

На правах рукописи

Япо Сека Марк Армель

**ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОБЕРЕЖЬЯ КОТ Д'ИВУАРА
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ И
ПЕСТИЦИДАМИ В СВЯЗИ С МАССОВОЙ ГИБЕЛЬЮ РЫБЫ**

03.02.08 – экология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре прикладной экологии Экологического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов».

- Научный руководитель:** **Хуторской Михаил Давыдович**,
доктор геолого-минералогических наук,
профессор, Заслуженный деятель науки РФ,
ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов»,
профессор кафедры прикладной экологии
Геологический институт РАН,
заведующий лабораторией тепломассопереноса
- Официальные оппоненты:** **Гегерь Эмилия Владимировна**,
доктор биологических наук,
ФГБОУ ВО «Брянский государственный
инженерно-технологический университет»,
доцент кафедры информационных технологий,
заведующая кабинетом статистики ГАУЗ «Брянский
клинико-диагностический центр»
- Мазина Светлана Евгеньевна**
кандидат биологических наук,
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»,
старший научный сотрудник кафедры радиохимии
- Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт океанологии им. П. П. Ширшова
Российской академии наук.

Защита диссертации состоится «18» мая 2017 г. в 16 часов на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.203.38 при Российском университете дружбы народов по адресу: 115093, г. Москва, Подольское шоссе, д.8/5.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов» по адресу: 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6 и на сайте dissovet.rudn.ru

Автореферат разослан « » Марта 2017 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
кандидат биологических наук

Е.А. Ванисова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационного исследования. Ушедшее столетие ознаменовалось резким обострением противоречий в сфере «общество–природа». С одной стороны удовлетворение растущих потребностей населения вызывает необходимость все большего вмешательства в окружающую природную среду, с другой – повышение нагрузки на природу приводит к резкому ухудшению среды обитания.

При обзорном осмотре побережья Кот Д'Ивуара была выявлена общая тенденция экологического стресса. Два основных параметра способствуют ухудшению экосистемы. Первый фактор связан с загрязнением. Особенно необходимо подчеркнуть разливы углеводородов, потому что они представляют серьезную опасность для региона, где активно добывают нефть. Другой фактор связан с процессом урбанизации в регионе. В самом деле, большинство городов, промышленных зон, сельскохозяйственной и другой важной социально-экономической инфраструктуры расположены вдоль или рядом с прибрежными районами. Такая высокая концентрация развитых экономических зон вдоль побережья, благодаря богатству природных ресурсов, в сочетании с демографическим давлением из-за большого скопления людей в этих областях (темп роста населения около 3%), способствует ускоренному нарушению экологического баланса прибрежных и морских районов.

Эти два фактора способствуют появлению в морской среде разных видов поллютантов. Среди них отмечены такие органические вещества, как полициклические ароматические углеводороды и пестициды, чье присутствие в последние 20 лет непрерывно растет и, тем самым, может поставить под угрозу жизнь морских и прибрежных обитателей.

В Кот Д'Ивуаре рыба является основным источником животного белка, поскольку другие источники животного белка, в частности мясо, дефицитный и дорогой продукт, цены на который монотонно растут. Из-за различных случаев экологических катастроф, в том числе необъяснимых явлений массовой гибели рыб в прибрежных районах, население страны пришло к пониманию всей хрупкости природной среды.

Государства всего мира с помощью конференций по охране окружающей среды (например, «Рио-92»), создания МСОП, введения Красной книги пытаются соблюдать политику сохранения природных ресурсов. Это требование соответствующего регулирования, безусловно, необходимо для всех физических, наземных, но в основном водных сред.

Таким образом, актуальность данной работы связана с выявлением наиболее опасных поллютантов, влияющих на побережье Кот Д'Ивуара, и с разработкой наиболее эффективных подходов для защиты морских обитателей.

Цель диссертации – оценить степень загрязнения и воздействие загрязнений на ихтиофауну лагун Эбрие.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- Охарактеризовать побережье Кот Д'Ивуара;
- Проанализировать имеющиеся данные о темпах роста нефтяной промышленности и отобразить параметры диффузионной зоны загрязнения при разливе нефти в Жаквиль;
- Проанализировать причину дисбаланса в секторе рыболовства и изучить степень значимости рыбы и морепродуктов в рационе питания населения страны;
- Оценить накопление загрязнений в тканях промысловых рыб, оценить уязвимость видов и возможность использования их как индикаторов загрязнений.

Научная новизна. Впервые проведены комплексные химические анализы для определения основных видов поллютантов, являющихся причиной массовой гибели рыб у побережья Кот Д'Ивуара.

Впервые прослежена динамика изменения концентрации загрязнителей в течение двух лет в сезоны дождей.

В течение двух лет проанализировано более двухсот образцов воды, грунтов и рыб, в которых с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) определены концентрации нитратов, нитритов, фосфатов, аммония, ПАУ и пестицидов.

Практическая значимость. Полученные выводы позволяют наметить меры для предотвращения загрязнения рыб и морепродуктов вредными для здоровья населения поллютантами, учитывая то, что в пищевом рационе жителей рыба составляет около 60%. Кроме того, появляется доказательная база для санкций против нарушителей экологического состояния водного бассейна из-за нарушения технологии добычи углеводородов или из-за нарушений технологии при использовании пестицидов.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии и составлении плана исследований, в проведении полевых исследований, получении и обработке данных, в анализе, обобщении, интерпретации, теоретическом обосновании и апробации полученных результатов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Концентрация ПАУ и пестицидов в течение двух лет (июнь 2013-июнь 2015 гг.) в отобранных пробах нестабильная: в начале июня 2013 г. был рост на 100%, затем (июль и август 2013 гг.) уменьшение до 80-90% (~ ПДК), и в конце периода наблюдения – небольшой рост – на 10-20%.

2. Установлено снижение встречаемости бензо[а] пирена и флюорантена в образцах воды, изъятых в течение двух лет. Напротив, встречаемость пирена в изъятых образцах воды возрастала. В тканях рыб чаще других ПАУ встречались флуорантен, пирен и бензо[а]пирен, причем пирен в образцах оказался самым распространенным загрязнителем. Гербициды являются самыми распространенными видами пестицидов в обследованных регионах и являются производными мочевины (фенурон, метоксурон, монюрон) и триазины (цианазин, симазин, атразины).

3. Выявлены самые уязвимые виды рыб *Chrysichthys nigrodigitatus*, *Tilapia Coptodon guineensis* и *Cyprinus carpio*.

4. Причинами гибели рыб в Жаквиль и Дабу являются аварийные разливы нефти на промыслах, а также аномальный смыв пестицидов с прибрежных сельскохозяйственных угодий.

Апробация работы. Результаты и выводы исследования отражены в четырех научных статьях, три из которых опубликованы в изданиях, входящих в список ВАК. Полученные результаты и выводы диссертационного исследования были представлены на научно-практических конференциях «Актуальные проблемы экологии и природопользования», г. Москва в 2012, 2013 и 2014 году, результаты исследования докладывались на ежегодной Всероссийской научно-практической конференции «People. Science. Innovations in the new millenium» в 2015 г. (Москва), а также на заседаниях и круглых столах кафедры прикладной экологии РУДН (2013-2016 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, списка литературы и приложений. Основной текст изложен на 135 стр., иллюстрирован 54 рисунками, содержит 20 таблиц, 15 приложений. Список литературы содержит 139 источников, в том числе 90% на иностранных языках.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.г.-м.н., профессору Хуторскому Михаилу Давыдовичу за неоценимую помощь в сборе материала и обсуждении результатов. Огромное спасибо доктор биологических наук., профессору Никольскому Александру Александровичу за ценные советы в процессе подготовки работы, а также сотрудникам Центральной лаборатории агрохимии и экотоксикологии республики Кот Д'Ивуара.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Глава 1. Характеристика побережья Кот Д'Ивуара

Глава посвящена описанию огромного природного потенциала, которым обладают прибрежные зоны Кот Д'Ивуара. Это обусловлено выгодным географическим положением, наличием минеральных, рыбных и сельскохозяйственных ресурсов. На побережье в году наблюдается 4 сезона: долгий засушливый сезон с января по апрель месяц и короткий - с августа по сентябрь; периоды дождей: долгий - с июня по август, а короткий - с сентября по октябрь с осадками 1800-2300 мм/год. Межсезонье приходится на май и ноябрь - декабрь.

В геологическом строении Кот Д'Ивуара выделяются два структурных этажа: фундамент, представленный кристаллическими сланцами, гранитами, гнейсами, и осадочный чехол, состоящий в основном из песков, глинистых песков неогена и квартера. В лесной зоне в западной части страны преобладают красно-жёлтые и красные ферралитные почвы. На востоке, наряду с красно-жёлтыми почвами, небольшие участки занимают жёлтые ферралитные. В некоторых местах встречаются гидроморфные почвы.

Глава 2. Загрязнения, связанные с деятельностью по морской добыче углеводородов

В главе подчеркивается, что наращивание добычи углеводородов, начиная с 2000 года в акватории Кот Д'Ивуара, несмотря на пополнение государственного бюджета, приносит и негативные последствия, связанные с аварийными разливами нефти в акватории Гвинейского залива.

