

Nemzeti
Közszolgálati
Egyetem
Víz tudományi Kar

Szerkesztette
Knisz Judit

SZERVES MIKROSZENNYEZŐK A VIZEKBEN



SZÉCHENYI 



MAGYARORSZÁG
KORMÁNYA

Európai Unió
Európai Szociális
Alap



BEFEKTETÉS A JÖVŐBE

Szerves mikroszennyezők a vizekben

Szerves mikroszennyezők a vizekben

Szerkesztette

Knisz Judit



LUDOVIKA
EGYETEMI KIADÓ

Budapest, 2020

A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap (ESZA) társfinanszírozásával valósul meg
(a támogatási szerződés száma: EFOP-3.6.1-16-2016-00025, a projekt címe:
A vízgazdálkodási felsőoktatás erősítése az intelligens szakosodás keretében).

Szerzők:
Goda Zoltán
Karches Tamás
Knisz Judit
Mátrai Ildikó †
Salamon Endre
Vadkerti Edit
Vas László

Szerkesztette:
Knisz Judit

Lektorálta:
Maász Gábor
Palotai Zoltán
Szigeti Tamás

Ludovika Egyetemi Kiadó Nonprofit Kft.
Székhely: 1089 Budapest, Orczy út 1.
Kapcsolat: kiadvanyok@uni-nke.hu

A kiadásért felel: Koltányi Gergely ügyvezető igazgató
Felelős szerkesztő: Inzsöl Kata
Olvasószerkesztő: Kutas Éva
Korrektor: Bujdosó Hajnalka
Tördelőszerkesztő: Stubnya Tibor

Nyomdai kivitelezés: Ludovika Egyetemi Kiadó Nonprofit Kft.

DOI: https://doi.org/10.36250/00882_00

ISBN 978-963-531-360-0 (nyomtatott)
ISBN 978-963-531-362-4 (elektronikus PDF) | ISBN 978-963-531-361-7
(ePub)

© A szerkesztő, 2020
© A szerzők, 2020
© Ludovika Egyetemi Kiadó, 2020

Minden jog védve.

Tartalom

Előszó

1. A szerves mikroszennyezők fogalma, csoportosítása és főbb forrásai (Knisz Judit)	
1.1. A mikroszennyezők fogalma	13
1.2. A szerves mikroszennyezők csoportosítása és forrásai	15
Bibliográfia	17
2. A szerves mikroszennyezőkkel kapcsolatos kémiai ismeretek áttekintése (Mátrai Ildikó, Salamon Endre)	
2.1. Koncentráció	19
2.2. Csoportosítás, elnevezés	20
2.3. Fizikai és kémiai tulajdonságok	24
2.4. Kémiai folyamatok	35
Bibliográfia	44
3. A szerves mikroszennyezők előfordulása, sorsa, hatása a környezetben (Knisz Judit, Vadkerti Edit)	
3.1. A mikroszennyezők környezetbe jutása	47
3.2. A szerves mikroszennyezők sorsa a környezetben	51
3.3. A mikroszennyezők hatása az egészségre és a környezetre	68
Bibliográfia	82
4. A szerves mikroszennyező anyagok eltávolítása a szennyvíztisztítás során (Knisz Judit, Karches Tamás)	
4.1. A mikroszennyezők eltávolításának alapvető módjai	85
4.2. A szerves mikroszennyezők eltávolítási hatékonysága a különböző szennyvíztisztító rendszerekben	92
Bibliográfia	104
5. Szerves mikroszennyezők előfordulása ivóvízbázisokban (Goda Zoltán)	
5.1. Az ivóvízbázisok típusai	107
5.2. Szerves mikroszennyezők előfordulása ivóvízbázisokban	112
5.3. Szerves mikroszennyezők eltávolításának lehetőségei az ivóvíztisztítás folyamatában	121
5.4. Összefoglalás	131
Bibliográfia	131
6. Szerves mikroszennyezők kockázatbecslése (Goda Zoltán)	
6.1. A kockázatbecslés alapjai	133
6.2. A kockázatbecslés lehetséges módszerei szerves mikroszennyezők esetében	138
6.3. Összefoglalás	152
Bibliográfia	153

7. Mikroszennyezők jogi szabályozása	
(Vas László, Vadkerti Edit)	
7.1. Jogszabályi hierarchia Magyarországon	156
7.2. A környezeti elemek védelmére vonatkozó jogszabályok	157
7.3. Nemzetközi környezet- és vízjog	159
7.4. Nemzetközi szabályozás	160
7.5. EU-s szabályozás	164
7.6. Magyar szabályozás	172
Bibliográfia	176
8. Szerves mikroszennyezők kimutatása a környezetből	
(Salamon Endre)	
8.1. A mérési módszerek minősítéséről általában	181
8.2. Spektroszkópiai módszerek	183
8.3. Termoanalitikai módszerek	194
8.4. Elektrokémiai módszerek	194
8.5. Tömegspektrometria	196
8.6. Kromatográfiai módszerek	200
8.7. Minták előkészítése	210
Bibliográfia	214
9. A szerves mikroszennyező csoportok részletes bemutatása	
(Knisz Judit, Vadkerti Edit, Mátrai Ildikó, Goda Zoltán)	
9.1. Gyógyszermaradványok	217
9.2. Illegális pszichoaktív szerek	225
9.3. Kozmetikai és testápoló szerek	229
9.4. Rezisztenciagének	235
9.5. Peszticidek	244
9.6. Életviteli termékek, élelmiszer-adalékanyagok	264
9.7. Felületaktív anyagok	271
9.8. Szerves fertőtlenítési melléktermékek	281
9.9. Égési melléktermékek	289
9.10. Egyéb ipari kemikáliák	301
9.11. Toxinok	332
9.12. Fémorganikus vegyületek	335
9.13. Mikro- és nanoműanyagok mint új szennyezők	340
Bibliográfia	351

Szerzők

Mátrai Ildikó (1963–2020) okleveles biológia-kémia szakos középiskolai tanár (KLTE 1988), környezetvédelem szakos tanár (EKTF 1996), környezetmérnök (EJF 2002), a földtudományok doktora (PTE 2013). Középiskolai tanárként végzett közel másfél évtizedes tanító-nevelő munkája mellett, 2000-tól már elsősorban a felsőoktatásban (az Eötvös József Főiskola [EJF], majd a jogutód Nemzeti Közszolgálati Egyetem Víz tudományi Kar [NKE VTK]) végzett oktatói és kutatói tevékenységet. 2017-től a NKE Víz tudományi Kar Vízellátási és Környezetmérnöki Intézetének vezetője volt. Oktatási gyakorlata kiterjedt a környezetvédelem szinte teljes területére. Egyik fő szakmai területe a vizes élőhelyek és a dombvidéki vízfolyások állapotfelmérése, rehabilitációja volt. Tudományos értekezése is erről a szakterületről készült: Baja környéki vizes élőhelyek helyreállításának tájökológiai vizsgálata. Másik fontos kutatási területe a vízkémia, vízanalitika és vízminősítés, elsősorban a víz- és szennyvíztisztítással kapcsolatosan. A szélesebb körű, például a tájtörténetet, a természetvédelmet, az ökológiát, a környezetvédelmet és az oktatási területet is magába foglaló publikációs tevékenysége több mint 80 megjelent művet tartalmaz.

Goda Zoltán okleveles környezetmérnök, a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyészmérnöki Karán szerezte diplomáját. Közel tíz évig a víziközmű ágazatban dolgozott mint a Baja városi vízmű üzemvezetője. 2016-tól tanít a felsőoktatásban, a Nemzeti Közszolgálati Egyetem Víz tudományi Karának kutatója. Doktori tanulmányait 2017-ben kezdte az NKE Katonai Műszaki Doktori Iskolában. Szakterülete elsősorban a felszín alatti vizek és parti szűrésű vízbázisok működésének kutatása, valamint az éghajlatváltozás és az emberi eredetű szennyezések ivóvízbázisokra gyakorolt kockázatainak értékelése, elemzése.

Karches Tamás okleveles környezetmérnök és PhD-fokozattal rendelkezik építőmérnöki tudományterületen. Értekezésének címe: *Numerikus áramlástan a szennyvíztisztításban: reaktorok tervezése és intenzifikálása*. Jelenleg a Nemzeti Közszolgálati Egyetem Víz tudományi Karán oktatja és kutatja a szennyvíztisztítási technológiákat, az áramlástan-anyagtranszport összefüggéseit. Habilitációját 2019-ben szerezte meg.

Knisz Judit okleveles biológia szakos középiskolai tanár, képesítésének megszerzését követően 2,5 évig Svájcban, 4 évig az Amerikai Egyesült Államokban (University of Iowa, IA) végzett kutatásokat a molekuláris biológia területén. Doktori fokozatát 2010-ben szerezte a Pécsi Tudományegyetem Természettudományi Karán, értekezésének címe: *Regulation of B cell development*. 2018 óta a Nemzeti Közszolgálati Egyetem Víz tudományi Karának tudományos főmunkatársa. Hazai kutatásai a mikrobiálisan befolyásolt korrózió kialakulására, kimutatására, azonosítására irányulnak, továbbá az egyedi szennyvíztisztító kisberendezések mikroorganizmus közösségeivel és a szerves mikroszennyezők környezeti jelenlétével foglalkozik.

Salamon Endre tanársegéd az Nemzeti Közszolgálati Egyetem Víz tudományi Karán. 2007-ben környezetvédelmi (vegyipari) technikus végzettséget szerzett a budapesti Petrik Lajos Két Tanítási Nyelvű Vegyipari és Informatikai Szakközépiskolában. 2011-ben és 2012-ben Környezetmérnöki és építőmérnöki végzettséget szerzett a bajai Eötvös József Főiskola Műszaki Fakultásán, víz-tisztítás-szennyvíztisztítás és vízellátás-csatornázás szakirányon, majd szerkezet-építőmérnöki végzettséget a Pécsi Tudományegyetem Pollack Mihály Műszaki és Informatikai Karán. 2012-től

a vízügyi főiskola oktatója, tanszéki mérnök, műszaki tanár, majd mérnök-tanár beosztásban. Doktori tanulmányait 2017-ben kezdte az NKE Katonai Műszaki Doktori Iskolában. Kutatási területe a kémiai vízminőség kiszámíthatóságával kapcsolatos bizonytalanságok elemzése.

Vadkerti Edit a Víz tudományi Kar Vízellátási és Csatornázási Tanszékének vezetője. 1988-ban végzett a debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetemen mint okleveles biológus, ökológus. Szakdolgozatát az *Escherichia coli* B fiziológiás vizsgálatából írta. Két évig mikrobiológusként dolgozott, majd 1991-től a Pécsi Tudományegyetemen tanított ökológiához kapcsolódó tárgyakat, mint például állatrendszertan, ökológiai gyakorlatok, evolúció, populációbiológia, populációgenetika. PhD-értekezésének címe: *Isophya (Orthoptera) fajok Magyarországon: populációbiológia, morfometria* (Debreceni Egyetem, Biológiai Tudományok, 2007). 2014-től építő- és környezetmérnök hallgatóknak tanít ökológiát, alkalmazott hidrobiológiát, természetvédelmet.

Vas László Tamás építőmérnök (EJF 2015), okleveles birtokrendező mérnök (OE AMK 2017). Foglalkozási területei a geodézia, térinformatika, hidrometria. Területének megfelelően külsőként oktat magyar és angol nyelven a Nemzeti Közszolgálati Egyetem Víz tudományi Karán.

Lektorok

Maász Gábor a Pécsi Tudományegyetem Általános Orvostudományi Kar Gyógyszerész szakán szerzett gyógyszerész doktori címet 2010-ben, majd szintén a Pécsi Tudományegyetemen doktorált (PhD) 2015-ben. Fő érdeklődési területe gyógyszerhatóanyagok analitikai kémiai vizsgálata (tömegspektrometriás vizsgálómódszerek alkalmazása). 2014–2020 között az Ökológiai Kutatóközpont Balatoni Limnológiai Intézetben környezetanalitikai kutatásokat végzett több nagy kutatási projekt keretében (Nemzeti Agykutatási Program, Nemzeti Versenyképességi és Kiválósági Program). Kutatásai elismeréseként 2018-ban A VEAB kiemelkedő ifjú kutatója díjat vehette át a Magyar Tudományos Akadémia Veszprémi Területi Bizottságától, majd 2020-ban Környezetvédelmi Tudományos Ifjúsági Pályadíjat nyert a Magyar Tudományos Akadémia adományozásával. Jelentős publikációi: *Science of the Total Environment*, 677 (2019) 545–555; *Environmental Pollution*, 265 (2020) 114893.

Palotai Zoltán az ELTE vegyész karán végzett 1993-ban. Tudatosan készült arra, hogy munkáját az akkor kibontakozó környezetvédelem szolgálatába állítsa. 1993 óta dolgozik a Wessling Hungary Kft.-nél, amely független, akkreditált kémiai analitikai szolgáltatásokat és szaktanácsadást nyújtó vállalkozás. Itt szakmai irányításával megalakították a környezetanalitikai laboratóriumot, majd 1999-ben vezetésével létrehozták a gyógyszervizsgáló laboratóriumot. Ma a cég Környezetanalitikai Üzletágát vezeti, és – a cégvezetői feladatok mellett – elsősorban ismét környezetvédelmi felmérések, kutatások, tényfeltárások és kármentesítések analitikai támogatásával foglalkozik.

Szigeti Tamás végzettségei szerint agrármérnök, környezetvédelmi és műszeres analitikai szakmérnök. Dolgozott növényvédőszer-analitikai laboratóriumban, munkaegészségügyi laboratóriumban, később egy szennyvíz laboratóriumának műszeres csoportját vezette. Ezt követően a FM ÁÉÉÉÁ igazgatóhelyettes főmérnökeként a megyei élelmiszer- és takarmánygyártás, -forgalmazás

ellenőrzését vezette. A Wessling Hungary Kft.-nél idén tölti a 20. évét mint üzletfejlesztési igazgató. A Wessling Nonprofit Kft. által kiadott, tudományos szakfolyóirat, az *Élelmiszervizsgálati Közlemények* főszerkesztője. Alapfeladata a szolgáltatások fejlesztése, előadások tartása, konferenciák szervezése (környezetvédelem, élelmiszer-analitika), kapcsolattartás a kiemelt ügyfelekkel, a környezetvédelemben és élelmiszer-ellenőrzésben érdekelt hatóságokkal, tudományos és szakmai szervezetekkel. Az EOQ MNB Élelmiszer Szakbizottsága tagja, Környezetvédelmi Szakbizottságának társelnöke, továbbá tagja a KÖVET által kiadott *Lépések* című szaklap szerkesztőbizottságának és a KSZGYSZ elnökségének.

[Vákátoldal]

Előszó

A modern társadalom hatalmas mennyiségben használja a szintetikus, szerves anyagok széles körét, felhasználásuk széles spektrumot ölel fel az élelmiszer-termeléstől és -tartósítástól kezdve az ipari termelésen át a humán- és állatgyógyászatig. A második világháború óta az antropogén eredetű kémiai szerek száma az 1 millió tonnáról évi 400 millióra emelkedett. A vegyi anyagok használatával párhuzamosan számos anyag káros hatására is fény derült. Ez a folyamat erős lendületet kapott Rachel Carson *Néma tavasz* című korszakalkotó könyvének megjelenését követően, amelyben a biológus felhívta a figyelmet arra, hogy a növényvédő szerek kontrollálatlan használata visszafordíthatatlan folyamatokat okoz az ökoszisztémában, és beláthatatlan hatásai lehetnek az emberi szervezetre.

A lakosságban egyre jobban nő a tudatosság és az igény az ökoszisztéma és az egészség megvédésére, egyre többen ismerik fel a kémiai szennyezés csökkentésének fontosságát. Azonban a tudatosságnak és a veszélyek felismerésének nem szabad félelemkeltésbe és a kémiai szerek démonizálásába átsapnia. A kémia és az orvostudomány számos olyan eredményt hozott, amelyekkel emberek millióit mentették meg, csak példaként említhetjük az oltások hatékonyságát, a penicillin felfedezését. Fontos megtalálni az egészséges egyensúlyt az ember által létrehozott mesterséges anyagok használata és környezetünk egészségének fenntartása között. Ehhez kellő ismerettel kell rendelkezni a minket körülvevő környezetről és a benne található szennyező anyagokról, köztük az utóbbi időben komoly aggodalmakat okozó szerves mikroszennyezőkről. Jelen tankönyv célja, hogy összefoglalja a legfrissebb, szerves mikroszennyezőkkel kapcsolatos ismereteket, és átfogó, objektív forrásul szolgáljon a szerves mikroszennyezőkkel kapcsolatos legújabb tudományos eredményekről. A könyv a téma iránt érdeklődő szakdolgozók, PhD-hallgatók, illetve fiatal kutatók számára készült, valamint igyekszik segítséget nyújtani a témával most ismerkedő és abban elmélyülni szándékozó olvasónak, így az egyes kifejezések angol megfelelőit zárójelben feltüntetjük a szakirodalom kutatásának megkönnyítése céljából.

Baja, 2020. június

A szerkesztő

[Vákátoldal]

1. A szerves mikroszennyezők fogalma, csoportosítása és főbb forrásai

1.1. A mikroszennyezők fogalma

Amikor környezeti szennyező anyagokról beszélünk, számos fogalommal kerülhetünk kapcsolatba, ezeket gyakran egymás helyettesítésére is használják, sokszor helytelenül. Az alábbiakban legelőször a mikroszennyezőkkel és a környezeti szennyező anyagokkal kapcsolatos fogalmakat ismertetjük.

A *környezeti szennyező anyagok* azokat az anyagokat foglalják magukba, amelyek a környezetbe (legalább részben) emberi tevékenység hatására kerülnek, és veszélyt jelentenek az élő szervezetre, illetve az ökoszisztémára. Három faktor határozza meg a szennyező anyag káros hatásának súlyosságát: kémiai tulajdonsága, koncentrációja és a környezetben való tartós fennmaradása (perzisztenciája). Egyes szennyező anyagok biológiailag lebomlanak, így nem maradnak meg hosszú távon a környezetben.

A környezetszennyezés a környezet valamely elemének a kibocsátási határértéket meghaladó terhelése a 1995. évi LIII. törvény alapján [1]. A környezetszennyezés a környezetet, illetve az embert közvetve vagy közvetlenül veszélyeztető, károsító tevékenység, amely valamely környezeti elem (talaj, víz, levegő, élővilág stb.) fizikai, kémiai vagy biológiai szennyeződését, károsodását eredményezi.

A *xenobiotikum* szó a görög *xenos (idegen)* szóból származik. A xenobiotikum kifejezés minden olyan szerves és szervetlen anyagot magában foglal, amely az adott élőlény számára idegen, az élőlények (illetve egy adott faj) evolúciója során kialakult anyagcsere-útvonalakba nem illeszkedik (például toxikus fémek, gyógyszerek, perzisztens szerves szennyező anyagok), nem szükséges a normális élettani és biokémiai funkciók, valamint a homeosztázis fenntartásához [2] [3] [4] [5].

A xenobiotikumok többnyire mérgező anyagok, eredetüket tekintve lehetnek természetesek (például az alapkőzetből származó arzén, a toxinok, a gombák által termelt antibiotikumok) vagy antropogén anyagok (például az ipari eredetű ólom, szintetikus gyógyszerek, rovarölő szerek).

Azok a toxikus anyagok, amelyek egy adott élőlény számára nem idegenek, nem számítanak xenobiotikumnak. Például a méhek mérgében található hisztamin az emberi szervezet is termeli, képes azt metabolizálni, így az ember számára nem xenobiotikum.

Azokat a szennyező anyagokat, amelyek a környezetben nagyon alacsony koncentrációban találhatóak meg, *mikroszennyezőknek* nevezzük. A mikroszennyező kifejezésben a „mikro” előtag arra utal, hogy literenként csupán mikrogrammnyi mennyiségben vannak jelen, esetenként azonban az 1 ng/l koncentrációt sem érik el. Kémiai csoportosítás szerint szerves és szervetlen mikroszennyezőket különböztetünk meg. *Szervetlen mikroszennyezők* lehetnek a nehézfémek, az arzén, a cianidok és vegyületeik. A *szerves mikroszennyezők* olyan biológiailag nehezen lebontható, gyakran perzisztens, bioaktív (az élő sejtekre, szövetekre hatást kifejítő) anyagok, amelyek nagyon alacsony koncentrációban (kevesebb mint néhány µg/l) fordulnak elő a környezetben, és potenciálisan káros hatásúak a környezetre és/vagy az élő szervezetekre. A szerves mikroszennyezők a konvencionális (hagyományos) szennyvíztisztítási eljárásokkal nem távolíthatók el. Sok közülük nem, vagy

nagyon lassan bomlik le, és hosszú időn keresztül képes kifejteni káros hatását, ezeket tartósan megmaradó vagy *perzisztens szerves szennyező anyagoknak* (angolul: *persistent organic pollutants* – POPs) nevezzük, amelyek felezési ideje több mint egy hónap, de gyakran több év [6] [7]. Többségük halogénezett (főként poliklórozott), vízben kevésbé, zsírban jól oldódó anyag, ami elősegíti zsírszövetekben való felhalmozódásukat. Sok közülük rákkeltő (karcinogén) hatású [8]. A nem perzisztens mikroszennyezők esetében a gyors lebomlást/átalakulást ellensúlyozza a folyamatos utánpótlódásuk [9]. A szerves mikroszennyezők alacsony koncentrációja miatt általában nem vonatkoznak rájuk környezetminőségi határértékek [10].

A *makroszennyezők* nagyobb mennyiségben (mg/l) fordulnak elő a környezeti elemekben, savakat, sókat, növényi tápanyagokat, szerves anyagokat foglalnak magukban. A határ a mikro- és a makroszennyező között nehezen szabható meg, gyakran az adott helytől, szituációtól függ.

A fejlődő analitikai módszereknek köszönhetően egyre több szennyező anyag kimutatására van lehetőség, így újabb és újabb anyagokról derül ki, hogy nagyon alacsony koncentrációban ugyan, de megtalálhatók a környezetben, és potenciálisan káros hatásúak lehetnek, ezeket új szennyezőknek nevezzük. Az angol szakirodalom ezeket *emerging pollutants* (új szennyezők – EP), *emerging organic contaminants* (új szerves szennyezők) vagy *contaminants of emerging concern* (növekvő aggodalomra okot adó szennyezők – CEC) kifejezéssel illeti; az *emerging* szó a felszínre kerülésre, felbukkanásra, a *concern* (aggodalomra okot adó) pedig a feltételezett veszélyre utal. A tankönyvben az új szennyezők rövidítésére az angol nyelvből származó CEC rövidítést használjuk. Az angol nyelv találón vonja terminusba azokat az újonnan kimutatható szintetikus vagy természetesen előforduló szennyező anyagokat, amelyek nem esnek szabályozás alá, és nem részei a rutin monitoring programoknak, nincsenek rájuk környezetminőségi határértékek [11], de potenciális káros hatásuk és/vagy perzisztens tulajdonságuk miatt aggodalomra adnak okot, és megfelelő bizonyíték esetén környezeti előfordulásukat szabályozni fogják [12].

Az új szennyezők nem feltétlenül az utóbbi évek környezetkárosító hatásainak következtében jutottak a környezetbe, gyakran hosszú időn keresztül, folyamatosan kerülnek a környező vizekbe, talajba, de az analitika nem volt olyan fejlettségi szinten, hogy az alacsony koncentrációban található szennyező anyagokat is képes legyen detektálni. Más esetekben új kémiai anyagok szintézise, vagy a már meglévők felhasználásában, kibocsátásában bekövetkezett változás jelent újabb, potenciális veszélyt a környezetre. Tehát az új szennyezők kategória a környezetvédelmi szempontból új, aggályos vegyületeket foglalja magába. Ezen anyagok listája folyamatosan változik, új anyagok jelennek meg, illetve a korábban új szennyezőként számon tartott anyagokról született tudományos eredmények hatására szabályozásuk időközben megtörténik, így azokat már nem sorolják az új szennyezők közé, és *hagyományos szennyezőknek* nevezik.

Az elmúlt évtizedekben a jogi szabályozások következtében a környezetminőségi határértékkel szabályozott szennyező anyagok kibocsátása jelentősen lecsökkent, amelynek eredményeként a figyelem elsősorban a nehezebben kimutatható, alacsonyabb koncentrációban megtalálható szennyező anyagokra terelődött. Emiatt számos forrás külön kezeli az:

- új szennyezőket (CEC) és a
- hagyományos szennyezőket:
 - a perzisztens, bioakkumulatív, toxikus kémiai anyagokat (PBT),
 - a nagyon perzisztens, nagyon bioakkumulatív (*very persistent very bioaccumulative* – vPvB) anyagokat, és
 - a perzisztens szerves szennyezőket (*persistent organic pollutant* – POP), vagy ahogy az Amerikai Környezetvédelmi Ügynökség (EPA) nevezi azokat, a bioakkumulatív, aggodalomra okot adó kémiai anyagokat (*bioaccumulative chemicals of concern* – BCC [13]).

Az Európai Bizottság 2005-ben megalapította az új szennyezők európai hálózatát, NORMAN Network elnevezéssel [12]. Az új szennyezők több mint 20 csoportját határozza meg, amelybe 2018-ban 1036 különböző szerves és szervesetlen új szennyezőt soroltak [14].

Jelen tankönyvben mind az új szennyezőkkel, mind a már ismert és határértékkel rendelkező szerves mikroszennyezőkkel foglalkozunk, amelyeket a továbbiakban együttesen szerves mikroszennyezőként említünk.

1.2. A szerves mikroszennyezők csoportosítása és forrásaik

A szerves mikroszennyezők többféleképpen kategorizálhatók. A csoportosítás történhet eredet szerint, kibocsátási ágazat/felhasználás szerint (háztartás, ipar, mezőgazdaság, kereskedelem); illetve kémiai tulajdonságok (szerves, szervesetlen, illékony, nem illékony stb.) szerint. Jelen tanulmányban a szerves mikroszennyezőkkel foglalkozunk, azok kibocsátás/felhasználás szerinti csoportosítását alkalmazzuk (1.1. táblázat), mivel a szakirodalom jelentős része is ez alapján csoportosít, a különböző csoportok ismertetésénél a kémiai tulajdonságokat is bemutatjuk. Fontos hangsúlyozni, hogy bármilyen csoportosítást alkalmazunk, az nem tökéletesen diszjunkt, mivel gyakran átfedések vannak az egyes csoportok között, illetve vannak olyan vegyületek, amelyek több csoporthoz is tartozhatnak. Így például a poliklórozott bifenileket (PCB) sorolhatnánk az égésgátlókhöz vagy a lágýtítókhoz, mivel rendelkeznek ezen tulajdonságokkal; az összetett tulajdonságuk miatt mi most az „egyéb ipari kemikáliumok” közé soroljuk őket. Mindig a cél határozza meg, hogy milyen csoportosítási szempontot alkalmazunk.

1.1. táblázat

A szerves mikroszennyezők csoportosítása (Knisz Judit)

Szerves mikroszennyezők	Csoport	Példák
1. Humán- és állatgyógyszerek	Antibiotikumok	Trimetrimprim Ciprofloxacín Szulfametoxazol
	Fájdalomcsillapítók	Acetil-szalicilsav Diklofenák Ibuprofen
	Antidiabetikumok	
	Epilepsziaellenes szerek	Karbamazepin
	Pszichiátriai szerek	Diazepám
	Vérlipid-szabályozók	Etofibrát Fenofibrát
	Gyulladáscsökkentők	Pentoxifilin Fenacetin
	Szív- és érrendszeri gyógyszerek	Propanolol Atenolol
	Vérnyomáscsökkentők	
	Endogén és szintetikus hormonok	Ösztadiol Ösztroin Ösztriol

Szerves mikroszennyezők	Csoport	Példák
	Kontrasztanyagok	Iopromide Jodipamid Iopromide Iopamidol
	Növekedési hormonok (anabolikus szteroidok)	
2. Illegális pszichoaktív szerek		Kokain Heroin Morfin
3. Kozmetikai és testápoló szerek (PCP)	Illatanyagok és szintetikus pézsma	Tonalid
	Fényvédők	Benzofenon-4 (BP-4)
	Fertőtlenítőszer	Triklozán
	Antioxidánsok, tartósítószer	Parabének
	Rovarriasztók	Dietil-Toluamid (DEET)
4. Rezisztenciagének		Tet(O), Sul(L)
5. Peszticidek	Gyomirtók (herbicidek)	Alaklór Glifozát Atrazin Bentazon Parakvat Diquat 2,4-diklórfenoxi-ecetsav
	Rovarirtó szerek (insecticid)	Karbamil Dieldrin DDT Szerves klórvegyületek Szerves foszfátok Karbamátok Piretroidok
	Gombaölő szerek (fungicidek)	Vinklozolin
	Rágcsálóirtók (rodenticidek)	Arzén-trioxid Bárium-karbonát
	Talajfertőtlenítő szerek	Etilén-dibromid Metil-bromid Foszfid
6. Életviteli termékek és élelmiszer-adalék- anyagok		Koffein Aceszulfám Szacharin Ciklamát Butilált-hidroxianizol (BHA)
7. Felületaktív anyagok		Nonilfenol
8. Fertőtlenítési melléktermékek		THM-ek, haloecetsavak
9. Égési melléktermékek		Dioxin Policiklusos aromás szénhidrogének (PAH)
10. Egyéb ipari eredetű vegyületek	Poliklórozott bifenilek (PCB)	
	Biszfenolok	Biszfenol A
	Per- és polifluorozott alkilezett vegyületek (PFAS)	Perfluoroktánsav (PFOA)
	Lágyítószer	Dietil-ftalát (DEP)
	Égésgátlók	Brómozott bifenil-észterek (PBDE) Pentabromobifenil (Penta-BBP)
	Nanorészecskék	Fullerének
	Üzemenyag-adalékok	Metil-terc-butil-éter
11. Toxinok	Cianotoxinok	Mikrocisztinek

Szerves mikroszennyezők	Csoport	Példák
12. Fémorganikus vegyületek		Dimetil-higany Tributil-ónoxid Roxarson

Bibliográfia

1995. évi LIII. törvény a környezet védelmének általános szabályairól.
- Dinka DD. Environmental Xenobiotics and Their Adverse Health Impacts-A General Review. *Journal of Environment Pollution and Human Health*. 2018;6(3):77–88.
- Patel DK, Sen DJ. Xenobiotics: An Essential Precursor for Living System. *American Journal of Advanced Drug Delivery*. 2013;1(3):263–270.
- Soucek P. Xenobiotics. In: Schwab M, editor. *Encyclopedia of Cancer*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2011. p. 3964–3967.
- Juchau MR, Chen H. Chapter 17 – Developmental Enzymology: Xenobiotic Biotransformation. In: Slikker W, Chang LW, editors. *Handbook of Developmental Neurotoxicology*. San Diego: Academic Press; 1998. p. 321–337.
- Jacob J. A Review of the Accumulation and Distribution of Persistent Organic Pollutants in the Environment. *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*. 2013;3(6):657–661.
- Hill MK. *Understanding Environmental Pollution: A Primer*. 2 ed. Cambridge: Cambridge University Press; 2004.
- Fölművelésügyi Minisztérium. Vegyi Anyagok Szabályozása [Internet]. [letöltve: 2018. 12. 11.]. Elérhető: <http://vegianyag.kormany.hu/stockholmi-egyezmeny>.
- Verlicchi P, Galletti A, Petrovic M, Barceló D. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*. 2010;389(3):416–428.
- Arslan M, Ullah I, Müller JA, Shahid N, Afzal M. Organic Micropollutants in the Environment: Ecotoxicity Potential and Methods for Remediation. In: Anjum NA, Gill S, Tuteja N editors. *Enhancing Cleanup of Environmental Pollutants*. Springer International Publishing AG; 2017.
- Sauve S, Desrosiers M. A review of what is an emerging contaminant. *Chem Cent J*. 2014;8(1):15.
- NORMAN Network [Internet]. [letöltve: 2018. 12. 12.]. Elérhető: www.norman-network.net.
- Wania F, MacKay D. Peer Reviewed: Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology*. 1996;30(9):390A–396A.
- NORMAN Network. NORMAN List of Emerging Substances [Internet]. [letöltve: 2018. 12. 12.]. Elérhető: www.norman-network.net/?q=node/81#sub5.

[Vákátoldal]

2. A szerves mikroszennyezőkkel kapcsolatos kémiai ismeretek áttekintése

A szennyező anyagok veszélyt jelentenek az élő szervezetekre, valamint az ökoszisztémára. Alapvetően három tényező határozza meg egy szennyező anyag káros hatásának súlyosságát: az anyag koncentrációja, a kémiai tulajdonsága, a környezetben való tartós fennmaradása. Jelen fejezetben azokat a főbb fizikai és kémiai tulajdonságokat, folyamatokat tekintjük át, amelyek meghatározzák az egyes szerves mikroszennyezők környezeti sorsát, illetve a környezetre és az emberi egészségre gyakorolt hatását, továbbá azon alapfogalmak rövid rendszerező bemutatására is sor kerül, amelyek ismerete elengedhetetlen ezen tulajdonságok és folyamatok megértéséhez.

2.1. Koncentráció

A „mikro” prefixum (előtag) arra utal ezen szennyezőanyag-csoportnak a nevében, hogy csupán $\mu\text{g/l}$ koncentrációban ($1 \mu\text{g/l} = 10^{-6} \text{ g/l}$) kifejezhető mennyiségben vannak jelen a környezetben (például felszíni vizekben, felszín alatti vizekben, talajban), azonban esetenként még a ng/l ($1 \text{ ng/l} = 10^{-9} \text{ g/l}$) koncentrációt sem éri el. Hogy milyen kis mennyiségekről is beszélünk a mikroszennyezők esetében, azt látványosan szemlélteti a következő példa. $0,1 \mu\text{g/l}$ koncentrációban lesz megtalálható a láz- és fájdalomcsillapító hatású paracetamolvegyület, ha egy darab 500 mg hatóanyag-tartalmú tablettát két olimpiai úszómedencényi vízben feloldunk (2.1. ábra). Ugyanis $2 \text{ db } 50 \times 25 \times 2 \text{ méteres medence térfogata } 5000 \text{ m}^3 = 5 \cdot 10^6 \text{ l}$, így a koncentráció $500 \text{ mg} / 5 \cdot 10^6 \text{ l} = 10^{-4} \text{ mg/l} = 0,1 \mu\text{g/l}$. Ennyi a környezetminőségi határértéke (*Environmental Quality Standard* – EQS) a felszíni vizekben például a szerves foszfát típusú rovarölő szerek közé tartozó klórfeninfosznak ($0,1 \mu\text{g/l}$ AA-EQS, vagyis az éves átlagértékre vonatkozó környezetminőségi határérték) és klórpirifosznak ($0,1 \mu\text{g/l}$ MAC-EQS, vagyis a megengedhető maximális mennyiségre vonatkozó környezetminőségi határérték), a mosószerek bomlástermékeiből származó oktilfenolnak ($0,1 \mu\text{g/l}$ AA-EQS). De ennél sokkal kisebb határértékekkel bíró elsőbbségi anyagok is szerepelnek a felszíni vizek szennyezettségével foglalkozó hazai rendeletben [10/2010 (VII. 18.) VM], például az összes higanyra és vegyületeire $0,05 \mu\text{g/l}$ AA-EQS, a rovarölőként használt hexaklór-ciklohexánra $0,02 \mu\text{g/l}$ AA-EQS, a festékekből kioldódó tributil-ónra $0,0002 \mu\text{g/l}$ MAC-EQS. Az ilyen alacsony koncentrációjú anyagok (elemek vagy vegyületek) kimutatására, illetve mennyiségi meghatározására nagyon érzékeny analitikai eljárások alkalmasak csak, amelyekről a 8. fejezetben adunk részletes ismertetést.



2.1. ábra

Mennyi is a 0,1 µg/l? ([1] alapján átszerkesztve)

2.2. Csoportosítás, elnevezés

Tekintettel arra, hogy rendkívül nagyszámú mikroszennyező anyag fordulhat elő a környezetben, a tankönyv keretei között nincs lehetőségünk kémiai tulajdonságaik részletes ismertetésére. Itt csak a kémiai szempontú csoportosításukkal, a fontosabb csoportok jellegzetességeivel, illetve a környezeti viselkedésüket befolyásoló általános kémiai tulajdonságokkal és folyamatokkal foglalkozunk.

Kémiai szempontból a mikroszennyezők alapvetően két csoportba sorolhatók: szervetlen (1), szerves (2) mikroszennyezők. A szervetlen mikroszennyezők lehetnek elemek (például fémhigany), valamint vegyületek (például higanyvegyületek, arzénvegyületek, kadmiumvegyületek). Mivel a szerves anyagok közé a szén vegyületei tartoznak, kivéve: a szén-monoxidot, a széndioxidot, a szénsavat és sóit (karbonátok, hidrokarbonátok), a kéksavat (HCN) és sóit (cianidok), a ciánsavat (HOCN) és sóit (cianátok), a karbidokat (például CaC_2); ezért a szerves mikroszennyezők közé sem sorolható be minden, a környezetben kis mennyiségben megtalálható széntartalmú szennyező anyag. Így például szervetlen mikroszennyezők a cianidiont (CN^-) és cianátiont (OCN^-) tartalmazó vegyületek (például KCN, KOCN), de a szerves mikroszennyezők közé soroljuk a nitrilcsoportot ($-\text{CN}$) és cianocsoportot ($-\text{OCN}$) tartalmazókat (például acetónitril: CH_3-CN , ciano-metán: CH_3-NCO). A környezetben kimutatott szerves mikroszennyezők száma lényegesen nagyobb, mint a szervetleneké. Tankönyvünk témájából adódóan a továbbiakban csak a szerves mikroszennyezők csoportosításával, elnevezésével, illetve az ezzel szoros összefüggésben lévő fogalmakkal és alapismeretekkel foglalkozunk.

2.2.1. A szerves vegyületek felépítése

A szerves mikroszennyező anyagok vizsgálatához elkerülhetetlen a felépítésükkel és szerkezetükkel kapcsolatos alapfogalmak ismerete. Ebben a részben röviden, a teljesség igénye nélkül, néhány egyszerűbb példán keresztül szemléltetjük a fontosabb fogalmakat. A szerves vegyületekben leggyakrabban előforduló atomokat organogén elemeknek nevezzük, ezek: C, H, O, N, S, P és a halogének (F, Cl, Br, I). A szerves vegyületekre általában a szén és az organogén elemek közötti kovalens kötések jellemzőek. Azt a vegyületet, amelyben a szén atomhoz kovalens kötéssel egy nem organogén elem (például Hg, As, Si, Cd, Sn) kapcsolódik, elemorganikus vegyületnek nevezzük, például ilyenek a fémorganikus vegyületek, de nem soroljuk ide a karbidokat, például CaC_2 [2].

A biogén elemek köre ennél sokkal szélesebb (30 körül van a számuk), ideértjük azon elemeket, amelyek atomjai előfordulhatnak a szerves vegyületekben. A biogén elemeket az előfordulási mennyiségük alapján elsődleges (C, H, O, N), másodlagos (S, P, Fe, Cl, Na, Ca, Mg), harmadlagos (más néven mikroelemek, például Mn, Se, Co, Cu, Zn) és negyedleges (más néven nyomelemek, például Cr, Ni, Sn) csoportokba sorolhatjuk.

A szerves vegyületek alapvázát alkotó szénváz lehet nyílt láncú vagy zárt láncú (gyűrűs). A nyílt és a zárt lánc is lehet telített (szén-szén között csak egyszeres kötések tartalmazó), illetve telítetlen (szén-szén között többszörös kötések is tartalmazó).

A zárt láncú vegyületek lehetnek aromásak (telítetlen gyűrűs vegyületek, amelyek vázában gyűrűs delokalizált elektronrendszer található) és aliciklusosak (telített vagy telítetlen gyűrűs vegyületek, amelyek vázában nincs gyűrűs delokalizált elektronrendszer). Alifásnak a nyílt vagy zárt láncú nem aromás vegyületeket nevezzük. A zárt láncú vegyületeket csoportosíthatjuk a gyűrűk száma (például monociklusos, biciklusos, policiklusos), illetve több gyűrű esetén a gyűrűk kapcsolódási módja szerint. A gyűrűrendszerek kapcsolódásuk szerint lehetnek izoláltak (nyílt láncú rész választja el a gyűrűket egymástól), gyűrűtársulások (egy kötéssel keresztül kapcsolódnak a gyűrűk egymáshoz), spirovegyületek (egy közös atomja van két gyűrűnek), kondenzáltak (egy közös oldala van két gyűrűnek). Ha a gyűrűben a vázatomok között nemcsak szénatomok találhatók, heterociklusos vegyületről beszélünk.

2.2.2. Funkciós csoportok

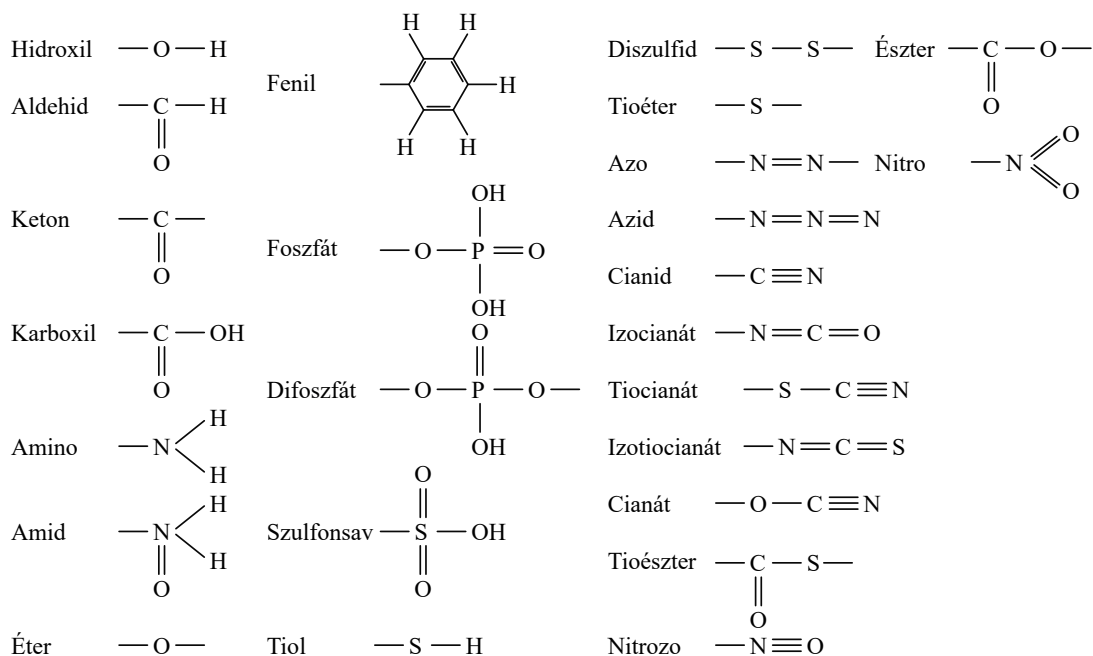
A szerves vegyületek esetében funkciós csoportnak azt a heteroatomot, illetve heteroatomokat tartalmazó molekularészt nevezzük, amely elsősorban meghatározza az adott vegyület tulajdonságait (enélkül szénhidrogén lenne és akként is viselkedne). A funkciós csoportoknak a szerves vegyületek elnevezésében jelentős szerepük van, a leggyakrabban előforduló funkciós csoportok szerkezetét mutatja be a 2.2. ábra.

Az igen sokféle funkciós csoportot legkönnyebben az összetételük alapján csoportosíthatjuk:

- szénhidrogéncsoportok: alkil- (például metil-, etil-), aril- (például fenil-),
- halogénezett csoportok: halogénid- (például klorid-, fluorid-),
- oxigéntartalmú csoportok: hidroxil-, oxo-, aldehid-, észter-, peroxid-,
- nitrogéntartalmú csoportok: amid-, amin- (amely lehet primer, szekunder, terciár), azid-, azo-, cianát-, cianid-, nitro-, nitrozo-,
- kéntartalmú csoportok: tiol-, tioéter-, diszulfid-, szulfonsav-, tiocianát- (más néven rodanid-),
- foszfortartalmú csoportok: foszfát-.

A funkciós csoportok atomjai egymáshoz és a molekula többi részéhez mindig kovalens kötéssel kapcsolódnak. A funkciós csoportok többségére az jellemző, hogy bennük poláris kötések találhatók, és reakciókészségük ennek a polározottságnak köszönhető.

Ugyanaz a funkciós csoport a különböző molekulákban hasonló módon lép reakcióba, és hasonló tulajdonságokat alakít ki, reakcióképességét azonban módosíthatják a közelében levő más funkciós csoportok. Ennek megfelelően a funkciós csoport kémiai viselkedésének ismeretében több millió szerves vegyület kémiai tulajdonságait lehet nagy biztonsággal megjósolni. Például a karboxilcsoportot tartalmazó vegyületek savként, az aminocsoportot tartalmazók bázisként viselkednek; a karbonilcsoportnak redukáló, a szulfonsav- és a nitrocsoportoknak oxidáló tulajdonságuk van.



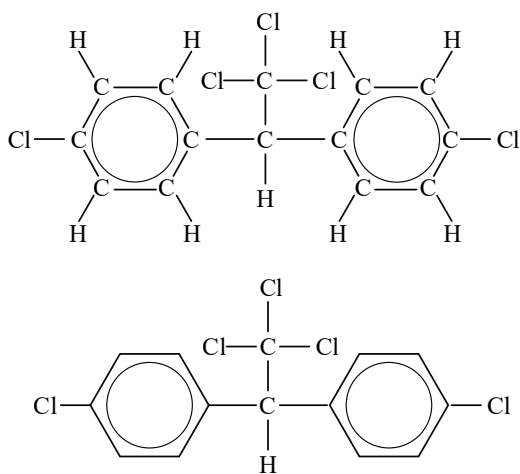
2.2. ábra

A szerves vegyületek fontosabb funkciós csoportjai ([6] alapján)

2.2.3. Képletek

A szerves vegyületek esetében nem kellően informatív az összegképlet (amely csak arra ad felvilágosítást, hogy a molekula milyen és mennyi atomot tartalmaz), ugyanazon összegképlethez eltérő szerkezetű és tulajdonságú vegyületek is tartozhatnak. A szerkezeti képlet pedig (amely megmutatja az atomok kapcsolódási sorrendjét is) sokszor túl bonyolult, még a leggyakrabban alkalmazott egyszerűsített szerkezeti képleté is, ahol a szénatomokat és a hozzájuk kapcsolódó hidrogénatomokat külön nem is tüntetik fel. Ezért alkalmazzuk az úgynevezett félszerkezeti képletet, amelyben az összegképletből kiemeljük a vegyület tulajdonságaiért felelős funkciós csoportot/csoportokat. Például a közismert szerves mikroszennyező, a rovarirtóként használt **DDT** összegképlete $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$, amelyből csak azt látjuk, hogy egy klórozott szerves vegyülettel állunk szemben. A félszerkezeti képlet $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{—C}_2\text{HCl}_3$ azonban arról is informál, hogy ez a vegyület a triklóretán

(C₂H₃Cl₃) 2 db klórfenilcsoportot tartalmazó származéka. A felszerkezeti képlet a vegyület rövid kémiai nevében is megjelenik: diklór-difenil-triklórétán. A szerkezeti képletét a 2.3. ábra mutatja.



2.3. ábra

A DDT szerkezeti és egyszerűsített szerkezeti képlete ([6] alapján)

2.2.4. Csoportosítás

A szerves vegyületek kémiai csoportosítása többféle szempont szerint is történhet, a leggyakoribb az összetétel, az alapváz és a funkciós csoport szerinti tagolás közös alkalmazása, amely szerint a fontosabb csoportok:

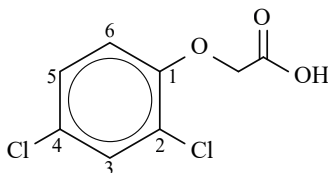
- szénhidrogének, ezen belül: nyílt láncú szénhidrogének (alkánok, alkének, alkinek); aliciklusos szénhidrogének (cikloalkánok, cikloalkének); aromás szénhidrogének,
- oxigéntartalmú szerves vegyületek, ezen belül: hidroxivegyületek (alkoholok, fenolok); oxo-vegyületek (aldehidek, ketonok, karbonsavak, észterek); éterek,
- nitrogéntartalmú szerves vegyületek, ezen belül: aminok, amidok, aminosavak,
- halogéntartalmú szerves vegyületek,
- elemorganikus és fémorganikus vegyületek,
- makromolekulás szerves vegyületek, ezen belül: szénhidrátok, lipidek, fehérjék, nukleinsavak, műanyagok.

A fenti csoportosítás szemléletesebbé tehető a későbbi fejezetekben bemutatott néhány szerves mikroszennyező példáján keresztül:

- szénhidrogének, ezen belül: aromás szénhidrogének, például PAH (policiklikus aromás szénhidrogének), BTEX (benzol-toluol-etilbenzol-xilol),
- oxigéntartalmú szerves vegyületek, ezen belül: hidroxivegyületek, például NP (nonilfenolok); éter, például MTBE (metil-tercier-butil-éter),
- nitrogéntartalmú szerves vegyületek, ezen belül: aminok, például NA (nitrozaminok),
- halogéntartalmú szerves vegyületek, például THM (trihalometánok), PCB (poliklórozott bifenilek),
- elemorganikus és fémorganikus vegyületek, például DMA (dimetil-arzénessav), TBT (tributil-ón).

2.2.5. Elnevezés

A szerves vegyületek elnevezésére gyakran alkalmazzák a köznapi nyelvben is használatos triviális (más néven tradicionális) neveket. Ezek előnye, hogy általában rövidek, viszont nagy hátrányuk, hogy nincsenek kapcsolatban a szerves vegyület szerkezetével, így ezek a nevek nem utalnak a vegyületek funkciós csoportjaira és jellegzetes tulajdonságaikra. Gyakran a különböző anyanyelvű országokban különböző triviális neveket használnak, ami tovább bonyolíthatja ezen elnevezések értelmezését. Az a célszerű, ha az elnevezés egyértelmű kapcsolatban van a vegyület szerkezetével, ilyenek a szisztematikus nevek. Ezeknél viszonylag könnyen, a névalkotás szabályainak ismeretében levezethető a névből a vegyület szerkezete. A szisztematikus elnevezések latin eredetű tudományos nevek, ezért nemzetközileg is elfogadottak, és a különböző anyanyelvű országokban is érthetők. A szerves kémiai nevezéktanban a szisztematikus elnevezések közül az úgynevezett szubsztitúciós (helyettesítéses) neveket használják a leggyakrabban. Ez azt jelenti, hogy az összetettebb szerkezetű szerves vegyületeket az alapvegyületek egyes atomjainak helyettesítésével létrejövő származékainak tekintjük. Ezért egy szerves vegyület elnevezésénél először kiválasztjuk az adott molekulához legközelebb eső alapvegyületet, majd ennek a nevéből kiindulva nevezzük el az alapvázhoz a hidrogének helyett kapcsolódó különböző funkciós csoportok leírásával kiegészítve. Például a rovarirtó szer hatóanyagként használt, de ritka esetben vízfertőtlenítési melléktermékként is létrejövő klórpikrin triviális nevű szerves mikroszennyező szerkezete ($\text{CCl}_3\text{—NO}_2$) a triklór-nitro-metán szubsztitúciós szisztematikus névből egyértelműen levezethető (a metán 4 hidrogénjét 3 klór és 1 nitrocsoport helyettesíti), és ez alapján a **THM**-vegyületcsoportozásba való tartozása is kitalálható. A **2,4-D** triviális néven ismert növényvédő szer szisztematikus neve a 2,4-diklórfenoxi-ecetsav, amelyből a szerkezete levezethető (félszerkezeti képlete: $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{—O—CH}_2\text{—COOH}$, szerkezeti képletét a 2.4. ábra mutatja be), az ecetsav alapvázhoz egy fenoxicsoport (benzolgyűrűhöz kapcsolódó oxigént tartalmazó csoport) kapcsolódik, amelyben a benzolgyűrű második és negyedik H-atomját egy-egy Cl-atom helyettesíti.



2.4. ábra

A 2,4-D (2,4-diklórfenoxi-ecetsav) kémiai szerkezete egyszerűsített szerkezeti képlettel (a benzolgyűrűt alkotó szén-atomok számozásával) ([6] alapján)

2.3. Fizikai és kémiai tulajdonságok

Egy vegyület sorsa a környezetben (stabilitása, átalakulása, szállítódása) nagymértékben az adott vegyület fizikai (például illékonyság, oldhatóság, megoszlási hányados, adszorpciós képesség) és kémiai tulajdonságaitól (például hidrofíl/hidrofób jelleg, oxidációs állapot, kémhatás, stabilitás), valamint a környezet tulajdonságaitól függ (például vizek redoxipotenciálja, kémhatása, oldott-és lebegőanyag-tartalma; talajok szerkezete, szorpciós folyamatai, kémhatása, nedvességtartalma). Az alábbiakban áttekintjük a fontosabb fizikai és kémiai tulajdonságokra vonatkozó általános összefüggéseket, törvényszerűségeket.

2.3.1. Illékonyosság

Az illékonyosság (volatilitás) a folyékony, illetve szilárd halmazállapotú anyagoknak az elpárolgásra való készségét jelenti, amely az anyagok gőznyomásával függ össze. A szilárd anyagok (például naftalin) párolgása (szublimációja) a folyékony halmazállapot kihagyásával történik.

A gőznyomás a gázfázis nyomása, amely egy adott hőmérsékleten egyensúlyt tart az anyag szilárd vagy folyékony halmazállapotú fázisa által gyakorolt nyomással. A szilárd és a folyékony anyagok hőmérsékletfüggő gőznyomással rendelkeznek, amelyet a Clausius–Clapeyron-egyenlet ír le:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_u H}{RT^2}$$

ahol $\Delta_u H$ az anyag moláris fázisváltozási (párolgási vagy szublimációs) entalpiája, R a Regnault-állandó (egyetemes gázállandó), T az abszolút hőmérséklet. Vagyis az anyagok gőznyomása exponenciálisan nő a hőmérséklettel. Egy folyadék forráspontja az a hőmérséklet, amelyen a folyadék gőznyomása megegyezik a környezet nyomásával. A gázkeverékekben minden gáz saját parciális nyomással rendelkezik, ez egy elméleti nyomás, amelyet a gáz akkor fejtene ki, ha ugyanazon a hőmérsékleten egyedül töltene ki a teljes térfogatot. Dalton törvénye szerint a komponensek parciális nyomásának összege adja a rendszer össznyomását [3].

Az illékony szerves vegyületek nagy gőznyomással rendelkeznek, szobahőmérsékleten és normál légköri nyomáson könnyen gázfázisba kerülnek. A nagy gőznyomás mellett kis vízoldhatóság is jellemzi őket. Az illékony szerves vegyületek gázkromatográfiával (GC) analizálhatók.

Az EU-ban használt meghatározás szerint a VOC (volatile organic compounds, vagyis illékony szerves vegyületek) közé a 240° C forráspont alatti komponensek tartoznak, amelyeknek gőznyomása 20° C-on nagyobb 0,01 kPa-nál. A WHO a VOC-ken belül megkülönbözteti a kifejezetten illékony szerves vegyületeket (VVOC, very volatile organic compounds), amelyek forráspontja 100° C alatti; továbbá közepesen illékony szerves vegyületeknek (SVOC, semi volatile organic compounds) tekinti a 260° C és 380° C közötti forráspontúakat. A VOC-k többsége olyan határértékkel szabályozott egészségkárosító vegyület, amelyet iparilag állítanak elő építőanyagok, bútorok, festékek, tisztítószeres, peszticidek gyártásához. Jelentős közöttük a légszennyezők (elsősorban beltéri légszennyezést okozók) száma, de a talaj- és a vízszennyezésekben is fontos szerepet játszhatnak [4]. Az illékony szerves mikroszennyezők közé tartoznak például a BTEX, THM, közepesen illékony például a PAH, NA (nitrózaminok), PCB, kifejezetten illékony szerves vegyület például a szén-tetraklorid (CCl₄), kloroform (CHCl₃), klórmetán (CH₃Cl), triklóretán (C₂H₃Cl₃).

2.3.2. Oldhatóság, gőznyomás, megoszlási hányados

Oldhatóság alatt a telített oldat koncentrációját értjük. Az oldhatóság függ az oldandó anyag és az oldószer anyagi minőségétől, a hőmérséklettől, valamint gáz oldódása esetén a komponens parciális nyomásától. A vízben való oldódás lehet tisztán fizikai folyamat, de bekövetkezhet kémiai reakció is (például elektrolitos disszociáció, sav-bázis reakció).

A gázok nem a koncentrációjuknak, hanem a parciális nyomásuknak megfelelő mértékben oldódnak (fizikai oldódás), vagy lépnek reakcióba a vízzel (kémiai oldódás). A gázok tisztán fizikai oldódását folyadékokban abszorpciónak (beoldódásnak) nevezzük, amely korlátolt, a gázok

nagy többségénél kismértékű. A gázoknak egy folyadékban való oldhatóságát az oldott és a nem oldott gáz közötti egyensúly határozza meg. Henry törvénye szerint egy gáz oldatbeli koncentrációja (C_i) egyenesen arányos a gáznak az oldat feletti parciális nyomásával (p_i):

$$k \cdot C_i = p_i.$$

Az arányossági tényezőből többféle Henry-állandót vezethetünk le. Leggyakrabban a dimenzió nélküli változatát alkalmazzák: $H = C_a / C_g$, ahol a C_a gázkoncentráció a vizes fázisban, a C_g gázkoncentráció a gázfázisban. Vagyis ha a Henry-törvény oldhatósági állandójának (H) értéke nagyobb, akkor a gáz jobban oldódik a vizes fázisban. Dalton törvénye szerint egy gázelegyenben az adott komponens oldhatósága független a többi jelenlevőtől, értéke ugyanannyi, mintha egyedül lenne jelen a gáztérben. A gázok oldhatósága csökken a hőmérséklet emelésével, vagyis kellően magas hőmérsékleten a gáz a folyadékból kiűzhető. Különböző anyagok (például szervesetlen sók) harmadik komponensként az oldathoz adva a vízben oldott gázokra kiszóó hatást gyakorolnak, vagyis csökkentik a gáznak a vízben való oldódását.

Folyadékok egymásban való oldhatósága a folyadékok anyagi minőségétől és a hőmérséklettől függ. Vannak egymásban gyakorlatilag korlátlan mértékben oldódó folyadékok (például etanol és víz, benzol és toluol) és vannak egymásban egyáltalán nem oldódóak (például éter és víz). A folyadékok kölcsönös oldhatósága egymásban annál nagyobb, minél hasonlóbb a szerkezetük (hasonló a hasonlóban elv), vagyis a poláros anyagok poláros oldószerben (például víz), az apoláros anyagok apoláros oldószerben (például éter, olaj, szén-tetraklorid) oldódnak jól. Azok a folyadékok, amelyek egymásban csak korlátozottan oldódnak (például fenol és víz) két olyan folyékony fázisra válnak szét, amelyek közül az első a második komponensre nézve (például fenolra nézve telített oldat, ahol a víz az oldószer), a második pedig az elsőre nézve telített (például vízre nézve telített oldat, ahol a fenol az oldószer). A folyadékok egymásban való oldhatósága a hőmérséklet emelkedésével általában növekszik. Folyadékelegyek esetén a gőznyomás az anyagi minőségen és a hőmérsékleten kívül az összetételtől is függ. Raoult általános tenziótörvénye szerint egy folyadékelegyek esetén az adott komponens telített gőznyomása (parciális tenzió) mindig kisebb, mint a tiszta állapothoz tartozó gőznyomása. A reális folyadékelegyek azonban nem követik az általános tenziótörvényt. Esetükben kétirányú eltérés figyelhető meg:

- Ha a különböző molekulák közötti kölcsönhatás kisebb, mint az azonos molekulák közötti, akkor a parciális tenziók nagyobbak az általános tenziótörvény által meghatározhatónál. Az össznyomás ebben az esetben az összetételnek nem lineáris függvénye (például a tenziógörbének maximuma is lehetséges). Ilyen tulajdonságú például az etanol és a víz elegye.
- Ha a különböző molekulák közötti kölcsönhatás nagyobb, mint az azonos molekulák közötti, akkor a parciális tenziók kisebbek az általános tenziótörvény által meghatározhatónál. Az össznyomás ebben az esetben az összetételnek nem lineáris függvénye (például a tenziógörbének minimuma is lehetséges). Ez fordul elő például a kloroform és az acetone folyadékelegye esetén.

A folyadék- és a gőzelegyek összetétele Konovalov I. törvénye értelmében nem egyezik meg, a gőzelegyek az illékonyabb összetevőből többet tartalmaz, mint a vele egyensúlyban levő folyadékelegyek. Konovalov II. törvénye szerint az azeotrópos összetételű folyadékelegyek változatlan összetétellel párolognak. Azeotrópos elegyeknek nevezzük azokat az elegyeket (például etanol és víz), amelyeknek létezik egy olyan összetétele, amelyben a gőz- és a folyadékelegyek összetétele megegyezik. Ha valamely anyag két egymással nem elegyedő folyadékban egyidejűleg oldódik (például víz és kloroform kétfázisú elegyében jódot oldunk fel), akkor a két különböző oldószerben mért

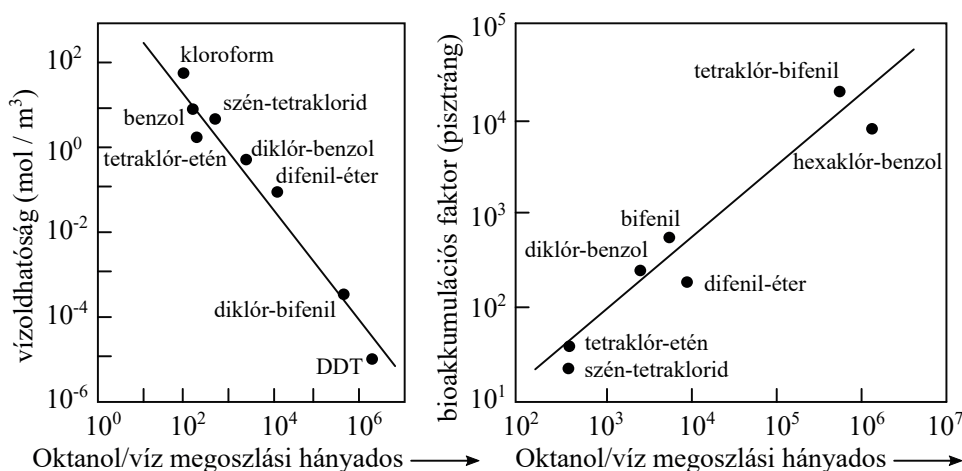
koncentrációinak hányadosa adott hőmérsékleten állandó, és független a koncentrációk abszolút értékétől. Ezt fejezi ki a Nernst-féle megoszlási törvény: $C_1 / C_2 = K$, ahol C_1 az egyik, C_2 pedig a másik oldószerben mért koncentrációkat jelenti, K pedig a megoszlási hányados. K egy mértékegység nélküli viszonyszám, értéke kizárólag a hőmérséklettől és az alkalmazott anyag minőségétől függ, de független az oldott anyag minőségétől. A megoszlási törvény csak híg oldatokban és akkor érvényes, ha az oldott anyag molekuláris állapota mindkét oldószerben ugyanaz (sem disszociáció, sem asszociáció nem következik be).

