

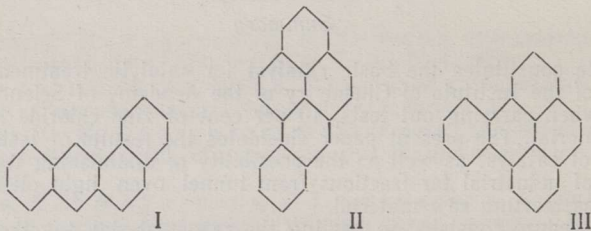
### 3,4-BENSPÜREENI SISALDUSEST MÕNES EESTI PÕLEVKIVIÖLIS

O. EISEN,

tehniliste teaduste kandidaat

I. ARRO

Vähktõve tekkimise protsess ei ole praeguseni lõplikult selgitatud. Selgitatud on aga mitmesuguste keemiliste ühendite soodustav ja põhjustav toime vähi arengus. Nende ühendite hulka kuuluvad mitmetuumalised bensantratseeni struktuuriga aromaatsed ühendid, millest tuntumad on bensantratseen (I) ja 3,4-benspüreen (II). 1,2-benspüreenil (III) kantserogeenset toimet ei ole.



3,4-benspüreeni on leitud mitmesugustes termilise lagunemise produktides, nagu kivi-  
söetõrvas, põlevkiviõlides [1-3] jm.

Soti põlevkiviõli blastomogeenne toime määrati bioloogiliste eksperimentidega juba 1922. a. [4]. Samal ajal on teostatud uurimistöid [5], mis näitavad, et niihästi Soti põlevkivitööstuse töölised kui ka puuvillaketrajatel, kes umbes 20 aasta vältel puutusid kokku Soti põlevkiviõlist toodetud määrdeõlidega, esines real juhtumel nahavähk. Ameerika põlevkiviõli kantserogeensed omadused avastati 30 aastat hiljem, 1952. aastal [7].

Eesti põlevkivi kamberahju tõrva kantserogeenne toime määrati bioloogiliste eksperimentidega 1947. a. [17]. Eesti põlevkivist toodetud kütte- ja immutusõli blastomogeenne toime kohta on andmeid P. Bogovskilt [18, 19]. N. Tomson ja kaastöötajad on määranud 3,4-benspüreeni sisaldust eesti põlevkiviõlises [4] ja tunnelahjude õlis ning kamberahjude tõrvas [5].

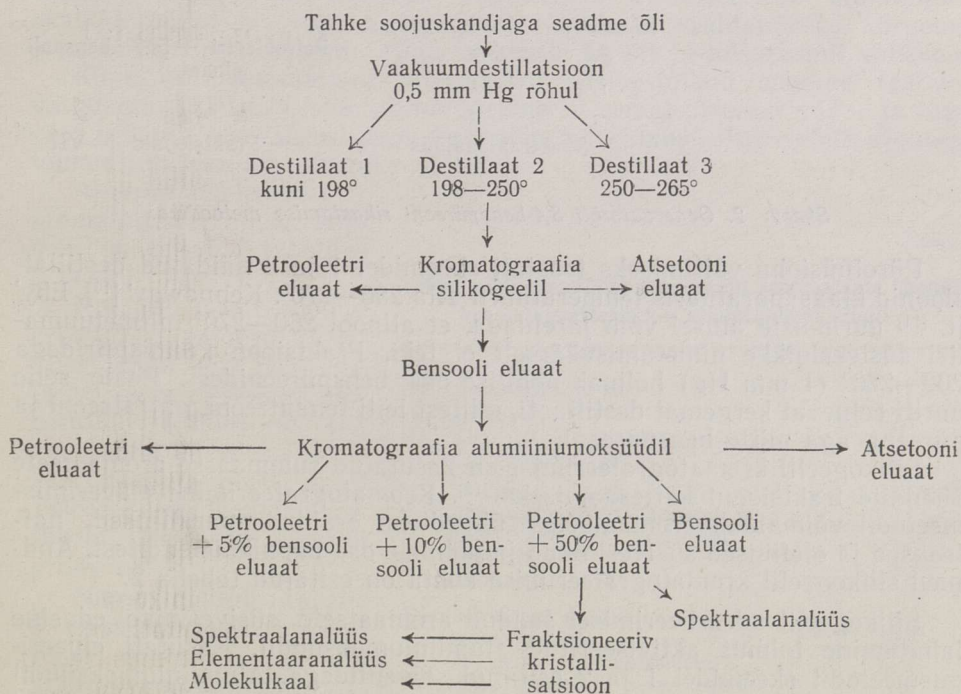
Kuna antud küsimusel on töökaitse ja töötervishoiu seisukohalt suur tähtsus, asuti ENSV TA Keemia Instituudis uurima põlevkiviõli benspüreenidesisaldust.