Как известно, разлив нефти в море может возникать во время взрыва на буровой установке, в связи с неправильным обращением с оборудованием на платформе или вследствие аварий нефтяных танкеров. Помимо того, что основные месторождения находятся вблизи побережья, акватория является крупным транспортным коридором для перевозки нефти и нефтепродуктов из крупнейших стран-экспортеров нефти (Нигерия, Ангола) в другие регионы мира.

Глава 3. Рыболовство в Кот Д'Ивуаре

Здесь отмечается социальная и экономическая значимость рыбного хозяйства для населения Кот Д'Ивуара (Kébé Talles, 2005). Среднегодовое потребление рыбы на душу населения оценивается в 15 кг (Rebecca, 2010). Рыба является основным источником животного белка в Кот Д'Ивуаре по трем основным причинам: низкая стоимость, привычка питания и/или сохранение культуры питания. Внутреннее потребление оценивается в интервале от 350 до 400 тыс. тонн в год, что не обеспечивает внутреннее производство. Производство рыбы нестабильно, но в последние годы стремится к росту. Оно увеличилось с 42665 тонн в 2005 году до 78981 тонн в 2013 году (Da Costa, 2005). Даже при увеличении добычи сектор рыболовства покрывает всего лишь 1/3 потребности страны.

Разница между сильным внутренним спросом и национальным производством покрывается импортом рыбы. Аквакультура, которая должна замещать нехватку рыбных ресурсов, находится в зачаточном состоянии, хотя и увеличилась со 100 тонн в 1990 г. до 3800 тонн в 2013 (FAO, 2008).

Глава 4. Объекты и методы исследования

На основании гидрологических данных лагуна Эбрие (Ebrié) (05°16'N-04°15 – 04°30 W) (Рисунок 1, 2), располагающаяся в Западной Африке на побережье Гвинейского

залива, разделена на шесть участков (Dufour al., 1994). Наше исследование касалось 4 и 5 участков, так как катастрофа произошла именно в этих краях.

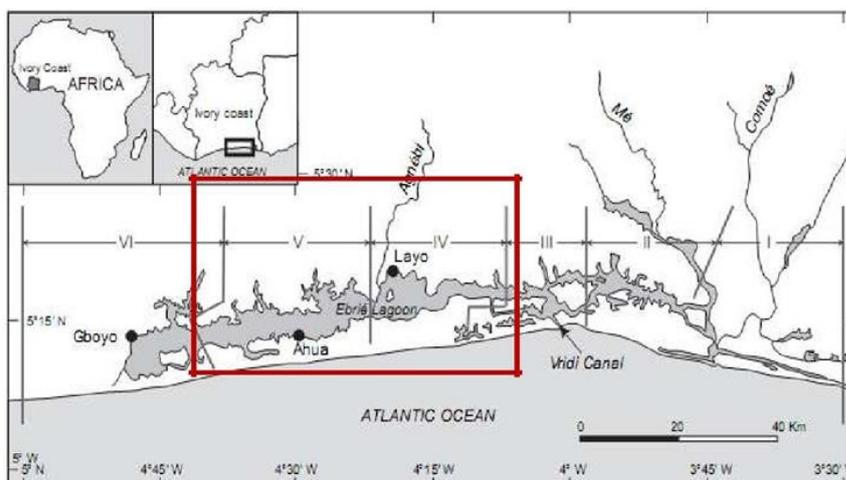


Рисунок 1 - Карта районов отбора проб воды, грунтов и промысловых рыб

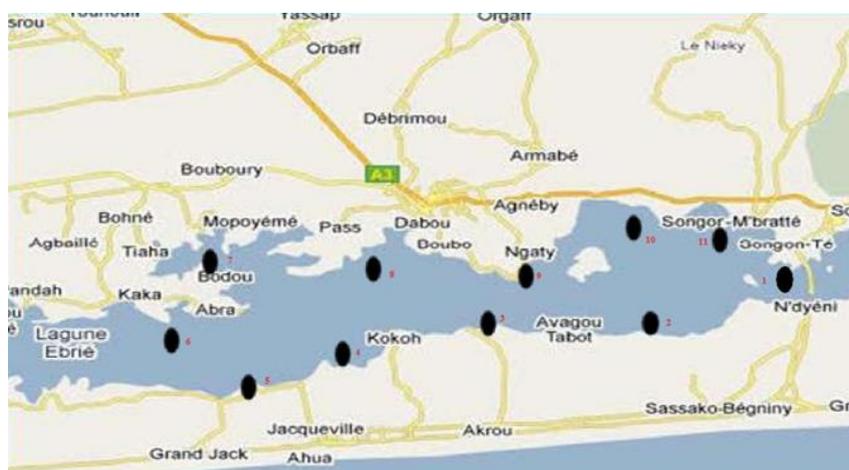


Рисунок 2 - Станции отбора проб воды для физико-химических анализов (1 N'djem, 2 Taboth, 3 Варо, 4 Кoko, 5 Ahua, 6 Abraco, 7 Морюем, 8 Gboubo, 9 Layo, 10 Papoga, 11 Songon)

В 1999 году зафиксирована массовая гибель рыбы в лагуне Эбрие от Жаквиль до Дабу на участках 4 и 5. Эта катастрофа происходила по окончании длительного засушливого сезона в начале сезона дождей в июне месяце и продолжалась около недели. Аналогичное явление наблюдалось в мае-июне 2013 года.

В небольшом количестве гибель рыбы в указанный период отмечалась ежегодно. Продолжительность периода гибели рыб составляла 1-2 дня.

Гибель отмечена, в первую очередь, у донных видов рыб, таких как *Chrysichthys nigrodigitatus*, *Chrysichthys walkeri*, *Solea solea*, *Lichia amia*, *Pseudolithus senegalensis*, *Esox lucius* и других. Некоторые виды, например, *Clupea africana* и т.д. были менее подвержены гибели. Найденные погибшие рыбы выглядели мацерированными: их разложение происходило очень быстро. Никаких особых случаев пищевого отравления среди населения не было зарегистрировано после этого инцидента, за исключением отравления одной семьи в Дабу в первые часы катастрофы.

Станции отбора проб распределены вдоль побережья в зависимости от степени выраженности катастрофы, то есть массовости гибели рыб: Ahua, Taboth, Gboubo и Морюем (массивная смертность) Кoko, Варо, Papoga, Layo и Abraco (средняя смертность) N'djem и Songon (низкая смертность).

В общей сложности, было проведено более двухсот анализов рыбы (погибших и живых), воды и донных грунтов, чтобы детально изучить причину массовой гибели рыб.

Выборки рыб охватывали все населенные пункты, расположенные в зоне риска. На берегу местным жителям задавали интересующие вопросы, администрацию населенных пунктов посетили для того, чтобы получить разрешение на исследование. Образцы воды отбирали во флаконы с двух каню. Пробы были взяты с поверхности воды (глубина 0-20 см), а также на глубине от 1,5 до 4 м. Рыбаки предоставили выловленную рыбу и другие морепродукты. Образцы выловленной рыбы были запечатаны в контейнеры со льдом и отправлены в Центральную лабораторию агрохимии и экотоксикологии (ЦЛАЭ). Туда же были сданы и пробы воды.

Анализ климата и основных физико-химических параметров вод лагуны Эбрие проводился по данным девяти станций мониторинга: Ahua, Taboth, Gboubo, Morouem, Koko, Варо, Paroga, Layo и Abraso.

Пробы отбирали с 03 июня 2013 года по 30 июня 2015 года. Для изучения физико-химических показателей, нитратов, нитритов, фосфатов и аммония пробы собирали ежемесячно с февраля 2014 по январь 2015 года. Для определения концентрации ПАУ и пестицидов пробы были взяты с 03 июня по 30 июня 2015 года.

Отбор проб проводили в контейнеры для сбора образцов с системой охлаждения. Рыбу упаковывали в алюминиевую фольгу и помещали в пластиковые пакеты, хранили в контейнерах при низкой температуре. Образцы воды отбирали в стерильные флаконы для образцов воды объемом 1 литр.

Сбор образцов проводили с соблюдением антисептических норм. Места отбора проб фотографировали, фиксировали географические координаты точек с помощью навигатора, пробы маркировали.

В момент отбора проб проводили оценку состояния вод с помощью мультиметра YSI, который выдает ряд физико-химических данных (температура, соленость, кислотность, количество углеводов и др.). Прозрачность была измерена на месте с помощью диска Секки.

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии проводили определение пестицидов и ПАУ. Использована модификация ВЭЖХ-SM от фирмы «Shimadzu» для определения концентрации ПАУ и пестицидов в различных пробах.

Метод определения концентрации ПАУ

Химический анализ углеводов включает в себя два основных этапа: обработка образца (сушка, извлечение углеводов, очистка) и дозировка углеводов. Эта процедура позволяет определять восемь ПАУ с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии в пробах воды. Этими ПАУ являются: флюорантен, пирен, бенз(а)антрацен, бенз(б)флюорантен, бенз(к)флюорантен, бенз(а)пирен, бенз(г,х,и)пирилен и индено(1,2,3cd)пирен (Таблица 1). Количественный анализ ПАУ осуществляется с помощью метода внешней калибровки.

