

УДК 581.192:615.322:599.73.5

ТОКСИЧНЫЕ ФТАЛАТЫ В КОРМОВЫХ РАСТЕНИЯХ СУХИХ СТЕПЕЙ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ

© 2021 г. А. Е. Скопин^{1, *}, А. А. Анискина², Г. В. Пермякова², С. Р. Лоскутов²,
Б. Д. Абатуров³, Р. Р. Джапова⁴, Е. Ч. Аюшева⁴

¹Всероссийский научно-исследовательский институт охотничьего хозяйства и звероводства
им. проф. Б.М. Житкова, Киров, Россия

²Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Красноярск, Россия

³Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, Москва, Россия

⁴Калмыцкий государственный университет им. Б.Б. Городовикова, Элиста, Россия

*e-mail: scopin@bk.ru

Поступила в редакцию 16.12.2020 г.

После доработки 16.02.2021 г.

Принята к публикации 20.02.2021 г.

Представлены предварительные данные по первичному скринингу дибутилфталата в кормовых растениях и помете травоядных на пастбищах в Ростовской области и Калмыкии. Дибутилфталат зарегистрирован в 7 видах растений: *Phlomis pungens* Willd., *Lepidium latifolium* L., *Lepidium perfoliatum* L., *Anabasis aphylla* L., *Limonium gmelinii* (Willd.) O. Kuntze, *Salicornia europaea* L., *Salsola soda* L. Наибольшая концентрация этого соединения обнаружена в видах семейства Amaranthaceae. Из протестированных образцов помета травоядных дибутилфталат выделен только из помета сайгака (*Saiga tatarica* L., 1766). Поступление в организм сайгака данного ксенобиотика связано с тем, что содержащие дибутилфталат растения входят в группу его основных кормов. Высказываются предположения о возможном потенциальном воздействии дибутилфталата в кормах на численность популяции копытных. Представлен обзор токсического и физиологического действия фталатов на организм млекопитающих. Необходимо проведение мониторинговых исследований по выявлению источников загрязнения фталатами в местах обитания сайгака.

Ключевые слова: дибутилфталат, химический состав, кормовые растения, сайгак

DOI: 10.31857/S0042132421040062

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия антропогенное загрязнение все интенсивнее затрагивает природные экосистемы. Подавляющее большинство аналитических работ в этой области посвящены накоплению и циркуляции различных тяжелых металлов в экосистемах, и на порядок меньше исследований – по антропогенным загрязнителям органического происхождения. К настоящему моменту техногенная органика уже проникла даже в самые изолированные уголки планеты. Огромные объемы пластика обнаружены на вершинах неприступных гор, в глубоководных впадинах океана и в не заселенных человеком территориях (Eriksen et al., 2014; Jambeck et al., 2015; Bergmann et al., 2015, 2019; Morgana et al., 2018; Ostle et al., 2019; Shahnawaz et al., 2019; Microplastics ..., 2020; Streit-Bianchi et al., 2020; Zantis et al., 2021). Сельскохозяйственные земли оказались наиболее широко загрязнены микропластиком по всему миру, но точные уровни его концентраций и особенно-

сти распределения в экосистемах неизвестны, и реальное экологическое значение подобного загрязнения до сих пор не оценено (Piehl et al., 2019). Пластик может выступать в качестве источника загрязнения самыми разнообразными соединениями, но в последнее время пристальное внимание уделяется веществам, разрушающим эндокринную систему – от бисфенола А, обладающего ярко выраженным эстрогенным эффектом, до различных фталатов, снижающих уровень тестостерона в организме (Teuten et al., 2009; Fred-Ahmadu et al., 2020).

Фталаты представляют собой обширную группу химических соединений – смесь продуктов деградации искусственных полимерных материалов, которые нередко доминируют в объемах загрязняющих веществ в природных водах (Gunaalan et al., 2020). Одним из обычных компонентов микропластика является дибутилфталат – эфир фталевой кислоты и пластификатор, образующийся в процессе постепенного разло-

жения отходов и легко мигрирующий в окружающую среду, а высокая температура еще больше ускоряет высвобождение этого вещества из фрагментов пластика (Benjamin et al., 2015; Ye et al., 2020). Дибутилфталат входит в список веществ, использование и уровень безопасного потребления которых регламентируется в европейских официальных документах (Silano et al., 2019). Особую опасность фталаты представляют при постоянном поступлении, поскольку они достаточно быстро трансформируются и выводятся из организма млекопитающего. У человека дибутилфталат выводится в течение 48 ч (Frederiksen et al., 2007).

В абиотических условиях период полураспада дибутилфталата посредством водного гидролиза составляет 22 года, под действием атмосферного фотоокисления – до 6 дней, а при биологической деградации скорость распада этого фталата ускоряется: полное биоразложение в морских осадках происходит в течение двух месяцев (Staples et al., 1997). Пластиковые отходы на стадии биodeградации являются перманентным источником фталатов и поддерживают их циркуляцию в биосфере. Таким образом, создается псевдоустойчивость фталатов, что может привести к хроническому загрязнению экосистем и отразиться на состоянии здоровья диких животных (Hart et al., 2016).

После попадания в почву фталаты легко проникают в растения, постепенно перемещаясь из корней в листья (Sun et al., 2015). Ингибируя метаболизм питательных веществ, эти поллютанты изменяют химический состав всего растения, что выражается в снижении концентрации белка и других компонентов (Li et al., 2006). Наличие токсичных фталатов в эфирном масле различных трав отмечалось неоднократно, в частности, у видов рода *Artemisia* L. (Azimova, Glushenkova, 2012), поэтому, несмотря на то, что их наличие в растении, в том числе в маслах, связывали преимущественно с техногенным загрязнением (Graham, 1973; Schmidt, Wanner, 2016; Adams, 2017), были предположения и об эндогенном происхождении фталатов. В последнее время появились работы, подтверждающие возможность эндогенного синтеза фталатов в растениях, грибах и микроорганизмах (Шафикова и др., 2019; Tian et al., 2016). Тем не менее, вне зависимости от источника происхождения, фталаты в составе растительных кормов поступают с пищей в организм консументов, могут негативно воздействовать на эндокринную систему и выступать в качестве триггеров мутагенеза (Sharma, Kaur, 2020).

По имеющимся медицинским исследованиям известно, что дибутилфталат, как и многие другие фталаты, может оказывать разрушающее воздействие на гормональную и репродуктивную системы организма и выступать одной из

причин бесплодия млекопитающих (Fisher et al., 2004; Matsumoto et al., 2008; Huang et al., 2009; Veeramachaneni, Klinefelter, 2014; Jeddi et al., 2016; Lyche, 2017; Silano et al., 2019; Roth et al., 2020). Экспериментально доказано гепатотоксическое действие фталатов, проявляющееся в провоцировании воспалительных процессов, нарушении структуры клеток и истощении антиоксидантной ферментной защиты (Radha, Mahaboob Basha, 2020). Дибутилфталат выводится из организма млекопитающего через мочу и помет, поэтому химический анализ выделений позволяет судить о поступлении этого соединения с пищей (Frederiksen et al., 2007; Guo et al., 2011; Hart et al., 2016; Tao et al., 2021).