Egy vegyület oldószerkedvelő karakterét liofilnak, az oldószergyűlölőt liofóbnak nevezzük. Ha az oldószer a víz, akkor a hidrofil és hidrofób, ha az oldószer egy apoláros szerves anyag (például zsír, olaj, éter, benzol), akkor a lipofil és lipofób kifejezéseket használjuk. A szerves vegyületeknél a vízdoldhatóságot segíti a gömbszerű molekulaalkat, a poláros molekularész és a poláros funkció csoportok (például $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$), a zsírodhatóságot segíti a hosszú apoláros szénlánc és az apoláros funkció csoportok (például $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$). A szerves mikroszennyezők esetében nagy jelentősége van a vízdékony (hidrofil), illetve a zsírodékony (lipofil) jellegnek. A lipofil karakter jellemzésére az oktanol-víz megoszlási hányadost (K_{ov}) használjuk, ahol a számológóban az oktanol fázisban (hidrofób) mért koncentráció, a nevezőben a vizes fázisban (hidrofil) mért koncentráció szerepel. Így minél nagyobb a K_{ov} , annál zsírodékonyabb (illetve annál kevésbé vízdékony) a vegyület (2.5. ábra). A gyakorlatban a könnyebb összehasonlíthatóság érdekében az oktanol-víz megoszlási hányados logaritmusát ($\log K_{ov}$) alkalmazzák. Ebben az oldószerrendszerben a szerves fázisként alkalmazott oktanol ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{—OH}$) előnye, hogy tartalmaz egy hosszú apoláros szénhidrogénláncot, amelyhez egy poláris hidroxilcsoport kapcsolódik. Az így kialakított folyadékpár modellezni képes a membrán kettős lipidrétege és az azzal érintkező folyadéktér között létrejövő kölcsönhatásokat, és így a K_{ov} az adott vegyület bioakkumulációjának (lásd 3. fejezet) értelmezésére is felhasználható. Az egyes kémiai anyagoknak a biológiai rendszerekben lejátszó felhalmozódását a bioakkumulációs faktorról (**BAF**), a biokoncentrációs faktorról (**BCF**) és a biomagnifikációs faktorról (**BMF**) jellemezhetjük, amelyek a különböző biológiai rendszerek tömegegységében lévő anyagmennyiségnek ugyanazon anyag abiotikus környezetben található mennyiségéhez való viszonyát fejezi ki az egyes fogalmak definíciójában meghatározott feltételek figyelembevételével (lásd 3. fejezet). Az abiotikus környezet alatt a környezet élettelen hatótényezőit (például hőmérséklet, kémiai összetétel) értjük [5].

Leggyakrabban a természetes környezetben mért és a szennyező anyagok bejutásának módját figyelmen kívül hagyó **BAF**-értékre találunk adatokat, illetve összefüggéseket a szakirodalomban. Néhány szerves mikroszennyező K_{ov} -értékének a vízdoldhatósággal, illetve a **BAF**-al való összefüggését mutatja be a 2.5. ábra. Természetesen a **BAF**- és a K_{ov} -érték közti kapcsolatot számos biológiai tényező módosíthatja (például felvétel-leadás kinetikája, membránon keresztüli transzport, sejttanyagcsere folyamatai). A **BAF**-érték alapján különböző akkumulációs hajlammal jellemezhetők: nagy, ha a **BAF** > 3; közepes, ha $1,5 < \text{BAF} < 3$; kicsi, ha a **BAF** < 1,5.

A szilárd anyagok oldhatósága folyadékokban szinte mindig korlátolt, és nagymértékben függ az oldószer és oldandó anyag minőségétől. Állandó hőmérsékleten és nyomáson a telített oldat koncentrációja adott oldószerben állandó érték, független a szilárd anyag mennyiségétől és fizikai állapotától. A szilárd anyag mennyisége és szemcsemérete az oldandó anyag és az oldószer érintkezési határfelületét, így az oldódás sebességét határozza meg. A szilárd anyagok oldhatósága függ a hőmérséklettől: endoterm oldáshőjű anyagok esetében ($Q_o > 0$, vagyis amikor az oldódás során az oldat lehűl) a melegítés növeli az oldhatóságot, exoterm oldáshőjű anyagok esetében ($Q_o < 0$, vagyis amikor az oldódás során az oldat felmelegszik) a hűtés növeli az oldhatóságot. A szilárd anyagok oldása során a térfogat alig változik, ezért az oldhatóság a külső nyomástól gyakorlatilag

független. Idegen anyagok jelenlétében csak akkor változik az oldhatóság, ha az az oldott anyag vagy az oldószer részecskéivel erős kölcsönhatásba lép. Így ha az idegen anyag az oldott anyaggal lép kölcsönhatásba, akkor az oldhatóság növekszik, amennyiben az idegen anyag az oldószerrel lép kölcsönhatásba, akkor az oldhatóság csökken. Kristályos szilárd anyag oldódása során először szétesik a kristályszerkezet (a folyamathoz szükséges energiát nevezzük rácsenergiának, E_R), majd az oldatba jutó részecskéket az oldószer molekulái körbeveszik, és szolvátburkot (vízben való oldódáskor hidrátburkot) alakítanak ki (a folyamat során felszabaduló energiát hidratációs energiának nevezzük, E_H). A két energia viszonylagos nagyságától függően az oldatok képződését hőfelszabadulás (exoterm oldódás, $Q_o < 0$) vagy hőelnyelés (endoterm oldódás, $Q_o > 0$) kíséri [7].



2.5. ábra

Néhány szerves mikroszennyező oktanol-víz megoszlási hányadosának összefüggése a vízoldhatósággal, illetve a bioakkumulációs faktoral ([6] alapján)

2.3.3. Adszorpciós képesség

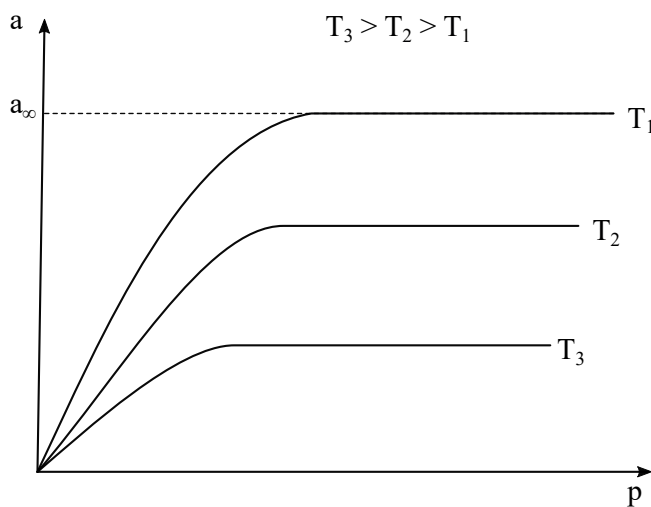
Az adszorpció (felületi megkötődés) a gázok vagy folyadékok szilárd felületen való megkötődését jelenti. Az adszorpció lehet tisztán fizikai megkötődés, de a szilárd felület (adszorbens) és a megkötődő anyag (adszorbívum) között kémiai reakció is létrejöhet, ez esetben kemisorpcióról beszélünk. Az adszorpció mértéke az adszorbens fizikai és kémiai tulajdonságaitól (például fajlagos felület, felületi funkciók csoportok száma és jellege), valamint az adszorbívum sajátosságaitól függ (például funkciók csoportok száma és jellege, vízoldhatóság). Az adszorbent az adszorpciós kapacitással, az adszorbívumot az adszorpciós hajlammal jellemezhetjük. A deszorpció az adszorpcióval ellentétes irányú folyamat. A fizikai adszorpció egyik jellegzetes sajátossága a megfordíthatóság, ilyenkor az adszorpció és a deszorpció egymás mellett, ellentétes irányban játszódik le, és egyensúlyra vezet. Az adszorpciós egyensúlyi állapotban az egységnyi adszorbens tömegén megkötött anyag tömege egyenesen arányos a megkötött anyag folyadékfázisbeli, illetve gázfázisbeli koncentrációjával. Az adszorpció mértékét a kemisorpció is befolyásolja. Ha ugyanis a megkötődő anyag többféle molekulát tartalmaz, akkor az kötődik meg elsősorban a felületen, amelyik az adszorbenssel kémiai átalakulásra képes. Ha a molekulák mindegyike képes kemi-

szorpcióra, akkor az kötődik meg elsősorban, amelyik stabilabb vegyületet képez az adszorbenssel. Az adszorbensek olyan anyagok, amelyeknek a felülete alkalmas arra, hogy az adszorptívummal fizikai kölcsönhatásokat vagy kémiai kötéseket alakítson ki. Minél gyengébb ez a kölcsönhatás, annál nagyobb a jelentősége annak, hogy az adszorbens fajlagos felülete megfelelően nagy legyen. Az a kedvező, ha az adszorbens jó hőstabilitással rendelkezik, és porózus szerkezetű [8].

Az adszorbensek lehetnek:

- szénbázisúak (például aktív szén különböző formái: GAC [granulált], PAC [por alakú]), amelyek hidrofóbok, ezért kiválóan alkalmasak szerves oldószergőzők és más apoláros vegyület adszorpciójára;
- oxidbázisúak (például szilikagél, zeolit), amelyek hidrofil jellegűek, és elsősorban poláros anyagok adszorbeálására alkalmasak;
- szelektív tulajdonságú polimerek, amelyeknek poláros, illetve apoláros funkciós csoportjaik egyaránt segíthetik a felületi megkötést.

Az adszorpció mértékét a nyomás és a hőmérséklet is befolyásolja, minél kisebb a hőmérséklet, és minél nagyobb a nyomás, annál nagyobb mértékű adszorpció érhető el. Az adszorbeált anyagmennyiségnek (a) a nyomástól (p) és a hőmérséklettől (T) való függését a különböző alakú izotermák fejezik ki, közülük a leggyakoribb a Langmuir-izoterma (2.6. ábra), amelyet elsősorban reverzibilis egyrétegű adszorpcióra alkalmaznak [9]. Ezen látható, hogy bizonyos nyomástól kezdve mindegyik hőmérsékleten beáll az adszorpció telítettség, kialakul a monomolekuláris réteg (amikor a felület egymolekulás rétegben borítottá válik).



2.6. ábra

Langmuir-féle adszorpció izotermák ([10] alapján)

2.3.4. Sav-bázis tulajdonság, kémhatás, pH

Az egyes anyagok savas vagy bázisos jellege nemcsak a kémiai felépítésüktől függ (például szerves vegyületek esetében a savas vagy bázikus funkciós csoportoktól), hanem a kémiai rendszerben jelen lévő másik anyag sajátosságaitól is. Brønsted protolitikus elmélete szerint savak azok

a vegyületek, amelyek proton (H^+ -ion) leadására képesek. Brønsted–Lowry elmélete szerint a protont felvenni képes vegyületek a bázisok. Hétköznapi értelemben azokat a vegyületeket nevezzük savnak, amelyek a vízmolekuláknak H^+ -iont adnak át, ezáltal a vizes oldat kémhatását savasabbá teszik (csökkentik a pH-t); a bázisok a vízben oldódva hidroxidiont (OH^- -iont) produkálnak, ezáltal a vizes oldat kémhatását lúgosabbá teszik (növelik a pH-t).

A kémhatás a vizes oldatok esetében definiált fogalom, amely az oldatban lévő oxóniumionok (H_3O^+ -ionok, tulajdonképpen a protonált vízmolekulák) és hidroxidionok arányától függ. A kémhatás egyszerűbb kifejezésére vezették be a pH (hidrogénion-kitevő, hidrogénion-exponens) fogalmát, amely az oldat oxóniumion-koncentrációjának tízes alapú negatív logaritmus:

$$pH = -\lg[H_3O^+].$$

A savakat és bázisokat osztályozhatjuk viszonylagos erősségük alapján, amelyet a vizes oldatban bekövetkező disszociációjuk egyensúlyi állandójából (K , disszociációs állandó) származtatunk (pK , disszociációs exponens). Minél erősebb egy sav vagy bázis, annál nagyobb a disszociációjának mértéke, vagyis annál nagyobb a K , és annál kisebb a pK (savak esetén a pK_a , bázisoknál a pK_b jelölést használjuk). Az erős savak és bázisok disszociációja csaknem teljes, a gyenge savak és bázisok disszociációja vizes oldatban csak részleges, mivel megfordítható folyamat, és egyensúlyra vezet. A különböző szakirodalmakban eltérő az erős sav/gyenge sav, illetve erős bázis/gyenge bázis közötti határ értékének megadása, leggyakrabban azonban azokat a tekintik erősnek, amelyek vizes oldatban mért pK -ja 4-nél kisebb.

A pK értéke kísérletileg meghatározható, de a különböző körülmények között kapott értékek eltérhetnek egymástól, a pK értéke többek között az oldószer minőségétől és a hőmérséklettől is függ. Ha egy vegyület vízben rosszul oldódik, akkor gyakori megoldás (például a gyógyszeriparban), hogy a pK értékét egy olyan oldószerkeverékben (például víz/metanol elegyben) határozzák meg, amelyben jobb a vegyület oldhatósága. Egyes apoláros szerves vegyületek esetében nem vizes oldószert (például dimetil-szulfoxidot, DMSO) alkalmaznak. Az oldószerkeverékben és a nem vizes oldószerben mért pK -értékek nem vethetők ugyan össze a vizes oldatokban detektáltakal, viszont az azonos oldószerben mért értékek egymással összehasonlíthatók, és így következtetni lehet a savak, illetve bázisok relatív erősségére.

Számos tudományterületen van jelentősége a pK ismeretének. Így például a gyenge savas vagy gyenge bázisos jellegű szerves mikroszennyezők pK -értéke és az oktanol-víz megoszlási hányados (K_{ov}) ismeretében megbecsülhető, hogy az adott vegyület által okozott szennyezés mekkora hányada oldódik be a felszíni vagy felszín alatti vizekbe, illetve hogy egy mérgezés esetén mekkora hányada szívódik fel az emberi szervezetben. A környezeti kémiai szempontból legfontosabb vegyületek pK -értékét mutatja be a 2.1. táblázat.

Az atomok oxidációs állapotának a leírására vegyületeikben előjeles egész számokat rendelünk azokhoz az elektronegativitás és néhány alapszabály alapján. Ezek az oxidációs számok. Ha változik az oxidációs szám, akkor az oxidációt (elektronleadás miatti oxidációszám-növekedést) vagy redukciónál (elektronfelvétel miatti oxidációszám-csökkenést) jelez. A szerves vegyületeknél az oxidációs számot általában nem alkalmazzuk, jelentősége a szervetlen vegyületeknél és a fémeket tartalmazó szerves vegyületeknél (például fémorganikus mikroszennyezők) van, mivel a különböző oxidációs számú fémeket tartalmazó vegyületek gyakran eltérő toxicitással rendelkeznek (lásd 9.12. fejezet). A szerves vegyületek esetében az oxidáció és a redukció régebbi értelmezését alkalmazzuk, amely szerint az oxidáció oxigénfelvétel vagy hidrogénleadás, a redukció oxigénleadás vagy hidrogénfelvétel.

2.1. táblázat

Néhány szervetlen és szerves sav pK-értéke ([6] alapján átszerkesztve)

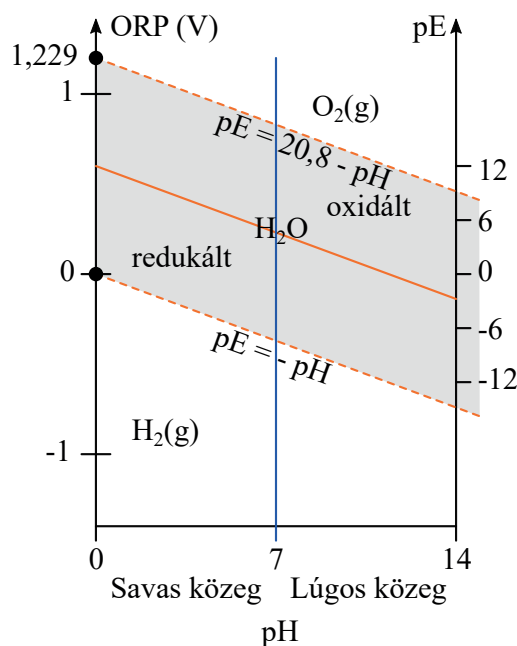
Név	Képlet	pKs	Megjegyzés
Sósav	HCl	-3	nagyon erős
Kénsav	H ₂ SO ₄	-3	
Salétomsav	HNO ₃	-1,6	
Triklórecetsav	Cl ₃ CCOOH	0,70	erős
Oxálsav	H ₂ C ₂ O ₄	1,23	
Diklórecetsav	Cl ₂ CHCOOH	1,48	
Ortofoszforsav	H ₃ PO ₄	2,15	
Arzénsav	H ₃ AsO ₄	2,25	
Monoklórecetsav	ClCH ₂ COOH	2,85	
Fumársav	C ₂ H ₂ (COOH) ₂	3,03	
Citromsav	H ₃ C ₆ H ₇ O ₇	3,14	
Borkősav	C ₂ H ₂ (OH) ₂ (COOH) ₂	3,22	
Hangyasav	HCOOH	3,70	
Borostyánkősav	(C ₂ H ₂) ₂ (COOH) ₂	4,16	
Benzolsav	C ₆ H ₅ COOH	4,19	
Ecetsav	CH ₃ COOH	4,75	gyenge
Szénsav	H ₂ CO ₃	6,37	
Hidrogén-cianid	HCN	9,31	
Arzénessav	H ₃ AsO ₃	9,40	
Fenol	C ₆ H ₅ OH	9,91	nagyon gyenge

2.3.5. Oxidációs állapot, redoxipotenciál, potenciál-pH diagram

Az oxidáció és a redukció két egymástól elválaszthatatlan folyamatát redoxireakciónak nevezzük, a rendszer pedig, amelyben végbemegy, a redoxirendszer. A redoxireakció folyamán a redukáló anyag elektront ad le vagy oxigént vesz fel, vagy hidrogént ad le, az oxidáló anyag elektront vesz fel vagy oxigént ad le, vagy hidrogént vesz fel. A leggyakoribb oxidálószerke: oxigéngáz (O₂), ózon (O₃), klórgáz (Cl₂), kálium-permanganát (KMnO₄), kálium-bikromát (K₂Cr₂O₇), hidrogén-peroxid (H₂O₂), szerves peroxidok (például TBHP, tercier-butil-hidrogénperoxid, (CH₃)₃-C-O-OH); redukálószerke: hidrogéngáz (H₂), szén-monoxid (CO), fémek (például alkáli- és alkáliföldfémek, Al), nátrium-szulfid (Na₂SO₃), aromás alkoholok (például hidrokinon, más néven dihidroxi-benzol, C₆H₄-[OH]₂); pirogallol, más néven trihidroxi-benzol, C₆H₃-[OH]₃), aldehidek (például formaldehid, HCHO), aminok (például diamin, NH₂-NH₂), monoszacharidok (például glükóz, fruktóz).

Egy kémiai rendszer oxidáló vagy redukáló képességének a jellemzésére a redoxipotenciált (ORP, Oxidation Reduction Potential) használjuk (jelölésére általában az E_H jelölés használatos), amely egy kombinált ORP-elektroda segítségével a referenciaelektroddhoz (általában standard H-elektrod, SHE) viszonyított feszültségkülönbség formájában egy inert platina elektródon mV-ban mérhető. A redoxipotenciál a rendszerben lévő oxidált és redukált vegyületformák arányától, a hőmérséklettől, valamint vizes oldatok esetében a kémhatástól függ. Az E_H mérésekor a hőmérséklet-korrekciót általában automatikusan elvégzi az alkalmazott műszer. Emellett szokás még a semleges kémhatásra történő standardizálás is (ekkor kapjuk az E₇-et), mivel az E_H 58 mV-tal csökken, ha a pH egy egységgel emelkedik. A redoxipotenciál az oxidáló anyagok koncentrációjának növekedésével pozitívabbá, a redukáló anyagok koncentrációjának növekedésével negatívabbá válik. Vagyis minél pozitívabb egy redoxipotenciál, annál oxidálóbb a rendszer. Például vizes élőhelyek mederanyagában, illetve a talajban: oxidáló körülmények vannak, ha az E₇ > 400 mV;

közepesen redukálóak, ha $100 \text{ mV} < E_7 < 400 \text{ mV}$; redukálóak, ha $-100 \text{ mV} < E_7 < 100 \text{ mV}$; erősen redukálóak, ha $E_7 < -100 \text{ mV}$. Rétegzett, mély, eutróf (tápanyagban gazdag) tavak esetében az oxigéndús (aerob) felső rétegben (epilimnionban) $400 \text{ mV} < E_7 < 600 \text{ mV}$, az oxigénszegény (anaerob) alsó rétegben (hipolimnionban) $E_7 < 100 \text{ mV}$ (de ritkán negatív érték), a víz-üledék határon pedig gyakran -200 mV . Az anaerob (oxigénszegény) körülmények alatt azt értjük, ha a vízben nincsen számottevő mennyiségben jelen oldott oxigéngáz, de kémiai kötött oxigén (például nitritekben, nitrátokban, szulfátokban) nagyobb mennyiségben is lehet. Az anoxikus (oxigénmentes) kifejezés (a szó etimológiájából adódóan) az olyan környezetet jelöli, amely nem tartalmaz számottevő mennyiségben oldott oxigént vagy kémiai kötött oxigént. Általánosságban a -100 mV -nál kisebb redoxpotenciálok anaerob környezetet jelölnek, míg a 100 mV -nál nagyobb értékek aerob környezetre utalnak [11].



2.7. ábra
A víz potenciál-pH diagramja ([6] és [12] alapján)

Bár a vizes oldatok nem tartalmaznak szabad protonokat és elektronokat, meg lehet határozni a protonaktivitást ($\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$) és az elektronaktivitást ($\text{pE} = -\lg [e^-]$). Az oldat savas vagy lúgos állapotát a pH-értékkel jellemezzük, oxidáló vagy redukáló állapotát pedig a redoxpotenciállal vagy az ebből számítható pE-értékkel. A pE nagy és pozitív az erősen oxidáló oldatokban (alacsony elektronaktivitás, alacsony elektronkoncentráció), mint ahogy a pH magas az erősen lúgos oldatokban (alacsony protonaktivitás, alacsony protonkoncentráció). A vizes rendszerekben $-14 < \text{pE} < 21$, ezek azok a szintek, ahol maga a víz redukálódik (hidrogéngázzá) vagy oxidálódik (oxigéngázzá). A 2.7. ábrán látható potenciál-pH diagramon az egyenesek által határolt zóna a víz stabilitási tartománya, ezen belül a piros egyenes az oxidált, illetve redukált körülményeket, a kék vonal a savas, illetve lúgos közeget választja el egymástól. A vizes rendszerek redoxpotenciálja gyakran a víz stabilitási régiójának egyik határa közelében helyezkedik el: a felszíni vizek általában oxidáló körülményekkel rendelkeznek (a 2.7. ábrán a piros vonal felett), ahol korlátozott vagy

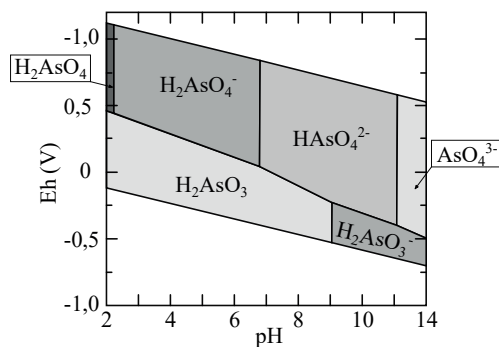
nincs levegőellátás (például mocsarakban, mély vizekben, felszín alatti vizekben), ott redukáló körülmények uralkodnak (piros vonal alatt).

2.3.6. Stabilitás, reakciókészség

A talajban, a természetes vizekben, a szennyvizekben, illetve a biológiai rendszerekben az egyes vegyületek stabilitását, reakciókészségét, mobilitását, biológiai hozzáférhetőségét a redoxi- és a pH-viszonyok jelentősen befolyásolják. A különféle elemekre elkészített potenciál-pH diagramok (más néven Pourbaix-diagramok) a vizes elektrokémiai rendszer lehetséges stabil, egyensúlyi fázisait ábrázolják. Alkalmasak arra, hogy a rendszerben mért pH- és redoxpotenciál értékpár alapján meghatározzuk a diagramon azt a pontot, amely az adott rendszerre jellemző, és ennek ismeretében eldönthessük, hogy mely vegyületforma az előforduló. Ezekben a bonyolult diagramokon az egyenes vonalak egy-egy redoxpotenciál-pH összefüggésnek felelnek meg, a vonalak által határolt sokszögek pedig a különböző formák stabilitási tartományai. Például a 9.12. fejezetben részletesebben is bemutatott arzén 2.8. ábrán látható Pourbaix-diagramján az egyes szerves formák stabilitási tartományai szerepelnek, az elválasztó egyenesek pedig kijelölik azokat az összetartozó potenciál- és pH-értékeket, ahol az adott két vegyület egymással egyensúlyban van. A szerves arzénvegyületeket egyetlen ilyen diagramon sem találhatjuk meg. Ennek oka abban keresendő, hogy a szerves vegyületek stabilitása a környezet redoxpotenciálján és kémhatásán túl számos egyéb tényezőtől is függ [13]. Így abiotikus környezetben a molekulaszervezettől és a funkcionális csoportoktól, melyhez biotikus környezetben társulnak a lebontásra, illetve átalakításra irányuló mikrobiológiai/biokémiai folyamatok.

Abiotikus környezetben a szerves vegyületek esetében a kémiai reaktivitás (reakciókészség) és az egyensúlyi helyzet (stabilitás) elsősorban a kémiai szerkezet függvénye. Mivel a szerves kémiai reakciók, ellentétben a szerves vegyületek reakcióival, viszonylag lassú folyamatok, a reaktivitást a reakciósebességi állandóval, a stabilitást (reverzibilis reakció esetében) az egyensúlyi állandóval jellemezzük. A kémiai szerkezetet általában a kötések polaritásával és a molekula geometriájával írjuk le.

A telített szénhidrogének (alkánok, cikloalkánok) gyenge reakciókészségűek, aminek oka a C-C és C-H kötések egyenes elektroneloszlása, a molekulák apoláros karaktere. A telítetlenség (többszörös kötések megléte), illetve a hidrogént helyettesítő heteroatomok megjelenése megváltoztatja a kötések és a molekula polaritását, ezáltal a vegyületek reakcióképességét. Vagyis a szerves vegyületek kémiai reaktivitása a funkcionális csoportokhoz kapcsolódik (ezt fejezi ki a kémiai reaktivitás szubsztituens elmélete). A rendszerint egy egész vegyületcsoportra jellemző funkcionális csoport (2.2. ábra) azonban többféle átalakulásra is képes lehet, aminek részletes áttekintése nem lehet jelen fejezet feladata, azt a különböző szerveskémia-tankönyvek részletesen taglalják.



2.8. ábra

Az arzén potenciál-pH diagramja ([14] alapján átszerkesztve)

A kémiai reaktivitást a szubsztituensek (funkciós csoportok) elektronos és sztérikus tulajdonságai befolyásolják. A molekula szubsztituensei az induktív vagy a mezomer elektronos effektusuk révén befolyásolják a vegyület töltéseloszlását. Induktív hatás alatt a velük szomszédos atomcsoportokra kifejtett elektronvonzó vagy -taszító polarizációs hatást értjük (2.2. táblázat). A mezomer effektus azt a képességet fejezi ki, amellyel egy π -elektronrendszernek (többszörös kötésnek vagy aromás rendszernek) az elektroneloszlását megváltoztatni képes, az elektronsűrűséget növeli vagy csökkenti (2.3. táblázat). Egy funkciós csoport sztérikus jellemzője (téritöltése és geometriai helyzete) szintén jelentősen befolyásolhatja a kémiai reaktivitást. Sztérikus gátlásról beszélünk, ha a funkciós csoport miatti térbeli zsúfoltság csökkenti a reaktivitást azzal, hogy gátolja a reagensnek a szerves molekula reakciócentrumához való hozzáférését (ilyen hatásúak a nagyobb méretű funkciós csoportok, például etilcsoport, butilcsoport, fenilcsoport).

2.2. táblázat

Induktív hatású funkciós csoportok ([15] és [16] alapján átszerkesztve)

+ I		- I	
-O·	-F	-COOH	-NO ₂
-COO·	-Cl	-COOR	-SO ₂ OH
-SiR ₃	-Br	-CN	
-PR ₂	-I	-NH ₂	
	-OH	-NR ₂	
	-OR		

A szerves vegyületek színe a molekula szerkezetével van összefüggésben. A színes vegyületek tartalmaznak bizonyos atomcsoportokat, amelyek könnyen gerjeszthetők (a látható fény hullám-tartományán belül fényelnyelést produkálnak), és így a színesség tulajdonképpen előidézői. Ezeket nevezzük kromofór atomcsoportnak. Lehetnek aromás gyűrűk vagy kettős kötés konjugációját (egyszeres és kettős kötések váltakozását) tartalmazó szénláncok, amelyekben heteroatom is van például azo-, nitrozo-, nitro-, szulfonsav-, karbonil-, cianidcsoportok formájában. Az auxokróm csoportok fényelnyelést nem produkálnak, de a kromofór csoportok fényelnyelését befolyásolják induktív, mezomer vagy sztérikus hatásukkal, például hidroxil-, amino-, halogenidcsoport [17].

2.3. táblázat

Mezomer hatású funkciós csoportok ([15] és [16] alapján átszerkesztve)

+ M		- M	
-O·	-Cl	-NO ₂	-CHO
-NR ₂	-Br	-CN	-SO ₂ OH
-NH ₂	-I	-COOH	-NO
-OH	-PR ₂	-COOR	
-OR	-SH	-CONH ₂	
	-SR		

2.3.7. Szín

A szerves vegyületek színe a molekula szerkezetével van összefüggésben. A színes vegyületek tartalmaznak bizonyos atomcsoportokat, amelyek könnyen gerjeszthetők (a látható fény hullám-tartományán belül fényelnyelést produkálnak), és így a színesség tulajdonképpeni előidézői. Ezeket nevezzük kromofór atomcsoportnak. Lehetnek aromás gyűrűk vagy kettős kötés konjugációját (egyszeres és kettős kötések váltakozását) tartalmazó szénláncok, amelyekben heteroatom is van például azo-, nitrozo-, nitro-, szulfonsav-, karbonil-, cianidcsoportok formájában. Az auxokróm csoportok fényelnyelést nem produkálnak, de a kromofór csoportok fényelnyelését befolyásolják induktív, mezomer vagy szterikus hatásukkal, például hidroxil-, amino-, halogenidcsoport [17].

2.4. Kémiai folyamatok

A mikroszennyezők környezetben való megoszlása elsősorban az őket érintő átalakulási és transzportfolyamatoktól függ. A transzportfolyamatokat az adott közegben uralkodó törvényszerűségek határozzák meg. Így például:

- oldott, szuszpendált vagy adszorbeált formában a tengerekben a tengeráramlások szállítják a mikroszennyezőket, ahol a mozgásuk a hidrológiai tényezők függvénye;
- gázok, porok, aeroszolrészecskék formájában az atmoszférában történő vándorlásuk a légáramlásoktól függ.

A különböző közegek közötti anyagátmenetek esetén a megoszlási folyamatok a befolyásolók (például párolgás/kondenzáció, oldódás/kristályosodás, megoszlás folyadékfázisok között, határfelületi jelenségek). Mindezen folyamatokban döntő módon a vegyületek előző alfejezetben tárgyalt fizikai és kémiai sajátosságai játszanak szerepet (például oldhatóság, gőznyomás, párolgási és szublimációs képesség, oxidációs állapot, adszorpciós és deszorpciós képesség, hidrofil, illetve hidrofób jelleg). A környezetben lévő anyagok kémiai, fotokémiai, biokémiai folyamatokkal, illetve ezek kombinációjával alakulnak át. A fő kémiai reakciók: protonátmenettel járó reakciók (közömbösítés, hidrolízis), elektronátmenettel járó reakciók (redukció, oxidáció), helyettesítés, csapadékképzés, komplexképzés, amelyek közül a szerves mikroszennyezők esetében a redoxireakciók és a hidrolízis a döntő jelentőségű [18].

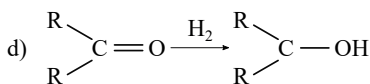
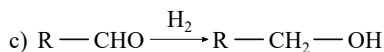
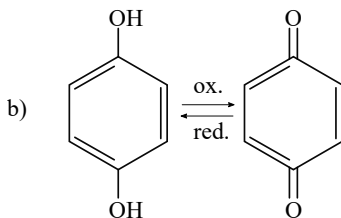
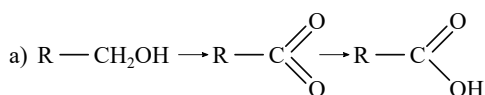
2.4.1. Fotokémiai reakciók

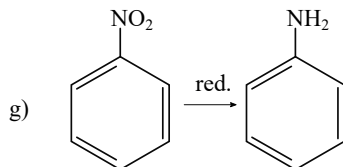
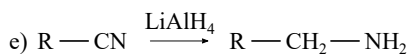
A fotokémiai reakciók közé azon folyamatok tartoznak, amelyeket gerjesztett elektronállapotú kémiai részecskék (atomok, ionok, molekulák) indítanak el. A fotokémiai reakciók jellegzetes, igen reaktív köztitermékei a gyökök (például az illékony szerves vegyületekből képződő peroxilgyök: $\text{RO}_2\cdot$, ahol R egy tetszőleges hosszúságú szénláncot, \cdot a gyök jellegét jelöli), amelyek általában láncreakciót váltanak ki. A fotokémiai reakciók első lépése a látható és UV-fénytartományban történő elnyelés hatására bekövetkező gerjesztődés. ($\text{A} + h\nu \rightarrow \text{A}^*$). A egy tetszőleges atomot, A^* a gerjesztett állapotú atomot, $h\nu$ pedig a ν frekvenciával rendelkező foton jelöl, $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ Planck-féle állandó).

A szűkebb értelemben vett fotokémiai reakciók közé a bomlással ($\text{A}^* \rightarrow \text{B} + \text{C}$) és egyesüléssel ($\text{A}^* + \text{D} \rightarrow \text{E}$) járó kémiai reakciók tartoznak, mint például fotoelimináció, fotolízis, fotoaddíció, fotodisszociáció, fotofragmentáció. A szűkebb értelmezés szerint a fotofizikai folyamatokhoz sorolják a dezaktiválódást ($\text{A}^* + \text{B} \rightarrow \text{A} + \text{B}$), a lumineszcenciát ($\text{A}^* \rightarrow \text{A} + h\nu$), a fotoionizációt ($\text{A}^* \rightarrow \text{A}^+ + e^-$). Az illékony szerves vegyületek (például halogénezett szénhidrogének bomlása), illetve a peszticidok (például DDT bomlása) esetében ismerünk fontosabb fotokémiai reakciókat, amelyeket a 3. fejezetben és a 9.5. fejezetben fogunk részletesen tárgyalni.

2.4.2. Redoxireakciók

A szerves vegyületek oxidációja a szénatom oxigénatommal való kötéseinek számának növekedését, míg redukciója a kötések számának csökkenését jelenti. A 2.9. ábrán látható módon például aldehidekből (c), illetve ketonokból (d) szerves savakon keresztül (a) alkoholok képződése, nitrilekből (e), amidokból (f), fenolokból kinonok (b), illetve nitrovegyületekből (g) aminok képződése várható. A szerves mikroszennyező anyagok körében jelentős redoxifolyamat például a redukzív dehalogéneződés (például hexaklór-benzol, DDT esetében), amely a halogénatom kicserélődésével járó, a redoxipotenciáltól nagymértékben függő redukció.



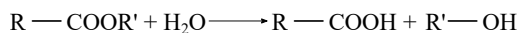


2.9. ábra

A szerves vegyületek jelentősebb redoxireakciói ([19] alapján átszerkesztve. A reakciótipusok elnevezése és magyarázata a szövegben)

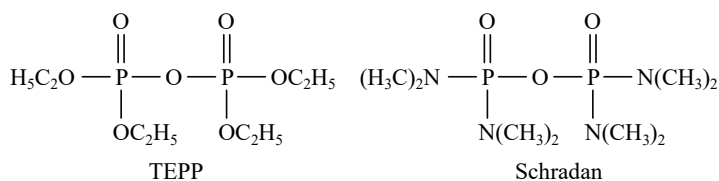
2.4.3. Hidrolízis

A hidrolízis a közömbösítés megfordítottja, a kémiai kötések vízmolekulák hatására bekövetkező felszakadását jelenti. A szerves mikroszennyezők közül a karbonsav-, illetve foszforsav-észterek és a szerves halogénvegyületek esetében jelentős folyamat (2.10. ábra). A karbonsav-észterek hidrolízise végbemehet nem katalizált, valamint sav- vagy báziskatalizált reakcióban; termékként karbonsav és alkohol képződik. A szerves foszforsav-triészterek hidrolízisének első lépéseként viszonylag gyorsan és könnyen lejátszódó reakcióban foszforsav-diészter és alkohol képződik, a diészter (például a peszticidként használt difoszforsav-tetraetil-észter, más néven tetraetil-pirofoszfát, TEPP) további bomlása viszont már csak savkatalizált reakcióban játszódik le. A foszforsav-tiolészterek, amelyek általános képlete $(\text{RO})_2 - (\text{RS}) - \text{PO}$, könnyen hidrolizálnak. A tiofoszfátok, amelyek általános képlete $(\text{RO})_3 - \text{PS}$ (például a paration nevű peszticid) és a foszforsavamidok nehezen hidrolizálnak (például Scharadan néven forgalomba kerülő peszticid hatóanyaga a difoszforsav-dimetil-amid) (2.11. ábra). Számos inszekticidként használt alifás klórozott szénhidrogén viszonylag könnyen hidrolizál (például klór-propán), a C–Cl kötés polaritásából kifolyólag semleges vagy lúgos közegben, de az aromás származékok (például klór-benzol, klór-fenol, **PCB**, **PCDD**) abiotikus hidrolízise gyakorlatilag nem megy végbe. Ennek oka a klóratom és az aromás elektrongyűrű között kialakuló mezomer effektus. A többszörösen klórozott alifás szénhidrogének (például triklór-metán) a hidrolízissel szemben sokkal ellenállóbbak (2.4. táblázat), mint a mono-klórozott alkánok (például klórmetán), aminek oka több nagyméretű klóratom szférikus hatása.



2.10. ábra

Hidrolízis a szerves észterek, illetve szerves halogénvegyületek esetében ([6] alapján)



2.11. ábra

Egy foszforsav-diészter és egy foszforsav-amid szerkezete ([6] alapján)

2.4. táblázat

Szerves halogénvegyületek hidrolízisének jellemzői ([6] alapján)

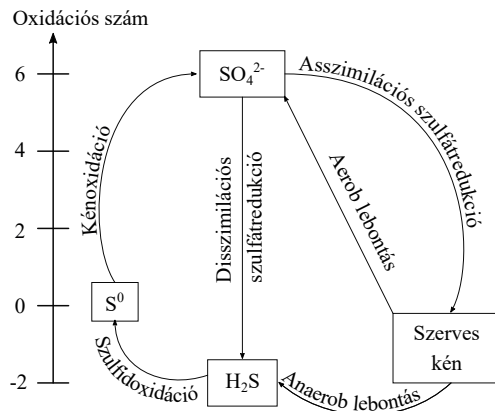
Vegyület	k_h (s ⁻¹)	Év ($t_{1/2}$)
(CH ₃) ₂ CHCl	2,1 · 10 ⁻³	0,1
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	3,9 · 10 ⁻⁶	0,006
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	2,2 · 10 ⁻⁸	1,0
CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)Cl	2,0 · 10 ⁻⁷	0,1
(CH ₃) ₃ CCl	3,0 · 10 ⁻²	10 ⁻⁶
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	1,3 · 10 ⁻⁵	0,002
CH ₃ F	7,4 · 10 ⁻¹⁰	30
CH ₃ Cl	2,4 · 10 ⁻⁸	0,9
CH ₃ Br	4,1 · 10 ⁻⁷	0,05
CH ₃ I	7,3 · 10 ⁻⁸	0,3
CH ₂ Cl ₂	3,2 · 10 ⁻¹¹	700
CHCl ₃	6,9 · 10 ⁻¹²	3200
CHBr ₃	3,2 · 10 ⁻¹¹	700

Jelmagyarázat: k_h – reakciósebességi állandó, $t_{1/2}$ – felezési idő (semleges kémhatáson és standard körülmények között)

2.4.4. Biokémiai reakciók

Az élő szervezetekben lejátszódó kémiai reakciókat biokémiai folyamatoknak nevezzük. Ez a megkülönböztetés azért fontos, mert az élő szervezetekben lejátszódó biokémiai reakciók mechanizmusa, kinetikája és energetikai viszonyai a biokatalizátoroknak (enzimeknek) köszönhetően jelentősen eltérhetnek az abiotikus kémiai rendszerekben végbemenőktől. A mikrobiológiai folyamatok a mikroorganizmusokban (például baktériumok, gombák), illetve a mikroorganizmusok által termelt exoenzimek (sejten kívüli enzimek) hatására a környezetben bekövetkező kémiai átalakulások, amelyek tulajdonképpen a mikroorganizmusok anyagcseréjének részét képezik. A metabolizmus (anyagcsere) az élő szervezetekben lejátszódó anyag- és energiaáramlás. Az anyagcserét energiaigényes felépítő (asszimilációs) és energiaszabadító lebontó (disszimilációs) folyamatokra bonthatjuk; illetve átalakító (transzformációs) változásokról beszélünk, amikor nem történik jelentős energiaváltozás (biológiailag ez a kometabolizmus). A szerves mikroszennyezők metabolikus lebontására vonatkozó konkrét példákkal a 3. fejezetben foglalkozunk.

A környezetben található anyagok a mikroorganizmusok tevékenységének hatására három úton alakulhatnak át: bioszintézissel (felépítés), biodegradációval (lebontás), biotranszformációval (átalakítás). Kémiai szempontból a mikrobiális folyamatok többsége oxidáció és hidrolízis, de gyakori a redukció is [20]. Általában az egyes mikrobiológiai folyamatok elnevezése utal a biológiai és a kémiai tartalomra egyaránt, mint ahogy a 2.12. ábrán ez a kénkörforgás példáján is látható.



2.12. ábra

Mikrobiológiai folyamatok a környezetben a mikrobiológiai kénkörforgás példáján ([6] alapján átszerkesztve)

Az enzimek biokatalizátorok, amelyek lehetővé teszik, illetve felgyorsítják a biokémiai folyamatokat. Az enzimműködés lényege, hogy a szubsztrátum (S) egy enzim-szubsztrátum komplexen (ES) keresztül termék (P) alakul át, az enzim (E) a reakció végén változatlanul marad vissza: $E + S \leftrightarrow ES \rightarrow P + E$. Mivel az első lépés egyensúlyra vezető reverzibilis, a második pedig irreverzibilis folyamat, ezért a szubsztrátum átalakulási sebessége (v) a Michaelis–Menten-összefüggés alapján határozható meg:

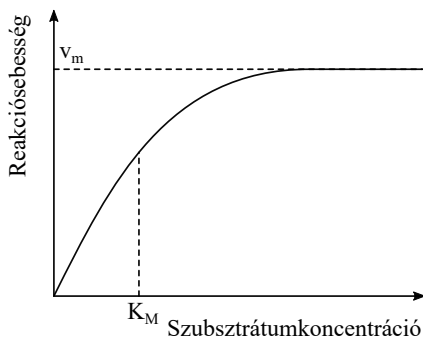
$$v = -\frac{dc_s}{dt} = v_m \frac{c_s}{K_M + c_s}$$

ahol v_m – maximális szubsztrátumátalakulási sebesség, K_M – Michaelis–Menten-féle állandó, c_s – szubsztrátumkoncentráció. Az összefüggést a 2.13. ábra szemlélteti.

A szubsztrátum a funkciós csoportjai segítségével az enzim aktív centrumában kötődik meg, amelynek közvetlen közelében koenzimek (hatásspecifikus segédanyagként vesznek részt a reakcióban, a szubsztrátumhoz kötődnek, átalakulnak, majd leválnak) és proszтетikus csoportok találhatóak (olyan koenzimek, amelyek erősen kötődnek az enzimhez, nem alakulnak át és nem válnak le). Azonban a megfelelő funkciós csoportok hiányában, illetve kedvezőtlen méretű szubsztrátum-molekula esetében a kölcsönhatás az aktív centrummal nem jöhet létre, így az átalakulásra sincs lehetőség. Ugyancsak lehetetlen a szubsztrátum kapcsolódása és átalakulása, ha reverzibilis vagy irreverzibilis enzimgátlás (enzimmérgezés) lép fel [21]:

- (1) az enzim aktív centrumához a szubsztrátumnál erősebben kötődő szennyező anyag kapcsolódik (kompetitív gátlás),
- (2) nem az aktív centrumba kötődő, de bekapcsolódása révén az aktív centrum szerkezetét megváltoztató szennyező anyag kapcsolódik az enzimhez (allosterikus gátlás).

Az enzimkatalizált folyamatokat a szubsztrátum koncentrációján túl a hőmérséklet, a kémhatás és a koenzim molekulák koncentrációja is befolyásolja.



2.13. ábra

A szubsztrátumátalakulás reakciósebességének függése a szubsztrátumkoncentrációtól ([6] alapján)

A szerves vegyületek mikrobiológiai lebontása alapvetően három úton mehet végbe:

Az aerob, illetve anaerob lélegzés útján a szerves vegyület közvetlenül, ökológiai szempontból közömbös köztitermékeken át (például alkoholok, zsírsavak), enzimkatalizált hidrolízissel és oxidációval, teljes egészében szerves anyagokká (például szén-dioxid, víz, nitrogéngáz) alakul át. Ez a mineralizációnak nevezett folyamat, bár környezetvédelmi szempontból kívánatos lenne, a szerves mikroszennyezők esetében nem domináns.

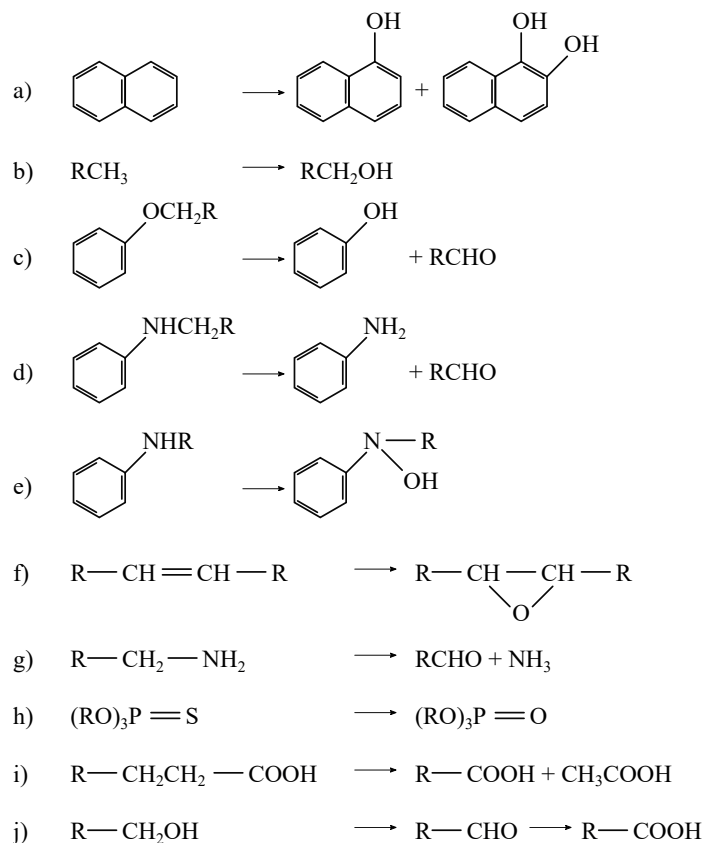
A szerves anyag más szerves vegyületekké alakul át (például fermentációval), amelynek során különböző hatású és tartózkodási idejű köztitermékek keletkeznek. A köztitermékek enzimkatalizált hidrolízissel, oxidációval, redukcióval jöhetnek létre. A szerves mikroszennyezők körében ez a lebontás viszonylag gyakori folyamat.

A szerves anyag kemometabolikus (biotranszformációs) átalakuláson megy keresztül. Így azok a szerves mikroszennyezők alakulhatnak át, amelyek a mikroorganizmusok számára sem energia-, sem szénforrásként nem jönnek számításba. Ennek az átalakulásnak a feltétele egy olyan szubsztrátum jelenléte, amely szén- és energiaforrás, és átalakulásának eredményeként jön létre a kometabolizmushoz szükséges koenzim. Általában a biotranszformációval létrejövő vegyület maga is szerves mikroszennyező (például DDT-ből DDD), gyakran szerves szennyezőkből képződik ilyen úton szerves mikroszennyező (például elemi higanyból metil-higany).

A szerves mikroszennyezők enzimkatalizált biodegradációs folyamatai közül a legfontosabbak az oxidáció, a redukció, a hidrolízis, valamint a konjugációs átalakulások [22].

Az oxidatív lebontás a leggyakoribb, ebben a folyamatban jellemzően oxigenáz enzimek, de dehidrogenázok és oxidázok is részt vesznek. A reakciók lehetnek (2.14. ábra):

- hidroxilezés (a, b, e);
- éterhasítás (c);
- C-C hasítás (i);
- dezalkilezés (d);
- dezaminálás (g);
- deszulfurálás (h);
- epoxidáció (f);
- oxidáció (j).



2.14. ábra

Szerves mikroszennyezők enzimkatalizált oxidációjának néhány példája. Hidroxilezés (a, b, e), éterhasítás (c), C-C hasítás (i), dezalkilálás (d), dezaminálás (g), deszulfurálás (h), epoxidáció (f), oxidáció (j) ([6] alapján átszerkesztve)

A C–C kötés oxidatív felhasadása különösen jelentős, mivel ebben az esetben különböző közti-termékeken (például alkoholok, aldehidek, karbonsavak) keresztül a szerves szubsztrátum teljes mineralizációja következik be.

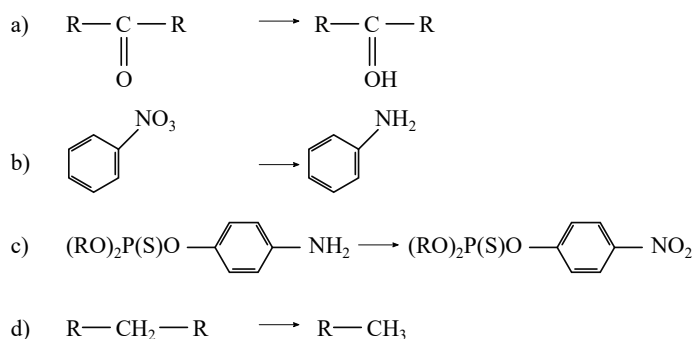
A ritkábban előforduló redukzív lebomlás egyes reakciói (2.15. ábra):

- ketonok redukciója,
- nitrovegyületek redukciója,
- dehalogénezés.

Ezen folyamatok közül ki kell emelnünk a DDD (diklór-difenil-diklórétán) keletkezését dehalogénezéssel DDT-ből (diklór-difenil-triklórétán).

A szerves mikroszennyezők körében viszonylag gyakori lebomlás a hidroláz enzimek által katalizált hidrolízis (2.16. ábra):

- karbonsavészterek hidrolízise,
- foszforsavészterek hidrolízise,
- karbonsavamidok hidrolízise.



2.15. ábra

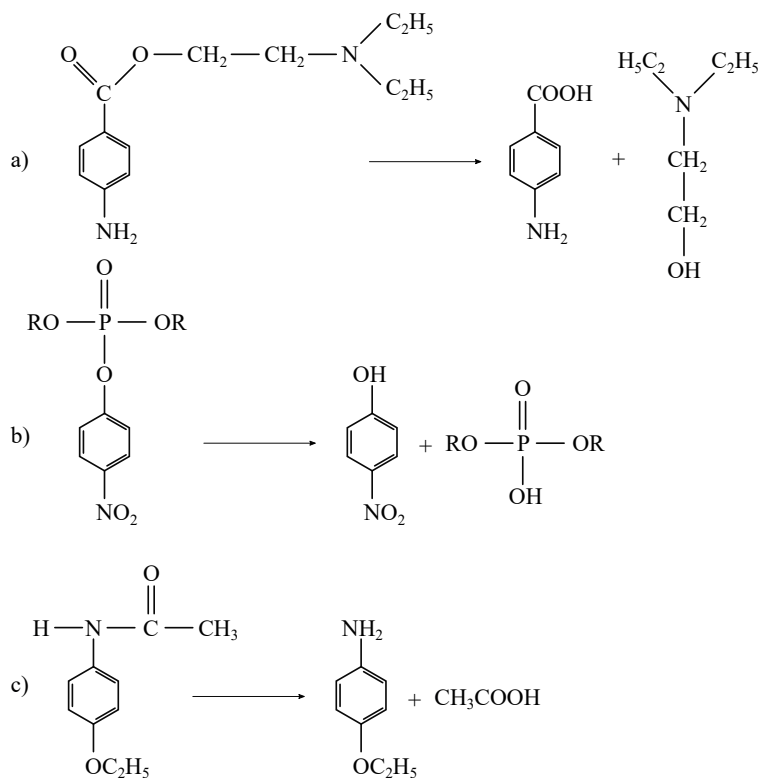
Szerves mikroszennyezők enzimmatalizált redukciójának néhány példája. Ketonok redukciója (a), nitrovegyületek redukciója (b), dehalogénezés (c) ([6] alapján átszerkesztve)

A konjugációs reakciókban a mikroorganizmusok saját anyagaival történik a folyamat, ilyen az alkilezés, acetilezés (2.17. ábra). A reakciópartnerek kisméretű, poláris, endogén molekulák (például glükóz, ecetsav, aminosavak), a folyamatot transzferáz enzimek segítik. A reakcióban keletkező termékek (konjugátok) más környezeti tulajdonságokkal rendelkeznek (például megváltozik a vízoldhatóságuk), így a reakció során detoxifikáció következhet be. Ezen folyamatra példa a szerves mikroszennyezők (például higany, arzén) mikrobiológiai metileződése (lásd 9.12. fejezet), amely során szerves mikroszennyezők keletkeznek.

A természetben előforduló szerves vegyületeket a mikroorganizmusok metabolizálni tudják, azonban az antropogén eredetű szerves mikroszennyezők esetében már más a helyzet. A szerves mikroszennyezők jelentős része xenobiotikum. A xenobiotikumok lebontására nem alakult ki a természetben mikrobiológiai metabolikus út, és a természetes szerves vegyületek degradációjára alkalmas utak esetükben nem mennek végbe. Ennek elsődleges oka, hogy ezek a vegyületek a biodegradációnak ellenálló xenofór csoportokat tartalmaznak (például klorid-, bromid-, nitrit-, szulfonsav-, cianidcsoport). Egyes funkciócsoportok (például metil-, amino-, hidroxilcsoportok) az egyik molekulán xenofórként viselkednek, míg a másikon az elhelyezkedésük miatt elősegítik a lebontást. Ha több xenofór csoportot hordoz egy molekula, az jelentősen csökkenti a mikrobiológiai bonthatóságát. A különböző közegekben a mikroorganizmus-közösség összetétele is eltér egymástól, emiatt ugyanaz a vegyület egyik helyen bontható, a másik helyen nem [23]. Ami az aerob környezetben általánosan igaz, az nem biztos, hogy alkalmazható anaerob környezetre is. Például egy vagy két klóratomot hordozó molekulák bontása inkább aerob környezetben várható, a magasabb klórozottsági fokú aromás vegyület átalakítása anaerob módon megtörténik [24]. A xenobiotikumok biodegradációjával, illetve az élő szervezetekben történő felhalmozódásával részletesebben a 3. fejezetben foglalkozunk.

Perzisztenciának nevezzük a mikrobiális lebontással szembeni ellenálló képességet. Minél perzisztensebb egy vegyület, annál nagyobb annak a veszélye, hogy a környezeti elemekben felhalmozódik, és bekerül az élő szervezetekbe. A nehezen lebomló, a környezetben tartósan megmaradó vagy perzisztens szerves szennyezők (*Persistent Organic Pollutants* – POP) a környezeti körülmények között igen nagy fizikai és kémiai stabilitással rendelkeznek, amit felezési idejük is jelez (2.5. táblázat). Felezési idő alatt azt az időtartamot értjük, amely alatt az adott vegyület kiindulási koncentrációja a felére csökken. Természetesen a felezési idő a különböző közegekben (talaj, víz, üledék, levegő) eltérést mutat, és számos fizikai, kémiai és mikrobiológiai tényezőtől

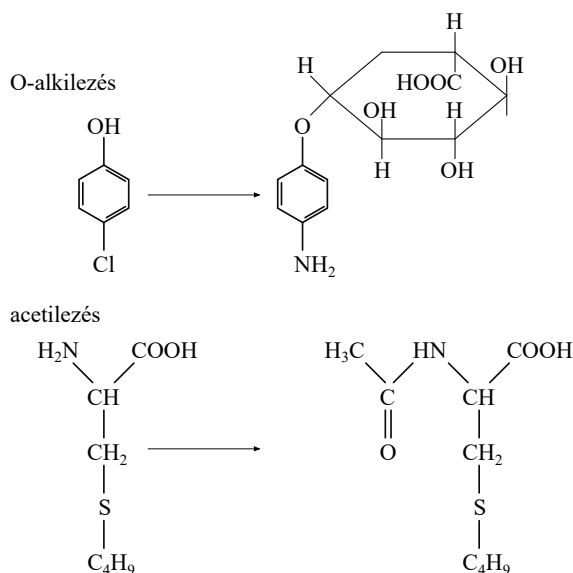
függ [25]. Ezért a 2.5 táblázatban közölt adatokat fenntartással kell kezelni, hiszen a környezeti feltételek jelentősen befolyásolják a lebomlás sebességét.



2.16. ábra

Szerves mikroszennyezők enzimkatalizált hidrolízisének néhány példája. Karbonsavészterek hidrolízise (a), foszfor-savészterek hidrolízise (b), karbonsavamidok hidrolízise (c) ([6] alapján átszerkesztve)

Az azonban általánosságban elmondható a POP-vegyületekről, hogy a környezetben hosszú ideig megmaradnak, mielőtt lebomlanának [26]. További jellemzőjük az alacsony vízoldhatóság, a jó zsírmegkötő képesség. Így ezek a mérgező POP-vegyületek az egyes élő szervezetek lipidekben gazdag szöveteiben halmozódhatnak fel. Az ENSZ Környezetvédelmi Programja (UNEP) 2001-ben kidolgozott egyezményében (Stockholmi POP Egyezmény, lásd 7. fejezet) tizenkét anyagot, illetve anyagcsoportot sorolt a POP-vegyületek közé, amelyeket szokás a „piszkos tizenkettő”-ként emlegetni: aldrin, klórdán, DDT (diklór-difenil-triklór-etán), dieldrin, endrin, heptaklór, mirex, toxafén, HCB (hexaklór-benzol), PCBs (poliklórozott bifenilek), PCDDs (poliklórozott-dibenzo-dioxinok, röviden: dioxinok), PCDFs (poliklórozott-dibenzo-furánok), röviden: furánok. A 2003-ban Aarhusban aláírt Nemzetközi POP Jegyzőkönyv további négy vegyületet, illetve vegyületcsoportot sorol a perzisztens szerves szennyezők közé: klórdekon, HCH (hexaklór-ciklohexán), HBB (hexaklór-bifenil), PAH (policiklikus aromás szénhidrogének). A POP-k közé tartozó, fentebb felsorolt vegyületekkel a későbbiekben (9. fejezet) részletesebben is foglalkozunk az egyes szennyezőanyag-csoportok tulajdonságainak tárgyalása során.



2.17. ábra

Szerves mikroszennyezők enzinkatalizált konjugációjának néhány példája (Papp-Kümmel, 1992 alapján [6])

2.5. táblázat

A POP-vegyületek különböző közegekre jellemző felezési ideje ([27] alapján)

Vegyület megnevezése	Felezési idő			
	Levegőben	Vízben	Talajban	Üledékben
DDT	2 nap	> 1 év	> 15 év	nincs adat
Aldrin	< 9,1 óra	< 590 nap	körülbelül 5 év	nincs adat
Dieldrin	< 40,5 óra	> 2 év	> 2 év	nincs adat
Endrin	1,45 óra	> 112 nap	12 év felett	–
Klórdán	< 51,7 óra	> 4 év	körülbelül 1 év	nincs adat
Heptaklór	nincs adat	< 1 nap	120–240 nap	nincs adat
Hexaklór-benzol	< 4,3 év	> 100 év	> 2,7 év	–
Mirex	nincs adat	> 10 óra	> 600 év	> 600 év
Toxafén	< 5	20 év	10 év	–
PCB	3–21 nap	> 4,9 nap	> 40 nap	–
Dioxinok	körülbelül 9 nap	> 5 év	10 év	> 1 év
Furánok	7 nap	> 15,5 nap	nincs adat	nincs adat

Bibliográfia

1. Widmer S. Mikroverunreinigen. Zürich: Univerzität Zürich; 2015.
2. Faigl F, Kollár L, Kotschy A, Szepes L. Szerves fémvegyületek kémiája. Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó; 2001.
3. Atkins PW. Fizikai kémia I. Egyensúly. Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó; 2002.
4. Mátrai I. Vízisztítási alapfolyamatok. In: Vadkerti E, szerkesztő. Vízszerezés, Vízisztítás. Baja: Nemzeti Közszolgálati Egyetem Vízstudományi Kar; 2021.

