

ВЕРОЯТНАЯ РОЛЬ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ФОРМИРОВАНИИ ТОКСИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТОЧНЫХ ВОД ЦЕЛЛУЛОЗНО-БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

П.Ю.Максименко¹, Ю.И.Скурлатов², Ю.П.Козлов³,
Б.Н.Фрог¹, Е.В.Штамм⁴, Н.Б.Козлова⁴

¹Московский государственный строительный университет,
Ярославское шоссе, 26, 129337, Москва, Россия

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, 117334, Москва, Россия

³Экологический факультет, Российский университет дружбы народов,
Подольское шоссе, 8/5, 113093, Москва, Россия

⁴Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
ул. Косыгина, 4, 117334, Москва, Россия

Показано, что сточные воды целлюлозно-бумажного производства (ЦБП) на разных стадиях их формирования содержат вещества-восстановители, титруемые пероксидом водорода. Содержание этих веществ коррелирует с токсичностью сточных вод и с содержанием в технологических конденсатах сульфат-целлюлозного производства соединений восстановленной серы. Предполагается, что соединения восстановленной серы являются основным фактором, определяющим токсические свойства сточных вод ЦБП.

Большое число исследований посвящено изучению химического состава сточных вод (СВ) целлюлозно-бумажного производства (ЦБП) и их влиянию на рыб, обитающих в принимающих водоемах и водотоках. Результаты этих исследований собраны в обзорных статьях, опубликованных в [1]. Основной вывод, вытекающий из проведенного в [1] анализа, заключается в констатации факта отсутствия корреляции между содержанием в СВ каких-либо из контролируемых токсикантов и экологическим откликом, оцениваемым по индукции монофункциональной оксигеназной (МФО) активности печени рыб, обитающих в зоне влияния СВ ЦБП. На наш взгляд, отсутствие такого рода корреляции связана с разобщенностью химических и экологических исследований. Лишь в последние годы наметилась тенденция к проведению комплексных химико-токсикологических исследований к оценке воздействия СВ ЦБП на водные экосистемы [2].

Нами был проведен анализ опубликованных данных по химическому составу СВ на разных стадиях их формирования [3] и проведены токсикологические исследования с применением тест-организмов различного трофического уровня и модельных тест-систем [4]. Результаты проведенных исследований позволяют дать новую интерпретацию наблюдаемым токсическим эффектам СВ ЦБП. Оказалось, что МФО-индукция, вызываемая разбавленными растворами черного щелока сульфат-целлюлозного производства, снимается малыми добавками пероксида водорода [3].

Ранее эффективное защитное действие пероксида водорода было установлено на примере личинок осетровых рыб на ранних стадиях их развития [5], а также на примере других гидробионтов с интенсивным водообменом [6], в частности, инфузорий *Tetrahymena pyriformis*, и на примере взрослых рыб [7]. В случае личинок осетровых и инфузорий добавки пероксида водорода приводили к окислению присутствующих в воде токсичных веществ восстанови-

тельной природы. В природных водах наличие восстановителей, эффективно взаимодействующих с H_2O_2 , ассоциируется с образованием в водной среде в период цветения синезеленых водорослей серосодержащих соединений тильной природы [8]. Токсическое действие этих соединений может быть связано с эффективным связыванием ионов меди в биологически недоступную, неакционноспособную форму [9], что препятствует функционированию медьсодержащих окислительно-восстановительных ферментов. Прочные комплексы образуют соединения восстановленной серы и с ионами железа (II), что определяет редокс-активность донных отложений [10]. Ниже приведены данные, подтверждающие возможную роль соединений восстановленной серы в формировании токсических свойств СВ ЦБП.

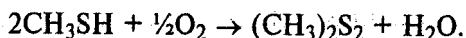
Соединения восстановленной серы являются типичными компонентами СВ ЦБП [11]. Главным образом, это сероводород, диметилсульфид (ДМС), диметилдисульфид (ДМДС), другие метилсернистые соединения и их оксипроизводные [12], а также элементарная сера S_8 , диметилтри- и тетрасульфиды ($\text{CH}_3\text{S}_3\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3\text{S}_4\text{CH}_3$) [13], тиофены [14] и др. При действии на растворы черного щелока пероксида водорода как окислителя диметилполисульфиды не детектируются [13].

Образование метилсернистых соединений обусловлено как составом древесины, так и наличием сульфидных реактивов в процессе варки целлюлозы. Источниками метильных групп являются метоксильные группы лигнина $-\text{OCH}_3$. В процессе варки целлюлозы эти группы отщепляются и, реагируя с сульфатным щелоком, образуют метилмеркаптан и диметилсульфид.

