

*i. VELDRE, H. KUNAMÄGI*

### POLEVKIVITOORFENOOLIDE NORMEERIMISEST LOODUSLIKES VEEKOGUDES

Põlevkiviuttevete kahjulik toime looduslikele veekogudele ja veeorganismidele on üldiselt teada. Üheks tugevama toimega komponendiks põlevkiviuttevetes on põlevkivifenoolid. Mitmesuguste fenoolide, nagu oksübensooli, o-, m- ja p-kresooli, ksüleenoolide, resortsiini, hüdrokiinoni, naftoolide jt., toksilisusest kaladele ning teistele veeorganismidele annab küllalt põhjaliku ülevaate H. Liebmann (1960), kuid põlevkiviuttevete fenoolide toksilisust, mille põhimassi moodustavad dimetüülresortsiinid (Иванов jt., 1959), on seni vähe uuritud.

Käesoleva töö eesmärgiks on välja selgitada, missugustes kontsentratsioonides avaldavad põlevkivitoorfenoolid mõju veekogu organoleptilistele omadustele, sanitaarsele režiimile ja elusorganismidele, ning saadud tulemuste põhjal teha ettepanek nimetatud fenoolide normeerimiseks veekogudes. Töö on teostatud vastavatel eksperimentaalsetel uurimistel üldiselt kasutatava skeemi kohaselt.

V. I. Lenini nimelise Põlevkivitöötlemise Kombinaadi uttevete defenoleerimisel butüülatsetaadiga ekstraheerub põlevkivitoorfenoole (kaubafenoole), mis on põhiliseks lähteaineks sünteetilise parkaine tootmisel. See on tõrvataoline, tugeva lõhnaga, vees aeglaselt lahustuv vedelik. Toorfenoolid lahustuvad hästi leeliselahustes, atsetoonis ja piirituses, kuid ei lahustu bensiinis ja bensoolis (И. Хюссе, 1960).

#### Põlevkiviuttevete fenoolide iseloomustus

(Иванов jt., 1959)

|                                         |        |                                              |     |
|-----------------------------------------|--------|----------------------------------------------|-----|
| Tihedus $d_{20}^{20}$                   | 1,1686 | Molekulkaal                                  | 146 |
| Niiskus, %                              | 4,0    | Vesilahuse pH                                | 4,9 |
| Viskoossus 75° C juures, tinglik skaala | 4,8    | Broomarv                                     | 175 |
| Tuhk, %                                 | 0,06   | Fraktsiooni kuni 240° destillaat, mahu %-des | 6   |
| Tõrv, %                                 | 1,6    | Fraktsiooni kuni 270° destillaat, mahu %-des | 14  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %      | 0,02   | Fraktsiooni kuni 300° destillaat, mahu %-des | 74  |
| Hangumistemperatuur, °C                 | 16     |                                              |     |
| Leektäpp Brenkeni järgi, °C             | 144    |                                              |     |

**Põlevkivitoorfenoolide toime vee organoleptilistele omadustele.** Toorfenoolidel, nagu kõigil põlevkiviproduktidel, on terav, ebameeldiv lõhn, mille tugevus määrati viiepalilisest süsteemis (vt. tab. 1). Fenoolilahuste

lahjendused valmistati fenoolide algkontsentratsioonidest 10 ja 5 mg/l. Katsetest selgus, et toorfenoolide lõhna künniseks vees on 0,07—0,12 mg/l. Kontsentratsioonis 0,25 mg/l tundis enamik odoraatoreid kahe palli tugevust fenoolilõhna.

Toorfenoolide stabiilsus määrati lõhna järgi. Vastavad tulemused esitatakse tabelis 2. Ilmneb, et kahepalliline ja tugevam fenoolilõhn ei haihtu kaheksa ööpäeva vältel, mis tõendab toorfenoolide suhteliselt kõrget stabiilsust toatemperatuuril.

Katsed näitasid, et toorfenoolid muudavad 20 cm kõrguse veesamba värvust veel lahjenduses 7,5 mg/l. Arvestades nende toimet vee organoleptilistele omadustele (lõhnale), tuleb nende piirkontsentratsiooniks veekogus pidada 0,07 mg/l.

