоаккумуляция свинца с увеличением возраста (рисунок 5) $r = 0.65$ при $p < 0.001$.

Для концентрации кадмия выявлена существенная вариация в морской и проходной рыбе, что может быть обусловлено изменением рациона питания молодежи и взрослых особей. Молодые особи питаются амфиподами, эвфаузидами и веслоногими ракообразными, богатыми Cd. С увеличением возраста и размеров данные виды рыб постепенно занимают более высокие звенья пищевой цепи, рацион рыб постепенно меняется на мелкую и, впоследствии, более крупную рыбу, и концентрация кадмия в их мышечной ткани снижается.

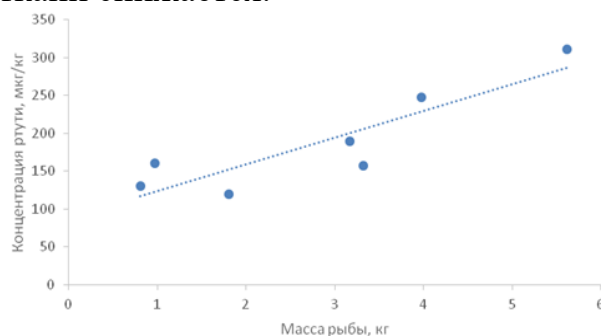


Рисунок 4 – Зависимость увеличения содержания ртути с увеличением массы щуки

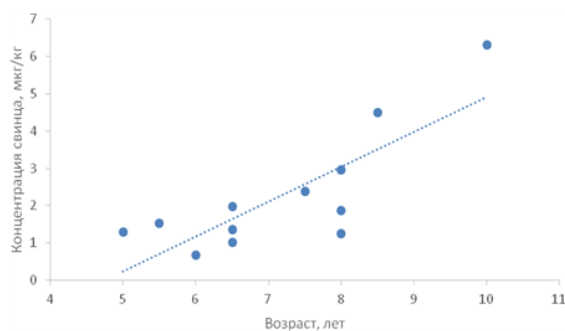


Рисунок 5 – Зависимость концентрации свинца в мышечной ткани сибирского сига от возраста

Наибольшая среди всех элементов вариация концентрации обнаружена для мышьяка. Его средняя геометрическая концентрация менялась от 94 мкг/кг для пресноводных видов, для проходных видов – 708 мкг/кг, для морских рыб достигала 18000 мкг/кг. Во всех морских видах анализируемой рыбы концентрация As превышала установленный уровень ПДК (5.0 мг/кг для морских рыб): в наваге – в 5 раз; в треске – в 3.7 раза; в камбале –

в 2.8 раза. Стоит отметить, что согласно литературным данным основной формой мышьяка в организме рыб является арсенobetain – нетоксичная для человека и животных органическая форма мышьяка. На рисунке 6 приведено распределение концентрации токсичных элементов в морских (М), проходных (А) и пресноводных (П) видах рыб.

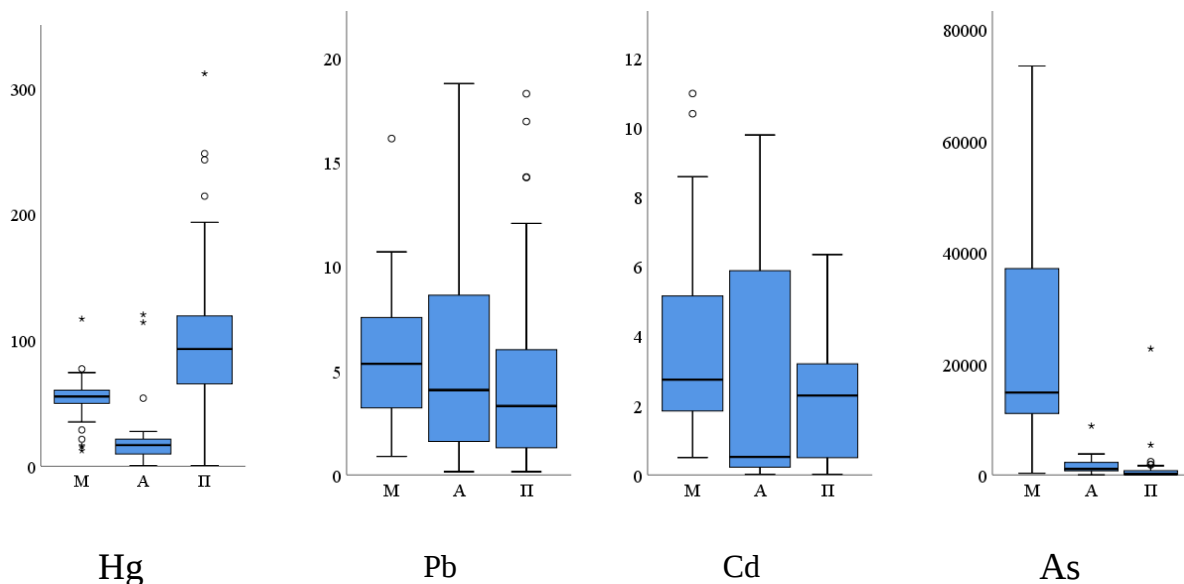


Рисунок 6 – Распределение концентрации (мкг/кг) токсичных элементов в различных экологических группах рыб