Таблица 1

Список исследованных ПАУ

Исследуемые ПАУ	Поверхность пик стандартов, Sst	Концентрация стандартов (мг/кг), Cst	Обозначение	LD (мг/кг)	LQ (мг/кг)
Флюорантен	581236	2	F.	0,017	0,060
Пирен	30826	2	P.		
Бенз (к) флюорантена	374507	2	BkF.		
Бенз (а) пирен	212495	2	BaP.		
Индено(1,2,3cd)пирилен	102856	2	Ind(1,2,3 cd) py.		
Бенз (g,h,i)пирилен	137236	2	B (g,h,i) py.		
Бензо (а)антрацен	282965	2	BaA.		
Бензо (b)флюорантен	297072	2	BbF.		

Конечный объем (V_f) = 5 мл, Масса (M) = 10 мг и Объем образца (V_{ech}) = 20мл
 ND: Не обнаружен, LQ : Предел квантификации, LD: Предел обнаружения
 Вычисление концентрации образца C_{Ech} в мг/кг компонента анализируемого вещества в тканях рыб осуществляется с помощью уравнения:

$$C_{Ech} = \frac{S_{Ech} \times C_{Std} \times V_f}{S_{Std} \times M_{Ech}}$$

То же для образца воды (мг/л):

$$C_{Ech} = \frac{S_{Ech} \times C_{Std} \times V_f}{S_{Std} \times V_{Ech}}$$

Методы определения концентрации пестицидов в различных пробах

Калибровка осуществлялась методом внешнего стандарта и повторялась перед каждой серией анализа образцов.

Концентрацию вещества (C_p , мг/л, мг/кг) рассчитывали по формуле:

$$C_p = \frac{S_c \times C_e \times V_2 \times V_f \times F}{S_e \times M_e \times V_1}$$

где S_c – площадь поверхности образца, S_e – площадь поверхности эталона, C_e – стандартная концентрация (мг/л), V_1 – объем, который нужно очистить (л), V_2 – объем после очистки (л) = 20 мл, V_f – конечный объем (л) = 5 мл, M_e – масса образца (г): 5 - 10 г для проб, находящихся в твердом виде, и 50 мл - для жидких образцов, F – коэффициент разбавления = 1.

Дебит (0,5 мл/м) и колонка неподвижной фазы оставались одинаковыми для всех типов пестицидов, поскольку была произведена их совместная калибровка. Хроматографическая колонка: колонка модели Shim pack VP-ODS (250 L x 4,6 mm). R_T - это время удерживания (время, в которое появляется пик). Время удерживания специфично для каждой молекулы и зависит от используемого метода.

Образцы были проанализированы на основе стандартных методов директивы 2002/63/ЕС для поиска пестицидов, директивы 80/778/ЕЕС для исследования ПАУ и директивы NPT 90-210 от 11 июня 2010 года для поиска нитритов и нитратов.

Глава 5. Результаты полевых и лабораторных анализов концентрации загрязнителей

5.1. Физико-химические параметры

Температура воды колебалась от 25°C до 32,2°C. Значения pH варьировались от 6,01 в июне до 8,77 в апреле, т.е. вода слабощелочная в засушливый сезон и слабокислая в сезон дождей и в межсезонье (рисунок 3).

Значения прозрачности воды колебались от 0,50 м до 3,5 м. Растворенный кислород показывал значения в диапазоне 1,27 мг/л в июне до 13,47 мг/л в октябре. Содержание растворенного кислорода незначительно различалось между сезонами во всех компонентах и на всех станциях исследования (см. рисунок 3).

Соленость воды находилась в диапазоне от 0,04 ‰ в июле до 11,08 ‰ в апреле. Более низкое значение солености было зафиксировано в межсезонье и сезон дождей, в то время как самое высокое значение наблюдалось в сезон засухи (см. рисунок 3).

Содержание взвешенного вещества колебалось от 2,50 мг/кг в октябре до 48,00 мг/кг в августе. Сезонные значения показали значительную разницу между сезонами для большинства станций. Сезонные данные показывают, что в течение периода исследования действительно содержание взвешенного вещества было выше в сезон засухи и межсезонье (см. рисунок 3).

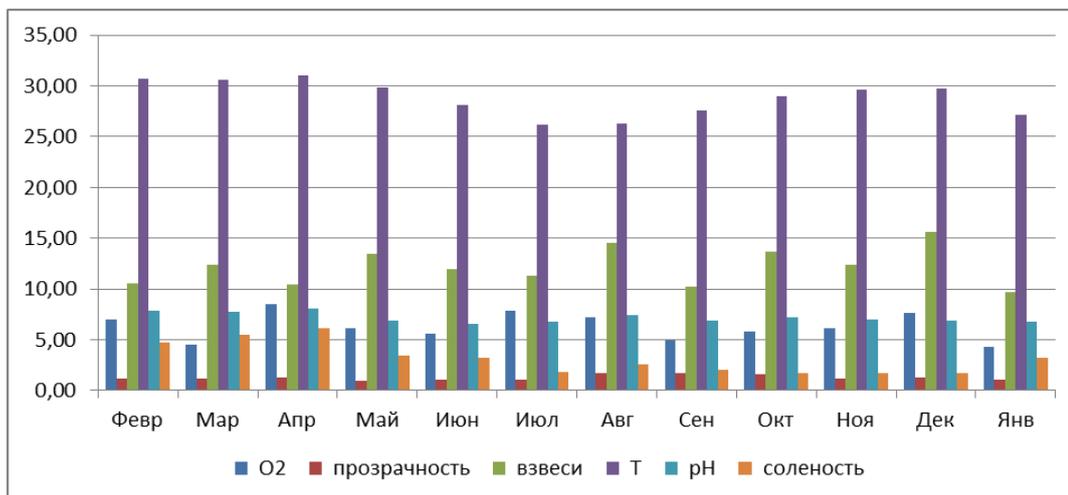


Рисунок 3. Физико-химические параметры воды в лагуне Эбрие по данным девяти станций

Температура воды понижалась в сезон дождей (июнь-август), прозрачность была выше в августе-октябре. Соленость воды в засушливом сезоне (январь-апрель) была выше, чем в сезон дождей (июнь-август).

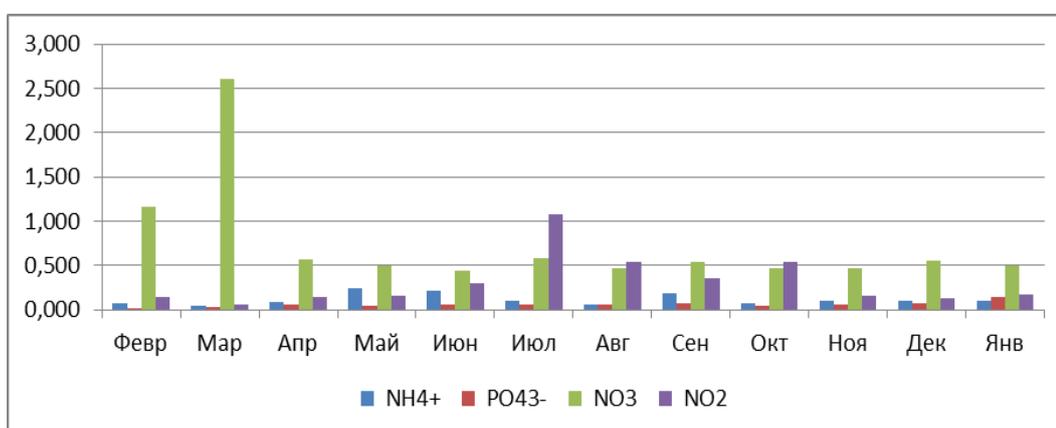


Рисунок 4. Ионный состав воды в лагуне Эбрие по результатам девяти станций

Концентрация нитритов варьируется между 0,03 и 1,83 мг/л. Самое высокое значение было зафиксировано в июле. Самые высокие значения наблюдались во время межсезонья и во время дождливого сезона (рисунок 4).

Концентрация нитратов же варьирует в диапазоне от 0,01 до 6,81 мг/л в феврале с сезонными значениями $0,30 \pm 0,13$ до $2,93 \pm 0,33$ мг/л. Здесь нет существенной разницы между сезонами на каждой станции. На этих станциях самые высокие уровни нитратов были зафиксированы в засушливом сезоне (см. рисунок 4).

Концентрация аммония остается на низком уровне на всех станциях и варьирует от 0,01 до 0,35 мг/л. Наибольшее значение наблюдается в мае и самое низкое значение - в марте. Сезонные концентрации - в диапазоне от $0,06 \pm 0,01$ до $0,23 \pm 0,01$ мг/л (см. рисунок 4).

Концентрация фосфата низкая (0,01- 0,19 мг/л) на всех станциях в течение всего периода исследования. Сезонные значения показывают значения в диапазоне $0,02 \pm 0,01$ мг/л до $0,24 \pm 0,03$ мг/л. Значения, отмеченные на всех станциях, не показали значительной разницы между сезонами для аммония и фосфата (см. рисунок 4).