5. Nyirati L, Pál G. A biokémia és molekuláris biológia alapjai. Budapest: ELTE; 2013.
6. Papp S, Kümmel R. Környezeti kémia. Budapest: Tankönyvkiadó; 1992.
7. Bárány ZB, Marchis V. Fizikai kémia [Internet]. 2009 [letöltve 2020. június]. 89 p. Elérhető: [www.bzsb.hu/al-
oldalak/oktatasi-anyagok/Fizikaikemia/fizkem-elvelet.pdf](http://www.bzsb.hu/al-oldalak/oktatasi-anyagok/Fizikaikemia/fizkem-elvelet.pdf)
8. Erdey-Grúz T. A fizikai kémia alapjai. Budapest: Műszaki Könyvkiadó; 1963.
9. Gulyás L. Diffúziós műveletek [Internet]. 2011 [letöltve: 2020. 06. 01.]. Elérhető: [https://regi.tankonyvtar.hu/hu/
tartalom/tamop425/0021_Diffuzios_muveletek/adatok.html](https://regi.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0021_Diffuzios_muveletek/adatok.html)
10. Berecz E, szerkesztő. Kémia műszakiaknak. Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó; 1998.
11. Rác I. Vízkémia I. SZIE; 2011.
12. ADWA. Redoxpotenciál (ORP) fogalma és mérése [Internet]. [letöltve: 2019. 11. 22.]. Elérhető: [www.adwa.hu/
redoxpotencial-orp-fogalma-es-merese-33](http://www.adwa.hu/redoxpotencial-orp-fogalma-es-merese-33)
13. Salamon E. Egyes komponensek eltávolítási mechanizmusai. In: Vadkerti E, szerkesztő. Vízszerzés, víztisztítás. Baja: Nemzeti Közszolgálati Egyetem Víz tudományi Kar; 2021.
14. Yazdi S, Darban K. Effect of Arsenic Speciation on Remediation of Arsenic-Contaminated Soils and Waters. 2010. Report No.: INIS-PL–2010-0005.
15. Bot G. A szerves kémia alapjai. Budapest: Medicina Kiadó; 1980.
16. Markó L. Szerves kémia I. Veszprém: Educatio Társadalmi Szolgáltató Nonprofit Kft.; 2005.
17. Salma I, szerkesztő. Környezatkémia. Budapest: ELTE; 2012.
18. Vind K. Szerves mikroszennyezők meghatározása beltéri levegőben termáldeszorber-gázkromatográf-tömegspektrométer kapcsolt rendszerrel. Szakdolgozat. Budapest: ELTE; 2007.
19. Náray-Szabó G, szerkesztő. Kémia. Budapest: Akadémiai Kiadó; 2016.
20. Padišák J. Általános limnológia. Budapest: ELTE Eötvös Kiadó; 2005.
21. Perei K, Pernyeszi T, Lakatos G. Bioremediáció. SZE–DE–PTE; 2013.
22. Kállay M. Borászati kémia. Budapest: Mezőgazda Kiadó; 2010.
23. Goda Z. A vízszerzés módjai és műtárgyai. In: Vadkerti E, szerkesztő. Vízszerzés, víztisztítás. Baja: Nemzeti Közszolgálati Egyetem Víz tudományi Kar; 2021.
24. Milinki É. Ökotoxikológia és környezetvédelem. Eger: Eszterházy Károly Főiskola; 2013.
25. Lengyel Z, Sándor C, szerkesztők. Perzisztens szerves szennyezők szlovákiai és magyarországi helyzetkép. Kutatási jelentés. 2005.
26. Öllös G. Természetes és antropogén szerves anyagok. Budapest: Közlekedési Dokumentációs Kft.; 2006.
27. Páldy A, Vaskövi B. A perzisztens szerves vegyületek közegészségügyi jelentősége. Budapest: Országos Közegészségügyi Intézet; 2003.

[Vákátoldal]

3. A szerves mikroszennyezők előfordulása, sorsa, hatása a környezetben

A szerves mikroszennyező anyagok a hagyományos víztisztítási módszerekkel nem távolíthatók el teljes mértékben. A zérus koncentráció nem lehet reális cél, mivel maradéktalanul semmilyen kémiai anyag nem távolítható el, azonban a nemkívánatos kémiai anyagok koncentrációját lehet is, és kell is a nulla felé csökkenteni. A szerves mikroszennyezők a kommunális, illetve ipari és mezőgazdasági szennyvizekkel kerülhetnek ki a környezetbe, ahol az élőlényekben felhalmozódhatnak (bioakkumuláció), és potenciálisan negatív hatást gyakorolhatnak a környezetre, illetve az élő szervezetekre.

A vizek szennyezése világméretű probléma, naponta 2 millió tonna szennyvíz, ipari és mezőgazdasági szennyező anyag jut a Föld vizeibe. Az Egyesült Nemzetek Szervezete (ENSZ) becslése szerint körülbelül 1500 km³ szennyvíz termelődik évente, hatszor több, mint amennyi a Föld folyóiban található. A megfelelő szennyvíztisztítási technológiák hiánya járul hozzá legnagyobb mértékben a vizek szennyezéséhez. Világviszonylatban a keletkezett szennyvíz körülbelül 80%-a tisztítás nélkül került ki a környezetbe [1], egyes régiókban az édesvízi halak 50%-át, míg a Föld kételtűjeinek közel 1/3-át a kihalás fenyegeti [2].

A szerves mikroszennyezők jelentős része szintetikus anyag, az Európai Vegyipari Ügyvédségnél 143 ezer vegyületet regisztráltak ipari felhasználásra [3]. A szintetikus vegyi anyagok termelése a második világháború környékén indult el, és folyamatosan növekszik, jelenleg ~ 400 millió tonnát termelünk évente. Ennek a mennyiségnek ~99%-áról nem tudjuk, hogy biztonságos-e. A megtermelt szintetikus anyag egy része a környezetbe kerül, a napi használat (például kozmetikai szerek, gyógyszerek), balesetek, állattartás, mezőgazdasági és ipari tevékenységek stb. következtében [4].

Szerves mikroszennyezőket azonosítottak szennyvíztisztítók kifolyó vizeiben, felszíni és talajvizekben, csapadékban, és alkalmanként ivóvizekben is nagyon alacsony mennyiségben. Ezek a mikroszennyezők megtalálhatók mind a lebegő részecskékben, mind a folyók üledékében [5]. A felszíni vizekben a szerves és szervetlen szennyezők széles spektrumát szabályozzák az Európai Unióban. Tradicionálisan ezek mezőgazdasági és ipari szennyező anyagok [6], de ezek körét kiterjesztették gyógyszerszármazékokra, illetve antibiotikumrezisztencia-génekre is. A nem szabályozott szennyező anyagok közül számos anyag akut toxicitása (effektív koncentráció, EC₅₀) kevesebb, mint 1 mg/l. Ezen anyagok környezetben való jelenléte azért is különösen aggasztó, mert nem önállóan, hanem más szennyező anyagokkal együtt, komplex keverékként találhatók meg a környezetben, ami szinergikus (lásd később) hatásokhoz vezethet [7].

3.1. A mikroszennyezők környezetbe jutása

A mikroszennyezők környezetbe jutásának módja számos utat követhet. A szennyező anyagok környezetbe jutásának eredete kétféle lehet: 1. *pontforrás*, 2. *diffúz forrás*.

A *pontforrás szennyezések* térben jól körülhatárolható módon azonosíthatók, a szennyezés térbeli kiterjedése, vagyis a szennyezési csóva térben korlátozott. A szennyvíztelepek kifolyásait

tekintjük a legfontosabb pontforrásoknak, bár vannak olyan szerves szennyezők, amelyek nem a szennyvíztelep kifolyásain keresztül jutnak a környezetbe. A háztartásokból a háztartási hulladékok mellett a szennyvízhálózaton keresztül kerül jelentős mennyiségű szerves szennyező a környezetbe. A beszedett, vagy nem megfelelően megsemmisített gyógyszerek, kozmetikai és testápoló készítmények, egyéb kémiai szerek nagy valószínűséggel belekerülhetnek a szennyvízhálózatba. A hagyományosan alkalmazott másodlagos kezelési stratégiák, például eleven iszap, csepegtetőtestes rendszer, nem alkalmasak a legtöbb mikroszennyező kiszűrésére, így azok a tisztított szennyvízzel a felszíni vizekbe, folyókba, tavakba, part menti vizekbe jutnak, a szennyvíziszappal pedig a talajba mosódhatnak. Egyes mikroszennyezők szennyvízben történő detektálása jól tükrözi annak felhasználási szokásait. Egy Európában végzett, 19 országot átfogó vizsgálat során egy héten keresztül vizsgálták tiltott rekreációs drogok jelenlétét egy szennyvíztelep befolyásánál. Egyes szerek, például benzoilekgonin (a kokain fő metabolitja), illetve MDMA (3,4-metiléndioxi-N-metil-amfetamin, közismertebb nevén ecstasy) mennyisége egyértelműen megnövekedett a hétvégén, míg a kórházak által használt röntgen kontrasztanyagok és rákellenes szerek mennyisége hétköznap volt magasabb, amikor a legtöbb kezelést végzik [7].

A diffúz szennyezések forrásai nehezen behatárolhatók, jellemzően nagy földrajzi területeket érintenek. Ezeknek a diffúz szennyeződéseknek a főbb jellemzői:

- a) a nagyobb földrajzi méretek;
- b) jellemzően alacsonyabb a környezeti terhelése, mint a pontforrásoknak;
- c) nagyobb valószínűséggel érvényesül a talaj és az altalaj természetes csillapító hatása;
- d) nehezen behatárolható és kevésbé egyértelműen azonosítható a kibocsátó, emiatt rendkívül nehéz a diffúz szennyezések monitorozása, szabályozása, illetve annak meghatározása, hogy a diffúz szennyezésnek milyen hatása lehet például a felszín alatti vizekre [8].

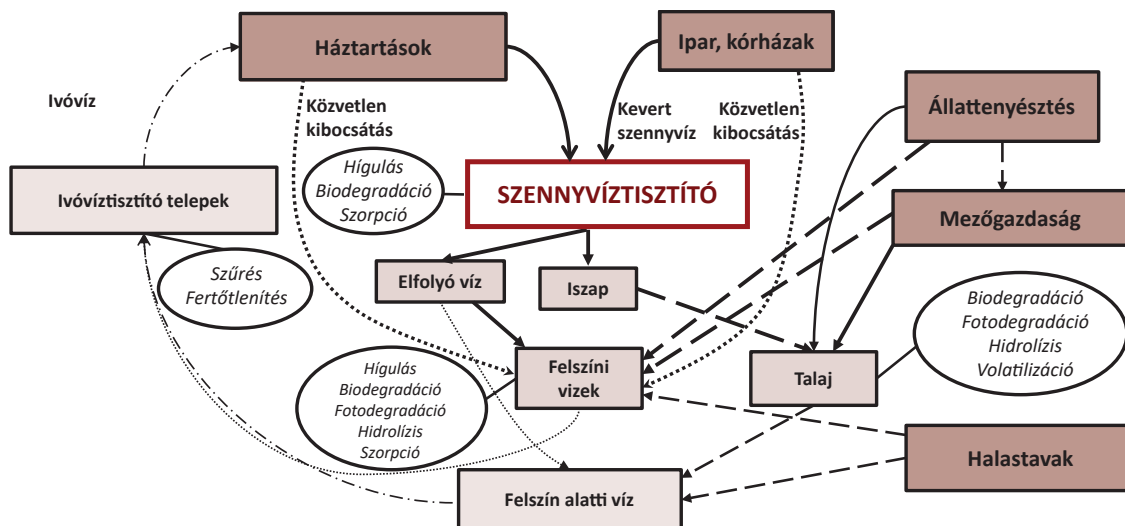
A legjellemzőbb diffúz források a mezőgazdasági területek, ahova jelentős mennyiségű peszticidet, illetve a talaj termékenységének javításához jól alkalmazható szennyvíziszapot és állati trágyát juttatnak ki [9].

A szennyvízkezelés során el nem távolított szerves mikroszennyezők a szennyvíziszapból, az állati trágyából pedig a gyógyszerészarmazékok a mezőgazdasági területekről az esőzésekkel lemosódnak a folyó-, illetve felszín alatti vizekbe.

A szerves mikroszennyezők főbb környezetbe jutási módjait a 3.1. ábra mutatja be.

Miután a szerves mikroszennyezők a természetbe kerülnek, biokémiai átalakulásokon mehetnek keresztül, beoldódhatnak a vizekbe, vagy valamilyen szilárd anyaghoz kötődnek. A szerves mikroszennyezők többsége perzisztens, azaz nem bomlik le gyorsan, emiatt sokáig kimutatható a környezetben. Az álperzisztens szennyezők bár könnyebben bomlanak le, folyamatos jelenlétüket állandó utánpótlásuk biztosítja. A mikroszennyezők nagy része szétszóródik a környezetben, és további sorsuk fizikai-kémiai tulajdonságuktól, mint például stabilitás, vízdékonyság, illetve a környezeti közegtől, amelybe kerülnek, valamint az ott található mikrobák metabolikus aktivitásától függ.

Általánosságban elmondható, hogy azok a szennyezők, amelyek kevésbé vízdékonnyak, sokkal perzisztensebbek, toxikusabbak, jelentősebb a bioakkumulációjuk. A vízdékonnyabb és gyorsabb transzformációval jellemezhető szennyezők pedig viszonylag rövid idő alatt nagy területen eloszlanak.

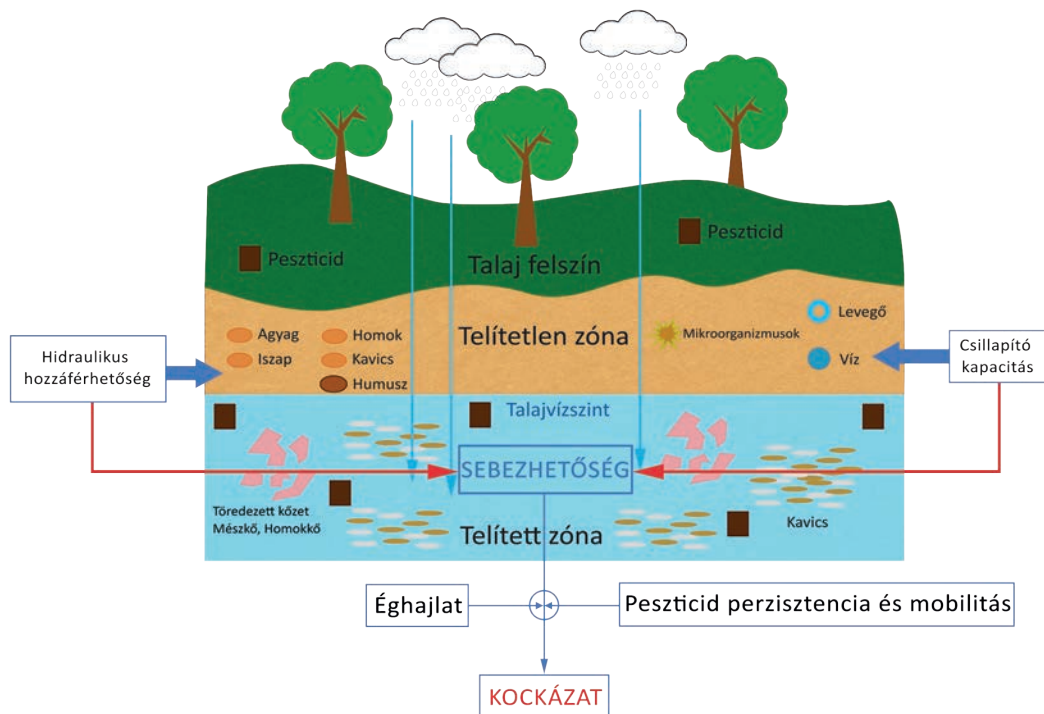


3.1. ábra

A szerves mikroszennyezők főbb környezetbe jutási módjai (Knisz Judit készítette [10] alapján)

A szerves mikroszennyezők előfordulását, különösen az új szennyezőket leginkább szennyvizekben és felszíni vizekben vizsgálták. A felszín alatti vizekről kevesebb információ áll rendelkezésre. Az Európai Parlament és Tanács a felszín alatti vizek szennyezés és állapotromlás elleni védelméről szóló 2006/118/EC rendeletében közzétett előírások célja a felszín alatti vizek „jó állapotának” elérése [8]. A felszín alatti vízrétegek mesterséges utánpótlása fontos potenciális mikroszennyező forrás, különösen amikor a felszín alatti víz tartózkodási ideje rövid, és a környező felszín alatti, illetve felszíni víztestekre is veszélyt jelenthet. Az elmúlt évtizedekben helytelenül kijelölt személtlerakó helyek a mai napig sok helyen a felszín alatti vizek jelentős szennyezőforrásai. Az emésztőgödörök is szennyezhetik a felszín alatti vizeket, különösen ott, ahol a talajvíztükör a felszínhez közel van, és nagy a vízvezető réteg áteresztőképessége. A karsztos területek felszín alatti vizei különösen ki vannak téve mind pontforrás, mind diffúz szennyeződéseknek, mivel a vízpótlás során a gyors átfolyás nem teszi lehetővé a természetes csillapítást a telítetlen és telített zónákban [8]. Elliot és munkatársai 1 éven keresztül vizsgálták szerves mikroszennyezők felszín alatti vízbe jutásának útját tisztított szennyvíz elszikkasztása során 5 szikkasztómező (lassúszűrés) és 2 gyorszűrésű mező esetében [11]. A 223 vizsgált mikroszennyezőből 35-öt detektáltak, a minták összkoncentrációja 90 és 4039 ng/l között volt. A szulfametoxazol antibiotikumot minden mintában ki tudták mutatni 7–965 ng/l koncentrációban. Más gyógyszereket (0,12–1000 ng/l), organofoszfát égéskésleltetőket (10–500 ng/l) és egyéb antropogén kemikáliákat (4–775 ng/l) is detektáltak felszín alatti vizekben. A detektált mikroszennyezők száma és koncentrációja fordítottan volt arányos az oldott oxigénnel és a felszín alatti víz mélységével [11].

A 3.2. ábra összefoglalja a felszín alatti vizek szerves mikroszennyezővel történő szennyezését befolyásoló tulajdonságokat és tényezőket.



3.2. ábra

A felszín alatti vizek szerves mikroszennyezővel történő szennyezését befolyásoló faktorok (Knisz Tamás készítette [12] alapján)

Lapworth és munkatársai [8] felszín alatti vizekben vizsgálták a mikroszennyezők előfordulását, és számos gyógyszert, gyógyszermaradványt, stimulánsot, ipari vegyületet és hormont mutattak ki (3.1. táblázat).

3.1. táblázat

Felszín alatti vizekben detektált szerves mikroszennyezők vizsgálati eredményei, amelyeket legalább 4 felszín alatti vízből származó minta vizsgálata során detektáltak [8]

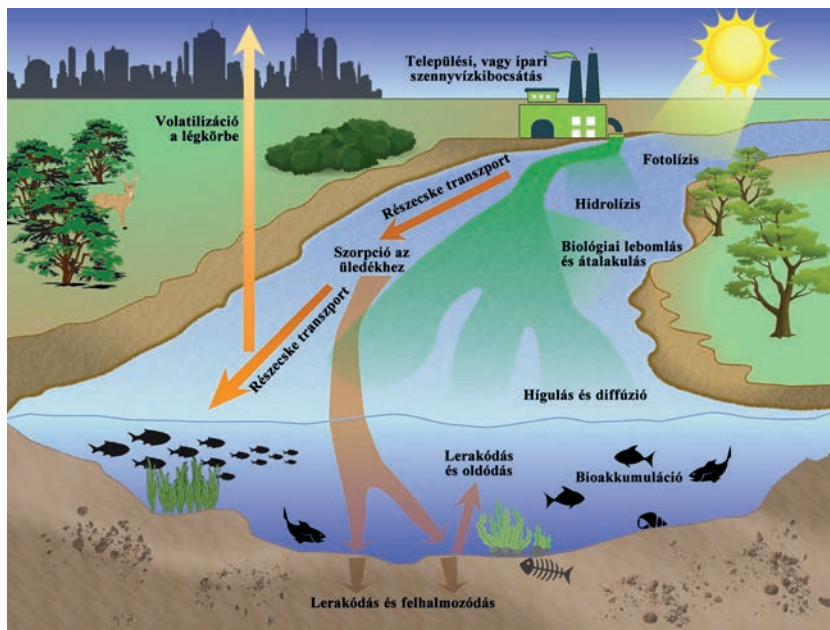
	n	Legalacsonyabb ng/l	Átlag ng/l	Legmagasabb ng/l	Alkalmazása	log Kov
Gyógyszerek						
Karbamazepin	23	1,64	5312	99194	Epilepszia elleni	1,51
Szulfametoxazol	15	5,7	252	1110	Antibiotikum	0,9
Ibuprofen ^d	14	0,6	1491	12000	Gyulladáscsökkentő ^c	2,48
Diklofenák	11	2,5	121	590	Gyulladáscsökkentő	1,9
Klofibrinsav ^{b,d}	8	4	1113	7300	Lipidszabályozó	2,88
Paracetamol ^d	8	15	15142	120000	Fájdalomesillapító	0,46
Ketoprofen	6	3	6111	2886	Gyulladáscsökkentő	3,12
Triklozán	6	7	509	2110	Antibiotikum	4,76
Lopamidol	5	130	760	2400	Röntgen kontrasztanyag	-2,42
Linkomicin	5	100	18	320	Antibiotikum	0,56
Propifenazon	5	15	553	1250	Fájdalomesillapító	2,02
Szulfametazin	5	120	298	616	Állatgyógyászat	0,28
DEET	4	454	2251	6500	Rovarriasztó	2

	n	Legalacsonyabb ng/l	Átlag ng/l	Legmagasabb ng/l	Alkalmazása	log Kov
Fenazon	4	25	1503	3950	Fájdalomcsillapító	2,32
Primidon	4	110	3380	12000	Barbiturát	0,91
Szalicilsav ^{b,d}	4	43	418	1225	Fájdalomcsillapító	2,26
Stimulánsok						
Koffein	14	13	9774	110000	Vízajtó	-0,07
Kotinin ^b	4	60	173	400	Élénkítő	0,07
Ipari vegyületek						
Biszfenol A ^d	9	470	2527	9300	Lágyító	3,18
Nonilfenol ^{b,d}	6	1500	23088	84000	Mosószer	4,4
Galaxolide ^d	5	6	4984	23000	Illat	5,9
TCEP	4	495	656	740	Tűzgátló	1,78
Hormonok						
Öszttron ^{b,d}	6	0,1	9	45	Ösztrogén hatású hormon	2,95
17b-Ösztradiol ^d	4	0,79	31	120	Ösztrogén hatású hormon	3,86

Megjegyzések: n = vizsgálatok száma; ^a= Elsődleges felhasználás; ^b= Bomlástermék; ^c= Fájdalomcsillapító is; ^d= Iga-
zolt vagy potenciális endokrin diszruptor, DEET= N,N dietil-meta toluamid, TCEP= Trisz (2-klóretil) -foszfát

3.2. A szerves mikroszennyezők sorsa a környezetben

Bár a szerves mikroszennyezők sorsáról egyre több tanulmány jelenik meg, néhány alaposan vizsgált mikroszennyezőtől eltekintve (például biszfenol-A) a szerves mikroszennyezők és a környezetük közötti komplex interakciók miatt a környezetbe kerülés utáni sorsukról még mindig nem tudunk eleget. Legtöbbször nem ismerjük a vízi ökoszisztémákra kifejtett hatásukat, átalakulásukat, útjukat, illetve sorsukat a környezetben (bioakkumuláció, biomagnifikáció, térbeli eloszlás, szilárd részecskékhez kötődés vagy vízdoldékonyság) [5].



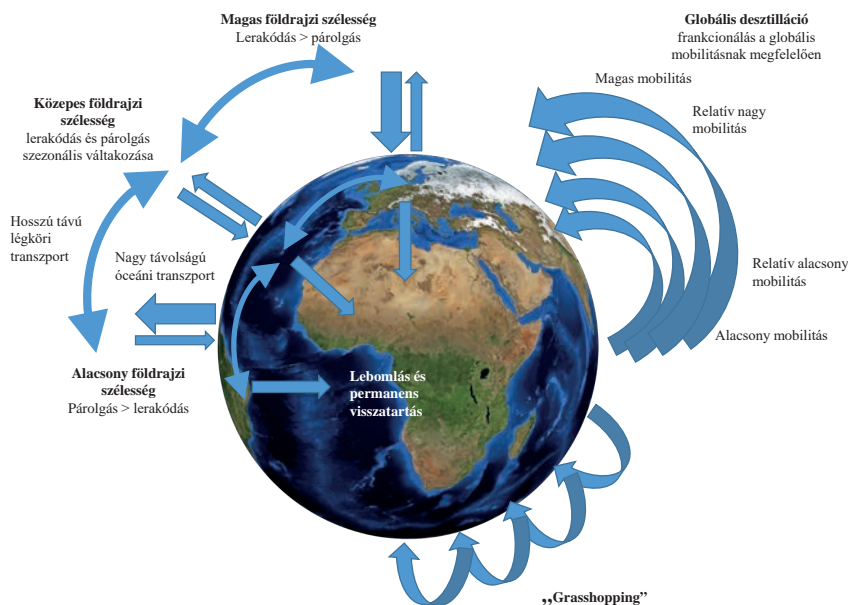
3.3. ábra

A szerves mikroszennyezők sorsa felszíni vizekben (Goda Zoltán készítette [13] alapján)

Ezt a folyamatot számos tényező, többek között az évszakok, a terület jellegzetességei, a folyók hidrológiai viszonyai, az áramlási viszonyok, biodegradáció, egyéb környezeti közegekkel való kapcsolat, például üledék, lebegő anyag, valamint a folyó, illetve az adott mikroszennyezőre jellemző kémiai jellemzők mind befolyásolják, amelyek együttes figyelembevétele nehéz feladatot jelent a kutatók számára. Az alábbiakban a felszíni vízbe jutásukat követő útjukat, valamint hígulásukat, eliminációjukat befolyásoló mechanizmusokat tekintjük át (3.3. ábra).

3.2.1. Atmoszférikus áramlás

Számos szennyező anyagot kimutattak az ismert pontforrástól távol eső helyeken. Azok a szerves mikroszennyezők, amelyek környezeti biodegradációja egyáltalán nem, vagy lassan megy végbe, a levegőben vagy a vízben több száz, akár ezer kilométerre is eljuthatnak a környezetbe jutás helyétől, és ott károsíthatják a környezetet. Perzisztenciájuk miatt feldúsulnak a környezetben, és igen magas koncentrációt is elérhetnek a víztestekben. A kutatók először 1974-ben jelezték, hogy a perzisztens szerves szennyezők az atmoszférában gázok és aeroszolok formájában szállítódnak, és az alacsony hőmérsékletű területeken kicsapódnak. A legtöbb POP képes evaporációra és kicsapódásra, vagyis körforgásra normál környezeti hőmérsékleten. A POP-k globális migrációját a 3.4. ábra szemlélteti. Számos faktor befolyásolja a POP-k hajlamát a kicsapódásra, lerakódásra és akkumulációjára. A meleg környezet a szennyezők evaporációját segíti, míg az alacsony hőmérséklet elősegíti a légkörben lebegő részecskékhez (PM) történő adszorpciójukat, ezáltal vizekbe, talajra történő lerakódásukat, így felhalmozódásukat is. Alacsony hőmérsékleten a POP-k természetes degradációja is lecsökken, tovább növelve a szerves anyagok perzisztenciáját [14]. Az egyenlítő mentén kijuttatott szerves szennyező idővel, apróbb ugrások („grasshopping”) eredményeképpen megjelenik, és feldúsul magasabb földrajzi szélességi köröknél, bár többségük nem éri el a sarkköröket [14].



3.4. ábra

A perzisztens szerves szennyezők globális migrációja (Tafner Kitti készítette [14] alapján)

Az egyes perzisztens szerves szennyezők egymástól eltérő fizikai-kémiai tulajdonságuknál fogva eltérő migrációs viselkedést mutatnak. Négy nagy csoportot határoztak meg a POP-vegyületek mobilitásában, amelyet a 3.2. táblázat foglal össze.

3.2. táblázat

A POP-vegyületek mobilitásának négy csoportja a túlhűtött levegő gőznyomása, az oktanol-levegő megoszlási hányados, és a szennyezőspecifikus kondenzációs hőmérséklet alapján [14]

	Kis mobilitás	Viszonylag kis mobilitás	Viszonylag nagy mobilitás	Nagy mobilitás
Globális mobilitási jellemző	Gyors lerakódás és visszatartás a forráshoz közel	Lerakódás és felhalmozódás elsősorban a mérsékelt éghővi területeken	Lerakódás és felhalmozódás elsősorban a sarkvidéki területeken	Globális légköri eloszlás, nincs lerakódás
Log oktanol-levegő megoszlási hányados (K_{OA})	←—————	10	8	6 —————→
Log túlhűtött levegő gőznyomása (P_L)	←—————	-4	-2	0 —————→
Kicsapódás hőmérséklete (T_c)	←—————	+30°C	-10°C	-50°C —————→
Klórbenzének	–	–	5–6 Cl	0–4 Cl
PCB-k	8–9 Cl	4–8 Cl	1–4 Cl	0–1 Cl
PCDD/DFs	4–8 Cl	2–4 Cl	0–1 Cl	–
PAH-k	4+ gyűrűs	4 gyűrűs	3 gyűrűs	2 gyűrűs
Szerves klórozott peszticidok	Mirex	Poliklór-kamfén, DDT, klordán	HCB, HCH, dieldrin	–

3.2.2. Adszorpció az üledékhez és lebegő részecskékhez

A szennyező anyag koncentrációja jellemzően magasabb, ha a kijutás mellékfolyókba történik, ahol alacsonyabb az áramlás és kisebb a víztérfogat, mint a főfolyamoknál, ahol a hígító hatás miatt kevésbé magas koncentrációban jelenik meg a szennyező anyag. Ahogy a szennyező anyagok a folyásiránnyal haladnak, kapcsolatuk a vízi környezettel egyre bonyolultabbá válik. Számos út és mechanizmus létezik a szennyező anyagok koncentrációjának csökkenésére a vízben és az iszapban egyaránt, amelyek a szerves szennyező jellemzőitől, az adott folyótól vagy vízi környezettől, biotikus és abiotikus (például bioakkumuláció, hidrolízis, oxidáció, izomerizáció vagy fotokémiai lebomlási) folyamatoktól függenek, valamint attól is, hogy a szennyező anyag hol, mikor és hogyan jutott a környezetbe.

A különböző szerves mikroszennyezők különböző mértékben hígulnak a vizekben, a hígulás mértéke nagymértékben függ a mikroszennyező *szorpció affinitásától* az oldott szilárd részecskékhez, minél nagyobb a mikroszennyező szorpció affinitása, annál gyorsabb a hígulása a vizekben. Hígulásukat az adott mikroszennyező biodegradációval szembeni ellenállása is befolyásolja, vagyis a kevésbé perzisztens szennyező anyagok hígulása gyorsabb [5].

A hígulás önmagában nem jelenti az adott szennyező anyag eltávolítását. Egyes anyagok, például a tetraciklin antibiotikum vizes közegben történő szállítását elősegíti az oldott szilárd részecskékhez való kötődése. Összességében minden egyes szerves szennyezőnél ismerni kell annak fizikai-kémiai jellemzőit, valamint a szerves anyag megkötését végző közeget is ahhoz, hogy meg tudjuk határozni az adott szerves szennyező útját a környezetben. A lebegő részecskék és az üledék kationcsere-kapacitása és szervesanyag-tartalma nagy hatással van a szennyező anyagok adszorpciójára, ezáltal azok hígulására. A poláris csoportokat tartalmazó, hosszú, egyenes szénláncú amfipatikus vegyületek sokkal nagyobb valószínűséggel adszorbeáló szilárd

felületekhez, mint a rövid szénláncú, nem poláris molekulák, amelyek nem rendelkeznek ionizálható funkcionális csoporttal [5].

A magas folyóáramlási viszonyok szintén csökkentik a felülethez történő adszorpciót, azáltal, hogy csökkentik az érintkezési időt, amely az adszorpcióhoz szükséges lenne, vagy a gyors áramlás teljesen megakadályozza a szennyező anyag és a szilárd felület közötti érintkezést. Egyes gyógyszerek, például szulfonamidok, kinolonok, makrolid antibiotikumok adszorpcióját sokkal jelentősebben befolyásolja a megnövekedett folyóáramlás, mint a tetraciklin esetében, ezáltal csökkenti adszorpciójukat az üledékhez és a lebegő részecskékhez [5].

A bázikus és hidrofób tulajdonságokkal rendelkező vegyületek könnyen kötődnek az üledékhez és a lebegő szilárd részecskékhez [5]. Azokat a mikroszennyezőket, amelyek elsődlegesen szilárd részecskékhez kötődnek, gyakran kizárólag felülethez kötötten tudjuk kimutatni, míg mások koncentrációja (például nonifenol, nonifenol-monoetoxilát, policiklikus aromás szénhidrogének) felülethez kötötten sokszorosa a folyadékfázishoz képest [5]. Míg más gyakori szerves mikroszennyezők, mint például a diazepam, eritromicin, gemfibrozil, metoprolol szinte kizárólag a folyadékfázisban találhatóak csak meg. A 3.3. táblázat néhány gyakori szennyező anyag előfordulását mutatja meg az üledékben, lebegő részecskékhez kötötten, illetve a folyadékfázisban [5]. Ezek alapján is egyértelműen látszik, hogy a mikroszennyező anyagok vizsgálatánál a folyadékfázis önmagában nem ad pontos választ a mikroszennyezők előfordulására, ezért fontos az üledék és a lebegő részecskék vizsgálata is.

3.3. táblázat

Néhány gyakori szerves mikroszennyező koncentrációja felszíni vizekben, lebegő részecskékben és üledékben [5]

Gyógyszer	Folyóvíz (ng/l)	Szuszpendált szilárd anyagok (ng/g)	Folyóüledék (ng/g)
Acetaminofen	n. d.–872	n. d.–657	n. d.–222
Atenolol	n. d.–1237	3,06–34	n. d.–3,78
Diazepam	n. d.–2,68	n. d.	n. a.
Diklofenák	n. d.–148	n. d.–468	<LOQ–2,65
Eritromicin	n. d.–42,4	n. a.	n. d.–33,5
Gemfibrozil	n. d.–160	n. d.–47,1	n. d.–5,2
Ibuprofen	n. d.–541	n. d.–517	n. d.–20,9
Metoprolol	n. d.–33,88	n. d.–7,59	n. d.–4,1
Naproxen	n. d.–109	n. d.–38,5	n. d.–1,87
Ranitidin	n. d.–84,5	19,4–133	n. d.–25,1
Biszfenol A	60–90	<LOQ–610	<LOQ–2,65
Nonilfenol	150–340	2680–7320	380–970
Nonilfenol-monoetoxilát	190–4800	1320–2260	250–1780
Nonilfenol-dietoxilát	70–400	<LOQ–2430	50–320

Megjegyzés: LOQ – mennyiségi meghatározás határértéke; n. d. – nem észlelt; n. a. – nincs adat

3.2.3. Fotokémiai átalakulás vizes környezetben

A szerves mikroszennyezők fotokémiai átalakulása és lebomlása minden olyan közegben létrejöhet, ahova a napfény eljut. A szerves mikroszennyezők fotokémiai átalakulása a látható és az ultraviola fénytartományban jöhet létre, a napenergia (foton) közvetlen adszorpciójával, valamint közvetett módon, azaz a foton hatására olyan vegyületek jönnek létre, például reaktív oxigénradikálok, amelyek a szennyező anyag átalakulását, lebomlását okozzák. Mindkét esetben átalakul a szerves mikro-

szennyező molekula, a kovalens kötések felbomlanak, ami gyakran biológiailag lebonthatóbb, hidrolízisre érzékenyebb vegyületet eredményez. Előfordulhat, hogy perzisztensebb, károsabb anyagok keletkeznek a fotokémiai reakciók során. Például a klorobenzének átalakulásakor PCB keletkezik, vagy a paration átalakulása paraoxon aktív toxint eredményez [15].

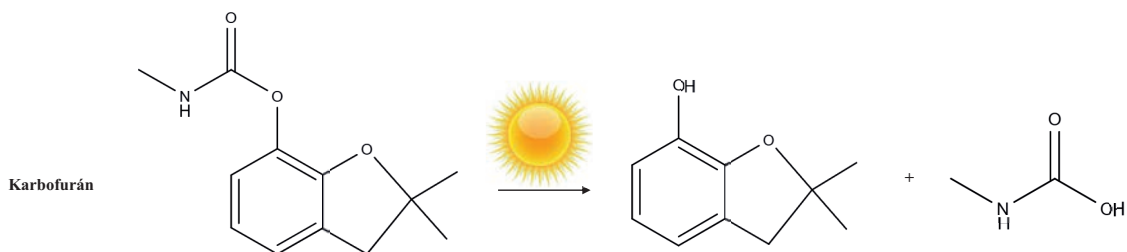
A fotokémiai reakciók hatékonyságát számos faktor befolyásolja:

- a szerves mikroszennyező fizikai-kémiai tulajdonságai;
- hőmérséklet;
- pH;
- vízfelszín alatti mélység;
- felhősség;
- magasság;
- földrajzi szélesség;
- napszak.

3.2.4. Direkt fotokémiai átalakulás

A direkt fotokémiai reakciók során a fényt abszorbeáló szerves molekulában új kémiai kötés alakul ki, illetve a meglévő kötés irreverzibilis felbomlása (fotolízis) következik be, amikor a napsugárzás fotonjai a Föld atmoszférájába, a földfelszínre vagy a sekélyebb felszíni vizekbe hatolnak be (3.5. ábra). A direkt fotokémiai átalakulás minden olyan szerves szennyezőt érint, amely a 290 nm feletti hullámhosszú fényt abszorbeálja (a 290 nm hullámhosszú fény általában nem éri el a Föld felszínét). A látható fény a 400–760 nm közötti spektrumot tartalmazza, míg a rövidebb hullámhosszú fény az ultraviola (UV-) tartomány (UV-C 100–280 nm, UV-B 280–320 nm, UV-A 320–400 nm). A szerves vegyületek UV- és láthatófény-elnyelési képessége az adott molekula szerkezetétől függ. A legtöbb alkohol, sav, éter, észter, valamint a legtöbb alifás szénhidrogén nem nyeli el a földfelszínre elérő napsugarakat. Míg a sejtek örökítőanyaga, a DNS könnyen elnyeli az UV-B-sugárzást, így károsíthatja annak szerkezetét, mutációkat hozhat létre, amelyeket sok esetben a javító mechanizmusok korrigálnak. A könnyen gerjeszthető kémiai csoportokat, úgynevezett kromofórokat (lásd 2. fejezet) tartalmazó vegyületek is képesek a fényt abszorbeálni, ezáltal érzékenyek a fotokémiai hatásokra.

A vizes élőhelyeken a fotokémiai reakciók a vizek felszíni részeire korlátozódnak, az UV-sugárzás a vizekben csupán 2 m mélységig hatol le.

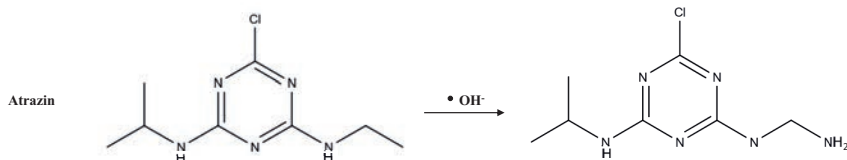


3.5. ábra

A karbofurán fotolízise direkt fotokémiai átalakulással [16]

3.2.5. Indirekt fotokémiai átalakulás

A természetes vizekben a direkt fotokémiai átalakulás kevésbé jelentős, mint az indirekt fotokémiai átalakulás. Az indirekt fotokémiai átalakulás vagy fényérzékenyítés során az abszorbens molekula elektron- vagy energiaátadásában játszik szerepet, és nem maga az abszorbens molekula változik, hanem a biológiai változás más molekulában jön létre (3.6. ábra).



3.6. ábra

Az atrazin fotolízise indirekt fotokémiai átalakulással [16]

Természetes vizes környezetben a lebegő szerves részecskék a kromofórok, és fényérzékenyítőként reaktív átalakulási termékeket hoznak létre. A leggyakoribb reaktív gyököket a 3.4. táblázat mutatja be.

3.4. táblázat

Fotokémiai átalakulás során keletkezett reaktív átalakulási termékek felszíni vizekben [17]

Reaktív gyök	Elnevezése
$\cdot\text{O}_2$	Szuperoxid-anion gyök
$\cdot\text{HO}_2$	Hidroperoxilgyök
ROO \cdot	Peroxilgyök
$\cdot\text{OH}$	Hidroxilgyök
CO $_3$ \cdot^-	Karbonátgyök
Br $_2$ \cdot^-	Dibromidgyök
H $_2$ O $_2$	Hidrogén-peroxid gyök
e $^-$ _{aq}	Hidratált elektron
$^1\text{O}_2$	Szingulett oxigén gyök

Bár a keletkezett bomlástermékek egyes esetekben károsabbak lehetnek, mint az alapvegyületek, a fotokémiai reakciók (például fotokatalízis, UV + H₂O₂) alkalmazása ígéretesnek bizonyul a szennyvízkezelés során a szerves mikroszennyezők eltávolításában.

3.2.6. Biodegradáció

A fotodegradáció és a hidrolízis képes a xenobiotikumok jelentős részét lebontani a környezetben, a xenobiotikumok eltávolításának fő útvonala mégis a biodegradáció. A biodegradáció [18] a szerves anyagok extracelluláris, illetve celluláris enzimek által katalizált részleges (biotranszformáció) vagy teljes (biomineralizáció) lebontását jelenti. Biodegradáció nélkül sokkal több szennyező anyag maradna a környezetben, amelyek a növényi, állati és emberi szervezetbe kerülhetnének.

A biodegradációban szerepet játszó mikroorganizmusok közül a baktériumok és gombák szerepe elvitathatatlan. Ezek a mikroorganizmusok mind a talajban, mind a felszíni vizeinkben a lebegő részecskéken, az üledékben, a szennyvíztisztítóknak is előfordulnak [5]. A mikroszennyezők,

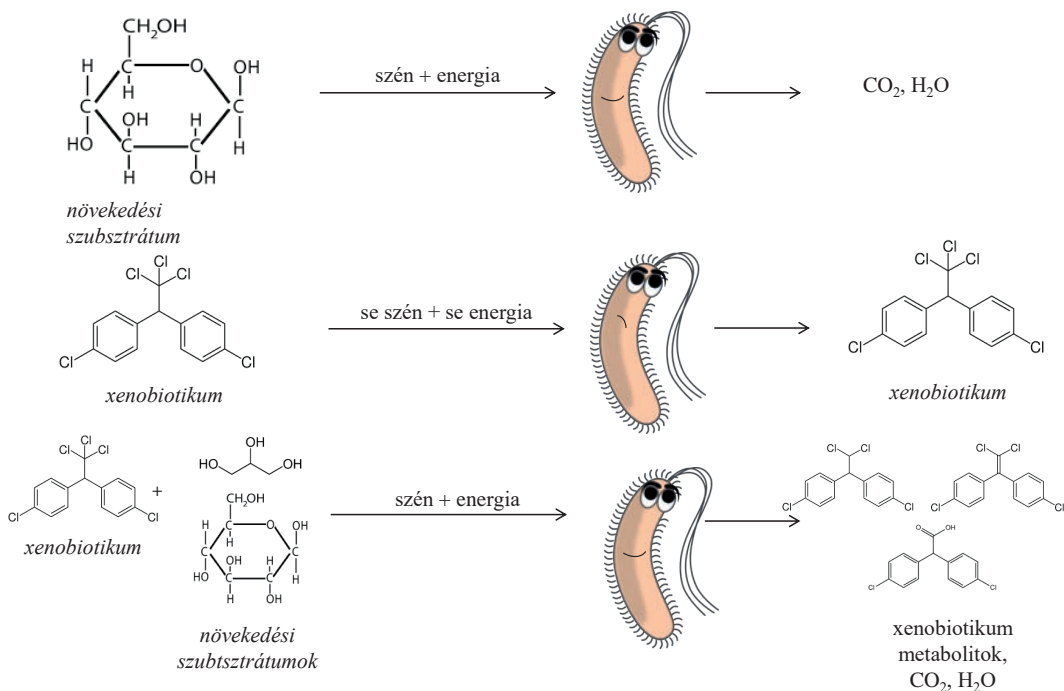
kémiai tulajdonságuktól függően vagy beoldódnak a vízbe, vagy az iszaphoz, lebegő részecskékhez, üledékhez kötődnek, és kémiai vagy biokémiai folyamatok segítségével lebomlanak, illetve a *rekalcitráns* (lebomlásnak igen ellenálló) anyagok változatlan formában maradnak a környezetben (perzisztálnak).

A biológiai lebontható anyagok a legtöbb (nem extrém) környezetben a biológiai folyamatok eredményeképpen egy év alatt nem toxikus, gazdag tápanyagtartalmú talajjába, vízébe és szén-dioxidra bomlanak.

A biodegradáció során a leggyakoribb reakciók (részletesebben lásd 2. fejezet): 1. hidrolízis, 2. oxidáció, 3. redukció, 4. dehalogénezés, 5. szintetikus reakciók (például konjugációs és kondenzációs folyamatok stb.).

A teljes biodegradáció eredménye a *mineralizáció* vagy ásványosítás, eredményeként szerves gázok (például CO₂, N₂) víz, sók keletkeznek [19] [20].

A legnagyobb mértékű biodegradációt jellemzően az üledék-víz határfelületen, mocsarakban és lápokban tapasztaltak. A biodegradációt leginkább meghatározó tényezők a *hőmérséklet, tápanyag, pH, áramlás és a sótartalom*. [5] A mikrobák által végzett szerves szennyező anyagok biodegradációjának folyamata két nagy csoportra osztható: 1. *aerob* és 2. *anaerob* lebomlásra.



3.7. ábra

A kometabolizmus egyszerűsített, sematikus ábrázolása (Knisz Judit készítette [21] alapján)

A biodegradáció sokkal gyorsabb oxigén jelenlétében. Számos szerves mikroszennyezőről kimutatták, hogy anaerob környezetben perzisztenssé válnak (például fenazon, propifenazon). A személtreakókból, emésztőgödörökből vagy koncentrált állattartó telepekről kijutó szerves mikroszennyezők, például állati antibiotikumok redukáló környezetbe jutva sokkal kisebb, akár két nagyságrenddel kisebb hatékonysággal bomlanak le az aerob környezethez képest, így a felszín alatti vizekbe bejutva perzisztensé válhatnak [8].

A szerves mikroszennyezők jelentős része azonban a mikrobák számára xenobiotikum, lebontásukra az evolúció során még nem alakultak ki metabolikus utak. Intenzíven szennyezett területekről, például hulladéklerakók csurgalékvizéből mutattak ki bizonyos mikroszennyező anyagokat lebontani képes új, eddig nem detektált mikrobatörzseket.

A biodegradációnak ellenálló, perzisztens vegyületek úgynevezett xenoforcsoportokat tartalmaznak (lásd 2. fejezet), amelyek nagymértékben gátolják a biodegradációt [19].

Bár a mikrobák közvetlenül nem képesek a xenobiotikumokat metabolizálni, a *kometabolizmus* folyamata során mégis elérhetik azok átalakulását, degradációját (3.7. ábra).

A kometabolizmus folyamatát fél évszázada ismerjük, a *Pseudomonas methanica* metánt hasznosító baktériumnál írták le, amely a metánon mint kizárólagos szén- és energiaforráson képes növekedni. Képes oxidálni az etánt is, de sem energiaforrásként, sem szénforrásként nem tudja felhasználni, azaz az etán nem növekedési szubsztrátum. A kometabolizmus két szubsztrátum együttes metabolizmusát jelenti, az egyik a növekedési szubsztrátum, a másik a *nem növekedési szubsztrátum* [22]. Mivel a kometabolikus folyamat nem előnyös a sejtek számára, a biomassza-koncentrációt növelni, illetve az enzimszintézist fenntartani akkor tudjuk, ha szén- és energiaforrást (szubsztrátum) juttatunk a sejtek környezetébe. Felmerülhet a kérdés, hogy ha az adott mikroba nem tudja semmire sem felhasználni a nem növekedési szubsztrátumot, hogyan tudja mégis átalakítani? Az enzimek, így a mikrobák által termelt enzimek szubsztrátumszpecifikussága is eltérő. Vannak olyan enzimek, amelyek képesek szerkezetileg hasonló vegyületek átalakítását is katalizálni, annak ellenére, hogy az adott vegyület nem indukálja az enzim termelődését. Ennek következtében a nem növekedési szubsztrátum átalakítása is megtörténik a növekedési szubsztrátum reakciójához hasonlóan, azonban a vegyület további lebontásához szükséges enzimek hiányozhatnak az adott mikroba enzimmészletéből, így a vegyület felhalmozódhat. Amennyiben az átalakulás toxikus bomlásterméket eredményez, az a mikroba pusztulását is okozhatja. Előfordul, hogy a keletkezett terméket a mikrobaközösség másik tagja képes nem növekedési szubsztrátumként felhasználni, és akár a teljes mineralizációja is elérhető a xenobiotikumnak, amennyiben minden átalakulási lépéshez van alkalmas mikroba a közösségben.

3.5. táblázat

A biológiailag bontható és nehezen bontható anyagok [23]

Biológiailag bontható szerves anyagok	Biológiailag nehezen/vagy nem bontható szerves anyagok
Alifás savak	Éterek
Alifás alkoholok	Etilén-klórhidrin
Alifás első- és másodrendű alkoholok	Izoprén
Alifás aldehidek	Butadién
Alifás észterek	Metil-vinil-ke-ton
Alkil benzolszulfonát	Naftolok
Aminok	Polimerizált termékek
Mono- és diklórenolok	Polipropilén, benzol-szulfonát
Glikolok	Aromások: alkil, arilcsoportokkal
Ketonok	
Nitrilek	Tri-, tetra- és penta-klórfenol-származékok
Sztirén	
Fenil-acetát	

3.2.7. A mikroszennyezők abszorpciója

Számos mikroba, növény és magasabb rendű szervezet képes szerves mikroszennyezőket felvenni. Az abszorpciót számos tényező befolyásolja. Elsőként az adott mikroszennyező fizikai-kémiai tulajdonságai (hidrofil – hidrofób, ionizált – nem ionizált, gyenge sav/bázis, molekulatömeg, illékonyság stb.), valamint a környezeti faktorok (pH, redoxpotenciál, enzimikus hatások) határozzák meg, továbbá fontos szempont a szervezetbe jutás módja (orális, dermális, intravénás stb.). A környezetben található xenobiotikumoknak azt a mennyiségét, amely az élő szervezetbe a környezetből bekerül, *biológiailag hozzáférhető* mennyiségnek nevezzük. A szerves mikroszennyező környezeti koncentrációja önmagában még nem informatív, ismerni kell a biológiai hozzáférhetőségét is. Így a szerves mikroszennyezők kockázatbecslésében, veszélyességének megítélésében fontos tényező a biológiai hozzáférhetőség. Intravénás kezelés esetén a toxikus xenobiotikum 100%-a biológiailag hozzáférhető, míg a táplálékkal bejutott szerves mikroszennyezők biológiai hozzáférhetőségét jelentősen ronthatja a gyomor savas közege és a bélrendszer enzimgazdag környezete [24].

A szerves mikroszennyezőknek át kell hatolniuk a sejtmembránon, hogy a sejtekbe, szövetekbe jussanak. Ezt különböző *transzportmechanizmusokkal* érik el [24].

A *passzív transzport* energiát nem igénylő folyamat, amely egyszerű diffúzióval vagy facilitált diffúzióval mehet végbe. A hidrofób, lipidoldékony molekulák *egyszerű diffúzióval* könnyedén átdiffundálnak a foszfolipid kettős rétegen. A transzport sebessége függ a szerves mikroszennyező oktanol-víz hányadosától. Az ionizált gyenge szerves savak és bázisok jellemzően kevésbé lipidoldékonyak, és nem jutnak át könnyen a sejtmembránon, míg a nem ionizált, gyenge szerves savak és bázisok lipidoldékonyabbak. Egyes szerves anyagok képesek a szervezetben található szállító molekulákon (transzportereken) keresztül, úgynevezett *facilitált diffúzióval* a sejtekbe jutni. Például a 18F-fluoro-dezoxi-glükóz (18F-FDG) pozitronemissziós tomográfiánál (PET) alkalmazott radiofarmakon is facilitált diffúzióval jut a sejtbe a glükóz (szőlőcukor) felvételére szolgáló transzporterrel keresztül. A sejtbe jutva lebontása nem megy végbe, felhalmozódik a sejtekben, így az aktív glükózfelvétellel jellemezhető tumorokat ki lehet mutatni.

Az *aktív transzportmechanizmusok* energiát igényelnek. Számos különböző transzporter működik a szervezetben, amelyek a legkülönbözőbb anyagok membránon történő átszállítását képesek elvégezni, többek között a szerves anionok (*organic anion transporting polypeptides* – OATP, *organic anion transporter* – OAT), kationok (*organic cation transporter* – OCT), peptidek (*peptide transporter* – PEPT) stb. transzportját.

A sejtbe vagy szövetekbe jutást követően az abszorbeáló szervezettől függően alakulhat ugyanannak a xenobiotikumnak a sorsa.

A *mikroorganizmusok* a mikroszennyezők széles spektrumát képesek átalakítani, lebontani vagy felhalmozni, például poliaromás szénhidrogéneket (például PAH), PCB-eket, gyógyszereket, fémeket. Emiatt a környezeti bioremediációban kulcsszerepet játszanak.

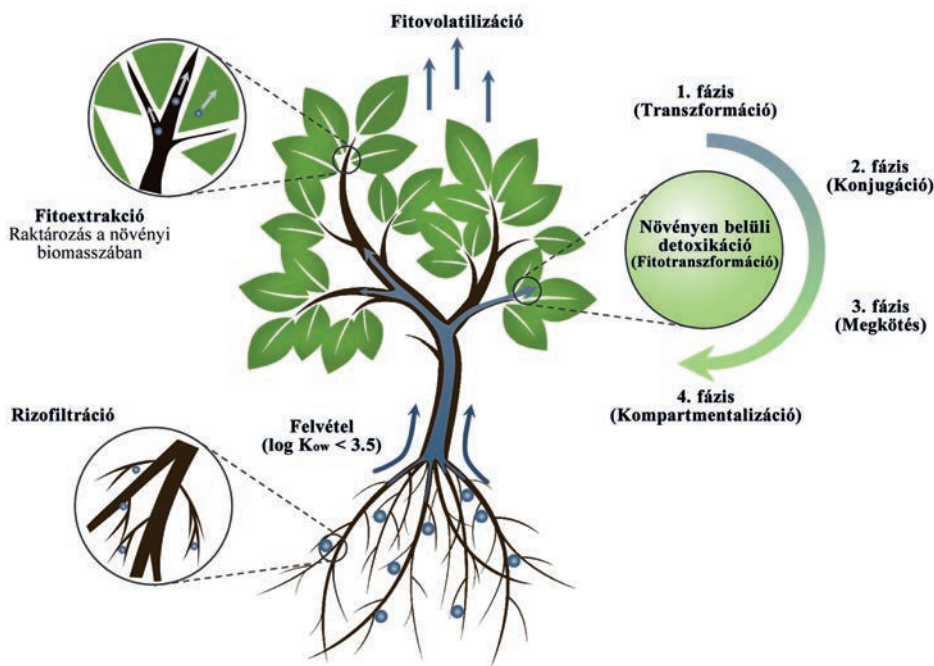
A magasabb rendű *vízínövények* a szennyezett felszíni vizeken keresztül találkoznak a mikroszennyezőkkel, míg a szárazföldi növények a szennyezett talajból, újrahasznosított öntözővizeken keresztül, növényvédő szerek használatával, illetve a csapadékból tudják felvenni a szerves mikroszennyezőket. Az egyes molekulák lipofilitását és hidrofobitását az n-oktanol/víz megoszlási hányados logaritmus (log K_{OV}) adja, amely alapvetően meghatározza egy adott vegyület abszorpcióját (lásd 2. fejezet). Számos szerves mikroszennyezőnél megállapították, hogy ha a K_{OV} -értékek 3,5-nél alacsonyabbak, könnyen felvehetőek a vízínövények számára, azaz a táplálékláncba kerülnek. A 3.6. táblázat néhány jelentős mikroszennyező log K_{OV} -értékét, illetve az azokat felvevő vízínövényt mutatja.

3.6. táblázat

Néhány szerves mikroszennyező $\log K_{ov} < 3,0$ értékkel és az azokat sikeresen felvevő növények [25]

Generikus név	Log K_{ov}	Felhasznált növény
Ibuprofen	0,2	<i>Populus nigra</i> L. (fekete nyár)
Karbamazepin	2,4	<i>Zea mays</i> (kukorica) és <i>Helianthus annuus</i> (napraforgó)
Ciprofloxacín	0,3	<i>Lemna minor</i> (békalencse)
Szulfametoxazol	0,9	<i>Phalaris arundinacea</i> L. var. <i>picta</i> L. (nádas – kanarifű)
Diklofenák	0,7	<i>Scenedesmus vacuolatus</i> (zöldalga)
MCPA	2,9	<i>Typha</i> spp. (gyékény) és <i>Phragmites</i> spp. (nád)
Atenolol	0,16	<i>Typha</i> spp. and <i>Phragmites australis</i>
Levofloxacin	0,3	<i>Lactuca sativa</i> (saláta), <i>Medicago sativa</i> (lucerna), és <i>Daucus carota</i> (vadmurok)
Fenitoin	2,5	<i>Lactuca sativa</i> (saláta), <i>Spinacia oleracea</i> (spenót)

A szerves trágya alkalmazása, amely esetleg állati gyógyszereket, a tápból származó arzént tartalmazhat, vagy a szennyvíziszap felhasználása, amely például bromozott bifenileket tartalmazhat, további mikroszennyező forrás a növények számára. A növények a mikroszennyezők sorsát *adszorpcióval* és *abszorpcióval* befolyásolhatják, illetve olyan metabolitokat termelhetnek, amellyel segítik a mikroorganizmusok által végzett mikroszennyező-lebontást. A kémiai elemek, vegyületek felvételét elsősorban a növények gyökere végzi, de a levelek, különösen vízinövények esetében, szintén részt vehetnek a felvételben. A lipidoldékony szerves anyagok, például PAH, klórbenzolok, PCB-k általában könnyebben felvehetők a gyökéren keresztül, mint a vízoldékony vegyületek. A víz és a vízben oldott anyagok a növények gyökerétől a szállítónyalábokon keresztül jutnak a növény többi részébe.



3.8. ábra

Szennyező anyagok felvétele és detoxifikációja növényekben (Goda Zoltán készítette [26] alapján)

A felvett mikroszennyező részleges lebontására, detoxifikációjára a növényeknél is kialakultak mechanizmusok. Ennek a folyamatnak az egyszerűsített sémáját mutatja a 3.8. ábra. A *rizofiltráció* során a növények gyökerein adszorbeálódnak vagy csapódnak ki a szennyező anyagok, de akár fel is halmozódhatnak a gyökérzetben. A *felvételt* követően, a fejezet további részében részletezett, az állati szervezetek detoxifikációs folyamataihoz hasonló mechanizmusokat találunk a növényeknél is. A *fitovolatilizáció* során a talajból felvett anyag kevésbé toxikus, illékony formában távozik a növényből. A *biodegradáció* során pedig a növényi szövetekben élő *endofita mikroorganizmusok* végzik a szerves mikroszennyezők lebontását. A *fitotranszformáció* során a szennyező anyagok több fázisból álló folyamatok révén alakulnak át kevésbé káros vegyületekké. A szerves mikroszennyezők lebontásában az oxidációs reakciók a leghatékonyabbak, ahol például a citokróm P450 oxigenáz enzimek, peroxidázok játszanak fontos szerepet. A citokróm P450 esetében kimutatták, hogy a kéntartalmú organofoszfátok lebontását végzi ($P = S \rightarrow P = O$), kén felszabadítása mellett [25].

A mikroszennyezők felvételének hatékonysága függ az adott szennyező anyagtól, a növényfajtól, valamint a gyökérben található lipidektől. A mikroszennyezők különböző szövetekben és szervekben, például magokban, gyümölcsökben más koncentrációban raktározódnak. Például a rizsben az arzén a növény gyökerében volt a legnagyobb arányban megtalálható, majd ezt követte a szár, levél, a rizskorpa és végül a rizsszem (3.7. táblázat) [4].

3.7. táblázat

Példák a növények által felvehető és csökkenthető mikroszennyező anyagokra [4]

Mikroszennyező	Növényfajok	Felvétel jellemzői
gyógyszerek (karbamazepin, triklózán)	szójabab	Felvétel + Transzlokáció
gyógyszerek (karbamazepin, szulfametoxazol)	káposzta	Felvétel + Transzlokáció (Gyökér > Levél/Szár)
hormonok (EE2, E2, E1)	alga, békalencse	Kb. 5% adszorbeált, a felvétel mennyisége ismeretlen
állati élelmiszer-adalékanyag (arzén-roxarson)	rizs	Felvétel + Transzlokáció (Gyökér > Szár > Levél > Maghéj > Mag)
ipari vegyi anyagok (nonilfenol)	csillagfürt stb.	Felvétel körülbelül 1,5%
égési termék (PAHs)	zeller, rozsfű, fehér lóhere	Felvétel <2% + Növény által elősegített biodegradáció
polibromozott-difenil-éterek (PBDE)	dohány, nadragulya	Felvétel + Transzlokáció (Felszín feletti részek > Hajtások, Gyümölcsök)

A mikroszennyezők felvétele az állatok esetében is számos tényezőtől függ, köztük az érintett állatfaj élettani sajátosságaitól. A membránon keresztüli sejtbe jutás folyamata, ahogy minden élőlénynél, az állatoknál is passzív vagy aktív transzporttal lehetséges. Azoknál az élőlényeknél, amelyeknél a *bőr* igen permeábilis, például a kétéltűeknél, a bőrön keresztüli elektrolit-, víz- és oxigénfelvétel mellett a szerves szennyező anyagok is könnyen a szervezetükbe jutnak. Hasonlóan könnyen jutnak be szennyező anyagok a halak kopolyúin keresztül is. A hullóktól kezdődően a bőr átteresztőképessége jelentősen lecsökken az elhalt sejtekből álló epidermisz miatt, azonban a zsírdékony anyagok így is képesek átjutni az epidermiszen keresztül a dermiszbe, onnan pedig a vérrellátás mértékétől függően a véráramba. Az emberi bőrön a bejutást elősegítheti az oldószerek használata, amelyeket például krémekben használnak. Továbbá a bőrfelület sérülése is megkönnyíti a szennyező anyagok bejutását. A másik jelentős bejutási kapu a *légzőrendszer* nyálkahártyája, ezen keresztül, elsősorban a tüdő alveolusain át a szennyező anyagok közvetlenül a véráramba jutnak, amelyek abszorpciója fokozott munkavégzés vagy testedzés során jelentős mennyiségű lehet. A tüdőn keresztül a lipofil anyagok felszívódása rendkívül gyorsan végbemegy, a hidrofil vegyületek abszorpciója ennél lényegesen lassabb. A légzőrendszeren keresztül bejutó toxikus anyagok lehetnek gázok, illékony folyadékok, valamint aeroszolok. A harmadik fontos felszívódási

út a *gasztrointesztinális traktus*, azaz a gyomor-bél rendszer, amelyben a nagy vérellátású vékonybél játssza a legfontosabb szerepet. A bélrendszerben élő természetes mikrobaközösségnek (bélflóra vagy mikrobiom) fontos szerepe van a xenobiotikumok átalakításában is, toxikus hatásukat csökkenthetik vagy akár erősíthetik is [27].