**Põlevkivitoorfenoolide toime veekogu sanitaarsele režiimile.** Uuriti toorfenoolide toimet eksperimentaalse veekogu loomulikele enesepuhastusprotsessidele (biokeemilisele hapnikutarvidusele (BHT), ammonifikatsioonile, nitrifikatsioonile).

Tabel 3 näitab, et toorfenoolid, alates kontsentratsioonist 1 mg/l, pidurdavad veekogus biokeemilisi hapendumisprotsesse. Teises katses, mille tulemused esitatakse tabelis 4, uuriti fenoolide nõrgemate kontsentratsioonide toimet veekogule.

Tabelist 4 selgub, et toorfenoolid kontsentratsioonis 0,5 mg/l ja isegi 0,25 mg/l pärsvivad vee biokeemilisi hapendumisprotsesse. Lahjenduses 0,25 mg/l pärsvivad nad ka mineralisatsiooniprotsesse. Nitritite tekkimine algab neljandal katsepäeval, kuid järgnevatel päevadel kuni katse lõpuni (20 ööpäeva) nende hulk enam ei suurene. Põlevkivitoorfenoolide pärssiv toime eksperimentaalse veekogu enesepuhastusprotsessidele avaldus kontsentratsioonis 0,25 mg/l. Seega võib nende lubatud piirväärtuseks veekogus pidada 0,1 mg/l.

**Põlevkivitoorfenoolide toime püsisoojastele organismidele.** Et põlevkivitoorfenoolide toksilisuse kohta puudusid kirjanduses andmed, alustati vastavaid uurimistöid valgete rottidega akuutses katses. Fenoolide vesilahuse peroraalsel manustamisel täheldati katseloomadel järgmisi mürgistussümptome: erutust, hingeldust, liigutuste koordinatsiooni häireid ja krampe, millele järgnesid hingamisraskused ja surm. Akuutses katses 48 rotiga, kelle kehakaal oli 200—250 g, tehti erinevate fenoolidooside peroraalsel manustamisel (iga doos 6 rotile) kindlaks, et  $DL_0 = 400$  mg/kg,  $DL_{100} = 1000$  mg/kg ja  $DL_{50} = 765 \pm 70$  mg/kg. (Katsematerjali variatsioonstatistiline läbitöötamine toimus Behrensi-Schlosseri meetodil — Бельский, 1963). Toorfenoolide peroraalsel manustamisel valgetele rottidele subakuutses katses kolme nädala vältel doosides 50, 100 ja 200 mg/kg ei täheldatud erinevust katse- ja kontrollloomade käitumises, kaaluibes ega siseorganite kaalu koefitsientides\*\*. 24 valgel hiirel, kehakaaluga 20 g, kelle sabale oli määratud põlevkivitoorfenooli, täheldati juba 1—2 tunni pärast saba nekrotiseerumist. (Katseloomi jälgiti kaks nädalat.) Olles olnud fenooliga aga 2—3 tundi kontaktis, esines üksikutel hiirtel nõrku kloonilisi krampe, mis kiiresti kadusid. Sellest järeldub, et põlevkivitoorfenoolid imenduvad naha kaudu organismi ja avaldavad üldtoksilist toimet.

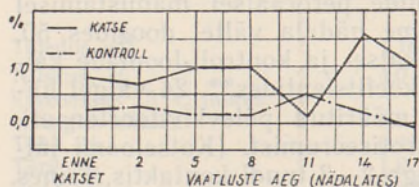
\* DL = *dosis letalis* — surmav doos; indeks näitab hukkuvate katseloomade protsenti.

\*\* Kaalu koefitsient — vastava organi kaalu suhe kehakaalusse (g/kg).

