
ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИБРЕЖНЫХ РЕГИОНОВ КОТ-Д'ИВУАРА ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ И ПЕСТИЦИДАМИ В СВЯЗИ С МАССОВОЙ ГИБЕЛЬЮ РЫБ

Япо Сека Марк Армель

Экологический факультет
Российский университет дружбы народов
Подольское шоссе, 8/5, Москва, Россия, 113093

В статье рассматриваются проблемы загрязнения береговой зоны Гвинейского залива, в частности берегов Кот-д'Ивуара. Для жителей прибрежной зоны Кот-д'Ивуара морепродукты играют важную роль в рационе питания, составляя более 65%. В этой связи использование некоторых видов пестицидов и добыча углеводородов вблизи берегов Кот-д'Ивуара наносят серьезный ущерб здоровью населения прибрежных регионов. На примере двух регионов страны Жаквиль и Дабуа рассмотрены причины и факторы массовой гибели рыб и заражения других категорий морепродуктов.

Ключевые слова: морская среда, пестициды, полициклические ароматические углеводороды, концентрация, рыба, высокоэффективная жидкостная хроматография, осадки, пробы воды

Кот-д'Ивуар лежит между 4° и 5°30' 00 с.ш. и 2° и 7°25' 30" з.д. и выходит к берегам Гвинейского залива. Столица страны — город Абиджан, являющийся одновременно и главным морским портом страны. Прибрежная зона Кот-д'Ивуара характеризуется наличием континентального шельфа площадью 12 000 км² и разнообразных экосистем, которые служат местом обитания многих водных и наземных видов животных [5].

Рыбное хозяйство в странах, имеющих выход к акватории Мирового океана, имеет огромное социальное и экономическое значение. Рыболовство способствует обеспечению продовольственной безопасности, созданию новых рабочих мест, поступлениям доходов в казну и экономическому росту в целом.

Прибрежным рыболовством в регионе занимается непосредственно 5% активного населения региона, вылов рыбы оценивают в 2 млн т/год, из них более 70% приходится на небольшие рыболовные суда. В регионе кустарное рыболовство обычно обеспечивает работой более 5 млн человек. В данную деятельность вовлечены и мужчины, и женщины. Мужчины в основном занимаются выловом рыбы, женщины занимаются деятельностью по переработке, обработке и продаже рыбы. Для Кот-д'Ивуара соотношение основных производителей рыбной продукции представлено в табл. 1

Для стран Гвинейского залива рыба является основным источником животного белка и имеет решающее значение для местной экономики на протяжении веков. По оценкам ФАО, рыба составляет 22% от суммарного потребления белка в регионе, при среднегодовом потреблении рыбы на душу населения около 9,2 кг [6]. В беднейших странах этот показатель может превышать 50%. Так, доля

животного белка из рыбы по ряду стран региона составляет: 47% в Сенегале, 62% в Гамбии и 63% в Сьерра-Леоне и Гане. Калорийность рыбы не менее важна. Она может достигать 180 калорий на душу населения в день. Другие источники животного белка, в частности мясо, являются редкими или дорогими и цены на него продолжают расти.

Таблица 1

Производство рыбы в Кот-д'Ивуаре по годам (т)

Виды рыболовства	Год									
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Промышленноерыболовство	34 681	30 362	16 885	18 345	19 379	17 013	16 736	15 682	12 042	9 199
Кустарное рыболовство	45 642	45 642	53 211	50 559	35 019	25 653	38 095	31 607	31 701	31 592
Аквакультура	1 200	1 200	866	866	866	866	866	1 290	1 290	1 340
Итого	81 523	77 204	70 962	69 770	55 264	43 532	55 697	48 579	45 033	42 131

Анализ величины добываемой рыбной продукции и ее потребления населением региона показывает значительный дисбаланс. Истощение рыбных запасов из-за чрезмерного вылова рыбы и загрязнения вод акватории Гвинейского залива объясняет сильную зависимость стран региона от импорта рыбной продукции. Однако качество рыбы низкое, что представляет собой проблему для общественного здравоохранения.

Следует также отметить, что развитие аквакультуры внутренних водоемов стран Гвинейского залива, за исключением Нигерии, которая могла бы восполнить дефицит рыбы, находится в зачаточном состоянии. Со стороны спроса продолжающийся рост цен на мясо и довольно устойчивые цены на импортируемую рыбу привели к замещению мяса рыбой, импортируемой по низкой цене.