Uurimistöö lähtematerjaliks valiti õli, mis oli toodetud «Ilmarises» tahke soojuskandjaga katseseadmes [8, 9]. Kuna suurem osa põlevkiviõli toodetakse generaatorisüsteemilises utteseadmes, võeti teiseks lähtematerjaliks Kohtla-Järve kombinaadi neljanda tsehhi generaatorite keskõli. Lähteõlide iseloomustus on antud tabelis 1.

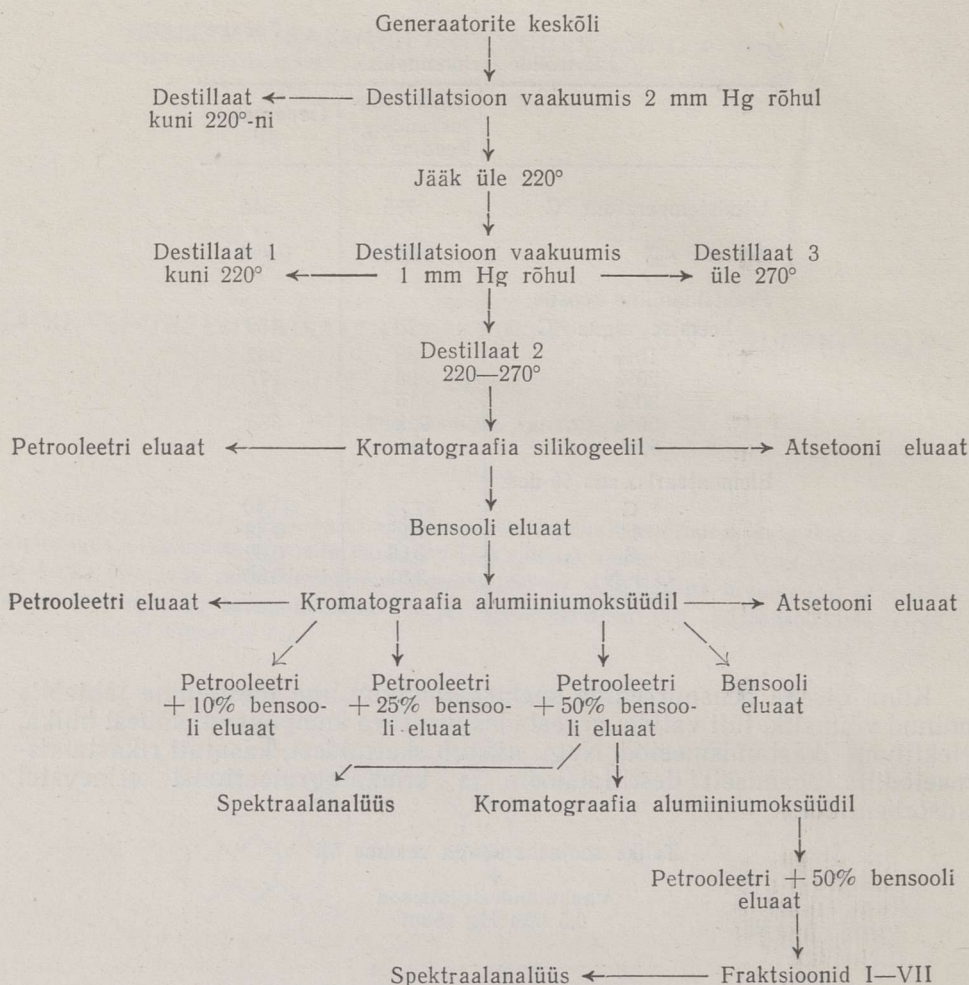
Tabel 1

Lähteõlide iseloomustus		
	Tahke soojuskandjaga seadme õli	Generaatorõli
Utmistemperatuur °C	735	510
Erikaal $d_{20}^{20}$	0,853	0,994
Fraktsiooniline koostis:		
keemise algus °C		
10%	72	150
20%	88	242
30%	96	277
50%	115	308
60%	228	355
60%	315	—
Elementaarkoostis %-des:		
C	87,30	83,40
H	7,93	9,48
S	0,96	0,82
O + N	3,81	6,30