Lähtudes akuutsest ja subakuutsest katsest, valiti krooniliseks katseks doos (100 mg/kg), mis oli 10-kordselt väiksem valget rotti absoluutselt surmavast annusest, s. o. 1000 mg/kg. See doos manustati katseloomale maku vesilahusena. Kontrollrottidele manustati 2 ml vett. Et küülikutele oli fenoolide manustamine peroraalselt väga tülikas, tehti seda neile subkutaanselt (50 mg/kg). Kroonilises katstes oli 8 küülikut (6 ♂, 2 ♀) ja 15 rottid (♂). Kontrollgrupi moodustasid 9 küülikut (7 ♂, 2 ♀) ja 14 rottid (♂). Katse- ja kontrollrühmad komplekteeriti ühtlase kehakaaluga loomadest, mis katse algul oli mõlema rühma küülikutel keskmiselt 3,2 kg ja rottidel 208 g. Fenoolide manustati ülepäeviti — rottidele 20 nädala ja küülikutele 22 nädala vältel. Kroonilises katstes fenoolide toimele tekkivate organismi talitlushäirete uurimiseks rakendati järgmisi teste: katseloomade kaalu mõõtmine, vere ja uriini kliiniline uurimine, fenoolide peegli määramine veres, uriinis ja pärast katsete lõppu ka siseorganites, sulfaaide ja glükuroniidide sisalduse määramine uriinis, maksa funktsionaalse seisundi uurimine. Katse lõpul määrati siseelundite kaalu koefitsiendid, uuriti organeid makroskoopiliselt ja histoloogiliselt. Loomi kaaluti kord nädalas. Biokeemilisi määramisi teostati üks kord kolme nädala jooksul, seejuures samaaegselt kontroll- ja katseloomadel.

Loomade kehakaal. Küülikute kaaluivie mõlemas rühmas oli katse vältel enam-vähem ühtlane: 20-ndal nädalal moodustas katseküülikute kaal  $122,8 \pm 5,1\%$ , kontrollküülikutel  $122,9 \pm 3,5\%$  nende esialgsest kehakaalust ( $P > 0,5$ ). Kuni seitsmenda nädalani ei olnud katse- ja kontrollrottide kehakaalu vahel olulist erinevust, kuid pärast seda hakkas kontrollrottide keskmine kaaluivie niivõrd tõusma, et see katseaja lõpul andis statistiliselt olulise kehakaalu erinevuse, võrreldes katserühma rottidega. Katse lõpul moodustas katserottide kaal  $111,4 \pm 5,9\%$  ja kontrollrottidel  $117,2 \pm 3,8\%$  nende esialgsest kehakaalust ( $P < 0,05$ ). Kontrollrühma loomade üldseisundis ja käitumises ei täheldatud katseaja vältel häireid. Katseküülikutest surid kaks laatuva bronhopneumoonia tagajärjel (11-ndal ja 15-ndal nädalal). Kuuel katserotil algas 13/14. nädalal karvade väljalangemine seljal, seejärel kõhul, rinnal ja silmade ning suu ümbruses. Need rotid jäid kaalus tunduvalt maha oma rühma-kaaslastest. Kaks intoksikatsiooninähtudega rottid surid 18-ndal katse-nädalal.

Vere hemoglobiinisisalduses, samuti erütrotsüütide, leukotsüütide ja trombotsüütide arvus ei täheldatud statistiliselt olulist erinevust katse- ja kontrollküülikute vahel. Ka leukotsüütide liigiline koostis (leukotsütaarne valem) oli mõlema rühma küülikutel põhiliselt sarnane, välja arvatud noorvormide suurem sisaldus katseküülikute veres (joon. 1), mis viitab fenoolide ärritavale toimele vereloomeorganisse.



Joon. 1. Valgete vereliblede noorvormide sisaldus küülikute veres.

Põlevkivitoorfenoolide sisaldus veres määrati Fišerová-Bergerová (Фишеровá-Бергерова, 1957) ja Schillingeri-Orlova (Шиллингер-Орлова, 1953) kombineeritud meetodil. Fenoolid destilleeriti veeauruga ning määrati destillaadist diasoteeritud paranitroaniliini abil. Ülevaate fenoolide sisaldusest küülikute veres annab joonis 2. Seal selgub, et ka kontrollküülikute veres tõuseb fenoolide sisaldus katse lõpuks,

Tabel 2  
Põlevkivitoorfenoolide stabiilsus toatemperatuuril

| Fenoolide kontsentratsioon, mg/l | Fenoolilõhna tugevus enamiku odoraatorite andmel (pallides) |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                  | 1                                                           | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   |
|                                  | ööpäeva pärast katse algust                                 |     |     |     |     |     |     |     |
| Katse algu                       | 4                                                           | 4   | 4   | 4   | 4   | 4   | 4   | 4   |
| 1,0                              | 4                                                           | 4   | 4   | 4   | 4   | 4   | 4   | 4   |
| 0,5                              | 3                                                           | 2-3 | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   |
| 0,25                             | 2                                                           | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   |
| 0,12                             | 1-2                                                         | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 |
| 0,07                             | 0-1                                                         | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| Kontroll                         | 0                                                           | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |

Tabel 1  
Fenoolide toime vee lõhnale

| Fenoolide kontsentratsioon, mg/l | Fenoolilõhna tugevus eri odoraatorite andmel (pallides) |   |   |   |   |   |             |   |   |   |   |   |
|----------------------------------|---------------------------------------------------------|---|---|---|---|---|-------------|---|---|---|---|---|
|                                  | Katse nr. 1                                             |   |   |   |   |   | Katse nr. 2 |   |   |   |   |   |
|                                  | A                                                       | B | C | D | E | F | A           | B | C | D | E | F |
| 1,0                              | 4                                                       | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | —           | — | — | — | — | — |
| 0,5                              | 3                                                       | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3           | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 0,25                             | 1                                                       | 2 | 2 | 0 | 2 | 2 | 2           | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 0,12                             | —                                                       | — | — | — | — | — | 1           | 2 | 1 | 0 | 2 | 1 |
| 0,07                             | 0                                                       | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1           | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| Kontroll                         | 0                                                       | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0           | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Tabel 3  
BHT dünaamika põlevkivitoorfenoolide eri kontsentratsioonide puhul

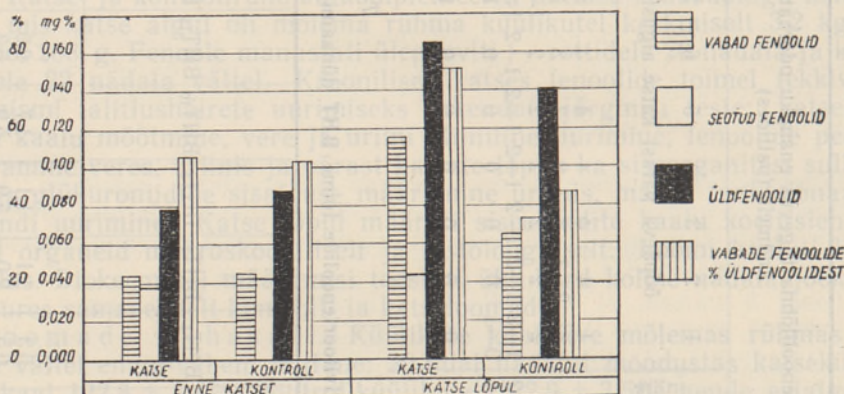
| Fenoolide kontsentratsioon, mg/l | Katse nr. 1      |                  |                  |                  |                  |                  | Katse nr. 2      |                  |                  |                  |                  |                  |
|----------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                                  | BHT <sub>1</sub> |                  | BHT <sub>3</sub> |                  | BHT <sub>5</sub> |                  | BHT <sub>1</sub> |                  | BHT <sub>3</sub> |                  | BHT <sub>5</sub> |                  |
|                                  | BHT <sub>1</sub> | BHT <sub>3</sub> | BHT <sub>1</sub> | BHT <sub>3</sub> | BHT <sub>1</sub> | BHT <sub>3</sub> | BHT <sub>1</sub> | BHT <sub>3</sub> | BHT <sub>1</sub> | BHT <sub>3</sub> | BHT <sub>1</sub> | BHT <sub>3</sub> |
| Kontroll                         | —                | —                | —                | —                | —                | —                | —                | —                | —                | —                | —                | —                |
| 0,8                              | 1,7              | 1,7              | 1,9              | 1,9              | 1,0              | 1,0              | 1,7              | 1,7              | 2,1              | 1,7              | 1,7              | 2,1              |
| 1                                | 1,1              | 1,1              | 1,1              | 1,1              | 1,0              | 1,0              | 1,7              | 1,7              | 1,7              | 1,7              | 1,7              | 1,7              |
| 5                                | 0                | 0                | 1,9              | 2,1              | 0,6              | 0,6              | 0,8              | 0,8              | 1,0              | 0,8              | 0,8              | 1,0              |
| 50                               | 0                | 0                | 1,0              | 1,1              | 0                | 0                | 1,1              | 1,1              | 2,9              | 1,1              | 1,1              | 2,9              |
| 500                              | —                | —                | —                | —                | —                | —                | —                | —                | —                | —                | —                | —                |
| 1000                             | —                | —                | —                | —                | —                | —                | —                | —                | —                | —                | —                | —                |

\* Kogu hapnik kasutati ära.