При повышении сульфидности щелока и температуры варки выход метилсернистых соединений увеличивается. При увеличении времени варки большая часть меркаптидов переходит в ДМС:



В присутствии кислорода в щелочной среде возможно окисление метилмеркаптана до диметилдисульфида (ДМДС):



Суммарное содержание метилсернистых соединений, сероводорода и сульфидов в локальных СВ отдельных этапов сульфатного производства целлюлозы может достигать десятков-сотен миллиграммов, а в отдельных случаях — граммов в литре [12], а после биологической очистки СВ достигает 0,2-0,4 мг/л (что в пересчете на $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ составляет $\approx 5 \cdot 10^{-5}$ М).

В то же время содержание ДМС и других соединений восстановленной серы в пресных водах оценивается в пределах от десятых долей до десятков нг/л [12].

Токсические свойства соединений серы изучены главным образом для сероводорода. Известно, что токсичность молекулярной формы H_2S намного выше, чем у ионных форм. Соответственно, в кислой среде сульфиды более токсичны, чем в щелочной. Токсичность сероводорода зависит от концентрации растворенного в воде кислорода: снижение концентрации O_2 усиливает токсическое действие H_2S . Предполагается, что сероводород может нарушать дыхательные процессы у рыб. Острая токсичность сероводорода и сульфидов в отношении рыб проявляется при концентрациях 1-3 мг/л [12].

Пороговые летальные концентрации в отношении лососевых рыб составляют 0,5 мг/л для H_2S и 0,9 мг/л для CH_3SH (за пороговую летальную концентрацию принимается такое содержание токсиканта, при котором в течение 48 час. гибель рыб еще не наблюдается). В то же время в отношении золотой рыбки (*Carassius auratus*) H_2S токсичен при концентрациях 40-90 мкг/л, для икры окуня — при концентрации 70-90 мкг/л. Опыты с гаммаридами показывают, что репродуктивная функция и рост молоди подавляются при концентрациях H_2S 2 мкг/л.

В табл. 1 приведены сравнительные данные по токсичности сероводорода для четырех видов рыб в разных стадиях развития [12].

Таблица 1

Токсичность сероводорода в отношении рыб на разных стадиях развития

Стадия развития рыбы	Температура, °С	LC ₅₀ ⁹⁶ , мг/л	Пороговая концентрация, мг/л
Форель			
Икра	9,0	—	0,054
Личинка на стадии желточного мешка	9,0	0,031	0,030
Свободно плавающие личинки	12,5	0,022	0,019
Мальки	8,0	0,025	0,019
Луна-рыба			
Икра	22,0	0,140	—
Личинка на стадии желточного мешка	22,0	—	0,017
Свободно плавающие личинки	22,0	0,009	0,008
Мальки	22,0	0,028	0,028
Взрослые	22,0	0,030	0,030
Толстоголовый пескарь			
Икра	24,0	0,035	0,035
Мальки	24,0	0,007	0,006
Молодь	6,1	0,515	—
- « -	10,0	0,150	—
- « -	15,0	0,057	—
- « -	20,0	0,036	—
- « -	24,0	0,021	—
Золотая рыбка			
Икра	22,1	0,021	—
Мальки	21,6	0,025	—
Молодь	14,1	0,145	0,084
- « -	20,0	0,063	0,071
- « -	26,0	0,063	0,060

Примечание. Показатель LC₅₀⁹⁶ — концентрация токсиканта, при которой за 96 час. наблюдается гибель 50% особей.

Из приведенных данных следует, что токсичность сероводорода сильно зависит как от вида и стадии развития рыбы, так и от температуры. При этом более чувствительны рыбы, находящиеся на ранних стадиях развития (личинки, мальки).

Казалось бы, имеющиеся данные свидетельствуют о большой уязвимости рыб на самых ранних стадиях их развития к действию соединений восстано-

ленной серы. Однако, опираясь на результаты токсикологических исследований, проведенных на взрослых рыбах, в [15] утверждается, будто соединения восстановленной серы вносят лишь небольшой вклад в токсичность СВ ЦБП (около 5%) [16].

Уровень токсичности сероводорода в отношении беспозвоночных также сильно варьирует [17]. При этом наименее устойчивые к H_2S виды (*Gammarus pseudolimnaeus* Bonsfield, *Baetis wagans* McDonough) приближаются по чувствительности к рыбах, находящимся на ранних стадиях развития.