Kuna otsene benspüreenide spektraalanalüütiline tõestamine lähteõlis polnud võimalik, tuli valida, arvestades uuritava komponendi vähest hulka, efektiivne rikastamismeetod. Nagu nähtub skeemidest, kasutati rikastamismeetodina peamiselt destillatsiooni ja kromatografeerimist erinevatel adsorbentidel.



Skeem 1. Tahke soojuskandjaga seadme õli 3,4-benspüreeni rikastamise meetodika.



Skeem 2. Generaatorõli 3,4-benspüreeni rikastamise meetodika.

Pürolüüsiohu vältimiseks teostati skeemidel 1 ja 2 näidatud destillatsioonid klaasaparatuuris temperatuuril alla 250–270°. Kennaway' [10], Eby' jt. [11] uurimuste alusel võib järeldada, et allpool 260–270° mitmetuumalisi süsivesinikke nimetamisväärselt ei teki. Fraktsioon keemispriiridega 200–270° (1 mm Hg) hõlmab põhilise osa benspüreenidest. Peale selle uuriti eelnevat kergemat destillaati, millest leiti fenantreeni, antratseeni ja püreeni, aga mitte benspüreeni.

Silikogeelil kromatografeerimist on kasutatud summaarse aromaatsete ühendite fraktsiooni kättesaamiseks [12]. Kromatografeerimine elueerimismeetodil võimaldab aromaatsetest ühenditest eraldada parafiinsed, naftensed ja olefiinsed süsivesinikud ja põhilise osa hapnikuühenditest. Andmed silikogeelil kromatografeerimise kohta on esitatud tabelis 2.

Silikogeelil adsorbeerimisel saadud aromaatsete süsivesinike edasine lahutamine toimus aktiveeritud alumiiniumoksüüdil. Kasutati elueerimismeetodit skeemidel 1 ja 2 esitatud solventidega. Alumiiniumoksüüdil omavad aromaatsed süsivesinikud kalduvust jaotuda tuumade arvu järgi molekulis. Kolonnis tekivad teatavad tsoonid, mis on hästi jälgitavad

Tabel 2

## Põlevkiviõli raskete fraktsioonide kromatografeerimine silikogeelil

	Tahke soojuskandjaga seadme õli	Generaatorkesk-õli
Silikogeeli mark	ACM ja KCM	ACM
Analüüsitava õli hulk grammides	120	50
Õli ja adsorbendi suhe	1 : 10	1 : 24
Elueerimiseks kasutatud liitrites:		
petrooleetrit	2,65	2,20
bensooli	2,55	3,60
atsetooni	1,00	0,80
Grupiline koosseis %-des:		
parafiinsed ja nafteensed süsivesinikud	2,5	1,6
olefiinsed süsivesinikud	0,5	0,4
aromaatsed süsivesinikud	78,0	42,0
hapnikuühendid	19,0	56,0

ultravioletvalguses ja mis sisaldavad ühendite või ühendite gruppide kontsentrante. Tahke soojuskandjaga seadme õli aromaatses fraktsiooni kromatografeerimisel alumiiniumoksüüdil võis märgata ultravioletvalguses kitsa kahvatukollase tsooni kolonnis allapoole liikumist. Sellele järgnes suhteliselt lai tsoon sinakaslilla intensiivse fluorestsentsiga. Peamise koguse 3,4-benspüreeni sisaldava tsooni eraldamine toimus elueerimise teel 50% bensooli seguga petrooleetris. Tugevamalt aktiviseeritud alumiiniumoksüüdi puhul on vaja benspüreeni täielikuks eraldamiseks kõrgemat bensoolikontsentratsiooni. Mõju avaldab ka õli ja adsorbendi vahekord.

Kuna mitmetuumalised aromaatsed süsivesinikud omavad teatavat valgustundlikkust [7], siis kromatograferiti eemal otsest välis- ja tugevast ruumide sisevalgustusest. Tsoonide määramine ultravioletvalgusega toimus lühikese ajavahemiku vältel.