Приведённые на рисунке данные показывают, что для проходных видов рыб, которые наиболее часто потребляются населением НАО, наблюдаются минимальные медианные концентрации Hg, а по содержанию мышьяка они находятся между морскими и пресноводными. Уровни кадмия и свинца находятся на низких уровнях для всех видов рыб. На основании этого сделан вывод, что рыба в НАО не является значимым источником Pb и Cd для организма населения НАО. Суммарный ПДК, рассчитанный для токсичных элементов для рыб трёх групп составил: $\Sigma\text{ПДК (Морская)} = 3.1$; $\Sigma\text{ПДК (Проходная)} = 0.26$; $\Sigma\text{ПДК (Пресноводная)} = 0.37$. Таким образом, проходные рыбы являются наиболее безопасными для употребления видами рыб.

Для эссенциальных микроэлементов в рыбе примечательным является концентрация селена. Данный элемент препятствует биоаккумуляции ртути организмом рыбы и снижает её токсичность. Это обусловлено тем, что Se в форме селенида обладает значительно бóльшим сродством к ионам ртути Hg^{2+} , чем сульфиды (10^{49} против 10^{39}), через SH-группу которых ртуть связывается с белками в организме человека. В связи с этим, низкое молярное соотношение Se/Hg является маркером опасности потребления рыбы. Для исследованных видов рыбы характерна значительная вариация молярных соотношений Se/Hg. Нами впервые установлены сопоставимые с Se/Hg молярные соотношения Cu/Hg, что может свидетельствовать о едином протекторном механизме обоих элементов по отношению к ртути (таблица 3).

Наименьшие значения выявлены для пресноводных видов с минимумом в мышечной ткани щуки, составляющем Se/Hg 2.3, Cu/Hg 3.1 и максимумом в полупроходном виде – горбуше со значением Se/Hg 71.1, Cu/Hg 89.7.

Таблица 3. Средние значения молярных соотношений для Se, Hg и Cu в мышечной ткани рыб.

Вид рыбы	Молярные соотношения		
	Se/Hg	Cu/Hg	Se/Cu
Треска	14.4	14.6	0.99
Навага	22.8	36.2	0.63
Арктический голец	65.2	77.7	0.84
Горбуша	71.1	89.7	0.79
Сибирский сиг	15.7	11.4	1.38
Нельма	11.0	22.2	0.50
Щука	2.3	3.1	0.74
Плотва	8.4	10.6	0.79

В результате экспериментальных исследований выявлены статистически значимые ассоциации между концентрациями Cu, Zn и Se во всех видах рыбы. Для кобальта значимые ассоциации между этими элементами обнаружены только для морских видов рыбы. Ассоциации Cu, Zn и Se могут быть обусловлены поглощением данных элементов организмом рыбы из воды через жабры, тело или с пищей. Данные эссенциальные элементы жизненно необходимы для нормального функционирования организма рыбы.

В треске установлено значительно большее содержание йода в мышечной ткани (6.32 мг/кг) по сравнению с остальными видами рыбы. Близкое по значению содержание йода наблюдается для ещё одного морского вида – наваги (0.934 мг/кг). В проходных видах рыбы содержание йода в среднем не превышало 0.35 мг/кг, однако было выше по сравнению с пресноводными видами. Наибольшее содержание брома обнаружено в мышечной ткани наваги (14.5 мг/кг). Различия средней концентрации брома между видами были не столь значительны, как для йода, и варьировались от 7.45 – для трески до 2.39 мг/кг – в щуке. Значительная разница наблюдалась для молярных соотношений Br/I: от 1.2 – для трески до 52 – для арктического гольца. Для всей рыбы в экспериментальных исследованиях найдены значимые ассоциации между логарифмами концентраций I и Br ($n = 103$, $p < 0.001$; $r = 0.49$), при этом в пределах одного вида только соотношение йода к бромю в треске являлось значимым ($n = 25$; $p = 0.033$; $r = 0.43$).