Az emlősök a tápanyagok felszívására is használt transzportfolyamatokat alkalmazzák a xenobiotikumok felszívására a bélfalon keresztül:

1. aktív transzport,
2. passzív diffúzió,
3. pinocitózis (a sejtfelszín közelében lévő, vízben oldott anyagok nem specifikus módon történő felvétele),
4. pórusokon keresztüli filtráció,
5. limfatikus (nyirokrendszeren keresztüli) abszorpció.

A lipofil anyagok *passzív diffúzióval* jutnak át a bélfalon, ez a mechanizmus a legjelentősebb útja az intesztinális xenobiotikumfelszívódásnak. Az ATP-ből származó energiát igénylő *aktív transzportmechanizmussal* kevesebb anyag jut keresztül a bélfalon (például 5-fluorouracil). A vízben oldódó, kisebb molekulatömegű anyagok a hámsejtek membránjának hidrofíl *pórusain* át, míg a nagy méretű, hidrofíl molekulák *pinocitózissal* jutnak át a bélfalon. A hidrofób vegyületek a *nyirokrendszeren* keresztül is felszívódhatnak (például DDT, benzopirén) [28].

A szervezetbe jutott xenobiotikumok négyféle módon viselkedhetnek [29]:

- változatlan formában ürülnek a szervezetből,
- tárolódnak, felhalmozódnak kémiai átalakulás nélkül,
- kémiaiilag spontán átalakulnak,
- enzimikus reakcióban alakulnak át (metabolizálódnak).

Az átalakulás nélkül távozó anyagok közül a hidrofíl vegyületek a vizelettel, míg a lipofil vegyületek jellemzően a széklettel ürülnek. Kevés xenobiotikum képes változatlanul, hosszú időn keresztül tárolódnia a szervezetben, ez a tárolási mód inkább a szerves szennyező anyagokra jellemző (például ólom, kadmium), a szerves szennyezők változatlanul a zsírszövetben raktározódhatnak hosszabb távon, például mirex (peszticid). A spontán kémiai átalakulás viszonylag ritka, a legtöbb xenobiotikum enzimikus metabolizmussal alakul át a szervezetben (lásd 3.2.8. fejezet).

3.2.8. A mikroszennyezők eloszlása a szervezetben

A gerinces állatok és az ember esetében a mikroszennyezők az abszorpciót követően a *célhelyre*, azaz ahhoz a szervhez vagy szövethez szállítódnak, ahol az elsődleges hatásukat kifejtik. Ez lehet egy receptor, amelynek működését serkenti, gátolja, illetve megakadályozza a valódi szubsztrátum kötődését, vagyis befolyásolja a sejt élettani folyamatait (például endokrin rendszert károsító anyagok). A szerves mikroszennyező anyagok megoszlását a szervezetben, illetve a vizekben (plazma, extracelluláris, intracelluláris tér) számos tényező befolyásolja:

1. a kémiai anyag fizikai-kémiai tulajdonsága,
2. kötődés a raktározó szövetekhez (például máj, zsír, csont),
3. membránpermeabilitás,
4. fehérjékhez való kötődés stb. [30].

Egyes mikroszennyező anyagok lokalizáltan találhatóak csak meg, míg mások, különösen a lipofil anyagok, például gyógyszerek, PCB-k, dioxinok, poliklórozott dibenzofuárok (PCDF), polibrómozott bifenilek (PBB), polibrómozott difeniléterek (PBDE), DDT, a vér-agy gáton is átjutnak, így

megtalálhatók az agyban, illetve az anyatejen keresztül az utódba juthatnak. A tojásrakó gerinceknél mikroszennyezőket tojásból is kimutattak, míg emlősöknél, így az embernél is átjuthatnak a placentán a fejlődő embrióhoz a lipofil mikroszennyezők [4].

3.2.9. A szerves mikroszennyezők raktározása, felhalmozódása

A szennyező anyag típusa és mennyisége határozza meg, hogy egy adott toxikus anyag kivált-e hatást, illetve milyen mértékű hatást vált ki. Alacsony dózisu vegyületek jellemzően hosszú expozíciós idő után, illetve a szervezetben történő felhalmozódást követően váltanak ki fiziológiai hatást.

A raktározás lehet jótékony hatású is, ha a káros anyagot a célsejtől távol tartja, de növelheti is a toxicitást, ha toxikus hatás fejt ki a raktározó szövetben, illetve a raktározó szövet, például a zsírszövet mennyiségének hirtelen csökkenése nagy mennyiségű toxikus anyag felszabadulását eredményezi, továbbá a hosszú távú tárolás a toxikus anyag folyamatos expozícióját biztosítja. A legjellemzőbb raktározó szervek/szövetek:

- *Zsírszövet*: lipofil vegyületek raktározása a legjellemzőbb, például PCB, DDT, dioxin. Túlsúlyos egyéneknél a gyors fogyás a toxikus anyag hirtelen felszabadulását okozhatja, ami toxikus hatást is kiválthat.
- *Máj*: az egyik legnagyobb kapacitású raktározó szerv, például a ligandin fehérje nagy affinitású számos szerves sav, például azo festékek, megkötésére [31]. A tárolás mellett a szerves anyagok metabolizmusát is végzi (lásd 3.2.8. fejezet).
- *Plazmafehérjék*: a vérplazmában az albumin a legnagyobb arányban megtalálható plazmafehérje, amely számos anyag szállításában játszik fiziológiai szerepet, azonban szerves mikroszennyezők szállítását és tárolását is végzi, például penicillin, szulfonamid.

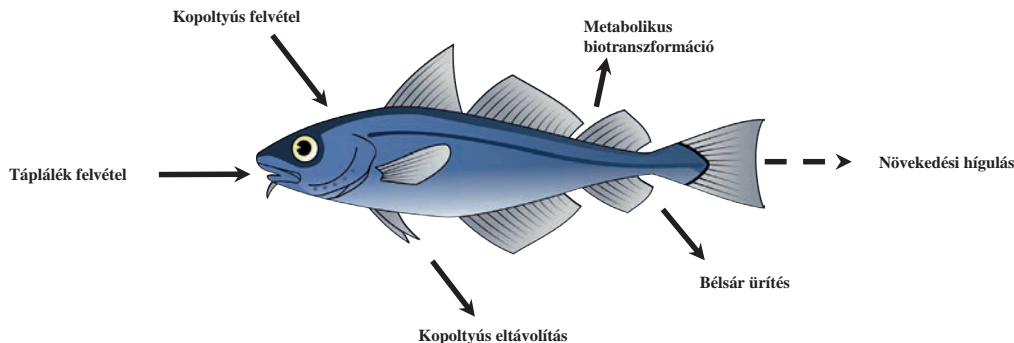
A toxikus anyagok felhalmozódása történhet bioakkumulációval, illetve biomagnifikációval.

A *bioakkumuláció* az adott organizmuson belül történő szennyezőanyag-felhalmozódást jelenti, függetlenül az abszorpció módjától. A bioakkumuláció az egymással versengő koncentráció-növekedési és -csökkentési folyamatok nettó eredménye, azaz a szennyező anyag felvétele a környezetből léggel, bőrön keresztül és táplálkozással, illetve a szennyező anyagok eltávolítása léggel, vizelettel, széklettel, koncentrációjuk csökkentése anyagcsere-folyamatokon keresztül biotranszformációval, illetve növekedési hígulás következtében. Mivel a növekedési hígulás nem valódi eltávolítást jelent, csupán a szervezet növekedése miatt csökken a koncentrációja, de a kémiai anyag mennyisége nem csökken, ezért ezt nem tekintjük valódi koncentrációcsökkentési mechanizmusnak (3.9. ábra). A bioakkumuláció mértékét a *bioakkumulációs faktorról* (BAF) fejezzük ki, amelyet a szervezetben és a környezetben mért koncentráció hányadosaként adunk meg:

$$BAF = C_{\text{élőlény}} / C_{\text{környezet}}$$

A bioakkumulációs faktort jellemzően terepi körülmények között mérjük, amely figyelembe veszi a környezetet, például a vízfázisban található adott kémiai anyag teljes koncentrációját.

Bioakkumuláció során az adott szennyező anyag abszorpciója gyorsabb, illetve a szöveti koncentrációja gyorsabban nő, mint ahogy annak lebontása vagy a szervezetből történő eltávolítása történik. Ennek következtében a szennyező anyag koncentrációja magasabb az élőlényben, mint a környezetében.



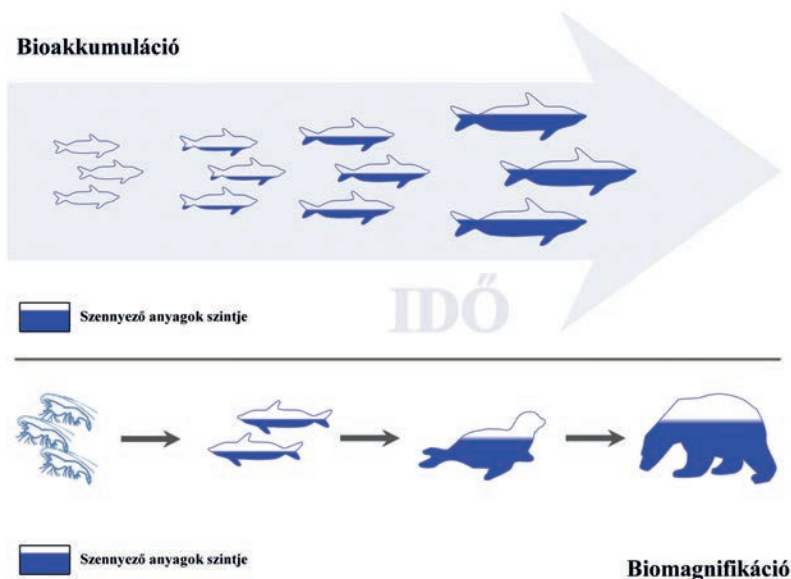
3.9. ábra

A bioakkumuláció egymással szemben álló, szervezetbe jutási és koncentrációcsökkentési mechanizmusai (Tafner Kitti készítette [32] alapján)

A bioakkumuláció leggyakrabban kétféle módon történik:

1. szennyezett étel fogyasztása,
 2. a környezetből, vízből vagy levegőből történő közvetlen abszorpció.
- Ez utóbbit nevezzük biokoncentrációnak.

Azaz a *biokoncentráció* kizárólag a légzőszerveken, illetve a bőrön keresztül bejutott szennyező anyagok abszorpcióját jelenti, a táplálékkal bejutott szennyező anyagokat nem foglalja magában [33]. A biokoncentráció a környezetből lélegzéssel (például halak kopoltyúja) felvett kémiai anyagok és azok szervezetből való eltávolítási arányának nettó eredménye. A biokoncentráció mértékét a biokoncentrációs faktorial (BCF) fejezzük ki, amelyet kizárólag kontrollált laboratóriumi körülmények között lehet mérni, amelynek során *nem kell számolni a táplálkozás során bejutott szennyezőanyag-mennyiséggel*.



3.10. ábra

A bioakkumuláció és a biomagnifikáció összehasonlítása (Goda Zoltán készítette [34] alapján)

A bioakkumulációs és biokoncentrációs faktorok nem használhatók egymás helyettesítésére.

A *biomagnifikáció* a bioakkumuláció speciális folyamata, amelynek során a fogyasztó szervezetében túllépi a szennyező anyag vagy a kemikália koncentrációja a táplálékul szolgáló szervezetben mért koncentrációt. Ez a folyamat a tápláléklánc minden trofikus szintjén megtörténhet, a szennyező anyag perzisztens jellege miatt nem, vagy csak nagyon lassan bomlik le, így a táplálékláncban gyorsabban halad felfelé, mint ahogy lebomlik (például PCB, DDT). Az alacsony $\log K_{ov}$ -értékkel rendelkező mikroszennyezőkről kimutatták, hogy vízivények is fel tudják venni, aminek következményeként alacsony trofikus szinten bejutnak a táplálékláncba, és magasabb trofikus szinteken feldúsulhatnak [25]. Így a csúcsragadozóknak, például sasoknak, keselyűknek, jégesmedvéknek, illetve az embernek olyan mértékű feldúsulást eredményezhet, amely káros fiziológiai hatást okozhat (3.10. ábra).

A szerves vegyületek bioakkumulációs és biokoncentrációs hajlamát, azaz a BAF- és BCF-értékeket gyakran összevetik az n -oktanol/víz megoszlási hányadossal (K_{ov}).

A szerves mikroszennyezők kémiai tulajdonságai, biológiai hozzáférhetősége, illetve az adott organizmus biokémiája, lipidtartalma mind befolyásolják az adott mikroszennyező dúsulását. A higany bioakkumulációja az egyik legismertebb példa, amely szerves metil-higany formájában sokkal inkább biológiailag aktív, mint a szervetlen higany. A legtöbb endokrin rendszert károsító anyag (EDC) képes bioakkumulációra, de nem mindegyikre jellemző a biomagnifikáció. Biomagnifikációt kimutattak többek között az égésgátló anyagokra (például tributoxi-etil-foszfátra) [35], PCB-kre és a polibrómozott difenil éterekre (PBDE) [36].

3.2.10. A mikroszennyezők metabolizmusa, eliminációja

A szervezetbe jutott szerves mikroszennyezők közül a xenobiotikumokra térünk ki részletesen, mivel azok lebontására nincs felkészülve például az emberi szervezet.

A metabolizmus vagy anyagcsere a sejtben lejátszódó minden olyan kémiai folyamatot magában foglal, amely az adott élő szervezet létfenntartásához szükséges felépítő (anabolizmus) és lebontó (katabolizmus) folyamat. A szerves anyagok lebontása során keletkezett energia biztosítja heterotróf élőlények esetében azoknak a metabolikus folyamatoknak is az energiát, amelyek a szervezetbe jutott idegen anyagok, a xenobiotikumok kémiai átalakulását is segítik. A xenobiotikumok kémiai átalakításának elsődleges szerepe, hogy:

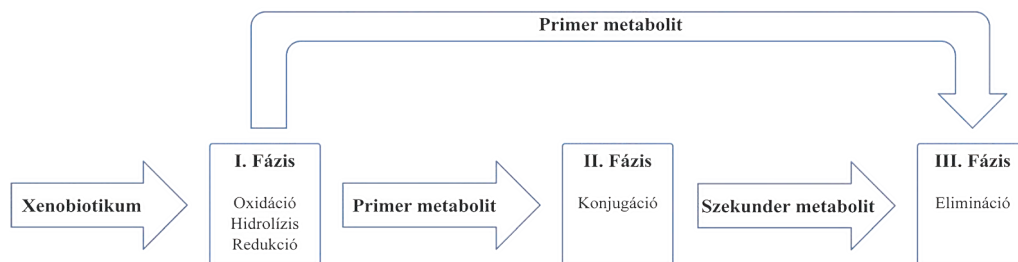
1. a szervezetbe került, apoláros anyagokat *könnyen kiválasztható hidrofíll metabolitokká alakítják* [30];
2. *detoxifikálják* a xenobiotikumokat.

Bizonyos esetekben az adott szennyező anyag a metabolizmus során válik *bioaktív*vé, azaz még toxikusabbá, amely folyamatot *toxikus detoxikációnak* nevezünk.

A xenobiotikumok metabolizmusa során a keletkezett átalakulási termékek beléphetnek a szervezet valamelyik anyagcsereútjába, aminek eredményeképpen CO_2 és víz formájában ürülnek a szervezetből, de jellemzően valamilyen átalakulási melléktermék, *metabolit* formájában távoznak.

Általánosságban a xenobiotikumok metabolizmusa három fő lépésből áll (3.11. ábra):

- I. fázis – fő funkciója, hogy a vegyületek polárisabbá és hidrofíllá váljanak, előkészítse a vegyületeket a II. fázisbeli reakciókhoz;
- II. fázis – konjugáció;
- III. fázis – a konjugált metabolitok transzportja, majd eliminációja a szervezetből a vizeleten, illetve az epén (széklet) keresztül.



3.11. ábra

A xenobiotikumok metabolizmusa (Knisz Judit készítette [30] alapján)

Az emberi szervezetben az I. és II. fázis enzimjei legnagyobb mennyiségben a májban találhatók meg, de szinte az összes szövetben kimutathatók, ezek közül is a tüdő, a vese és az agy, ahol jelentős biotranszformáció történik. Azokban az esetekben, amikor a toxicitás anyagcsere-aktivitással jár együtt, a toxicitás ott alakul ki, ahol az érintett enzim nagy mennyiségben jelen van.

I. fázisú reakciók

Számos enzim összehangolt működése szükséges a xenobiotikumok metabolizmusa során. Az I. fázisú reakciók legtöbbször *oxidációs reakciók*, a citokróm P450 monoxygenáz (CYP-) rendszer valamelyik izoformája katalizálja leggyakrabban ezt a folyamatot. A CYP-enzimek a baktériumoktól kezdve az emberig minden élő szervezetben megtalálhatók, és számos xenobiotikum lebontását katalizálják. A xenobiotikumok lebontásánál esetenként redukációs reakciók is előfordulnak, de viszonylag ritkábban. Az I. fázisban legjellemzőbb enzimsoportokat és jellemző szubsztrátjaikat a 3.8. táblázat foglalja össze.

3.8. táblázat

Az I. fázisú reakció leggyakoribb enzimtípusai [37]

Enzim	Reakció	Szubsztrátumok (példák)
Citokróm P450 (CYP)	Epoxidáció	Aldrin, aflatoxin,
	Dezalkilezés	Alaklór, itraconazol (n-dezalkilezés) Klórfenvinfosz (o-dezalkilezés) Metil merkaptán (s-dezalkilezés)
	Oxidáció	Forát
	Deszulfurikáció	Paration
	Redukció	Nitrobenzén
	Dehalogénezés	Szén-tetraklorid, kloroform
Flavin monoxygenázok (FMO)	Oxidáció	Fonofosz (rovarölő szer), Dasatinib (kemoterápiás gyógyszer)
Epoxid hidrolázok	Hidrolízis	Naftalin, Benzopirén
Prostaglandin szintáz	Oxidáció	Paration (rovarölő), Benzidin (aromás amin)
Dehidrogenázok	Oxidáció	Primakvine (antimalária szer)
Alkohol dehidrogenáz	Oxidáció	Metanol – formaldehid átalakítás
Aldehid dehidrogenáz	Oxidáció	Permetrin (rovarölő)
Amin oxidázok	Oxidáció	Anilin
Molibdén hidroxilázok	Oxidáció	Rákellenes gyógyszerek
Hidrolázok	Hidrolízis	Klórpiprifosz (rovar- és atkaölő)
Proteázok	Proteolízis	Proteinalapú gyógyszerek, Botulin toxin

II. fázisú reakciók

A biotranszformáció II. fázisában funkcionális csoportok konjugációja történik, például glükuronid, szulfát, aminosavak vagy glutation csoportoké, amelyek jelentősen növelik a vegyület vízoldékonyságát. A II. fázis azokat a reakciókat foglalja magában, amelyek során a xenobiotikumok könnyebben kiválasztható formává alakulnak, illetve a metabolikusan aktív vegyületek, például gyógyszerek inaktivációja zajlik. A katalizálásban részt vevő enzimek elsősorban transzferázok, és szubsztrátumként az I. fázisban előkészített molekulák szerepelnek, kivéve a glutation konjugáció esetében. A II. fázist katalizáló enzimeket és néhány szubsztrátjukat a 3.9. táblázat mutatja be.

3.9. táblázat

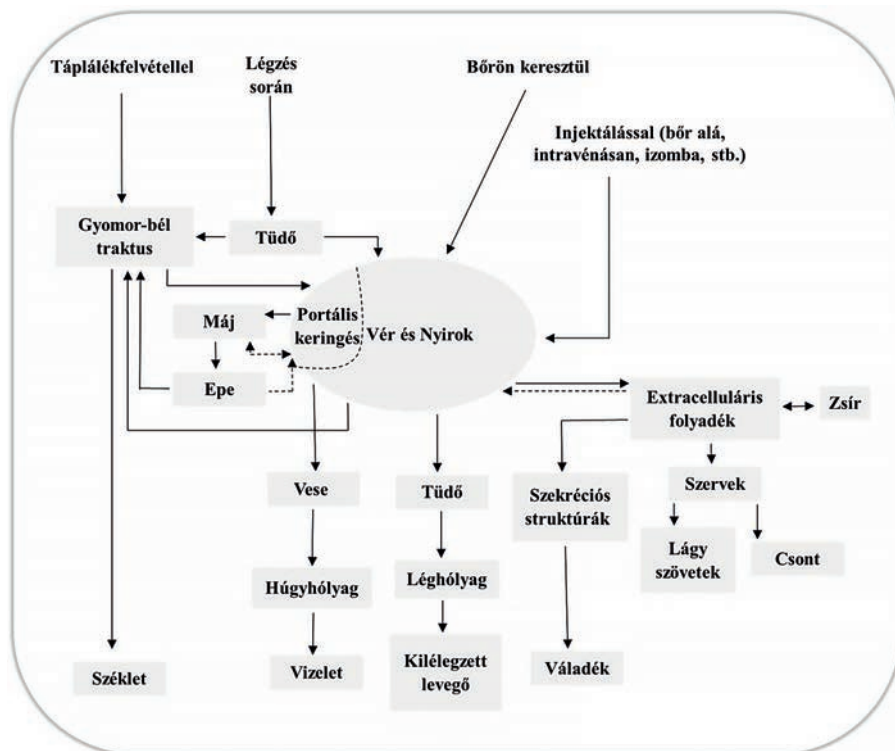
Az II. fázisú reakció leggyakoribb enzimtípusai [37]

Enzím	Reakció	Szubsztrátumok
Glutation-S-transzferáz		Ivóvíz-fertőtlenítési melléktermékek, DDT
Glükoronil transzferáz		Karbofurán (rovarölő), MEHP (a DEHP lágyítószer metabolitja)
Szulfotranszferáz		Karbofurán
Metiltranszferáz		Merkaptoetanol
Cisztein konjugátum béta-liáz		Triklór-etilén
Aciláció		Vegyipari termékek, aromás aminfestékek
Foszfátkonjugáció (rovarokra jellemző mechanizmus – emlősökre nem)		Naftol, nitrofenol

A legtöbb xenobiotikum esetében a biotranszformáció következtében kevésbé toxikussá válik a vegyület, azonban vannak kivételek, amelyekből a detoxifikáció során még toxikusabb metabolitok keletkeznek (például acetaminofen, aflatoxin B₁) [24].

Elimináció (III. fázis)

A konjugált metabolitok transzportja főként a *vesébe*, illetve a májon keresztül az *epébe* történik, ahonnan a vizeleten, illetve a székleten keresztül ürül. A tüdőn keresztül gázok és egyes folyékony, de illékony anyagok (például szerves oldószerek) távozhatnak. Az *anyatejen* keresztül elsősorban a lipofil anyagok ürülnek (PCB, dioxin stb.), illetve a *verejtéken* keresztül is távozhatnak xenobiotikumok, illetve metabolitjaik. A kiválasztás helyén a szennyező anyag vagy annak metabolitja koncentrálnálódhat, és lokális kóros folyamatokat eredményezhet [30]. Alacsonyabb rendű szervezeteknél, például halak, kétéltűek, a bőrön keresztül is történik elimináció. A xenobiotikumok gerinces szervezetekbe jutását, eloszlását és eliminációját a 3.12. ábra foglalja össze.



3.12. ábra

A xenobiotikumok szervezetbe jutása, eloszlása és eliminációja (Knisz Judit készítette [38] alapján)

3.3. A mikroszennyezők hatása az egészségre és a környezetre

Az élő szervezet a környezetbe került szintetikus szerves anyagok közül számos vegyület ellen nem rendelkezik megfelelő védekező mechanizmussal. A bioaktív szennyező anyagok így a szervezetbe kerülve károsíthatják az élő szervezeteket. Az evolúció során az élő szervezeteknek nem volt lehetőségük az elmúlt évtizedekben kifejlesztett szerves szennyező anyagokhoz alkalmazkodni, metabolikus utak nem alakultak ki lebontásukra, ezek a vegyületek komoly egészségügyi károsodásokat okozhatnak. Az immunrendszer a legérzékenyebb a xenobiotikumokra (*immunotoxikus* hatás), hatásukra csökken a szervezet védekezőképessége a fertőzésekkel szemben, tumoros elváltozásokat okozhatnak. A 3.2.8. fejezetben bemutatott detoxifikációs mechanizmusok miatt a máj különösen ki van téve a xenobiotikus hatásoknak (*hepatotoxikus* hatás). Az immunrendszer és a máj mellett az idegrendszer is fokozottan érzékeny a szervezet számára idegen anyagokra. Számos xenobiotikumról tudjuk, hogy *neurotoxikus* hatásuk van, például PCB-k, organofoszfát peszticidek, növényi, gomba toxinok, baktérium toxinok (cianobaktériumok) stb. [39].

3.3.1. A szerves mikroszennyezők toxikus hatásmechanizmusa

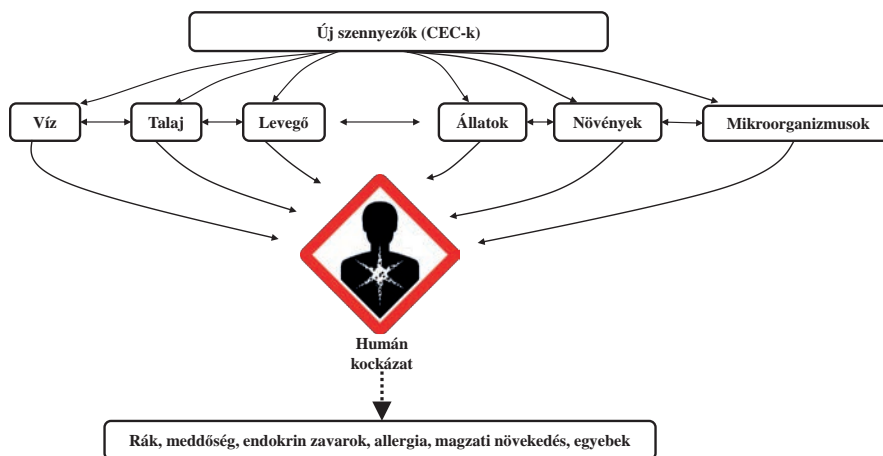
A toxikus vegyületek egyik alapmechanizmusa a sejtkárosítás, amely azokban a szövetekben a legnyilvánvalóbb, amelyekre magas metabolikus ráta jellemző, például máj, agy. Nem specifikus

módon károsíthatják a *sejtmembrán szerkezetét, működését*. Amikor a membránfunkció sérül, az adott szervezet nem képes megfelelően reagálni a külső hatásokra [40]. A toxikus vegyületek vagy metabolitjaik molekuláris, illetve sejt szintű aktivitása határozza meg a károsítás mértékét. A *xenobiotikumok megváltoztathatják a sejt mikrokozmoszát*, például a pH megváltoztatásával, nem specifikus módon a receptorok kötőhelyeinek elfoglalásával stb. [24].

A toxikus vegyületek jellemzően célmolekulákon, célsejteken fejtik ki hatásukat. Egyes szerves mikroszennyezők utánozzák a szervezet saját tápanyagait, hormonjait, neurotranszmittereit (idegrendszer szabályozásában fontos szerepet játszó vegyületek). A specifikus receptorokat blokkolhatják vagy aktiválhatják, enzimeket aktiválhatnak vagy inaktíválhatnak. *Receptorközvetített toxicitás* során a kémiai szer receptorhoz kötődik, és azon keresztül fejt ki hatást, például endokrin rendszert károsító anyagok (*Endocrine Disrupting Compounds – EDC*). Egyes EDC-k a természetes hormonkötő helyhez kapcsolódnak, például az EE2 (17 α -etinil-ösztadiol, szintetikus ösztrogén) az ösztrogén, a trenbolon az androgén receptorhoz való kötődéssel a természetes ösztrogén, illetve a tesztoszteron hatását utánozza. Hasonló módon hatnak a tamoxifen, flutamid rákellenes szerek, az atrizin, toxafén rovarirtók és az alkil-fenol-etoxilát felületaktív anyagok is.

A xenobiotikumok hatására keletkezett vegyületek, reaktív oxigéngyökök is kifejthetnek káros hatást. Sejtszinten a xenobiotikumok megváltoztathatják a sejt homeosztázisát, károsíthatják a membrán integritását, illetve megakadályozhatják, hogy a sejt képes legyen szabályozni térfogatát, energia-háztartását. A sejt sérülése, pusztulása gyakran a sejt ATP-termelő funkciója sérülésének eredménye, illetve a sejt képtelenné válik a sejten belüli kalciumkoncentráció szabályozására. A sejt működéséhez elengedhetetlen fehérjék termelése, illetve a génextpresszió szabályozása is károsodhat toxikus xenobiotikumok hatására [24].

A különböző hatásmechanizmusokkal a szerves mikroszennyezők biokémiai, élettani, morfológiai változásokat okozhatnak, így az adott szövet, szerv, ezáltal az egész organizmus működését befolyásolhatják. A molekuláris szintű hatás mérése adja a legkorábbi indikációt egy adott anyag toxikus hatására, azonban ennek az ökológiai relevanciája nem feltétlenül jelentős, mivel léteznek olyan sejtszintű javító mechanizmusok, amelyek ezt korrigálhatják, így nem feltétlenül jelenik meg magasabb szinten. Amikor a toxikus hatást a javító mechanizmusok sem képesek korrigálni, a toxikus hatás magasabb szinten manifesztálódik, például szöveti léziók, viselkedészavarok, csökkent immunműködés, szaporodási zavar, genetikai változás, allergia stb. (3.13. ábra).



3.13. ábra

Az új szennyezők hatása az élő szervezetekre [41]

Az egyes szerves mikroszennyező csoportok tagjainak különböző környezet- és egészségkárosító hatásuk lehet. Mivel számos csoport tartalmaz hormonrendszert károsító anyagot, az EDC-hatást alább részletesen tárgyaljuk. Az egyes szerves mikroszennyező csoportok káros hatásait az egyes csoportok bemutatásánál részletezzük (9. fejezet).

A 3.10. táblázat néhány szerves mikroszennyező csoport egészségkárosító hatását foglalja össze.

3.10. táblázat

Néhány szerves mikroszennyező hatása vízi és szárazföldi élőlényekre ([42] alapján)

Szerves mikroszennyezők	Hatásaik
Anorexia-gyógyszerek	Hormonális hatások rákokban.
Ösztrogének	Halak endokrin rendszerére gyakorolt káros hatások.
Parazitaellenes szerek	A rovarok fejlődésére és élettanára gyakorolt hatások; hatás az ürülék lebomlási sebességére.
Antibakteriális szerek, antibiotikumok	Antibakteriális rezisztencia szelekció. A talaj mikrobiális közösségeinek szerkezetére gyakorolt hatások. Kék-zöld alga és vízinövények növekedésének gátlása. Biokémiai hatás halakban.
Gyulladásgátlók	Kék-zöld algák növekedésének serkentése, és a vízinövények növekedésének gátlása. A halak májsejtjeinek szerkezetére gyakorolt hatások.
Lipidszabályozók	Biokémiai hatások halakban.
Fájdalomcsillapítók	Biokémiai hatások halakban.
Béta-blokkolók	Biokémiai hatások halakban. Krónikus toxikus hatások a halakban.
Szorongásgátló szerek	A gerinctelenek fejlődésére gyakorolt hatások.
Szívglükozidok	A gerinctelenek fejlődésére gyakorolt hatások.
Kalcium-csatorna gátlók	A gerinctelenek fejlődésére gyakorolt hatások.
Karbamazepin és diazepam	A Daphnia magna (ágascsapú rákok) és a legyek növekedését gátolja.
Hormonok	Férfi meddség.
Butilezett hidroxitoluol (BHT) és butilezett hidroxianizol (BHA)	Karcinogén hatás.
Fényvédők/UV-szűrők	Ösztrogénhatás; potenciális fejlődési toxicitás.
Égészátlók	Fejlődési toxicitás, karcinogenitás és EDC-hatás.
Biszfenol-A (BPA)	Káros hatások csecsemőknél és kisgyermekknél, például EDC-hatás.
Alkil-fenolok és etoxilátok	Negatív hatás a vízi élővilágra a hormonrendszert zavaró hatása miatt.
N-nitrozo-dimetil-amin (NDMA)	Valószínűsített humán karcinogén.
Benzotriazolok és benzotiazolok	In vitro ösztrogénhatások.
Perfluorozott vegyületek	Környezeti következmények és potenciális humán egészségügyi hatások.

3.3.2. Kóktélhatás

Az élő szervezetek nem egyetlen szennyező anyaggal lépnek egyszerre kapcsolatba, hanem a szennyező anyagok keverékével (kóktélhatás). A keverék összetételétől függ, hogy milyen hatást vált ki. *Additív hatásról* akkor beszélünk, amikor a hatás mértéke az összetevők hatásainak összeadásával kapható meg, az egyes komponensek nem erősítik, de nem is gyengítik egymást, például klórpiprifosz és profenofosz esetében [39]. Egy tanulmányban 5 ösztrogénvegyület együttes hatását vizsgálták olyan koncentrációban, hogy az egyes összetevők keverékben használt koncentrációja nem érte el az egyedi kimutatható hatást, azonban additív hatásuk már végzetes volt a halak számára [40]. A vegyületek keverékben gyengíthetik, kiolthatják egymás hatását, ezt *antagonizmusnak* nevezzük, ami előnyös lehet az élő szervezetek szempontjából, például az endoszulfán és profenofosz egymással antagonista hatású [39]. *Szinergizmus* esetén az egyszerű összeadással

kapható hatásnál nagyobb, esetenként többszörös hatást is tapasztalunk, mivel az összetevők egymás hatását erősítik [43].

A hexán esetében ötszörös neurotoxikus hatásnövekedést értek el, amikor együtt adták metil-izobutil-ketonnal [39]. Az algák növekedésének gátlását figyelték meg antimikrobiális szerek keverékének jelenlétében, de a szerves mikroszennyezők vízínövényekre irányuló koktéllhatásáról kevés irodalmi adat van. Az adatok többsége halak, kagylók és vízi gerinctelenek vizsgálatából származik [44]. Nem csak az azonos hatásmechanizmussal működő szerek képesek egymás hatását erősíteni, egymástól teljesen eltérő hatásmechanizmussal működő anyagok is képesek szinergikus hatást kifejteni, ami tovább növeli a káros ökológiai és egészségügyi hatások lehetőségét [40].

3.3.3. Az endokrin rendszert károsító anyagok (EDC-k)

A hormonrendszert vagy más néven az endokrin rendszert zavaró vegyületek az egyik legnagyobb aggodalomra okot adó csoport. A Nemzetközi Vegyi Biztonsági Program (*International Programme on Chemical Safety – IPCS*) definíciója szerint a „*hormonrendszert zavaró anyag* olyan exogén vegyület vagy keverék, amely megváltoztatja a hormonrendszer működését, és ennek következtében a káros egészségügyi hatásokat okoz az élőlényben vagy annak utódaiban vagy a populációban (alpopulációban)”. Míg a „*potenciális hormonrendszert zavaró anyag* olyan exogén vegyület vagy keverék, amely olyan tulajdonságokkal rendelkezik, amelyek várhatóan a hormonrendszer zavarásához vezetnek egy ép szervezetben vagy annak utódaiban vagy a populációban (alpopulációban).” [45].

Számos hormonálisan aktív vegyületet lehet kimutatni emberekben, vadon élő állatokban, illetve környezeti mintákban, amelyek közül egyesek tartósan megmaradnak a környezetben, mások idővel lebomlanak. Néhány közülük raktározódik a szövetekben, mások csak rövid ideig vannak jelen az emberi szervezetben, de kritikus fejlődési időszakban. Az EDC-k magukban foglalják a természetes hormonokat, például ösztrogéneket, androgéneket vagy a növényi eredetű fitoösztrogéneket, a szintetikus hormonokat, valamint minden olyan, akár ipari vegyületet vagy mellékterméket is, amelyek megzavarhatják a hormonháztartást, például policiklusos aromás szénhidrogének, poliklórozott bifénilek, dioxinok, furánok, alkil-fenolok, egyes PPCP-k, peszticidek [46].

A 3.11. táblázatban a főbb EDC-csoportokat mutatjuk be felhasználásuk néhány példájával.

3.11. táblázat

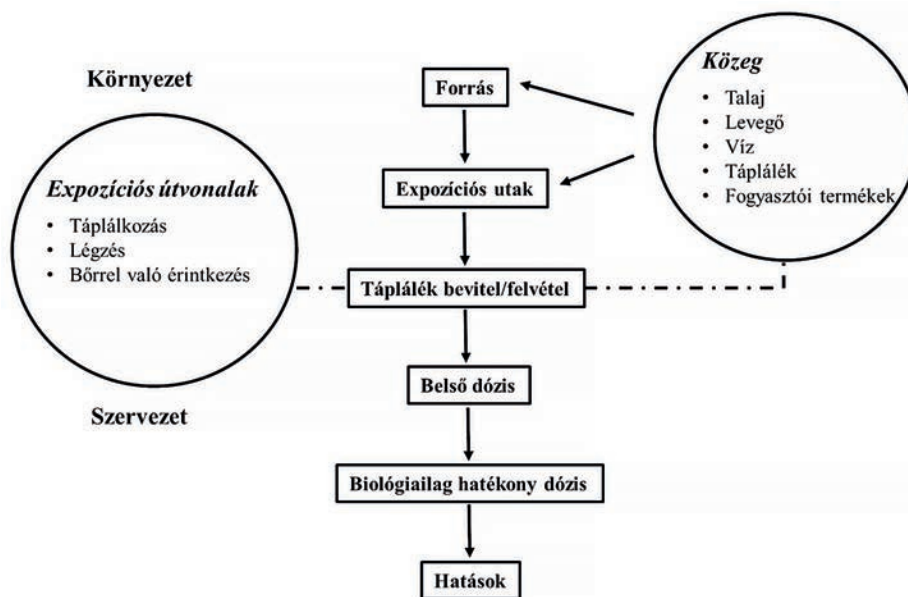
A főbb EDC-csoportok és felhasználásuk [46]

EDC-csoport	Példa	Felhasználás
Polihalogénezett vegyületek	Poliklórozott bifénilek (PCB) Polibrómozott bifénilek (PBB) Polibrómozott difenil-éterek (PBDE) Perfluor-oktán sav (PFOA) Perfluor-oktán szulfonát (PFOS)	Égésgátló anyagok, felületaktív anyagok
Fenolos vegyületek	Bisfenol A (BPA) Nonilfenol (NP) Oktilfenol (OP)	Lágyítók, felületaktív anyagok, kenőanyagok, illatanyagok, anti-oxidánsok, adalékanyagok
Ftalátok	Di- (2-etil-hexil) -ftalát (DEHP) Di-isononil ftalát Di-izodecil-ftalát (DIDP) Dibutil-ftalát (DBP) Dimetil-ftalát (DMP) Dietil-ftalát (DEP)	Lágyítók, kenőanyagok, illatanyagok, adalékok

EDC-csoport	Példa	Felhasználás
Peszticidek	Triklozán Atrazin Lindán Simazin Endosulfán Diuron Diazinon Diklór-difenil-triklóretán (DDT) Diklór-difenil-diklóroetilén (DDE) Klórpírifosz Kvinalfosz	Antimikrobiális vagy gombaellenes szerek. Kártevők elleni védekezés
Hormonok	Ösztrom (E1) Ösztradiol (E2) 17 α -etinil-ösztrom (EE2) Ösztradiol (E3) Progeszteron Tesztoszteron Fitoösztrogén	Növekedésserkentő szerek, hormonterápia, étrend-kiegészítők
PPCP-k, pszichoaktív anyagok	Atenolol Acetaminofen Bezafibrát Koffein Karbamazepin Kokain Diklofenák N,N-dietil-meta-toluamid (DEET) Klofibrinsav Gemfibrozil Ibuprofen Klaritromicin Linkomicin Naproxen Roxytromicin Szalicilsav Sulfametoxazol Roxitromicin	Hormonkezelések, pszichoaktív anyagok, állatgyógyászati kezelések, agrárpar

Közel 800 olyan vegyületet ismerünk, amelyről tudjuk, vagy feltételezzük, hogy zavarja a hormonreceptorokat, a hormonszintet vagy a hormonképződést. Ezek közül csak néhány az, amelyről egyértelműen kimutatható volt, hogy élő szervezetekben is kifejti zavaró hatását [45].

Számos tanulmány jelent meg, amely kapcsolatot mutat az élővilág gazdagságának csökkenése és az EDC-k között, azonban a közvetlen, ok-okozati összefüggés kimutatása legtöbbször lehetetlen, elsősorban azért, mert nehéz elkülöníteni egyetlen kémiai anyag hatását a jelen lévő számos egyéb kémiai anyag, stresszor és ökológiai faktor között. Ezért egyértelműen annyit lehet megállapítani, hogy a vadon élő állatok és növények számának csökkenésében az endokrin rendszert károsító mechanizmusok nagyon valószínűek, de az összefüggéseket legtöbb esetben nem sikerült bizonyítani. A legtöbb humán adat olyan vizsgálatokból származik, amelyet olyan emberek körében gyűjtöttek, akik munkájuk során folyamatosan kapcsolatba kerülnek az adott szennyező anyaggal (például mezőgazdasági munkások peszticidekkel, vegyi anyagot gyártó üzemek munkásai különböző vegyi anyagokkal stb.), illetve akik véletlenszerűen, balesetből adódóan nagy mennyiségű vegyszerrel érintkeztek. Az expozíció és hatás közötti összefüggést a 3.14. ábra mutatja.



3.14. ábra

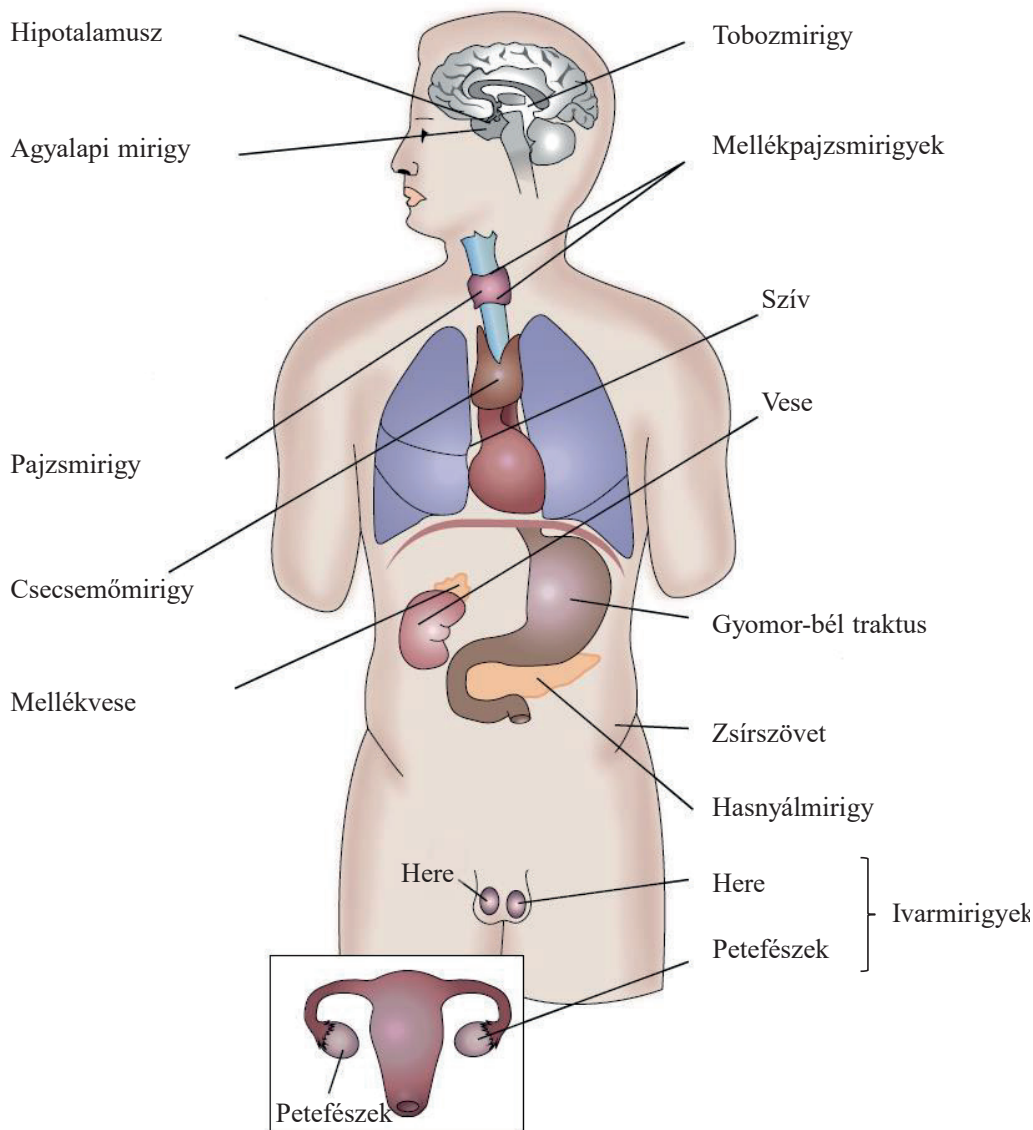
Az expozíció és a hatás közötti összefüggés [47]

Az elmúlt évtizedekben jelentősen nőtt azoknak a tanulmányoknak a száma, amelyek összefüggést mutatnak az EDC-k és egyes emberi betegségek között. Mivel az epidemiológiai vizsgálatok csak kapcsolatot, nem ok-okozati összefüggést tudnak kimutatni, állatvizsgálatokat is fel kell használni, hogy bizonyítékokat lehessen gyűjteni a betegségek és az EDC-k közötti kapcsolatáról. Állatkísérletek segítségével kimutathatók ok-okozati összefüggések, azonban a laboratóriumi állatokban kiváltott hatásokból nem minden esetben lehet egyértelműen következtetni az emberben kiváltott hatásra. Mivel emberkísérleteket nem szabad folytatni, az epidemiológiai vizsgálatok segíthetnek ezen kérdések eldöntésében, de többek között a fent említett koktélt hatás miatt sem mindig egyértelmű ezen vizsgálatok eredménye. A helyzetet tovább bonyolítja a betegség kialakulásának komplexitása, amely egyénenként változó lehet. Így sok esetben talán soha nem leszünk képesek egyértelműen igazolni az ok-okozati összefüggést [48].

3.3.4. Működési mechanizmus

Az EDC-k hatásának megértéséhez a hormonrendszerrel is érdemes röviden említést tenni.

A hormonrendszer feladata, az idegrendszerrel szorosan együttműködve, a szervezet homeosztázisának (a belső környezet állandóságának) a fenntartása, amelynek során különböző kémiai jelátvivő molekulák termelődnek, például neurotranszmitterek, hormonok. A hormonokat az úgynevezett belső elválasztású (endokrin) mirigyek (például petefészek, mellékvese, hasnyálmirigy stb.) termelik. E molekulák a véráramon keresztül jutnak el a célszervekhez, szövetekhez, ahol kifejtik élettani hatásukat, például befolyásolják a sejtek metabolizmusát és energiaegyensúlyát, a reprodukív rendszer működését, a tejelválasztást stb. [49]. Az egymástól távol eső, egymással fizikai kapcsolattal nem rendelkező, belső elválasztású mirigyek együttesen alkotják a hormonrendszert vagy más néven az endokrin rendszert (3.15. ábra).



3.15. ábra

Az endokrin rendszer [45]

A hormonrendszer visszacsatolós finomszabályozás alapján működik, amelynek során a termelt hormon mennyisége visszahat az azt termelő mirigyre, és befolyásolja a további hormontermelést. A hormonok és jelátviteli mechanizmusok összehangolt működése kulcsfontosságú a szövetek és az egész szervezet megfelelő működése szempontjából. Ez nemcsak az emberi szervezetben, hanem az alacsonyabb rendű szervezetekben, a gerincesek és a gerinctelenek esetében is igaz, nagyon sokszor igen hasonló molekulák, receptorok segítségével történik a homeosztázis fenntartása. A hormonrendszer rendkívül finoman hangolt működésébe bármilyen beavatkozás komoly következményekkel járhat, a hormonrendszert zavaró vegyületeket ezért különösen aggályosnak tekintjük.

Az EDC-k hatásmechanizmusa sokféle lehet, egyes EDC-k közvetlenül hatnak a hormon receptorára és kompetitív módon annak helyére kötődnek, és aktiválják a receptort, vagy gátló hatást fejtenek ki, esetleg megakadályozzák a hormon kapcsolódását a receptorhoz. Más EDC-k azokat a fehérjéket befolyásolják, amelyek a hormonok szállítását végzik, ezáltal gátolják azok normál funkcióját. Egyes mikroszennyezők képesek több hormonreceptorhoz is kapcsolódni. Az EDC-k zavaró hatása többek között meddőséget eredményezhet, vagy csökkent termékenységet, tanulási és memóriazavarokat, szív-érrendszeri betegségeket okozhat. Napjainkra egyértelművé vált, hogy az EDC-k a zsírszövet kialakulását és a súlygyarapodást is befolyásolják, így szerepük lehet az elhízás kialakulásában is. A hormonrendszer zavarására a szöveti fejlődés időszaka a legérzékenyebb. Egy alacsonyabb dózis, amely a felnőtteknél még nem okoz károsodást, a fejlődő szervezetben jelentős károsító hatással bírhat. Ezért fontos mind a fejlődési periódus, mind a hosszú távú nyomon követés, hogy az esetleges látens hatásokat is detektálni lehessen.

Az EDC-k egy részének hatásmechanizmusa hasonló a természetes ösztrogénhez (17 β ösztradiol vagy E2), és az ösztrogén receptorhoz képesek kötődni. Ezeket a vegyületeket *xenoösztrogéneknek* nevezzük. Az ösztrogénhatást kiváltó EDC-k a természetes ösztrogénhormonnal kompetitív módon képesek kapcsolódni a progeszteron- és ösztrogén receptorokhoz (ER), és képesek transzaktiválni mindkét ösztrogén receptort (ER α , ER β).

A különböző xenoösztrogének biológiai hatása között jelentős különbségek lehetnek, például a BPA körülbelül 20 ezerszer kevésbé hatásos, mint a 17 β ösztradiol. A 3.12. táblázat néhány xenoösztrogén ekvivalencia faktorát mutatja be a 17 β ösztradiolhoz képest. Az *ekvivalencia faktor* az adott anyag hatékonyságát mutatja a legpotensebb anyaghoz képest.

3.12. táblázat

Xenoösztrogének ekvivalenciafaktorai a 17 β ösztradiolhoz képest [4]

Vegyület	EEF
17 β -ösztradiol (E2)	1,0
Ösztron (E1)	0,01–0,1
17 α -etinil-ösztradiol (EE2)	0,8–1,9
Ösztriol (E3)	0,01–0,08
Biszfénol A (BPA)	$5,0 \times 10^{-5} - 6,0 \times 10^{-5}$
Nonilfenol (NP)	$7,2 \times 10^{-7} - 1,9 \times 10^{-2}$
Nonilfenol etoxilátok	$2,0 \times 10^{-7} - 1,3 \times 1^{-5}$
Oktilfenol	$1,0 \times 10^{-5} - 4,9 \times 10^{-4}$

A hormonok alacsony dózisban hatnak, erős affinitással kapcsolódnak a receptoraikhoz. Egyes EDC-k erős affinitással kötődnek nukleáris receptorokhoz (például tributil-ón kötődése a PPAR γ receptorhoz, elhízásban lehet szerepe), így nagyon alacsony dózisban is hatásosak. Az EDC-k akkor is tudnak alacsony dózisban is hatás kiváltani, ha az affinitásuk a receptorhoz gyengébb, mint a receptor természetes liganduma. Ennek több oka lehet, például a receptor nagy abundanciája miatt több receptorhoz is képes kötődni ugyanaz az EDC. Így egy adott EDC hatékonyságát több tényező befolyásolja, és meg is magyarázza, hogy az emberek egyes fejlődési stádiumaik során miért sokkal érzékenyebbek a hormonrendszer zavarására, mint például a fejlődő magzat- és csecsemőkorban.

Egyes xenoösztrogéneket sokáig nem tartották az emberi szervezetre nézve veszélyes vegyületeknek, mert olyan gyenge hatásúak voltak, hogy nem tudták befolyásolni az ösztradiol működését. Amikor azonban elegendő számú, különböző xenoösztrogén együtt volt jelen – olyan koncentrációban, amelynél az egyes vegyületek önmagukban még nem váltottak ki hatást –, együttes

hatásuk már mérhető volt. A koktéllhatás-vizsgálatok eredménye alapján kiderült, hogy az egyes hatások jellemzően összeadódnak, így amennyiben ismerjük a keverék összetevőit, megjósolható a koktéllhatás is [45].

Az EDC-k számos területen károsan befolyásolhatják az élőlények, közöttük az ember egészségét. Alább néhányat emelünk ki a teljesség igénye nélkül:

- nőstény/női reprodukív rendszer,
- hím/férfi reprodukív rendszer,
- vadon élő fajok és populációk számának csökkenése,
- pajzsmirigy működése,
- idegrendszeri fejlődés,
- metabolikus betegségek,
- immunrendszer működése.

Az EE2 és más ösztrogén hatású anyagok a szennyvíztisztítókon keresztül bejutnak a felszíni vizekbe. A világ népességében a fogamzó korú nők 8,8%-a (körülbelül 104 millió nő) szed fogamzásgátlót. Az EE2 napi adagja jellemzően 20-35 µg, amelyet az emberi szervezet bomlástermékek, glükuronid és szulfát konjugátok formájában ürít, amelyek kevésbé aktív anyagok. Napjainkra a kutatók felfedezték, hogy a mikroorganizmusok anyagcseréjének eredményeként a bomlástermékek a szennyvíztisztító telepeken az eredeti EE2 vegyületté alakulnak vissza, amelyek a felszíni vizekbe juthatnak [50] [51].

A vízi élőlények közül a halakat tartjuk az endokrin rendszert károsító anyagokra az egyik legérzékenyebb csoportnak, illetve a halakat vizsgálták a legalaposabban. Az ivarsejtek termelésének csökkenését, ivarváltást és nemzőképtelenséget mutattak ki halakban. Csigák esetében a tributil-ón hormonrendszert befolyásoló hatását mutatták ki, amelyet gerincesek között halaknál is igazoltak, a halak a csigákhoz hasonlóan érzékenyek bizonyultak a környezeti koncentrációban jelen lévő tributil-ónra [44].

3.3.5. A szerves mikroszennyezők káros hatása a vízi környezetre és a tápláléklánra

Az elmúlt években komoly erőfeszítéseket tettek, hogy felmérjék az új szennyező anyagok jelenlétét a vízi környezetben és káros hatásait a vízben élő szervezetekre. A legtöbb új szennyező esetében akut toxikus hatások mg/l koncentrációban jelentkeznek a vízi élőlényeken, míg a környezetben jellemzően a ng/l–µg/l koncentrációtartományban fordulnak elő. A nagyon alacsony koncentrációban előforduló szennyező anyagok feltehetően nem idéznek elő látványos toxikus hatást, inkább apróbb változásokat okozhatnak az élőlény egészségében és élettani működésében. Ezeknek az apróbb változásoknak potenciálisan káros ökológiai hatásai lehetnek, amelyek a populáció szintjén és a biodiverzitás változásában nyilvánulhatnak meg [44]. Az új szennyezők közül számos esetben igazolták a hormonzavaró hatást, amely többek között az ivarsejtek termelésének gátlását, ivarváltást, petefészek-sorvadást, termékenységsökkenést okozhat. A nemzőképtelenség csökkenése közvetlenül hat a populáció méretére, illetve káros hatása lehet a táplálékhálózatra is [44]. Az új szennyezők viselkedést befolyásoló hatásának is komoly következményei vannak, amelyeket elsősorban a pszichoaktív szerekkel hoznak összefüggésbe. A szorongást csökkentő és antidepresszáns gyógyszerek halak esetében képesek az aktivitást növelni, gátolni az agresszív viselkedést, a napi aktivitás szintjét csökkenteni, és a zsákmányelfogás képességét csökkenteni. A venlafaxin antidepresszáns esetében neurotoxikus hatást mutattak ki [44]. Számos gén változását figyelték meg új szennyezők hatására, amelyek a szteroidtermelést, nemi differenciálódást,

immunválasz kialakulását és fejlődését befolyásolták, illetve génexpresszió-változásokat is kimutattak halakban [44].

Az új szennyezők hatásának vizsgálata során gyakran több generáción keresztüli vizsgálat mutat rá a szennyező anyag populációt érintő káros hatására. A több generációt érintő expozíció káros hatására egy kanadai vizsgálat is rávilágított, amelynek során 2 generáción keresztül vizsgálták az EE2 hatását. Csupán az egymást követő harmadik nyáron vált nyilvánvalóvá a káros hatás, azaz a populáció összeomlása, amelyet az adott évben született fiatal egyedek hiánya okozott. Az egyéb hormonális változások mellett a faj szinte teljesen eltűnt a tóból. Bizonyos esetekben az expozíció során az egymást követő generációk érzékenyebben reagálnak a szerves szennyező anyagra, például az EDC-hatású nonilfenol, 17 β -ösztadiol és EE2 esetében a második generáció súlyosabb szöveti elváltozásokat mutatott, mint az első generáció [44].

Az élőlények *adaptív változásokkal* igyekeznek alkalmazkodni a megváltozott körülményekhez. Ezt elérhetik genetikai változásokkal, mutációkkal, illetve csak a fenotípusban megjelenő változásokkal, amelynek során a génállomány nem változik, de segítik a megváltozott körülmények közötti túlélést (*fenotípusos heterogenitás*). Az epigenetikai változások képesek szabályozni az élőlény fenotípus-változását anélkül, hogy a DNS-szekvenciájában változás jönne létre. Az epigenetikai szabályozás során a DNS-hez funkcionális csoportok (metilcsoport, aldehidcsoport stb.) kapcsolódnak (vagy szakadnak le), amelyek befolyásolják az adott gén kifejeződését. Az ilyen változások néhány generáción keresztül az utódokba is átöröklődhetnek. Adaptív változásokat kimutattak nitrogéntartalmú vegyületek, poliaromás szénhidrogének és peszticidek esetében is. PFOS-expozíciót követően a vegyület által kiváltott epigenetikai változások a második generációban is megmaradtak, miután a PFOS-expozíció megszűnt [44].

Amikor a toxicitás az egyed növekedését, szaporodását, illetve túlélését érinti, a hatások a populáció szintjén is megnyilvánulnak. Ezek a hatások leggyakrabban nem specifikusak, így ezen változások csak ritka esetekben vezethetők vissza egyetlen adott környezeti szennyező anyagra. Ahhoz, hogy meg tudjuk jósolni az adott szerves mikroszennyező közvetett és közvetlen hatását a különböző trofikus szintekre, az adott mikroszennyező toxikus hatását vizsgálni kell az egyed, a populáció, a közösség és az egész ökoszisztéma szintjén is. Ezek az adatok azonban legtöbbször hiányoznak. Egyetlen olyan tanulmányról tudunk, amely képes volt minden kétséget kizáróan igazolni egy szerves mikroszennyező közvetett hatását a tápláléklánra [44]. Kidd és munkatársai kísérleti tóban végeztek vizsgálatokat EE2-vel 5-6 ng/l környezeti koncentrációban, amely nem okozott direkt toxicitást a tóban élő algákban, mikrobiális közösségben, zooplanktonban, bentoszban. A vizsgálat során mind direkt, mind indirekt hatást kimutattak, amely a tűzcelle közeli kihalását és további halfajok populációcsökkenését okozta a tóban, amelyek közül a tavi pisztráng populációcsökkenését nem az EE2 közvetlen hatása, hanem az általa fogyasztott kis halak populációjának csökkenése, ezáltal csökkenő táplálékmenyisége okozta. További közvetett hatás volt az egyes planktonfajok abundanciájának növekedése, feltehetően a halak populációcsökkenése miatt [52]. Az itt bemutatott vizsgálat olyan kísérleti tóban történt, ahol éveken keresztül viszonylag kontrollált körülmények között tudták vizsgálni a környezetet és a vízi élőlényeket. A tápláléklánc komplexitása miatt, a mikroszennyezők egyes fajokra kifejtett eltérő hatása miatt, valamint a környezetben jelen lévő szerves mikroszennyezők koktéllhatása miatt nehezen jósolható meg az adott mikroszennyező egész ökoszisztémára kifejtett hatása.

Amikor azonban egy adott szerves mikroszennyező okozta környezeti szennyeződés megszűnik, például betiltják a használatát, az érintett biológiai rendszer hosszabb-rövidebb idő alatt képes regenerálódni.

3.3.6. A mikroszennyezők toxikus hatásának meghatározása

A szerves mikroszennyezők és metabolitjaik nagyon alacsony koncentrációban vannak jelen a környezetben, jellemzően nem okoznak akut toxicitást, azonban hosszú távon krónikus betegségek kialakulásához vezethetnek [53]. Az egyik legnehezebb feladat az, hogy meg tudjuk becsülni, hogy ezek a vegyületek milyen potenciális veszélyt jelentenek az ökoszisztémára és közvetlenül az emberre. A hosszú évek expozíciójának hatása nehezen mérhető, ennek ellenére a mikroszennyezők környezetben történő jelenlétét, felhalmozódását számos toxikus biológiai hatással hozták összefüggésbe.

A környezeti szennyező anyagok toxikus hatásainak megállapítására többek között az ökotoxikológiai mérések eredményeit használják fel.

Az ökotoxikológia a már ismert és az új szennyező anyagok környezetre gyakorolt ökológiai hatását tanulmányozza. Az ökotoxikológia számos tudomány, a fizika, kémia, biológia (mikrobiológia, élettan, botanika, zoológia, ökológia, genetika stb.), toxikológia, statisztika elveit és eredményeit felhasználja. A *környezettöxicológia* a vegyi anyagok környezeti kockázatának meghatározásához szükséges alapvető adatokat szolgáltatja, vagyis a vegyi anyag hatására vonatkozó információkat. A környezeti minőségi kritériumoknak, így a határértékeknek is a vegyi anyag hatásán, a dózis-válasz, illetve a koncentráció-válasz összefüggés ismerete alapján meghatározható, nem káros környezeti koncentráción kell alapulniuk. A vegyi anyagok környezeti kockázatának számszerűsített értéke képezi az alapját a környezetvédelemmel, környezetgazdálkodással kapcsolatos döntéseknek [54].