Анализ физико-химических параметров воды показал стандартный уровень компонентов, что не объясняет причину массовой гибели рыб.

5.2. Содержание ПАУ в воде исследованных лагун

Динамика изменения концентрации ПАУ в период дождя показана на рис. 5-8.

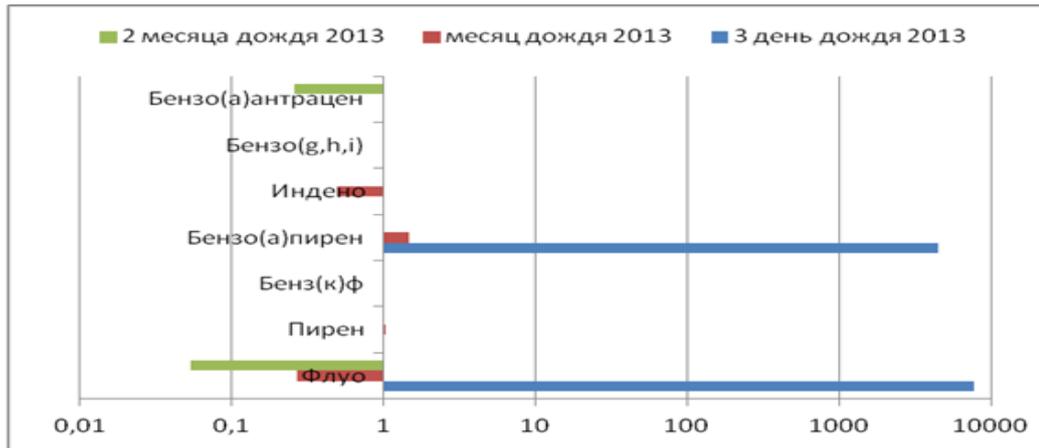


Рисунок 5 - Содержание ПАУ (мкг/л) в воде в период дождя в июне-августе 2013 года в Жаквиль

Повышенная концентрация флуорантена и бензо(а)пирена наблюдалась в Жаквиль в первые дни от начала длительного периода дождей. В дальнейшем концентрация флуорантена и бензо(а)пирена в воде снижалась, но появлялись другие ПАУ, а именно индено(1,2,3cd)пирилен, а далее бензо(а)антрацен, при этом концентрация флуорантена и бензо(а)пирена снижалась. Снижение концентрации ПАУ можно объяснить увеличением объема вод и их растворяющей способностью, а появление новых загрязнителей возможно связано с притоком загрязненных вод из внутренних водоемов, которые в период засухи не сообщались с реками.

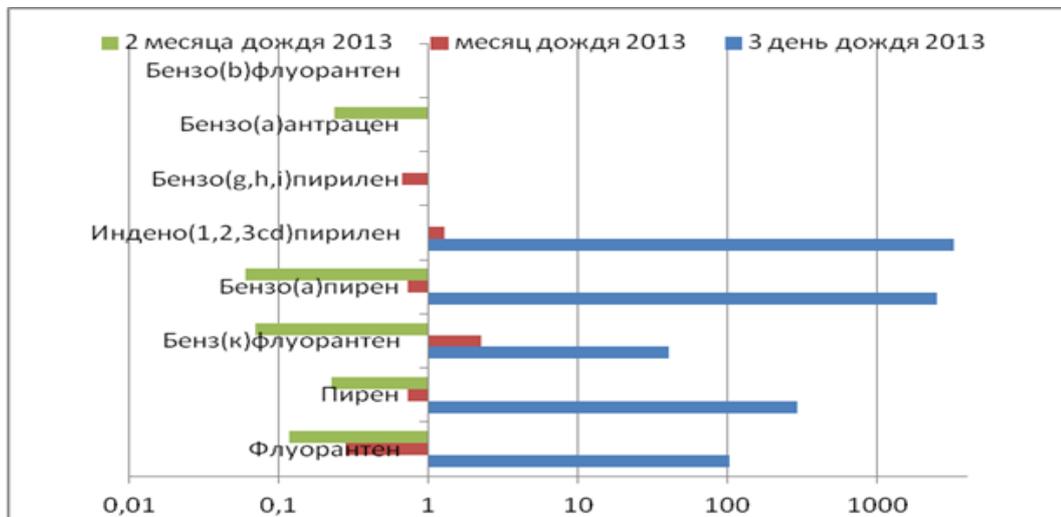


Рисунок 6 - Содержание ПАУ (мкг/л) в воде в период дождя в июне-августе 2013 года в Дабу

В Дабу в первые дни дождей в воде было повышено содержание индено(1,2,3cd)пирилена, бензо(а)пирена, бенз(к)флуорантена, пирена и флуорантена. Через месяц прибавился бензо(g,h,i)пирилен, а через два месяца бензо(а)антрацен, при этом перестал определяться индено(1,2,3cd)пирилен и бензо(g,h,i)пирилен. В течение периода дождей концентрация загрязнителей снижалась, но это снижение имело характер волн, что может быть связано с динамикой притока вод из внутренних водоемов.

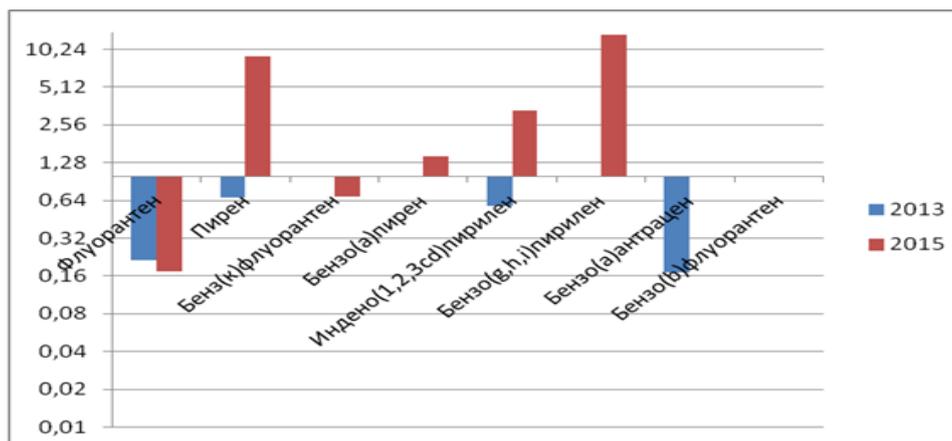


Рисунок 7 - Содержание ПАУ (мг/л) в воде в период дождя в июне-августе 2013 и 2015 годов в Жаквиль

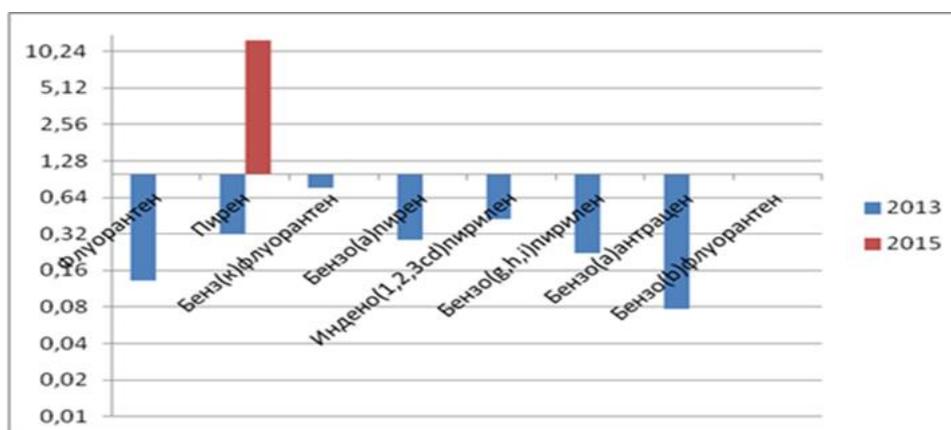


Рисунок 8 - Содержание ПАУ (мг/л) в воде в период дождя в июне-августе 2013 и 2015 годов в Дабу

В Жаквиль наблюдалось увеличение количества ПАУ в 2015 году с сохранением большинства загрязнителей, отмеченных в 2013 году. В Дабу в период дождей из загрязнителей в воде обнаружен только пирен.

К 2015 году повышается концентрация ПАУ в рыбе, как в Жаквиль, так и в Дабу, но некоторые загрязнители, а именно бензо(b)флуорантен отсутствуют в рыбе, индено(1,2,3cd)пирилен отсутствует в рыбе только в Жаквиль (рисунок 9 и 10).