Цель исследования – проведение скрининга растений и помета травоядных млекопитающих на наличие широко распространенного экологически опасного соединения – дибутилфталата (C₁₆H₂₂O₄) с оценкой его экологического значения на степных пастбищах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Сбор кормовых растений и помета травоядных проводили в октябре 2018 и в мае 2019 г. на разных участках экспериментальных вольеров в ассоциации “Живая природа степи” (Орловский район, Ростовская область) и в северной части буферной зоны заповедника “Черные земли” (Республика Калмыкия). Растения собирали в бумажные пакеты, высушивали в тени при комнатной температуре. Сборный образец по каждому виду растений составлял не менее 150 г сухой массы. Свежий помет, собранный в поле, высушивали при температуре 35–40°C в лаборатории в чашках Петри, с периодическим его перемешиванием. Сборный образец помета от нескольких особей одного вида травоядных составлял не менее 50 г сухой массы. На наличие фталатов протестировано 29 видов наиболее часто встречающихся представителей кормового разнотравья: *Artemisia austriaca* Jacq., *A. arenaria* DC., *A. santonica* L. (syn. *A. caerulea* L.), *A. lerchiana* Weber.ex Stechm., *A. pauciflora* Weber.ex Stechm., *Ephedra distachya* L., *Anabasis aphylla* L., *Salicornia europaea* L. (syn. *S. fruticosa* L.), *S. herbacea* Fée ex Ung.-Sternb.), *Salsola soda* L., *Bassia sedoides* (Pall.) Aschers (syn. *Sedobassia sedoides* (Pall.) Freitag & G. Kadereit), *Atriplex aucheri* Moq., *Limonium gmelinii* (Willd.) O. Kuntze, *Galatella villosa* (L.) Reichenb., *G. tatarica* (Less.) Novopokr. (syn. *G. sedifolia* subsp. *dracunculoides* (Lam.) Greuter), *Kochia prostrata* (L.) Schrad. (syn. *Bassia prostrata* subsp. *prostrata* A. J. Scott.), *Suaeda salsa* (L.) Pall., *Pastinaca clausii* (Lebed.) Calest., *Chaerophyllum prescottii* DC., *Trinia multicaulis* (Poir.) Schischk., *Prangos odontalgica* (Pall.) Herrnst.&Heyn., *Achillea millefolium* L., *Tanacetum achilleifolium*

Таблица 1. Содержание дибутилфталата в кормовых растениях и помете сайгака

Виды растений и образцы помета травоядных	Место и время сбора образца	Время удерживания, мин	Линейный индекс удерживания	Концентрация дибутилфталата, %
<i>Phlomis pungens</i> Willd.	Ростовская область, май 2019	38.929	1970	4.054
<i>Lepidium perfoliatum</i> L.	Ростовская область, май 2019	38.93	1970	3.775
<i>Lepidium latifolium</i> L.	Ростовская область, май 2019	38.928	1970	2.675
<i>Anabasis aphylla</i> L.	Республика Калмыкия, октябрь 2018	38.93	1970	0.710
<i>Limonium gmelinii</i> (Willd.) O. Kuntze	Ростовская область, октябрь 2018	38.933	1970	2.003
<i>Salicornia europaea</i> L.	Ростовская область, октябрь 2018	46.659	1948	6.501
<i>Salsola soda</i> L.	Ростовская область, октябрь 2018	38.928	1970	5.906
Помет сайгака (<i>Saiga tatarica</i> L.)	Ростовская область, май 2019	46.673	1964	1.180

(Bieb.) Sch. Bib, *Tripleurospermum perforatum* (Merat.) M. Lainz (syn. *Tripleurospermum inodorum* (L.) Sch.-Bip.), *Lepidium latifolium* L., *L. perfoliatum* L., *Verbascum phoeniceum* L., *Falcaria vulgaris* Bernh., *Tulipa gesneriana* L., *Phlomis pungens* Willd. (syn. *Phlomis herba-venti* subsp. *pungens* (Willd.) Maire ex De-Filippis). Латинские названия растений приведены по принятым руководствам (Бакташева, 2012; Czerepanov, 2007) и по сайту <https://www.catalogueoflife.org>. На присутствие фталатов проанализирован помет сайгака (*Saiga tatarica* L., 1766), бизона (*Bison bonasus* L., 1758), лошади Пржевальского (*Equus ferus* Boddaert, 1785) и двугорбого верблюда (*Camelus ferus* Przewalskii, 1878), свободно пасущихся на пастбищах.

Образцы растений подготавливали методом дробной мацерации при комнатной температуре. Помет анализировали без какой-либо подготовки, только измельчали и помещали в виалы объемом 15 мл (виалу заполняли на 2/3 объема).

Анализируемое сырье заливали пентаном поэтапно. Время экстракции семь суток. Из них в течение четырех суток материал экстрагировали с трехкратным объемом экстрагента. Далее сырье прессовали и в течение двух суток проводили экстракцию с однократным объемом чистого экстрагента. Завершающий этап – экстракция в течение суток оставшимся объемом экстрагента.

Определение фталатов в растениях выполняли на хромато-масс-спектрометре “Agilent 5975C-7890A” (США) с использованием автоматического пробоотборника для жидких образцов (Agilent 7683). Применяли 3-метровую кварцевую колонку HP-5 с внутренним диаметром 0.25 мм. В качестве газа использован гелий с постоянным потоком 1.1 мл/мин. Начальный изотермический участок колонки 50°C. Подъем температуры в колонке со скоростью 4°C/мин до 200°C и при скорости 10 – до 220°C.

Анализ помета выполнен на том же хромато-масс-спектрометре с использованием парофазного пробоотборника HeadSpace Sampler G 1888. Температура термостата пробоотборника 100°C. Время выдержки образца в термостате 7 мин. Температура испарителя 280°C. Использована та же колонка, что и при определении образцов растений. Содержание фталатов указано в % от общего содержания (доля площади пика фталатов от суммарной площади пиков других соединений на хроматограмме).

Идентификацию фталатов проводили с использованием базы данных масс-спектральной библиотеки NIST05a.L и значений линейных индексов удерживания с помощью программы AMDIS (Ткачев, 2008; D’Arcy, Mallard, 2004; NIST Chemistry Web Book, 2018).

РЕЗУЛЬТАТЫ

При скрининге дибутилфталат обнаружен в химическом составе семи видов разнотравья (24% от общего числа проанализированных видов) (табл. 1). Общее количество идентифицированных соединений с помощью хромато-масс-спектрометра в каждом виде трав может достигать сотни соединений, но большинство из них имеют крайне низкую концентрацию (доли от процента). Компоненты химического состава, содержание которых превышает 1%, можно рассматривать как основу химического состава растений в проанализированной пробе. Дибутилфталат занимает существенную долю в видовом химическом профиле у исследованных трав (табл. 1). Особенно значительна концентрация дибутилфталата в представителях семейства Amaranthaceae. У солероса (*Salicornia europaea* L.) дибутилфталат имеет наибольшую концентрацию среди всех идентифицируемых соединений, что показывает важную роль этого соединения в метаболизме сукку-

лента. Кроме того, у солероса выделен и диизобутилфталат (0.7%).

При химическом анализе помета дибутилфталат был выделен только из образцов от сайгака в концентрации, показывающей значительную долю поступления этого соединения с кормом. В образцах помета других травоядных дибутилфталат не обнаружен.

ОБСУЖДЕНИЕ

До настоящего исследования анализ кормовых растительных ресурсов в степной зоне России на наличие фталатов не проводился, поэтому представленные данные – первые предварительные оценки по встречаемости этих соединений в природной флоре региона. Высокую концентрацию дибутилфталата в растениях вряд ли можно рассматривать только с точки зрения его эндогенного синтеза в виду его высокой концентрации в химическом профиле трав, поэтому наиболее вероятный источник растительных фталатов – продукты химической и микробиологической трансформации пластиковых отходов в окружающей среде.

Фталаты в пищевых растениях обычно не встречаются, или их концентрация очень низка (Fierens et al., 2017). Но некоторые растения проявляют способность их аккумулировать. В частности, у видов из семейства *Amaranthaceae* содержание дибутилфталата может достигать крайне высоких значений – у *Atriplex cana* Lebed. до 22% от общей суммы вторичных метаболитов в эфирном масле (Wei et al., 2019). Солерос (*Salicornia europaea* L.) неоднократно указывался как концентратор дибутилфталата (Wang et al., 2013b; Samuel et al., 2018). У *Chenopodium album* L. была выявлена незначительная концентрация дибутилфталата (Khomarlou et al., 2018).

Растения не просто накапливают диэфир фталатов, но и трансформируют их с использованием особых ферментов до моноэфиров. Уровень поглощения фталатов растениями может быть связан с интенсивностью липидного обмена. Корни с повышенным содержанием липидов способны накапливать эти гидрофобные соединения (Sun et al., 2015).

Наиболее высокая концентрация дибутилфталата нами отмечена в солянках, что легко объяснимо благодаря более быстрому проникновению органического поллютанта через жидкие среды, чем через почву. Произрастание солянок, как правило, приурочено к берегам водоемов и биотопам с избыточным увлажнением. Максимальная концентрация дибутилфталата зарегистрирована нами в солеросе (*Salicornia europaea* L.), который является однолетником. Анализ концентрации фталатов в солянках, в случае конта-

минации среды растворимыми формами этих соединений, вероятно будет отражать общее состояние загрязнения локального биотопа в текущий вегетационный сезон.