Alumiiniumoksüüdil kromatografeerimise andmed on esitatud tabelites 3 ja 4.

Kui tabelis 3 toodud proovidest esinesid kristalsel kujul kõik bensooli ja petrooleetri seguga elueeritud fraktsioonid, siis generaatorõli aromaatses süsivesinike elueerimisel (tabel 4) oli toatemperatuuril kristalne ainult proov nr. 9.

Nagu nähtub tabelis 6 esitatud spektraalanalüüsi andmetest, ei võimalda generaatorõli laiapirilise fraktsiooni ühekordne kromatografeeri-

Tabel 3

## Tahke soojuskandjaga seadme õli aromaatses ühendite kromatografeerimine alumiiniumoksüüdil

Õli ja adsorbendi suhe	1 : 17,5
Õli grammides	57,1
Elueerimiseks kasutatud liitrites:	
petrooleetrit	7,00
5% bensooli petrooleetris	5,60
10% bensooli petrooleetris	4,65
50% bensooli petrooleetris	1,80
bensooli	4,40
atsetooni	1,70
Saadud eluaat grammides:	
petrooleetriga	18,7
5% bensooliga petrooleetris	14,2
10% bensooliga petrooleetris	7,0
50% bensooliga petrooleetris	7,1
bensooliga	2,8
atsetooniga	6,8

Tabel 4

Generaatorõli aromaatsete süsivesinike  
kromatografeerimine alumiiniumoksüüdil  
(Oli ja adsorbendi suhe 1 : 21)

Proovi nr.	Solvendi koosseis	Elueeritud materjali kogus g	Refraktsioon $n_D^{20}$
1	Petrooleeter	1,4	1,5053
2	"	0,8	1,5412
3	"	1,1	1,5580
4	10% bensooli petrooleetris	2,4	1,5869
5	10% bensooli petrooleetris	0,7	1,6382
6	10% bensooli petrooleetris	0,4	1,6443
7	25% bensooli petrooleetris	0,7	1,6397
8	25% bensooli petrooleetris	0,6	1,6384
9	50% bensooli petrooleetris	0,8	—
10	50% bensooli petrooleetris	0,5	1,6310
11	Bensool	0,3	1,6325
12	Atsetoon	1,8	1,5640

mine silikogeelil ja alumiiniumoksüüdil veel küllaldaselt kontsentreerida 3,4-benspüreeni. Selle paremini eraldamiseks kromatografeeriti fraktsiooni nr. 9 (tabel 4) veel kord alumiiniumoksüüdil. Proovi ja adsorbendi suhe oli 1 : 250. Eluendiks kasutati solventi 50% bensoolist petrooleetris. Iga 150 ml eluendi järel vahetati vastuvõtja. Saadi proovid I — VII.

3,4-benspüreeni sisaldust ja hulka kromatograafilistes eluaatides võib määrata ultraviolettspektri absorptsiooni maksimumide asukoha ja relatiivse kõrguse järgi. Sageli valitakse 3,4-benspüreeni identifitseerimiseks ja kvantitatiivseks määramiseks absorptsiooni maksimum 403 m $\mu$ . Kuigi see on nõrk, ei esine siin nii tugevat

fooni kui spektri lühemalainelises osas [7]. Pärast esimest kromatografeerimist võib fooni järgnevatel kromatografeerimistel vähendada. Absorptsiooni maksimumi 403 m $\mu$  kõrgus on aga kõigil kõveratel peaaegu ühesugune, mis näitab, et 3,4-benspüreeni kvantitatiivseks määramiseks pole edasised kromatografeerimised vajalikud.

Spektraalanalüüsiks kasutati spektrograafi ИСП-22 ja mikrofotomeetrit МФ-2. Solvendiks oli 96%-line etanool.