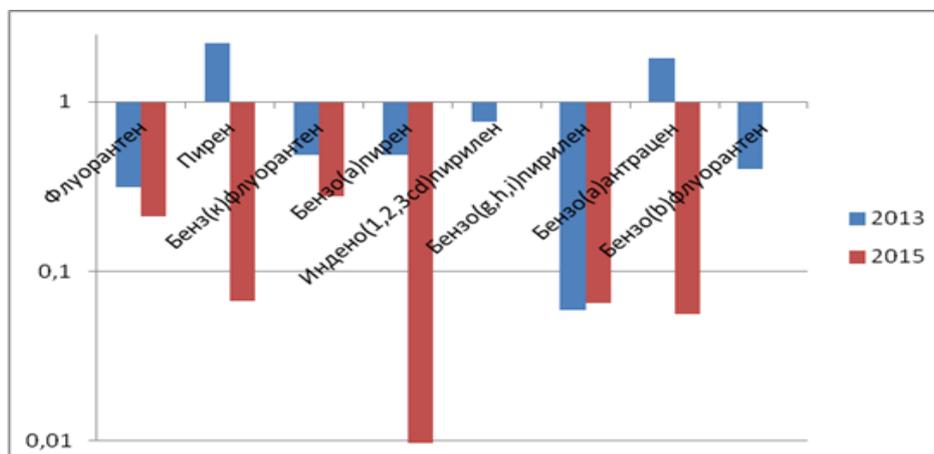


Рисунок 9. Содержание ПАУ (мг/кг) в рыбе в период дождя в июне-августе 2013 и 2015 годов в Жаквиль

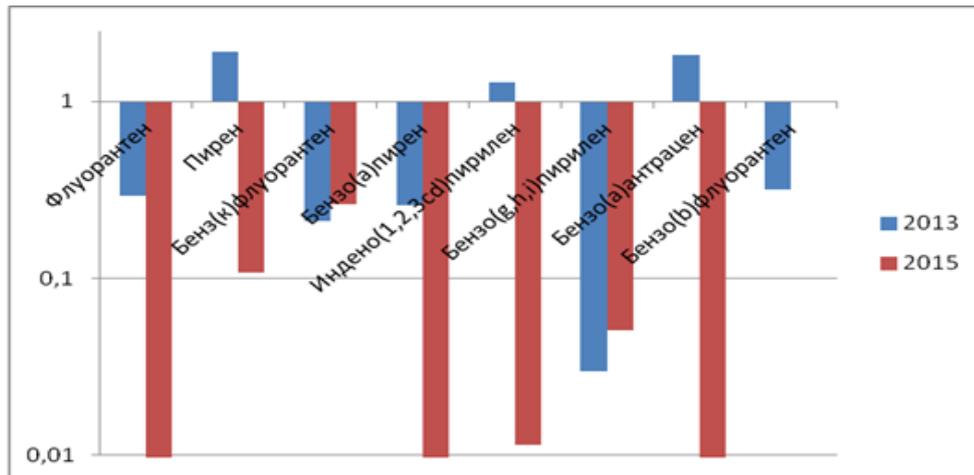


Рисунок 10. Содержание ПАУ (мг/кг) в рыбе в период дождя в июне-августе 2013 и 2015 годов в Дабу

Результаты проведенных аналитических исследований приведены в таблице 2 и 3. Следы флуорантена, пирена и бензо(а)пирена являлись наиболее встречаемыми ПАУ, то есть имеющими самую высокую долю их присутствия в водах обоих регионов. Отмечалось снижение концентрации бензо(а)пирена и флуорантена в образцах воды, проанализированных в течение 2 лет. Напротив, показатели присутствия пирена в изъятых образцах воды возрастали (Таблица 4).

Концентрация ПАУ в донных грунтах была наибольшей в начале периода дождей. В любом случае, концентрация ПАУ в воде, в рыбе и грунте превышала в сотни, а то и в тысячу раз допустимые стандартные нормы (Таблица 2 и 3).

Таблица 2

Концентрация полициклических ароматических углеводородов в воде (мг/л)

Период исследования	Средняя конц. ПАУ в воде (Жаквиль), мг/л	Средняя конц. ПАУ в воде (Дабу), мг/л
3 день дождя 2013	7,372	3,442
Месяц дождя 2013	0,00162-1,082	0,00199-1,960
2 месяца дождя 2013	0,00023	0,00026
Месяц дождя 2015	0,01654	0,05318

Таблица 3

Концентрация полициклических ароматических углеводородов в донных грунтах (мг/кг)

Период исследования	Средняя конц. ПАУ в грунте (Жаквиль), мг/кг	Средняя конц. ПАУ в грунте (Дабу), мг/кг
3 день дождя 2013	2,380	-
Месяц дождя 2013	0,014167	0,014163
2 месяца дождя 2013	0,001596	0,001968

Таблица 4

Доля присутствия различных видов полициклических ароматических углеводородов в воде (%)

Продолжительность дождя	Флуорантен	Пирен	Бенз(к)флуорантен	Бензо(а)пирен	Индено(1,2,3cd)пирен	Бензо(г, h, i)пирен	Бензо(а)антрацен	Бензо(б)флуорантен
Жаквиль								
3 день дождя 2013	63,43	-	-	36,57	-	-	-	-
Месяц дождя 2013	8,32	31,25	-	45,31	100-15,11	-	-	-

Продолжение таблицы 4

2 месяца дождя 2013	17,20	-	-	-	-	-	82,80	-
Месяц дождя 2015	0,66	34,21	2,52	5,49	10,53	46,58	-	-
Дабу								
3 день дождя 2013	1,66	4,66	0,64	40,45	52,87	-	-	-
Месяц дождя 2013	7,02- 7,48	18,1- 53,76	7,40- 56,56	9,21- 18,22	2,26	-	-	19,87
2 месяца дождя 2013	16,58	11,75	9,95	8,53	-	-	33,17	-
Месяц дождя 2015	28,88	70,59	0,53	-	-	-	-	-

Концентрация ПАУ в различных образцах рыб

Анализ накопления ПАУ в рыбе показал, что наибольшее содержание ПАУ было в рыбе трех видов: *Chrysichthys nigrodigitatus*, *Cyprinus carpio* и *Tilapia Coptodon guineensis* (рисунки 11 и 12).

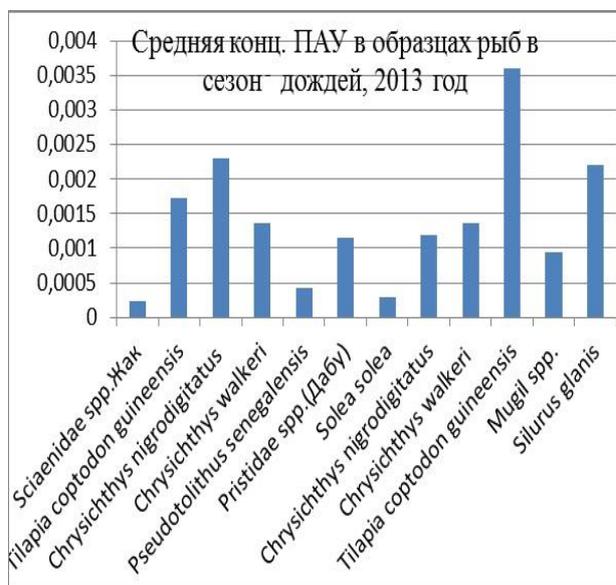


Рисунок 11. Средняя конц. ПАУ в образцах рыб в сезон дождей, 2013 год (мг/кг)

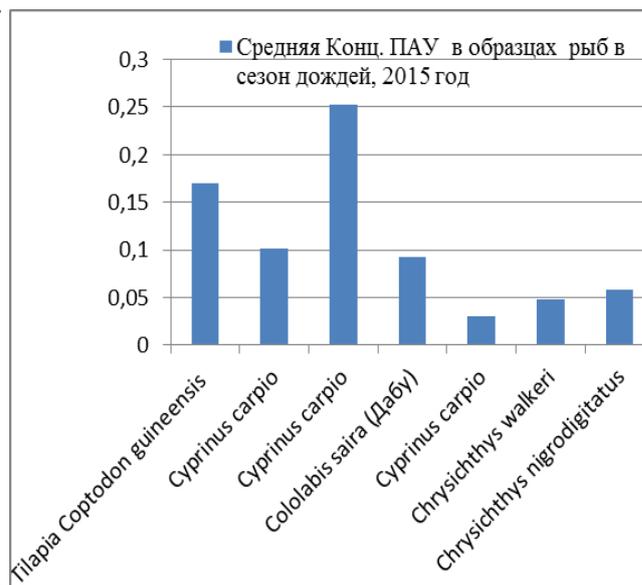


Рисунок 12. Средняя конц. ПАУ в образцах рыб в сезон дождей, 2015 год (мг/кг)

Наблюдается повышение концентрации ПАУ в рыбе с течением времени, к 2015 году максимальная концентрация ПАУ в *Cyprinus carpio* достигала 0,25 мг/кг, что значительно превышает ПДК. Скорее всего, это связано с выбросами загрязнений с нефте- и газодобывающих платформ.

Анализ проб показал, что во многих случаях концентрация ПАУ превышала международные стандарты (ПДК). В 2013 году следы ПАУ были обнаружены во всех пробах в начале периода дождей. Бенз(а)пирен - генотоксичный и онкогенный агент, является единственным ПАУ, который был найден во всех пробах воды в максимальной пропорции, то есть в тысячи раз превышал ПДК.