Значительные территории Западного Прикаспия в течение десятилетий подвергались искусственному орошению. Чем длительнее было орошение, тем интенсивнее и масштабнее происходили процессы соленакопления в почвах (Бананова, 1990; Геннадиев и др., 1993; Петров, 1996). На территории Калмыкии в настоящее время широко распространены разные типы почв с повышенной концентрацией солей (Калинин и др., 2018). Смена физико-химического профиля почв в сторону большей солёности, естественно, стала сопровождаться увеличением площадей растительных сообществ засоленных территорий (Бананова, 1990), которые имеют значение в качестве кормового ресурса в основном только для сайгака.

Экспериментально доказано, что разложение микропластика и выделение фталатов в среду зависит от pH раствора. Вымывание фталатов из микропластика в солевых растворах выше, чем в пресной и даже морской воде (Luo et al., 2019; Gupta et al., 2020). Обычно фталаты с более высокой молекулярной массой обладают меньшей растворимостью в воде, но это – относительно и зависит от многих параметров среды: температуры, давления и пр. (Staples et al., 1997). Таким образом, выделение фталатов из пластика будет сильно зависеть от сезона года и состава среды, в которой локализованы отходы. Дибутилфталат как фталат с низкомолекулярной массой в 3700 раз лучше растворяется в воде, чем диэтилгексилфталат, а моноэфир этих фталатов растворяются в воде еще на порядок лучше (Sun et al., 2015). Поэтому территории с засоленными почвами могут представлять собой потенциальные источники загрязнения – естественные резервуары с интенсивными процессами биохимической деструкции пластика и циркуляцией фталатов. Кроме того, на частицах микропластика адсорбируются тяжелые металлы, что еще в большей степени может усиливать токсичность органических отходов (Xu et al., 2020). У домашних копытных резкое увеличение в содержимом рубца концентрации тяжелых металлов происходит сразу после поступления значительного количества микропластика вместе с кормом (Mahadappa et al., 2020).

Суккулентные галофиты аккумулируют в своих тканях большое количество солевых растворов как средство сохранения влаги в растении. Все галофиты по степени их солеустойчивости подразделяют на несколько категорий (Акжигитова, 1982). Солерос (*S. europaea* L.) относится к гипергалофитам – группе, наиболее устойчивой к избыточному составу солей в почве, поэтому он

обильно произрастает на солончаках и по берегам водоемов. Способность накапливать растворы солей объясняет наиболее высокую концентрацию фталатов в этом растении. Разные виды родов *Salsola* L. и *Limonium* Mill. относятся к группам эугалофитов и гемигалофитов, произрастающих на менее засоленных почвах (Акжигитова, 1982), и, соответственно, вероятность поступления фталатов в них ниже, что и подтверждается нашими анализами. Высокое содержание влаги в тканях *Lepidium perfoliatum* L., по сравнению с другими представителями степного разнотравья (Колпиков, 1955), также легко объясняет нахождение водорастворимых фталатов именно у этого весеннего эфемера и их отсутствие у других кормовых растений. В последние годы культура *Lepidium sativum* L. применяется в качестве модельного тест-объекта при токсикологической оценке сред на загрязнение микропластиком и фталатами (Balestri et al., 2019; Pignattelli et al., 2020).

Большинство галофитов имеют мощную корневую систему, превышающую по биомассе надземные части растения (Базилевич, Титлянова, 2008), и наиболее полно охватывающие верхние слои почвы, а у некоторых видов стержневые корни проникают в зону капиллярной каймы засоленных грунтовых вод (Коровин, 1961). Таким образом, водорастворимые поллютанты могут легко проникать в растения. Вследствие этого, антропогенное загрязнение территорий, в том числе фталатами, важно учитывать при развитии системы галофитного растениеводства, кормопроизводства и фитомелиорации, а также при разработке мероприятий по ирригации территорий солеными водами (Шамсутдинов З., Шамсутдинов Н., 2005; Шамсутдинов и др., 2017).

Распространение и запасы кормовых растений, в которых обнаружены фталаты, определяются не только площадью засоленных почв. Общее проективное покрытие видов из родов *Salsola* L. и *Lepidium* L. зависит от мозаичности растительного покрова. В годы массового размножения грызунов, эти растения увеличивают свою биомассу, так как участвуют в формировании растительных сообществ, покрывающих бутаны сусликов и других землероев (Лавренко, 1952; Левина, 1964). Эти галофильные растения обильно произрастают в местах проседания бутанов после размывания осадками. При высокой численности грызунов площадь, занятая бутанами, составляет 1–2%, но локально может достигать 10% от общей площади полупустынных территорий Прикаспийской низменности (Левина, 1964). Соответственно, в эти годы увеличивается естественная продуктивность указанных галофитов на пастбищах. При изучении динамики урожайности растений на аридных пастбищах было показано, что многие эфемеры, в частности солянки, имеют очень сильные межгодовые колебания биомассы на

пастбище (Нечаева, 1980). В итоге запасы кормовых видов солянок могут определять динамику численности и стимулировать начало миграций у травоядных животных, связанных с этими растениями.

Растения-концентраторы фталатов — это рудеральные и малопоедаемые виды, которые избегают потреблять домашние копытные, но активно использует сайгак. *Phlomis pungens*, *Limonium gmelinii*, *Salicornia europaea*, *Lepidium latifolium*, *Salsola soda*, *Anabasis aphylla* не поедаются скотом, и эти растения лишь изредка едят верблюды (Ларин и др., 1951, 1956). Наблюдаемые случаи поедания этих растений домашними копытными объясняются во многом содержанием в них значительного количества протеина и отсутствием возможности выбора других кормов на пастбище, поэтому вышеуказанные растения составляют часть кормовой базы преимущественно в осенне-зимний период (Курочкина и др., 1986). Кроме того, в зимний период солянки (*Salsola*, *Salicornia* и *Anabasis*), содержащие алкалоиды (Растительные ресурсы ..., 2008), теряют или снижают свою токсичность. Чаще всего поедание солянок скотом и овцами отмечено после заморозков, что дополнительно связывают с вымыванием солей из естественных кормов после обильных осенних осадков (Якубов, 1955; Унчиев, 1960). Солянки — часто вынужденный корм, поэтому овцы, лошади и крупный рогатый скот подходят очень избирательно к поеданию определенных видов растительных-галофитов (Михеев, 1935; Якубов, 1955; Курочкина и др., 1986). Домашние травоядные часто не едят растения, в которых накапливаются фталаты, или их потребление крайне незначительно, поэтому из помета лошади, бизона и верблюда мы не смогли выделить дибутилфталат.

Большинство растений, где зафиксирован дибутилфталат, являются кормовыми для сайгака. Представители родов *Anabasis*, *Lepidium*, *Phlomis*, *Limonium* и *Salsola* входят в состав рациона этого копытного, к тому же солянки и анабазис могут быть важнейшим осенне-зимним кормом, необходимым для выживания вида в природе (Лебедева 1959, 1960; Банников и др., 1961; Фандеев, Слудский, 1982; Жирнов и др., 1998а; Абатуров и др., 2008, 2019). Обнаружение дибутилфталата в помете сайгака напрямую ассоциируется с его проникновением в организм вместе с растениями. У домашних копытных поступление фталатов в организм также напрямую связывают с кормами (Fierens et al., 2012). Фталаты хорошо всасываются в желудочно-кишечном тракте (Luche, 2017). Хотя возможно попадание этих соединений через водопой и при вдыхании пыли, содержащей микрочастицы поллютанта (Zhang et al., 2019).

Весной сайгак практически не посещает водопой, пополняя дефицит влаги только за счет кор-

мов (Фандеев, Слудский, 1982), поэтому выбор растений с высоким содержанием воды, а это в первую очередь галофиты и эфемеры, и служит основным источником поступления фталатов в организм травоядного. Отличия в кормовых предпочтениях сайгака по сравнению с другими растительноядными млекопитающими связаны с большей его устойчивостью к потреблению токсичных растений. На территории Калмыкии сайгак исторически придерживался солонцеватых степей (Орлов, 1928), что косвенно подтверждает его тесную зависимость от кормов, представленных галофитами.

