

ДОКЛАДЫ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

1989

ТОМ 309 № 2

© Член-корреспондент АН СССР М.А. ГРАЧЕВ,
Н.Б. АРТЕМОВА, Г.И. БАРАМ, С.В. НАДОБНОВ

НАКОПЛЕНИЕ ХЛОРФЕНОЛОВ В РЫБАХ ПРИЕМНЫХ ВОДОЕМОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Целлюлозная промышленность — одна из самых загрязняющих окружающую среду. Вопрос о загрязнении приемных водоемов, имеющих рыбохозяйственное значение, а также использующихся в качестве источников питьевой воды, в ряде регионов стоит настолько остро, что решается порой путем закрытия предприятий, производящих целлюлозу. Отсюда с очевидностью следует, насколько важно знать объективную картину загрязнения водоема. При этом в первую очередь необходимо иметь информацию о содержании наиболее опасных веществ, т.е. приоритетных токсикантов. К ним, в случае целлюлозной промышленности, относятся хлорароматические соединения фенольного ряда (фенол, гваякол, катехол), которые для краткости мы будем называть хлорфенолами. Они образуются из лигнина на стадии отбелки целлюлозы хлором.

Хлорфенолы обладают весьма высокой химической устойчивостью, слабо подвергаются биодegradации и поэтому, накапливаясь в водоеме, вносят существенное возмущение в экосистему. Их влияние на гидробионтов отмечается уже при концентрациях около 1 мкг/л [1, 2]. Токсический эффект хлорфенолов связан главным образом с их воздействием на печень экспериментальных рыб — снижаются концентрации РНК и белка [3]. При разбавлении стоков производства беленой целлюлозы водой до концентрации 1% последующее длительное (30 суток) экспонирование в них рыб выявило обратимый характер этих реакций, что можно рассматривать как адаптацию организма. Более концентрированные сточные воды усиливают метаболизм и использование энергии, которая запасается в виде гликогена [4]. Одним из наиболее значительных признаков интоксикации, производимой хлорфенолами, является желтуха [5]. Повышение уровня билирубина в крови отражает общее отравление организма продуктами обмена веществ, вывод которых ингибируется хлорфенолами, в частности снижается активность УДФ-глюкуронилтрансферазы [3].

В силу своей гидрофобности хлорфенолы растворяются в жировых тканях рыб, и анализ жира позволяет оценить уровень загрязнения воды [3]. Однако коэффициент аккумуляции в данном случае недостаточно высок (не превышает, как правило, 1000), и для достижения необходимой чувствительности требуется принимать специальные меры.

В 1985 г. А. Ойкар с сотр. [6] обнаружили способность рыб накапливать хлорфенолы в виде конъюгатов с глюкуроновой кислотой в желчи. Коэффициент аккумуляции достигал при этом 100 000–500 000, а пороговая концентрация хлорфенолов в воде, начиная с которой глюкурониды накапливались, была ниже 0,05 мкг/л. С помощью рыб, помещенных в садки на разном удалении от целлюлозного завода и используемых, таким образом, в качестве высокочувствительных тест-организмов на присутствие в воде хлорфенолов, была исследована система озер в Финляндии [7]. Хлорфенолы в желчи рыб определяли методом ГЖХ в виде летучих производных, для чего глюкурониды гидролизовали, экстрагировали свободные хлорфенолы и затем их ацетилировали. Вычислив относительно стандартов количество некоторых хлорфенолов, которые, по мнению авторов, являются основными из всех хлорфенолов, выбрасываемых предприятием, и учитывая аккумуляцию, они количественно оценили загрязненность водоема в разных его местах. Такой способ, по сравнению с прямым анализом воды, дает более ценные результаты, так как концентрация токсикантов в сточных водах даже в течение суток может значительно меняться

из-за особенностей технологии производства целлюлозы [8], организм рыбы эти пульсации в значительной мере сглаживает.

Этот подход мы применили для изучения влияния Братского лесопромышленного комплекса, в состав которого входит производство беленой целлюлозы, на его приемный водоем — Усть-Илимское водохранилище на Ангаре. Исследовался район устья р. Вихорева, в которую в 80 км от места ее впадения в Усть-Илимское водохранилище сбрасываются сточные воды. Эксперименты проводили на плотве, ельцах и окунях, находившихся в садках от 2 до 15 суток. Контрольный осадок был выше по течению Ангары относительно устья р. Вихорева.

Ранее нами было показано [9], что конъюгаты хлорфенолов можно определять в желчи рыб методом ВЭЖХ, однако такой способ анализа обладает невысокой чувствительностью, поскольку определению мешают собственные компоненты желчи. Поэтому в дальнейшем мы определяли хлорфенолы в виде свободных соединений, предварительно проводя щелочной гидролиз желчи и экстрагируя хлорфенолы гексаном.