Для планктонных рачков (дафний) уровни острой токсичности растворов сульфида натрия в природной воде (нейтральные значения рН) находятся в пределах от 0,05 до 2 мг/л.

Определение острой токсичности не характеризует полностью степень возможного воздействия сероводорода на тест-организмы. В природных условиях воздействие токсиканта может продолжаться длительное время и носить хронический характер. При проведении хронических опытов, охватывающих время жизненного цикла беспозвоночных животных, было установлено, что безопасные концентрации H_2S составляют 8-10% от величины LC_{50}^{96} [17]. Следовательно, для наиболее чувствительных к действию сероводорода организмов безопасная концентрация H_2S не превышает 1 мкг/л.

В отличие от H_2S данные о токсичности метилмеркаптановых веществ в отношении водных организмов отрывочны и противоречивы. Летальные концентрации метилмеркаптана в отношении дафний и различных пород взрослых рыб близки к таковым для H_2S и составляют порядка 1 мг/л [12].

Из других соединений восстановленной серы наиболее токсичными в отношении рачков *Daphnia pulex* оказались ДМДС и диметилсульфон $(CH_3)_2SO_2$ [18]. Как указано в [11] в отношении этого вида дафний пороговая концентрация ДМДС составляет 0,02 мкг/л (!) — нарушается процесс размножения, причем действие ДМДС усиливается во втором и третьем поколениях рачков. В третьем поколении падает плодовитость дафний, учащаются случаи абортирования и появления мертвой молодежи.

В отношении голянов пороговая концентрация ДМС и ДМДС составляет 1 мкг/л, а в отношении гаммарид — 10 мкг/л. ДМС и ДМДС в концентрации 1 мкг/л вызывают достоверное снижение количества эритроцитов у взрослых рыб [11].

Из приведенных данных с очевидностью следует, что оценки острой токсичности недостаточны для определения степени экологической опасности СВ ЦБП. Попадание в природные воды соединений восстановленной серы в концентрации 10^{-7} - 10^{-6} М может серьезно повлиять на процессы жизнедеятельности гидробионтов, приводить к нарушению популяционных и ценологических отношений, и в конечном счете — к нарушению экологической обстановки в водоеме.

В ходе проведения химико-токсикологических исследований на предприятиях лесопромышленного комплекса (ЛПК), расположенных в бассейне Северной Двины [3], в СВ ЦБП, сбрасываемых в реки, было обнаружено большое содержание веществ, титруемых пероксидом водорода (в присутствии пероксидазы), DH_2 — на уровне 10^{-4} М. В качестве примера в табл. 2 представлены результаты титрования проб СВ Сокольского ЦБК.

Видно, что в производственных СВ отдельных цехов содержание веществ-восстановителей, титруемых пероксидом водорода, может достигать 10^{-2} М (канализация спиртового производства). Очевидно, вещества-восстановители, сбрасываемые разными цехами, имеют разную природу. При этом, как следует

из данных табл. 1, восстановители, образующиеся в цехе целлюлозного производства, проходят через очистные сооружения практически без изменения, тогда как восстановители, содержащиеся в стоках других цехов, окисляются.

Как следует из данных, приведенных в табл. 3, количество восстановителей, титруемых пероксидом водорода в СВ ЦБП, коррелирует с образованием соединений восстановленной серы в технологических конденсатах сульфат-целлюлозного производства.

Т а б л и ц а 2
Содержание веществ-восстановителей в СВ Сокольского ЦБК

Место отбора пробы	[DH ₂], М
Канализация целлюлозного производства	3·10 ⁻⁴
Канализация цеха ТДВП	10 ⁻³
Канализация спиртового производства	1,8·10 ⁻²
Сток Сухонского ЦБК	2·10 ⁻⁴
Сток Сокольского ЦБК	2·10 ⁻⁴
Суммарный промсток перед усреднителем	2,5·10 ⁻⁴
Суммарный промсток после первичных отстойников	8·10 ⁻⁴
Городской сток при поступлении на очистные сооружения	7·10 ⁻⁴
Городской сток после первичных отстойников	10 ⁻⁴
Смешанный коммунально-промышленный сток перед биологической очисткой	1,5·10 ⁻⁴
СВ после их биологической очистки перед вторичными отстойниками	2,3·10 ⁻⁴
СВ после вторичных отстойников перед поступлением в пруды-аэраторы (обводной канал)	1,7·10 ⁻⁴
СВ после третичных отстойников при поступлении в сбросной канал	1,8·10 ⁻⁴
СВ перед сбросом в р. Пельшму (после каскада, где происходит насыщение воды кислородом)	1,8·10 ⁻⁴