Популяционную структуру свободно пасущихся травоядных определяют в первую очередь структура среды обитания и состояние кормовых ресурсов (Owen-Smith, 2010). Численность сайгака в северо-западной части Прикаспийской низменности в последние годы находится на низком уровне, и разрабатываются стратегии по его сохранению (Неронов и др., 2013). Предположение, что первопричиной резкого снижения численности сайгака был чрезмерный промысел и браконьерство (Рожков, Проняев, 2012; Каримова и др., 2020), не проясняет ситуацию со стабильно низкой численностью на протяжении последних лет в пределах заповедных территорий, где антропогенный фактор отсутствует. Одной из гипотез, объясняющих современное состояние численности сайгака в Прикаспии, рассматривают смену растительного покрова пастбищ в сторону преобладания ковыльных степей, менее пригодных для существования этого травоядного (Абатуров, 2007). На эту изолированную популяцию дополнительно накладывается фактор отсутствия миграций у сайгака и его переход к стационарному обитанию, что значительно снижает возможности избирательного питания и перемещения в биотопы с большими запасами и доступностью корма (Близнюк, 2009).

По статистическим данным последних лет численность сайгака в Калмыкии (Богун, 2019) находится на низком уровне, и отсутствует ожидаемый рост у этой популяции в условиях режима охраны. Однако для этой антилопы характерно быстрое восстановление популяции. Это всегда происходило после многократно наблюдаемых эпизодов катастрофического снижения численности копытных во время джутов — периодов с суровыми зимними климатическими условиями на фоне острой нехватки кормов (Слудский, 1963). У сайгака основной механизм быстро восстанавливать численность давно известен и связан с ранним половым созреванием и вовлечением молодых самок в размножение при сформированной половозрастной структуре популяции (Жирнов и др., 1998б). Но в последние годы для калмыцкой популяции сайгака зарегистрированы заметные изменения в показателях размножения

(растянутость периода гона, сдвигнутость гона на более поздние сроки — конец декабря—начало января, пропуск эструсов у самок). Причина этих изменений не совсем понятна и в основном объясняется нехваткой половозрелых самцов в популяции (Кокшунова, 2013). Для других популяций сайгака таких изменений в размножении не зарегистрировано, поэтому для волго-уральской популяции сайгака в последние годы отмечено заметное возрастание численности (Сапанов, 2016). Таким образом, антропогенное загрязнение может представлять гораздо большую угрозу для стационарно живущей калмыцкой популяции и вольерных группировок, чем для широко мигрирующих животных, формирующих другие популяции сайгака.

Сайгак — гаремное животное, и репродуктивное здоровье ведущих самцов имеет особо важное значение для поддержания жизнеспособности популяции. Гон сайгака проходит в декабре, когда популяция уже перешла на питание осенне-зимними кормами, включающими разные виды солянок. Поэтому нельзя исключать возможное влияние ксенобиотиков, накапливающихся в этих растениях, на состояние репродуктивной системы животных. Дибутилфталат может оказывать влияние на начало наступления эструса и его течение (Salazar et al., 2004).

Загрязнение дибутилфталатом во многом лежит в непознанной многогранной плоскости цикла микропластика в экосистемах (Rillig, Lehmann, 2020). Его источником могут выступать различные пластиковые отходы и удобрения (Vikelsøe et al., 2002; Zhang et al., 2015, 2019; Sweeney et al., 2016). Это соединение легко распространяется в атмосфере и с осадками, а попадая в почву, проникает в растения, а затем в организм травоядных (Wang et al., 2013a; Selvaraj et al., 2015; Zhang et al., 2019; Ma et al., 2020; Langova et al., 2020). Косвенно это подтверждается повышенной концентрацией некоторых эфиров фталовой кислоты в навозе животных (Zorníková et al., 2011). Особо высокий уровень фталатов в окружающей среде отмечен в жаркий летний сезон, что объясняется большей растворимостью эфиров фталевой кислоты при повышенной температуре (Zorníková et al., 2011; Zhang et al., 2015). В последние годы все больше появляется аналитических работ, доказывающих передачу токсичных фталатов через грудное молоко, плаценту и слизистые покровы у млекопитающих (Enke et al., 2013; Kim et al., 2015; Lyche, 2017; Hlisníková et al., 2020).

Фталаты — липофильные соединения, поэтому они легко встраиваются и концентрируются в жировой ткани позвоночных. По индикации фталатов в жировой ткани, печени и молоке можно судить об интенсивности загрязнения ксенобиотиками кормов и безопасности использования

продуктов животного происхождения (Jarošová, 2006; Fierens et al., 2012; Frias, 2020). У копытных возрастание жирности молока сопровождается повышением в нем концентрации фталатов (Ge et al., 2016). В молоке овец зарегистрированы максимально рекордные уровни концентрации фталатов — до 20000 мкг/кг сухой массы, поэтому неудивительно, что встречаемость фталатов в тканях ягнят, питающихся молоком, выше, чем у взрослых животных (Rhind et al., 2007). Фталаты легко абсорбируются в кишечнике и изменяют метаболизм глюкозы в организме. Продукты деградации дибутилфталата могут вызывать инсулинорезистентность у самцов, развитие диабета у самок и приводить к ожирению (Majeed et al., 2017).

Однако об особенностях метаболизма фталатов в организме копытных после их поступления с кормом еще много неизвестно. В экспериментах по деградации частиц пластика в илах было показано нарушение процессов анаэробной ферментации, связанное со снижением образования метана и водорода (Peller et al., 2020). Скорее всего, в процессе переваривания корма в рубце у копытных фталаты могут оказывать влияние на разнообразие и активность симбиотных анаэробных микроорганизмов. Часть анаэробов — уникальные виды метаногенов, которые используют водород, а метан в свою очередь представляет собой один из конечных продуктов ферментации ими кормового субстрата (Cersosimo, Wright, 2015). Большое влияние на биохимические особенности пищеварения может оказывать и длительность ферментации ксенобиотиков. На беспозвоночных показано, что длительный процесс переваривания частиц пластика способствует большей вероятности проникновения фталатов в организм (Fred-Ahmadu et al., 2020), да и само наличие микропластика в пищеварительном тракте сильно изменяет структуру микробиома (Zhu et al., 2018).

Выделение фталатов из организма происходит двумя метаболическими путями. На первой фазе диэфиры фталевой кислоты гидролизуются до моноэфиров, а на второй фазе происходит гидрофильная глюкоронидная конъюгация, увеличивающая растворимость выводимых естественным путем фталатов (Frederiksen et al., 2007). У дибутилфталата, обладающего низкой молекулярной массой, скорость экскреции выше, чем у соединений с высокой молекулярной массой, поэтому во многих висцеральных органах (почки, селезенка, печень) фталаты с низкой молекулярной массой имеют высокую концентрацию (Yue et al., 2020). Высокая концентрация фталатов обнаруживается и в естественных жидкостях организма — амниотической жидкости, моче, крови, и поте (Frederiksen et al., 2007; Genuis et al., 2012). С мочой в виде моноэфиров выводится до 70% посту-

пившего с пищей дибутилфталата (Luche, 2017). В экскрементах концентрации данных соединений заметно ниже. В частности, из организма человека с экскрементами выводится лишь только 5% от всего введенного количества дибутилфталата (Frederiksen et al., 2007).

Основное влияние фталаты оказывают на репродуктивную и эндокринную системы травоядных, что необходимо учитывать при оценке отдаленных последствий для последующих поколений животных. Важно понимать, что основная опасность состоит в том, что фталаты могут действовать на организм, как и гормоны — даже в крайне низких концентрациях (Hlisníková et al., 2020). Фталаты негативно действуют как на репродуктивную систему самцов, так и самок. Однако характер и интенсивность воздействия разных соединений из группы фталатов может сильно отличаться (Radke et al., 2018).