В настоящее время импорт рыбных ресурсов восполняет около 50% потребления в Того, 73% — в Кот-д'Ивуаре и 61% — в Буркина-Фасо [3].

Данные для Кот-д'Ивуара по уровню потребления и производства рыбы представлены на рис. 1 и 2.

Причиной низкого качества рыбной продукции является загрязнение акватории Гвинейского залива. Имеющиеся данные показывают, что это загрязнение связано с добычей нефтепродуктов в акватории залива и выносом пестицидов реками Гвинейского бассейна. Добыча нефти, в частности для Кот-д'Ивуара, началась с 1979 г. и составляет к настоящему времени почти 30 000 тыс. т. Попадание нефтепродуктов в акваторию связано с аварийными ситуациями на платформах и утечкой нефти из танкеров.

С конца мая 2013 г. массовая гибель рыбы произошла в лагуне Эбрие у берегов районов Жаквиль и Дабу. Губернаторы обоих районов приняли временные меры для приостановки рыболовства в целях защиты потребителей до момента определения причин гибели. Группа экспертов Министерства животных ресурсов и рыбного хозяйства и сотрудников Центральной лаборатории агрохимии и экотоксикологии (ЦЛАЭ) совершила поездку в эти населенные пункты для проведения отбора проб для анализа в лаборатории. Пробы воды были взяты из лагуны Эбрие в Жаквиль и Дабу и охватывали все населенные пункты, расположенные

в зоне риска. Пробы были взяты с поверхности воды (глубина 0—20 см), а также на глубине от 1,5 до 4 м. Анализы проб были выполнены в ЦЛАЭ, которая является специализированной структурой, занимающейся контролем качества сельскохозяйственной продукции и окружающей среды. В этих регионах с июня 2013 г. по август 2015 г. было проведено в общей сложности около двухсот анализов рыбы (мертвой и живой), воды и осадков для определения следующих параметров:

- концентрации нитритов и нитратов в воде;
- концентрации полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в воде, в теле рыбы и в осадках;
- концентрации пестицидов в воде, в теле рыбы и в осадках.

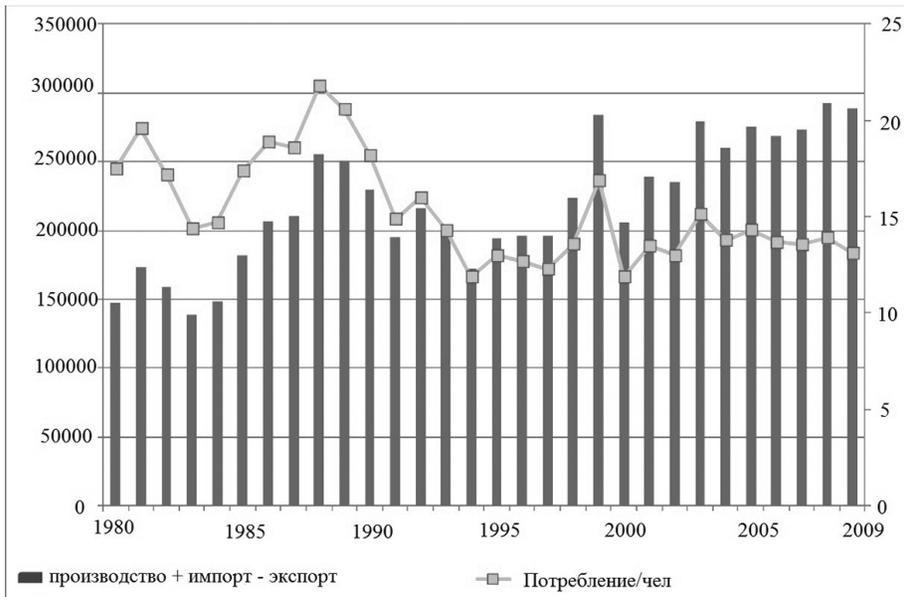


Рис. 1. Уровень потребления рыбы в Кот-д'Ивуаре (т)