Tabel 4  
Põlevkivitoorfenoolide toime BHT dünaamikale

| Fenoolide kontsentratsioon, mg/l | BHT <sub>1</sub> |                  | BHT <sub>3</sub> |                  | BHT <sub>5</sub> |                  | BHT <sub>10</sub> |                  | BHT <sub>15</sub> |                  | BHT <sub>20</sub> |                  |
|----------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
|                                  | BHT <sub>1</sub> | BHT <sub>3</sub> | BHT <sub>1</sub> | BHT <sub>3</sub> | BHT <sub>1</sub> | BHT <sub>3</sub> | BHT <sub>1</sub>  | BHT <sub>3</sub> | BHT <sub>1</sub>  | BHT <sub>3</sub> | BHT <sub>1</sub>  | BHT <sub>3</sub> |
| Kontroll                         | 0,3              | 1,1              | 1,1              | 1,1              | 1,1              | 1,1              | 1,7               | 2,0              | 3,2               | 3,2              | 3,2               | 3,2              |
| 0,1                              | 0,5              | 2,0              | 5,9              | 5,9              | 5,9              | 5,9              | 6,3               | 6,3              | 6,5               | 6,5              | 6,5               | 6,5              |
| 0,25                             | 0,2              | 1,4              | 2,9              | 2,9              | 2,9              | 2,9              | 2,7               | 2,7              | 3,0               | 3,0              | 3,0               | 3,0              |
| 0,5                              | 0,3              | 2,1              | 2,1              | 2,1              | 2,1              | 2,1              | 1,8               | 1,8              | 1,8               | 1,8              | 1,8               | 1,8              |

mis on ilmselt seletatav loomade vanuse muutusega ja aastaegadest tingitud erineva toitumisega. Katse lõpuks oli vabade fenoolide sisaldus katseküülikute veres tunduvalt suurenenud (0,118 mg% e.  $74,7 \pm 8,2\%$  fenoolide üldhulgast). Erinevus, võrreldes kontrollküülikute vastava näitajaga (0,065 mg% e.  $41,6 \pm 8,6\%$ ), oli statistiliselt oluline ( $P < 0,05$ ). Vabade fenoolide kõrgema sisalduse katseloomade veres tingis kahtlemata põlevkivitoorfenoolide manustamine.



Joon. 2. Fenoolide sisaldus küülikute veres.

Uriini kliinilisel analüüsil ei sedastatud patoloogilisi muutusi ei katse- ega kontrollloomadel. Väga harva leidis uriinis valgu jälgi. Katseloomade uriini erikaal näitas katse lõpupoole langustendentsi: 19-ndal nädalal oli see 1,007, kontrollloomadel aga 1,011.

Fenoolide sisaldus küülikute uriinis määrati teisel ööpäeval, s. o. 30 tundi pärast nende manustamist diasoteeritud paranitroaniliiniga. Kummaski rühmas kõikus see katse vältel 300—500 mg/l piirides. Seotud fenoolid moodustasid 12—22% üldfenoolidest. Mingeid seaduspärasusi seotud fenoolide protsentuaalse sisalduse muutumises ei täheldatud. Et välja selgitada, kui kiiresti erituvad põlevkivitoorfenoolid organismist, selleks määrati nende sisaldus rottide uriinis 6 ja 18 tundi pärast nende manustamist (vt. tab. 5).

Tabel 5

Keskmine põlevkivitoorfenoolide sisaldus (mg-des) rottide uriinis pärast nende peroraalset manustamist 100 mg/kg

| 6-tunniline katse     |                         |                       | 18-tunniline katse    |                         |                       |
|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| Kontroll              | Katse                   |                       | Kontroll              | Katse                   |                       |
| Eritunud fenooli hulk | Manustatud fenooli hulk | Eritunud fenooli hulk | Eritunud fenooli hulk | Manustatud fenooli hulk | Eritunud fenooli hulk |
| 0,88                  | 22,0                    | 7,4                   | 1,75                  | 22,3                    | 12,3                  |