Негативное воздействие фталатов на самцов более выражено и многократно доказано экспериментально в отношении дибутилфталата и диэтилгексилфталата (Radke et al., 2018). Фталаты с низкомолекулярной массой негативно воздействуют на репродуктивную систему самцов копытных даже при низких концентрациях (Yurdakok-Dikmen et al., 2019). В частности, дибутилфталат сильно снижает концентрацию тестостерона (Hlisníková et al., 2020). У самцов нарушается нормальный ход спермиогенеза вплоть до полного его отсутствия, ухудшается качество спермы, под воздействием ксенобиотиков оказываются связанными рецепторы стероидных гормонов, нарушается структура мембраны сперматозоидов и повреждается их ДНК (Yurdakok-Dikmen et al., 2019; Hlisníková et al., 2020; Roth et al., 2020).

В последние годы экспериментально доказано отрицательное воздействие фталатов на самок. Процесс развития фолликулов у полорогих длится несколько месяцев, поэтому хроническое поступление фталатов может нарушать развитие фолликулов особенно на ранних стадиях, вызывая их патологию, снижать скорость оплодотворения, изменять состояние цитоплазмы ооцитов, нарушать экспрессию генов и синтез эстрадиола (Kalo et al., 2015; Hlisníková et al., 2020; Roth et al., 2020). Также нарушается нормальный процесс роста и развития эмбрионов, снижается скорость образования бластоцист, что в итоге может привести к преждевременному прерыванию беременности (Roth et al., 2020). У молодых особей нарушаются сроки наступления полового созревания (Hlisníková et al., 2020).

К настоящему времени нет достаточного количества данных и не выработано единого консенсуса по вопросу влияния продуктов деградации пластика на организм диких млекопитающих с возможностью прогнозирования вреда в целом

для всей популяции (Zantis et al., 2021). Тем не менее, обнаружение нами дибутилфталата в биологических объектах позволяет выдвинуть еще одну гипотезу, связанную с отсутствием заметного увеличения численности калмыцкой популяции сайгака в последние годы. Вполне возможно, что низкая численность этой газели может быть также связана и с поступлением дибутилфталата в организм, что теоретически может оказывать негативное воздействие на репродуктивный потенциал популяции. Подтвердить или опровергнуть гипотезу воздействия фталатов на организм сайгака и в целом на популяцию возможно при диагностике большой выборки особей на наличие диэфиров и моноэфиров в помете животных, при идентификации моноэфиров как особо чувствительных биомаркеров в сперме самцов и в моче, а также при мониторинге гормонального статуса животных. Дибутилфталат, диэтилгексилфталат, бутилбензилфталат снижают уровень тестостерона, поэтому анализ уровня тестостерона у самцов, развивающихся плодов и молодых животных будет надежным критерием, отражающим негативное воздействие этих соединений на организм (Silano et al., 2019).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дибутилфталат присутствует во многих растениях из группы разнотравья: представители родов *Salsola*, *Salicornia*, *Anabasis*, *Lepidium*, *Phlomis*, *Limonium*. Наибольшая его концентрация обнаружена в солянках, поэтому эти растения можно использовать в качестве ключевых объектов мониторинга при оценке распространения ксенобиотиков в экосистемах степей и полупустынь, и особенно на территориях, действующих и планируемых вольерных комплексов для копытных. Солянки — однолетники, поэтому концентрация любых техногенных соединений в них будет показывать уровень загрязнения на исследуемой территории в текущем году.

Индикаторные растения, аккумулирующие фталаты, практически не поедает домашний скот, их в незначительном количестве используют двугорбые верблюды. Однако большинство этих растений входят в группу основных кормовых объектов сайгака, что позволяет успешно выживать популяции этого копытного в природе особенно в зимний период. Фталаты, в том числе дибутилфталат, представляют собой ксенобиотики, нарушающие на биохимическом и физиологическом уровне процессы нормального функционирования репродуктивной и эндокринной систем. Их поступление в высоких концентрациях и хроническое воздействие на организм, вызывает выраженный токсический эффект. Нарушение репродуктивной системы организма может спровоцировать яловость самок и стерильность самцов,

что в итоге может отразиться на совокупной численности популяции. Нами зафиксировано поступление в организм сайгака дибутилфталата с кормовыми растениями на примере вольерной группировки в Ростовской обл. На основании этого нами выдвигается гипотеза, что наблюдаемая стабильно низкая численность сайгака в Калмыкии в последние годы также теоретически может быть связана с поступлением фталатов в организм этих копытных, что вызывает особую обеспокоенность на фоне крайней важности поддержания здоровья половозрелых гаремных самцов, составляющих репродуктивное ядро популяции, и численность которых в вольноживущей популяции сайгака находится на низком уровне.

Присутствие дибутилфталата в помете травоядных ставит вопрос о необходимости дальнейших работ по изучению метаболизма растительных компонентов корма у копытных и оценке местообитаний животных по уровню контаминации кормов, почвы и природных вод антропогенными загрязняющими веществами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Научные исследования были выполнены по гранту Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-04-00172 — проект “Токсические компоненты в растительности природных пастбищ как показатели качества кормовых ресурсов, их влияние на обеспеченность пищей и состояние популяций растительноядных млекопитающих в наземных экосистемах”).

В исследовании использовались аналитические приборы Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за высказанные рецензентами замечания, что позволило значительно улучшить содержание статьи.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В исследовании, рассмотренном в статье, не использованы животные в качестве объектов изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Абатуров Б.Д. Популяция сайгака в России и проблемы ее сохранения // Вестн. РАН. 2007. Т. 77. № 9. С. 785–793.