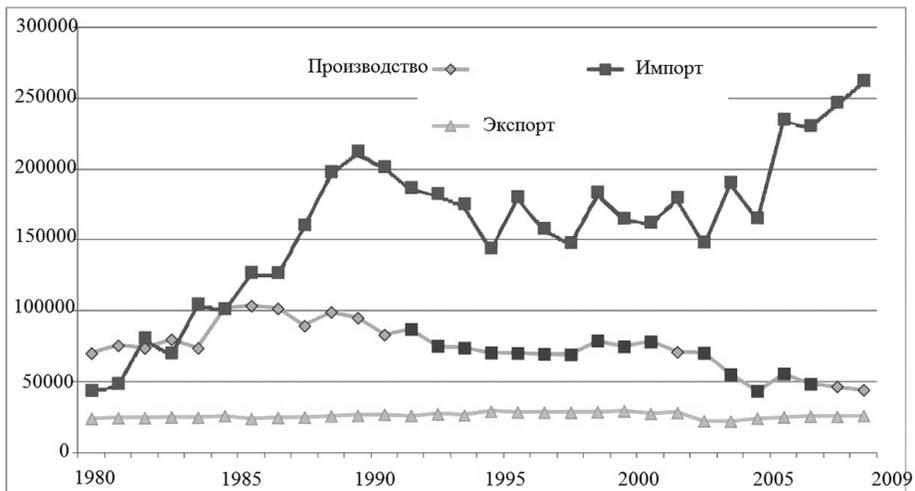


Рис. 2. Производство, импорт и экспорт рыбы, кроме вылова тунцов

Образцы были проанализированы на основе стандартных методов исследований: норматива 2002/63/ ЕС для поиска пестицидов; норматива 80/778/ЕЕС для исследования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и норматива NPT 90-210 от 11 июня 2010 г. для определения нитритов и нитратов [2; 4]. Были использованы следующие виды анализа: спектрофотометрия UV-Visible 1700 Shimadzu для определения нитритов и нитратов; жидкостная хроматография с высокой производительностью и спектрофотометрия для обнаружения и идентификации концентрации различных веществ, присутствующих в пробах (HPLC-SM).

Доля нитритов и нитратов в водной среде не превышали международных стандартов: $0,09 \pm 0,0011$ и $25,2 \pm 0,04$ мг/л соответственно.

Химический анализ углеводородов включает в себя два основных этапа: обработка образца (сушка, извлечение углеводородов, очистки) и диагностика восьми полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии в пробах воды из лагуны. Этими ПАУ являются: флюорантен, пирен, бенз(а)антрацен, бенз(б)флюорантен, бенз(к)флюорантен, бенз(а)пирен, бенз(ГХИ)перилен и индено(1,2,3-CD)пирен. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) извлекаются из анализируемого образца с помощью дихлорметана. После концентрирования экстракт очищается в колонке из основной окиси алюминия. ПАУ разделены с помощью ВЭЖХ и опознаны детектором UV/VIS SPD-20A с длиной волн 284 нм. Количественный анализ ПАУ осуществляется с помощью метода внешней калибровки [7]. Характеристики использованных эталонов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики использованных эталонов

Стандартный образец	Чистота, %	Поставщик	Срок годности
Флюорантен	98	Dr. Ehrenstorfer GmbH, Germany	2017
Пирен	99	Dr. Ehrenstorfer GmbH, Germany	2017
бенз (к)флюорантен	99	Dr. Ehrenstorfer GmbH, Germany	2017
бенз (а)пирен	99,5	Dr. Ehrenstorfer GmbH, Germany	2018
индено (1,2,3-CD) пирилен	98	Dr. Ehrenstorfer GmbH, Germany	2018
Бенз (g,h,i)пирилен	98,5	Dr. Ehrenstorfer GmbH, Germany	2017
Бензо (а)антрацен	99	Dr. Ehrenstorfer GmbH, Germany	2018
Бензо (b)флюорантен	99,5	Dr. Ehrenstorfer GmbH, Germany	2017

Эти стандартные образцы хранились при температуре 24 °С в холодильнике Cooltech (Samsung). Эти стандарты разводились в ацетонитриле, чтобы дать концентрацию калибровки 1; 2; 4; 6; 8 нг/мкл.

Реагентами и растворителями были безводный сульфат натрия с 99% чистотой (SDS, Франция) — использовали во время экстракции, чтобы поглощать воду в образцах (крабов, креветок и рыбы). Был использован также флоризил для очистки экстрактов. Ацетон 99,9% (VWR, Франция) и ацетонитрил 99,9%-ной чистоты (Мерк, Германия) были также использованы для экстракции. Ацетонитрил того же самого качества использовался для хроматографии (ВЭЖХ).