Ökotoxikológiai tesztek

Az ökotoxikológiai tesztek alapvető feladata az ökoszisztémát vagy az egyes ökoszisztématagokat károsító vegyi anyagok hatásának mérése standard körülmények között. A környezetben megtalálható szerves mikroszennyezők esetében nem vizsgálhatunk dózist, mint például mérgezések esetén, amikor mérhető, hogy az adott anyagból mennyi jutott a szervezetbe. Ezért az ökotoxikológiai vizsgálatoknál dózis helyett környezeti koncentrációkat kell vizsgálni. A vízi környezetben élő állat, például hal, a vízben található mikroszennyezőket több forrásból fel tudja venni: a táplálékkal, a bőrön, kopoltyúin keresztül.

Az ökotoxikológiai tesztek osztályozhatjuk a

1. tesztelés időtartama,
2. tesztorganizmus faja,
3. tesztrendszer fajösszetétele szerint.

Az akut toxicitás, vagyis a vegyi anyagnak egyszeri kitettség alkalmával kiváltott direkt hatását *akut tesztek* segítségével mérjük. Ezek általában 24–96 óra időtartamúak a leggyakrabban alkalmazott tesztorganizmusoknál (például alga, *Daphnia*, hal, madár, patkány, csírázásgátlási és növénynevelkedési tesztek), míg mikroorganizmusok esetében néhány percesek. Az ökotoxikológiai vizsgálatokhoz alkalmazott tesztorganizmusok jellemzően, de nem kizárólag egy fajhoz tartoznak. Gyakran előfordul, hogy az akut toxicitás mérésekor a vizsgálati idő lejártá után jelentkezik hatás, emiatt szükséges hosszú távú, úgynevezett krónikus tesztek elvégzése is.

A *krónikus tesztek* időtartama függ a tesztorganizmus életidejétől és reprodukciós ciklusának hosszától. A kísérleti élőlény élethosszának nagyobb részét magában foglalja, csupán egy-két generációt fog át. Jellemzően 20-30 napig tartanak, de ritkán akár 200 napig is eltarthatnak. A krónikus

tesztek során az utódnemzésre gyakorolt hatást is mérni lehet, ezeket *reproduktivitási teszteknek* nevezzük, míg az utódokban jelentkező fejlődési rendellenességeket *teratogenitási teszteknek* [43].

Az *egy-fajú teszteket* általában akut tesztelesekhez használjuk, de körültekintően kell eljárni a megfelelő tesztfaj kiválasztásánál. Egy-fajú tesztet érdemes végezni a toxikus hatások prognosztizálásánál, illetve ha egy adott faj védelme az elsődleges célunk, míg a teljes ökoszisztémára vonatkozó hatás előrejelzésére a több fajt alkalmazó tesztek használatosak.

A *több fajt alkalmazó tesztek* két vagy több faj közötti, illetve a közösségen belüli kölcsönhatásokat vizsgálják, illetve elemezhető az élő szervezet kölcsönhatása az abiotikus faktorokkal, például adott szerves mikroszennyezővel [55]. A több fajt alkalmazó tesztek a *mikrokozmosz- és mezo-kozmoszmodellek*, valamint a szabadföldi kísérletek [56].

A tesztelekre szánt anyag koncentrációjának növelésével mérjük a tesztorganizmuson kiváltott hatást, azaz az ökotoxikológiai végpontot, amely mindig az adott vizsgálati céltól függ, lehet bármilyen biokémiai, fiziológiai, genetikai vagy *morfológiai változás*, de lehet ökoszisztémaszintű változás is, például fajeloszlás változása.

Biokémiai, fiziológiai változás mérésére gyakran enzimaktivitás-változást mérnek, például ATP-áz, luciferáz aktivitást. A vízvizsgálatoknál használt BOI₅ respirációs teszt is a biokémiai vizsgálatok közé tartozik, amely a víz mikrobiomjának vagy a tesztorganizmusnak a légzését (oxigénfogyasztását) méri [55].

A *karcinogenitás (rákkeltő hatás) és a mutagenitás* kimutatására egyre inkább a szövettenyészeteket és mikroorganizmusokat alkalmazó géntoxikológiai gyorseszteket használják, amelyek végpontja a mutáció. A leggyakrabban használt tesztek az Ames-teszt, az SOS-chromoteszt és a Mutatox-teszt:

- Az *Ames-teszt* során a *Salmonella typhimurium* hisztidin auxotróf törzset használ, amely eredetileg nem képes hisztidint előállítani, de mutáció esetén képessé válik rá, és hisztidinmentes táptalajon is képes lesz növekedni.
- Az *SOS-chromotesztet* az Ames-teszt komplementereként használják, egyszerű kolorimetriás teszt, amely az *E. coli* DNS-károsodását méri az SOS DNS-javító rendszer aktiválódása alapján.
- A *Mutatox-teszt*, *Photobacterium phosphoerum* sötét mutánsát használja. Genotoxikus anyag, DNS-szintézist gátló, illetve direkt mutagén anyag jelenlétében visszanyeri lumineszcenciáját [55].

A rákkeltő hatású anyagok osztályozását a Nemzetközi Rákkutató Ügynökség (*International Agency for Research on Cancer – IARC*) osztályozása alapján végezzük (3.13. táblázat).

3.13. táblázat

A daganatkeltő anyagok besorolása az IARC szerint [57]

IARC osztály	Magyarázat	Nyilvántartott anyagok száma	Példák
1	Emberben epidemiológiai adatokkal is bizonyítottan daganatkeltő anyagok	120	Lindán, PCB-126, Benzo[a]pirén
2A	Emberben valószínűleg daganatkeltő anyagok (állatkísérletekben bizonyított hatás, de a humán epidemiológiai adatok még nem elegendők, vagy nem konkluzívak)	88	Sztirén, Glifozát
2B	Emberben feltehetően daganatkeltő anyagok (állatkísérletekben valószínű daganatkeltő hatás, humán epidemiológiai adatok hiányoznak, vagy elégtelenek)	313	Microcystin-LR, vinil acétát
3	Emberben daganatkeltés szempontjából nem besorolható anyag	499	Dikofol, fenol
4	Nem rákkeltő		

A koncentráció és a hatás összefüggését ábrázoló úgynevezett dózis-hatás vagy *koncentráció-hatás görbe* legtöbbször szigmoid alakú. Ez a görbe a vegyi anyag koncentrációjának függvényében ábrázolja a toxikus hatást, vagyis a tesztorganizmus választát [43].

Akut vizsgálatok esetén a koncentráció-hatás görbéről leolvasható a görbe meredeksége, valamint a 10, 20, 50 vagy 90%-os gátlást okozó koncentráció, ezt különbözőképpen lehet megadni [43]:

- *azonos hatásos koncentráció* (*Effective Concentration – EC*), például EC_{50} , az 50%-ra csökkent válasz elérésekor (például lumineszcencia esetén a fényintenzitás felére csökken) mért vegyianyag-koncentráció.
- *halálos koncentráció* (*Lethal Concentration – LC*), például LC_{50} , amennyiben a végpont a letalitás, akkor az a vegyianyag-koncentráció, amely a tesztorganizmusok felét elpusztítja.

A *krónikus toxicitás vizsgálatok során* nyert koncentráció-hatás görbékből az alábbi értékeket szokták megadni [43]:

- **LOEC** (Lowest Observed Effects Concentration) – az a legkisebb *koncentráció*, amelynek hatása már megfigyelhető.
- **LOEL** (Lowest Observed Effects Level) – az a legkisebb *dózis*, amelynek hatása már megfigyelhető.
- **NOEC** (No Observed Effects Concentration) – az a legnagyobb vegyianyag-*koncentráció*, amelynek még nincs megfigyelhető hatása egy élőlény hosszú távú kitettsége esetén. A NOEC és a **LOEC** egymásból számíthatóak: $NOEC = LOEC/2$.
- **NOEL** (No observed Effects Level Concentration) – a **NOEC** analóg kifejezése, az a legnagyobb *dózis*, amelynek még nincs megfigyelhető hatása egy élőlény hosszú távú kitettsége esetén, ezt a dózist alkalmazó toxikológiában használják.
- **NOAEC** (No Observed Adverse Effects Concentration) – az a legnagyobb *vegyianyag-koncentráció*, amelynek még nincs megfigyelhető hatása egy élőlény hosszú távú kitettsége esetén.
- **NOAEL** (No Observed Adverse Effects Level) – az a legnagyobb *vegyianyag-dózis*, amely még nem okoz megfigyelhető káros hatást.
- **MATC** (Maximum Allowable Toxicant Concentration) – a szennyező anyag maximális, még megengedhető koncentrációja. A **LOEC**- és **NOEC**-érték átlagaként számítható: $MATC = (LOEC + NOEC)/2$. A **MATC**-érték krónikus hatáson alapuló küszöbkoncentráció, amelyet környezeti minőségi kritériumként is alkalmazhatnak, illetve olyan vegyianyag-határértékként, amelynek meghatározásakor a vegyi anyag káros (például toxikus, mutagén stb.) hatását vették figyelembe.

A fenti értékek a vizsgált vegyi anyag hatásait mutatják környezettoxikológiai vizsgálatokban. Azonban az emberre vagy az egész ökoszisztémára vonatkozó hatások vizsgálatára közvetlenül nincs mód, így a toxikológiai és ökotoxikológiai tesztek eredményeinek extrapolációjával vagy statisztikai adatok alapján következtetünk egy adott vegyi anyag emberre, illetve az ökoszisztéma egészére vonatkozó hatásaira. Az ökoszisztémára előrejelezhetően károsan nem ható, legnagyobb *szennyezőanyag-koncentráció* a **PNEC** (Predicted No Effect Concentration), amelyet leggyakrabban faktoriális módszerrel képeznek akut és/vagy krónikus ökotoxikológiai teszteredményeikből. A bizonytalansági faktorok 1 és 1000 között változnak, a nagyobb szám a nagyobb bizonytalanságra utal. Az alkalmazott biztonsági faktorok a felhasznált tesztek információtartalmával és környezeti realizmusával arányosak. [43] A **PNEC**-értéket szokták alkalmazni a környezeti minőségi kritériumok és határértékek megállapítására.

A *mikrokozmoszmodellek* laboratóriumban végzett „kisméretű, sokfajú ökológiai tesztrendszerek, amelyek felhasználási célja ökotoxikológiai tesztelés, biodegradáció és bioakkumuláció

vizsgálata, veszélyes vegyi anyagok viselkedésének és hatásának jellemzése komplex ökológiai rendszerben. Az egyetlen fajt alkalmazó ökotoxikológiai tesztekhez képest környezeti realitása nagyobb, jobban modellezi az ökoszisztémát, jól vizsgálhatók a fizikai-kémiai és biológiai kölcsönhatások a szennyező anyag, a környezeti elem és fázis valamint a biota egyes tagjai között” [43].

A modell méretét nem szabványosították. Az adott teszt választásánál figyelembe kell venni, hogy a vizsgálandó anyag hatását vízi vagy szárazföldi környezetben kívánjuk vizsgálni. Vízi szervezeteknél a teljes testfelület érintkezésbe kerülhet a toxikus anyaggal, így a bőrön keresztüli felvétel, a táplálkozás és légzés során történő abszorpció nehezen választható el. Az alábbiakban a vízi ökoszisztémára speciális ökotoxikológiai tesztek részletezzük.

A *Standardizált vízi mikrokozmosz (SAM)* laboratóriumban kialakított, több fajt alkalmazó teszt. A fajok kiválasztásánál elsődleges szempont, hogy a vízi táplálékláncban funkcionálisan központi szerepet töltsenek be (algák, állati egysejtűek, ágascsapú rákok, kagylósrákok, kerekeshéjűek). A mikrokozmoszt alkotó fajok típusa és száma, valamint a kísérleti feltételek (hőmérséklet, pH, megvilágítottság mértéke) pontosan meghatározottak a tesztelés időtartama alatt. A 64 napig tartó laboratóriumi megfigyelés során a vizsgálandó vegyi anyagot heti gyakorisággal ismételt adagolják a mikrokozmoszrendszerhez, illetve szintén hetente mintát véve a kísérleti anyagból kémiai és biológiai méréseket végeznek. Detektálják a vizsgált szennyező anyag koncentrációjának változását, mérik az oldott oxigén és pH-értékét, valamint meghatározzák az algaszám és a fajeloszlás módosulását.

A *szabadföldi vízi mikrokozmosz* a mérete alapján a mikro- és mezokozmoszmodellek között helyezkedik el. Elsődlegesen a peszticidok biológiai hatásának vizsgálatára alkalmazzák. Benne a trofikus szintek száma nagyobb, mint a *SAM*-teszteknél, ezért alkalmas mesterséges tavakban lejátszódó ökológiai folyamatok szimulálására. A kísérlet során vízinövényeket, fito- és zooplanktonfajokat, makrogerinctelen szervezeteket és halakat is betelepítenek a modellezett rendszerbe. Viszonylag kis mérete miatt (körülbelül 6 m³) lehetőség van párhuzamos vizsgálatokra és elegendő számú ismétlésre, viszont kevésbé kontrollálható. A laboratóriumi mikrokozmosz-kísérleteknél a vizsgálati feltételek irányíthatók, míg a szabadföldi modelleknél a környezeti hatások, időjárás változásai, hidrogeológiai tényezők nagymértékben befolyásolhatják a kapott eredményeket.

A *mezokozmoszmodelleket* általában a szabadban alakítják ki, gyakran mesterségesen létrehozott tavak, mocsaras területek, víztározók, kertek vagy mesterséges erdők formájában valósulnak meg. A mezokozmosz-kísérletek már alkalmasak a tényleges ökoszisztémaszintű folyamatok szimulálására. A mezokozmosz-vizsgálatok mintegy átmenetet képeznek a mikrokozmosz és a szabadföldi kísérletek között.

Szabadföldi vizsgálatok: a teljes ökoszisztémára való extrapolálás ezeknél a kísérleteknél a legbiztonságosabb, viszont igen költséges a kivitelezésük. A kapott eredmények alkalmasak a „lab-to-field” problémák feloldására, vagyis elfogadható választ adnak arra a kérdésre, hogy a laboratóriumi vizsgálatok mennyire és milyen mértékben tükrözik vissza a valódi ökoszisztémákban lejátszódó folyamatokat [56].

Nem létezik olyan teszt, amely minden toxikus anyag tesztelésére alkalmas, illetve minden tesztorganizmus máshogy reagál ugyanarra a szennyezőre. Ezért jellemzően különböző fejlettségű szervezeteket használnak, a baktériumoktól egészen az emlősökig. A vizsgálatok lefolytatását szigorú előírások, szabványok szerint kell végezni, hogy az EU bármely laboratóriumban végzett vizsgálattal össze lehessen hasonlítani. A vízi ökoszisztémák vizsgálatára alkalmazható biológiai és ökotoxikológiai tesztek, módszereket a 3.14. táblázat tartalmazza.

3.14. táblázat

A vízi ökoszisztémák vizsgálatára alkalmazható módszerek [58]

	Tesztorganizmus vagy módszer	Tesztorganizmus válasza vagy végpont
Egyfajú, akut toxicitástereszték, laboratóriumi	Hal	Halál
	Daphnia	Halál, bénulás
	Bakteriális lumineszcencia	Fénykibocsátás
	Daphnia IQ-teszt	Enzimgátlás
	Rotokit F	Halál
	Thamnotokit F	Halál
	Toxichromotest	Enzimgátlás Mutáció
Ames-teszt, SOS-chromotest, Mutatox-teszt		
Egyfajú, szubletális toxicitástereszték, laboratóriumi	Protozoa/baktérium	Populációnövekedés
	Alga	Populációnövekedés
	Daphnia	Szaporodás
	Hal	Korai fejlődési stádium, növekedés, kromozóma-rendellenesség
Lemna-teszt		
		Kolónianövekedés
Sejt/szövet-toxicitástereszték, laboratóriumi	In vitro szövet teszt	Növekedés, halál, szöveti elváltozás
Korai figyelmeztető vagy félfolyamatos terepi toxicitástereszték	Hal	Légzés Rheotaxis Úszási viselkedés
	Alga	Termelékenység
	Baktérium	Lumineszcencia Légzés
	Daphnia	Úszási aktivitás
	Kagylók	Kopoltyúmozgás
Terepi toxicitástereszték	Fogvatartott tesztorganizmus	Halál, növekedés, szaporodás, bioakkumuláció, biomarker-képződés, lizoszómastabilitás stb.
Terepi hatások megfigyelése	Ökoepidemiológia kiválasztott fajoknál: hal, <i>Chironomus</i>	Betegségek, morfológiai változások előfordulása
	Indikátorfajok	Jelenléte vagy hiánya
	Közösség összetétele: bentikus makrofauna, kovamoszatok	Faji összetétel, diverzitás, eloszlás
	Ökológiai működés	Termelékenység növekedése, légzés, biomasz-fluktuáció, lebomlás, anyagforgalom

Bibliográfia

1. UNESCO WWAP. Wastewater: The Untapped Resource. 2017.
2. Geissen V, Mol H, Klumpp E, Umlauf G, Nadal M, Ritsema CJ. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*. 2015;3(2015):57–65.
3. Clarke BO, Smith SR. Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. *Environment International*. 2011;37(1):226–247.
4. Burkhardt-Holm P. Linking Water Quality to Human Health and Environment: The Fate of Micropollutants [Internet]. 2011. [letöltve: 2020. 07. 01.] Elérhető: www.researchgate.net/publication/268328108_Linking_Water_Quality_to_Human_Health_and_Environment_The_Fate_of_Micropollutants
5. Wilkinson J, Hooda PS, Barker J, Barton S, Swinden J. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environ Pollut*. 2017;231(Pt 1):954–970.
6. Priority Substances, Priority Substances and Certain Other Pollutants according to Annex II of Directive 2008/105/EC. 2008.

7. Petrie B, Barden R, Kasprzyk-Hordern B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Res.* 2015;72:3–27.
8. Lapworth DJ, Baran N, Stuart ME, Ward RS. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environ Pollut.* 2012;163:287–303.
9. European Commission. Sewage Sludge Brussels: European Commission; 2016 [letöltve: 2018. 10. 10.]. Elérhető: <http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/index.htm>
10. Ellis JB. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. *Environ Pollut.* 2006;144(1):184–189.
11. Elliott SM, Erickson ML, Krall AL, Adams BA. Concentrations of pharmaceuticals and other micropollutants in groundwater downgradient from large on-site wastewater discharges. *PLoS one.* 2018;13(11):e0206004.
12. Pérez-Lucas G, Vela N, El Aatik A, Navarro S. Environmental Risk of Groundwater Pollution by Pesticide Leaching through the Soil Profile. In: Larramendy M, Soloneski S, editors. *Pesticides – Use and Misuse and Their Impact in the Environment.* 2019.
13. USGS [Internet]. [letöltve: 2019. 09. 09.]. Elérhető: https://toxics.usgs.gov/regional/emc/transport_fate.html
14. Wania F, MacKay D. Peer Reviewed: Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology.* 1996;30(9):390A–396A.
15. Harrison RM. *Principles of Environmental Chemistry: The Royal Society of Chemistry.* 2007.
16. Fenner K, Canonica S, Wackett LP, Elsner M. Evaluating Pesticide Degradation in the Environment: Blind Spots and Emerging Opportunities. *Science (New York, NY).* 2013;341(6147):752–758.
17. Morel FMM, Hering JG. *Principles and Applications of Aquatic Chemistry.* John Wiley & Sons, Inc.; 1993.
18. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology.* 2 ed. Oxford Blackwell Scientific Publications; 1997.
19. Borsodi A, Felföldi T, Jäger K, Makk J, Márialigeti K, Romsics C, et al. Bevezetés a prokarióták világába. Márialigeti K, szerkesztő. Budapest: Eötvös Loránd Tudományegyetem; 2013.
20. Singh R. Biodegradation of xenobiotics – a way for environmental detoxification. *International Journal of Development Research.* 2017;7(7):14082–14087.
21. Musilova L, Ridl J, Polivkova M, Macek T, Uhlík O. Effects of Secondary Plant Metabolites on Microbial Populations: Changes in Community Structure and Metabolic Activity in Contaminated Environments. *Int J Mol Sci.* 2016;17(8).
22. Nzila A. Update on the cometabolism of organic pollutants by bacteria. *Environ Pollut.* 2013;178:474–482.
23. Öllös G. *Természetes és antropogén szerves anyagok.* Budapest: Közlekedési Dokumentációs Kft.; 2006.
24. Evans TJ. Chapter 2 – Toxicokinetics and Toxicodynamics. In: Peterson ME, Talcott PA, editors. *Small Animal Toxicology.* 3rd ed. Saint Louis: W.B. Saunders; 2013. p. 13–19.
25. Arslan M, Ullah I, Müller JA, Shahid N, Afzal M. Organic Micropollutants in the Environment: Ecotoxicity Potential and Methods for Remediation. In: Anjum NA, Gill S, Tuteja N, editors. *Enhancing Cleanup of Environmental Pollutants.* Springer International Publishing AG; 2017.
26. Ijaz A, Imran A, Anwar ul Haq M, Khan Q, Afzal M. Phytoremediation: recent advances in plant-endophytic synergistic interactions. *Plant Soil.* 2016;405(179).
27. Koppel N, Maini Rekdal V, Balskus EP. Chemical transformation of xenobiotics by the human gut microbiota. *Science (New York, NY).* 2017;356(6344):eaag2770.
28. Chhabra RS. Intestinal absorption and metabolism of xenobiotics. *Environmental health perspectives.* 1979;33:61–69.
29. Hodgson E. *Toxicology and human environments.* 1 ed. Academic Press; 2012.
30. Ádány R. *Megelőző orvostan és népegészségtan.* Medicina Könyvkiadó Zrt.; 2011.
31. Nomura D. *NST110: Advanced Toxicology.* Berkeley: University of California; 2013.
32. Arnot J, Gobas F. A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environmental Reviews.* 2006;14:257–297.
33. Arnot JA, Gobas FAPC. A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environmental Reviews.* 2006;14(4):257–297.
34. Massachusetts Institute of Technology. [letöltve: 2019. 05. 06.]. Elérhető: http://mercurypolicy.scripts.mit.edu/blog/wp-content/uploads/2013/01/bioaccumulation_graphic.jpg
35. Ruhí A, Acuña V, Barceló D, Huerta B, Mor J-R, Rodríguez-Mozaz S, et al. Bioaccumulation and trophic magnification of pharmaceuticals and endocrine disruptors in a Mediterranean river food web. *Science of The Total Environment.* 2016;540:250–259.

36. Kobayashi J, Imuta Y, Komorita T, Yamada K, Ishibashi H, Ishihara F, et al. Trophic magnification of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in an estuarine food web of the Ariake Sea, Japan. *Chemosphere*. 2015;118:201–206.
37. Croom E. Metabolism of xenobiotics of human environments. *Progress in molecular biology and translational science*. 2012;112:31–88.
38. Gaushiya M. Process of Xenobiotics Translocation Toxicology. [cited 2019 Dec 18] www.environmentalpollution.in/toxicology-2/xenobiotics/process-of-xenobiotics-translocation-toxicology/4512
39. Dinka DD. Environmental Xenobiotics and Their Adverse Health Impacts-A General Review. *Journal of Environment Pollution and Human Health*. 2018;6(3):77–88.
40. Schwarzenbach RP, Escher BI, Fenner K, Hofstetter TB, Johnson CA, von Gunten U, et al. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science (New York, NY)*. 2006;313(5790):1072–1077.
41. Calvo-Flores FG, Isac-García J, Dobado JA. *Emerging Pollutants Origin, Structure and Properties*. Germany: Wiley-VCH; 2018.
42. Varjani SJ, M CS. Treatment Technologies for Emerging Organic Contaminants Removal from Wastewater. In: Bhattacharya S, Gupta AB, Gupta A, Pandey A, editors. *Water Remediation Energy, Environment, and Sustainability*. Singapore: Springer; 2018.
43. Gruiz K. Bioremediációs kislexikon. 2006 [letöltve: 2020. 07. 12.]. 62 p. Elérhető: <http://mokkka.hu/publications/kislexikon.pdf>
44. Nilsen E, Smalling K, Ahrens L, Gros M, Miglioranza K, Pico Y, et al. Critical Review: Grand Challenges in Assessing the Adverse Effects of Contaminants of Emerging Concern on Aquatic Food Webs. *Environmental toxicology and chemistry*. 2019;38(1):46–60.
45. UNEP, WHO. *State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals*. 2012. 2013.
46. Wee SY, Aris AZ. Endocrine disrupting compounds in drinking water supply system and human health risk implication. *Environ Int*. 2017;106:207–233.
47. WHO. *IPCS Global Assessment Of The State-Of-The-Science Of Endocrine Disruptors*. 2002. Contract No.: WHO/PCS/EDC/02.2.
48. UNEP WHO. *State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals* [Internet]. United Nations Environment Programme and the World Health Organization; 2013. [cited 2020 July 01] Elérhető: www.who.int/ceh/publications/endocrine/en/
49. Knisz J, Radnai B, Gál-Szijártó N, Oláh A. Kémiai szabályozás. In: Oláh A, Stromájer-Rácz T, Radnai B, editors. *Élettan-kórélettan*. 2015. [letöltve: 2020. 07. 23.] Elérhető: <http://tamop.etk.pte.hu/elettan/>
50. Aris AZ, Shamsuddin AS, Praveena SM. Occurrence of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review. *Environment International*. 2014;69:104–119.
51. Archer E, Petrie B, Kasprzyk-Hordern B, Wolfaardt GM. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. *Chemosphere*. 2017;174:437–446.
52. Kidd KA, Paterson MJ, Rennie MD, Podemski CL, Findlay DL, Blanchfield PJ, et al. Direct and indirect responses of a freshwater food web to a potent synthetic oestrogen. *Philosophical transactions of the Royal Society of London Series B, Biological sciences*. 2014;369(1656).
53. Schriks M, Heringa MB, van der Kooi MM, de Voogt P, van Wezel AP. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Res*. 2010;44(2):461–476.
54. Győri M. *Ökotoxikológiai módszerek vízi tesztorganizmusokkal*. 2017.
55. Gruiz K, Horváth B, Molnár M. *Környezettoxikológia Vegyi anyagok hatása az ökoszisztémára*. Budapest: Műegyetemi Kiadó; 2001.
56. Milinki É. *Ökotoxikológia és környezetvédelem*. Eger: Eszterházy Károly Főiskola; 2013.
57. WHO. *IARC Monographs on the identification of carcinogenic hazards to humans*. [cited 2020 June 19]. Elérhető: <https://monographs.iarc.fr/agents-classified-by-the-iarc/>
58. Chapmen D, Jackson J. *Biological Monitoring. Water Quality Monitoring – A Practical Guide to the Design and Implementation of Freshwater Quality Studies and Monitoring Programmes*. UNEP/WHO; 1996.

4. A szerves mikroszennyező anyagok eltávolítása a szennyvíztisztítás során

A szennyvíztisztítás elsődleges célja az egészség védelme, a patogén-ciklus megállítása, valamint az ökoszisztéma biztonsága és a befogadó víztestek védelme. A szabályozás alá eső anyagok, például szerves anyagok, növényi tápanyagok, patogének eltávolítása általában megvalósul, és koncentrációjukat a szabályozási szint alatt lehet tartani a szennyvíztelepi elfolyókban, ezáltal a befogadót tehermentesíthetjük. A szerves mikroszennyezők azonban nem távolíthatók el teljes mértékben a szennyvíztisztítás folyamán, így azok egyik legjelentősebb pontforrása a szennyvíztisztító telepekből kifolyó tisztított szennyvizek. Különösen az úgynevezett új szennyezőket övezi aggodalom, amelyekre nincsenek határértékek, illetve a hagyományos szennyvíztisztítási módszerekkel nem távolíthatók el gazdaságosan. A legtöbb új szennyező, amely a szennyvíztelepre érkezik, a tisztított szennyvízben is megtalálható, mivel a városi szennyvíztisztítók nagy része nem alkalmas ezek eltávolítására, ennek egyik fő oka, hogy a szennyező anyag az elfolyó vízben marad a tisztítási folyamat egymást követő lépéseiben. Mások a tisztítás során a szennyvízből kiválasztásra kerülnek, de gyakran az iszapban maradnak, amelyet a hagyományos iszapkezelési módszerek, például komposztálás, biogáztermelés sem bont el teljesen, így a tápanyagban dús iszap trágyaként való felhasználása a mezőgazdaságban további mikroszennyező forrás.

4.1. A mikroszennyezők eltávolításának alapvető módjai

A legtöbb kommunális szennyvíztisztítót elsősorban a szén-, nitrogén- és foszfortartalmú szerves anyagok eltávolítására tervezték, nem volt cél a szerves mikroszennyezők eltávolítása, különösen nem a perzisztens és toxikus mikroszennyezők eltávolítása.

A szennyvíztisztítás során az *elsődleges tisztítási fokozat* vagy *mechanikai tisztítási fokozat* célja a lebegő szilárd anyagok eltávolítása (zsír, olaj, homok, ülepedő szilárd anyagok). Ez a *fizikai* szennyvíztisztítási fokozat nem alkalmas a mikroszennyezők eltávolítására, különösen nem a hidrofil szennyezőkre. A hidrofób mikroszennyezők erősen kötődhetnek az előülepítőből származó primer iszaphoz, és részben eltávolíthatók az oldott fázisból az elsődleges kezelés során [1].

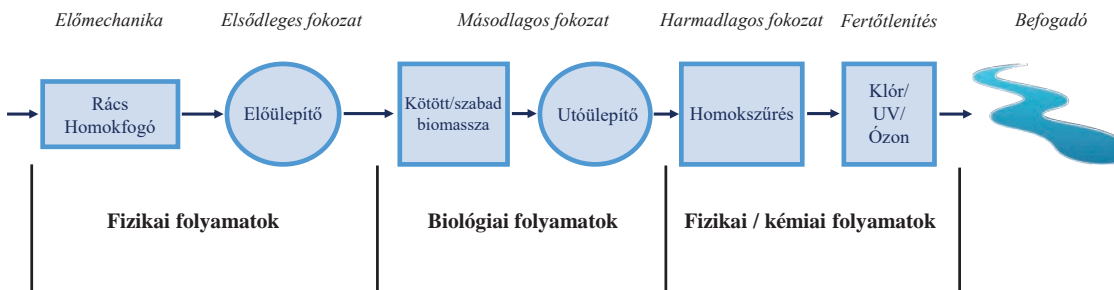
A *másodlagos fokozat* vagy *biológiai tisztítási fokozat* fő célja a szerves anyagok és/vagy a tápanyagok eltávolítása *biológiai* folyamatok segítségével (például aerob vagy anaerob rendszerekben). Ebben a lépcsőben a mikroszennyezők vagy teljesen (mineralizáció) lebomlanak, vagy részben, átalakulási termékekké bomlanak.

A *harmadlagos fokozat* a tisztított víz befogadóba engedése előtti kezeléseket jelenti. A mechanikai és biológiai folyamatok eredményeként mindig maradhatnak olyan komponensek a tisztított szennyvízben, amelyek veszélyt jelenthetnek a befogadóra. A harmadlagos tisztítási fokozat célja a patogének, a különböző nitrogénformák (ammónium, nitrát) és a foszfát eltávolítása, amely jellemzően kémiai (vegyszeres foszforkicsapatás, UV-fertőtlenítés stb.) vagy biológiai (például mikroalgákkal [2]) folyamatok eredménye.

A *negyedleges fokozat* az utóbbi évtizedben kezdett előtérbe kerülni, az antropogén eredetű mikroszennyező anyagok, nehézfémek és szerves mikroszennyezők jelenlétéből adódóan

és a befogadók fokozottabb védelme miatt. Mivel a szerves mikroszennyezők az elődleges, másodlagos és harmadlagos tisztítási fázis során nem távolíthatók el teljesen, a negyedleges tisztítási fokozatok az *antropogén eredetű mikroszennyezők mennyiségének csökkentését célozzák*. A negyedleges fokozat lehet kémiai (például kicsapatás, oxidáció), fizikai (membránszűrés, aktív szén), vagy akár biológiai (például nehézfémmegekötés mikroalgákkal).

A különböző szennyvíztisztítási fokozatokat a 4.1. ábra szemlélteti.



4.1. ábra

A szennyvíztisztítás fokozatai [3]

A különböző fokozatokban használt három alapvető eltávolítási mód a fizikai, a kémiai és a biológiai elimináció, amelyeket az alábbiakban részletezünk.

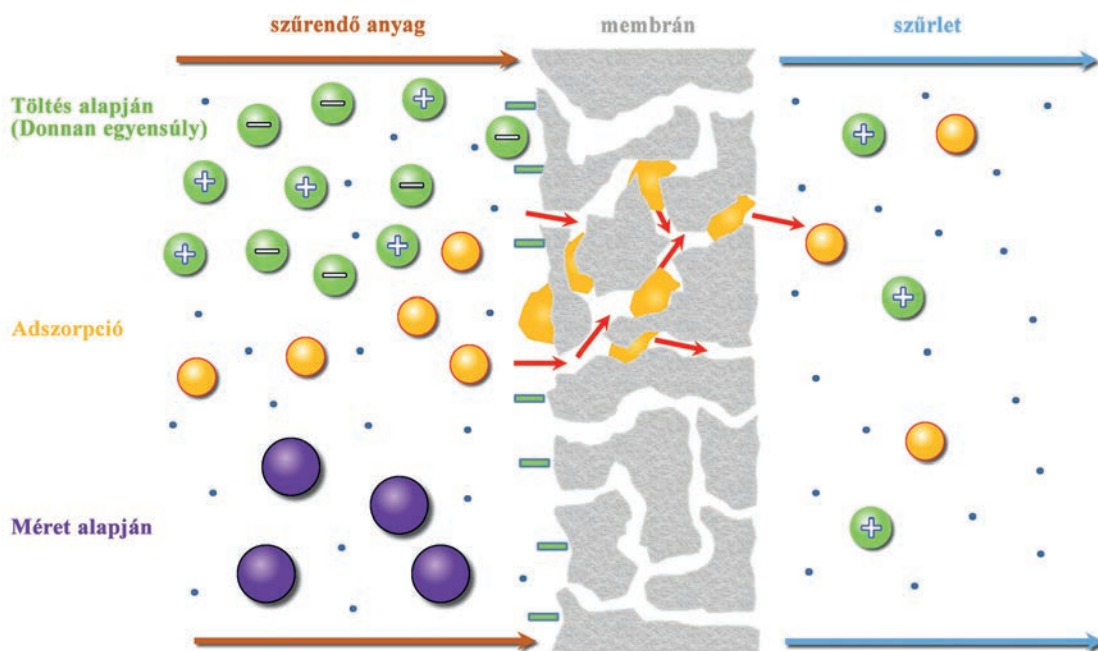
4.1.1. Fizikai eltávolítás

A szennyvíztisztítás előmechanikai részében a durva rács eltávolítja (visszatartja) a 10 mm-nél nagyobb szennyezőket, a finomrács a 2-3 mm-nél nagyobbakat. A homokfogó leválasztja a 0,1 mm-nél nagyobb diszkrét szemcséket, a homokot és a zsírokat, majd az előüleptető a partikulált anyag (*lebegőanyag – TSS*) mintegy 60%-át távolítja el. Azonban a hagyományos technológiába integrálni kell szofisztikáltabb fizikai elven működő módszereket, amelyek gyakran utótisztítási lépésben alkalmazandók.

Aktív szén felületén a szerves szennyező anyagok adszorpciójával a legtöbb alacsony és közepes molekulahatárú szerves anyag hatékonyan eltávolítható a folyadékfázisból. Mind a granulált (*GAC*) és a por alakú (*PAC*) aktív szén elterjedt erre a célra. A por alakú aktív szenet igen hatékony megoldásnak tekinthetjük a legtöbb perzisztens szennyező eltávolítására. Az aktív szén előnye, hogy megfizethető, és mind folyamatosan, mind szezonálisan vagy alkalmasszerűen is használható. A PAC előnye, hogy nagyobb összfelületet biztosít a megkötéshez. Hátránya, hogy könnyen telítődik, így a hatékonyság növelése szempontjából fontos jól megválasztani az alkalmazás helyét. Az aktív szén működését részletesebben az **5. fejezetben** mutatjuk be.

A *membránszűrés* olyan elválasztási folyamat, amely a membránok féligáteresztő tulajdonságán alapul, a vizet átterszi, és a membrán típusától függően visszatartja az oldott vagy szuszpendált anyagokat. A membránszűrés négy fő típusát különböztetjük meg: 1. mikroszűrés (*MF*), 2. ultra-szűrés (*UF*), 3. nanoszűrés (*NF*) és 4. reverz ozmózis (*RO*). Bár a mikro- és ultraszűrők hatékonyan csökkentik a turbiditást, nem hatékonyak a szerves mikroszennyezők eltávolításában, mivel a pórusméretek jóval nagyobbak, mint a szennyezők molekulaméretei. A szerves mikroszennyezők mérete jellemzően 1000 Da alatti, néhány kivételtől eltekintve (például makrolid antibiotikumok)

jellemzően 100–400 Da közötti. Ezzel szemben a mikro- és ultraszűrő membránok pórusmérete 10–500 ezer Da közötti, vagyis méret alapján ezek nem képesek visszatartani a szerves szennyezőket. Az NF- és RO-membránok esetében a méret alapján történő szűrés már hatékony eltávolítási mód, az NF-membránok a > 200 Da molekulaméretű, míg az RO-membránok a 100–150 Da molekulaméretű szennyező anyagokat távolítják el jó hatékonysággal [4]. A molekula mérete alapján történő eltávolítás mellett két másik eltávolítási mechanizmus, a töltés alapján történő eltávolítás és az adszorpció is hozzájárul a szerves mikroszennyezők eltávolításához. A membrán felületén található polimerek megkötik a szerves mikroszennyezőket, így azok kivonhatók a tisztítás során. A membránok szerves mikroszennyező eltávolítási mechanizmusait a 4.2. ábra mutatja be.



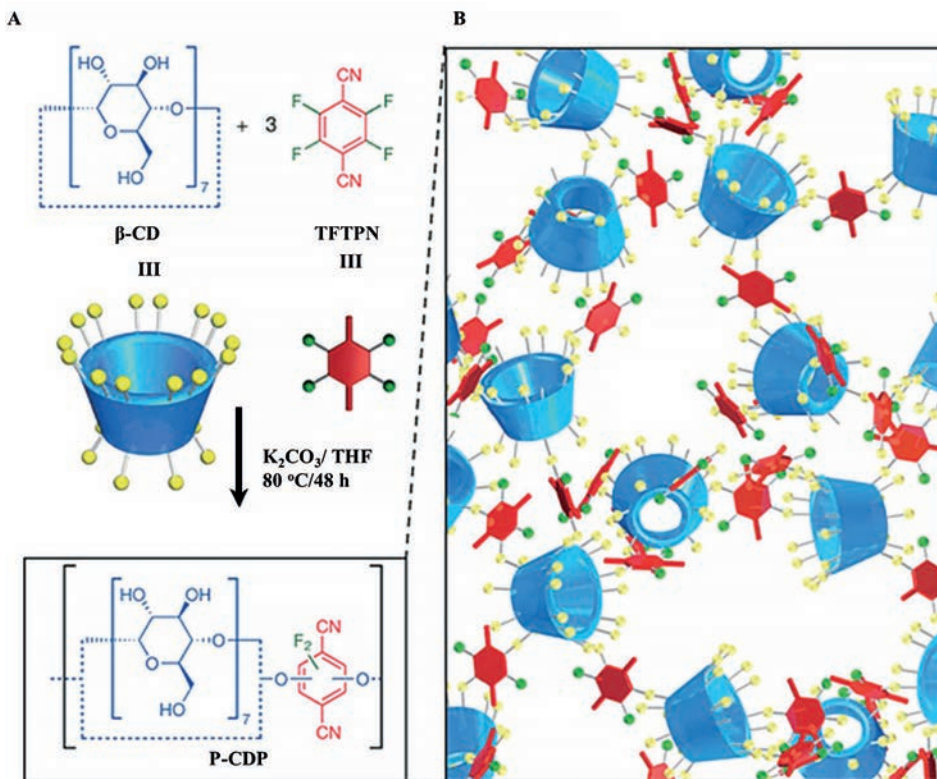
4.2. ábra

Az NF- és RO-membránok szervesmikroszennyező-eltávolítási mechanizmusa méret alapján, felületi adszorpcióval és töltés alapján (Goda Zoltán készítette [4] alapján)

Fontos hangsúlyozni, hogy akármilyen hatékonyak a membránok, a megszárt szerves mikroszennyezőket csak visszatartják, esetleg koncentrálnak, így azok további kezeléséről is gondoskodni kell.

A szerves mikroszennyezők eltávolítására ígéretesnek bizonyulnak a ciklodextrin-alapú anyagok. A ciklodextrinek hat, hét vagy nyolc α -D-glükopiranoz egységből álló ciklikus oligoszacharidok. Felépítésüknek köszönhetően képesek növelni az oldhatóságot. Külső felületük poláris, így vízben oldódnak. Úgynevezett zárványkomplexeket képesek képezni, ezáltal növelik a hidrofób molekulák vízoldékonyságát [5]. A β -ciklodextrin (β -CD) (a glükóz ciklikus makromolekulája, amely 7 glükopiranoz egységből áll) önmagában is képes a vízből szerves mikroszennyezőket abszorpcióval megkötni, azonban kis felszíne és alacsony eltávolítási hatékonysága miatt elmarad az aktív széntől. A β -CD és aromás csoportok összekapcsolásával létrehozták a P-CDP (β -CD-containing polymer; β -CD-t tartalmazó polimer) molekulát, amely nagy felülettel és porózus tulajdonsággal rendelkezik, és hatékonyan képes a szerves mikroszennyezők eltávolítására akár átfolyásos rendszerű reaktorokban is (4.3. ábra). A polimer többször regenerálható anélkül, hogy

hatékonyságából veszítene, és hatékonyságában sokszorosa az aktív szénnek, számos szerves mikroszennyezőt (pesticid, gyógyszermaradványok, biszfenol) hatékonyan távolított el környezeti koncentrációban [6]. A ciklodextrán alkalmazása még nem terjedt el, de ígéretesnek bizonyul a szerves mikroszennyezők eltávolításában.



4.3. ábra

A: Porózus ciklodexin (*P-CDP*) kialakítása β -ciklodexinből (β -CD) és tetrafluor-tereftalonitrilből (TFTP).
 B: A *P-CDP* sematikus ábrázolása [6]

4.1.2. Biológiai lebontás

A biológiai szennyvíztisztítás során a *biodegradáció* a domináns szerves mikroszennyező eltávolítási mód, különösen a PPCP-k, EDC-k, műanyag lágyítók és a felületaktív anyagok eltávolításában. A mikroszennyezők biodegradációja két fő mechanizmussal mehet végbe, ezek a metabolizmus és a kometabolizmus (lásd 3. fejezet). A szennyvíztisztító rendszerekben a legtöbb szerves mikroszennyező nem a mikrobák anabolikus vagy katabolikus útjába lép be, hanem a mikrobák a környezetben megtalálható növekedési szubsztrátum felhasználásával építik fel sejtjeiket, mellékesen pedig enzimatikusan átalakítják a mikroszennyezőt olyan molekulává, amelyet a mikrobiális konzorcium másik tagja már képes metabolizálni és növekedési szubsztrátumként felhasználni (kometabolizmus). A szerves mikroszennyezők biodegradációval történő eltávolítása a szennyvíztisztítóban pozitív összefüggést mutatott a magas ammóniumoxidációs aktivitással, feltehetően a nitrifikáló baktériumok széles metabolikus spektruma miatt.

A hagyományos *eleveniszapos* rendszerek nem biztosítanak hatékony eltávolítást a szerves mikroszennyezők nagy részének. A *kötött biomasszát* tartalmazó, például fix és úszóágyas rendszerek jobb alternatívák a hagyományos eleveniszapos rendszerhez képest, ahol a felületen a mikroorganizmusokból, törmelékekből, illetve a mikrobák által termelt extracelluláris polimerekből (EPS) álló biofilm alakul ki. Ez a rendszer több szempontból is hatékonyabb szerves mikroszennyező eltávolítást tesz lehetővé:

- javítja az oxigéntranszportot a szennyvízkezelés során, nagyobb nitrifikációs rátát és nagyobb biomassza-koncentrációt lehet elérni;
- hatékonyabb a szervesanyag-eltávolításban, viszonylag rövid HRT esetén is hosszú SRT (iszapkor) érhető el;
- lehetővé teszik a kis fajlagos mikrobaszaporulati sebességgel rendelkező mikroorganizmusok túlélését is;
- kevésbé érzékenyek a változó vagy szakaszos befolyásokra;
- kisebb reaktorméret és kisebb tér szükséges, mivel a biomassza koncentráltan van jelen.

A *biofiltráció* a szerves szennyezők eltávolításának hatékony módja, amelynek során az előkezelt szennyvizet szűrőn vagy oszlopon juttatják át, amelynek belsejében felszínhez kötődve található a mikroorganizmusok. Specifikus baktériumtörzsek használhatók specifikus anyagok lebontásához. Az aktív szénszűrőkhöz képest előnyösebbek, mert a szerves szennyezőt nem csupán fizikai úton távolítják el, hanem a lebontását is elvégzik, és sokkal tovább megtartják adszorpciós kapacitásukat [7].

A biodegradációban legtöbbit a baktériumok hatását vizsgálták, azonban a figyelem a gombák irányába is elmozdult. A ligninbontó gombákat vizsgálták laboratóriumi körülmények között, és hatékonyak bizonyultak több típusú szerves mikroszennyező lebontásában. Bár a lignin a cellulóz mellett a második leggyakoribb biopolimer, a legtöbb élőlény nem képes bontani. Bontását elsősorban gombák és egyes baktériumok végzik. Az ligninbontó mikrobákkal végzett vizsgálatok egyes mikroszennyezők bontásában is biztatóak, a *Trametes versicolor* (lepketapló) 48 órás inkubációt követően teljesen képes volt eltávolítani a diklofenákot, naproxént, ibuprofent és fenoprofent, míg a ketoprofen >95%-os, a karbamazepint, klofibrátot, propifenazont és gemfibrozilt 98–81%-os hatékonysággal távolította el. Használatuk a szennyvíztisztító telepeken még sok kérdést felvet, és további kutatást igényel [8].

4.1.3. Kémiai elimináció

A legjellemzőbb szennyvíztisztítási folyamatok során a tisztított szennyvízben szerves anyagok és patogének maradhatnak, amelyek eltávolításához és a víz fertőtlenítéséhez oxidálószeret alkalmaznak. A leggyakrabban használt vegyszerek, illetve oxidációs módszerek a klórozás, az ózonizálás, a hidrogén-peroxid és a klór-dioxid alkalmazása.

A *korszerű oxidációs folyamatok* (Advanced Oxidation Processes – AOP-k) a toxikus szerves szennyező anyagok eltávolítását hatékonyabban végzik, mint a hagyományos fertőtlenítőszer, azonban ezek sem egyformán hatékonyak minden mikroszennyezőre. Az AOP-k jellemzően erős oxidálószeret használnak önmagukban vagy különböző kombinációban, például hidrogén-peroxidot (H₂O₂), ózont (O₃), katalizátort (vasion, elektródok, fém oxidok), sugárzást (UV, napfény, ultrahang). Ezeket a folyamatokat a biológiai kezelés előtt és után is alkalmazzák az eltávolítandó szennyező anyagok típusától függően.

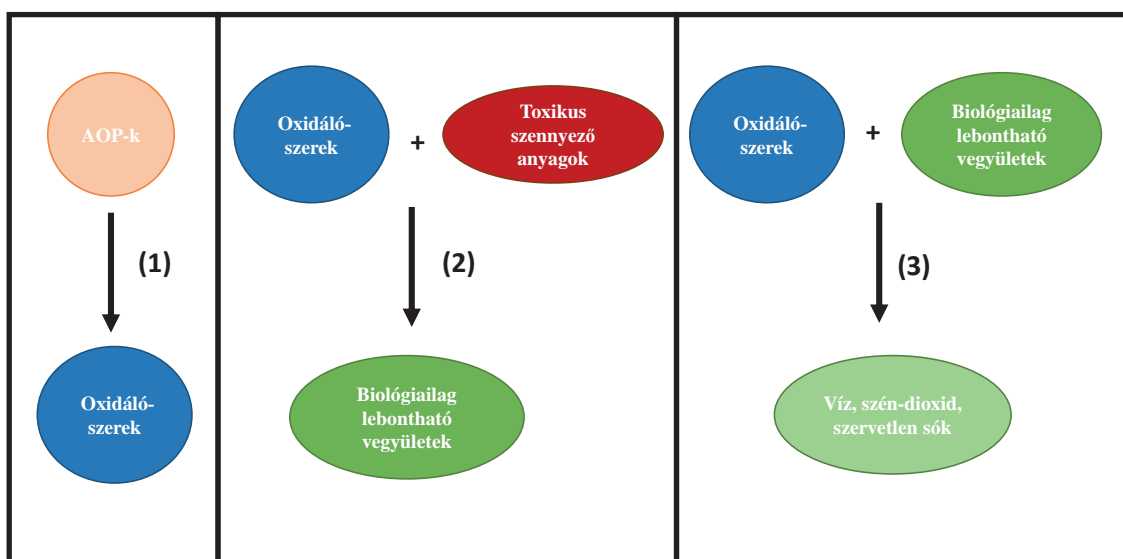
A korszerű oxidációs folyamatok néhány példáját és csoportosítását a 4.1. táblázat mutatja be.

4.1. táblázat

Példák korszerű oxidációs folyamatokra [9]

Fény nélküli AOP-k	Fényt igénylő AOP-k
Ózon (O ₃)	Fotolízis (UV + H ₂ O ₂)
Hidrogén-peroxid (H ₂ O ₂)	Fotokatalízis (fény + katalizátor)
Elektrolízis (elektród + áram)	Foto-Fenton (napfény + vasionok+ H ₂ O ₂)
Szonolízis (ultrahang)	

Az AOP-k több lépésből állnak össze, amelyeket a 4.4. ábra foglal össze. Az AOP-folyamatok első lépésében reaktív oxigénformák (1), például hidroxilgyök (OH•) képződik. Ezek az erős oxidálószerke reakcióba lépnek a vízben oldott, nehezen lebontható szerves szennyező anyagokkal (2), majd azok oxidációját és viszonylag gyors lebomlását eredményezhetik (3).



4.4. ábra

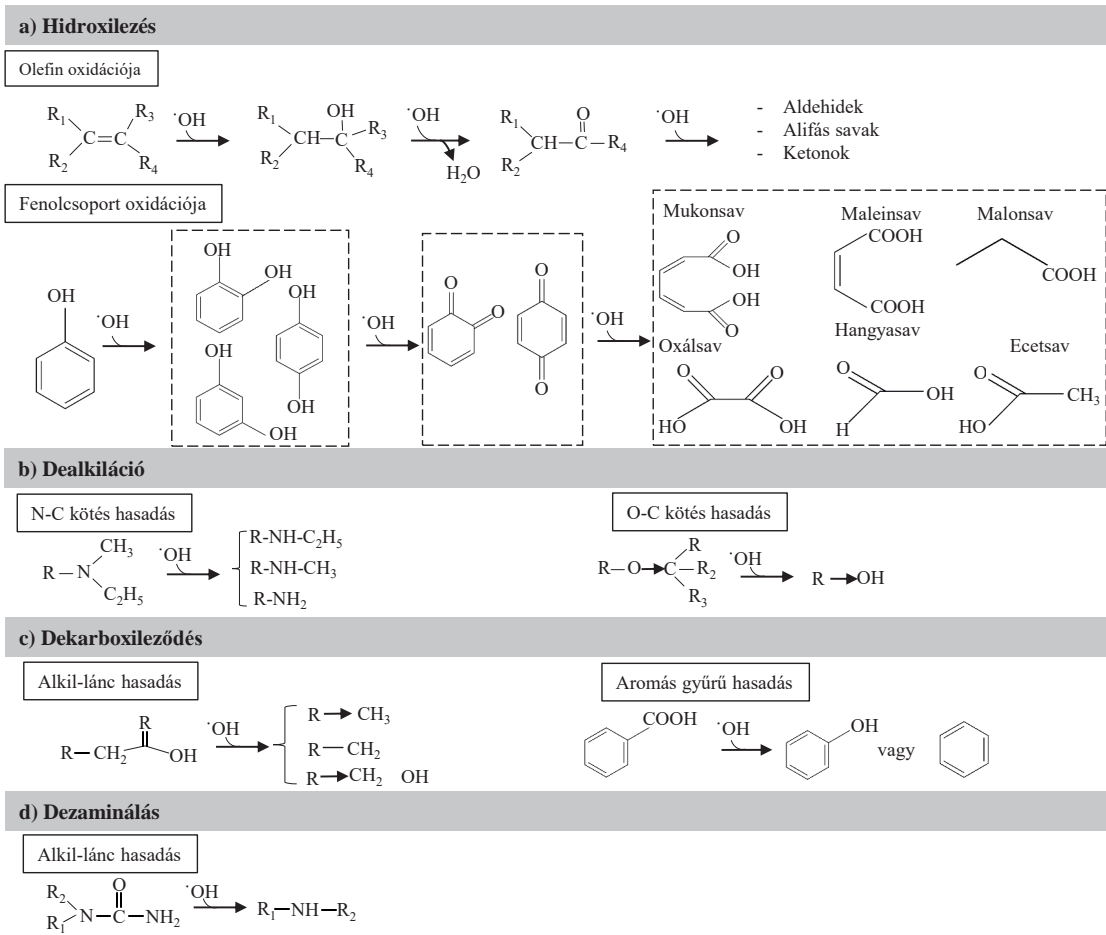
Az AOP-k működési mechanizmusa a szerves szennyező anyagok eltávolításában [10]

Az O₃ közvetlenül, illetve közvetve, OH• gyök keletkezésével képes a szennyező anyagok kémiai degradációjára. A kémiai átalakulás során előfordul, hogy a molekula nem bomlik, hanem toxikusabb átalakulási terméké alakul. Az ózonizálás gyakran eredményez oxidációs vagy fertőtlenítési mellékterméket, például N-nitrozo-dimetil-amint (NDMA) és bromátot [4].

Egyes szerves mikroszennyezők hatékonyan bomlanak le mind O₃, mind OH• gyök jelenlétében, például a naproxén, karbamazepin, az atrazin és a meprobamát csak a reaktív OH• gyökre érzékeny, míg mások, például a TCEP lágyítószer, égéskésleltető mind az ózonnak, mind az OH• gyököknek ellenáll [7].

Az UV/H₂O₂ reakciók során a H₂O₂ katalízise történik UV-irradiáció hatására, amelynek hatására szintén OH• gyök képződik.

A 4.5. ábra néhány OH• gyök által katalizált reakciót mutat be szerves mikroszennyezők UV / H₂O₂ oxidációja és UV-fotokatalízise során.



4.5. ábra

Néhány szerves mikroszennyező UV / H₂O₂ oxidációja és UV-fotokatalízise során lejátszódó OH• gyök által katalizált reakció [11]

A katalitikus folyamatok közül mind a homogén, mind a heterogén katalitikus reakciók hatékonyak lehetnek a szerves mikroszennyezők eltávolításában. A *homogén katalízis* során a katalizátor és a reaktáns ugyanabban a fázisban vannak. A foto-Fenton-reakció a H₂O₂ katalitikus lebomlását jelenti ferro vassal savas pH-n és UV-Vis vagy napfény hatására, amelynek eredményeként OH• gyök képződik. A foto-Fenton-reakció igen hatékonyan képes eltávolítani az ellenálló szerves mikroszennyezőket komplex vizes környezetből [4]. A folyamat hátrányai közé tartozik a pH beállítása, az iszap elhelyezése, valamint a H₂O₂ és a katalizátor magas költsége.

A *heterogén katalízis* során a katalizátor és a reaktáns külön fázisban vannak, a reakció a határfelületen, a szilárd anyag felületén játszódik le. A folyamat lejátszódásához a reaktánsnak meg kell kötődnie a felületen, mint például az UV/TiO₂ heterogén fotokatalízis során, amelynek során a szerves mikroszennyező lebomlik a fény által gerjesztett reaktív gyökök vagy a katalizátor felületén történő direkt oxidáció során [4]. Rizzo és munkatársai összehasonlították a szakirodalomban fellelhető AOP-eket, amelyek előnyeit és hátrányait a 4.2. táblázat foglalja össze [4].

4.2. táblázat

A korszerű oxidációs folyamatok előnyei és hátrányai a szerves mikroszennyezők szennyvíztisztítókból való eltávolítása során [4]

Korszerű kezelés	Előnyök	Hátrányok	Javaslatok
UV/H ₂ O ₂	Közepes-jó CEC-eltávolítás laborban/pilot berendezésben. Hatékony fertőtlenítő is.	Relatív nagy energiaigény. Nincs még üzemelő telepen végzett mérési tapasztalat.	Toxicitási teszt elvégzése javasolt.
Foto-Fenton	Hatékony CEC-eltávolítás. Napsugárzást használ fel. Hatékony fertőtlenítő is.	Nagy területigény. Nincs még üzemelő telepen végzett mérési tapasztalat.	Toxicitási teszt elvégzése javasolt.
UV/tio ₂	Hatékony CEC-eltávolítás. Napsugárzást használ fel. Hatékony fertőtlenítő is.	Nagy területigény. Nincs még üzemelő telepen végzett mérési tapasztalat.	Akkor éri meg az alkalmazása, ha a fotokatalízis hatásfoka egy nagyságrenddel javul.
Ózonizálás	Hatékony CEC-eltávolítás. Részleges fertőtlenítés.	Melléktermékek képződése, utókezelést igényel (lassú homokszűrés).	Melléktermékek monitorozása szükséges.
PAC (por alakú aktív szén)	Hatékony CEC-eltávolítás. Nincs melléktermék.	Előállítása energiaigényes. Utókezelés szükséges (membrán, homokszűrő). Eltávolítási hatásfoka időben változik.	
GAC (granulált aktív szén)	Hatékony CEC-eltávolítás. Nincs melléktermék.	Előállítása energiaigényes. A PAC-hoz képest kevésbé flexibilis technológia. Eltávolítási hatásfoka időben változik.	További tesztek szükségesek különböző típusú GAC-ok alkalmazásával.
NF és RO	Teljes visszatartás. Hatékony fertőtlenítés. RO a szalinitást csökkenti.	Drága beruházás és fenntartás. Nagy energiaigény. Előkezelés szükséges.	

4.2. A szerves mikroszennyezők eltávolítási hatékonysága a különböző szennyvíztisztító rendszerekben

A 4.3. táblázat néhány globálisan előforduló szerves mikroszennyező jellemző koncentrációját mutatja kommunális szennyvíztisztítókból kezelés előtt és után.