Tabel 5

Tahke soojuskandjaga seadme õlist eraldatud benspüreenide identifitseerimine

Uuritav materjal	Absorptsiooni maksimumide asukohad (m $\mu$ )															
3,4-benspüreen	403	—	385	—	—	—	364	—	347	—	—	—	297	—	—	267
1,2-benspüreen	—	389	—	382	378	366	—	357	—	332	316	305	—	288	278	—
Benspüreeni toorfraktsioon	403	—	384	—	378	—	364	—	348	332	318	306	295	288	277	267
Eelmine pärast viiekordset kristallimist	403	—	385	—	379	—	364	—	346	331	319	307	296	—	—	268

Tahke soojuskandjaga seadme õlist eraldatud benspüreenide identifitseerimise andmed on esitatud tabelis 5. Selgub, et tegemist on kahe peamise komponendiga: 3,4- ja 1,2-benspüreeniga. Sealjuures on 1,2-benspüreeni maksimumid suhteliselt nõrgemad, võrreldes 3,4-benspüreeni maksimumidega. Plaadil ei ole märgata maksimume 389, 382, 366 ja 357 m $\mu$ ,

mis kuuluvad 1,2-benspüreenile. Need nõrgad maksimumid hävivad tugeva 3,4-benspüreeni spektri toimet. Tugevamad 1,2-benspüreeni maksimumid 332, 316, 288, 278  $\mu\text{m}$  esinevad benspüreeni toorfraktsiooni spektris. Pärast toorfraktsiooni puhastamist kristallimise teel kaovad maksimumid 288 ja 278  $\mu\text{m}$ , kuna ülejäänud 1,2-benspüreeni maksimumid 332, 316, 305  $\mu\text{m}$  on tugevasti nõrgenenud. Kristallimisega puhastatud fraktsioonis on kasvanud maksimumi 403  $\mu\text{m}$  relatiivne kõrgus ja teravus. Sellest järeldub, et kristallimisega on võimalik mõlema benspüreeni segust rikastada 3,4-benspüreeni.

Generaatorõli benspüreenidesisalduse tõestamiseks kasutati fraktsiooni nr. 9 (tabel 4) ja pärast teistkordset alumiiniumoksoüüdi kromatografeerimist saadud fraktsioone I—VII. Andmed on esitatud tabelis 6. Need näitavad, et ühekordsel alumiiniumoksoüüdi kromatografeerimisel (fraktsioon nr. 9) eralduvad nii 1,2- kui ka 3,4-benspüreen. Teistkordsel kromatografeerimisel võib märgata I ja II fraktsioonis mitmesuguste lõplikult identifitseerimata ainete segu. III ja IV fraktsioon sisaldavad peamised komponendid 1,2-benspüreeni, kuna V ja VI fraktsiooni puhul lisandub eelnimetatule veel 3,4-benspüreen. Seega on võimalik kromatograafilise analüüsiga rikastada uuritavat materjali 1,2- või 3,4-benspüreeni osas.

Tabel 6

Generaatorõlist eraldatud benspüreenide identifitseerimine

Uuritav materjal	Absorptsiooni maksimumide asukohad ( $\mu\text{m}$ )															
3,4-benspüreen	403	—	385	—	—	—	364	—	347	—	—	—	297	—	—	267
1,2-benspüreen	—	389	—	382	378	366	—	357	—	332	316	305	—	288	278	—
Fraktsioon nr. 9 (tabel 4)	403	—	383	—	378	—	363	356	347	331	—	305	—	—	277	—
Pärast teistkordset kromatografeerimist alumiiniumoksoüüdi fraktsioonid																
Proov III	—	389	—	383	—	365	—	360	346	332	318	304	—	289	—	267
Proov V	403	389	384	—	—	—	364	—	348	332	317	—	—	289	—	267

Kuigi 1,2- ja 3,4-benspüreeni absorptsioonigraafikud on väga karakterised, omades terve rea teravalt väljakujunenud maksimume, millele abil on võimalik nimetatud ühendeid identifitseerida, tehti veel kristallimise teel puhastatud 3,4-benspüreeni elementaaranalüüs ja määrati ta molekulaal [13]. Elementaaranalüüs: C = 95,0, H = 5,2. Arvutatud  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ : C = 95,2, H = 4,8. Molekulaal eksperimentaalselt 251, arvutatult 252.

3,4-benspüreeni kui põlvkiviõli ühe kantserogeense komponendi kvantitatiivseks määramiseks kasutati spektris absorptsiooniriba 403  $\mu\text{m}$ . Tabelites 7 ja 8 on toodud kokkuvõtte põlvkiviõlis esinevast 3,4-benspüreeni hulgast ja tema kontsentreerimisest laboratoorse uurimise käigus.