Т а б л и ц а 3

Состав метанольных конденсатов цеха целлюлозного производства Котласского ЦБК

Конденсаты	Объем, м ³ /час	Количество образующихся соединений, кг/час				
		CH ₃ OH	H ₂ S	CH ₃ SH	(CH ₃) ₂ S	(CH ₃) ₂ S ₂
Конденсат ПСБЦ	184,0	108,0	3,13	1,03	13,98	1,03
Конденсат сток ПСЦБ (варка, выпарка)	180,0	288,0	23,4	12,6	10,8	6,3
Конденсат КБП (варка, выпарка)	500,0	325,0	22,5	15,0	17,5	4,5
Итого:	864,0	721,0	49,03	28,63	42,28	11,83

Действительно, концентрация H₂S, CH₃SH, (CH₃)₂S, (CH₃)₂S₂ в конденсатах варьирует в пределах 10-50 мг/л ≈ (0,2÷1)·10⁻³ М. С учетом ~20-кратного разбавления конденсатов в суммарном потоке СВ это составляет ≈10⁻⁵—5·10⁻⁵ М по каждому из указанных соединений.

Низкая эффективность очистки СВ от соединений восстановленной серы коррелирует с сохранением высокой токсичности СВ в отношении различных аэробных тест-организмов: бактерий, инфузорий, зеленых водорослей, цериодафний (табл. 4).

Совокупность литературных и наших собственных данных позволяет утверждать, что соединения восстановленной серы являются основным фактором токсичности СВ ЦБП, оказывающим влияние на внутриводоемные кислород-зависимые окислительно-восстановительные процессы. Другие известные токсиканты, содержащиеся в стоках предприятий ЛПК (ионы тяжелых металлов, хлорорганические соединения, ПАУ, нефтепродукты, ПАВ и др.), вносят лишь дополнительные соединения, различные для разных предприятий, эффекты токсикации природной водной среды.

Таблица 4
Сводные результаты токсикологических исследований СВ Котласского ЦБК
(при наличии токсичности — «+», при отсутствии — знак «—»)

№	Тест-объект	Степень разбавления пробы	Место отбора			
			Усреднитель	Самотечный канал	Сбросной коллектор	
1	Инфузории <i>Tetrahymena pyriformis</i>	б/р	+	+	+	
		1:10	+	—	—	
		1:20	+	—	—	
		1:40	+	—	—	
		1:100	+	—	—	
		1:150	+	—	—	
2	Светящиеся бактерии <i>Venekea harvei</i>	б/р	+	+	+	
		1:10	—	—	+	
		1:20	—	—	—	
		1:40	+	—	—	
		1:80	+	—	—	
		1:200	+	—	—	
3	Рачки <i>Daphnia magna</i> (острая токсичность)	б/р	+	—	+	
		1:10	—	—	—	
		1:20	—	—	—	
		1:40	—	—	—	
4	Рачки <i>Ceriodaphnia dubia</i> (хроническая токсичность)	б/р	*)	—	+	
		1:10	+	—	+	
		1:20	+	—	—	
		1:50	—	—	—	
		1:100	—	—	—	
5	Водоросли <i>Chlorella vulgaris</i> [Хл а] (10 мин.)	б/р	+	+	+	
		1:10	+	+	+	
		(96 час.)	б/р	+	+	+
		1:10	—	—	+	
6	Водоросли <i>Chlorella vulgaris</i> , фотосинтетическая активность (10 мин.)	б/р	+	—	+	
		1:10	+	—	—	
		(96 час.)	б/р	+	+	+
		1:10	—	—	+	

*) — без разбавления усредненного стока рачки погибают в первый же день.