4.3. táblázat

Jellemző CEC-koncentrációk kommunális szennyvíztisztítókból

Kiválasztott CEC-k	Ázsia		Észak-Amerika		Európa	
	Befolyó (ng/l)	Elfolyó (ng/l)	Befolyó (ng/l)	Elfolyó (ng/l)	Befolyó (ng/l)	Elfolyó (ng/l)
Antibiotikumok						
Amoxicillin	<MQL-6516	<MQL-1670	n. r.	<MQL	<MQL	<MQL-190
Azitromicin	1537-303500	60,1-980	61-2500	57-1300	77-1139	38-784
Ceftazidim	<MQL	<MQL	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Klórampfenikol	<MQL-2430	<MQL-1050	n. a.	n. a.	<MQL-319	<MQL-190
Klór-tetraciklin	2333-15911	<MQL-1986	<MQL-310	<MQL-420	n. r.	<MQL-190
Ciprofloxacín	15,5-6453	<MQL-524,1	<MQL-246 100	<MQL-620	<MQL-13 625	<MQL-5692
Klaritromicin	26-1854	4,79-637,1	<MQL-8000	130-7000	0,4-647	25-359
Klindamicin	23,8-26,6	2,94-4,24	n. a.	n. a.	<MQL-101	10-180
Enrofloxacin	<MQL	<MQL	5,9-250	3,5-270	<MQL-18	<MQL-636
Eritromicin	111,4-403,3	70-186,6	n. a.	n. a.	<MQL-2130	<MQL-290
Eritromicin-H ₂ O	226-20600	194,5-14 400	<MQL-3900	<MQL-838	24-6755	15-2841
Linkomicin	<MQL-19,401	3,92-21 278	<MQL-360	4,9-510	<MQL-281	<MQL
Meropenem	264,8-433,6	27-67,9	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Minociklin	730,9-3808	<MQL	<MGL	<MQL	n. a.	n. a.
Ofloxacin	54,8-1274	13,3-7870	470-1000	<MQL-506	n. r.	71-8637

Kiválasztott CEC-k	Ázsia		Észak-Amerika		Európa	
	Befolyó (ng/l)	Elfolyó (ng/l)	Befolyó (ng/l)	Elfolyó (ng/l)	Befolyó (ng/l)	Elfolyó (ng/l)
Oxitetraciklin	<MQL-30049	<MQL-2014	<MQL-47 000	<MQL-4200	<MQL-7	<MQL-5
Szulfadimidin	<MQL-1814	<MQL-260,8	<MQL-300	<MGL-363	<MQL-680	<MQL
Szulfametoxazol	3,0-1389	<MQL-562	<MQL-4200	<MQL-1800	<MGQL-11 555	<MQL-544
Tetraciklin	<MQL-12340	<MQL-1536	<MQL-48000	<MQL-3600	<MQL-790	<MQL-850
Trimetoprim	19,5-570	3,7-772	<MQL-6796	<MQL-37000	<MQL-4342	<MQL-3052
Tylosin	<MQL	<MQL	<MQL-1500	21-720	<MQL	<MQL-173
Vankomicin	962-43740	<MQL	n. a.	n. a.	n. r.	<MQL-8514
Antimikrobiális szerek						
Mikonazol	<MQL-597	<MQL	5,2-43	1,6-27	<MQL-337,9	<MQL-35,7
Tiabendazol	<MQL-1,29	<MQL	6,8-220	6,2-140	n. a.	n. a.
Triklorkarban	341,1-8880	8,4-5860	340-4644	64-617	97-140	n. r.
Triklózán	1,3-2500	49,1-263,9	14-6817	3,1-360	<MQL-5260	<MQL-430
Nemszteroid gyulladáscsökkentők						
Paracetamol	67-147 7000	<MQL-2568	21000-500000	<MQL-62000	<MQL-482687	<MQL-24525
Kodein	<MQL-242	<MQL-208	77-5700	80-3300	150-32295	9,7-15593
Diklofenák	13-445	<MQL-69,2	140-2450	<MQL-359	<MQL-4869	<MQL-5164
Fenoprofén	<MQL-2260	<MQL-23,4	<MQL	<MQL-405	n. r.	<MQL-280
Ibuprofen	34,8-55975	<MQL-1890	2500-45000	16-14 600	<MQL-83500	<MQL-24600
Indometacin	<MQL-449,4	<MQL-61,4	<MQL-640	<MQL-507	<MQL-297	<MQL
Ketoprofén	<MQL-286	<MQL-183	60-150	40-90	<MQL-5700	<MQL-1620
Naproxén	<MQL-7762	<MQL-159	1700-25000	<MQL-3500	<MQL-611000	<MQL-33 900
Szalicilsav	167-16 900	<MQL-1426	2820-27800	<MQL-320	<MQL-164400	<MQL-10100
Szív- és érrendszerre ható szerek						
Atenolol	<MQL-294700	<MQL-518,6	500-2642	<MQL-14200	<MQL-33106	<MQL-7602
Metoprolol	<MQL-79500	<MQL-268	16-154	15-212	<MQL-4148	<MQL-5762
Propranolol	<MQL-9,56	<MQL-8,3	n. a.	n. a.	<MQL-1962	<MQL-615
Görsoldók						
Karbamazepin	<MQL-185000	<MQL-900	<MQL-440	28-551	<MQL-3110	<MQL-4596
Gabapentin	4825,5-15359	213-8855	n. r.	1000±900	6442-25079	7651-56810
Szulpirid	64,9-15 358,8	70,7-322,4	n. r.	33-137	113-1100	110-294
Mesterséges édesítőszer						
Aceszulfám	560-13400	5840-9147	90-2270	600-4330	12000-43000	15000-46000
Ciklaminsav	<MQL-66400	<MQL-160	n. a.	n. a.	10000-65000	<MQL-450
Szacharin	9310-389000	<MQL-2370	1860-25 100	220-700	7100-18000	<MQL-1800
Szukralóz	1100-6520	1300-5490	17500-46100	18700-48900	2000-9100	2000-8800
Lipidszabályozók						
Bezafibrát	16,8-159	<MQL-51,4	n. a.	65-359	100-7600	<MQL-4800
Klofibrinsav	<MQL-65	<MQL-44,9	<MQL	<MQL-44	<MQL-265,9	<MQL-91
Gemfibrozil	<MQL-453,4	<MQL-535,2	<MQL-36 530	<MQL-1493	<MQL-17055	<MQL-5233
Hormonok						
Esztron	<MQL-132,5	<MQL-51,2	8-52	<MQL-56	2,4-670	<MQL-95
Ösztriol	<MQL-802	<MQL-30,2	<MQL-217	<MQL	<MQL-660	<MQL-275
17 α -etinilösztadiol	<MQL-26,1	<MQL-13,1	<MQL-242	<MQL	0,4-70	0,5-106
Röntgen kontrasztanyag						
Iohexol	63,8-124966	2100-8700	n. r.	8623-9237	18 000±2000	1200±100
Iopromide	47,7-12200	<MQL-7140	n. a.	n. a.	<MQL-7500	<MQL-9300
Iopamidol	82,8-45611	<MQL-6520	n. a.	n. a.	4300±900	4700±1000
UV-szűrők						
Oktokrilén	<MQL	<MQL-153	n. a.	n. a.	100-1200	<MQL-300
Oxibenzon	<MQL-2616,8	<MQL-772	n. a.	n. a.	<MQL-7800	<MQL-700
Stimuláló						
Koffein	759-60500	13-51700	5809-82882	<MQL-37200	102-113200	30-13900
Viszketés elleni szer						
Krotamiton	<MQL-1500	<MQL-1000	n. a.	n. a.	<MQL-140	<MQL-100

Kiválasztott CEC-k	Ázsia		Észak-Amerika		Európa	
	Befolyó (ng/l)	Elfolyó (ng/l)	Befolyó (ng/l)	Elfolyó (ng/l)	Befolyó (ng/l)	Elfolyó (ng/l)
	Rovarriasztó					
DEET	124–2341,9	21,6–324,8	200–42334	13–1663	<MQL–6900	n. r.
	Lágyító					
Biszfenol A	55,6–5850	<MQL–123	595–2469	2–450	<MQL–2376	16–1840

Megjegyzés: n. r.: nem jelentették; n. a.: nem áll rendelkezésre az irodalomban; **MQL**: módszer mennyiségi meghatározási határértéke [1]

Léteznek olyan megoldások, amelyek segítségével növelhető a szerves szennyező anyagok eltávolítási hatékonysága, de nincs egyetlen olyan megoldás, amely az összes szerves mikroszennyező eltávolítására megoldást nyújt.

Az alábbiakban a különböző szennyvíztisztítási technológiák CEC-eltávolítási hatékonyságát mutatjuk be.

4.2.1. CAS- és MBR-rendszerek

A hagyományos eleveniszapos (*Conventional Activated Sludge – CAS*) rendszerekben a fő eliminációs mechanizmus a biodegradáció és a bioszorpció. A mikroszennyezők lebontási hatékonysága számos tényezőtől függ, például az iszapkortól (**SRT**), az **F/M** tápanyag/mikroorganizmus tömegarányától (**F/M**, a levegőztetett, nem levegőztetett zónák elhelyezkedésétől, pH-tól és hőmérséklettől). A hosszabb **SRT** előnyt jelent a mikroszennyezők lebontásában, különösen a hormonok, antibiotikumok esetében, amelyek eltávolítása a szennyvízből elsősorban biodegradációval történik. Ennek egyik oka az lehet, hogy a hosszabb **SRT** segíti a növekedését azoknak a lassabban növekvő, különböző enzimeket termelő mikroorganizmusoknak is, amelyek növelik számos aggodalomra okot adó mikroszenyező, például az eritromicin, a 17α -etinil-ösztadiol lebontásának hatékonyságát [12], ellenben például a diklofenák lebontására nincs hatásuk. Az **SRT** növelése viszonylag egyszerűen, a fölősiszap-elvétel csökkentésével érhető el. Az alacsony **F/M** arány növeli a mikrobiális diverzitást, a magas biomasz-koncentráció pedig nagyobb stabilitást és a lökésszerű terhelésekkel szembeni jobb ellenállást biztosít, elősegíti a jobb mikroorganizmus-szerves szennyező kapcsolatot, ami segíti a lebomlást. Továbbá a szennyvíz hőmérséklete és a szezonális hőmérsékletváltozások is fontos szerepet játszanak a szerves mikroszennyezők lebontásában. 15–20 °C között jobb eltávolítás jellemző, mint 10 °C alatt, illetve 45 °C felett [8] [12].

A hagyományos eleveniszapos kommunális szennyvíztisztító telepek jellemző szerves mikroszennyező-eltávolítási hatékonyságát a 4.4. táblázat mutatja be.

A szerves szennyező eltávolításának hatékonysága nagyban függ a hidraulikai tartózkodási idő **HRT**- és **SRT**-értékektől. A legrosszabb teljesítményt $HRT \leq 7$ óra és $SRT \leq 1,9$ nap esetén figyelték meg [12].

Negatív elimináció olyan esetekben fordulhat elő, amikor a befolyó szennyvízben az adott mikroszennyező alacsonyabb mennyiségben van jelen, mint a tisztított szennyvízben. Ennek egyik oka, hogy a sok mikroszennyező konjugátum, például glükuronidkonjugátumok formájában ürül a szervezetből, amelyeket a mikroorganizmusok a szennyvízkezelés során visszaalakítanak kiindulási vegyületté, így a befolyó szennyvízben nem, de a szennyvízkifolyóban megjelenik (egyes **EDC**-k).

A *membrán bioreaktorok (MBR)* kombinálják a biológiai tisztítást és a membránszűrést (általában mikro- és/vagy ultraszűrés), jellemzően hatékonyabbak a mikroszennyezők eltávolításában, mint a hagyományos eleveniszapos rendszerek.

Az *MBR* esetében is a biodegradáció és a szorpció a fő eltávolítási mechanizmus, nem a szűrés, azonban az eleveniszapos rendszerekhez képest a magasabb biotömegtartalom, a hosszabb iszapkor elősegíti a mikrobaközösség olyan összetételét, amely sikeresebben bontja le a biodegradációra kevésbé érzékeny szerves mikroszennyezőket. Azonban nem bizonyul hatékonyabbnak az eleveniszapos rendszerekhez képest például a hidrofób vegyületek esetében, amelyek a *CAS*-rendszerben is viszonylag jól bomlanak, illetve a biodegradációnak erősen ellenálló szerves szennyezőkkel szemben sem jelent előnyt. Az *MBR* előnye a hidrofób vegyületek ($\log K_{ov} > 3$) eltávolításában van, például diklofenák, *EE2*, *E2*, *EHMC*, azitromicin, triallát, oxadiazon, amelyek szorpciója és rendszerben töltött ideje növeli az eltávolítási hatékonyságot [12]. Nem hidrofób esetekben a szorpció limitált, és elsősorban a biodegradáció a fő eltávolítási mechanizmus.

Mindkét rendszer hatékonyságának növelése érdekében különféle módosításokat teszteltek, amelyekkel növelhető a szerves mikroszennyezők lebontásának hatékonysága. A hibrid rendszerek a *CAS*- és *MBR*-rendszereket kombinálják más technológiákkal, például biofilmhordozókkal, fix- vagy úszóágyas növekedési rendszerekkel, keresztkött enzimaggregátumokkal. Más esetekben a biológiai üzemeltetési körülmények (oxikus, anoxikus környezet) változtatásával próbálják növelni a biodegradáció hatékonyságát, illetve nem eleveniszap- vagy *MBR*-alapú kezelési módokat alkalmaznak. Az alábbiakban ezekből mutatunk be néhányat, a teljesség igénye nélkül [8].

4.2.2. Módosított és hibrid *CAS*-rendszerek

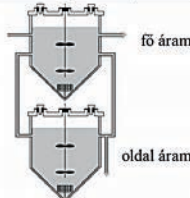
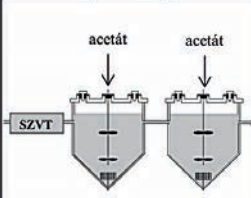
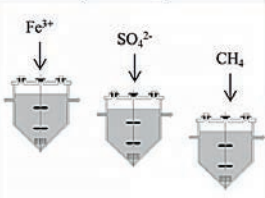
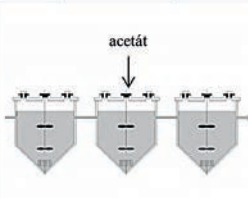
Falasi négy módosított *CAS*-rendszert vizsgált, 15 különböző biológiai reaktort több mint 10 éves teljes üzemeléssel, amelynek során több száz szennyvízmintában vizsgálták a szerves mikroszennyezők lebontási hatékonyságát [13]. A 4 fő *CAS*-rendszert a 4.6. ábra mutatja be:

- aerob hagyományos eleveniszapos keverőreaktorok,
- hagyományos eleveniszapos kezelést követően oxikus utókezelés (egy anoxikus és két oxikus szakasz),
- szakaszos (sequencing) anaerob reaktor (hat reaktor),
- hagyományos eleveniszapos reaktor anaerob utókezeléssel.

A vizsgálat eredményeként az alábbi konklúziókat vonták le [13]:

- a mikroszennyezők degradációs rátáját nem befolyásolja jelentősen az iszapkor 25 napról 80 napra történő emelése;
- biológiai szennyvízkezelés során a szerves mikroszennyezők lebontásának beindításához nem szükséges az azt megelőző hosszú távon fennálló mikroszennyező expozíció;
- a mikroorganizmusok növekedéséhez szükséges szubsztrátumok jelenléte jellemzően nem a mikroszennyezők lebontását kiváltó erős hatás vagy erős gátlás eredménye, bár kivételek léteznek;
- egyes szerves mikroszennyezők szinte minden biológiai szennyvíztisztítóban lebomlanak, például aciklovir, bezafibrát, atenolol, míg más anyagok igen specifikus aerob kezelést igényelnek az átalakulásukhoz, például trimetoprim, diuron, diklofenák;
- egyes, aerob kezelésnek erősen ellenálló mikroszennyezők lebonthatók demetilációval és dejodinációval anaerob körülmények között (például venlafaxin demetilációja, diatrizoát dejodinációja);

- a biológiai degradációra érzékeny szerves mikroszennyezők spektrumát szélesíteni lehet különböző aerob és anaerob körülmények kombinálásával. Ez azonban nem működik minden mikroszennyezőre, vannak olyanok, amelyek ellenállnak a biológiai folyamatoknak (például karbamazepin, 3-OH-karbamazepin);
- bizonyos változások nem teljesen ismertek a szerves mikroszennyezők szennyvízből történő biológiai eltávolításával kapcsolatban, és valószínűleg nem magyarázhatók meg egyetlen technológiai paraméterrel.

	Eleveniszap (AS) Szintetikus szennyvíz (Reaktorok száma 3x2)			Eleveniszap (AS) oxikus utókezeléssel (Reaktorok száma 3)			Anaerob önálló reaktorok (Reaktorok száma 6, két különböző HRT)			Eleveniszap (AS) anaerob utókezeléssel (Reaktorok száma 3)		
	25 nap SRT	40 nap SRT	80 nap SRT	AS Ox/anox	Utó- kezelés 1 Ox/anox	Utókezelés 2 Oxíc	Vas adagolás	Szulfát adagolás	Metanogén	AS Ox/ anox	Utókezelés 1 Anox/anaerob	Utó- kezelés 2 Anaerob
Konfigurációk												
Retenciósi idő	HRT: Fő áram 15 óra Oldal áram 12-20 nap			HRT: 1 nap; 1 nap; 1 nap			HRT: 1 nap vagy 12 nap			HRT: 12 óra; 7 nap; 7 nap		
	SRT: 25 nap, 40 nap, 80 nap			SRT: ~25 nap; Biofilm; Biofilm			SRT: Biofilm (rövid HRT) Hibrid biofilm (hosszú HRT)			SRT: 10 nap; Biofilm; Biofilm		
Mintavétel	Hogyan: Különböző szakaszos kísérletek			Hogyan: térfogatáram-arányos mintavétel 3 héten keresztül			Rövid HRT: Eleveniszap oxikus utókezeléssel			Hogyan: Folyamatos átlagminta és pontminta vétel 6 hónapon keresztül		
	Mikor: 12 & 15 hónappal az indulás után			Mikor: 6 hónappal az indulás után			Hosszú HRT: Eleveniszap anaerob utókezeléssel			Mikor: 3 hónappal az indulás után		
Tápvíz	Szintetikus szennyvíz			Kommunális szennyvíz Eredet: Dübendorf			Kommunális szennyvíz Eredet: Dübendorf (Rövid HRT) Eredet: Koblenz (Hosszú HRT)			Kommunális szennyvíz Eredet: Koblenz		

AS-Eleven iszap; HRT – Hidraulikus tartózkodási idő; SRT – Iszap tartózkodási ideje; SZVT – Szennyvíztisztító telep

4.6. ábra

A Falas és munkatársai által vizsgált reaktorok felépítése és mintázása [13]

Más módosított eleveniszapos rendszerekben adszorpciós és ko-precipitációs komponenseket adnak a rendszerhez, például FeCl_3 , GAC). Szintetikus szennyvízzel végzett vizsgálatoknál a FeCl_3 koaguláns adása nem növelte szignifikánsan a mikroszennyező-eltávolítást, azonban közvetlenül a levegőztetett medencébe helyezett GAC növelte az ellenállóbb mikroszennyezők lebontását, például karbamazepin, diazepam, diklofenak. A vizsgálat során a savas mikroszennyezőket biodegradációval távolították el, míg például a pézsmanyagokat (galaxoild, tonalid, celesztolid) főként GAC-adszorpcióval vonják ki a szennyvízből [14].

4.2.3. Módosított és hibrid MBR-rendszerek

Az oxikus és anaerob körülmények alkalmazásával hatékonyabbá tehető a membrán bioreaktor szerves mikroszennyező eltávolítása. Anaerob MBR működésekor a karbamazepin eltávolítása jelentősebb volt (68%), mint aerob körülmények között (12%). A peszticidek és a poliaromás szénhidrogének eltávolítása is hatékonyabbnak bizonyult anaerob MBR-ban az aerob körülményekhez képest [8].

Keresztkötött enzimaggregátumos hibrid bioreaktorban a *T. versicolor*-ból kivont lakkázt és poliszulfon üreges szálú membránt használtak, ami az 50–90%-os eltávolítási hatékonyságot 85–100%-osra növelte az enzim nélküli rendszerhez képest.

Számos egyéb módosítást teszteltek, például redox ágens hozzáadását biostimulusként vagy membrán desztilláció-termofil bioreaktor rendszereket [8]. A vizsgált mikroszennyezők egy részénél minden esetben elérték hatékonyságnövekedést az eliminációban, azonban teljes eltávolítást az összes vizsgált mikroszennyezőre egyik megoldás sem nyújtott.

Az új lépcsők beépítése a hagyományos eleveniszapos rendszerbe, illetve az MBR-rendszerekbe minden esetben bizonyos szintű hatékonyságnövekedést jelentett a szerves mikroszennyezők eltávolításában, azonban az újabb lépcsők beépítése jellemzően csökkenti a folyamat hatékonyságát, így új lépcsők beépítésekor figyelembe kell venni a műszaki és anyagi következményeket is.

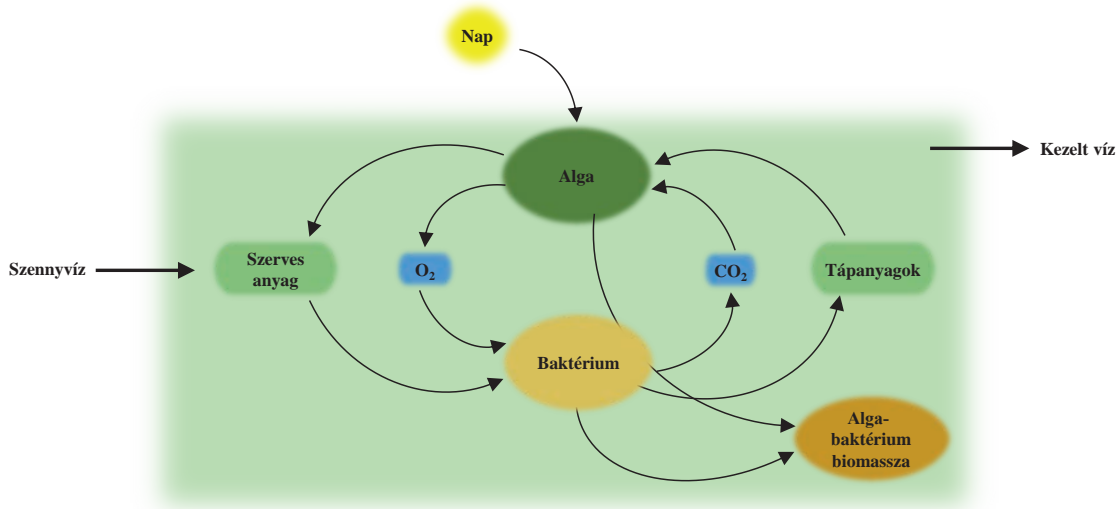
4.2.4. Úszóágyas biofilm reaktorok (MMBR)

A fő eliminációs mechanizmus a biodegradáció. Mivel alacsony szervesanyag-terheléssel működik, sokkal kevesebb fölös iszap keletkezik, így a fölös iszappal sem jut ki annyi szerves szennyező, mint a CAS- és MBR-rendszerek esetében. A mikroorganizmusok biofilm formájában növekednek, és a felszínként szolgáló hordozó közeg a rendszerben marad, így az SRT jelentősen megnő, ami fontos tényező a szerves mikroszennyezők eltávolításánál. A hordozó közeg geometriája és a környezeti körülmények (hidrodinamikai nyírás, tápanyag-ellátottság) vékony (~50 µm) vagy vastag (>200 µm) biofilm kialakulását is lehetővé teszi, különböző diverzitással, mikrobasűrűséggel különböző redox körülményeket lehet létrehozni. A vékony biofilm magas nitrifikáló aktivitást eredményez, ez elősegíti a diklofenák, szulfametoxazol, eritromicin, atenolol biotranszformációját, míg a vastag biofilm nagyobb mikrobadiverzitást eredményez, ami a vizsgált mikroszennyezők >60%-ánál növelte az eltávolítási hatékonyságot. A megfelelő töltet használatával és a megfelelő üzemeltetési paraméterek kombinálásával növelhető a szerves mikroszennyező eltávolítási hatékonyság [12].

4.2.5. Algatavak

Az algák felhasználása a szennyvíztisztításban több évtizedre nyúlik vissza, azonban mégsem terjedt el széles körben. Az algák jellemzően nem önmagukban, hanem baktériumokkal együtt alkotott konzorciumokban léteznek, és egymást segítve végzik a szennyvíz tisztítását. A kezelt szennyvíz utótisztítását végzi, vagy olyan ipari szennyvizek kezelésére alkalmas, amelyek alacsony szerves-, illetve növényitápanyag-tartalmúak.

A tisztítás alapvetően aerob környezetet igényel. Ugyanúgy, mint a hagyományos rendszereknél, a fázissztválasztás (algák ülepítése) külön térben történik, majd vissza kell juttatni az így leválasztott biomassza nagy részét a biológiai térbe. A mechanizmus egyszerűsített rajzát a 4.7. ábra mutatja be.



4.7. ábra

Alga-baktérium együttműködés a szennyvíztisztításban [15]

Az algatavakra jellemző hosszú **HRT** (4–20 nap) előnyös lehet az alacsony kinetikájú **CEC**-eltávolítási mechanizmusok szempontjából, például elegendő időt biztosít a *hidrolízishez* vagy a dekonjugációt követő *biodegradációhoz*. Az algatavak esetében a *photodegradációs mechanizmusok* is jelentősek a nagy vízfelület miatt [16], továbbá a jelentős napi pH (pH 7–11), oldott oxigén (2–25 O₂ mg/l) és a hőmérséklet- (klímától függő) változás kedvez a **CEC**-eltávolítási mechanizmusoknak. Továbbá az algatavak esetében a *szorpció* is említésre méltó eltávolítási mechanizmus, amelynek során a biomassza felületén tapadhatnak meg a szerves mikroszennyezők.

Több tanulmány vizsgálta kezeletlen, illetve kezelt szennyvízből a **CEC**-eltávolítási hatékonyságot különböző méretű (14–1000 literes) algatavaknál: 48%-os eltávolítási hatékonyságot 17 **PCP** esetében, teljes ciprofloxacín-eltávolítást és hatékony tetraciklin-csökkentést (93, illetve 69% két különböző kísérletben) tapasztaltak [17]. Alga-baktérium közösséget felhasználó fotobioreaktorok szerves mikroszennyező eltávolítási hatékonyságának vizsgálatokor megállapították, hogy a hagyományos, egylépcsős algatavakhoz képest az anaerob-anoxikus-aerob lépcsős algatavak nagyobb **CEC**-eltávolítási hatékonyságot biztosítottak [17].

4.2.6. Természetközeli szennyvíztisztítók

A természetközeli szennyvíztisztítók esetében a fizikai, kémiai és biológiai folyamatok kombinálása történik egymással párhuzamosan, ami segíti a szerves mikroszennyező eltávolítást. A fő eltávolítási mechanizmusok [12]:

1. *photodegradáció* – a nagy vízfelületek lehetővé teszik a fény által történő lebomlást, azonban a szezonális változások, az alacsonyabb fényintenzitás, illetve a nagyobb vízmélységek csökkentik a *photodegradáció* hatékonyságát;

2. *volatilizáció* – az előbb említett paraméterek szintén befolyásolhatják az illékony anyagok eltávolítását;
3. *fitoremediáció* – a növények diffúzióval közvetlenül felveszik a mikroszennyezőket, és beépítik szöveteikbe, illetve metabolizálják azokat, sok esetben kevésbé toxikus anyagokká;
4. *adszorpció* – a természetközeli szennyvíztisztítók kialakításánál használt közeg (töltet) segíti a mikroorganizmusok megtapadását és a növények növekedését, valamint elősegíti a szerves mikroszennyezők adszorpcióját;
5. *ülededés*,
6. *biodegradáció* [18].

4.4. táblázat

A különböző szennyvíztisztító rendszerek hatékonysága néhány kiválasztott CEC eltávolításában

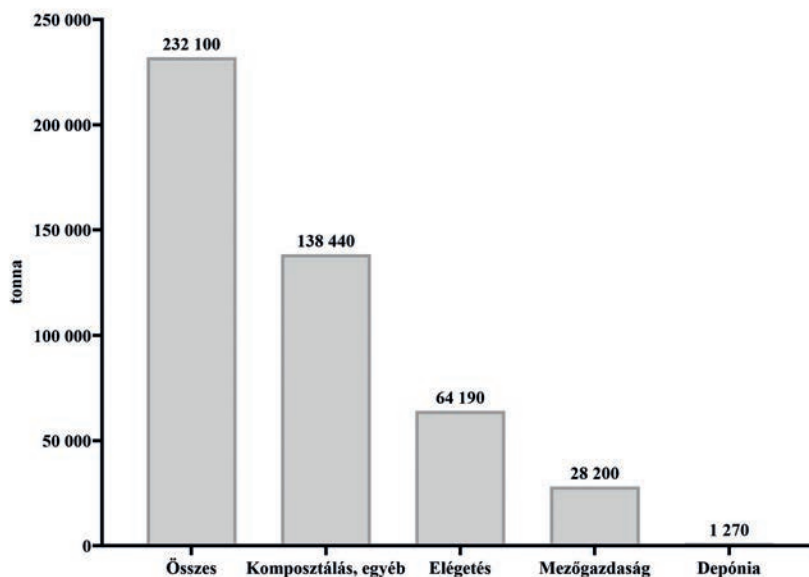
CEC	CAS	MBR	Természetközeli szennyvíztisztítók
	Eltávolítási hatékonyság %	Eltávolítási hatékonyság %	Eltávolítási hatékonyság %
Antibiotikumok			
Trimetoprim	31	<0–99	0–100
Eritromicin	(–14)–100	4–99	0–92
Claritromicin	37	<0–99	11–98
Azitromicin	11–44	5–90	n. a.
Szulfametoxazol	35–84	0–90	0–75
Enrofloxacin	–0	<LOQ–56	n. a.
Ciprofloxacín	63–90	15–94	n. a.
Egyéb gyógyszerek/ antimikrobiális szerek			
Diklofenák	<0–81	<0–87	0–75
Metformin	78–99	94–99	99±1
Karbamazepin	(–901)–(–3)	<0–96	0–50
Lamotrigin	(–361)–(–38)	0–84	n. a.
Triklozán	34–99	41–96	2–88
Ipari vegyszerek			
2,6- Ditert-butil- 4-metilfenol (BHT)	89	n. a.	n. a.
Tris (2-kloroetil) foszfát (TCEP)	(–106)–0	<0–37	n. a.
Tetra-bromo-biszfenol A	10–100	62–90	n. a.
Hexabromociklododekán (HBCD)	0–86	n. a.	n. a.
Benzotriazol (BTA)	30–91	15–74	8–100
N-nitrozo-dimetil-amin (dimetil-nitrozoamin) (NDMA)	5–84	70–94	n. a.
Perfluor-butánsav (PFBA)	(–108)–65	11	n. a.
Perfluor-pentánsav (PFPeA)	(–400)–50	<0	n. a.
Perfluor-hexánsav (PFHxA)	(–226)–39	<0	n. a.
Ösztrogének			
Esztron (E1)	58–81	58–100	0–90
17β-ösztradiol (E2)	91–96	39–100	0–100
17α-etinil-ösztradiol (EE2)	>18–94	20–100	8–100
Kozmetikai termékek			
2-etil-hexil-4-metoxi-fahéjsav (EHMC)	30–55	n. a.	n. a.
Neonikotinoidok			
Imidakloprid	11	n. a.	n. a.
Tiakloprid	BDL in/out	n. a.	n. a.
Tiametoxám	BDL in/out	n. a.	n. a.
Klotianidin	13	n. a.	n. a.
Acetamiprid	18	n. a.	n. a.

CEC	CAS	MBR	Természetközeli szennyvíztisztítók
	Eltávolítási hatékonyság %	Eltávolítási hatékonyság %	Eltávolítási hatékonyság %
Peszticidok			
Metiokarb	n. a.	n. a.	n. a.
Oxadiazon	n. a.	n. a.	n. a.
Triallát	n. a.	n. a.	n. a.

Megjegyzés: n. a.: nem áll rendelkezésre adat [12]

4.2.7. Mikroszennyezők eltávolítása a szennyvíziszapból

A szennyvíztisztító telepek jelentős mennyiségű iszapot termelnek a tisztítás során, amely az összes lebegő anyag (TSS) és a biológiai tisztítás során keletkezett biomassza eltávolításából adódik. Franciaországban 1174, Csehországban 223, Magyarországon 215 ezer tonna volt az összes, települési szennyvízből származó szennyvíziszap mennyisége (szárazanyag) 2017-ben [19]. A keletkezett szennyvíziszap eltávolítására különböző megoldások léteznek, a mezőgazdaságban a termőföldek trágyázására használhatják fel (ez Magyarországon 28 200 tonna volt 2017-ben), elégetik, komposztálják, biogáztermelésre használják, illetve depóniákba helyezhetik. A magyarországi megoldásokat és különböző elhelyezési módok mennyiségi megoszlását a 4.8. ábra mutatja be.



4.8. ábra

A magyarországi szennyvíziszap-elhelyezések megoszlása 2017-ben [19]

A szennyvíztisztítás során keletkezett híg iszap magas víztartalmú (99%), a nyers iszapok szárazanyag-tartalma szárítást megelőzően 1–2%, a főlösiszap szárazanyag-tartalma 0,7–1%. Az iszap szervesanyag-tartalma 55–85% körüli, tápanyagtartalma >8 mgP/kg, >30 mgN/kg, >3 mgK/kg, továbbá jelentős mennyiségű patogént is tartalmaz (10^9 fekál koliform/100 ml, 2500–70000 vírus/100 ml, 200–1000 féreg/100 ml). Egészségügyi és egyéb okokból a kezeletlen iszap

víz tartalmát jelentősen csökkenteni kell, valamint a rothadékonyságát is meg kell szüntetni, vagyis stabilizálni kell [20]. Az iszap kezelésének módjai:

- térfogatcsökkentés (sűrítés, víztelenítés),
- kondicionálás (fizikai, kémiai, biokémiai),
- stabilizálás (fertőtlenítés; aerob, anaerob, vegyszeres),
- elhelyezés.

A *térfogatcsökkentési eljárások* az iszap könnyebb szállítását célozzák meg a víztartalom csökkentésével. A sűrítés lehet gravitációs, flotációs, dinamikus sűrítés centrifugával, dob-, csigás, tárcsás, szalagos sűrítéssel, akár polielektrolitadagolással intenzifikálva. A víztelenítési technológiák szűrővel, gépekkel (dinamikus vagy statikus) végzik az iszap kezelését.

A *kondicionálás* előkészíti az iszap felhasználását a víztartalom további csökkentésével és a patogének számának csökkentésével. A *fizikai kondicionálás* történhet pasztörizálással, termikus kondicionálással, iszapmosatással. A termikus kondicionálás a sejtfalat feltárja, így a sejten belüli iszapvíz is eltávolítható. A magas hőmérséklet és nyomás miatt (200 °C, 20 atm) a patogén redukció jelentős. A kondicionálást költségigénye miatt ritkán használják. Az ultrahangos kondicionálás nyomásingadozásokat hoz létre (mikrokovitáció), amelynek segítségével a sejtfal roncólódik, így a szerves anyag könnyen felvehetővé válik, és a hidrolízis hosszú időt igénylő része kiküszöbölhető, ami műtárgytérfogati csökkentést jelent. *Kémiai kondicionálás* során különféle vegyszereket adagolnak a patogének eliminálására, amelyek lehetnek polielektrolitok, szerves anyagok (vas-szulfát, vas-klorid, alumínium-szulfát stb.). A *biokémiai kondicionálás* során a szerves anyagok ásványosítása történik meg, amivel egyidejűleg a patogénszám is csökkenthető.

Az iszapstabilizáció fő célja a biológiailag bontható szerves anyagok mennyiségének drasztikus csökkentése. Az *aerob iszapstabilizálás* két lépcsőben történhet; a szerves anyag hidrolízise és mikroorganizmussá alakulása után a sejanyag endogén lebontása történik meg. A folyamat mintegy 15 napot vesz igénybe, levegő bejuttatása szükséges. A kondicionálás másik módja az *anaerob stabilizálás (rothasztás)*, amellyel nemcsak a patogénstabilizáció érhető el, hanem energianyagra is alkalmazható. Az alkalmazott hőmérséklet-tartományok alapján elkülönítünk pszichrofil (15–20 °C), mezofil (32–38 °C) és termofil (50–55 °C) rothasztást. A rothasztás folyamatai a hidrolízis, savképződés, ecetsavképzés és a metánképződés. A folyamatok végbemenetele termofil esetben gyorsabb, tehát kisebb műtárgytérfogat elegendő, a gázkihozatal is mintegy 30%-kal több, viszont a hőmérséklet fenntartására fordított energia a többlethozamot felemésztheti. A metántermelő baktériumok hőmérséklet-ingadozással szemben érzékenyek, így a termofil rendszerek instabilabbak. Vegyszeres iszapstabilizálás során a mikroorganizmusok aktivitását szüntetjük meg vegyszerek, például mésztej adagolásával, hátránya, hogy a biológiailag lebontható szerves anyag nem csökken jelentős mértékben, így a stabilizálás csak átmeneti.

Az iszap víztartalmának csökkentése és stabilizálása történhet még *száritással*, amely az iszap elhelyezhetőségét is elősegíti. A száritás lehet gépi vagy természetes úton megvalósított. A gépi száritás 80–400 °C-ot használ, a végén szemcsés (por) anyag kerülhet forgalomba. A természetes száritáshoz sorolható a *komposztálás* és a nap energiáját használó szolár száritás, amelynek során a mikrobiológiai lebontó folyamatokhoz ideális (30 °C) hőmérsékleten a szerves anyagok nagy része lebomlik, majd a 60–70 °C-ra megemelt hőmérséklet hatására a patogének jelentős része elpusztul.

A kezelt szennyvíziszap lehet a továbbiakban komposztalapanyag vagy depóniába helyezhető. A keletkező termék granulátum jellegű, könnyen kezelhető, a mezőgazdaságban talajjavításra és tápanyagforrásként használható, vagy eltüzelésével energia nyerhető. A granulátum mérete 0,1–2 cm között van, az elért szárazanyag-tartalom 40–70%-os átlagosan, de jelentősen függ a hőmérséklettől és a száritásra rendelkezésre álló időtől.

A szennyvíztisztítás során a mikrobák által nem hasznosított, hidrofób mikroszennyezők jelentős része a szennyvíziszapban akkumulálódik, és jelentős része nem kerül lebontásra az iszapsztabilizáció során sem, így a szennyvíziszap felhasználása potenciális mikroszennyező forrás. Több tanulmány összegyűjtötte az irodalomban fellelhető adatokat a szennyvíziszapban található szerves mikroszennyezőkről, a 4.5. táblázat néhány kiválasztott CEC koncentrációját mutatja be kezeletlen és kezelt szennyvíziszapban [1].

4.5. táblázat

Új szennyezők koncentrációja (ng/g sz.a.) szennyvíziszapban és kezelt iszapban

CEC	Szennyvíziszap [ng/g SZÁA]	Kezelt iszap [ng/g SZÁA]
Antibiotikumok		
Amoxicillin	<MQL	n. a.
Azitromicin	<MQL-666	81-1220
Ceftazidim	n. a.	n. a.
Klórampenikol	<MQL	<MQL
Klór-tetraciklin	<MQL-1908	<MQL-28260
Ciprofloxacín	1400-4800	1780-160000
Klaritromicin	<MQL-537	4,6-580
Klindamicin	<MQL-6,54	n. a.
Enrofloxacin	7,6-11560	<MQL-4247
Eritromicin	6-79	13-50
Eritromicin-H ₂ O	n. a.	1,6-183
Linkomicin	<MQL-4967	8,3-8,7
Meropenem	n. a.	n. a.
Minociklin	1000-2000	121-2630
Ofloxacín	1480-5760	150-8140
Oxitetraciklin	<MQL-3790	8,3-114
Szulfadimidin	<MQL-54,58	<10
Szulfametoxazol	<MQL-84,4	1,5-51
Tetraciklin	<MQL-466	<MQL-2790
Trimetoprim	<MQL-13	1,4-140
Tilozin	31-139	<12
Vankomicin	<MQL	<MQL
Antimikrobiális szerek		
Mikonazol	<MQL-2609	1,4-1100
Tiabendazol	<MQL-10,6	7,9-370
Triklokarbán	362-8460	1200-48100
Triklozán	354-15600	2000-19700
Nem szteroid fájdalomcsillapítók		
Paracetamol	<MQL-586	<MQL-370
Kodein	<MQL-79	<MQL-110
Diklofenák	<MGL-133	<MQL-34
Fenopropfen	<MQL	n. a.
Ibuprofen	<MQL-3988	<MQL-490
Indometacin	<MQL-77	32-44
Ketopropfen	<MQL-58,4	5-12
Naproxén	<MQL-1022	2,9-273
Szalicilsav	<MQL-13743	n. a.
Szív- és érrendszerre ható szerek		
Atenolol	<MQL-86	<MQL
Metoprolol	<MQL-226	<MQL
Propranolol	<MQL-849	<MQL-5

Görsoldók		
Karbamazepin	<MQL–50	163–238
Gabapentin	n. a.	n. a.
Szulpirid	n. a.	n. a.
Mesterséges édesítőszer		
Aceszulfám	<MQL–166	n. a.
Ciklaminsav	66,6–544	n. a.
Szacharin	<MQL–19200	n. a.
Szukralóz	<MQL–1980	n. a.
Lipidszabályozók		
Bezafibrát	17–64	n. a.
Klofibrinsav	<MQL	<MQL
Gemfibrozil	<MQL–1192	152–159
Hormonok		
Esztron	<MQL–17,5	70–280
Ösztriol	<MQL–49	n. a.
17 α -etininil-ösztadiol	<MQL–17	n. a.
Röntgen kontrasztanyag		
Iohexol	n. a.	n. a.
Iopromide	80 \pm 4	n. a.
Iopamidol	n. a.	n. a.
UV-szűrők		
Oktokrilén	1060–9170	n. a.
Oxibenzon	<MQL–790	n. a.
Viszketés elleni szerek		
Krotamiton	<MQL–62	21–64
Rovarriasztók		
DEET	2–6	3–15
Stimulálószer		
Koffein	<MQL–805	18–643
Lágyítók		
Bisfenol A	<MQL–4700	n. a.

Megjegyzés: n. a.: nem áll rendelkezésre az irodalomban; MQL: módszer mennyiségi meghatározási határértéke [1]

Mailler és munkatársai [21] különböző mikroszennyezők eltávolítási hatékonyságát vizsgálták eltérő iszapkezelési módok során. Az iszapfogácsát találták a leginkább szennyezett terméknek, készítése során az iszap koncentrációjával a szennyező anyagok koncentrációja is együtt jár. A kezelések tekintetében a szerves mikroszennyezők jelentős része (például tributil-ón, DBT, tributil-foszfát, DEHP) nem volt eltávolítható a víztelenítési eljárások, centrifugálás és termikus kondicionálás során. A termikus kondicionálás során 10–40%-os eltávolítási hatékonyságot értek el a PAH- és MBT-vegyületek esetében, és 20–90% között változott az alkil-fenolok eltávolítási hatékonysága. A BDE 209 50%-a eltávolítható volt a centrifugálással, míg a termikus kondicionálásnak ellenállt [21].

Az anaerob rothasztás során a szerves mikroszennyezők 20–50%-a eliminálódott, azonban az egyes CEC-k nem egyformán reagáltak a mezofil anaerob rothasztásra: a) ellenálltak a lebomlásnak a rothasztás során, például DBT; b) az eltávolított száraz anyaggal arányos volt az eliminációjuk, például nonilfenol, TBT, MBT; c) a száraz anyag eltávolításánál nagyobb arányban eliminálódtak az iszaptól, például alkil-fenolok (NP kivételével), DEHP, BDE 209 [21].

Malmberg és Magnér hat különböző iszapkezelési módszert hasonlított össze gyógyszermaradványok eltávolítási hatékonysága szempontjából, mivel számos PCP ellenáll a szennyvíztisztításnak, és megtalálható az iszapban is. Vizsgálataik során azt találták, hogy az ösztrogének (96–98%-ban) és az SSRI-k (szelektív szerotoninviszavétel-gátlók 90–99%-ban) elsősorban

a szilárd fázisban található meg, az ibuprofen jellemzően a vízfázisban, míg a diklofenák és karbamazepin egyenletesen oszlik el a vízfázis és a szilárd fázis között. Az anaerob rothasztás volt a leghatékonyabb eliminációs mód sok szerves mikroszennyező esetében, azonban az anaerob rothasztás hőmérséklete (mezofil vagy termofil) nem volt hatással a gyógyszermaradványok eltávolítására. Az anaerob rothasztásnak ellenálló gyógyszermaradványok jellemzően lipofil vegyületek voltak. Az ösztrogének ellenálltak a legtöbb kezelésnek, de a termofil hidrolízis hatékonyan eltávolította az iszapból, míg a Fenton-reakció a lebomlásnak ellenálló karbamazepin, propranolol és sertralin eltávolításában volt hatékony. Az ibuprofen mindegyik vizsgált kezelésnek ellenállt. A pasztörizálás, ammóniakezelés, termofil kondicionálás nem eredményeztek jelentős gyógyszermaradvány-eltávolítást [22]. Összességében, az iszap víztelenítése során nem történik számottevő CEC-eltávolítás, azonban az anaerob iszapkezelés képes eltávolítani a szerves mikroszennyezők egy részét, különösen, ha egyéb kezelésekkel együttesen használják. Reyes-Contreras és munkatársai (2018) vizsgálták, hogy az anaerob rothasztást megelőző különböző előkezelések (ultrahangos, termális kezelés) milyen mértékben képesek növelni az ellenálló CEC-k lebontását. A vizsgálatok kimutatták, hogy az előkezelések és az anaerob rothasztás együttes alkalmazása hatékonyabban képes eltávolítani a 9 vizsgált CEC-ből 7-et, a triklozánt minden kombináció hatékonyan eltávolította, azonban a BPA és a terc-oktilfenol esetében megnövekedett koncentrációt tapasztaltak. Az előkezelések segíthetnek az erősen hidrofób anyagok szolubilizálásában, és jobban hozzáférhetővé tehetik a mikrobák számára [23].

A termofil komposztálás is hatékonynak bizonyul egyes CEC-k esetében, például triklozán, triklokarbán, azonban ez sem jelent megoldást minden CEC számára [24].

Jelenleg nem ismerünk olyan eljárást, illetve eljárások kombinációját, amely hatékony lenne az összes ismert szerves mikroszennyező eltávolítására a szennyvíziszapból.

Bibliográfia

1. Tran NH, Reinhard M, Gin KY. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Res.* 2018;133:182–207.
2. Abdel-Raouf N, Al-Homaidan AA, Ibraheem IBM. Microalgae and wastewater treatment. *Saudi Journal of Biological Sciences.* 2012;19(3):257–275.
3. Plouff PE, editor. *Basic Drinking Water Treatment. Southeast Energy/Water Interdependence Exercise;* 2007.
4. Rizzo L, Malato S, Antakyali D, Beretsou VG, Đolić MB, Gernjak W, et al. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Science of The Total Environment.* 2019;655:986–1008.
5. Dévay A. *A gyógyszertechnológia alapjai.* Pécs: Pécsi Tudományegyetem Gyógyszertechnológiai és Biofarmáciai Intézet; 2013.
6. Alsbaiee A, Smith BJ, Xiao L, Ling Y, Helbling DE, Dichtel WR. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer. *Nature.* 2015;529:190.
7. Calvo-Flores FG, Isac-García J, Dobado JA. *Emerging Pollutants Origin, Structure and Properties.* Germany: Wiley-VCH; 2018.
8. Garcia-Becerra F, Ortiz I. Biodegradation of Emerging Organic Micropollutants in Nonconventional Biological Wastewater Treatment. *A Critical Review.* 2018;35(10):1012–1036.
9. Stasinakis A, editor. *Use of selected advanced oxidation processes (AOPS) for wastewater treatment – A mini review.* Global NEST Journal; Greece: GLobal NEST; 2008.

10. Mazille F, Spuhler D. Advanced Oxidation Processes 2011. [cited 2019 Oct 10]. Elérhető: <https://sswm.info/sswm-university-course/module-6-disaster-situations-planning-and-preparedness/further-resources-0/advanced-oxidation-processes>
11. Wang WL, Wu QY, Huang N, Xu ZB, Lee MY, Hu HY. Potential risks from UV/H₂O₂ oxidation and UV photocatalysis: A review of toxic, assimilable, and sensory-unpleasant transformation products. *Water Res.* 2018;141:109–125.
12. Krzeminski P, Tomei MC, Karaolia P, Langenhoff A, Almeida CMR, Felis E, et al. Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review. *The Science of the total environment.* 2019;648:1052–1081.
13. Falas P, Wick A, Castronovo S, Habermacher J, Ternes TA, Joss A. Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment. *Water Res.* 2016;95:240–249.
14. Serrano D, Lema JM, Omil F. Influence of the employment of adsorption and coprecipitation agents for the removal of PPCPs in conventional activated sludge (CAS) systems. *Water Sci Technol.* 2010;62(3):728–735.
15. AlgaeBioGas Project. Algal-bacterial (ALBA) wastewater treatment 2018. [cited 2019 Sept 10]. Elérhető: https://algaebiogas.eu/algae_bacterial_wwt.
16. Varjani SJ. Treatment Technologies for Emerging Organic Contaminants Removal from Wastewater. In: Bhattacharya S, Gupta A, Gupta AB, Pandey A, editors. *Water Remediation Energy, Environment, and Sustainability* Singapore. Springer; 2018.
17. López-Serna R, Posadas E, García-Encina PA, Muñoz R. Removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater in novel algal-bacterial photobioreactors. *Science of The Total Environment.* 2019;662:32–40.
18. Antakyali D, Morgenschweis C, Kort D, Sasse R, Schulz J, Herbst H. Micropollutants in the aquatic environment and their removal in wastewater treatment works. 2015.
19. KSH. Települési szennyvízből származó teljes szennyvíziszap mennyisége (2006–2017) [letöltve: 2019. 10. 23.]. Elérhető: www.ksh.hu/docs/hun/eurostat_tablak/tabl/ten00030.html
20. Patziger M. Közepes és kis szennyvíztisztító telepek hatékony üzemeltetése. Budapest: Magyar Víziközmű Szövetség; 2018.
21. Mailler R, Gasperi J, Chebbo G, Rocher V. Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment. *Waste Management.* 2014;34(7):1217–1226.
22. Malmborg J, Magner J. Pharmaceutical residues in sewage sludge: effect of sanitization and anaerobic digestion. *Journal of Environmental Management.* 2015;153:1–10.
23. Reyes-Contreras C, Neumann P, Barriga F, Venegas M, Dominguez C, Bayona JM, et al. Organic micropollutants in sewage sludge: influence of thermal and ultrasound hydrolysis processes prior to anaerobic stabilization. *Environmental Technology.* 2018:1–8.
24. Yu B, Zheng G, Wang X, Wang M, Chen T. Biodegradation of triclosan and triclocarban in sewage sludge during composting under three ventilation strategies. *Front Environ Sci Eng.* 2019;13(41).

[Vákátoldal]

5. Szerves mikroszennyezők előfordulása ivóvízbázisokban

A szerves mikroszennyezők emberre gyakorolt kockázatának egyik lehetséges útja az ivóvíz fogyasztása. Habár az ivóvíz az egyik legszigorúbban ellenőrzött élelmiszer Európában, az ivóvíz minőségét szabályzó rendeletek jelenleg még nem foglalkoznak megfelelő részletességgel a szerves mikroszennyezők kérdéskörével. A probléma azonban valós, hiszen e szennyező anyagok elsősorban emberi tevékenység hatására kikerülhetnek a környezetbe, ahol potenciálisan megjelenhetnek azokban a vízbázisokban, amelyek az ivóvízellátást biztosítják. Áttekintve a hazai és európai ivóvíztisztító módszerek elterjedtségét, kijelenthető, hogy a ma széles körben alkalmazott technológiák egy része nem alkalmas a szerves mikroszennyezők hatékony visszatartására. Éppen ezért annak vizsgálata, hogy a potenciálisan veszélyeztetett, vagy esetlegesen szennyeződött vízbázisokon keresztül a szerves mikroszennyezők eljuthatnak-e a fogyasztókhoz, különösen fontos. E szennyező anyagok viselkedésének megértéséhez mindenekelőtt az ivóvízbázisok egyes típusai közötti különbségeket szükséges tisztázni.

5.1. Az ivóvízbázisok típusai

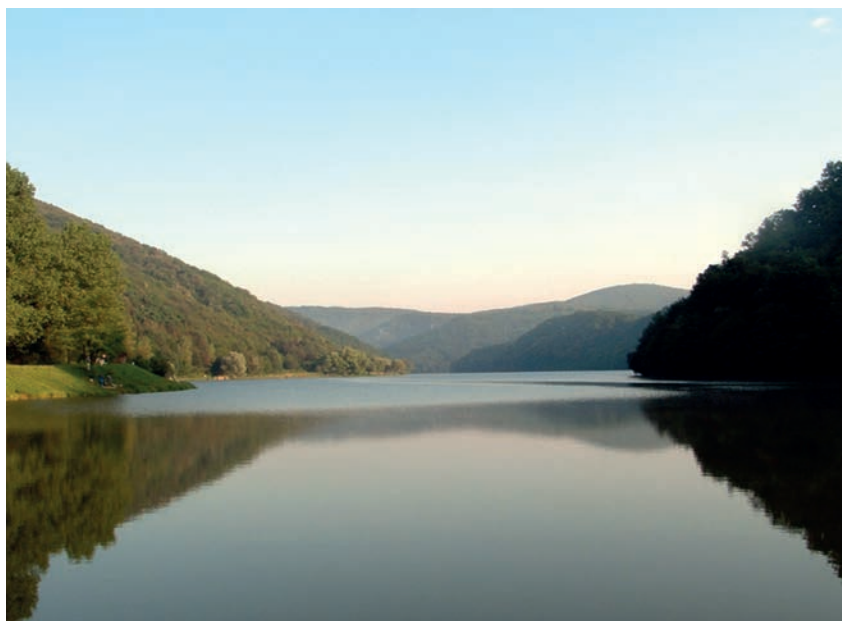
Egy ivóvízbázis kijelölésénél elsődleges feladat a környezeti paraméterek alapos felmérése és számbavétele. E lépés fontosságát nem lehet eléggé hangsúlyozni, mert egy elégtelen módon vagy hibás felmérések alapján beüzemelt vízbázis sem mennyiségben, sem minőségben nem fogja az elvárt szintet biztosítani, utólagos korrekcióra, javításra pedig általában nincs lehetőség, vagy csak igen jelentős anyagi ráfordítással. Az elérhető víz mennyisége és minősége, kitermelésének lehetősége, környezeti hatásokkal, valamint szennyező anyagokkal szembeni kitettsége mellett számos szempontot figyelembe kell venni. Többek között fontos tényező a kitermelt víz utánpótlódásának lehetséges módja és iránya, illetve annak a területnek a kiterjedése, ahonnan az ivóvízbázis üzemelése során víz érkezik. Egy, a vízbázissal közvetlenül nem érintkező szennyezőforrás is kockázatot jelenthet, ha az üzemelő vízbázis utánpótlódása a szennyezőforrás irányából történik. Erre Magyarországon is találunk több példát, amelyek közül néhányat a fejezet későbbi részeiben mutatunk be.

Az ivóvízbázisokat elhelyezkedésük alapján felszíni és felszín alatti vízbázisok csoportjába soroljuk. E két típus aránya országonként, régióként jelentős eltérést mutat, de a hazai viszonylatokról elmondható, hogy vízbázisaink 97%-a felszín alatti vízbázis. A szerves mikroszennyezők terjedésének és viselkedésének szempontjából a vízbázis típusának, elhelyezkedésének jelentős szerepe van.

5.1.1. Felszíni vízbázisok

Magyarországon 2019-ben összesen 19 felszíni vízbázist tartunk nyilván, ami két nagyságrenddel kevesebb, mint a felszín alatti vízbázisok száma. A felszíni vízbázisok jellemzően tavak, folyók, tározók lehetnek, hazánkban mindháromra találunk példát. Többek között a Balatonnál, a Zagyva,

az Ipoly és a Bódva folyók mentén, valamint a Lázbérci- és a Komravölgyi-víztározóknál üzemelnek felszíni vízbázisok Magyarországon. E vízbázisok közös jellemzője, hogy közvetlenül hatnak rájuk a meteorológiai, klimatikus és hidrológiai tényezők, vízminőségük változó lehet, természetes vagy antropogén eredetű szennyező anyagok pedig késleltetés nélkül jelenhetnek meg bennük. A felszín alatti vizekhez hasonlítva a lebegőanyag-tartalom és a szervesanyag-tartalom magas, amelyet a víztisztító technológia megválasztásánál figyelembe kell venni, továbbá a technológiának alkalmasnak kell lennie az esetleges vízminőség-változás követésére. Felszíni vizeink változó koncentrációban tartalmaznak oldott oxigént. Oxigéntelítettségük jónak mondható, míg a felszín alatti vizek jellemzően anoxikus környezetben vannak jelen. Fentiek alapján elmondható, hogy felszíni vízszerezés hazánkban általában ott alakult ki, ahol a felszín alatti víz kitermelése nehézségekbe ütközött, de a felszíni víz minősége alkalmas volt a hosszú távú felhasználásra. A felhasználás célja és mennyisége, a felszíni víz adottságai és minősége, kitermelésének és kezelésének gazdaságossága határozza meg egy felszíni vízbázis kijelölését.



5.1. ábra

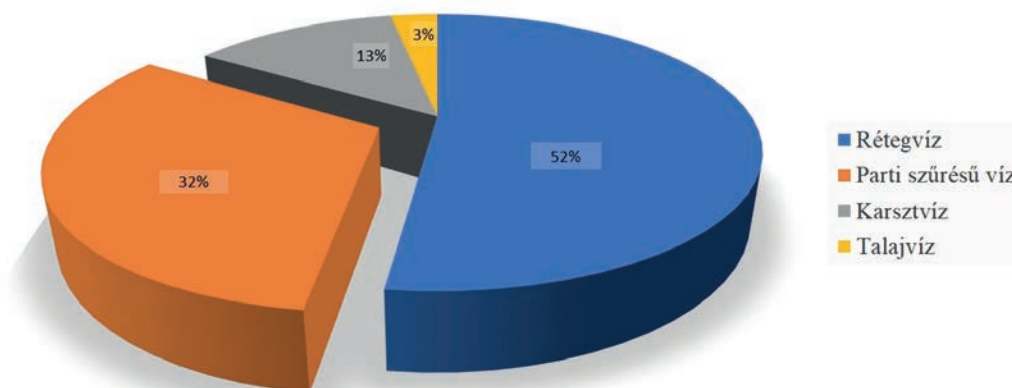
A Lázbérci-víztározó [1]

A felszíni vízszerezés kétségtelen előnye, hogy könnyen hozzáférhető, gazdaságosan kitermelhető, nincs szükség előzetes feltárássra, próbafúrásra, de a hátrányok között is számos tényezőt találunk. Felszíni víz esetében mindenképpen számolni kell úszó-lebegő szennyeződésekkel, amelyek a vízkivételi művek üzemét hátrányosan befolyásolhatják. A szélsőséges vízjárás is megnehezíti a vízkivételt, így ilyen vízkivételi művek telepítése elsősorban olyan helyeken célszerű, ahol a vízjárás viszonylag kiegyenlített, vagy mesterségesen szabályozható. Felszíni vizek vízminőségi paramétereit tekintve jellemző a kolloid méretű szennyező anyagok és a vízben oldott vagy oldhatatlan állapotban lévő szennyezők, szerves mikroszennyezők jelenléte, amelyek kezelése a víztisztítási technológia külön lépcsőjét igényli, így megnövelve az ivóvíztisztítás költségeit. Felszíni ivóvízbázis használatánál fokozott figyelmet igényel, hogy bármilyen antropogén eredetű szennyezés késleltetés nélkül jelenik meg, azaz egy szennyezéssel járó havária esemény azonnali

reakciót igényel. A hazai felszíni ivóvízbázisok vízminősége jónak mondható, a kitermelt nyersvízre épülő technológia fenntartható módon üzemeltethető. A felszíni vizet kezelő technológia egyik lépcsője a membránszűrés, amely megfelelő előkezelést követően alkalmas lehet a szerves mikroszennyezők koncentrációjának csökkentésére is.

5.1.2. Felszín alatti vízbázisok

A víztest elhelyezkedése alapján megkülönböztetünk talajvizet, rétegvizet, parti szűrésű vizet és karsztvizet. Közvetlenül a talajfelszín alatt a talaj háromfázisú, azaz a szilárd, folyadék és gáz halmazállapot egyaránt jelen van. Az ebben a rétegben előforduló vizet talajnedvességnek nevezük, ezt azonban nem tekintjük felszín alatti víztípusnak. A talaj háromfázisú zónája a talajvíztükhöz tartozik, amely alatt már csak folyadék és szilárd fázis van jelen. A felszín alatti vízformák hazai termelési arányait tekintve elmondható, hogy a rétegvíz a teljes termelésnek valamivel több mint a felét adja, legkisebb mértékben pedig a talajvíz használata jellemző. Az ivóvízellátás jelentős részét biztosító parti szűrésű vízbázisok a teljes termelés harmadát biztosítják, míg a karsztvízbázisok összesen 13%-át.



5.2. ábra

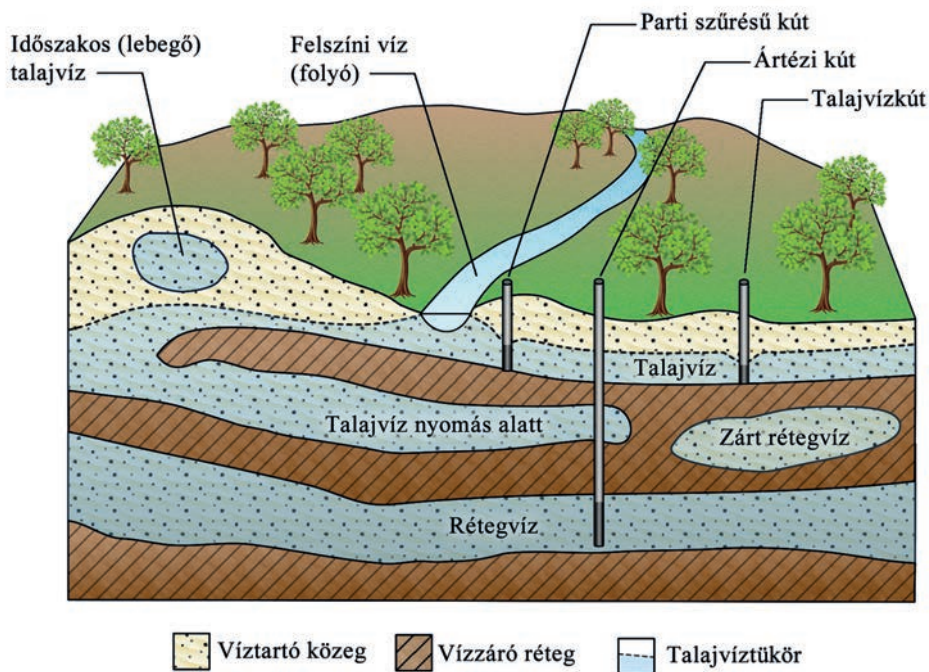
Felszín alatti víztípusok használatának arányai Magyarországon [2]

A kitermelhető nyersvíz minőségét tekintve az egyes felszín alatti vízformák között jelentős eltérés mutatkozik.

Talajvíz

A legfelső vízzáró réteg felett kialakult víztartó rétegben elhelyezkedő víztest. Felső határa a talajvíztükhöz, felszín alatti mélysége jellemzően nem nagyobb, mint 50 méter. A talajvíztükhöz alatt a talaj kétfázisú rendszer, azaz szilárd és folyadék halmazállapotú. A talajvíz mennyiségére és minőségére nagymértékben hatnak a meteorológiai és más környezeti viszonyok, és különösen érzékeny a felszín felől érkező szennyezésekre. Lebegő talajvíznek a fekével, azaz vízzáró réteggel nem rendelkező talajvizet hívjuk, általában jelentősebb csapadékhullás után, felszíni beszivárgásból

származik, és elhelyezkedése nem tekinthető állandónak. A talajvízre atmoszférikus nyomás jellemző, de bizonyos esetekben, például részben zárt víztartóban kialakulhat nyomás alatti talajvíz is [3]. Változó szintje, elérhető, kitermelhető mennyisége, valamint kevésbé ideális vízkémiai jellemzői miatt ivóvízellátásra történő használata nem jellemző, felhasználása elsősorban öntözési célú. A teljes felszín alatti víztermelés 3%-át teszi ki.



5.3. ábra

Felszín alatti víztípusok és elhelyezkedésük (Goda Zoltán)

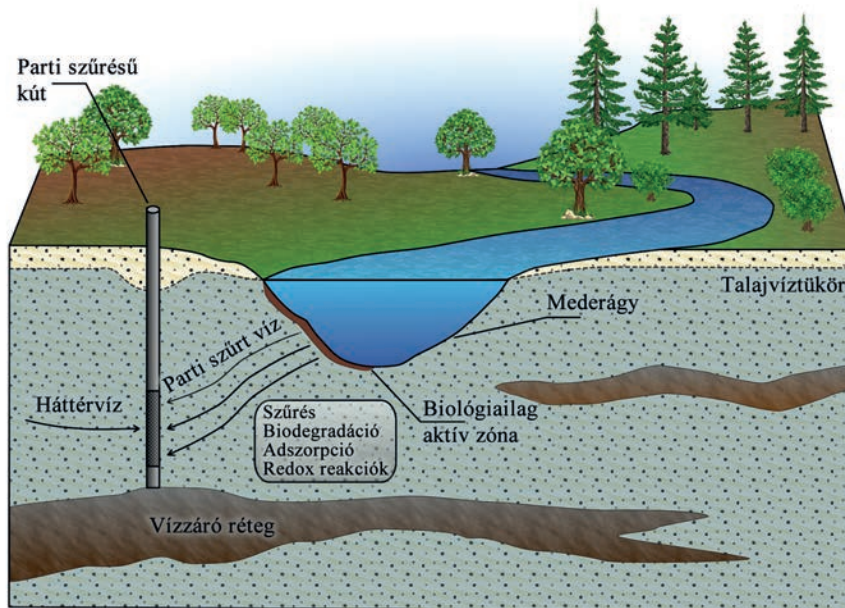
A hazai talajvízbázisok szennyezettsége szinte általánosnak mondható, a talajvizekben általában többféle és magasabb koncentrációjú szennyező anyag mutatható ki, mint a rétegvizekben.