В процессе эксперимента выявлены значимые ассоциации между As и I ($n = 103$, $p < 0.001$, $r = 0.77$), а также As и Br ($n = 103$, $p < 0.001$, $r = 0.65$). На рисунке 7 представлены логарифмы средних геометрических концентраций As и I в проанализированных образцах рыбы. Исходя из результатов анализа литературных данных значимые ассоциации между As/I и As/Br в морских и пресноводных рыбах ранее не описаны. Мы предполагаем, что данные ассоциации являются следствием общих источников, а также одинаковых механизмов поглощения обоих элементов организмом рыб.

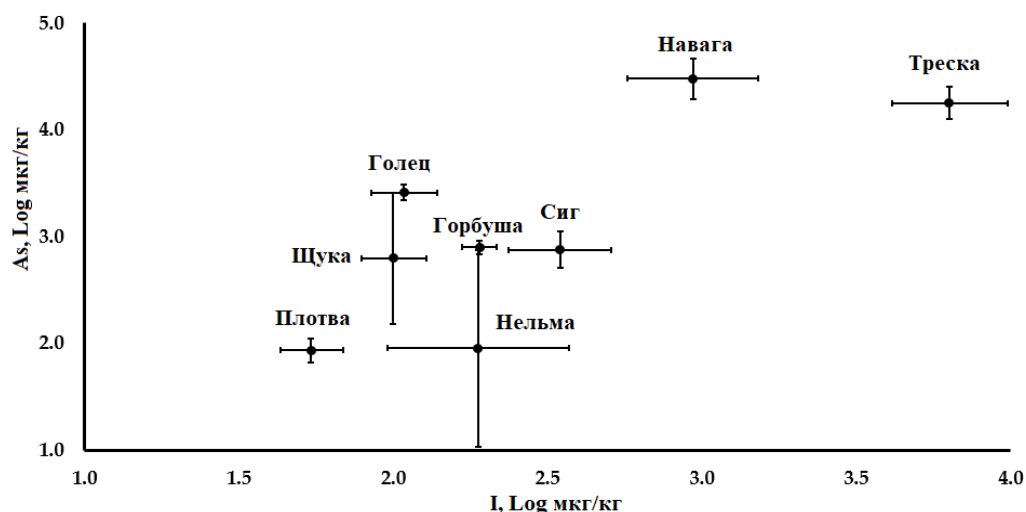


Рисунок 7 – Логарифмы среднегеометрических концентраций мышьяка и йода в исследованных видах рыб

Полученные результаты свидетельствуют о том, что проходные виды рыб, которые чаще всего употребляются в пищу населением НАО, содержат в своём составе минимальное количество токсичных элементов, обладают достаточно высоким уровнем концентрации эссенциальных элементов и характеризуются самыми высокими молярными соотношениями Se/Hg и Cu/Hg. Всё это позволяет сделать вывод о безопасности употребления проходных видов рыб в пищу. В морской рыбе обнаружены значения концентрации мышьяка выше ПДК. Однако, как показали литературные данные, высокие концентрации мышьяка в морской рыбе обусловлены преимущественно содержанием его нетоксичных органических форм. В то же время высокое содержание йода в мышечной ткани морских рыб может восполнить необходимый уровень йода при употреблении 100 г трески в неделю. Пресноводная рыба, в свою очередь, содержит повышенный уровень ртути в своей мышечной ткани и низкие молярные соотношения Se/Hg и Cu/Hg, что свидетельствует о необходимости с осторожностью употреблять мясо пресноводных видов рыб. На основании полученных результатов анализа создана и опубликована в открытом доступе база данных содержания и референсных уровней токсичных и эссенциальных элементов, как в отдельных видах рыбы, так и в рыбах различных экологических групп.

В *четвертом разделе* представлены результаты анализа содержания токсичных и эссенциальных элементов в биологических жидкостях населения, а также уровни их поступления с потребляемыми видами рыбы. В результате проведения исследования установлены значения медианных концентраций токсичных элементов в крови населения, а также их минимальные и максимальные значения, приведённые в таблице 4.

Таблица 4. Результаты определения токсичных элементов в крови населения НАО.

Элемент	n	Результаты анализа для всех посёлков, мкг/л				
		$\bar{X} \pm CO$	$X_{min}-X_{max}$	Процентили, мкг/л		
				5 %	60 %	95 %
Cd	297	0.33±0.64	<ПКО**–6.6	0.08	0.44	1.5
Hg	297	3.9±4.1	0.28-24.3	1.1	4.9	13.9
Pb	297	24.3±42.0	5.1-356	7.6	26.1	114
As	297	4.7±17.6	<ПКО-163	0.5	7.5	34.6
Примечание: * - средняя геометрическая концентрация; ** – меньше предела количественного определения.						