Через месяц от начала сезона дождей следы ПАУ также были обнаружены во всех пробах, однако концентрация различных молекул ПАУ, обнаруженных в образцах воды, была ниже, чем в начале сезона дождей. Учитывая тот факт, что не удалось получить данные по концентрации ПАУ в донных грунтах и в рыбе в начале периода дождей, в качестве точки отсчета использовали данные через месяц от начала сезона дождей. Тем не менее, согласно информации, которую удалось собрать от агентов ЦЛЭА, согласно их сборам в начале сезона дождей (от третьего июня 2013 года – третий день дождя),

концентрация ПАУ в различных образцах (рыбы и грунта) превысила почти в три раза концентрацию ПАУ, выявленную в данной работе на момент месяца с начала сезона дождей.

В течение периода дождей наблюдалось колебание концентрации ПАУ в воде с тенденцией к ее снижению. Если в начале сезона дождей концентрация ПАУ превышала в сотни, в тысячи раз ПДК, то через два месяца концентрация ПАУ в различных образцах, особенно в образцах воды, была ближе к рекомендуемым ПДК (Таблица 2.).

В 2015 году следы ПАУ также были обнаружены почти во всех пробах. При этом по сравнению с концентрацией ПАУ в период дождей в 2013 году к 2015 году она была выше. Следы флуорантена, пирена и бензо(а)пирена являются наиболее встречаемыми ПАУ в образцах воды, то есть имеющими самую высокую долю присутствия в водах обоих регионов. Отмечен спад показателя присутствия молекул бензо(а)пирена и флуорантена в образцах воды, изъятых в течение 2 лет. Напротив, показатели присутствия пирена в изъятых образцах воды возросли. Среди показателей присутствия ПАУ в рыбе самыми встречаемыми молекулами являлись молекулы флуорантена, пирена и бензо(а)пирена. Среди встречаемых ПАУ с большим отрывом лидировали молекулы пирена. В любом случае, концентрация ПАУ в воде, в рыбе и в грунтах превышала в сотни, а то и в тысячу раз допустимые стандартные нормы.

Наибольшие концентрации наблюдались в начале сезона дождей. Анализ динамики концентрации ПАУ в разные годы в течение сезона дождей выявил повышение концентрации ПАУ до превышения норм ПДК.

После анализа всех проб рыбы, можно сказать, что *Chrysichthys nigrodigitatus*, *Suiprinus carpio* и *Tilapia Coptodon guineensis* являются самыми уязвимыми видами рыб в Жаквиль и Дабу.

5.3. Результаты определения пестицидов

Изучение доли присутствия пестицидов в различных пробах, которые были взяты во время экспедиций, позволило ответить на ряд вопросов, например, присутствуют ли пестициды в больших концентрациях в воде, в рыбе и в грунтах, что может быть причиной массовой гибели рыбы. В ходе исследований были обнаружены четыре вида пестицидов:

- Гербициды представлены мочевиной (карбамид) и их производными (карбаматы и триазин);
- Бициды представлены родонтицидами, а именно кримидинами и метамитроном;
- Инсектициды представлены фосфорорганическими соединениями, такими, как хлорфенвинфос, паратион этил, паратион метил и другие;
- Фунгициды представлены дикарбоксамидами, а именно винклозолином.

Концентрация пестицидов была наибольшей в начале сезона дождей и в Жаквиль, и в Дабу (рисунок 13, 14).

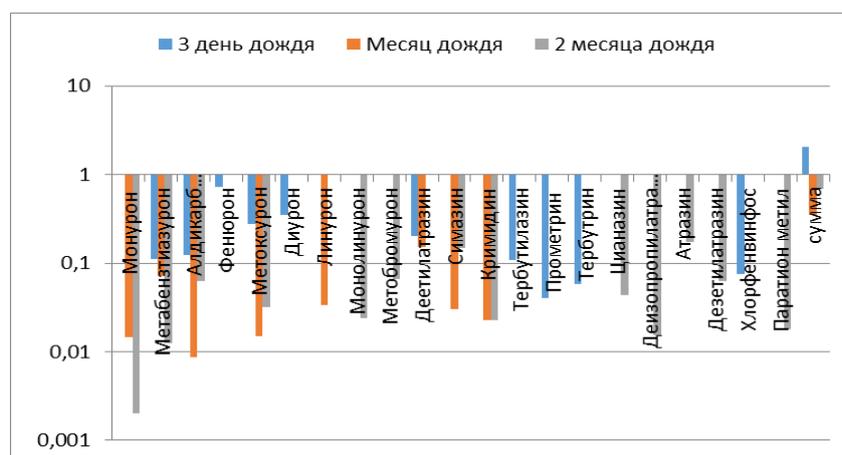


Рисунок 13.
Концентрация пестицидов (мг/л) в воде лагуны Жаквиль в 2013 году

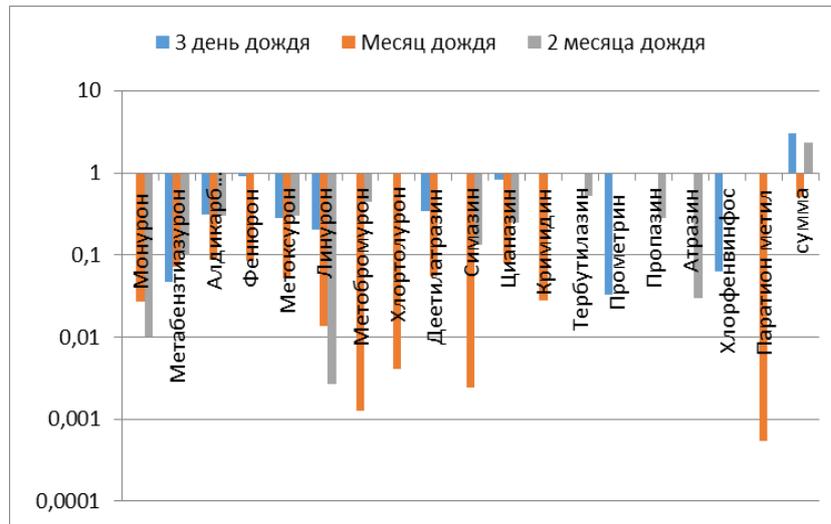


Рисунок 14 .
Концентрация пестицидов (мг/л) в воде лагуны Дабу в 2013 году

Как в начале сезона дождей, так и в течение дождливого периода в Жаквиль и в Дабу набор пестицидов, выявляемых в воде, совпадал частично. Результаты проведенных аналитических исследований приведены в таблицах 5 и 6.

В течение сезона дождей в воде начинали выявляться виды пестицидов, не обнаруженные в начале сезона дождей. Выявлены различия в составе пестицидов лагуны Эбрие между Жаквиль и Дабу.

В течение сезона дождей наблюдались колебания в концентрации пестицидов в воде, что может быть связано с попаданием в воду загрязнений из внутренних водоемов.

В начале сезона дождей выявлено присутствие в различных образцах воды и грунта молекул гербицидов (метабензтиазурон, метоксурон и т. д) и инсектицидов, именно хлорфенвинфос. Присутствующие 3/4 пестицидов запрещены законодательством Республики Кот Д'Ивуар, то есть их нельзя применять в сельскохозяйственном секторе, поскольку они могут нанести огромный ущерб водной среде. К сожалению, молекулы пестицидов, которые разрешены правительством Кот Д'Ивуар для сельского хозяйства, также значительно превышают международные нормы ПДК, которые равны 0,5 мкг/л.

Через месяц с момента начала дождей также отмечено присутствие в различных образцах следов молекул гербицидов, зооцидов и инсектицидов. Половина найденных пестицидов запрещена законодательством Республики Кот Д'Ивуар и превышает международные нормы ПДК, которые равны 0,5 мкг/л. Но заметен спад концентрации пестицидов в различных пробах по сравнению с началом дождей. При этом отмечен рост концентрации пестицидов в рыбе и в грунтах.

Через два месяца с начала сезона дождей тоже отмечено присутствие в различных пробах следов молекул гербицидов, зооцидов и инсектицидов. Половина обнаруженных пестицидов запрещена законодательством Республики Кот Д'Ивуар и превышает международные нормы ПДК.

По сравнению с месяцем от начала сезона дождей концентрация пестицидов в пробах воды после двух месяцев начала возрастать (Таблица 5).