Nagu esitatud andmetest nähtub, sisaldab generaatorkesköli 0,004% 3,4-benspüreeni. Kõrgtemperatuuriõlis on 3,4-benspüreeni sisaldus märgatavalt kõrgem, ulatudes 0,015%-ni. Esitatud protsendid võivad kõikuda kõrgema kontsentratsiooni suunas, arvestades kadusid puhastamisprotsessis.

Tabel 7

## 3,4-benspüreeni sisaldus tahke soojuskandjaga seadme õlis

Materjali nimetus	% lähtematerjalist	3,4-benspüreeni kontsentratsioon %-des vastavas fraktsioonis
Lähteõli	100	0,015
Fraktsioon 198—250° (0,5 mm Hg)	6,6	0,24
Bensooli eluaat pärast silikogeelil kromatografeerimist	3,8	0,42
Eluaat alumiiniumoksüüdilt	0,21	7,5
Kristallimisega puhastatud fraktsioon	0,021	75

Tabel 8

## 3,4-benspüreeni sisaldus generaatorkeskõlis

Materjali nimetus	% lähtematerjalist	3,4-benspüreeni kontsentratsioon %-des vastavas fraktsioonis
Lähteõli	100	0,004
Lähteõli destillatsiooni jääk	60	0,006
Jäägi destillatsioonil saadud fraktsioon 220—270° (1 mm Hg)	12,9	0,028
Bensooli eluaat pärast silikogeelil kromatografeerimist	5,4	0,066
Eluaat alumiiniumoksüüdilt	0,51	0,70
Eluaat pärast teistkordset kromatografeerimist alumiiniumoksüüdil	0,06	6

Tabelis 9 tuuakse eri autorite andmeid 3,4-benspüreeni sisalduse kohta mitmesugustes termilise töötlemise produktides.

Tabel 9

## 3,4-benspüreeni sisaldus kütuste termilise töötlemise produktides

Termilise töötlemise produktid	3,4-benspüreeni sisaldus %-des
Ameerika põlevkiviõli [7]	0,003—0,004
Soti põlevkiviõli fraktsioon (nn. «sinine õli»)[2]	0,01
Kivisöetõrv [3]	0,3—0,8
Kivisöetahm [4]	0,03
Tubaka suitsetamisel tekkiv tõrv [15]	0,00002
Eesti põlevkivi tunnelahju õli [4]	0,001

Eesti põlevkivi generaatorkeskõli 3,4-benspüreeni sisaldus vastab ameerika põlevkiviõlile. Tahke soojuskandjaga seadme tõrv, mis on saadud reaktoritemperatuuril 735°, sisaldab 3,4-benspüreeni märgatavalt vähem kui kivisöe tõrv.

Peale generaator- ja tahke soojuskandjaga seadme õli korraldati 3,4-benspüreeni sisalduse uurimine eespool kirjeldatud meetodika alusel ka Kohtla-Järve kombinadi kamberahjude tõrvas. Kamberahjude tõrva 3,4-benspüreeni sisaldus osutus märksa kõrgemaks kui eespool mainitud õlides, ulatudes 0,16 kuni 0,18%.

## Järeldused

1. Käesolevas töös on tõestatud 1,2- ja 3,4-benspüreeeni esinemine eesti põlevkivi generaatorõlis ja tahke soojuskandjaga seadme õlis.
2. On näidatud, et kantserogeense ühendi — 3,4-benspüreeeni minimaalne sisaldus generaatorkeskõlis on 0,004%, tahke soojuskandjaga seadme tõrvas 0,015% ja kamberahjude tõrvas 0,17%.