ЛИТЕРАТУРА

1. Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents (Eds. M.R. Servos, K.R. Munkittrick, J.H. Carey, G.J. van der Kraak). — St. Lucie Press, Delray Beach, Florida, 1996.
2. Van der Velde G., Leuven R.S.E.W. Polluted River Systems: Monitoring and Assessment of Ecotoxicological Risks // Acta hydrochim. hydrobiol. — 1999. — Vol. 27. — №5. — P. 251-256.
3. Скурлатов Ю.И., Гусельникова Н.Е., Штамм Е.В. и др. Экотоксикологические особенности сточных вод предприятий лесопромышленного комплекса // Водоснабжение и санитарная техника. — 1998. — Т. 2. — С. 24-28.
4. Штамм Е.В., Шишкина Л.Н., Козлова Н.Б. и др. Сравнительный анализ методов биотестирования в оценке качества питьевых и сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. — 1997. — Т. 10. — С. 18-21.
5. Штамм Е.В. Редокс-состояние водной среды и вопросы воспроизводства рыбных ресурсов / Экологическая химия водной среды. Материалы I Всес. школы (Кишинев, 1985) / Под. ред. Ю.И. Скурлатов. — М.: ЦМП ГКНТ, 1988. — С. 278-294.
6. Болдырева Н.М. Комплексная биолого-токсикологическая характеристика и редокс-состояния природных и сточных вод: Автореф. канд. дис. — М., 1988.
7. Иванова Е.В. Биохимические аспекты влияния окислительно-восстановительных факторов среды на рыб: Автореф. канд. дис. — М., 1998.
8. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. — М.: Высшая школа, 1994. — 400 с.
9. Семеняк Л.В. Факторы антропогенного влияния на окислительно-восстановительные процессы в природных водах: Автореф. докт. дис. — М., 1998.
10. Rod'ko I.Ya., Shtamm E.V., Skurlatov Yu.I. Redox-processes in fresh water sediments / In 20-th Annual Aquatic Toxicity Workshop. Quebec, Canada, October 1993. — P. 276.
11. Бейм А.М., Ошаров А.В. Эколого-токсикологические критерии регламентирования метилсернистых соединений в сточных водах сульфатно-целлюлозного производства: обзор, информ. — М.: ВНИПИЭМ — Леспром, 1984. — 36 с.
12. Тимофеева С.С., Ошаров А.Б., Бейм А.М. Экологическая химия сернистых соединений. 1989. — 134 с.
13. Rod'ko I.Ya., Scott B.F., Carey J.H. Analysis of pulp mill black liquor for organosulfur compounds using GC/atomic emission detection (AED) / Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents (Eds. M.R. Servos, K.R. Munkittrick, J.H. Carey, G.J. van der Kraak). — St. Lucie Press, Delray Beach, Florida, 1996. — P. 195-202.
14. Lunde A., Skramstad J., Carlberg G.E. Identification, mutagenicity and origin of chlorinated thiophenes in kraft bleaching effluent // Paperi ja puu. — 1991. — Vol. 73. — №6. — P. 522-526.
15. Walden C.C., McLeay D.J., McKague A.B. Cellulose Production Process / The Handbook of Environmental chemistry. Vol. 3. Part D. Anthropogenic Compounds D (O. Hutzinger, Ed.). — Springer-Verlag, 1986. — P. 1-34.
16. Грачев М.А., Попова Т.К. Влияние производства сульфатной целлюлозы на окружающую среду. — Новосибирск: Лимнологический ин-т СО АН СССР, 1987. — 61 с.
17. Oseid D.M., Smith L.L. Factors influencing acute toxicity estimates of hydrogen sulfide to freshwater invertebrates // Wat. Res. — 1974ю — Vol. 8. — P. 739-746.
18. Sappovaare O., Hynninen P. On the toxicity of sulphate — mill condensated // Paperi ja Puu. — 1970. — Vol. 51. — P. 11-23.

**PROBABLE ROLE OF SULPHUR-CONTAINING COMPOUNDS
IN FORMATION OF PULP AND PAPER MILL EFFLUENTS
TOXIC PROPERTIES**

**P. Yu. Maksimenko¹, Yu. I. Skurlatov², Yu. P. Kozlov³, B. N. Frog¹,
E. V. Shtamm⁴, N. B. Kozlova⁴**

¹*Moscow State Building University,
Yaroslavskoye shosse, 26, 129337, Moscow, Russia*

²*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Science,
Kosygin street, 4, 117334, Moscow, Russia*

³*Ecological Faculty, Peoples' Friendship Russian University,
Podolskoye shosse, 8/5, 113093, Moscow, Russia*

⁴*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Science,
Kosygin street, 4, 117334, Moscow, Russia*

It is shown, that the effluents of pulp and paper mills (PPM) at different stages of their forming contain reductive substances titrated by hydrogen peroxide. The contents of these substances correlates with toxicity of effluents and with the contents of the reduced sulfur compounds in technological condensates of kraft mills. It is supposed, that the reduced sulfur compounds are a major factor, defining toxic properties of PPM effluents.