Известно, что безопасным считается потребление человеком ртути с пищей на уровне не более 1.3 мкг/кг массы тела в неделю, что соответствует уровню концентрации ртути в крови равном 10 мкг/л. Особенно опасными является потребление ртути женщинами фертильного возраста, т.к. ртуть может негативно влиять на развитие плода. В настоящем исследовании установлено превышение лимита 10 мкг/л у 7 из 54 женщин моложе 50 лет. Средняя концентрация ртути в цельной крови населения НАО составила 3.9 мкг/л, что в целом соотносится с уровнями ртути в крови населения со значительным количеством морепродуктов в рационе (Испанцев, Норвежцев и коренных жителей Арктики), однако выше, чем в среднем по миру – 1.58 мкг/л на 2015 г.

Для населения обнаружена значимая связь ($p < 0.001$) повышения концентрации ртути в крови с уровнями потребления пресноводной рыбы. У населения, проживающего внутри материка и более часто употребляющего в пищу пресноводную рыбу, обнаружена значимо ($p < 0.001$) более высокая концентрация ртути (6.5 против 3.8 мкг/л) (рисунок 8 (а)). Уровень ртути в крови линейно зависит от количества потребляемой пресноводной рыбы и концентрации ртути в ней и описывается уравнением: $y=0.025x+4.5$ ($R^2 = 0.86$). Для рыбы с более высоким уровнем соотношения Se/Hg и Cu/Hg (а именно > 10), концентрация ртути с повышением уровня потребления данных видов рыб не изменяется, что свидетельствует об отсутствии накопления ртути при совместном употреблении избытка данных эссенциальных элементов.

Концентрация кадмия в крови населения НАО значимо варьируется в зависимости от табакокурения и не зависит от уровня потребления рыбы. Нами установлено, что у курящих участников исследования концентрация кадмия в цельной крови в 3 раза больше, чем для некурящих (0.97 против 0.31 мкг/л $p < 0.001$). При этом у некурящего населения нами определён один из наиболее низких уровней концентрации Cd в крови по сравнению с данными для других регионов мира. Это частично обусловлено содержанием низкой концентрации кадмия в основных продуктах питания населения.

Из исследований, ранее проведённых в регионе, известно, что содержание свинца в крови населения п. Нельмин-Нос в 2004 году составляло 47 мкг/кг у взрослого коренного населения и 32 мкг/л – в крови рожениц.

Подобный уровень концентрации свинца обнаружен нами для населения прибрежных посёлков. Однако для п. Нельмин-Нос характерно почти двукратное снижение концентрации свинца в крови по сравнению с результатами исследования 2004 г., что свидетельствует о значительном снижении концентрации свинца в крови населения, проживающего внутри материка. Для большинства исследованных проб концентрация свинца находится выше установленных уровней, связанных с повышенным риском развития хронических заболеваний почек (15 мкг/л). Для единичных значений концентрации свинца наблюдаются максимумы вплоть до 356 мкг/л. Это может быть объяснено повсеместным использованием свинцовой амуниции, рыболовных снастей, снаряжением и выплавкой свинцовых элементов экипировки в домашних условиях, потреблением дичи, мясо которой заражено частицами свинца в местах попадания свинцовых пуль или дроби. Значимое различие ($p < 0.001$) наблюдается для средней концентрации свинца в цельной крови охотников – 57.1 мкг/л ($n = 56$) и тех, кто не занимается охотой – 27.3 мкг/л ($n = 202$), что подтверждает вышесказанное. Для островных посёлков Варнек и Бугрино характерно наиболее высокое содержание свинца в крови 60.0 и 95.4 мкг/л соответственно, что может быть связано с находящимися на территориях островов свинцово-цинковыми месторождениями, влияющими на состав питьевой воды.

Для мышьяка обнаружено увеличение его концентрации в цельной крови с увеличением доли морской рыбы в рационе питания $r = 0.287$ $p < 0.001$. Морские виды рыбы в НАО содержат достаточно высокие уровни концентрации мышьяка в своей мышечной ткани и, по всей видимости, их потребление является доминирующим источником данного элемента для организма населения. В отличие от концентрации ртути значительно более высокая ($p < 0.001$) концентрация As наблюдается в цельной крови жителей морских прибрежных посёлков (3.0 против 7.6 мкг/л) и отражает преобладание в рационе жителей побережья морской рыбы и морепродуктов, являющихся источником мышьяка (рисунок 8 (б)).