## KIRJANDUS

1. А. А. Ильина, Ж. анал. хим., 1950, № 2, стр. 90.
2. I. Berenblum, R. Schoental, Brit. J. Exptl. Pathol., 1943, No. 24, p. 232.
3. A. Kling, M. Negro, Compt. rend., 1941, No. 212, p. 348.
4. Н. М. Гомсон, Гигиена и санитария, 1951, № 11, стр. 10—13.
5. А. А. Ильина, Л. М. Шабад, Вопросы онкологии, 1952, вып. 4, стр. 33.
6. A. Leitch, Brit. Med. J., 1922, No. II, p. 1104.
7. H. Sahntann, Anal. Chem. 1955, No. 27, p. 1235.
8. А. Т. Кыльль, Сб. Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 1, Таллин—Москва, 1954, стр. 7.
9. А. Т. Кыльль, Сб. Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 1, Таллин—Москва, 1954, стр. 246.
10. E. Kennaway, Brit. Med. J., 1925, No. 2, p. 1.
11. L. Eby, W. Priestley, J. Rechner, M. Hall, Anal. Chem., 1953, No. 25, p. 1500.
12. О. Эйзен, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1955, № 63, стр. 82.
13. В. Я. Михельсон, Ж. анал. хим., т. IX, 1954, № 1.
14. F. Goulden, M. Tipler, Brit. J. Cancer, 1949, No. 3, p. 157.
15. E. Wunder, E. Graham, A. Croninger, Cancer Research, 1953, No. 13, p. 855.
16. S. A. Henry, Cancer of the Scrotum in Relation to Occupation, Oxford Univ. Press, 1946.
17. Л. Ф. Ларионов, Тр. Ленингр. н.-и. ин-та гигиены труда и проф. заболеваний, т. XI, ч. 1: Сб. работ токсикологич. лаб. ин-та, вып. 4, Материалы по токсикологии сланцепродуктов. Л., 1947, стр. 111.
18. П. А. Боговский, Фармакол. и токсикология, т. 17, 1954, № 3, стр. 56—59.
19. P. Bogovski, ENSV TA Toimetised, IV k., 1955, nr. 3, lk. 488.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Keemia Instituut

Saabus toimetusse  
23. XII 1957

### О СОДЕРЖАНИИ 3,4-БЕНЗПИРЕНА В НЕКОТОРЫХ ЭСТОНСКИХ СЛАНЦЕВЫХ СМОЛАХ

О. Г. Эйзен,  
кандидат технических наук

И. Х. Арпо

Резюме

Известно, что одной из причин, способствующих возникновению раковых заболеваний, является действие 3,4-бензпирена. Еще в 1947 г. было установлено канцерогенное действие камерной смолы эстонских горючих сланцев. В настоящей работе представлены данные, касающиеся содержания 3,4- и 1,2-бензпирена в генераторной смоле, в смоле камерных печей и в смоле, полученной на установке с твердым теплоносителем при температуре 735°C. Для концентрации 3,4- и 1,2-бензпирена были проведены соответствующие дистилляции в вакууме и многократная хроматография на силикагеле и окиси алюминия.

В полученных указанным методом обогащенных фракциях при помощи ультрафиолетового абсорбционного спектрографа исследовалось содержание 3,4- и 1,2-бензпирена. На основании проведенных исследований было установлено наличие 3,4-бензпирена в средней генераторной смоле в количестве 0,004%, в смоле камерных печей 0,17% и в смоле установки с твердым теплоносителем 0,015%. Наличие 1,2-бензпирена было определено только качественно.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
23 XII 1957



**DER GEHALT DES 3,4-BENZPYRENS IN EINIGEN ESTNISCHEN  
BRENNSCHIEFERÖLEN**

O. Eisen, I. Arro

*Zusammenfassung*

3,4-Benzpyren ist bekanntlich ein Krebserreger. Die karzinomogene Wirkung des aus dem estnischen Brennschiefer gewonnenen Kammerofenteers ist bereits 1947 festgestellt worden. Vorliegende Arbeit bringt Angaben über den Gehalt des 3,4- und 1,2-Benzpyrens im Generatoröl, im Kammerofenteer und im Teer, das vermitteltst einer Anlage mit festem Wärmeträger, bei einer Temperatur im Reaktor von 735° erhalten wurde. Zum Konzentrieren von 3,4- und 1,2-Benzpyren sind entsprechende Destillationen im Vakuum und eine mehrfache Chromatographie mit Silikagel und Aluminiumoxyd durchgeführt worden.

Die so aufbereiteten Fraktionen wurden mit Hilfe des UV-Absorbtienspektrographen auf den 3,4- und 1,2-Benzpyrengesamtgehalt geprüft. Die Resultate der Untersuchung ergaben quantitativ die Anwesenheit von 0,004% 3,4-Benzpyren im mittleren Generatoröl, von 0,17% im Kammerofenteer, sowie von 0,015% im Teer der Anlage mit festem Wärmeträger. Die Anwesenheit von 1,2-Benzpyren ist bloss qualitativ ermittelt worden.

*Institut für Chemie  
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR*

Eingegangen  
am 23. Dez. 1957