Подготовка образцов перед анализом является самым длинным этапом, который генерирует большинство ошибок в аналитической цепи. Он включает в себя:

— расквартирование: стандартизация отбора проб и отбора представительной выборки;

— шлифовка: превращение образца в тесто, таким образом, чтобы способствовать растворению аналитов (увеличенной площади поверхности матрицы);

— просеивание: разрешить разделение остатков с целью сохранения для анализа репрезентативной часть матрицы тушеной рыбы.

Пробы хранятся в холодильнике при температуре 15 °С, чтобы избежать деградации ПАУ. Для каждого анализа используют 50 мл образца.

Экстракция образцов позволяет растворить все или часть загрязняющих веществ перед проведением анализа. Существует несколько методов для извлечения полуволетучих органических соединений. В нашем случае извлечение и анализ бензо [а]пирен БаП проводилось в соответствии со стандартом ИСО 15753-2004 [1].

Результаты проведенных аналитических исследований приведены в табл. 3—5.

Таблица 3

Доля полициклических ароматических углеводородов в воде

Период исследования	Средняя конц. ПАУ в воде (Жаквиль) мг/л	Средняя конц. ПАУ в воде (Дабу) мг/л
Экспедиция 1/02-03 Июнь 2013	7,372	3,442
Экспедиция 2/2 Июль 2013	1,082	1,960
Экспедиция 3/18 Июль 2013	0,00162	0,00199
Экспедиция 4/05 Август 2013	0,00023	0,00026
Экспедиция 5/12 Август 2015	0,01654	0,05318

Таблица 4

Доля полициклических ароматических углеводородов в теле рыбы

Период исследования	Средняя конц. ПАУ в теле рыб (Jaqueville) мг/кг	Средняя конц. ПАУ в теле рыб (Dabou) мг/кг
Экспедиция 2/02 Июль 2013	1,304	1,069
Экспедиция 4/05 Август 2013	0,00207	0,00193
Экспедиция 5/12 Август 2015	0,16974	0,12230
Экспедиция 5/ Конц в крабах жен.рода		1,663044183
Экспедиция 5/ Конц в крабах муж.рода		0,503146694
Экспедиция 5/ Конц в креветках		0,524427431

Таблица 5

Доля полициклических ароматических углеводородов в донных осадках

Период исследования	Средняя конц. ПАУ в осадках (Jaqueville) мг/кг	Средняя конц. ПАУ в осадках (Dabou) мг/кг
Экспедиция 2/02 Июль 2013	2,380	—
Экспедиция 3/18 Июль 2013	0,014167	0,014163
Экспедиция 4/05 Август 2013	0,001596	0,001968

Результаты проведенных анализов проб воды и рыб, взятых в двух регионах — Жанвиль и Дабу, показывают, что концентрация ПАУ в воде, в теле рыбы и в осадках превышает в сотни, а то и в тысячу раз допустимые стандартные нормы (ПДК). Как известно, основным источником производства ПАУ в водной экосистеме является антропогенная деятельность, особенно деятельность нефтяной промышленности. ПАУ — высокотоксичные вещества, воздействие которых в некоторых случаях сопровождается канцерогенным действием. Попавшие в окружающую среду молекулы полициклических ароматических углеводородов не разрушаются и способны накапливаться в жировых тканях рыб, из-за чего попадают и в пищевые продукты (см. табл. 4). Некоторые из них такие, как бензо[а]пирен, бенз[а]антрацен, были классифицированы Международным центром по исследованию рака (МЦИР) [8] как канцерогенные или опасные для человека. Они очень токсичны для водных микроорганизмов и могут вызывать долгосрочное опасное воздействие в водной окружающей среде.