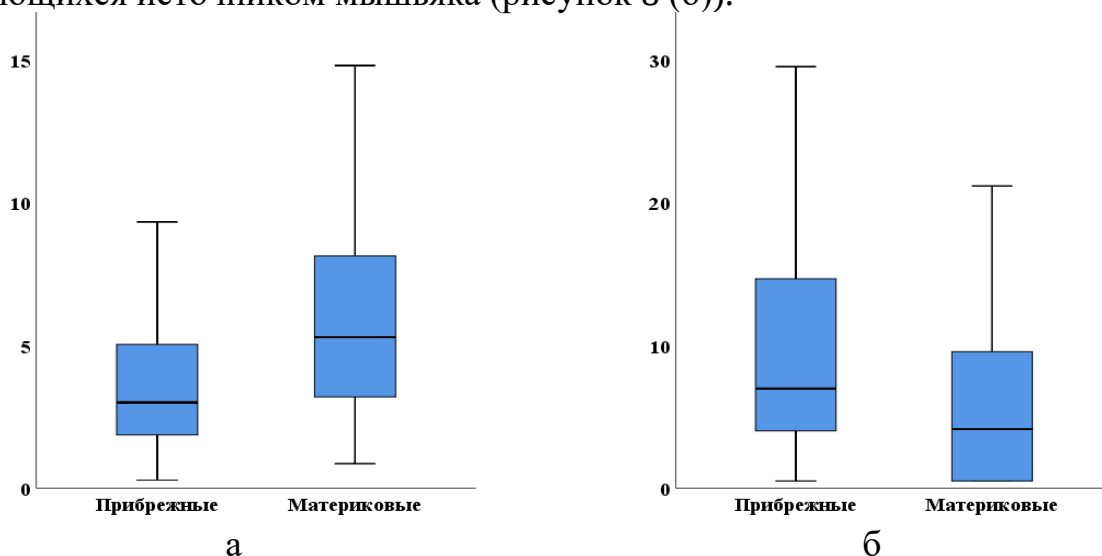


Рисунок 8 – Разница в содержании (мкг/л) ртути (а) и мышьяка (б) в крови населения прибрежных и материковых поселений

При исследовании концентрации эссенциальных элементов в крови населения выявлены достаточные уровни для всех исследуемых показателей. Результаты анализа концентрации эссенциальных элементов в биологических жидкостях населения приведены в таблице 5.

Таблица 5. Средние значения содержания эссенциальных микроэлементов в крови и моче населения НАО.

Элемент	n	Результаты анализа для всех посёлков, мкг/л				
		$\bar{X} \pm CO$	$X_{min}-X_{max}$	Процентили, мкг/л		
				5 %	60 %	95 %
Mn	297	12.4±4.9	4.4-38.5	7.5	13.2	22.1
Co	297	0.62±0.24	0.37-2.8	0.42	0.63	1.0
Cu ^(мг/л)	297	1.1±0.23	0.58-2.4	0.77	1.1	1.5
Zn ^(мг/л)	297	8.9±1.9	4.1-14.5	5.9	9.3	12.1
Se	297	124±19	85-227	97.9	127	160
Br-M**	66	4030±4500	542-29760	877	5371	11760
I-M	66	161±825	35.4-6000	42	166	1488

Примечание: *- среднее геометрическое значение концентрации в (мкг/л), за исключением Zn и Cu – в (мг/л), а также I и Br – (мкг/г креатинина); ** - концентрация элементов в моче.

Установлено среднее геометрическое значение концентрации меди в крови жителей НАО, которое составляет 1.1 мг/л, что в целом сопоставимо со среднемировым уровнем концентрации данного элемента в цельной крови. Для Cu наблюдается значимое ($p < 0.001$) различие в её концентрации в крови мужчин – 1.02 и женщин – 1.15 мг/л. Для Zn наблюдается противоположная зависимость: в крови мужчины цинка значимо ($p < 0.001$) больше (9.4 мг/л), чем в крови женщин (8.6 мг/л).

Исходя из определённого ежедневного среднелюдового потребления населением рыбы (110 г/сут.), жители НАО получают ~ 0.7 мг цинка в день, при суточной физиологической потребности 12 мг/сут (т.е. на уровне 5 %). С рыбой также поступает около 4-5 % от необходимого суточного потребления меди, установленного на уровне 1 мг/сут.

В крови населения НАО определена сопоставимая со среднемировой (129 мкг/л) концентрация Se – 124 мкг/л. Значимой разницы между содержанием Se в зависимости от пола, возраста, посёлка проживания не обнаружено. В целом уровень концентрации данного элемента в крови населения находится на стабильном уровне со стандартным отклонением результатов 19 мкг/л. Из результатов анализа анкетных данных и сопоставления их с определёнными нами уровнями концентрации селена в рыбе выявлено, что население НАО получает с рыбой в среднем порядка 40 мкг Se в сутки, что составляет практически 100 % суточной нормы.