- Абатуров Б.Д., Ларионов К.О., Джапова Р.Р., Колесников М.П. Качество кормов и обеспеченность сайгаков (*Saiga tatarica*) пищей в условиях восстановительной смены растительности на Черных землях Калмыкии // Зоол. журн. 2008. Т. 87. № 12. С. 1524–1530.
- Абатуров Б.Д., Джапова Р.Р., Казьмин В.Д. и др. Сравнительные особенности питания лошади Пржевальского *Equus przewalskii*, двугорбого верблюда *Camelus bactrianus* и сайгака *Saiga tatarica* на степном изолированном пастбище // Изв. РАН. Сер. биол. 2019. № 6. С. 625–639.
- Аджигитова Н.И. Галофильная растительность Средней Азии и ее индикационные свойства. Ташкент: ФАН, 1982. 190 с.
- Бакташева Н.М. Конспект флоры Калмыкии. Элиста: Калмыц. ГУ, 2012. 112 с.
- Базилевич Н.И., Титлянова А.А. Биотический круговорот на пяти континентах: азот и зольные элементы в природных наземных экосистемах. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 381 с.
- Бананова В.А. Современное состояние и прогноз антропогенного опустынивания на территории Калмыцкой АССР // Бюл. Моск. общ-ва испытателей природы. Отд. биол. 1990. Т. 95. № 2. С. 108–118.
- Банников А.Г., Жирнов Л.В., Лебедева Л.С., Фандеев А.А. Биология сайгака. М.: Сельхозиздат, 1961. 336 с.
- Близнюк А.И. Сайгак калмыцкой популяции. Элиста: НПП Джангар, 2009. 544 с.
- Богун С.А. Состояние популяции сайгака в заповеднике “Черные земли”: проблемы и перспективы ее освоения // Науч. тр. национального парка “Хвалынский”. Саратов-Хвалынский: Амирит, 2019. Вып. II. С. 7–14.
- Геннадиев А.Н., Пузанова Т.А., Герасимова М.И. Естественная и антропогенная эволюция почвенного покрова Западного Прикаспия // Вестн. МГУ. Серия геогр. 1993. № 1. С. 98–105.
- Жирнов Л.В., Холодова М.В., Бекенов А.Б., Грачев Ю.А. Корма, трофические связи и пищевое поведение // Сайгак: филогения, систематика, экология, охрана и использование. М.: Тип. Россельхозакадемии, 1998а. С. 122–143.
- Жирнов Л.В., Бекенов А.Б., Грачев Ю.А., Проняев А.В. Размножение // Сайгак: филогения, систематика, экология, охрана и использование / Ред. В.Е. Соколов, Л.В. Жирнов. М.: Тип. Россельхозакадемии, 1998б. С. 156–179.
- Калинин П.И., Кудреватых И.Ю., Ваганов И.М. и др. Биогеохимические процессы в степных ландшафтах Ергенинской возвышенности в голоцене // Почвоведение. 2018. № 5. С. 526–537.
- Каримова Т.Ю., Луцкина А.А., Неронов В.М. и др. Биологические особенности популяции сайгака Северо-Западного Прикаспия в периоды разной численности // Аридн. экосист. 2020. Т. 26. № 4. С. 51–58.
- Кокшуннова Л.Е. Увеличение продолжительности гона у сайгаков природной популяции и вольерной группы // Содержание и разведение сайгака в искусственных условиях / Ред. В.А. Миноранский. Ростов-на Дону: Изд-во D&V, 2013. С. 27–32.
- Колликов Д.И. Кормовые растения Черных земель Ставрополя в связи с изучением сезонных особенностей их водного режима // Мат. по изучению Ставропольского края. Ставрополь: Ставроп. кн. изд., 1955. Вып. 7. С. 333–337.
- Коровин Е.П. Растительность Средней Азии и Южного Казахстана. Ташкент: АН Узб. ССР, 1961. Т. 1. 452 с.
- Курочкина Л.Я., Османова Л.Т., Карибаева К.Н. Кормовые растения пустынь Казахстана. Алма-Ата: Кайнар, 1986. 208 с.
- Лавренко Е.М. Микрокомплексность и мозаичность растительного покрова степей как результат жизнедеятельности животных и растений // Тр. Ботанического ин-та АН СССР. Сер. 3 (Геоботаника). 1952. Вып. 8. С. 40–70.
- Ларин И.В., Агабабян Ш.М., Работнов Т.А. и др. Кормовые растения сенокосов и пастбищ СССР. М.-Л.: Госсельхозиздат, 1951. Т. 2. 948 с.
- Ларин И.В., Агабабян Ш.М., Работнов Т.А. и др. Кормовые растения сенокосов и пастбищ СССР. М.-Л.: Госсельхозиздат, 1956. Т. 3. 880 с.
- Левина Ф.Я. Растительность полупустыни Северного Прикаспия и ее кормовое значение. Л. Наука, 1964. 336 с.
- Лебедева Л.С. Питание сайгака на правом берегу Волги // Бюл. Моск. общ-ва испыт. природы. Сер. биол. 1959. Т. 64. Вып. 5. С. 27–35.
- Лебедева Л.С. Материалы к изучению весенних кормов и пастбищ сайгаков правобережья Волги // Зоол. журн. 1960. Т. 39. Вып. 9. С. 1438–1442.
- Михеев А.А. Естественные кормовые угодья. Петрозаводск: Севкавказгиз, 1935. 144 с.
- Неронов В.М., Арьлова Н.Ю., Дубинин М.Ю. и др. Современное состояние и перспективы сохранения сайгака в Северо-Западном Прикаспии // Аридн. экосист. 2013. Т. 19. № 2 (55). С. 5–14.
- Нечаева Н.Т. Реакция пастбищной растительности на выпас скота в пустынях Средней Азии // Фитофаги в растительных сообществах. М.: Наука, 1980. С. 5–30.
- Орлов Е.И. Материалы к познанию фауны наземных позвоночных Калмыцкой области // Мат. к познанию фауны Нижнего Поволжья. Саратов: Изд-во отд. применения науч.-исслед. лаб. Наркомзема, 1928. Вып. 2. С. 1–47.
- Петров К.М. Естественные процессы восстановления опустошенных земель. СПб.: СПбГУ, 1996. 220 с.
- Растительные ресурсы России: дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность // РАН, Ин-т проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова, Ботанический ин-т им. В.Л. Комарова / Ред. А.Л. Буданцев. СПб.—М.: КМК, 2008. Т. 1. 421 с.
- Рожков Ю.И., Проняев А.В. Популяции, виды, эволюция. М.: КМК, 2012. 433 с.
- Сапанов М.К. Влияние природно-климатических факторов на численность сайгаков (*Saiga tatarica* Pall.)

- (Bovidae, Artiodactyla) в Волго-Уральском междуречье // Поволж. экол. журн. 2016. № 4. С. 445–454.
- Слудский А.А. Джуты в евразийских степях и пустынях // Тр. Института зоологии АН Казахской ССР. Алма-Ата, 1963. Т. 20. С. 5–88.
- Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск: Офсет, 2008. 969 с.
- Унциев Н.Д. Биохимическая и хозяйственная характеристика кормовых растений зимних пастбищ Дагестана // Природная кормовая растительность Дагестана. Махачкала: Дагестан. ф-л АН СССР, 1960. С. 150–220.
- Фандеев В.А., Слудский А.А. Сайгак в Казахстане: экология, хозяйственное значение. Алма-Ата: Наука Казахской ССР, 1982. 160 с.
- Шамсутдинов З.Ш., Шамсутдинов Н.З. Галофитное растениеводство (эколого-биологические основы). М.: Сов. спорт, 2005. 404 с.
- Шамсутдинов Н.З., Шамсутдинова Э.З., Орловский Н.С., Шамсутдинов З.Ш. Галофиты: особенности экологии, мировые ресурсы, возможности многоцелевого использования // Вестн. РАН. 2017. Т. 87. № 1. С. 3–14.
- Шафикова Т.Н., Омеличкина Ю.В., Бояркина С.В. и др. Обнаружение эндогенных фталатов у бактериальных патогенов растений и животных // Докл. РАН. 2019. Т. 484. № 1. С. 121–124.
- Якубов Т.Ф. Песчаные пустыни и полупустыни Северного Прикаспия. М.: АН СССР, 1955. 532 с.
- Adams R. Identification of essential oil components by gas chromatography / Mass Spectrometry. Ver. 4.1. Baylor Univ.: Allured Pub. Corp., 2017. 804 p.
- Azimova Sh.S., Glushenkova A.I. Lipids, lipophilic components and essential oils from plant sources / Eds Sh.S. Azimova, A.I. Glushenkova, V.I. Vinogradova. New York: Springer, 2012. 992 p.
- Balestri E., Menicagli V., Ligorini V. et al. Phytotoxicity assessment of conventional and biodegradable plastic bags using seed germination test // Ecol. Indicat. 2019. V. 102. P. 569–580.
- Benjamin S., Pradeep S., Sarath J., Kuma S. et al. A monograph on the remediation of hazardous phthalates // J. Hazard. Mat. 2015. V. 298. P. 58–72.
- Bergmann M., Gutow L., Klages M. Marine anthropogenic litter. Berlin: Springer Internat. Publishing, 2015. 447 p.
- Bergmann M., Mutzel S., Primpke S., Tekman M.B. et al. White and wonderful? Microplastics prevail in snow from the Alps to the Arctic // Sci. Adv. 2019. V. 5 (8). P. eaax1157. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aax1157>
- Cersosimo L.M., Wright A.-D.G. Rumen methanogens // Rumen microbiology: from evolution to revolution / Eds A.K. Puniya et al. New Delhi: Springer India, 2015. P. 143–150.
- Czerepanov S.K. Vascular plants of Russia and adjacent states. New York: Cambridge Univ. Press, 2007. 528 p.
- D'Arcy P., Mallard W.G. AMDIS – user guide. Gaithersburg (MD, USA): U.S. Department of Commerce, 2004. 224 p. <https://www.nist.gov>.
- Enke U., Schleussner E., Palmke C. et al. Phthalate exposure in pregnant women and newborns – the urinary metabolite excretion pattern differs distinctly // Int. J. Hyg. Environ. Health. 2013. V. 216. № 6. P. 735–742.
- Eriksen M., Lebreton L.C., Carson H.S. et al. Plastic pollution in the world's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea // PLoS One. 2014. V. 9. (12). P. e111913. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>
- Fierens T., Van Holderbeke M., Willems H. et al. Phthalates in Belgian cow's milk and the role of feed and other contamination pathways at farm level // Food Chem. Toxicol. 2012. V. 50. P. 2945–2953.
- Fierens T., van Holderbeke M., Standaert A. et al. Phthalates // Toxins and other harmful compounds in foods / Eds A. Witeczak, Z.E. Sikorski. Boca Raton: CRC Press, 2017. P. 253–275.
- Fisher J.S. Environmental anti-androgens and male reproductive health: focus on phthalates and testicular dysgenesis syndrome // Reproduction. 2004. V. 127 (23). P. 305–315.
- Fred-Ahmadu O.H., Bhagwat G., Oluyoye I.U. et al. Interaction of chemical contaminants with microplastics: principles and perspectives // Sci. Tot. Environ. 2020. V. 706. P. 135978. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135978>
- Frederiksen H., Skakkebaek N.E., Andersson A.-M. Metabolism of phthalates in humans // Mol. Nutr. Food Res. 2007. V. 51 (7). P. 899–911.
- Frias J. Sorption of potentially toxic elements to microplastics // Handbook of microplastics in the environment / Eds T. Rocha-Santos et al. Cham (Switzerland): Springer Nature AG, 2020. https://doi.org/10.1007/978-3-030-10618-8_16-1
- Ge W.P., Yang X.J., Wu X.Y. et al. Phthalate residue in goat milk-based infant formulas manufactured in China // J. Dairy Sci. 2016. V. 99. P. 7776–7781.
- Genius S.J., Beesoon S., Lobo R.A., Birkholz D. Human elimination of phthalate compounds: blood, urine, and sweat (BUS) study // Sci. World J. V. 2012 (2). Article ID615068. 10 p. <https://doi.org/10.1100/2012/615068>
- Graham P.R. Phthalate ester plasticizers – why and how they are used // Environ. Health Perspect. 1973. V. 3. P. 3–12.
- Gunaalan K., Fabbri E., Capolupo M. The hidden threat of plastic leachates: a critical review on their impacts on aquatic organisms // Water Res. 2020. V. 184. P. 116170. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116170>
- Guo Y., Alomirah H., Cho H.-S.-S. et al. Occurrence of phthalate metabolites in human urine from several Asian countries // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. P. 3138–3144.
- Hart L.B., Beckingham B., Wells R.S. et al. Urinary phthalate metabolites in common bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from Sarasota Bay, FL, USA // Geo-Health. 2018. V. 2. P. 313–326.