Rétegvíz

Két vízzáró réteg között elhelyezkedő víztest. Jellemzője, hogy a felszíni hatásoktól, szennyezésektől általában védett, de jelentősebb kitermelése esetén előfordulhat, hogy az utánpótlódás felszínhez közelebbi rétegekből történik, így könnyebben szennyeződhet. A rétegvizek kitermelhető vízmennyisége és vízminősége a talajvizekhez képest kevésbé ingadozik. Jellemző természetes eredetű szennyezői a vas, mangán és arzén, problémát okozhat még a metán és a szén-dioxid jelenléte, valamint a nyersvíz magas hőmérséklete. Egy zárt réteg vízáradó képessége tág határok között mozoghat, rétegvíz kút fúrása előtt mindenképpen szükséges próbafúrások elvégzése és a vízáradó réteg alapos diagnosztikája. A rétegvíz kitermelése mélyfúrású kúttal történik. Tekintve, hogy a rétegvíz két vízzáró réteg között helyezkedik el, a diffúz szennyezés általában nem jellemző rá, de az utánpótlódás jellegéből adódóan pontszerű szennyezések előfordulhatnak. Ivóvíz előállítására sokkal alkalmasabbak, mint a talajvízbázisok.

Parti szűrésű víz

Felszíni víztest közvetlen közelében lévő felszín alatti vízbázis, amelyre jellemző, hogy a termelt víz utánpótlódása 50%-ot meghaladó mértékben a felszíni víz felől történő beszivárgásból származik. A termelhető nyersvíz minősége általában igen jó, akár az ivóvíz minőségi előírásainak is megfelelő lehet. Különlegessége abban rejlik, hogy a felszíni víz mederfalán szivárgó víz természetes tisztulási folyamaton megy keresztül. A szivárgás során mechanikai, fizikai-kémiai és biológiai folyamatok zajlanak, amelyek következtében többek között a felszíni víz lebegő- és szervesanyag-tartalma csökken jelentős mértékben, valamint mikrobiológiai paraméterei akár több nagyságrenddel is javulhatnak. A szivárgás során a mederágy adottságainak függvényében a folyó vize változó arányban keveredik a felszín alatti vízzel, így a víztermelő kútból kitermelhető nyersvíz tulajdonképpen e kettő keveréke. Bizonyos szempontból a felszíni és felszín alatti víztermelés közötti átmenetnek tekinthető, de egyértelműen a felszín alatti vízszervezési módok közé sorolandó. Kitermelése jellemzően galériával, csőkúttal vagy csápos kúttal történik. Szennyezőanyag-tartalmát jelentősen befolyásolja a parti szűrt víz és háttérvíz aránya, utóbbi jelentősebb mennyisége magasabb vas- és mangántartalmat jelent.



5.4. ábra

A parti szűrés folyamatai ([4] alapján)

Karsztvíz

Egyes hegységek hazánkban a Bakony és az Északi-középhegység – területein előforduló felszín alatti vízforma, amely kitermelésre, vízkivételre általában kiváló minőségű és megfelelő mennyiségű. Megkülönböztetünk nyílt és zárt karsztot, előbbi érzékeny a külső szennyezésekre, utóbbi változó mértékben védett a felszín felől érkező szennyezésektől. Mivel a karsztképződményekre jellemző, hogy nagy területen, egymással összefüggő vízszállító járatok, hasadékok, barlangok

fordulnak elő, ezért utánpótlódása általában jónak mondható. A hazai karsztvízszint a múlt század végéig folyamatos csökkenést mutatott. Ennek egyik oka, hogy a karsztvíz kitermelése – ellentétben a többi vízszervezési móddal – nem csupán a víz felhasználására irányul, hanem a mélységi bányászatot lehetővé tévő vízszintsüllyesztésre, vízmentesítésre is. A bányászat mértékének hazai csökkenésével karsztvizeink szintjének emelkedése tapasztalható. A rétegvízhez hasonlóan a karsztvíznél is alacsony a diffúz szennyezés kockázata, a pontszerű szennyezőforrások a karszt nyílt/zárt tulajdonságainak, valamint mélységének függvényében veszélyeztethetik a víz minőségét.

5.2. Szerves mikroszennyezők előfordulása ivóvízbázisokban

Szerves mikroszennyezők ivóvízbázisokban történő előfordulása az egészségre gyakorolt hatásokon túlmenően azért is jelentős probléma, mert a széles körben elterjedt ivóvíztisztító technológiák egy része e vegyületeket nem távolítja el megfelelő mértékben, így az ivóvízhálózatba kerülve eljuthatnak a fogyasztókig. Az ivóvízbázisokat veszélyeztető szennyezőanyag-források gyakorlatilag megegyeznek a környezetet általában terhelő forrásokkal, azaz a környezetbe kikerült szennyező anyagok transzmisszió révén eljuthatnak a vízbázisokba is. A legjelentősebb forrásoknak az ipari és háztartási szennyvízkibocsátást, a mezőgazdaságot és az állattartást, a hulladékelhelyezést, valamint a közlekedés különféle formáit tartjuk. E szennyező anyagok transzportját az emissziós ponttól az ivóvízbázisok irányába részben környezeti paraméterek határozzák meg: meteorológiai, hidrológiai, földrajzi és geológiai körülmények. Másrészt viszont fontos tényező a víztermelésből adódó vízáramlás, az a mesterségesen keltett vízmozgás, amely a kitermelt víz utánpótlódása következtében alakul ki. E körülmények az egyes vízbázistípusok esetében jelentős eltérést mutatnak, ezért veszélyeztetettségüket mindenképpen célszerű különállóan vizsgálni.

5.2.1. Szerves mikroszennyezők előfordulása felszíni ivóvízbázisokban

A szerves mikroszennyezők környezeti jelenlétével kapcsolatosan rendelkezésünkre álló adatsor főleg felszíni vizek vizsgálatából, illetve a felszíni víztest üledékéből származik. Szerves mikroszennyezőket több kontinens számos felszíni vízében, tavakban, folyókban és tengerekben is vizsgáltak, és a kutatások eredményei azt tükrözik, hogy mára szinte nincs olyan pontja a Földnek, ahol ne lennének jelen. Egy felszíni vízbázis jellegét tekintve nem különíthető el a víztest egészétől, valamint annak teljes vízgyűjtőjétől, hiszen a természetes vízmozgások, áramlások folyamatos keveredést okoznak, és egy emissziós pontról származó szennyezés a víztest távoli pontjára is eljuthat. Felszíni vízbázisok esetében a víztermelés módja határozza meg, hogy milyen mélységből történik a termelés, így a szennyező anyagok vertikális eloszlása, rétegződése meghatározó lehet a termelt nyersvíz szennyezettségét illetően. Ez általában csak a vízben nem oldódó, könnyű fajsúlyú (olajok és származékaik), illetve a víznél nagyobb fajsúlyú, kiülepedő szennyező anyagok esetében lehet mérvadó, a vízben oldódó szennyező anyagok korlátozás nélkül kerülnek a nyersvízhálózatba.

A felszíni víztest szennyeződése történhet pontszerű forrásból, amely jellemzően kommunális vagy ipari szennyvizek bevezetését jelenti, de emissziós pont lehet a szivárgó, szennyezett talajvíz is. Hasonlóan pontszerű szennyezőforrás lehet egy havária esemény, amely általában egyszeri, változó ideig tartó szennyezést jelent. A felszíni vizek jellemző szennyezőforrásait mennyiségi szempontból vizsgálva a legjelentősebb pontszerű forrás mindenképpen a különféle jellegű és össze-

tételű szennyvizek bevezetése. A diffúz szennyezőforrások közös jellemzője, hogy nem, vagy csak nehezen körülhatárolhatók, nagyobb területet érintenek. A kibocsátott szennyező anyagaik mérhető koncentrációja általában alacsony, de a területi kiterjedés miatt nehezebben nyomonkövethető, monitorozható. Diffúz szennyezőforrásnak tekinthetők a mezőgazdasági területek, amelyek esetében a peszticidek, valamint a műtrágyák a legfőbb szennyező anyagok, de egy nagyobb területről csapadékhullást követően többféle szennyező anyag bemosódása is előfordulhat. Utóbbi esetében a szennyező anyagok széles palettájával kell számolni. A diffúz szennyezőforrások közé soroljuk a közlekedési útvonalakat is.

A szerves mikroszennyezők tehát más szennyező anyagokhoz hasonlóan késleltetés nélkül megjelenhetnek a felszíni vízbázisban, amennyiben a szennyezés emissziója közvetlenül érintkezik a felszíni vízbázissal. Tekintve, hogy a kezelt és kezeletlen szennyvizek befogadói a legtöbb esetben felszíni vizek, a szerves mikroszennyezők közvetlen megjelenésével lehet számolni. Hazai és külföldi kutatások eredményei is ezt támasztják alá, e szennyező anyagok jelenléte változó koncentrációban, de szinte minden felszíni vízbázisból kimutatható. A szennyezés transzmisszió útján is terjedhet, így jelentős távolságot megtéve eljuthat ember által nem lakott, az emberi tevékenység által közvetlenül nem befolyásolt területekre is. Szerves mikroszennyezők vonatkozásában a magyarországi felszíni vizek közül a Balatonról és a Duna budapesti szakaszáról rendelkezünk a legtöbb adattal, ahol több esetben sikerült e szennyező anyagok jelenlétét kimutatni.

Egy 2019-ben zárult kutatás során a Balatonban és annak vízgyűjtőjén gyógyszermaradványokat vizsgáltak. A kutatásban 10 mintavételi pontot jelöltek ki, ahonnan 2017 nyara és 2018 tavasza között folyt adatgyűjtés. A 134 vizsgált vegyületből 69 legalább egy alkalommal detektálható és mennyiségileg meghatározható volt. A gyógyszermaradványok többek között nem szteroid fájdalomcsillapítók, antidepresszánsok, szív- és érrendszeri gyógyszerek, hallucinogének formájában voltak jelen. E szennyező anyagok stabil, állandó forrása a szennyvízkibocsátás volt: az elégtelen szennyvízkezelést követően ezek a szennyező anyagok megjelentek a befogadóknak. Emellett egyértelműen kimutatható volt a turizmus hatása is, amely a rekreációs szerek (koffein) és a tiltott kábítószer (hallucinogének) koncentrációjának emelkedésében volt észlelhető a nyári hónapokban [5].

Bár a Duna hazai szakaszán ivóvíz-szolgáltatás céljára felszíni vízkivétel jelenleg nincs, azaz a Duna nem tekinthető felszíni ivóvízbázisnak, a folyóval közvetlen kapcsolatban álló parti szűrési vízbázisok számos helyen üzemelnek, így a Duna vízminősége mindenképpen meghatározó. Az elmúlt évtizedből származó kutatási eredményeink a PPCPs vegyületcsoportból (gyógyszerek, kozmetikai és testápoló szerek) ofloxacin, ciprofloxacin, azithromycin, claritromycin jelenlétét mutatták ki, jellemzően 3–40 ng/l koncentrációban [6]. Egy 2017-ben zajlott átfogó kutatás párhuzamosan vizsgált egy Budapest feletti (Szentendrei-sziget) és alatti (Csepel-sziget) parti szűrési vízbázissal közvetlen kapcsolatban álló Duna-szakaszt kifejezetten szerves mikroszennyezőkre fókuszálva. A vizsgált 36 vegyületből 30 jelenlétét lehetett kimutatni mindkét mintavételi ponton, 12 vegyület pedig a parti szűrési kutak nyersvizében is megjelent [7]. A kutatás eredményeit az 5.1. táblázat foglalja össze.

A kutatás eredményei azt tükrözik, hogy a Dunában számos szerves mikroszennyező detektálható átlagosan 10–100 ng/l koncentrációban.

Egy másik, hasonló kutatás a lengyelországi Warta folyó vizében vizsgált szerves mikroszennyezőket Poznań város mellett. A Warta a Dunával összehasonlítva lényegesen kisebb vízhozamú, az üzemelő parti szűrési vízbázisok pedig az 570 800 fő lakosú Poznań ivóvízellátását biztosítják [8]. A kutatás itt is talált szerves mikroszennyezőket különböző koncentrációban, az eredményeket az 5.2. táblázat foglalja össze.

5.1. táblázat

Szerves mikroszennyezők előfordulása a Duna budapesti szakaszán 2017-ben ([7] alapján)

Ipari eredetű	Peszticidek	Élelmiszer- adalékok	PPCP
Benzotriazol	Dimetaklór-ESA	Aceszulfám	Bezafibrát
Biszfenol-A	Dimetaklór-OA		Karbamazepin
Tolyltriazol	Dimetoát		Cefepim
	Diuron		Cefotaxim
	Imidakloprid		Cefuroxim
	Irgarol		Klarithromicin
	Izoproturon		Klindamicin
	Metazaklór-ESA		Diklofenák
	Metazaklór-OA		Eritromicin
	Metolaklór-ESA		Fluoxetin
	Metolaklór-OA		Gabapentin
	Nikoszulfuron		Ibuprofen
	Terbutilazin-2-hidroxy		Jomeprol
	Terbutrin		Metoprolol
			Naproxen
			Paracetamol
			Roxitromicin
			Szulfametaxozol
Vizsgált, nem kimutatható: Cefotaxim, Cefuroxim, Dimetoát, Diuron, Fluoxetin, Roxithromicin			

5.2. táblázat

Szerves mikroszennyezők a Warta folyó poznańi szakaszán 2017-ben ([8] alapján)

Szerves mikroszennyező	Warta, Poznań
Benzotriazol	120,0 ng/L
Karbamazepin	40,0 ng/L
Koffein	60,0 ng/L
Szulfametaxozol	15,0 ng/L
Tolyltriazol	30,0 ng/L
Klorotiazid	<LOQ
Ibuprofen	20,0 ng/L
Szukralóz	40,0 ng/L
Összesen	450,0 ng/L

Habár a hazai felszíni víztermelés aránya meglehetősen kicsi, ivóvízbiztonság szempontjából fokozottan védendő elemnek tekintendők a felszíni vizek, hiszen közvetlen kapcsolatban állnak a parti szűrésű vízbázisokkal, amelyek több mint harmadát biztosítják a teljes hazai víztermelésnek. Ez idáig meglehetősen kevés kutatási eredménnyel rendelkezünk arra vonatkozóan, hogy a parti szűrés folyamatában a szerves mikroszennyezők visszatartása, lebontása mennyire hatékony, de valószínűsíthető, potenciális veszélyt jelentenek a termelőktől vízminőségére. Az mindenesetre kétségteljes, hogy a kapcsolódó felszíni víztestek védelme elsődleges szempont kell legyen.

5.2.2. Szerves mikroszennyezők előfordulása felszín alatti ivóvízbázisokban

A felszín alatti vízbázisok közös jellemzője, hogy a felszíni környezettel nincsenek közvetlen kapcsolatban, de közvetett hatás révén a felszín felől szennyeződhetnek. A jellemző hidrogeológiai környezet ebben meghatározó, így az egyes felszín alatti vízbázistípusokat célszerű külön tárgyalni.

Szerves mikroszennyezők előfordulása talajvízbázisokban

A talajvíz a felszínhez legközelebb található felszín alatti víztest, amelynek jellemzője, hogy felette nem található vízzáró réteg, így a felszín irányából a csapadékvízzel a szennyező anyagok korlátlanul bemosódhatnak. Jellemző pontszerű szennyezőforrások a rosszul kivitelezett vagy illegális hulladéklerakók, állattartó telepek, ipari létesítmények. Diffúz szennyezőforrásnak a mezőgazdasági területek, közlekedési útvonalak tekinthetők.

Szerves mikroszennyezők talajvízszennyezésére számos példát találunk, a művelt mezőgazdasági területek peszticidekkel, műtrágyákkal és azok adalékanyagaival történő szennyezése szinte általánosnak mondható, az ipar által okozott pontszerű szennyezőforrások leggyakrabban korábbi évtizedekben szabálytalanul elhelyezett, elásott veszélyes hulladékok, gyártási melléktermékek lehetnek.



5.5. ábra

A Budapesti Vegyiművek illatos úti telephelye 2015-ben [11]

A Tiszapalkonyai Hőerőmű föld alatti tüzelőolaj-tárolójának környékén a talajvízben jelentős mennyiségű policiklusos aromás szénhidrogén (PAH), többek között naftalin, pentaklórfenol és metil-terc-butil-éter (MTBE) jelenlétét lehet kimutatni. A szennyeződés a vizsgálatok eredményei alapján 25-30 éve keletkezhetett. Az ezredforduló után kísérlet történt az elszennyeződött terület kármentesítésére, de 2011-ben még a PAH-ok koncentrációja (17,6 $\mu\text{g/l}$) csaknem kilencszeresen haladta meg a vonatkozó határértéket [9].

A Budapesti Vegyiművek mintegy 10 hektáros Illatos úti telephelyén összesen 1300 tonna veszélyes hulladék szabálytalan tárolása miatt alakult ki jelentős talajvízszennyezés. A cég több mint 100 éves működése alatt többek között sósavat, nátrium-hypokloritot, műtrágyákat és növényvédő szereket gyártott. A céget az ezredfordulót követően felszámolták, a kármentesítés nem

fejeződött be. A szabálytalanul tárolt hulladékot elszállították, de a terület talajvizében jelentős (egyres esetekben a határértéket több nagyságrenddel meghaladó) mennyiségben mérhető szennyező anyagok. Szerves mikroszennyezők tekintetében a benzolszármazékok, mint a klórbenzol, a klórozott rovarirtó szerek, mint a diklór-difenil-triklóretán (DDT), a hexaklórociklohexán (HCH), valamint a fluorozott amino-benzotrifluorid fordulnak elő nagyobb koncentrációban. A szennyezés a talajvízben és a talajfelszínről a levegőbe kerülve kockázatot jelenthet az egykori üzem közelében élő lakosságra nézve [10].

Talajvíz esetében a legnagyobb veszélyt az jelenti, hogy egy pontszerű forrásból származó szennyezés a talajvíz mozgásának köszönhetően nagy területen terjedhet szét, ezáltal jelentősen megnehezítve az esetleges kármentesítést. Összességében elmondható, hogy ma Magyarországon a legtöbb ipari eredetű talajvízszennyezés a múlt század második felének átgondolatlan hulladékkezeléséből származik, az azóta eltelt évtizedek alatt pedig számos helyen jelentős mértékben megnövekedett a szennyezett területek mérete. A kármentesítés legtöbbször a szennyezőforrás közvetlen megszüntetésére irányul, a kiterjedt szennyezett terület mentesítése a legtöbb esetben nem kielégítő. Fentiekből adódóan a hazai talajvízbázisok általában szennyezettnek mondhatók, ivóvíz előállítására jellemzően nem használják ezeket.

Szerves mikroszennyezők előfordulása rétegvízbázisokban

A rétegvízbázisok közös jellemzője, hogy nem csupán a vízáadó réteg alatt, hanem felette is vízázóréteg helyezkedik el, amely megakadályozza a felszín felől szivárgó csapadékvíz közvetlen bejutását. A rétegvíz ennek ellenére nem tekinthető tökéletesen védettnek, hosszabb időtávon szennyeződhet a felszín irányából. A szennyeződés kockázatát befolyásolják a rétegvíz nyomási jellemzői is. Általánosságban elmondható, hogy a nyomás alatti rétegvízre nagyobb védetség jellemző, mert a víz pozitív nyomása megakadályozza a réteg közvetlen szennyezését. A szennyezés általában a természetes és mesterségesen keltett vízmozgásokból adódik, amikor a réteg utánpótlódására egy szennyezett területről érkezik víz. Erre több példát is találunk Magyarországon, amelyek közül a szekszárdi diklór-etilén-szennyezés esettanulmányát mutatjuk be.

Szekszárd város vízellátására 2015-ben egy új, parti szűrésű vízbázist jelöltek ki. A régi vízbázis kitermelését megszüntették. Az eset előzményeként 1993-ban észlelték azt az – elsősorban diklór-etilénből álló – klórozott alifás szénhidrogén-szennyeződést (CAH), amelynek forrása a város keleti határán található ipartelep. A vízbázis kármentesítését kezdetben a termelés Sió-csatorna menti kutakra való átcsoportosításával és a szennyezett víz szivattyúzásával szándékoztak megoldani. Később derült ki, hogy a szennyezés a Sió-parti telepet mindezek ellenére is elérte [12].

Az ivóvízbázis területén alifás halogénezett szénhidrogén szennyezőket – triklór-etilént, diklór-etilént, vinil-kloridot – mutattak ki. A részletes tényfeltárást követően vízkivétellel és hidraulikus gáttal látták el a vízbázis területén lévő termelőkutak védelmét, és folytattak kármentesítést.

Az évek folyamán a triklór-etilén és a vinil-klorid szennyezők mennyisége jelentősen csökkent, azonban a diklór-etilén-koncentráció kezdeti csökkenés után ismét növekedést mutatott. Feltételezhető, hogy a triklór-etilén diklór-etilénné alakul át, ami megmagyarázhatja, hogy az egyik szennyező koncentrációja csökken, ugyanakkor a másik növekedik. A hatékonyabb ártalmatlanítás érdekében felmerült egy újabb remediálási technológia – kémiai oxidáció – alkalmazásának lehetősége is.

A kármentesítési tevékenységek sem rövid, sem pedig hosszú távon nem hoztak elfogadható eredményt, ezért a város vezetősége az üzemeltető javaslatára a régi vízbázis felhagyása mellett döntött. Az új, parti szűrésű vízbázist közvetlenül a Duna partján alakították ki, és bár a távolság okán a nyersvíz meglehetősen hosszú vezetéken kerül az ivóvíztisztító technológiára, az eredmények azt tükrözik, hogy a város ivóvízellátásának biztosítására ez volt a célravezető megoldás. A korábbi rétegvízbázis károsodását ez idáig nem sikerült megszüntetni. A kármentesítés jelentős anyagi ráfordítás mellett jelenleg is tart, és a tervek szerint 2023-ra fejeződik be.

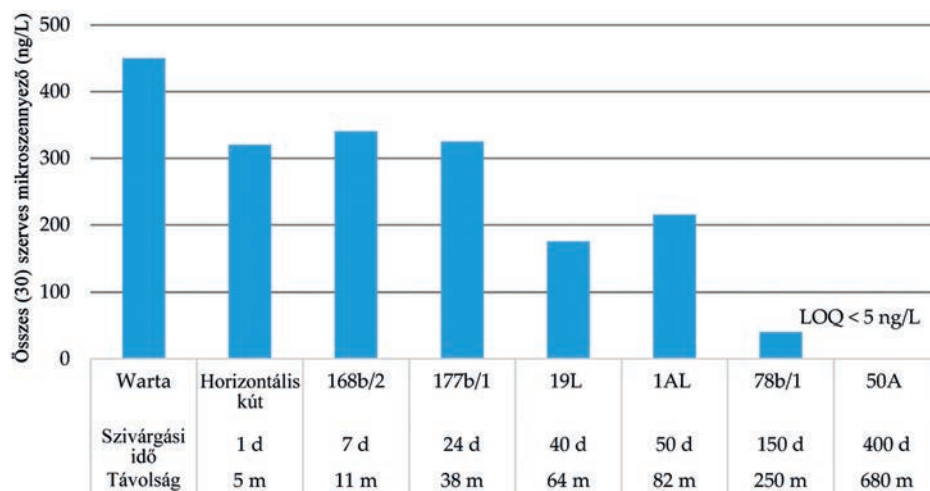
Szerves mikroszennyezők előfordulása parti szűrésű vízbázisokban

A parti szűrésű vízbázisok elhelyezkedésük és működési folyamataik szempontjából is különlegesnek tekinthetők, a veszélyeztető szennyezőforrások jellege pedig széles körű lehet. Egyrészt a háttér felől érkező felszín alatti víz a korábbi fejezetekben tárgyalt diffúz és pontszerű szennyezőforrásokból származó szennyezéseket hozhatja magával, másfelől a parti szűrésű vízbázis esetében a kapcsolódó felszíni víztest – hazánkban kivétel nélkül folyó – mellett akár több száz, vagy ezer kilométer távolságra lévő szennyezőforrás is kockázatos tényező lehet.

Szerves mikroszennyezők megjelenése parti szűrésű vízbázisainkban számottevő kockázatot jelent az ivóvízellátásra, mert alacsony koncentrációban is jelentős minőségromlást okozhatnak. Jellemzően nehezen bontható, perzisztens vegyületekről van szó, amelyek a klasszikus, a parti szűrt víz utókezelésére kialakított technológiai lépcsőkkel – mint az oxidáció, mechanikai szűrés, fertőtlenítés – nem távolíthatók el megfelelő mértékben. Koncentrációjuk hatékony csökkentése általában membránszűréssel – ultraszűréssel, nanoszűréssel vagy fordított ozmózissal – történhet, amely viszonylag költséges megoldás, azonban a hatékony tisztítást a rendelkezésre álló berendezések kapacitása korlátozhatja, továbbá jelentős lehet a karbantartási igény. Ezt a technológiai lépcsőt alapesetben nem alkalmazzák parti szűrt nyersvíz kezelésére. A vízkezelésben általános érvényű megállapítás, hogy célszerű minél kevesebb lépcsőben, minél kevesebb technológiai egység üzemeltetésével elérni a kívánt vízminőséget, így a vízkezelés nulladik lépcsőjének tekinthető parti szűrés hatásfokának vizsgálata a klasszikus szennyező anyagok mellett a szerves mikroszennyezők eltávolítására nézve is indokolt. Mindmáig számos kutatás támasztotta alá, hogy a parti szűrés igen hatékony a szerves szennyezők, valamint a mikrobiológiai paraméterek csökkentésében. A hatékonyságot a kiindulási vízminőségi paraméterek mellett a szivárgási idő, a szivárgási úthossz, valamint a szivárgási zóna oxigéntelítettsége határozza meg. Ebből adódóan feltételezhető, hogy a szerves mikroszennyezők eltávolításában is ugyanezek a paraméterek irányadók.

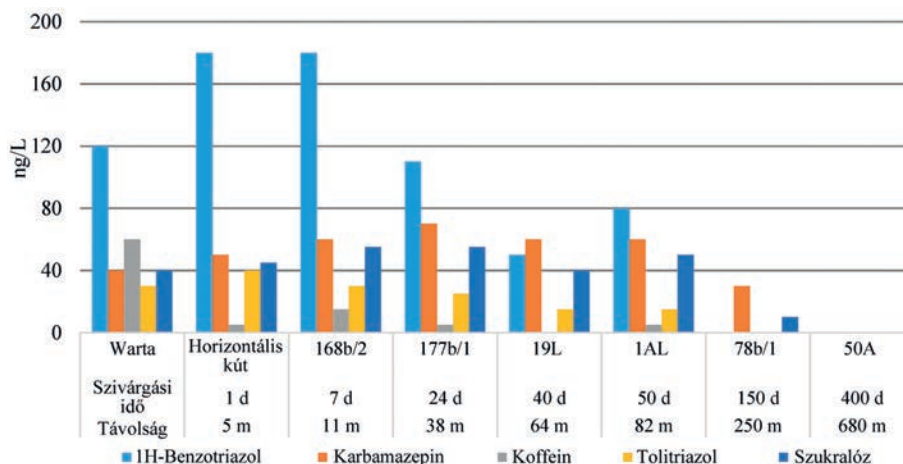
Mikroszennyezők koncentrációjának csökkenése és a szivárgási úthossz kapcsolata

Több kutatás vizsgálta a szerves mikroszennyezők eltávolításának hatékonysága, valamint a szivárgási úthossz, azaz a kút és a folyómeder távolsága közötti összefüggéseket. 2017-ben a lengyelországi Warta folyón, a Poznań város vízellátását biztosító, parti szűrésű kútcsoport által termelt nyersvízben vizsgáltak néhány kiválasztott szerves mikroszennyezőt. A kutatás egyértelmű összefüggést mutatott a mikroszennyezők koncentrációja és a kutak folyótól való távolsága, azaz a szivárgási úthossz között [8].



5.6. ábra

Szerves mikroszennyezők koncentrációja és a szivárgási úthossz kapcsolata a Warta folyó poznaíni szakaszán ([8] alapján)



5.7. ábra

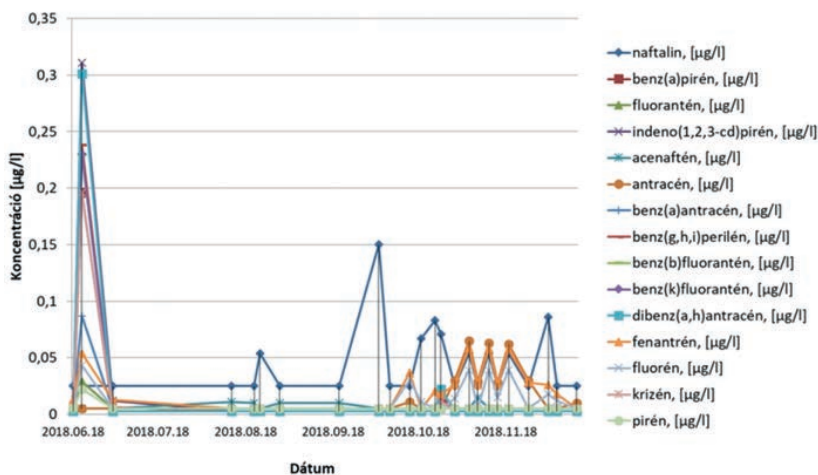
Egyes szerves mikroszennyezők koncentrációja a Warta folyóban és a folyótól különböző távolságban üzemelő kutakban ([8] alapján)

A jelentősebb koncentrációban előforduló mikroszennyezők a benzotriazol (fagyálló adalékanyag), a karbamazepin (gyógyszerhatóanyag), a koffein és a szukralóz (édesítőszer) voltak. E vegyületek koncentrációja egyértelműen csökkent a folyómedertől való távolsággal. Egyes vegyületeket, mint a diklofenák fájdalomcsillapítót csak a folyóvízből sikerült kimutatni, a kutakban nem jelent meg.

A kutatás hiányossága a parti szűrt víz arányának előzetes meghatározása a vizsgált termelő-kutakban. A parti szűrés hatékonyságának vizsgálatához elengedhetetlen a szűrt víz/háttérvíz arány pontos megállapítása. Ehhez legalkalmasabb az oxigénizotópos vizsgálat, amelynek segítségével meghatározható, hogy a kút által termelt víz mekkora hányada származik felszíni vízből [13]. Ennek hiányában a felszín alatti víz befolyásoló hatásának ismerete nélkül az eredmények nem mutatnak pontos képet a szerves mikroszennyezők eltávolításának hatékonyságáról.

Mikroszennyezők jelenlétének vizsgálata budapesti vízbázisokon

Egy 2016 és 2019 között zajló nemzetközi projekt keretében végzett kutatásban a Fővárosi Vízművek a parti szűrés ultrafiltrációval, nanofiltrációval, valamint fordított ozmózissal történő kombinálhatóságát vizsgálta. A kutatás során egyéb paraméterek mellett a szerves mikroszennyezők koncentrációját is figyelemmel kísérték két üzemelő vízbázison, a Szentendrei-szigeten található északi vízbázis, valamint a Csepel-szigeten, a Ráckeve és Szigetszentmiklós között elhelyezkedő déli vízbázis kútjaiban. A két vízbázis között elhelyezkedésük mellett lényeges különbség a kutak medertől való távolsága, amely a Csepel-szigeti vízbázis esetében nagyobb. A kutatásban 36 mikroszennyezőt vizsgáltak, két felszínvíz-mintavételi ponton és két kútban. Az eredményeket összehasonlítva az egyes szerves mikroszennyezőkre megállapítható az eltávolítás hatásfoka. A vizsgált mikroszennyezők közül tizenkettőt csak a Dunából vett vízmintákban sikerült kimutatni, a parti szűrt vízből nem. 12 vegyület kimutatható volt a felszíni és a szűrtvíz-mintákban egyaránt. Ezek koncentrációjának változása a parti szűrés folyamatában tág határok között mozgott.



5.8. ábra

Dunai minták PAH-szennyezettségének összefoglaló bemutatása [14]

A metazaklór növényvédő szer esetében a szentendrei-szigeti vízbázison 78%-os eltávolítási hatásfokot sikerült kimutatni, míg ezen vegyület koncentrációja a Csepel-szigeti vízbázison csak 12%-kal csökkent. A legnagyobb mértékben (69% és 43%) a benzotriazol koncentrációját sikerült csökkenteni, míg legkisebb arányban a szulfametoxazol nevű antibiotikum-hatóanyag koncentrációja csökkent. A műanyagipar által széleskörűen használt biszfenol-A koncentrációja egyes esetekben a kutakban nagyobb koncentrációban volt kimutatható, mint a felszíni vízben. A kutatás megállapította, hogy a szerves mikroszennyezők elsősorban anoxikus körülmények között távolíthatók el parti szűréssel jelentősebb mértékben. Egyes mikroszennyezők, mint a szulfametoxazol vagy a diklofenák eltávolítása hosszabb szivárgási utat igényel, így ezen vegyületek koncentrációjának csökkentésében a Csepel-szigeti vízbázis hatékonyabbnak bizonyult [7].

5.3. táblázat

Szerves mikroszennyezők átlagos koncentrációja a Duna budapesti szakaszán és a parti szűrésű kutakban [7]

Szerves mikroszennyező	Duna, Szentendre	Parti szűrt víz, Szentendre	Duna, Csepel	Parti szűrt víz, Csepel
Benzotriazol	272	85	256	146
Biszfenol-A	33	51	86	105
Toliltriazol	121	63	142	88
Karbamazepin	30	24	31	29
Cefepim	358	193	394	248
Diklofenák	153	103	154	87
Jomeprol	131	<LOQ	122	<LOQ
Szulfametaxozol	14	13	13	9
Metolaklór-ESA	113	43	85	57
Metolaklór-OA	31	38	23	17
Metazaklór-ESA	180	40	152	125
Aceszulfám	219	131	266	195

A parti szűrésű vízbázisok a hazai ivóvízellátás valamivel több mint harmadát biztosítják, ezért kiemelt figyelmet kell rájuk fordítani. Az eddigi kutatások eredményei alapján a parti szűrés folyamata egyes szerves mikroszennyezők eltávolításában hatékonynak mondható, más szennyezők azonban jelentősebb koncentrációcsökkenés nélkül érhetik el a vízbázis kútjait. Általános érvényű megállapítás, hogy a parti szűrt víz utókezelésére tervezett ivóvíztisztító technológiák nem alkalmasak szerves mikroszennyezők eltávolítására, ehhez egy külön lépcső (membrán- vagy aktívszén-szűrés) beépítése szükséges.

Szerves mikroszennyezők előfordulása karsztvízbázisokban

A karsztos területeken elhelyezkedő vízbázisok általában a mészkő, esetleg dolomit kisebb-nagyobb repedéseiben, üregeiben helyezkednek el, ezért a felszín felől vízzáróréteg jellemző. A karsztvízbázisok a felszínnel legtöbbször kapcsolatban állnak, porózus vízvezető kőzetek kisebb-nagyobb repedésein keresztül érkezik víz a felszín felől. Mindemellett a más típusú vízbázisokhoz hasonlóan a víztermelés következtében kialakuló vízáramlás okozhat vízforgalmat különböző rétegek, víztartók között. Mikroszennyezők tekintetében a karsztvízbázis szennyeződésére is találunk hazai példát. A szennyeződések gyakran a hibás ipari hulladékkezelés okozza. Veszprém és környéke karsztosodott területen fekszik, ahol az ivóvízellátás részben karsztvízbázisokon alapul. A több mint fél évszázadon keresztül üzemelő, de 2009-ben megszűnt Bakony Művek Rt. telephelyén kiterjedt talaj-, talajvíz- és karsztvízszennyezés mutatható ki. A határértéket jelentősen meghaladó kadmium-, bárium-, króm- és nikkelszennyezés mellett policiklikus aromás szénhidrogén (PAH-vegyületek) jelenléte mérhető a felszín alatti vízrétegekben. A karsztvízből a szerves mikroszennyezők csoportjából diklór-etilén, kloroform, triklór-etilén, valamint tetraklór-etilén mutatható ki. A kimutatható aromás szénhidrogének közül a rákkeltő hatású benzol mennyisége 2000-szerese a határértéknek. A feltárás szerint a szennyezés mintegy 130 hektár kiterjedésű. 2001 és 2005 között a szennyező technológiát megszüntették, valamint a szennyezett talaj egy részét kitermelték és elszállították, ez a lépés azonban a karsztvízréteg szennyeződésének mértékét érdemben nem javította [15].

Az eddigi kutatási eredmények azt tükrözik, hogy a felszíni vízbázisok szennyeződése esetében a szerves mikroszennyezők koncentrációjának csökkenésével lehet számolni. Több természetes

folyamat a mikroszennyezők bomlását idézi elő. A fotokémiai átalakulás napfény jelenlétében zajlik le, amely a természetes vizek felső rétegét érinti, de a felszíni víztestekre általában jellemző turbulens vízmozgás, átkeveredés is elősegíti a folyamatot. A biodegradáció hasonlóan csökkentő tényező, amely oxikus körülmények között hatékonyabban zajlik le. E körülmények azonban a felszín alatti víztestek esetében – fény és oxigén hiányában – nem állnak fenn, jellemző az állandó, anoxikus környezet, így a felszín alatti vízbázisok szennyeződése tartósan fennállhat. A parti szűrésű vízbázisok hatékonyak mondhatók egyes, a felszíni víz felől érkező szerves mikroszennyezők bontásában, de a háttérvíz szennyezettsége hosszú távon is kockázatot jelenthet.

5.3. Szerves mikroszennyezők eltávolításának lehetőségei az ivóvíztisztítás folyamatában

Az ivóvíztisztítás egy jellemzően többlépcsős technológiai folyamat, amely során a nyersvízben található, emberi fogyasztásra alkalmatlan vagy az emberi egészséget károsító vegyületeket a vízből elválasztják és visszatartják. A technológiai lépcsők fizikai, kémiai és biológiai folyamatokon alapulnak. Az ivóvíztisztításra tervezett technológiai sor egyes elemeit a nyersvízben található szennyező anyagok fajtái és jellemző koncentrációértékei, valamint a várható víztermelési igények alapján tervezik meg és állítják össze. Egyes szennyező anyagok eltávolítására jellemzően többféle technológia is elérhető, a megfelelő kiválasztását általában gazdasági, fenntarthatósági és üzemeltetési szempontok határozzák meg. Ebben a jegyzetben a szerves mikroszennyezők eltávolításának lehetőségeire összpontosítunk, azokat a technológiai folyamatokat vesszük sorra, amelyek alkalmasak e szennyező anyagok hatékony eltávolítására. Az 5.4. táblázatban összefoglaljuk az ivóvízkezelésben alkalmazott eljárásokat, kiemelve a szerves mikroszennyezők eltávolítására alkalmazhatókat.

5.4. táblázat

Víztisztítási technológiák csoportosítása ([16] alapján)

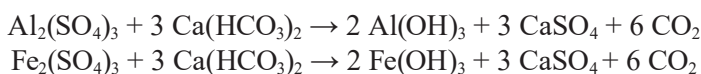
Fizikai eljárások	Fizikai-kémiai eljárások	Biológiai eljárások
Cél: gázmentesítés		
Levegőztetés	Savtalanítás	
Nyomáscsökkentés	Oxidáció	
Melegítés		
Cél: lebegőanyag-eltávolítás		
Szűrés	Derítés	
Ülepítés		
Cél: oldott komponens eltávolítása/koncentrációjának csökkentése		
Desztilláció	Vegyszeres vízlágyítás	Nitrifikáció
Termikus vízlágyítás	Csapadékképzés	
Adszorpció	Ioncsere	
Szűrés	Oxidáció	
Fordított ozmózis		
Cél: fertőtlenítés		
Termikus	Ózonozás	
UV	Klórozás	
	Klór-dioxidos kezelés	

5.3.1. Derítés: koaguláció, flokkuláció, szedimentáció

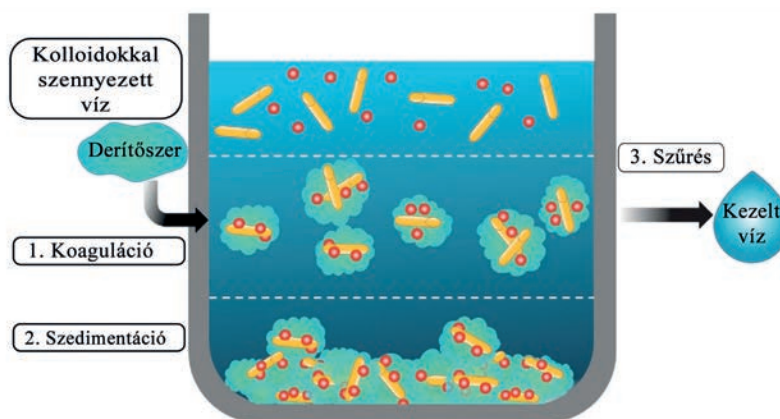
A vízben előforduló kolloid méretű szennyező anyagok negatív töltésüknek köszönhetően a vízből spontán nem, vagy csak nagyon hosszú idő alatt ülepszhetnek ki. E szennyező anyagok jellemzően szerves molekulák, amelyek eltávolítása derítéssel történik. A derítés folyamata három lépésből áll:

- a koagulációból (kicsapatás),
- a flokkulációból (pelyhesítés)
- és a szedimentációból (ülepítés).

A kémiai koaguláció során a vízhez derítószert és segédderítő szert adagolnak, amelyek hatására a szuszpendált részecskék elektrosztatikus állapota megváltozik. A kolloid részecskék destabilizálódnak, a részecskék közötti taszítóerő csökkenése, illetve megszűnése következik be. A leggyakrabban alkalmazott koaguláló vegyszerek az alumínium(III)-szulfát és a vas(III)-szulfát. A vízben előforduló, keménységet okozó vegyületekkel a koaguláció folyamata során az alábbi reakciók zajlanak le.



A reakció során vízben rosszul oldódó, szilárd pelyhek keletkeznek, amelyek a van der Waals-erő hatására kapcsolódnak egymáshoz nagyobb méretű pelyheket képezve, amelyek szilárd-folyadék fázisztválással eltávolíthatók.



5.9. ábra

A derítés folyamata ([17] alapján)

A flokkuláció során a koagulálódott részecskék nagyobb méretű csoportokká, pelyhekké kapcsolódnak össze. A pelyképződés a segédderítő szerek (például polielektrolitok) alkalmazásával felgyorsítható, a folyamat hatékonysága növelhető, így a mikropelyhek nagyobb méretű, jól ülepszhető pelyhekké (makropelyhek) kapcsolódnak össze. A képződött makropelyhek a fém-hidroxidall létrehozott pelyheknél lényegesen nagyobb méretűek, tömörebb szerkezetűek, így gyorsabb és hatékonyabb szilárd-folyadék elválasztást tesznek lehetővé.

Egyes kutatások eredményei azt mutatják, hogy a koaguláció alkalmas lehet egyes szerves mikroszennyezők eltávolítására, koncentrációjának csökkentésére [18]. Az 5.5. táblázat összefog-

lalja egyes szerves mikroszennyezők eltávolíthatóságának hatékonyságát különböző derítőszer alkalmazása mellett.

5.5. táblázat

Egyes szerves mikroszennyezők koagulációval történő eltávolításának hatásfoka [18]

Derítőszer	Dózis	Szennyező anyag	Eltávolítás hatásfoka (%)
FeCl ₃	25,50 mg/L	Ibuprofen	12,0
		Diklofenák	21,6
		Naproxen	21,6
		Karbamazepin	6,3
		Szulfametaxozol	6,0
		Trimetropim	32,1
		Galaxzolid	79,2
Al ₂ (SO ₄) ₂	25 mg/L	Diazeepam	12,5
		Szulfametaxozol	0,9
		Tonalid	75,8
FeCl ₃	100, 200 mg/L	Galaxzolide	76,4
		Biszfenol-A	20,0
		Dietilhexifitalát	70,0
Al ₂ (SO ₄) ₂	200 mg/L	Noniphenol	90,0
	100 mg/L	Aldrin	46,0
PACl	30 mg/L	Bentazon	15,0
		Szulfametaxozol	43,0
		Szulfametazin	52,0
		Koffein	16,0
		Acetaminofen	17,0
		Diklofenák	0
		Metoprolol	10,0

Az eredményekből azt láthatjuk, hogy az adagolt derítőszer fajtája és koncentrációja meghatározó. Diklofenák esetében vas(III)-klorid alkalmazásával 20% körüli eltávolítást sikerült elérni, míg a polialumínium-klorid adagolása nem hozott eredményt. Szulfametoxazol eltávolításában pedig épp az utóbbi bizonyult hatékonynak, közel 50%-os eltávolítás volt tapasztalható, szemben a vas(III)-klorid és az alumínium(III)-szulfát 10% körüli hatékonyságával.

A koaguláció-szedimentáció hatékonyságát több kutatás is vizsgálta. Matamoros és Salvadó tanulmányában [19] a szerves mikroszennyezők koaguláció útján történő eltávolítását viszonylag magas (20–50%) hatásfokkal sikerült elérni olyan vegyületek esetében, amelyek K_{ow} -értéke 4, a pH 7 és 8 közötti (például galaxolid, tonalid és oktil-fenol). Suárez és társai kutatásában számottevő csökkenést tapasztaltak egyes szerves mikroszennyezők esetében (diklofenák 46%; naproxen 42%; ibuprofen 23%) [20]. Ezzel szemben Asakura és Matsuto eredményei szerint a biszfenol-A esetében a koaguláció-szedimentáció segítségével nem sikerült érdemben koncentrációcsökkentést elérni [21].

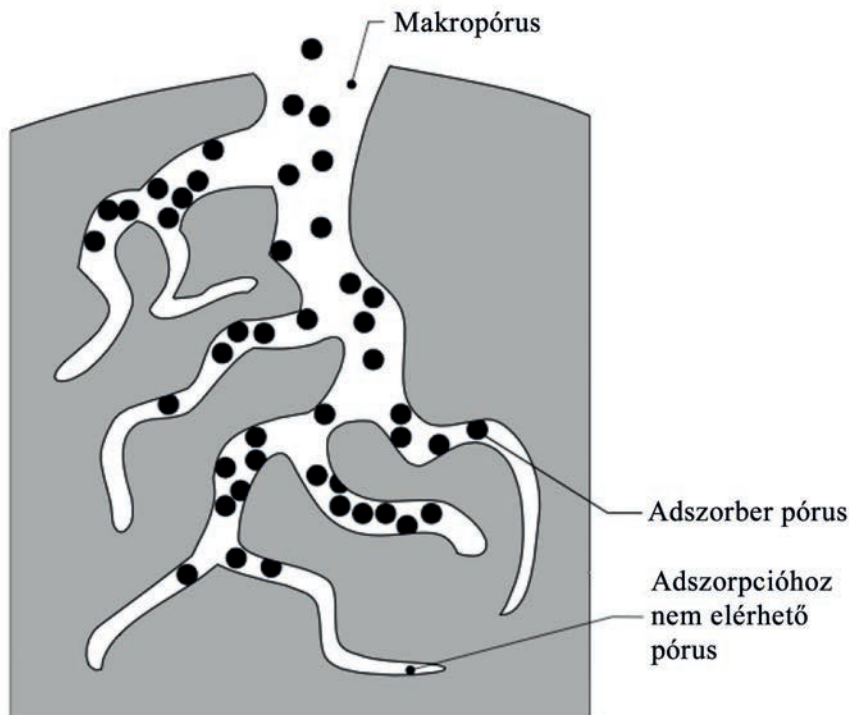
A koaguláció hatékonysága a szerves mikroszennyezők eltávolításában függ az adagolt derítőszer fajtájától, dózisától, valamint a pH-tól. Összességében elmondható, hogy a legtöbb szerves mikroszennyező eltávolításának esetében a koaguláció hatásfoka alacsony, általában 50% alatti. Egyes tanulmányok azonban elektrosztatikus kapcsolódást mutattak ki bizonyos szerves mikroszennyezők és az alkalmazott derítőszer között. Hidrofil mikroszennyezők, mint az acetaminofen ($\log K_{ow} = 0,46$), szulfametoxazol ($\log K_{ow} = 0,68$) és szulfametazin ($\log K_{ow} = 0,62$) kapcsolódhat Al^{3+} vagy Fe^{3+} ionokkal a koaguláció során. A pKa-értékek miatt [$SMZ = 5,7$, $SMA = 2,6$ ($pKa-1$) / $7,7$ ($pKa-2$)] a szulfametoxazol és szulfametazin semleges pH mellett negatív ionként

viselkedik, ezért ezek a vegyületek hatékonyan koagulálhatók a PACl (polialumium-klorid) Al^{3+} ionjával [21].

Egyes egyéb eltávolítási mechanizmusok (adszorpció, fotolízis) koagulációval történő kombinálása növelheti a szerves mikroszennyezők eltávolításának hatékonyságát. Nyitott rendszerekben, ahol a koaguláció folyamata mellett a napfény is jelen volt, nagyobb eltávolítási hatékonyságot lehetett kimutatni az acetaminofen (76,6%, $24,7 \pm 43,3$ ng/L koncentráció), koffein (81,2%, $6,7 \pm 6\%$ koncentráció 10,5 ng/L) és diklofenák (100%, kimutathatósági határ közeli koncentráció) esetében. E vegyületek fényérzékenyek, és fotolitikus bomlásuk megfigyelhető volt a koagulációs folyamat során [22]. Ez az eredmény azt mutatja, hogy a napfény által keltett fotolízis további növelheti a koaguláció hatásfokát, ha ezek a mechanizmusok egyidejűleg is működnek.

5.3.2. Adszorpció: aktív szén alkalmazása

Az adszorpció egy tisztán fizikai folyamatokon alapuló folyamat, amely során egyes komponensek az adszorbens felületén megkötődnek. Ha kémiai folyamatok is szerepet játszanak, akkor kemisorpcióról beszélünk. Az adszorbens anyagok jellemzője, hogy tömegükhöz képest nagy fajlagos felülettel rendelkeznek. Az adszorpció folyamata reverzibilis, azaz megfelelő körülmények között – például a hőmérséklet emelésével – a megkötött anyagok eltávolíthatók, azaz az adszorbens regenerálható. A vízkezelésben leggyakrabban alkalmazott, elterjedt adszorbens az aktív szén.



5.10. ábra

Az adszorpció folyamata aktív szénen ([23] alapján)

5.6. táblázat

Egyes szerves mikroszennyezők aktív szén adszorpcióval történő eltávolításának hatásfoka ([18] alapján)

Adszorbens	Dózis	Szennyező anyag	Eltávolítás hatásfoka (%)
PAC	8, 23, 43 mg/L	Diklofenák	96, 98, 99
		Karbamazepin	98, 99, 100
		Szulfametaxozol	2, 33, 62
	100 mg/L	Koffein	>94
		Biszfenol-A	>94
		Nonifenol	>94
	5 mg/L	Acetaminofen	70–79
		Koffein	60–62
		Diklofenák	30–57
		Naproxen	52–57
		Szulfametaxozol	30–37
		Atrazin	55–57
Adszorbens	Módszer	Szennyező anyag	Eltávolítás hatásfoka (%)
GAC	üzemi körülmények között	Diklofenák	>98
		Karbamazepin	23
		Ösztron	64
		17 β -ösztradiol	>43
		17 α -etinil-ösztradiol	>43
	29 g / 70,6 ml laborkísérletben	Biszfenol-A	66
		Nonifenol	84
		Triklózán	95
	üzemi körülmények között, kontaktidő: 15 perc	Diklofenák	~100
		Trimetoprim	90
		Karbamazepin	75
		Koffein	45
		Acetaminofen	58
		Koffein	71,3
		Altrazin	53
1 mg/L	Karbamazepin	69,9	
	Diklofenák	25,5	
	Ibuprofen	23,3	
	Naproxen	46,6	
	Szulfametaxozol	27,1	

Az aktív szén fajlagos felülete 1000–1200 m²/g, nem szelektív, azaz többféle vegyület megkötésére alkalmazható. Apoláros, szerves vegyületek megkötésére alkalmas. A gyakorlatban két változatban találkozhatunk vele, granulált aktív szén (GAC) és por alakú aktív szén (PAC) formájában. A granulált aktív szenes szűrés folyamatában a tisztítandó víz átfolyik az aktív szenes tölteten, miközben a szerves vegyületek megkötődnek a felületén. Kialakítását tekintve a homokszűrőhöz hasonlóan lehet zárt, nyomás alatti, valamint nyitott kialakítású. A nyomás alatti rendszereket jellemzően felszín alatti vizek tisztítására alkalmazzák, míg a felszíni vizek tisztításában általában nyitott gyorszűrőket alkalmaznak. A töltet regenerálása technológiától függően történhet helyben vagy a szűrőegységből kitermelve, illetve kémiai vagy fizikai módszerekkel egyaránt. Por alakú aktív szén alkalmazása során az adszorbenst a tisztítandó vízhez adagolják, szemcséin megkötődnek a szerves anyagok, majd megfelelő behatási idő eltelte után szilárd-folyadék fázisváltással eltávolítják a vízből. Az aktív szenet általános víztisztításban a törésponti klórozásból származó klóraminok, THM, valamint kellemetlen íz- és szaganyagok eltávolítására alkalmazzák.

Számos tanulmány vizsgálta a szerves mikroszennyezők adszorpcióval történő eltávolításának hatékonyságát laboratóriumi és félüzemi méretű kísérletekben (5.6. táblázat). A por alakú aktív szén (PAC) és a granulált aktív szén (GAC) széles körben alkalmazzák adszorpciós folyamatokban, amelyeket mind az adszorbeálandó vegyületek, mind pedig az adszorbens tulajdonságai befolyásolhatnak.

Sikerült kimutatni, hogy a víztisztítás során megemelt PAC-dózis a kezdeti koncentrációtól függetlenül csökkentette egyes szerves mikroszennyezők koncentrációját [18]. Hernández-Leal et al. kimutatta, hogy egyes mikroszennyezők, mint a koffein és a butilparabén koncentrációja jelentős mértékben (~94%) alacsonyabb volt a szűrt vízben 5 perc kontaktidő eltelte után [24].

A hidrofil vegyületek (azaz a koffein, az acetaminofen, a szulfametoxazol és a szulfametazin) szorpciós együtthatói lineáris izotermához, míg a hidrofób vegyületek (azaz naproxén, diklofenák, 2,4-D, triklorkarban és atrazin) egy Freundlich-izotermához illeszkednek [25]. Egy tanulmány kimutatta, hogy a hidrofób szennyező anyagok és a hidrofil koffein eltávolítása független a pH-változástól, de az acetaminofent, a szulfametazint és a szulfametoxazolt elsősorban a PAC-kal végzett elektrosztatikus kölcsönhatás adszorbeálja, ezért a pH befolyásolta eltávolításukat.

Felszíni vizek esetében alacsonyabb az aktív szenes adszorpció hatékonysága, ez a különbség különösen a hidrofób vegyületeknél volt szignifikáns. Felszíni vizek esetében az adszorpció hatékonyságának csökkenését az oldott szerves anyag (*dissolved organic material* – DOM) jelenléte okozta, amely könnyebben adszorbeálódik az aktív szénhez, mint a vizsgált szerves mikroszennyezők. Az alacsony hőmérséklet (5°C) csökkentette a mikroszennyezők adszorpciójának hatékonyságát, és a hidrofób vegyületeket jobban befolyásolta, mint a hidrofil vegyületeket.

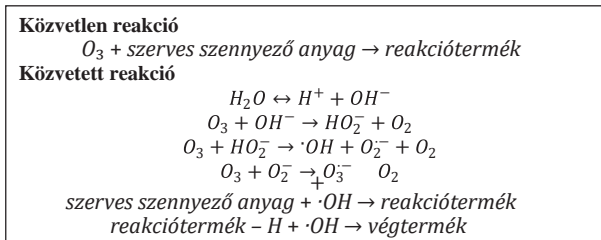
5.3.3. Klórozás

Az ivóvízkezelés folyamata szinte kivétel nélkül fertőtlenítést is magában foglal, mint a klórozás, az ózonizálás (O₃) vagy az ultraibolya fénnel (UV-C) történő csíráatlanítás a vízzel terjedő betegségek, patogén baktériumok terjedésének megakadályozása érdekében.

A klórozás széles körben elterjedt, napjainkban is alkalmazott fertőtlenítési eljárás. A klórozást elsősorban fertőtlenítésre használják, és nem kifejezetten a szerves szennyező anyag eltávolítására alkalmazott eljárás, de a szabad klór oxidáció révén lebonthatja a szerves szennyező anyagokat [18]. A klórmolekulák nagyobb reakcióképességet mutattak aromás gyógyszerkészítményekkel és nagyobb elektromos affinitást mutattak a szerves mikroszennyezők egyes funkcionális csoportjaihoz. A klórozás költséghatékonyabb, mint más technológiák (például ózonálás és az UV-besugárzás), és viszonylag egyszerűen üzemeltethető technológia. Szerves mikroszennyezők eltávolításában azonban meglehetősen alacsony hatásfokú (<20% a szulfametoxazol, acetaminofen, koffein és ibuprofen esetében), a reakcióidő pedig viszonylag hosszú. A klórozás további hátránya, hogy klórozási melléktermékek, például triklórmetán keletkezhet, amely káros az emberi egészségre.

5.3.4. Ózonozás

Az ózonnal való kezelés célja a fertőtlenítés és oxidálás, de oxidációs szerként alkalmas a szerves mikroszennyezők oxidálására is. Az ózonozás oxidálhatja a mikroszennyezőket akár ózonnal való közvetlen reakcióval, akár közvetett módon a hidroxilcsoportok képződése után, az alábbi reakciók szerint [18].

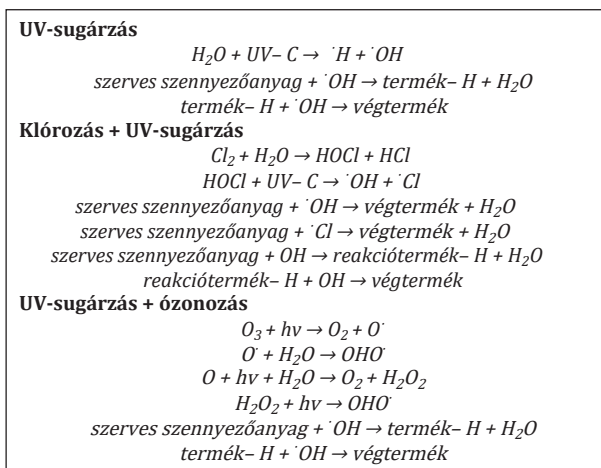


5.11. ábra

Az ózonizálás közvetlen és közvetett reakciófolyamatai ([18] alapján)

5.3.5. Kombinált oxidációs folyamatok UV, Cl₂/UV, UV/O₃

Egyes kutatások eredményei arra utalnak, hogy a 253,7 nm hullámhosszúságú, az ivóvíztisztításban csírátlantításra használt UV-fény kombinálása egyes oxidációs eljárásokkal hatékony lehet a szerves mikroszennyezők eltávolításában. A kutatásokban az UV-fény hatékonyságát klórgázzal és ózonnal növelték. Ezekben a rendszerekben lezajló reakciókat az 5.12. ábrán látható reakcióegyenletek foglalják össze [18].



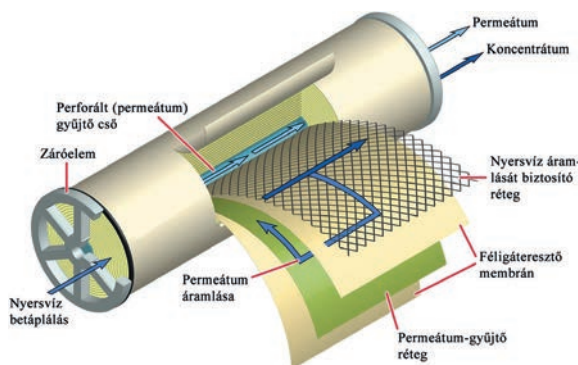
5.12. ábra

Kombinált oxidációs eljárások reakciófolyamatai ([18] alapján)

5.3.6. Membrántechnológiák

Az ivóvízkezelésben alkalmazott membrán olyan mesterségesen kialakított felület, amely féligáteresztő tulajdonságokkal rendelkezik, azaz a víz egyes komponenseit áttereszt, más komponenseit pedig visszatartja. Jellemző tulajdonsága az átteresztőképesség, amely a pórusméret, az üzemi nyomás, a folyadék hőmérsékletének és kémhatásának függvénye. A membrán anyaga leggyakrabban cellulóz- vagy műanyagalapú, amelyek néhány tulajdonságát adalékanyagokkal módosítják, hidrophil komponenst építenek bele, továbbá ellenállóvá, tartóssá teszik. A membrántechnológiák közé soroljuk a mikroszűrést (MF), az ultraszűrést (UF), a nanoszűrést (NF),

valamint a fordított ozmózist (RO). Egy fordított ozmózis elvén működő membránszűrő általános felépítése az 5.13. ábrán látható.



5.13. ábra
A membránszűrő felépítése [26]

A membrántechnológiák jellemző mérettartománya								
Mikrométer	0,001	0,01	0,1	1	10	100	1000	
Angström	1	10	100	1000	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷
Molekulatömeg (kD)	0,5	50	7000					
Részecskék jellemző mérettartománya	Sók	Vírusok	Baktériumok	PAH-vegyületek	Pollen	Emberi haj	Homok	
	Cukrok	Fehérjék	Kolloidok	Vörösvértest	Mikroműanyagok			
	Fém ionok	Gyógyszerek						
Szűrési technológiák jellemző mérettartománya	Fordított ozmózis	Nanoszűrés	Ultraszűrés	Mikroszűrés		Makroszűrés		

5.14. ábra
A membrántechnológiák jellemző mérettartománya (Goda Zoltán)

A membránszűrők felhasználhatóságát és hatékonyságát tekintve azok pórustartománya mérvadó. A rájuk jellemző pórustartománynál kisebb részecskéket átengedik, a nagyobbakat visszatartják. Ebből adódóan jól meghatározható egyes membrántípusok alkalmazhatósági területe. Az 5.14. ábra a membrántechnológiák, valamint egyes anyagok, szennyező anyagok jellemző mérettartományát mutatja be.

Mikroszűrés

A mikroszűrés (MF) a 0,1–10 μm közötti mérettartományban használható, alkalmas vízben nem oldódó porok, pelyhek, valamint baktériumok, illetve a vírusok egy részének visszatartására. A szerves mikroszennyezők, főleg a vízben oldott állapotban előforduló szennyező anyagok visszatartására nem alkalmas.