Обеспеченность населения йодом и бромом оценивалась по содержанию данных элементов в моче. Среднее содержание I в моче жителей НАО составляет 161 мкг/г креатинина, что говорит об отсутствии недостатка йода на уровне популяции (недостаток при $[I] < 100$ мкг/л). Концентрация Br значительно больше и составляет 4030 мкг/г креатинина с сильным разбросом единичных значений. Референсных значений концентрации брома в моче

пока не установлено в связи с его недавним включением в разряд эссенциальных элементов. Для исследуемых элементов чёткие связи с рационом питания населения не выявлены несмотря на то, что морская рыба обладает большим содержанием обоих элементов.

Благодаря использованию подхода, рекомендованного ИЮПАК и международной федерацией клинической химии и лабораторной медицины, включающего в себя: использование критериев отсеивания априори и апостериори; отбор достаточного числа проб (более 120); использование достоверных критериев исключения из выборки; применение чувствительного, прецизионного и точного метода анализа и др., оказалось возможным впервые установить референсные уровни концентрации токсичных и эссенциальных элементов для населения НАО. Использование 95 % процентиля в качестве индикатора фоновой экспозиции населения предоставляет возможность в дальнейшем оценить изменения фонового содержания элементов в крови населения НАО, а также сравнивать результаты с мировыми референсными уровнями элементов. В связи с тем, что отбор проб мочи был возможен только для 66 человек, данные концентрации невозможно считать референсными, однако можно использовать в качестве информационных при проведении мониторинга населения Арктики.

Полученные референсные уровни концентрации токсичных и эссенциальных элементов в крови населения НАО и их сравнение с мировыми уровнями содержания элементов в Арктических странах, таких как Норвегия и Канада приведены в таблице 6.

Таблица 6. Сравнение референсных уровней концентрации элементов в крови населения НАО и других Арктических стран.

Элемент	Группа	N	Референсный уровень НАО (Доверительный интервал (95 %))	Норвегия (90 %иль)	Канада Референсный уровень (95 %иль)
As	Все	297	34.6 (26.0-43.5)	8.84	2.0
Hg	Все	297	13.9 (12.3-16.3)	6.51	2.3
Cd	Курильщики	95	2.4 (1.7-2.8)	1.212*	- ^a
	Не курят	200	1.1 (0.7-1.4)		0.83
Pb	Все	297	114 (92-156)	37.08	33
Se	Все	297	160 (153-165)	145.1	240
Co	Мужчины	93	0.68 (0.61-0.78)	0.271*	0.38^b
	Женщины	204	0.98 (0.85-1.21)		
Mn	Мужчины	93	22.5 (18.6-23.8)	13.77*	14
	Женщины	204	24.3 (22.2-28.3)		16
Cu	Мужчины	93	1.30 (1.25-1.38)	1.366*	1.0
	Женщины	204	1.52 (1.43-1.72)		1.3
Zn	Мужчины	93	12.3 (11.8-12.6)	10.835*	7.9
	Женщины	204	9.6 (9.0-9.8)		6.7

Примечание: * - для Норвегии не установлено критериев различия по полу и табакокурению; а – данные для курящих людей не установлены; б – нет разделения по полу для Co.

Из представленных в таблице данных видно, что концентрация мышьяка и ртути выше у населения НАО по сравнению с населением Норвегии и Канады, что, по всей вероятности, связано с более высокими уровнями потребления рыбы населением НАО. Содержание кадмия находится на сходных уровнях. Обращают на себя внимание более чем в 3 раза превышающие уровни свинца в крови населения НАО. Выявить причину высоких концентраций свинца в организме жителей НАО в рамках настоящего исследования не удалось, однако выявленный факт требует дальнейших исследований. Содержание большинства эссенциальных элементов находится на одном уровне или выше, чем в других Арктических странах, что говорит о достаточном поступлении эссенциальных элементов с пищей для населения НАО.

В *пятом разделе* приведены методические рекомендации по проведению регионального биоэкологического мониторинга в Арктической зоне Российской Федерации, разработанные на основании проведённой научно-исследовательской работы. Предложен проект методических рекомендаций по проведению биоэкологического мониторинга в Арктической зоне РФ, основанный на опыте реализации БЭМ на территории НАО.