- Hlisniková H., Petrovicová I., Kolena B. et al.* Effects and mechanisms of phthalates' action on reproductive processes and reproductive health: a literature review // *Int. J. Environ. Res. Publ. Health.* 2020. V. 17. P. 6811. <https://doi.org/10.3390/ijerph17186811>
- Huang P.-C., Kuo P.-L., Chou Y.-Y. et al.* Association between prenatal exposure to phthalates and the health of newborns // *Environ. Internat.* 2009. V. 35 (1). P. 14–20.
- Jambeck J.R., Geyer R., Wilcox C. et al.* Plastic waste inputs from land into the ocean // *Science.* 2015. V. 347. № 6223. P. 768–771.
- Jarošová A.* Phthalic acid esters (PAEs) in the food chain // *Czech J. Food Sci.* 2006. V. 24. № 5. P. 223–231.
- Jeddi M.Z., Rastkari N., Ahmadkhaniha R., Yunesian M.* Endocrine disruptor phthalates in bottled water: daily exposure and health risk assessment in pregnant and lactating women // *Environ. Monitor. Assess.* 2016. V. 188. P. 534. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5502-1>
- Kalo D., Hadas R., Furman O. et al.* Carryover effects of acute DEHP exposure on ovarian function and oocyte developmental competence in lactating cows // *PLoS One.* 2015. V. 10. № 7. P. e0130896. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0130896>
- Kim S., Lee J., Park J. et al.* Concentrations of phthalate metabolites in breast milk in Korea: estimating exposure to phthalates and potential risks among breast-fed infants // *Sci. Tot. Environ.* 2015. V. 508. P. 13–19.
- Khomarlou N., Aberoomand-Azar P., Lashgari A.P. et al.* Essential oil composition and *in vitro* antibacterial activity of *Chenopodium album* subsp. *striatum* // *Acta Biol. Hungarica.* 2018. V. 69. № 2. P. 144–155.
- Langova R., Jarošova A., Polakova Š., Kos I.* Analysis of phthalic acid esters in agricultural soils // *Environ. Monitor. Assess.* 2020. V. 192. P. 92. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-8052-5>
- Li J.H., Guo H.Y., Mu J.L. et al.* Physiological responses of submerged macrophytes to dibutyl phthalate (dbp) exposure // *Aqua. Ecosyst. Health Manage.* 2006. V. 9. № 1. P. 43–47.
- Luo H., Xiang Y., He D. et al.* Leaching behavior of fluorescent additives from microplastics and the toxicity of leachate to *Chlorella vulgaris* // *Sci. Tot. Environ.* 2019. V. 678. P. 1–9.
- Lyche J.L.* Phthalates // *Reproductive and developmental toxicology* / Ed. R. Gupta. Saint Louis: Elsevier Science, 2017. P. 829–856.
- Ma T., Zhou W., Chen L. et al.* Phthalate esters contamination in vegetable–soil system of facility greenhouses in Jingmen, central China and the assessment of health risk // *Environ. Geochem. Health.* 2020. V. 42. P. 2703–2721.
- Mahadappa P., Krishnaswamy N., Karunanidhi M. et al.* Effect of plastic foreign body impaction on rumen function and heavy metal concentrations in various body fluids and tissues of buffaloes // *Ecotoxicol. Environ. Safety.* 2020. V. 189. P. 109972. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109972>
- Majeed Kh. A., Yousaf M.Sh., Zaneb H. et al.* *In vitro* evaluation of the effect of dibutylphthalate on electrogenic sodium linked glucose transport in isolated rabbit ileum // *Toxicol. Environ. Chem.* 2017. V. 99. № 9–10. P. 1389–1396.
- Matsumoto M., Hirata-Koizumi M., Ema M.* Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: a review of recent studies on reproduction // *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 2008. V. 50. P. 37–49.
- Microplastics in terrestrial environments. Emerging contaminants and major challenges / Eds D. He, Y. Luo. Cham (Switzerland): Springer Nature AG, 2020. 469 p.
- Morgana S., Ghigliotti L., Estevez-Calvar N., Stifanese R. et al.* Microplastics in the Arctic: a case study with sub-surface water and fish samples off Northeast Greenland // *Environ. Poll.* 2018. V. 242. (Pt B). P. 1078–1086.
- NIST Chemistry WebBook, SRD 69. NIST Standard Reference Database Number 69. 2018. <https://webbook.nist.gov/chemistry>. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
- Ostle C., Thompson R.C., Broughton D. et al.* The rise in ocean plastics evidenced from a 60-year time series // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 1622. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09506-1>
- Owen-Smith N.* (ed.) Dynamics of large herbivore populations in changing environments. Towards appropriate models. Chichester-Oxford (UK): Blackwell Publishing, 2010. 201 p.
- Peller J.R., McCool J.P., Watters M.* Microplastics in soils and sediment: sources, methodologies, and interactions with microorganisms // *Handbook of microplastics in the environment* / Eds T. Rocha-Santos et al. Cham (Switzerland): Springer Nature AG, 2020. P. 1–31. https://doi.org/10.1007/978-3-030-10618-8_38-1
- Piehl S., Leibner A., Löder M.G.J., Dris R. et al.* Identification and quantification of macro- and microplastics on an agricultural farmland // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. P. 17950. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36172-y>
- Pignattelli S., Broccoli A., Renzi M.* Physiological responses of garden cress (*L. sativum*) to different types of microplastics // *Sci. Tot. Environ.* 2020. V. 727. P. 138609. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138609>
- Radha M.J., Mahaboob Basha P.* Hepatotoxic evaluation of di-n-butyl phthalate in Wistar rats upon subchronic exposure: a multigenerational assessment // *Toxicol. Rep.* 2020. V. 7. P. 772–778.
- Radke E.G., Braun J.M., Meeker J.D., Cooper G.S.* Phthalate exposure and male reproductive outcomes: a systematic review of the human epidemiological evidence // *Environ. Internat.* 2018. V. 121. P. 764–793.
- Rillig M., Lehmann A.* Microplastic in terrestrial ecosystems // *Science.* 2020. V. 368. P. 1430–1431.
- Rhind S.M., Kyle C.E., Mackie C., Telfer G.* Effects of exposure of ewes to sewage sludge-treated pasture on phthalate and alkyl phenol concentrations in their milk // *Sci. Tot. Environ.* 2007. V. 383. P. 70–80.
- Roth Z., Komsky-Elbaz A., Kalo D.* Effect of environmental contamination on female and male gametes – a lesson from bovines // *Anim. Reprod.* 2020. V. 17. № 3. P. e20200041. <https://doi.org/10.1590/1984-3143-AR2020-0041>