Tabelist nähtub, et kuuetunnilises katses eritus katserottidel uriiniga 6,52 mg rohkem fenooli kui kontrollrottidel. Teades, et katseloomadele manustati keskmiselt 22 mg põlevkivifenoole, leiame, et uriiniga eritus 6 tunni vältel  $x = \frac{6,52 \cdot 100}{22} = 29,6\%$  manustatud fenoolidest. Kaheksa-

teistkümnetunnilises katses eritus katseloomadel uriiniga 10,55 mg fenoole rohkem kui kontroll-loomadel, seega  $x = \frac{10,55 \cdot 100}{22,3} = 47,4\%$  manustatud fenoolidest.

Kirjandusest on teada, et fenoolide eritumine organismist algab juba esimestel tundidel pärast nende manustamist ja lõpeb kiiresti. Kunkel (1899 — tsiteerit. Heffter, 1905) leidis, et fenoolid elimineeruvad põhiliselt 12 tunni jooksul. Deichmanni (1944 — tsiteerit. Oettingen, 1949) andmeil eritub valdav osa fenoolidest uriiniga, muud eritusteed (väljahingatega või väljahingatava õhuga) on tähtsusetud: 0,1—0,5%. Suur osa fenoolidest (10—38%) oksüdeerub organismis süsihappegaasiks ja veeks ning eritub sellisel kujul. Seega kinnitavad meie katsed, et ka põlevkivitoorfenoolide eritumine organismist toimub suhteliselt kiiresti: esimese 18 tunni jooksul eritus ca 50% manustatud fenoolidest, kuid 30 tundi pärast manustamist oli nende eritumine praktiliselt lõppenud. Nähtavasti oksüdeerus ülejäänud 50% fenoole organismis või eritus ajavahehulgal 18-st kuni 30 tunnini. Et fenoolid moodustavad organismis väävel- ja glükuroonhappega paarilisi ühendeid ning erituvad sulfaatidena ja glükuroniididena (Heffter, 1905; Williams, 1959), määrati uriinis mõlemad ühendid, kusjuures pärast andmete statistilist läbitöötamist selgus, et sulfaatide sisaldus katse- ja kontrollküülikutel teineteisest oluliselt ei erine. Katseküülikutel kõikus üldsulfaatide hulk uriinis katse vältel 60—140 mg% ja orgaaniliste sulfaatide hulk 7—22 mg% vahel, kontrollküülikutel vastavalt 70—160 ja 2—38 mg% vahel. Glükuroniidide sisaldus katseloomade uriinis oli enne katset  $21,7 \pm 1,8$  mg% ja seitsmendal katsenädalal  $32,9 \pm 4,0$  mg%, kontroll-loomadel vastavalt  $22,4 \pm 4,4$  ja  $40,5 \pm 3,2$  mg% (hilisemad andmed puuduvad). Esitatud andmetest nähtub, et katseküülikutel ei täheldatud uriinis ei fenoolide ega sulfaatide ja glükuroniidide hulga suurenemist, võrreldes normaalse uriiniga.

Maksa funktsionaalse seisundi uurimine. Maksakahjustuse näitajana noteeriti nn. «protrombiiniaja» ehk vere hüübimise vältuse muutumist. Vere hüübimise aeg sõltub protrombiinisaldusest, viimase sünteesi aga toimub maksas. Kuigi katseloomadel täheldati katse lõpupoolel (11-ndal ja 14-ndal nädalal) «protrombiiniaja» lühendamist, on muutused niivõrd väikesed, et ei luba

Tabel 6

## «Protrombiiniaja» muutumine küülikutel (sekundites)

| Küülikud | Enne katset | Katsenädalal |      |      |      |      |      |
|----------|-------------|--------------|------|------|------|------|------|
|          |             | 2.           | 5.   | 8.   | 11.  | 14.  | 17.  |
| Kontroll | 20,4        | 17,6         | 18   | 17,3 | 18,6 | 18,2 | 18,1 |
| Katse    | 18,1        | 18,9         | 17,4 | 17,3 | 16,2 | 16,9 | 19,2 |

järelda maksa funktsionaalset kahjustust küülikutel (vt. tab. 6).