Результаты работы успешно внедрены в научную и образовательную деятельность ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», в практику деятельности лаборатории арктического биомониторинга САФУ. Оптимизированные и модифицированные методики с установленными метрологическими характеристиками применимы для использования при анализе содержания токсичных и эссенциальных микроэлементов в продуктах питания и биологических жидкостях всего населения АЗРФ с обеспечением высокого уровня достоверности получаемых результатов измерений. Разработанные методические рекомендации успешно применяются при проведении мониторинга на территории ЧАО и анализа биологического материала из ЯНАО.

Разработанный алгоритм выполнения программы биоэкологического мониторинга (схематическое изображение) приведен на рисунке 9. Полная схема приведена в диссертационной работе.



Рисунок 9 – Схематическое изображение алгоритма осуществления программы биоэкологического мониторинга

Основные результаты и выводы

1) Обоснован выбор фонового региона АЗРФ – Ненецкого автономного округа; сформированы районы отбора проб и виды объектов исследования с учётом характерной доли и уровней потребления конкретных видов рыбы; учтено влияние рациона питания жителей на элементный статус населения, методом анкетирования оценено влияние сопутствующих факторов – возраста, пола, табакокурения, охоты и др.

2) Разработано методическое обеспечение позволяющее проводить экспресс-анализ 4 токсичных Hg, As, Pb, Cd и 7 эссенциальных Cu, Zn, Co, Mn, Se, I, Br методом ИСП-МС в мышечной ткани рыб и биологических жидкостях человека (кровь, моча) с высокой точностью, прецизионностью и чувствительностью: относительная погрешность результатов составляет $< 14 \%$; ОСО результатов – $< 12 \%$; доля проб с концентрацией токсичных элементов менее ПКО – $< 18 \%$; эссенциальных элементов – 0% во всех исследуемых матрицах. Отличительной особенностью является экспрессность методики измерений (до 36 проб рыбы и 72 проб крови за 2-4 часа) и простота пробоподготовки.

3) В результате анализа мышечной ткани рыбы выявлено наименьшее содержание токсичных элементов в наиболее потребляемых населением проходных видах. В пресноводных (особенно в хищниках) найдено повышенное содержание ртути. Аккумуляция ртути в щуке связана с увеличением возраста и массы особи (прирост 40 мкг/кг Hg на 1 кг массы щуки), биомагнификация (в 2 раза) наблюдается при переходе к более высокому звену пищевой цепи (от плотвы к щуке). В морской рыбе обнаружены концентрации As $\sim$ в 4 раза превышающие установленные ПДК (5 мг/кг) обусловленные высоким содержанием малотоксичных органических соединений мышьяка.

4) Впервые выявлены значимые ассоциации между As и I ($n = 103$, $p < 0.001$, $r = 0.77$), а также As и Br ($n = 103$, $p < 0.001$, $r = 0.65$), свидетельствующие об едином источнике поступления данных элементов в организм рыбы, а также на основании сопоставимых с Se/Hg молярные соотношения Cu/Hg установлен протекторный механизм меди по отношению к ионам ртути. В мышечной ткани пресноводных рыб обнаружены минимальные соотношения Se/Hg и Cu/Hg < 10 .

5) Впервые установлены референсные уровни содержания токсичных и эссенциальных элементов в крови населения НАО – фонового региона АЗРФ, которые составляют: As – 34.6; Hg – 13.9; Cd – 1.1; Pb – 114; Se – 160; Co (М – Мужчины) – 0.68, Co (Ж – Женщины) – 0.98; Mn (М) – 22.5, Mn (Ж) – 24.3 мкг/л и Cu (М) – 1.30, Cu (Ж) – 1.52; Zn (М) – 12.3, Zn (Ж) – 9.6 мг/л .

6) Разработана прогностическая модель для дифференцированной оценки содержания ртути в крови населения с коэффициентом детерминации ($R^2 = 0.86$), показывающая, что с увеличением уровня потребления

населением НАО пресноводных видов рыб на каждые 150 г в неделю содержание ртути в крови увеличивается в среднем на 0.39 ± 0.05 мкг/л. Более высокие средние концентрации ртути выявлены в крови жителей прибрежных посёлков – 6.5 мкг/л по сравнению с проживающими морских побережий – 3.8 мкг/л. Для мышьяка установлена обратная зависимость: 3.0 мкг/л – в крови материкового и 7.6 мкг/л – в крови прибрежного населения. Указанные зависимости связаны с преобладанием в рационе пресноводных видов рыб над морскими в материковых посёлках и наоборот.

7) Установлено, что значимое накопление ртути в крови населения происходит только при употреблении в пищу рыбы с молярным соотношением Se/Hg и Cu/Hg < 10, что свидетельствует об антагонизме данных элементов и их протекторной функции по отношению к ртути при молярном соотношении > 10.