Таблица 5

Содержание пестицидов в водной среде (мг/л)

	Средняя конц. пестицидов в воде (Жаквиль)	Средняя конц. пестицидов в воде (Дабу)
3 день дождя 2013	2.062	3.035
Месяц дождя 2013	0.347	0.505
2 месяца дождя 2013	0.684	2.358

Таблица 6

Содержание пестицидов в грунтах (мг/кг)

	Средняя конц. пестицидов в грунтах (Жаквиль) мг/кг
3 день дождя 2013	0.441
Месяц дождя 2013	1.470
2 месяца дождя 2013	3.128

Таблица 7

Доля различных видов пестицидов в воде

Продолжительность дождя	Мочевина	Карбаматы	Фосфорные соединения	Триазины	Родонтициды
Жаквиль					
3 день дождя 2013	71.92	5.80	3.48	18.80	-
Месяц дождя 2013	37.84	2.17	-	49.25	10.74
2 месяца дождя 2013	33.46	18.98	0.72	45.91	0.93
Дабу					
3 день дождя 2013	48.02	10.30	2.06	39.62	-
Месяц дождя 2013	54	13.09	0.36	26.30	6.25
2 месяца дождя 2013	49.44	3.87	11.32	35.37	-

Во всех пробах, взятых в различных экспедициях, наблюдается наличие половины или $\frac{3}{4}$ несанкционированных пестицидов (НА), использование которых категорически запрещено в Кот Д'Ивуаре из-за высокой токсичности. Наличие таких пестицидов, как цианазин, как тератогенический гербицид, представляет реальную угрозу для всех живых существ, обитающих в водной среде. Наличие производных мочевины, таких как монюрон, фенюрон, превышает допустимые стандартные нормы. К сожалению, процент присутствия молекул мочевины (метабензтиазурон, метоксурон, монюрон), карбаматы (алдикарб) и триазины (цианазин, симазин, атразин), использование которых больше не разрешается в сельском хозяйстве из-за высокой токсичности, широко превосходит концентрацию других используемых пестицидов в пробах воды и в тканях рыбы. К сожалению, все три выше перечисленных вида пестицидов присутствуют почти во всех пробах, взятых в Жаквиль, который не является сельскохозяйственным городом. В Дабу наоборот отсутствуют следы карбаматов.

В таблице 7 продемонстрированы доли присутствия различных групп пестицидов в пробах воды из лагун Жаквиль и Дабу.

Во всех образцах воды гербициды являются самыми распространенными, поскольку средняя доля их присутствия приравнивается к 93% в обоих регионах. Далее средняя доля присутствия зооцидов равна 5% в Жаквиль и 6% в Дабу. Инсектициды не часто встречались, и средняя доля их присутствия ниже, чем доля гербицидов и зооцидов – 2% в Жаквиль и 3% в Дабу.

Содержание пестицидов в рыбе

Анализ содержания пестицидов в рыбе не выявил изменения в течение сезона дождей. В некоторых видах концентрация пестицидов была высокой и в Жаквиль, и в Дабу.

Учитывая, что наибольшая концентрация ПАУ была выявлена в видах *Chrysichthys nigrodigitatus*, *Cyprinus carpio* и *Tilapia Coptodon guineensis*, можно сделать вывод о наличии нескольких видов рыб, которые могут быть ценными для проведения мониторинга по содержанию пестицидов и ПАУ, а также эти виды необходимо особенно контролировать с точки зрения санитарных норм (рисунок 15).

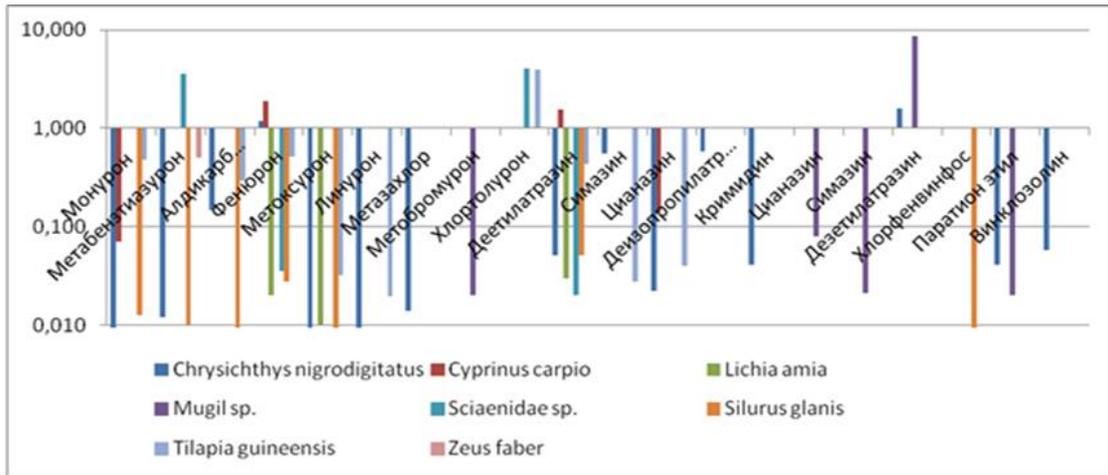


Рисунок 15. Содержание пестицидов (мг/кг) в различных видах рыб в Жаквиль и Дабу

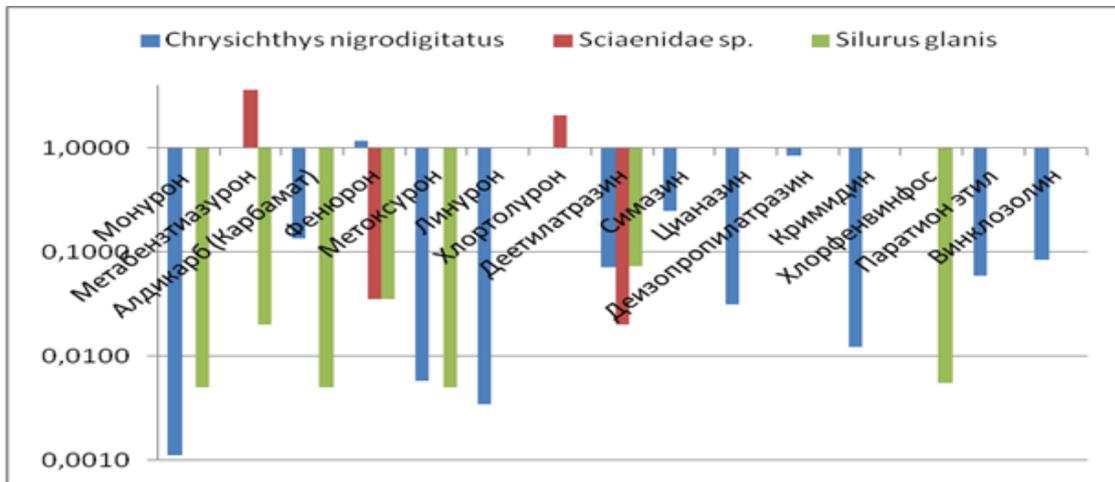


Рисунок 16 - Содержание пестицидов (мг/кг) в различных видах рыб в Жаквиль

Метоксурон и деетилатразин являются наиболее встречаемыми видами пестицидов в рыбах, выловленных в Жаквиль.

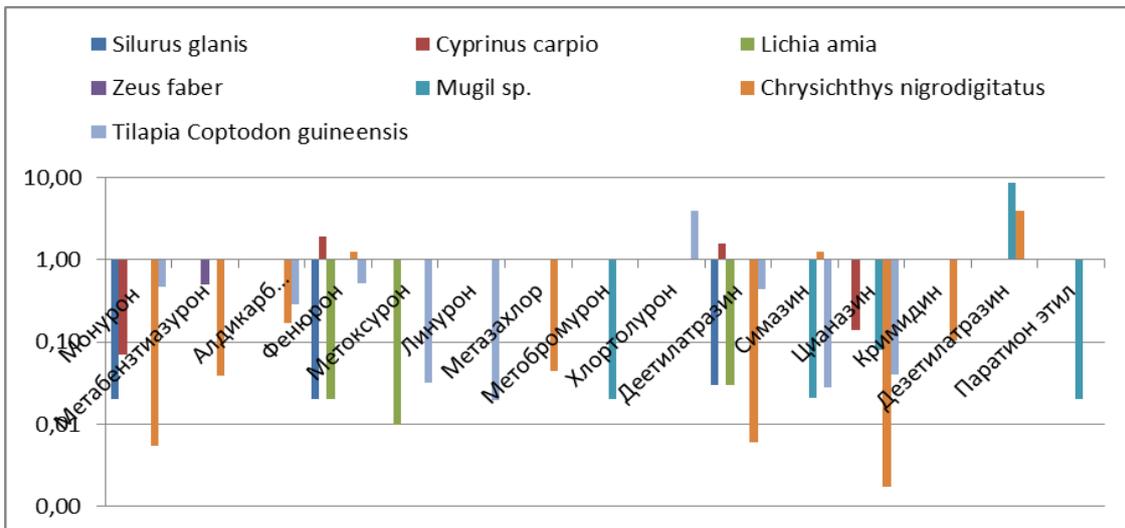


Рисунок 17. Содержание пестицидов (мг/кг) в различных видах рыб в Дабу

Фенурон, деетилатразин и кримидин являются самыми встречаемыми видами пестицидов в рыбах, выловленных в Дабу.

В Таблице 8 показаны доли присутствия различных групп пестицидов в тканях рыб в лагуне Эбрие между Жаквиль и Дабу.