Rottide maksa funktsionaalset seisundit uuriti Quicki proovi abil (antitoksilise funktsiooni näitaja). Variatsioonstatistiline analüüs näitas, et katse- ja kontrollrottide uriiniga eritunud hipuurhappe hulgad ei olnud oluliselt erinevad; järelikult ei olnud põlevkivifenoolide toimel kahjustunud ka maksa antitoksiline funktsioon. Katse lõpul loomad surmati — küülikud dekapitatsiooni teel, rotid eetrinarkoosiga. Makroskoopilisel vaatlusel ei leitud olulisi siseorganite kahjustusi kummaski rühmas. Kõigi siseorganite kaalu koefitsiendid olid kirjanduses esitatud normi piires (Рылова, 1964). Statistiliselt olulist erinevust katse- ja kontrollrottide vahel täheldati ainult neerude kaalu koefitsientides: vastavalt  $7,92 \pm 0,21$  ja  $7,27 \pm 0,19$  ( $P < 0,05$ ). Histoloogilisel uuringul (konsultandiks meditsiinikandidaat A. Võsamäe) leiti mõnedel katserottidel düstroofilisi muutusi maksas ja neerudes.

Pärast katsete lõppu määrati kõigi loomade maksas ja suure rasviku ning neerude ümbruse rasvkoes fenoolide sisaldus (vt. tab. 7).

Katse lõpul surmatud katseloomade ja kontroll-loomade keskmised näitajad teineteisest oluliselt ei erinenud. Katseperioodi vältel surnud rottide maksas ületas fenoolide sisaldus 1,5-kordselt keskmise fenoolide sisalduse teiste katseloomade maksas.

Tabel 7

Põlevkivitoorfenoolide sisaldus loomade siseorganites (mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-des)

|          |          | Mak-<br>sas | Rasv-<br>koes |
|----------|----------|-------------|---------------|
| Küülikud | Kontroll | 0,57        | 0,36          |
|          | Katse    | 0,55        | 0,28          |
| Rotid    | Kontroll | 0,86        | 0,74          |
|          | Katse    | 0,84        | 0,81          |

Kõrgemat fenoolide sisaldust märkigi ka nende katserottide maksas, kes elasid küll katse lõpuni, kuid kellel ilmnemiseid välised mürgistussümptoomid. Ühel katse vältel surnud rotil ületas fenoolide sisaldus rasvkoes 3,5-kordselt tema rühma-kaaslaste vastava näitaja. Teisel, samuti katse kestel surnud rotil osutus fenoolide määramine rasvkoes võimatuks, sest rasv- kude tal praktiliselt puudus. Fenoolide leidumine surnud katserottide ja intoksikatsiooninähtudega rottide organites lubab oletada, et nad ei eritunud organismist täielikult. Võib-olla on see seletatav neerude normaalse tegevuse häirumisega, millele viitab ka neerude kaalu koefitsiendi suurenemine ja üksikutel loomadel histoloogilisel uurimisel sedastatud düstroofilised muutused.

### Kokkuvõte

1. Põlevkivitoorfenoolide lõhna künniseks vees on 0,07—0,12 mg/l; kontsentratsioon 0,25 mg/l tundis enamik odoraatoreid kahe palli tugevust lõhna.

2. Toorfenoolide pärssiv toime eksperimentaalse veekogu enesepuhastusprotsessidele avaldus kontsentratsioon 0,25 mg/l; seega võib nende sanitaarseks piirkontsentratsiooniks veekogus pidada 0,1 mg/l.

3. Põlevkivitoorfenoolide manustamine valgete rottidele 100 mg/kg 20 nädala jooksul põhjustas intoksikatsiooninähte, kahe looma surma, kaaluiibe langust, düstroofilisi muutusi parenhümatossetes organites ja neerude kaalu koefitsiendi suurenemist, võrreldes normiga.

4. Põlevkivitoorfenoolide manustamine küülikutele 50 mg/kg 22 nädala jooksul põhjustas vere leukotsütaarse valemi muutust valgete vereliblede noorvormide hulga kasvu arvel. Katse lõpul täheldati katseküülikute veres vabade fenoolide hulga suurenemist, võrreldes kontrolliga.