- Salazar V., Castillo C., Ariznavarreta C. et al.* Effect of oral intake of dibutyl phthalate on reproductive parameters of Long Evans rats and pre-pubertal development of their offspring // *Toxicology*. 2004. V. 205. P. 131–137.
- Samuel P., Kumar V.J., Dhayalan D.R. et al.* Bioprospecting of *Salicornia europaea* L. a marine halophyte and evaluation of its biological potential with special reference to anticancer activity // *Indian Drugs*. 2018. V. 55 (5). P. 47–56.
<https://doi.org/10.29011/2574-7711.100038>
- Schmidt E., Wanner J.* Adulteration of essential oils // *Handbook of essential oils: science, technology, and applications*. Boca Raton: CRC Press, 2016. P. 707–745.
- Selvaraj K.K., Sundaramoorthy G., Ravichandran P.K. et al.* Phthalate esters in water and sediments of the Kaveri River, India: environmental levels and ecotoxicological evaluations // *Environ. Geochem. Health*. 2015. V. 37. № 1. P. 83–96.
- Shahnawaz M., Sangale M.K., Ade A.B.* Bioremediation technology for plastic waste. Singapore: Springer Nature Ltd., 2019. 130 p.
- Sharma R., Kaur R.* Physiological and metabolic alterations induced by phthalates in plants: possible mechanisms of their uptake and degradation // *Environ. Sustain*. 2020. V. 3. P. 391–404.
- Silano V., Baviera J.M.B., Bolognesi C. et al.* Update of the risk assessment of di-butylphthalate (DBP), butyl-benzyl-phthalate (BBP), bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), di-isononylphthalate (DINP) and diisodecylphthalate (DIDP) for use in food contact materials // *EFSA J*. 2019. V. 17 (12). P. 5838.
<https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5838>
- Staples Ch.A., Peterson D.R., Parkerton Th.F., Adams W.J.* The environmental fate of phthalate esters: a literature review // *Chemosphere*. 1997. V. 35. № 4. P. 667–749.
- Streit-Bianchi M., Cimadevila M., Trettnak W.* Mare plasticum – the plastic sea: combatting plastic pollution through science and art. Cham (Switzerland): Springer Nature AG, 2020. 252 p.
- Sweeney M.F., Hasan N., Soto A.M., Sonnenschein C.* Environmental endocrine disruptors: effects on the human male reproductive system // *Rev. Endocr. Metab. Dis*. 2016. V. 16. № 4. P. 341–357.
- Sun J.Q., Wu X.Q., Gan J.* Uptake and metabolism of phthalate esters by edible plants // *Environ. Sci. Technol*. 2015. V. 49. P. 8471–8478.
- Tao H., Zhang J., Shi J., Guo W. et al.* Occurrence and emission of phthalates, bisphenol A, and oestrogenic compounds in concentrated animal feeding operations in Southern China // *Ecotoxicol. Environ. Safety*. 2021. V. 207. P. 111521.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111521>
- Teuten E.L., Saquing J.M., Knappe D.R.U. et al.* Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife // *Phil. Transact. R. Soc. B*. 2009. V. 364 (1526). P. 2027–2045.
- Tian C., Ni J., Chang F. et al.* Bio-source of di-n-butyl phthalate production by filamentous fungi // *Sci. Rep*. 2016. V. 6. P. 19791.
<https://doi.org/10.1038/srep19791>
- Veeramachaneni D.N., Klinefelter G.R.* Phthalate-induced pathology in the foetal testis involves more than decreased testosterone production // *Reproduction*. 2014. V. 147. P. 435–442.
- Vikelsøe J., Thomsen M., Carlsen L.* Phthalates and nonyl-phenols in profiles of differently dressed soils // *Sci. Tot. Environ*. 2002. V. 296 (1-3). P. 105–116.
- Wang J., Luo Y., Teng Y. et al.* Soil contamination by phthalate esters in Chinese intensive vegetable production systems with different modes of use of plastic film // *Environ. Poll*. 2013a. V. 180. P. 265–273.
- Wang X., Zhang M., Zhao Y. et al.* Pentadecyl ferulate, a potent antioxidant and antiproliferative agent from the halophyte *Salicornia herbacea* // *Food Chem*. 2013b. V. 141. P. 2066–2074.
- Wei C., Zhou Sh., Li W. et al.* Chemical composition and allelopathic, phytotoxic and pesticidal activities of *Atriplex cana* Ledeb. (Amaranthaceae) essential oil // *Chem. Biodiv*. 2019. V. 16. № 4. P. e1800595.
<https://doi.org/10.1002/cbdv.201800595>
- Xu B., Liu F., Cryder Z. et al.* Microplastics in the soil environment: occurrence, risks, interactions and fate – a review // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*. 2020. V. 50. P. 2175–2222.
- Ye X., Wang P., Wu Y. et al.* Microplastic acts as a vector for contaminants: the release behavior of dibutyl phthalate from polyvinyl chloride pipe fragments in water phase // *Environ. Sci. Poll. Res*. 2020. V. 27. P. 42082–42091.
- Yue N., Deng Ch., Li Ch. et al.* The occurrence and distribution of phthalate esters and their major metabolites in porcine tissues // *J. Agr. Food Chem*. 2020. V. 68 (25). P. 6910–6918.
- Yurdakok-Dikmen B., Stelletta C., Tekin K. et al.* Effects of phthalates on bovine primary testicular culture and spermatozoa // *Cytotechnology*. 2019. V. 71. P. 935–947.
- Zantis L.J., Carroll E.L., Nelms S.E., Bosker Th.* Marine mammals and microplastics: a systematic review and call for standardization // *Environ. Poll*. 2021. V. 269. P. 116142.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116142>
- Zhang Sh., Guo A., Fan T.-T. et al.* Phthalates in residential and agricultural soils from an electronic waste-polluted region in South China: distribution, compositional profile and sources // *Environ. Sci. Poll. Res*. 2019. V. 26. P. 12227–12236.
- Zhang Y., Wang P., Wang L. et al.* The influence of facility agriculture production on phthalate esters distribution in black soils of northeast China // *Sci. Tot. Environ*. 2015. V. 506–507. P. 118–125.
- Zhu D., Chen Q.-L., An X.-L. et al.* Exposure of soil collembolans to microplastics perturbs their gut microbiota and alters their isotopic composition // *Soil Biol. Biochem*. 2018. V. 116. P. 302–310.
- Zorníkova G., Jarošova A., Hřivna L.* Distribution of phthalic acid esters in agricultural plants and soil // *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*. 2011. V. 59. № 3. P. 233–238.

Toxic Phthalates in Forage Plants in the Dry Steppe of the European Part of Russia

A. E. Scopin^{a, *}, A. A. Aniskina^b, G. V. Permyakova^b, S. R. Loskutov^b,
B. D. Abaturov^c, R. R. Dzhapova^d, and E. Ch. Ayusheva^d

^a Zhitkov Russian Research Institute of Game Management and Fur Farming, Kirov, Russia

^b Sukachev Institute of Forest, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Krasnoyarsk, Russia

^c Severtsov Institute of Ecology and Evolution, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^d Gorodovikov Kalmyk State University, Elista, Russia

*e-mail: scopin@bk.ru

Preliminary data on the primary screening of dibutyl phthalate from forage plants and herbivore feces on pastures in the Rostov Region and Kalmyk Republic are presented. Dibutyl phthalate was registered in seven plant species: *Phlomis pungens* Willd., *Lepidium latifolium* L., *Lepidium perfoliatum* L., *Anabasis aphylla* L., *Limonium gmelinii* (Willd.) O. Kuntze, *Salicornia europaea* L., *Salsola soda* L. The highest concentration of this compound was found in species of Amaranthaceae family. From the tested herbivore feces, dibutyl phthalate was isolated only from saiga antelope droppings. It has been shown that the intake of this xenobiotic is related to the fact that plants containing dibutyl phthalate are included in the group of the saiga's main forages. The potential impact of dibutyl phthalate in forages on the saiga population is discussed. The toxic and physiological effects of phthalates on the mammalian organism were reviewed. It is necessary to conduct monitoring studies to identify sources of phthalate pollution in saiga habitats.

Keywords: dibutyl phthalate, chemical composition, forage plants, saiga antelope