Таблица 8

Доля различных видов пестицидов в рыбе (%)

Продолжительность дождя	Мочевина	Карбама ты	Фосфорные соединения	Триазин ы	Родонти- циды	Дикар- бокса
Жаквиль						
3 день дождя 2013	34.39	0.87	15.32	24.85	2.60	21.96
1 месяц дождя 2013	19.90	14.42	0.27	65.41	-	-
2 месяца дождя 2013	50.91	0.14	-	48.93	-	0.02
Дабу						
3 день дождя 2013	42.78	15.16	-	42.06	-	-
Месяц дождя 2013	80.91	-	-	19.09	-	-
2 месяца дождя 2013	36.71	0.41	0.01	62.62	0.25	-

Во всех взятых образцах рыбы гербициды являются почти единственным присутствующим пестицидом, поскольку средняя доля их присутствия приравнивается к 99% в Дабу и 90% в Жаквиль. Инсектициды и зооциды в Дабу не встречаются, а в Жаквиль встречаются очень редко, но в незначительной доле. Временами встречаются следы фунгицидов.

В общей сложности 27 видов пестицидов и 4 продукта распада атразина были обнаружены в лагуне между Дабу и Жаквиль. Среди этих веществ 21 гербицид, 3 инсектицида, 1 фунгицид и 2 зооцида.

В начале сезона дождей выявлено присутствие в различных образцах воды молекул гербицидов (метабензтиазурон, метоксурон и т.д.) и инсектицидов, именно хлорфенвинфос. Через месяц с момента начала дождей также заметили спад концентрации пестицидов в различных пробах по сравнению с началом дождей, при этом отмечен рост концентрации пестицидов в тканях рыбы и в грунтах. Через два месяца с начала сезона дождей концентрация пестицидов в пробах воды после двух месяцев начала возрастать. Отмечено также продолжение роста концентрации пестицидов в тканях рыбы и в грунтах.

Во всех пробах, взятых в различных экспедициях, наблюдается наличие половины или $\frac{3}{4}$ несанкционированных пестицидов (НА), использование которых категорически запрещено в Кот Д'Ивуаре из-за высокой токсичности.

Результаты опробования воды показали, что гербициды являются самыми распространенными видами пестицидов. Гербициды, которые часто встречаются в пробах воды и иногда в высокой концентрации, представлены молекулами: мочевины (фенурон, метоксурон, монюрон), триазины (цианазин, симазин, атразины). Из других видов гербицидов были обнаружены карбаматы (алдикарб), но доля их присутствия ниже, чем молекул мочевины и триазины.

Анализ содержания пестицидов в рыбе не выявил изменения в течение сезона дождей. В некоторых видах концентрация пестицидов была высокой и в Жаквиль, и в Дабу. Наибольшая концентрация пестицидов обнаружена в таких видах рыб, как *Chrysichthys nigrodigitatus* (особенно фенурон, дезетилатразин), *Sciaenidae sp.* (метабензтиазурон), *Cyprinus carpio* (фенурон, деетилатразин), *Sciaenidae sp.* (хлортолулон), *Tilapia Coptodon guineensis* (хлортолулон), *Mugil sp.* (дезетилатразин). Метоксурон и деетилатразин являются наиболее встречаемыми видами пестицидов в рыбах, выловленных в Жаквиль. Наоборот, фенурон, деетилатразин и кримидин являются самыми встречаемыми видами пестицидов в рыбах, выловленных в Дабу.

В Дабу после вскрытия рыбных проб во время различных экспедиций были обнаружены только гербициды. В Жаквиль, помимо гербицидов, в незначительной доле встречались все другие виды пестицидов.

В ходе четырех экспедиций были пойманы некоторые виды рыб для осуществления исследований. Сюда входили: *Chrysichthys nigrodigitatus*, *Chrysichthys walkeri*, *Solea solea*, *Lichia amia*, *Pseudotolithus senegalensis*, *Sciaenidae sp.*, *Cyprinus carpio*, *Tilapia Coptodon guineensis*, *Mugil sp.*, *Silurus glanis*, *Pristidae spp.* Результаты анализа рыб показали, что максимальный риск для здоровья появляется при употреблении *Chrysichthys nigrodigitatus*, *Sciaenidae sp.*, *Cyprinus carpio*, *Tilapia Coptodon guineensis* и *Mugil sp.*

Учитывая, что наибольшая концентрация ПАУ была выявлена в видах *Chrysichthys nigrodigitatus*, *Cyprinus carpio* и *Tilapia Coptodon guineensis*, можно сделать вывод о наличии нескольких видов рыб, которые могут быть ценными для проведения мониторинга по содержанию пестицидов и ПАУ, а также эти виды необходимо особенно контролировать с точки зрения санитарных норм.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Изучена характеристика побережья Кот Д'Ивуара, особенности его ландшафтов и экосистем. Подчеркнуто, что в связи с ростом добычи углеводородов и наращиванием сельскохозяйственного производства район побережья находится на грани экологической катастрофы.

2. Рыба, благодаря низкой стоимости, является основным источником животного белка в Кот Д'Ивуаре и составляет более 50% потребления в пищевом рационе населения. Внутреннее производство покрывает всего лишь 1/3 потребности страны, а разницу между высоким внутренним спросом и национальным производством покрывает импорт рыбы. Аквакультура, которая должна восполнить нехватку рыбных ресурсов, находится в зачаточном состоянии.

3. Экспериментальным путем выявлено влияние углеводородов, присутствующих в водах прибрежных зон Кот Д'Ивуара в результате аварийных и штатных ситуаций на буровых платформах и на промыслах, а также негативное влияние пестицидов, попадающих в воду во время дождей или полива угодий. Основной ущерб наносится рыбе и морепродуктам, так как ПАУ, содержащиеся в нефтепродуктах и пестицидах, кумулятивно накапливаются в тканях рыб и морских млекопитающих и через пищевые цепи попадают в рацион жителей, вызывая тяжелые заболевания.

4. Обнаружена связь между уровнем добычи углеводородов и ростом концентрации поллютантов в различных образцах. Концентрация ПАУ и пестицидов в течение двух лет (2013 и 2015 гг.) в отобранных пробах нестабильная: сначала был рост на 100%, далее их концентрация снизилась до 80-90% и приблизилась к ПДК, но в конце периода наблюдения был обнаружен небольшой рост – на 10-20 %.

5. Результаты анализов показали как спад показателя присутствия бензо[а] пирена и флюорантена, так и увеличение содержания пирена в образцах воды, взятых в течение периода наблюдений. Среди показателей присутствия пестицидов в тканях рыб самыми встречаемыми в отобранных пробах с высокой концентрацией являются производные мочевины (фенурон, метоксурон, монюрон) и триазины (цианазин, симазин, особенно атразины).

6. Влияние поллютантов наиболее сильно сказывается на самых уязвимых видах рыб: *Chrysichthys nigrodigitatus*, *Tilapia Coptodon guineensis*, *Cyprinus carpio*.

7. Доказано, что причиной гибели рыб в Жаквиль и Дабу являются аварийные разливы нефти на промыслах, а также аномально интенсивный смыв пестицидов с прибрежных сельскохозяйственных угодий.

**Список работ, опубликованных по теме диссертации
Издания, рекомендованные ВАК РФ**

1. Япо С.М.А. Оценка степени загрязнения прибрежных регионов Кот - д'Ивуара полициклическими ароматическими углеводородами и пестицидами в связи с массовой гибелью рыб / С.М.А. Япо // Вестник РУДН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности . 2016. № 2. С. 77-82.

2. Япо С.М.А. Оценка степени загрязнения прибрежных регионов Кот Д'Ивуара пестицидами / С.М.А. Япо // Естественные и технические науки. 2016. № 9. С. 21-23.

3. Япо С.М.А. Оценка степени загрязнения прибрежных вод Кот Д'ивуара полициклическими ароматическими углеводородами / С.М.А. Япо // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2016. № 9. С. 36-39.

Публикации в других научных изданиях

4. Yao S.M.A. L'Evaluation du degré de pollution de l'environnement marin de la Cote D'Ivoire par les HAP et pesticides du aux décès massives des poissons / S.M.A. Yao // People.Science.innovations in the new millennium.Proceedings of the International Youth Scientific Conference, (PART 1, 2015) PP. 342-352.

АННОТАЦИЯ

Япо Сека Марк Армель (Кот Д'ивуар)

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

На основе экспедиционных исследований изучена степень влияния на экологическое состояние водной среды и рыбных запасов добычи углеводородов на шельфе Кот Д'Ивуара и сельскохозяйственного производства в прибрежной зоне. Показано, что концентрация ПАУ и пестицидов в тканях рыб превышает ПДК и изменяется в сезоны дождей. Выявлены виды рыб, накапливающие наибольшее количество поллютантов. Рекомендовано проводить регулярный мониторинг содержания ПАУ и гербицидов в этих видах рыб.

ANNOTATION

Yapo Seka Marc Armel (Ivory coast)

ASSESS THE DEGREE OF CONTAMINATION OF THE COAST OF IVORY COAST BY POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS AND PESTICIDES IN CONNECTION WITH THE MASS DEATH OF FISH

Based on field research studied the degree of influence on the ecological state of the aquatic environment and fish stocks of hydrocarbon production on the shelf of the ivory coast and agricultural production in the coastal zone. It is shown that the concentration of PAHs and pesticides in fish bodies exceed the MPC and the changes during the rainy season. Identified species that accumulate the highest value of pollutants. It is recommended to carry out regular monitoring of the content of PAH and herbicides in these types of fish.