Отобранные пробы воды и рыбы в Жанвиле и Дабу показывают, что концентрации ПАУ во время первой экспедиции достигли очень высоких отметок, в тысячу раз превышали международные нормы. Далее мы отмечаем спад концентрации ПАУ во второй и третьей экспедициях. Однако спустя два года, во время пятой экспедиции снова происходит небольшой рост концентрации ПАУ в отобранных пробах. Таким образом, мы можем сделать заключение о загрязнении водной среды, о чем свидетельствуют высокие показатели, т.е. превышение концентрации полициклических ароматических углеводородов в отобранных пробах воды и рыб является причиной массовой гибели рыб в этих двух регионах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гвинейский залив. Большая Советская энциклопедия. 1969—1978.
- [2] *Ake Assi Y., Biogo G., Koffi K., Kouame P., Achi L. and Bonfoh B.*, 2010. Validation of the method for determining Benzo(a)pyrene in fresh and smoked fish sold and consumed in Côte d'Ivoire. RASPA Vol. 8: 53—58.
- [3] European commission, Rules of 2006. European Commission No. 1881 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of the European Union, 364, 5—22.
- [4] Management of fisheries productions, 2007. Statistics Yearbook of Fishery and Aquaculture. Abidjan: Statistical Service and Documentation, Ministry of Animal Production and Fish Resources. 115 p.
- [5] Food and agriculture organization, 1997. Validation of analytical methods for food control. Vienna: Report of seal FAO / IAEA Expert Consultation. 18 percent.
- [6] Jelektronyj resurs. <http://www.adepa-wadaf.org/>
- [7] Mejdunarodnoj organizatsii po standartizatsii — jiry životnogo i rastitel'nogo proishajdenija — Opredelenie politsiklicheskih aromaticeskix uglevodorodov. Geneve: ISO 15 753, 2004. 21 p.
- [8] NKP (Nauchnyi komitet po productam pytanija), Mnenie nauchnoj gruppy po zagtrjaznjajuchim primesijam v pichevoj tsepi po pros'be evropeiskoj komissii: prisustvie politsiklicheskih aromaticeskix uglevodorodov v pichevih productah. 2002, EFSA Journal, 724: 1—114.

ASSESSMENT OF POLLUTION OF COASTAL REGIONS IN COTE D'IVOIRE USING POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN CONNECTION WITH THE MASS DEATH OF FISH

Yapo Seka Marc Armel

Ecological Department
Peoples' Friendship University of Russia
Podolskoe shosse, 8/5, Moscow, Russia, 113093

The article deals with the problem of pollution of the coastal zone of the Gulf of Guinea, especially of the coast of Côte d'Ivoire. For residents of the coastal zone of Côte d'Ivoire seafood play very important role in the diet, accounting for more than 65%. In this regard, the use of certain pesticides and production of hydrocarbons near the coast of Côte d'Ivoire cause serious damage to the health of the population of the coastal regions. In this paper, an example of two regions of the country: Zhakvil and dabou examines the causes and factors of the mass death of fish and other categories of seafood contamination.

Key words: marine environment, pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons, concentration, fish, high performance liquid chromatography, precipitation, sample water

REFERENCES

- [1] Gvinejskiy zaliv. Bol'chaya sovetskaya entsiklopediya [The great Soviet encyclopedia]. M.: Entsiklopedyy i slovari, 1969—1978.
- [2] Ake Assi Y., Biego G., Koffi K., Kouame P., Achi L. and Bonfoh B., 2010. Validation of the method for determining Benzo(a)pyrene in fresh and smoked fish sold and consumed in Côte d'Ivoire. RASPA Vol. 8: 53—58.
- [3] European commission, Rules of 2006. European Commission No. 1881 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of the European Union, 364, 5—22.
- [4] Management of fisheries productions, 2007. Statistics Yearbook of Fishery and Aquaculture. Abidjan: Statistical Service and Documentation, Ministry of Animal Production and Fish Resources. 115 p.
- [5] Food and agriculture organization, 1997. Validation of analytical methods for food control. Vienna: Report of seal FAO / IAEA Expert Consultation. 18 percent.
- [6] Jelektronyj resurs. <http://www.adepa-wadaf.org/>
- [7] Mejdunarodnoj organizatsii po standartizatsii — jiry jivotnogo i rastitel'nogo proishajdenija — Opredelenie politsiklicheskix aromatcheskix uglevodorodov. Geneve: ISO 15 753, 2004. 21 p.
- [8] NKP (Nauchnyi komitet po productam pytanija), Mnenie nauchnoj gruppy po zagraznjajuchim primesijam v pichevoj tsepi po pros'be evropeiskoj komissii: prisustvie politsiklicheskih aromatcheskih uglevodorodov v pichevih productah. 2002, EFSA Journal, 724: 1—114.