8) Разработаны и предложены к применению рекомендации для реализации биоэкологического мониторинга на территории регионов Арктической зоны Российской Федерации на примере регионального биоэкологического мониторинга в Ненецком автономном округе. Представленная общая схема проведения биоэкологического мониторинга включает определение многоэлементного статуса населения, как неотъемлемую часть системного биоэкологического мониторинга воздействия антропогенной нагрузки на Арктический регион. Данные рекомендации в настоящее время внедрены в практику работы лаборатории арктического биомониторинга САФУ имени М.В. Ломоносова.

Основное содержание диссертации представлено в следующих публикациях:

Научные статьи, опубликованные в журналах, входящих в базы Scopus, Web of Science, RSCI, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ:

1. **Sobolev N.**, Aksenov A., Sorokina T., Chashchin V., Ellingsen D. G., Nieboer E., Varakina Yu., Veselkina E., Kotsur D., Thomassen Y. Essential and non-essential trace elements in fish consumed by indigenous peoples of the European Russian Arctic // *Environmental Pollution*. – 2019. – Vol. 253. – P. 966-973. doi: 10.1016/j.envpol.2019.07.072 (IF 6.792, Q1).

2. **Sobolev N.**, Aksenov A., Sorokina T., Chashchin V., Ellingsen D. G., Nieboer E., Varakina Yu., Plakhina E., Onuchina A., Thomassen M.S., Thomassen Y. Iodine and bromine in fish consumed by indigenous peoples of the Russian Arctic // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10. – № 5451. – P. 1-8. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62242-1> (IF 3.998, Q1).

3. **Sobolev N.**, Nieboer E., Aksenov A., Sorokina T., Chashchin V., Ellingsen D. G., Varakina Yu., Plakhina E., Kotsur D., Kosheleva A., Thomassen Y. Concentration dataset for 4 essential and 5 non-essential elements in fish collected in Arctic and sub-Arctic territories of the Nenets Autonomous and

Arkhangelsk regions of Russia // Data in brief. – 2019. – Vol. 27. – № 104631. – P. 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104631> (IF 0.105, Q4).

Иные публикации:

4. **Соболев Н.А.**, Кошелева А.Е., Белова Н.И., Сорокина Т.Ю., Томассен И. Исследование содержания токсичных и эссенциальных микроэлементов в биологических жидкостях населения НАО // Сборник тезисов II международной конференции «Биомониторинг в Арктике», г. Архангельск, Россия, 27-28 октября 2020. – Архангельск: Изд-во САФУ им. М.В. Ломоносова. – 2020. – С. 53-56.

5. Веселкина Е.А., Варакина Ю.И., **Соболев Н.А.**, Аксенов А.С. Биоаккумуляция стойких неорганических поллютантов в мышечной ткани северных видов рыб // Сборник тезисов международной конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность», г. Севастополь, Россия, 23-26 сентября 2019. – Севастополь: Изд-во ФГБАОУ ВО "Севастопольский государственный университет". – 2019. – С. 379-381.

6. Веселкина Е.А., Варакина Ю.И., **Соболев Н.А.** Сравнительный анализ методов пробоподготовки образцов рыбы sp. Coregonidae для определения следовых концентраций неорганических загрязнителей // Сборник тезисов международной конференции «Биомониторинг в Арктике», г. Архангельск, Россия, 26-27 ноября 2018. – Архангельск: Изд-во САФУ им. М.В. Ломоносова. – 2018. – С. 192-195.

7. Веселкина Е.А., **Соболев Н.А.** Проблемы химической и микробиологической безопасности в российской Арктике // Сборник тезисов I международной молодежной научно-практической конференции «Арктические исследования: от экстенсивного освоения к комплексному развитию», г. Архангельск, Россия, 26-28 апреля 2018. – Архангельск: Изд-во САФУ им. М.В. Ломоносова. – 2018. – С. 158-162.

8. **Sobolev N.**, Aksenov A., Thomassen Y., Kosheleva A., Veselkina E., Chashchin V., Sorokina T. Analysis of trace elements distribution by biological pathways on the territory of European Russia Arctic using ICP-MS technique // Сборник тезисов международной конференции «9th Nordic Conference on Plasma Spectrochemistry», г. Лоен, Норвегия. 10-13 июня 2018. – Осло: National Institute of Occupational Health. – 2018. – С. 115.

Подписано в печать 01.03.2021. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 7444.

Отпечатано с готового оригинал-макета
В Издательском доме им. В.Н. Булатова САФУ
163060, г. Архангельск, ул. Урицкого, д. 56