5. Kõrvutades eespool toodud andmeid selgub, et põlevkivitoorfenoolide kahjulikkuse limiitnäitajaks on nende toime vee organoleptilistele omadustele (lõhnale). Sellest lähtudes tuleks põlevkivifenoolide lubatud sanitaarseks piirkontsentratsiooniks veekogus pidada 0,07 mg/l.

### KIRJANDUS

- Heffter A., 1905. Die Ausscheidung körperfremder Substanzen im Harn. Ergebnisse der Physiologie, 4 : 241—253.
- Liebmann H., 1960. Handbuch der Frischwasser- und Abwasser-Biologie, 2 : 6. Jena.
- Oettingen W. F., 1949. Phenol and its derivatives: The relation between their chemical constitution and their effect on the organism. National Institutes of Health Bull., (190). Washington.
- Williams R. T., 1959. Detoxication mechanisms. The metabolism and detoxication of drugs, toxic substances and other organic compounds. London.

- Беленький М. Л., 1963. Элементы количественной оценки фармакологического эффекта. Л.
- Иванов Б. И., Шаронова Н. Ф., Козак Ю. А., 1959. Фенолы сланцевой подсмольной воды и перспективы их использования. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, (7) : 232—236. Л.
- Рылова М. Л., 1964. Методы исследования хронического действия вредных факторов среды в эксперименте. Л. : 174—191.
- Фишера-Бергерова В., 1957. Содержание фенола в крови и тканях. Тр. Ин-та гигиены труда и профзаболеваний, изданные в период от 1952—1956 гг. Прага.
- Хюссе И. Ю., 1960. Сланцевые диметилрезорцины как новое фенольное сырье для химической промышленности. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, (9) : 242—254.
- Шиллингер Ю. И., Орлова Н. В., 1953. Определение фенолов в моче. Булл. эксперим. биол. и мед., 35 (1) : 89—92.

NSV Liidu Meditsiiniteaduste Akadeemia  
Eesti Eksperimentaalse ja Kliinilise Meditsiini Instituut

Saabus toimetusse  
27. IV 1965

*И. ВЕЛДРЕ, Х. КЮНАМЯГИ*

## О НОРМИРОВАНИИ СЛАНЦЕВЫХ ТОВАРНЫХ ФЕНОЛОВ В ОТКРЫТЫХ ВОДОЕМАХ

*Резюме*

В работе изучалось вредное влияние сланцевых товарных фенолов на органолептические качества воды, на санитарный режим экспериментального водоема (на процессы биохимического потребления кислорода, аммонификации и нитрификации). Изучалась также токсичность этих фенолов на экспериментальных животных в остром, подостром и хроническом опытах.

Сопоставление всех полученных данных показало, что лимитирующим показателем вредности сланцевых товарных фенолов является их влияние на органолептические свойства воды. Основываясь на этих показателях, предельно допустимой концентрацией сланцевых товарных фенолов в воде водоемов следует считать 0,07 мг/л (по запаху как наиболее чувствительному показателю).

*Эстонский институт экспериментальной  
и клинической медицины  
Академии медицинских наук СССР*

Поступила в редакцию  
27/IV 1965

*I. VELDRE, H. KUNAMÄGI*

## VOM NORMIEREN DER BRENNSCHIEFER-WARENPHENOLE IN NATÜRLICHEN GEWÄSSERN

*Zusammenfassung*

In der vorliegenden Arbeit wird die schädliche Wirkung der Brennschiefer-Rohphenole auf die organoleptischen Eigenschaften des Wassers, auf das sanitäre Regime des experimentellen Gewässers (auf den biologischen Sauerstoffbedarf, auf Ammonifikations- und Nitrifikationsprozesse) sowie ihre Giftigkeit für warmblütige Versuchstiere im akuten, subakuten und chronischen Experimente gründlich untersucht.

Beim Vergleichen der Ergebnisse wurde festgestellt, dass der empfindlichste Indikator der Schädlichkeit von Phenolen ihre Wirkung auf die organoleptischen Eigenschaften des Wassers ist (Verschlechterung des Geruchs).

Auf Grund der Arbeit wurde als sanitär-hygienischer Grenzwert für Brennschiefer-Rohphenole in natürlichen Gewässern 0,07 mg/l vorgeschlagen.

*Estnisches Institut für Experimentelle und Klinische Medizin  
der Akademie der Medizinwissenschaften der UdSSR*

Eingegangen  
am 27. April 1965