Ultraszűrés

Az ultraszűrést (UF) elsősorban felszíni vizek tisztítására, szennyvíztisztítás biológiai lépcsőjének utókezelésére, valamint élelmiszeripari és gyógyszeripari vízkezelésre alkalmazzák. Csak vízben nem oldódó komponensek eltávolítására képes, azaz a víz megfelelő előkészítését követően tulajdonképpen szilárd-folyadék fázisszétválasztásként működik. Anyaga általában poliakril-nitril (PAN) és poliéter-szulfon (PES), az üzemi transzmembrán nyomás 1–7 bar. Mérettartománya 0,01–0,1 μm , a baktériumok mellett alkalmas vírusok és makromolekulák visszatartására, de az oldott anyagok kivételével hatékonyan képes csökkenteni minden olyan komponens mennyiségét, amely a megelőző tisztítási fokozatokon átjutott. Ebből adódóan ez a technológia a szerves mikroszennyezők egy részének visszatartására, koncentrációjának csökkentésére, szűrésére alkalmas.

Nanoszűrés

A nanoszűrés (NF) fő alkalmazási területe a gyógyszer- és élelmiszeripar, valamint a vegyipar, megoldást jelent nagyobb molekulásúlyú oldott anyagok, többértékű anionok (foszfát, szulfát), szerves (szín-, szag-) anyagok, huminsavak, peszticidek visszatartására.

5.7. táblázat

A nanoszűrés hatékonysága egyes szerves mikroszennyezők eltávolításában [27]

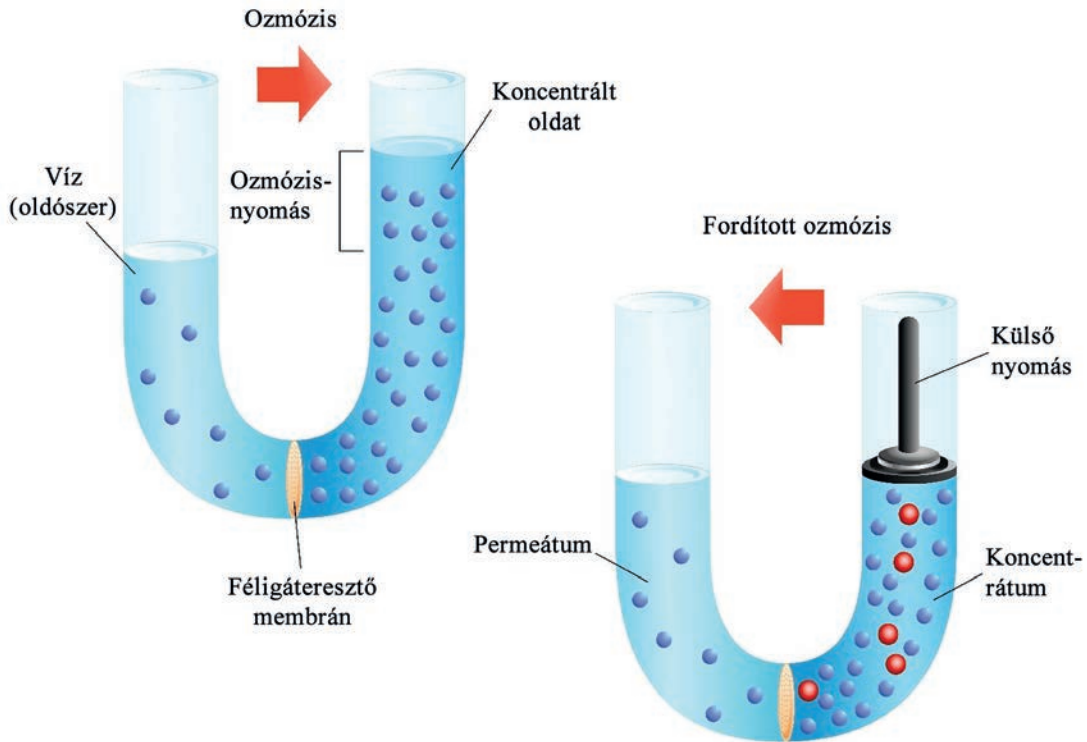
Szennyező anyag	oldat pH-ja	Eltávolítás határfoka
Szulfametaxozol	5,0	87
	5,9	91
	7,1	94
Karbamazepin	5,0	93
	6,1	93
	7,1	92

Mérettartománya 0,001–0,01 μm , már alkalmazható nagyobb súlyú (200–400 Dalton) szerves molekulák visszatartására, így a vízben oldott állapotban lévő szerves mikroszennyezők egy részének eltávolítására is alkalmazható. Anyaga általában szerves polimer vagy szerves kerámia.

A nanoszűrés megfelelő előkezelést követően alkalmas a szerves mikroszennyezők egy részének eltávolítására, koncentrációjának csökkentésére. Mivel a membrántechnológiáknál a szűrés hatékonyságát a pórusméret határozza meg, így az egyes szerves mikroszennyezők visszatartásának hatékonysága számolható, illetve tervezhető. Konkrét eredményeink vannak karbamazepin és a szulfametaxozol gyógyszer-molekulák visszatartásának hatékonyságáról [27] (5.7. táblázat).

Fordított ozmózis

A leghatékonyabb szűréssel a fordított ozmózis (RO) rendelkezik, amely a vízben oldott állapotban lévő, kis molekulásúlyú komponensek visszatartására is alkalmas. Mérettartománya $0,0001\text{--}0,001\ \mu\text{m}$. A fordított ozmózis folyamata során külső nyomás hatására a víz keresztüláramlik a membránon a magasabb koncentrációjú oldatból az alacsonyabb koncentrációjú oldat felé (5.15. ábra).



5.15. ábra

Az ozmózis és a fordított ozmózis folyamata ([28] alapján)

A fordított ozmózis jellemzője, hogy nem szelektív, így használatával nem csupán a szennyező anyagok, hanem minden oldott állapotban lévő vegyület, ion is eltávolításra kerül. A fordított ozmózis permeátuma tehát ionmentesített víz lesz, amely lényegében nem tartalmaz idegen ionokat, csupán a víz oxónium- és hidroxidionjait. A fordított ozmózist elsősorban vízkezelésben alkalmazzák a víz sótalanítására, lágyítására, ionmentesítésére, elsősorban olyan területeken, ahol nagy tisztaságú víz előállítására van szükség. Köszönhetően a nagy szűrési hatékonyságának, a fordított ozmózis a szerves mikroszennyezők valamennyi változatának eltávolítására alkalmas. Több kutatás vizsgálta az egyes membránszűrési technológiák hatékonyságát, és nem meglepő módon a fordított ozmózis hatásfoka a legnagyobb [27].

5.8. táblázat

A fordított ozmózis hatékonysága egyes szerves mikroszennyezők eltávolításában [27]

Szennyező anyag	oldat pH-ja	Eltávolítás határfoka
Szulfametaxozol	5,0	94
	6,1	97
	7,1	98
Karbamazepin	5,1	93
	6,1	94
	6,9	92

Fontos azonban figyelembe venni, hogy a membrántechnológiák közül az RO fajlagos energiaigénye a legnagyobb, a permeátum-koncentráció aránya pedig a legrosszabb. Ebből adódóan, ha a körülmények lehetővé teszik, a kicsit alacsonyabb hatásfokú nanoszűrés jobb választás lehet.

Az ivóvízkezelésben alkalmazott technológiai folyamatok, mint a derítés, adszorpció, kombinált oxidációs eljárások, valamint a membránszűrés, alkalmasak a szerves mikroszennyezők eltávolítására. Fontos azonban megjegyezni, hogy a különböző vegyületek eltávolítási határfoka jelentősen eltérhet, amelyet bizonyos esetekben a környezeti körülmények is jelentősen befolyásolhatnak. A témával kapcsolatos kutatások rámutattak, hogy a különböző eljárások kombinációi jelentősen növelhetik a szennyező anyagok visszatartásának határfokát. Fontos tényező a tisztítandó víz megfelelő előkezelése és az optimális környezeti körülmények, mint a hőmérséklet vagy a pH beállítása.

5.4. Összefoglalás

A szerves mikroszennyezők témaköre az ivóvíztisztítás területén is meglehetősen újdonságnak számít. Bizonyos kutatási eredmények szerint a szerves mikroszennyezők bizonyos körülmények között potenciális kockázatot jelentenek az ivóvízbázisokra, mivel bekerülhetnek a termelőketekbe. A jelenleg elterjedt és legnagyobb arányban alkalmazott ivóvíztisztító technológiák nem a szerves mikroszennyezők eltávolítására lettek optimalizálva, egyes technológiák határfoka számszerűsíthető, ám ez a határfok az esetek egy részében nem kielégítő. Kísérletek eredményei azt tükrözik, hogy az egyes technológiai folyamatok kombinációja, valamint olyan természetes folyamatok, mint a fotolízis vagy a biodegradáció alkalmazása jelentősen növelheti a szerves mikroszennyezők eltávolításának eredményességét. A kifejezetten szerves mikroszennyezők eltávolítására alkalmazható technológiák közül a membránszűrés a leghatékonyabb, amelyek közül a pórusméretet figyelembe véve a fordított ozmózis határfoka a legnagyobb. Ez utóbbi egyéb tulajdonságait – mint a permeátum-koncentráció arány vagy a fajlagos üzemeltetési költség – figyelembe véve a nanoszűrés vagy az ultraszűrés tűnik inkább hatékony és gazdaságos megoldásnak.

Bibliográfia

1. Wikipédia. A Lázberci-víztároló látképe. 2005. [letöltve: 2019. 11. 11.]. Elérhető: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/83/Okt_32.jpg
2. Goda Z. Hazai üzemelő és távlati parti szűrészű ivóvízbázisok minőségi és mennyiségi értékelése. *Hadmérnök*. 2019;14(2):157–166.
3. Karácsony S, Mészáros G. *Vízellátás-vízszerezés*. Baja: Eötvös József Főiskola; 1998.

4. Goda Z. Az éghajlatváltozás lehetséges hatásai a parti szűrésű vízbázisokra. *Műszaki Katonai Közlöny*. 2019;29(1):185–194.
5. Maasz G, Mayer M, Zrinyi Z, Molnar E, Kuzma M, Fodor I, et al. Spatiotemporal variations of pharmacologically active compounds in surface waters of a summer holiday destination. *Science of The Total Environment*. 2019;677:545–555.
6. Vargha M. Magyarországi vízminőségi helyzet aktualitásai. Budapest: Magyar Víz- és Szennyvíztechnikai Szövetség, Ivóvíztechnológiai szakmai nap; 2017.
7. Nagy-Kovács Z, László B, Fleit E, Czichat-Mártonné K, Till G, Börnick H, et al. Behavior of Organic Micropollutants During River Bank Filtration in Budapest, Hungary. *Water*. 2018;10:1861.
8. Dragon K, Górski J, Kruć R, Drożdżyński D, Grischek T. Removal of Natural Organic Matter and Organic Micropollutants during Riverbank Filtration in Krajkowo, Poland. *Water*. 2018;10:1457.
9. Greenpeace. Tiszapalkonyai talaj- és talajvízszennyezés. [letöltve: 2019. 08. 12.]. Elérhető: <https://hu.greenpeace.org/mergezett-oroksegunk/tiszapalkonya/>
10. Greenpeace. A Budapesti Vegyiművek felszámolás alatt álló illatos úti telephelye. [letöltve: 2019. 08. 13.]. Elérhető: <https://hu.greenpeace.org/mergezett-oroksegunk/bvm/>
11. Halmos M. Illatos út: 180 napot kaptak a 2300 tonna hulladék elszállítására. 2015.
12. Aquaplus Kft. Szekszárd, Fadd-Dombori parti szűrésű vízbázis biztonságba helyezési terve. 2005.
13. Deák J, Hertelendi E, Süveges M, Barkóczi Z. Parti szűrésű kutak vizének eredete trícium koncentrációjuk és oxigén izotóparányaik felhasználásával. *Hidrológiai Közlöny*. 1992;72(4):204–210.
14. Nagy-Kovács Z, Fleit E, László B, Mártonné Czihát K. Szerves mikroszennyező anyagok (peszticidek és PAH vegyületek) viselkedése a parti szűrés folyamatában Budapesten. *Hidrológiai Közlöny*. 2019;99(2):47–55.
15. Greenpeace. Bakony Művek, Veszprém. [letöltve: 2019. 08. 20.]. Elérhető: <https://hu.greenpeace.org/mergezett-oroksegunk/bakonymuvek/>
16. Mátrai I. Víz tisztítási alapfolyamatok. In: Vadkerti E, editor. *Vízszerezés, víztisztítás*. Baja: Nemzeti Községi Egyetem Víz tudományi Kar; 2021.
17. Popowich A, Zhang Q, Le XC. Removal of nanoparticles by coagulation. *Journal of Environmental Sciences*. 2015;38.
18. Moon-Kyung K, Kyung-Duk Z. Occurrence and removals of micropollutants in water environment. *Environmental Engineering Research*. 2016;21:319–332.
19. Matamoros V, Arias CA, Nguyen LX, Salvadó V, Brix H. Occurrence and behavior of emerging contaminants in surface water and a restored wetland. *Chemosphere*. 2012;88(9):1083–1089.
20. Suarez S, Lema JM, Omil F. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation. *Bioresource Technology*. 2009;100(7):2138–2146.
21. Asakura H, Matsuto T. Experimental study of behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate treatment process and evaluation of removal efficiency. *Waste Management*. 2009;29(6):1852–1859.
22. Nam SW, Jo BI, Yoon Y, Zoh KD. Occurrence and removal of selected micropollutants in a water treatment plant. *Chemosphere*. 2014;95:156–165.
23. Sirocki AR, Lanza RA, Connors S. Removal of Ibuprofen from Drinking Water using Adsorption. Worcester: Worcester Polytechnic Institute; 2013.
24. Hernández LL, Temmink H, Zeeman G, Buisman C. Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. *Water Research*. 2011;45:2887–2896.
25. Nam SW, Choi DJ, Kim SK, Her N, Zoh KD. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2014;270:144–152.
26. EVOQUA. What is Reverse Osmosis and how does it work? [cited 2019 Aug 10]. Elérhető: www.evoqua.com/en/brands/IPS/Pages/what-is-reverse-osmosis.aspx
27. Phadunghus K, Wongrueng A, Rakruam P, Wattanachira S, Punyapalaku P. Efficiencies of NF and RO Membranes on Pharmaceutical Removal and Membrane Fouling Effects. *Engineering Journal*. 2017;21:101–112.
28. K&R Water Services. Osmosis/Reverse osmosis. [cited 2019 Aug 10]. Elérhető: www.kandrwaterservice.com/wp-content/uploads/2016/03/shutterstock_178188626.jpg

6. Szerves mikroszennyezők kockázatbecslése

A kockázatbecslés, kockázatkezelés a nukleáris iparban, a katonai és polgári légiközlekedésben, valamint az űrtechnológia területén jelent meg először, hiszen ezek olyan területek, ahol viszonylag magas potenciális baleseti veszély áll fenn, a következmények pedig igen súlyosak lehetnek. Manapság már igen elterjedt ez a módszer a veszélyek, kockázatok felmérésére, ragszorolására és kezelésére. Mindezek, a kockázatmenedzsment részterületei napjainkban a minőségirányítás szerves részeit képezik.

6.1. A kockázatbecslés alapjai

A kockázatbecslés területe olyan kiterjedt és szerteágazó, hogy már a meghatározása sem lehet egyértelmű. Mást értünk egy munkahelyi kockázatbecslésen, mást egy termék vagy egy ellátási lánc élelmiszeripari kockázatbecslésén és természetesen teljesen eltérő egy vegyület vagy keverék ökológiai kockázatbecslése. Napjainkban a kockázatbecslés számtalan módszere ismert és használatos, a különböző eljárások, stratégiák és megközelítések jellemzően az egyes részterületeken terjedtek el.

6.1.1. A kockázatbecslés célja

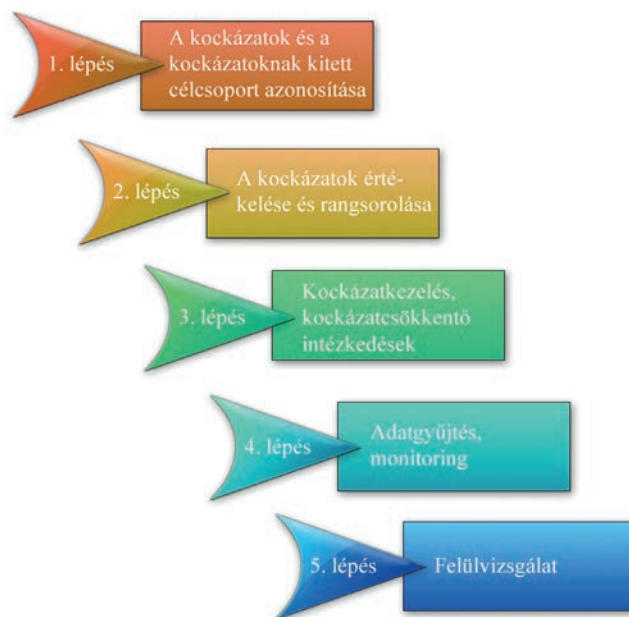
A kockázatmenedzsment részeként a kockázatbecslés elsődleges célja a jellemzően kedvezőtlen kimenetelű események, balesetek vagy káresemények kockázatának minél pontosabb meghatározása, hogy további intézkedésekkel azok elfogadható mértékűre csökkenthetők vagy megszüntethetők legyenek. A kockázatmenedzsment akkor működik jól, ha a felmért és priorizált kockázatok csökkentésére megfelelő lépések történnek, és e lépések hatása folyamatos felülvizsgálaton megy keresztül. Mindebből következik, hogy a kockázatbecslés nem statikus fogalom. Egyrészt egy folyamatos tevékenységhez, a kockázatkezeléshez kapcsolódik, másrészt a monitoring és felülvizsgálat szakaszain keresztül egy ciklikus folyamat része.

6.1.2. A kockázatkezelés folyamata

A kockázatbecslés és kockázatkezelés folyamatának általános lépéseit a 6.1. ábra foglalja össze.

Az első lépés mindenképpen a veszélyek, kockázatok alapos felmérése, de ebben a lépésben szükséges meghatározni a veszélynek, kockázatoknak kitett célcsoportot is. Fontos megállapítani a kockázatbecslés határait, hiszen ha túlságosan nagy területet ölel fel, akkor az eredmény átláthatatlan és használhatatlan lesz. A kockázatértékelés második lépése a felmért kockázatok priorizálása, fontossági sorrendbe állítása. Ez általában két szempont alapján történik, a kockázat mértékét és az előfordulás valószínűségét veszi figyelembe. A pontozás- és rangsorolás-alapú kockázatbecslés esetében ennél a lépésnél több szempont is szerepet játszhat. Az értékelt kockázatok

prioritás szerinti kezelése a harmadik lépés, ahol a cél egyértelműen a kockázatok mértékének csökkentése, esetleg megszüntetése. Mindezeket a monitoring, majd a felülvizsgálat szakasza követi, amely során megállapítást nyer, hogy a kockázatsökkentésre tett intézkedések sikeresek voltak-e, azaz a kockázatok mértékében kimutatható volt-e az elvárt mértékű csökkenés. A folyamat ezt követően előlről kezdődik, a folyamatba beépítve az esetleges változásokat, új kockázatokat, valamint megállapítva más, korábban felmért kockázatok megszűnését.



6.1. ábra
A kockázatkezelés folyamata, lépései (Goda Zoltán)

6.1.3. A kockázatok típusai

A kockázatbecsléshez mindenképpen ismerni kell a kockázatok típusait és azok egymáshoz való viszonyát [1] (6.2. ábra).

Kockázat (Risk): a veszély megvalósulásának, azaz a káros hatás bekövetkezésének a valószínűsége. Nem kockázat az, ami biztosan bekövetkezik, vagy biztosan nem következik be.

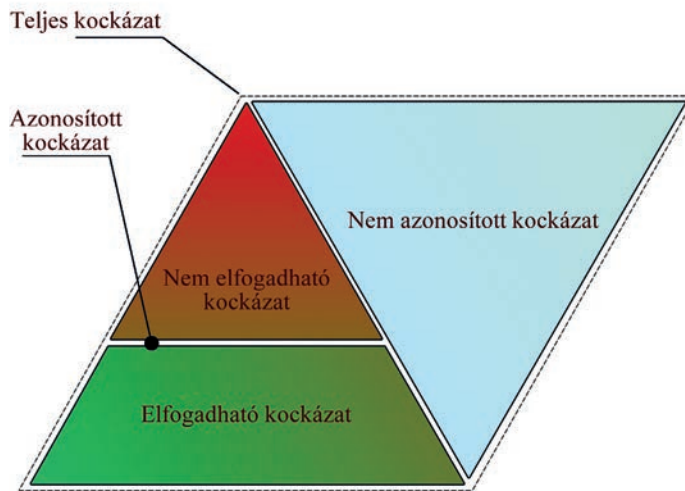
Nem azonosított kockázat (Unidentified Risk): Az a kockázat, amelyet nem határoztak meg, ismeretlen, nem mérhető, de valós probléma.

Azonosított kockázat (Identified Risk): Az a kockázat, amely különböző elemzési technikákkal meghatározható, a nem elfogadható és az elfogadható kockázatok összességét jelenti.

Elfogadható kockázat (Acceptable Risk): Az azonosított kockázat azon része, amely további csökkentés nélkül is megengedhető. A súlyos következmények kockázata nagyon kicsi, vagy a kevésbé súlyosaknak kissé nagyobb, de elegendően alacsony kockázata van.

Nem elfogadható kockázat (Unacceptable Risk): Az azonosított kockázat azon része, amit vagy megszüntetni, vagy csökkenteni szükséges.

Teljes kockázat (Total Risk): Az azonosított és a nem azonosított kockázatok összessége.

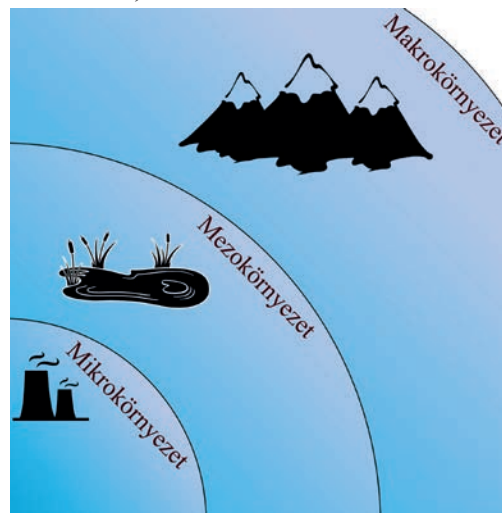


6.2. ábra

A kockázatok típusai és egymáshoz viszonyított helyzete (Goda Zoltán)

6.1.4. A kockázatbecslés térbeli szintjei és időbeli irányai

A kockázatértékelés térbeli határait vizsgálva meghatározhatunk mikro-, mezo-, valamint makrokörnyezetet (6.3. ábra). A mikrokörnyezet főleg egy adott tevékenység vagy szennyezőanyag-emisszió közvetlen környezetét jelenti, ahol a kockázatbecslés jellemzően a szennyezőforrás vagy a tevékenység közvetlen hatásának vizsgálatára irányul, esetleg egy vagy kevés stresszort (a rendszer egyensúlyát, biztonságát veszélyeztető belső vagy külső tényezőt) vizsgál. A mezo- és makrokörnyezet lényegesen nagyobb területet (például egy települést, egy vízi ökoszisztémát) vizsgál, ahol mind a kockázat forrása, mind a stresszorok száma több lehet.



6.3. ábra

A kockázatok térbeli szintjei (Goda Zoltán)

6.1.5. A kockázatbecslés lehetséges időbeli irányait tekintve két módszer ismert

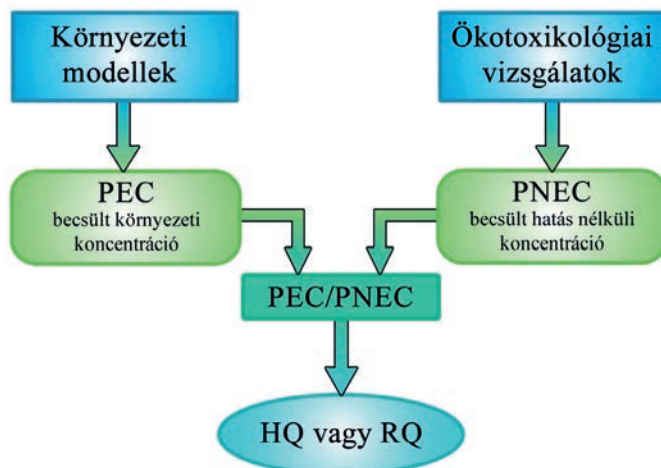
A prediktív vagy megelőző kockázatbecslés egy stresszor (egy feltételezhetően toxikus folyamat) egy adott környezeti elemre vagy rendszerre gyakorolt jövőbeni hatását írja le. A prediktív kockázatbecslés egy potenciálisan toxikus anyag vagy keverék egy vagy több környezeti elemre gyakorolt hatását jelzi előre. A káros hatású anyag lehet egykomponensű, de lehet olyan keverék, amely tartalmazhat több toxikus elemet is. Prediktív kockázatbecslést ma már rutinszerűen végeznek bizonyos vegyszerek, növényvédő szerek forgalomba hozatalát megelőzően. Napjainkban nemcsak különböző vegyületek, hanem egyéb potenciálisan kockázatos stresszorok, például genetikailag módosított organizmusok forgalomba hozatalát is prediktív kockázatbecslés előzi meg.

A *retrospektív kockázatbecslés* a már szennyezett környezet vizsgálatából és méréséből indul ki. A retrospektív kockázatbecslés jelentősége manapság egyre fontosabb, ennek oka az, hogy a prediktív kockázatbecslés nem alkalmas egy már régebben fennálló károsodás negatív hatásának felmérésére. A retrospektív kockázatbecslés általában a forrás jellemzőit, a hatást vagy expozíciót veszi alapul [1].

6.1.6. Kockázati tényező meghatározása

Szerves mikroszennyezők esetében (más szennyezésekhez hasonlóan) a veszély mértékét a kockázati tényezővel (*Risk Quotient* – RQ, más megnevezésekben *Hazard Quotient* – HQ) jellemezhetjük. Ezzel egy olyan dimenzió nélküli számot kapunk, amely magában foglalja egy szennyező anyag mért környezeti koncentrációját és azt a becsült, számított értéket, amely negatív hatást nem fejt ki. Környezetre, illetve egy ökoszisztémára ez az alábbiak szerint alakul:

$$RQ = \frac{PEC}{PNEC}$$



6.4. ábra

A PEC/PNEC és a HQ/RQ összefüggései ([2] alapján)

A kockázati tényező tehát a becsült környezeti szennyezőanyag-koncentráció (*Predicted Environmental Concentration* – PEC) és az ökoszisztémára még nem ható becsült koncentráció (*Predicted*

No Effect Concentration – PNEC) hányadosa. Egyes esetekben a PEC helyettesíthető a MEC (Measured Environmental Concentration) azaz a mért környezeti koncentráció értékével, amennyiben ezek az adatok rendelkezésre állnak. Minél nagyobb az RQ értéke, annál nagyobb a kockázat, amit a környezetbe került szerves mikroszennyező jelent. Ha az RQ értéke kisebb, mint 1, akkor nincs szükség beavatkozásra, hiszen a koncentráció kisebb a káros hatást kifejtő koncentrációnál, ám ha ez az érték nagyobb, mint 1, akkor további lépések, kockázatsökkentő intézkedések szükségesek. Az RQ meghatározásának folyamata a 6.4. ábrán látható [2].

6.1.7. Kockázatbecslő mátrix alkalmazása

A kockázatbecslő mátrix használata elsősorban munkahelyi kockázatbecslés készítésénél elterjedt módszer. Lényege, hogy egy esemény bekövetkezésének valószínűségét és az esemény súlyát összeadja, számszerűsíti, így az egyes események kockázatuk alapján jól prioritizálhatók [3]. Környezeti, ökológiai kockázatbecslés esetén kevésbé terjedt el, ezen a területen főleg egy konkrét stresszor vagy egyes szennyezőforrások különböző környezeti elemekre, területekre gyakorolt hatását számszerűsíti (6.5. ábra). A kockázat mértékének számszerűsítésére egy előre meghatározott skálán szereplő értéket rendelünk hozzá. Minél magasabb a kockázat mértéke, annál nagyobb értéket kap.

		Kockázatnak kitett csoport				
		Felszíni vízbázis	Talajvízbázis	Rétegvízbázis	Karsztvízbázis	Parti szűrésű vízbázis
Kockázat forrása	Ipari eredetű szerves hulladék	4	6	2	3	3
	Kommunális szennyvizek	5	3	1	2	4
	Mezőgazdasági szerves szennyezők	3	6	2	3	2
	Közlekedési eredetű szennyezők	4	5	1	2	2

6.5. ábra

A kockázatbecslő mátrix lehetséges alkalmazása környezeti kockázatbecslésnél (Goda Zoltán)

A kockázatbecslő mátrix hátránya, hogy meglehetősen pontatlan, kevés információt hordoz, és mellette mindenképpen szükséges kiegészítő, nagyobb pontosságot adó módszerek alkalmazása. A 6.5 ábrán néhány szennyezőforrás vízbázisokra gyakorolt, becsült hatását tüntettük fel. Az ábrán szembejövő, hogy legnagyobb kitétségük a talajvízbázisoknak van, míg a legvédelettebbnek a rétegvízbázisok tekinthetők.

6.2. A kockázatbecslés lehetséges módszerei szerves mikroszennyezők esetében

Kockázatbecslés készítésekor az első és legfontosabb feladat az információszerzés. A kockázatbecslés akkor lesz teljes, illetve a kockázatok csökkentésére irányuló lépések akkor lesznek hatékonyak, ha megelőzőleg az információszerzés alapos és részletes volt. Mindenekelőtt a kockázatbecslés célját és hatókörét szükséges meghatározni. Szerves mikroszennyezők hatását, kockázatát vizsgálhatjuk többek között

- a környezetre,
- a vízi ökoszisztémákra,
- a talajra,
- a légkörre,
- az emberi egészségre,
- az ivóvízbiztonságra,
- egy konkrét, jól körülhatárolható területre.

A mikroszennyezők hatásának vizsgálata általában a környezetre túl általános, hiszen az összes szerves mikroszennyező hatását kellene megvizsgáljunk a teljes globális környezetre, ami átláthatatlanul nagy információmennyiséget jelentene. Az ivóvízbiztonság és az emberi egészség területe pedig nem választható el egymástól. Bármely módszert is választjuk, a jó kockázatbecslés alapja az átgondolt, alapos és minden részletre kiterjedő információgyűjtés.

6.2.1. RQ/HQ – kockázati tényező számítása a gyakorlatban

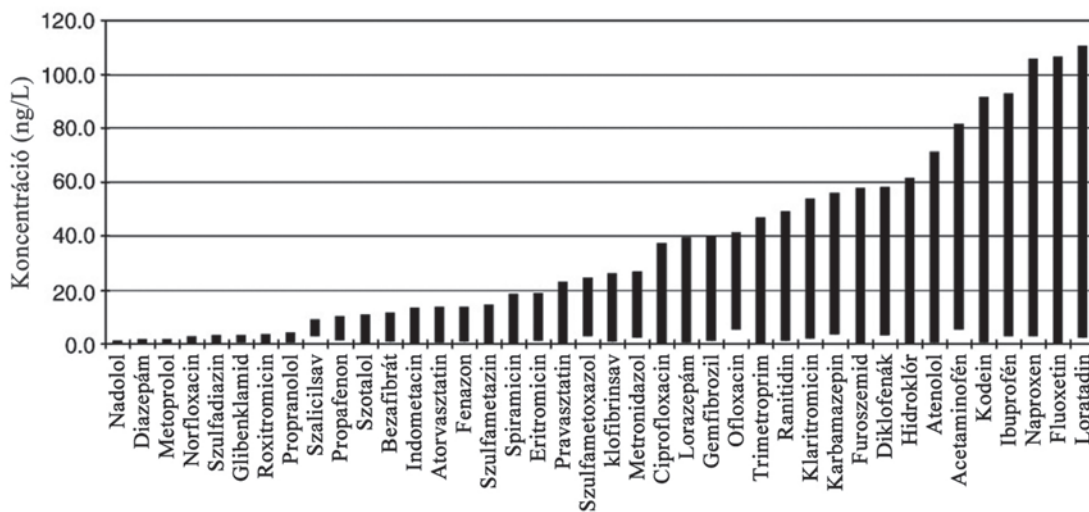
A különböző gyógyszermaradványok egyik legismertebb emissziója a kommunális szennyvizek kibocsátása. A gyógyszerkészítmények elfogyasztásukat követően elsősorban vizelettel és széklettel ürülnek változatlanul vagy metabolitok formájában, illetve glükuronsav és kénsav konjugátumai formájában. E szennyező anyagok környezetben történő megjelenése általában a hiányos vagy nem megfelelő hatásfokú szennyvíztisztítás következménye. A kórházak és egyéb egészségügyi intézmények szennyvizében e vegyületek koncentrációja különösen magas, és ezeket a szennyvizeket jellemzően előkezelés nélkül vezetik be a kommunális szennyvízhálózatba [4].

A jelenlegi egyesült államokbeli és európai szabályozás előírja, hogy az új gyógyszerekre a szokásos akut toxicitási tesztekkel kell elvégezni (algákra, *Daphnia magna*-ra és halakra), ha a hatóanyag becsült vagy mért környezeti koncentrációja (PEC vagy MEC) meghaladja az 1 µg/L értéket az Egyesült Államokban, vagy a 10 ng/L értéket az Európai Gyógyszerügynökség (EMA) által meghatározott biztonsági küszöbértéknek megfelelően. Azoknál a vegyületeknél, amelyek esetében a PEC meghaladja ezeket az értékeket, kockázatbecslést szükséges lefolytatni a kockázati tényező számításával. Ez a PEC vagy MEC és a PNEC hányadosából számítható. Ha a kockázati tényező értéke kisebb, mint 1, további intézkedésre nincs szükség, amennyiben ezt az értéket meghaladja, további értékelés, részletesebb vizsgálatok szükségesek [5].

Egy kutatásban Spanyolország északkeleti részén vizsgáltak 7 szennyvíztisztító telep nyers és tisztított szennyvizében, valamint a befogadó Ebro folyó vizében különböző, összesen 78-féle gyógyszermaradvány jelenlétét [6]. A folyó vizében kimutatható gyógyszermaradványok széles spektruma egyértelműen jelezte, hogy e szerves mikroszennyezők fő forrásai a szennyvíztisztító telepek. A kutatók azt tapasztalták, hogy a kommunális szennyvizek tisztítására kialakított technológiákkal – nem kielégítő hatásfokkal ugyan – de a mikroszennyezők kisebb hányadát sikerült eltávolítani az elfolyó szennyvízből. Meglehetősen nehéz annak becslése, hogy az egyes szennyező

anyagok a különböző célszervezetekben milyen hatást váltanak ki. A kockázati tényező (HQ) számítása hasznos lehet, amely felhasználható a stresszor, ebben az esetben a szerves mikro-szennyezők potenciális ökológiai kockázatának jellemzésére. A legtöbb kockázatértékelési megközelítésben ezt a hányadost a becsült környezeti koncentráció (PEC) és a becsült hatás nélküli koncentráció (PNEC) arányában számítják ki. A retrospektív kockázatbecslés során a PEC helyett a mért környezeti koncentráció (MEC) értéket használják a gyógyszermaradványok jelentette kockázatok értékeléséhez.

A 6.6 ábrán az Ebro folyóban észlelt legjellemzőbb gyógyszerek koncentrációinak tartománya látható. A felszíni vizekben gyakrabban észlelt gyógyszerek azonosak azokkal, amelyek a szennyvizekben is jelen vannak.



6.6. ábra

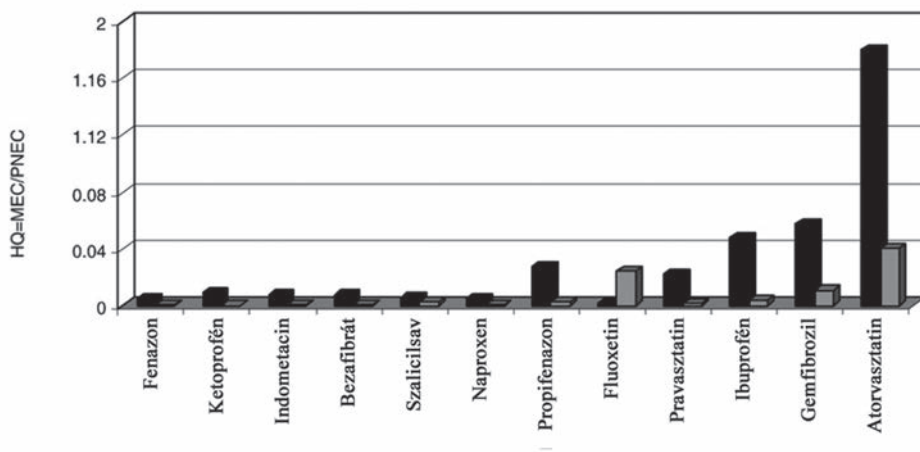
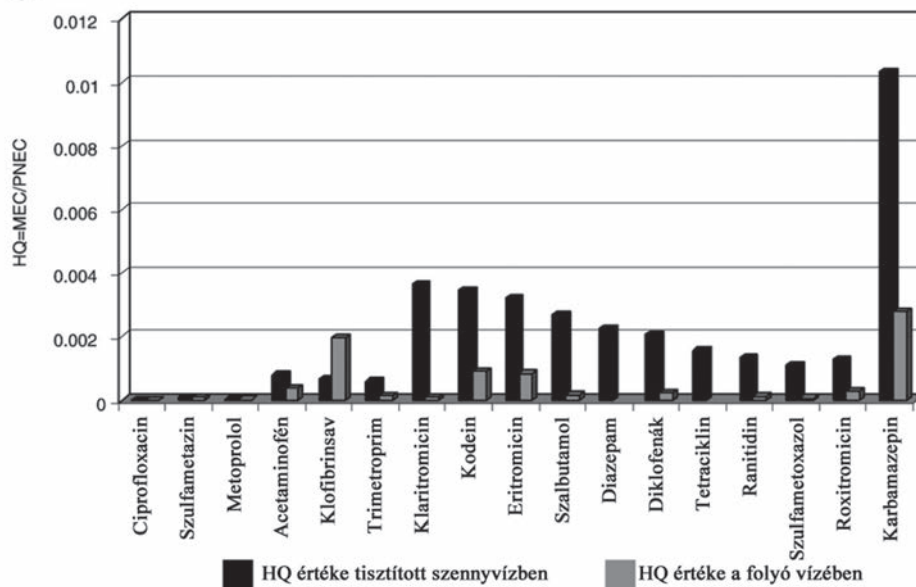
Mért koncentrációértékek az Ebro folyó vizében ([6] alapján)

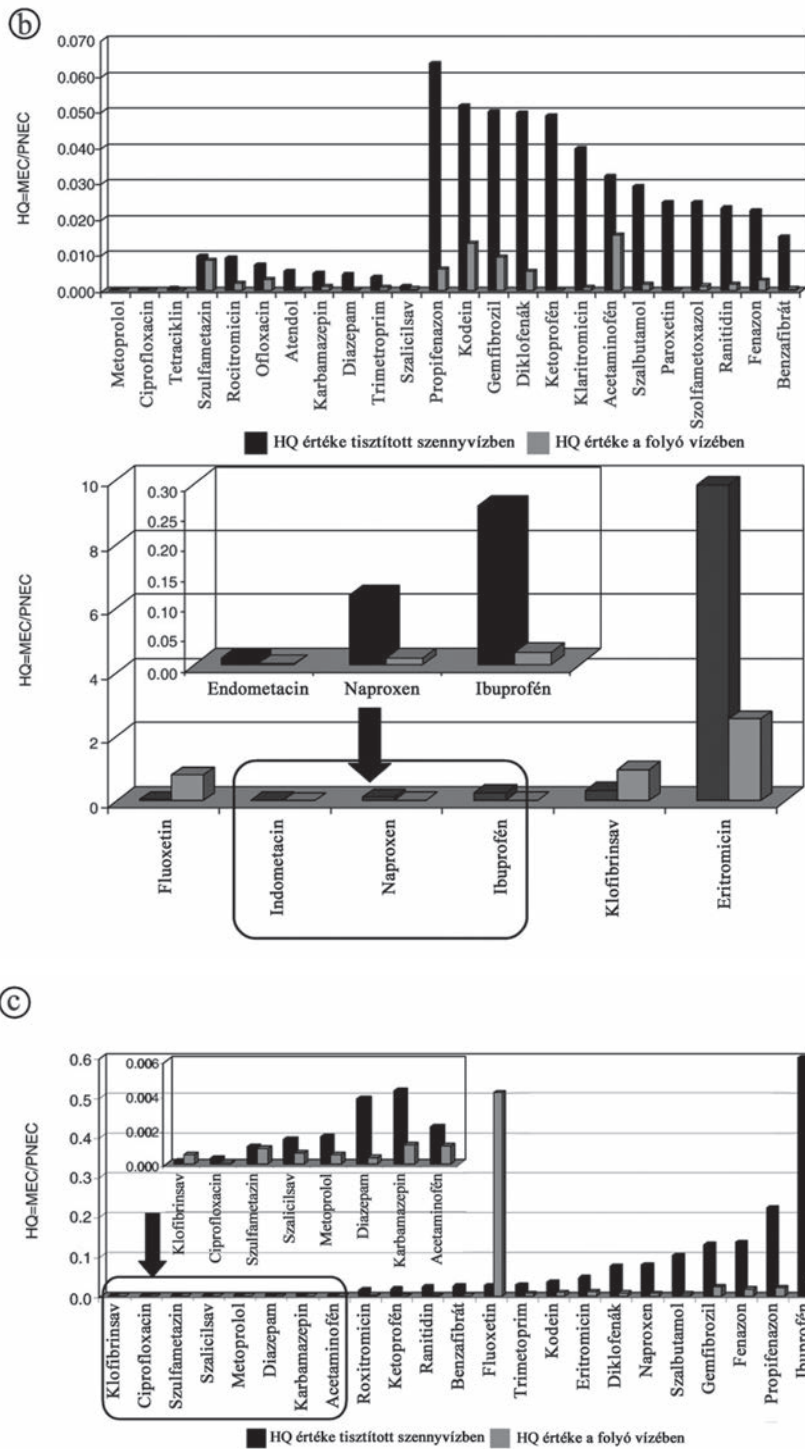
A befogadó vízfolyásokban az átlagos és alacsony eltávolítási hatásfokú vegyületek gyakrabban fordulnak elő a befogadóokban. Annak ellenére, hogy a fájdalomcsillapítók és egyes gyulladáscsökkentők eltávolítási hatásfoka jónak mondható, e vegyületek szintén mindenütt, egyes esetekben jelentős koncentrációban mérhetők a folyóvizekben. Ennek oka lehet az a tény, hogy bár a tisztítás során mennyiségük hatékonyan csökkenthető, a nyers szennyvízben olyan magas a koncentrációjuk, hogy a tisztított szennyvízben maradó szint továbbra is jelentős marad.

A vizsgált felszíni víztestben az egyes gyógyszermaradványok koncentrációi jellemzően 10 és 100 ng/L között alakultak, míg a szennyvízben általában egy nagyságrenddel nagyobbak voltak, egyes esetekben elérve a µg/L értékeket is.

A fenti kutatásban mind az elfolyó szennyvízben, mind pedig az Ebro folyó vizében mért koncentrációértékek alapján számolták ki a kockázati tényezőt (HQ) halakra (a), *Daphnia magnára* (b) és algára (c). A 6.7. ábrán a kockázati tényező értékei láthatók.

a





6.7. ábra

Halakra (a), Daphniára (b), és algára (c) vonatkozó kockázati tényezők egyes gyógyszermaradványok esetében ([6] alapján)

A 6.7. ábrán bemutatott eredmények alapján kijelenthető, hogy a különböző élő szervezetek érzékenységét tekintve az alga > daphnia > halak a sorrend, habár néhány vegyületre a *Daphnia* érzékenyebbnek bizonyult, mint az alga. Az eredmények azt mutatják, hogy a vizsgált felszíni víztestben a gyógyszermaradványok jelenléte nem okoz jelentős kockázatot, hiszen az esetek többségében a kockázati tényező értéke nem érte el a kritikus 1-es értéket. Ebben a kutatásban egynél magasabb HQ-értékek a *Daphnia* esetében eritromicinhez, a klofibrinsavhoz és a fluoxetinhez tartoztak, algák esetében pedig a szulfametoxazol jelentett toxicitási kockázatot. A tisztított szennyvízre számolt HQ-érték magasabb volt, mint a folyó vízében.

Mindezek alapján arra a következtetésre juthatunk, hogy a befogadó hígító hatása hatékonyan csökkenti a gyógyszermaradványok lehetséges környezeti kockázatát. A szakirodalomban azonban főleg akut toxicitásra vonatkozó adatokat találunk, a krónikus hatás kapcsán nem rendelkezünk megfelelő adatbázissal, ezt mindenképpen érdemes figyelembe venni.

6.2.2. A NORMAN-hálózat

Az új szennyezők (*contaminants of emerging concern* – CECs) környezeti kockázatának meghatározására egyedi módszert fejlesztett ki, és mára a legkiterjedtebb működő rendszer a NORMAN-hálózat, amely az Európai Bizottság támogatásával 2005 óta működik [7]. Néhány év alatt a NORMAN-hálózat folyamatosan működő, önfenntartó rendszerré, referencialaboratóriumok és kutatóközpontok hálózatává vált, amely az új szennyezők megfigyelését és monitoringját tűzte ki célul a környezet, kiemelten az európai felszíni víztestek állapotára vonatkozóan. A hálózat célja, hogy ellenőrzött információkat gyűjtsön az új szennyezők környezeti jelenlétéről, egységesítse az adatgyűjtés módszereit, és biztosítsa az információcserét e szennyező anyagok környezeti jelenlétét és kockázatát illetően. Fontos cél és szempont a mérési módszerek és a monitoringeszközök validálása és harmonizációja, ezáltal a kockázatértékelések minőségének növelése. A NORMAN-hálózat egyfajta kapocsként működik a politika és a tudomány területe között, amely elősegíti az összehangolt fellépést az új szennyezők azonosításának és kockázatcsökkentésének érdekében.

A NORMAN-hálózat legfontosabb feladatait az alábbi öt pontban lehet összefoglalni:

- egy független, átlátható és nyitott rendszer működtetése, amely a fenntartható, veszélyes anyagoktól mentes környezetért dolgozik;
- az új szennyezők környezeti jelenlétének kutatás;
- figyelő- és riasztórendszer az új szennyezők környezeti veszélyeivel kapcsolatban;
- híd a tudomány területe és a politikai döntéshozók között;
- olyan innovatív kezdeményezések platformja, amely az új kutatási és monitoringmódszerek feltárását tűzte ki célul.

E célok eléréséhez a NORMAN nem csupán az új szennyezőkkel foglalkozó tudományos közösségeket kapcsolja össze, hanem a tudományterületen tevékenykedő döntéshozókat és magánvállalkozásokat is. A hálózat tevékenységét nyolc munkacsoportban végzi, amelyek az új szennyezők különféle aspektusaival foglalkoznak. A WG1-munkacsoport feladata az új szennyezők prioritizálása, a WG2 a biológiai vizsgálati módszerek fejlesztésével és validálásával foglalkozik. A WG3-munkacsoportban történik a kockázatosnak ítélt szennyező anyagok azonosítása és elemzése, a WG4-csoport a nano- és mikroszemcséjű (mű)anyagokkal foglalkozik. A WG6-csoport kifejezetten a különböző eredetű szennyvíz hasznosításának lehetőségeire és az új szennyezők okozta korlátozások meghatározására fókuszál, a WG6-munkacsoport pedig az új szennyezők jelenlétét belső környezetekben vizsgálja [8] (6.8. ábra).

WG1 Az új szennyezők priorizálása	WG2 Biológiai vizsgálatok és biomarkerek a víz- minőségvédelemben	WG3 Kockázatos szennyezőanyagok hatásorientált elemzése és azonosítása
Munkacsoportok közti tevékenység: Passzív mintavétel Az új szennyezők passzív mintavétele		
Munkacsoportok közti tevékenység: nem célzott szűrés (NTS) Nem célzott szűrési technikák a környezeti megfigyeléshez		
WG4 Nano- és mikroszemcséjű szennyezőanyagok	WG5 Szennyvíz-újrahasznosítás és az új szennyezők	WG6 Új szennyezőanyagok beltéri környezetben

6.8. ábra

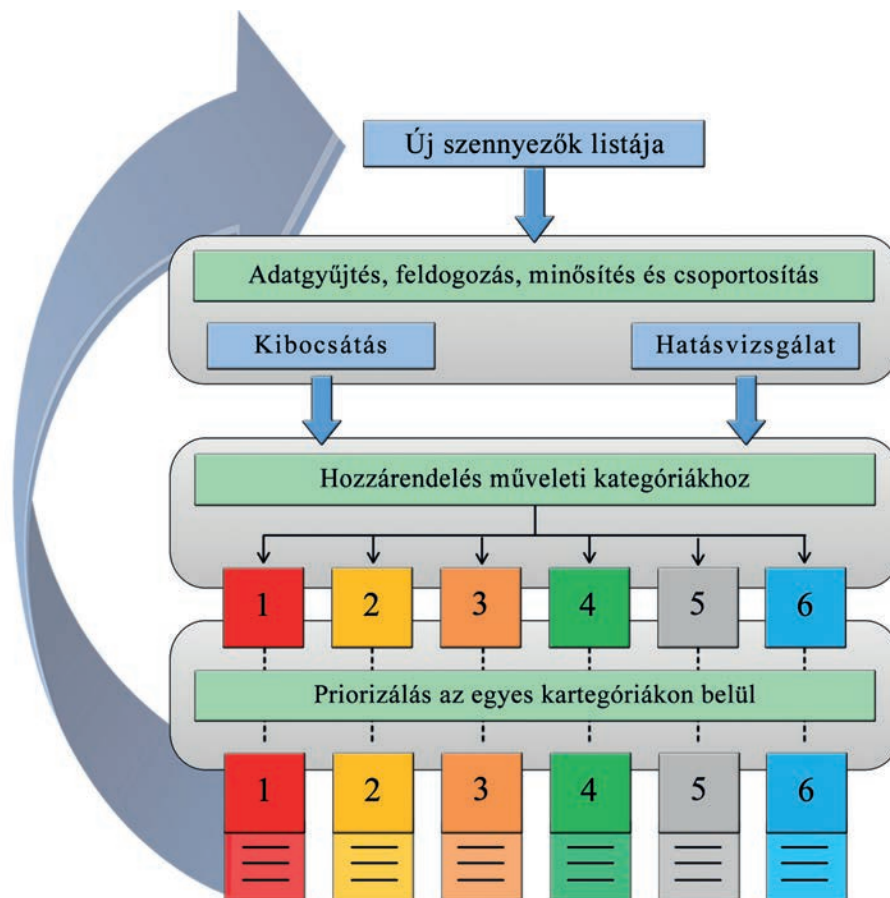
A Norman-rendszer munkacsoportjai [8]

A rendszer működése a megfelelő mennyiségű és minőségű adatok szervezett gyűjtésén alapul, ezért az adatgyűjtés és az olyan adatbázisok fejlesztése, mint az EMPODAT a projekt kezdete óta a NORMAN fő tevékenységei közé sorolható [9]. Az EMPODAT mára a legnagyobb nemzetközi adatbázis lett, 500 új szennyező mintegy tízmillió adatát rögzíti. Az új szennyező anyagok rangsorolása kiemelt fontosságú feladat a környezet védelmével foglalkozó vezetők és a tudományos közösség számára, hiszen ez alapvető fontosságú a további szennyezések megelőzésével és csökkentésével kapcsolatos intézkedések meghatározása, valamint az erőforrások hatékony elosztása és kihasználása szempontjából. A NORMAN ezek alapján kidolgozott egy racionális és holisztikus megközelítést ezen anyagok priorizálására (6.9. ábra), amely a meglévő adatbázisból dolgozik, de figyelembe veszi az egyes területeken előforduló esetleges információhiányt is [10].

Az egyes kategóriákon belüli prioritást olyan speciális mutatók alapján értékelik, mint a perzisztencia, a bioakkumulációs tulajdonság, a toxikológiai vagy ökotoxikológiai hatások, valamint olyan kockázatértékelési mutatók, mint hatás nélküli koncentráció (PNEC) túllépésének gyakorisága és kiterjedtsége.

A rendszer egy webes alapú adatbázis segítségével működik, amely folyamatos újraértékelést végez, ha valamilyen új információk, megbízhatóbb adatok állnak rendelkezésre, illetve ha visszajelzések érkeznek egyes kockázatcsökkentő intézkedések eredményeiről.

A NORMAN-módszertan döntéstámogató keretet biztosít azon anyagok listájának folyamatos frissítéséhez, amelyek esetében valamilyen intézkedést (csökkentést, kutatást, monitorozást) szükséges végrehajtani. A rendszer gyengesége – hasonlóan más programokhoz – az, hogy bizonyos szennyezőkre, szennyezőanyag-csoportokra a rendelkezésre álló kutatási eredmények alapján nagyobb hangsúlyt fektet, így nem közvetít teljes körű áttekintést az európai víztestek állapotáról. Napjainkban jellemzően több ezer anyag és azok bomlástermékei vannak jelen az egyes környezeti mintákban, olyan összetett keverékeket képezve, amelyek összetételét és hatásait csak részben lehet azonosítani a jelenlegi megfigyelési és kockázatértékelési módszerekkel. A NORMAN-rendszer más, hasonló rendszerekkel együttműködve próbálja ezeket a hiányosságokat csökkenteni, és új módszerek tesztelésével és bevezetésével növelni a kockázatértékelések minőségét [11].



6.9. ábra

Új szennyezők prioritizálása a Norman-rendszerben [10]

6.2.3. Pontozás- és rangsorolás-alapú kockázatbecslés

A szerves mikroszennyezők kockázatértékelésére az alábbiakban bemutatott módszert célzottan a felszíni vizek és az ivóvíz minőségének paramétereit figyelembe véve fejlesztették ki, a környezettel és az emberi egészséggel összefüggésben [12]. A módszer bemutatásához kapcsolódó kutatáshoz 58 szerves mikroszennyezőt választottak ki, figyelembe véve azok jellemző előfordulását a felszíni vizekben, a Duna folyóban és a kezelt szennyvízben, valamint a termelt és felhasznált mennyiségüket. A vizsgált szerves mikroszennyezők között gyógyszerek, ipari vegyületek, rovarirtók, nanoanyagok, égésgátlók, felületaktív anyagok, testápolási termékek (PPCPs), valamint a koffein és a nikotin szerepeltek. A vizsgált vegyi anyagokra vonatkozó adatokat a gyártó által kibocsátott biztonsági adatlapokból, valamint környezeti mérések eredményeiből gyűjtötték.

A vizsgált szerves mikroszennyezők rangsorolásához prioritási rendszert dolgoztak ki, amely olyan paramétereket vett figyelembe, mint az adott vegyület éves termelt és felhasznált mennyisége, oktanol-víz megoszlási hányadosa, biológiai bonthatósága, valamint a környezeti és az emberi egészségre gyakorolt hatásai (6.1. táblázat).

6.1. táblázat

A rangsorolás-alapú kockázatbecslés vizsgálati szempontjai ([12] alapján)

Paraméterek	Kategóriák	Pontérték
Előállítás (felhasználás)	< 1 kg/év	0
	1–100 kg/év	1
	100–1000 kg/év	3
	1–10 t/év	5
	>10t	10
K _{ow} (oktanol-víz együttható)	100000–1000000	0
	10000–100000	1
	1000–10000	2
	100–1000	3
	10–100	5
	<10	10
Abiotikus degradálhatóság	könnyű: t _{1/2} : 0–2 nap	0
	mérsékelt: t _{1/2} : 2–7 nap	1
	t _{1/2} : 1 hét – 1 hónap	2
	t _{1/2} : 1 hónap – 1 év	3
	perzisztens: t _{1/2} > 1 év	5
Biodegradálhatóság	könnyű: t _{1/2} : 0–2 nap	0
	mérsékelt: t _{1/2} : 2–7 nap	1
	t _{1/2} : 1 hét – 1 hónap	2
	t _{1/2} : 1 hónap – 1 év	3
	perzisztens: t _{1/2} > 1 év	5
Endokrin rendszert károsító hatás	nincs	0
	lehetséges	3
	van	5
Immunrendszert károsító hatás	nincs	0
	lehetséges	3
	van	5
Szövet (bőr) károsító hatás	nincs	0
	lehetséges	3
	van	5
Mutagenitás	nincs	0
	lehetséges	3
	van	5
Karcinogenitás	nincs	0
	lehetséges	3
	van	5
Reprodukciót befolyásoló hatás	nincs	0
	lehetséges	3
	van	5
Legalacsonyabb akut toxicitás (EC ₅₀ , LC ₅₀)	>100 mg/L	0
	10–100 mg/L	2
	1–10 mg/L	3
	<1 mg/L	5
Legalacsonyabb krónikus (öko)toxicitás NOEC/LOEC	>100 mg/L	0
	10–100 mg/L	2
	1–10 mg/L	3
	<1 mg/L	5

Megjegyzés: EC₅₀: a koncentrációérték, amely hatást vált ki a tesztorganizmusok 50%-án; LC₅₀: a koncentrációérték, amely halálos a tesztorganizmusok 50%-ára; NOEC: a koncentrációérték, amelynél hatás nem figyelhető meg; LOEC: a legalacsonyabb koncentrációérték, amelynél hatás figyelhető meg.

Az egyes szerves mikroszennyezőket kategóriánként értékelték, majd az összegzett eredmény alapján készült el a prioritási lista (6.2. táblázat). Ezek alapján a lista első 3 helyére a nikotin, a biszfenol-A és a szulfametoxazol került. Ezek a szennyező anyagok gyakran fordulnak elő az édesvízi környezetben, és mind a környezetre, mind pedig az emberi egészségre kockázatot jelentenek. Összességében elmondható, hogy az így elkészült prioritási lista hasonló más kutatási eredmények és más kockázatbecslő módszerek eredményeihez. A kockázati összesített pontérték alapján felállított rangsor első 20 elemét a 6.2. táblázat tartalmazza.

6.2. táblázat

Egyes szerves mikroszennyezők összesített kockázati tényezőn alapuló rangsorolása ([12] alapján)

Kockázati sorrend	Vegyület neve	Vegyület CAS-száma	Kockázati összesített pontérték
1.	Nikotin	1954.11.05	57
2.	Biszfenol-A	1980.05.07	57
3.	Szulfametaxazol	723-46-6	55
4.	Metamizol (nátriumsó)	68-89-3	53
5.	Diuron	330-54-1	52
6.	Nonilfenol	25152-54-3	51
7.	Üretán/etil-karbamát	51-79-6	51
8.	Karbamazepin	298-46-4	51
9.	Doxorubicin	23214-92-8	50
10.	Bisz(tributiltin)oxid	56-35-9	50
11.	Paracetamol	103-90-2	50
12.	Aminofenazon	1958.11.01	49
13.	Verapamil	52-53-9	46
14.	Karboplatin	41575-94-4	46
15.	Ciproteron	2098-66-0	46
16.	Pentaklorofenol (PCP)	87-86-5	46
17.	Benzotiazol	95-16-9	46
18.	Gemfibozil	25812-30-0	46
19.	Epoxikonazol	135319-73-2	45
20.	Simazin	122-34-9	45

6.2.4. SAR/QSAR-modellek

A szerkezetaktivitási összefüggés (*Structure-Activity Relationship* – SAR) és a mennyiségi szerkezetaktivitási összefüggés (*Quantitative Structure-Activity Relationship* – QSAR) modellek olyan matematikai modellek, amelyeket a vegyületek fizikokémiai, biológiai, ökotoxikológiai és környezeti hatására, sorsára vonatkozó becslésre használnak azok kémiai szerkezetének és tulajdonságainak ismeretében [13].

Az SAR olyan minőségi összefüggés, amely egy rendszert egy adott tulajdonság vagy hatás meglétével vagy éppen hiányával kapcsol össze. A QSAR pedig egy matematikai modell, amely a kémiai szerkezetből levezetett egy vagy több mennyiségi paramétert kapcsol össze egy tulajdonság vagy hatás mennyiségi mérőszámával.

A QSAR lényegében matematikai kapcsolatot ír le a molekulák szerkezeti jellemzői és valamilyen aktivitásadatuk között, mint a gyógyhatás vagy éppen a toxicitás. A mennyiségi függvénykapcsolat segítségével könnyebben meghatározható, hogy milyen tulajdonságok felelősek egy aktivitás létéért vagy hiányaért. A modell segítségével költséges kísérletek nélkül lehetséges új vegyületek különféle aktivitásértékeinek számszerű előrejelzése. A modell segítségével a moleku-

lák csoportosíthatók, osztályozhatók, megállapítható a humán egészségügyi vagy ökotoxikológiai hatásuk [14].

A QSAR-modell segítségével szervesanyag-keverékek mikroorganizmusokra kifejtett toxikus hatását lehet modellezni. Korábbi kutatások eredményei alapján egy 6-8-10 komponensű keverék egyes komponensei egyedi IC_{50} koncentrációinak 5%-a akár 50%-os gátlást is előidézhethet az ökotoxikológiai vizsgálati rendszerben.

A toxikus egységet az i -edik komponensre az alábbi összefüggéssel lehet leírni:

Toxikus egység az i komponensre (TU_i):

$$TU_i = \frac{C_i}{IC_{50i}}$$

A keverék toxicitási indexe:

$$MTI \text{ (Mixture Toxicity Index)} = 1 - \log M / \log M_0$$

Összegző index (AI):

$$AI \text{ (Assuming Index)} = 1/M - 1, \text{ ha } M \leq 1$$

$$AI = 1 - M, \text{ ha } M > 1$$

ahol:

C_i – az i komponens koncentrációja,

IC_{50i} – az i komponens toxicitása (az a koncentrációérték, amely 50%-os inhibíciót okoz).

$$M = TU_{\text{sum}} = \sum TU$$

$M_0 = M/a$ keverékben a legnagyobb TU_i

A QSAR-modell az úgynevezett egységes keverékre alkalmazva felírható:

$$\sum_{i=1}^n TU_i = n * TU_i = 1$$

$$TU_i = \frac{1}{n}$$

A fenti összefüggések csak akkor érvényesek, ha az n számú toxikus anyag keverékében a toxicitási index mindegyik anyagra azonos. Az i komponens 50%-os inhibíciót okozó koncentráció (C_i) értéke:

$$C_i = \frac{IC_{50,i}}{n}$$

QSAR-modellt az úgynevezett nem egységes keverékre alkalmazva felírható:

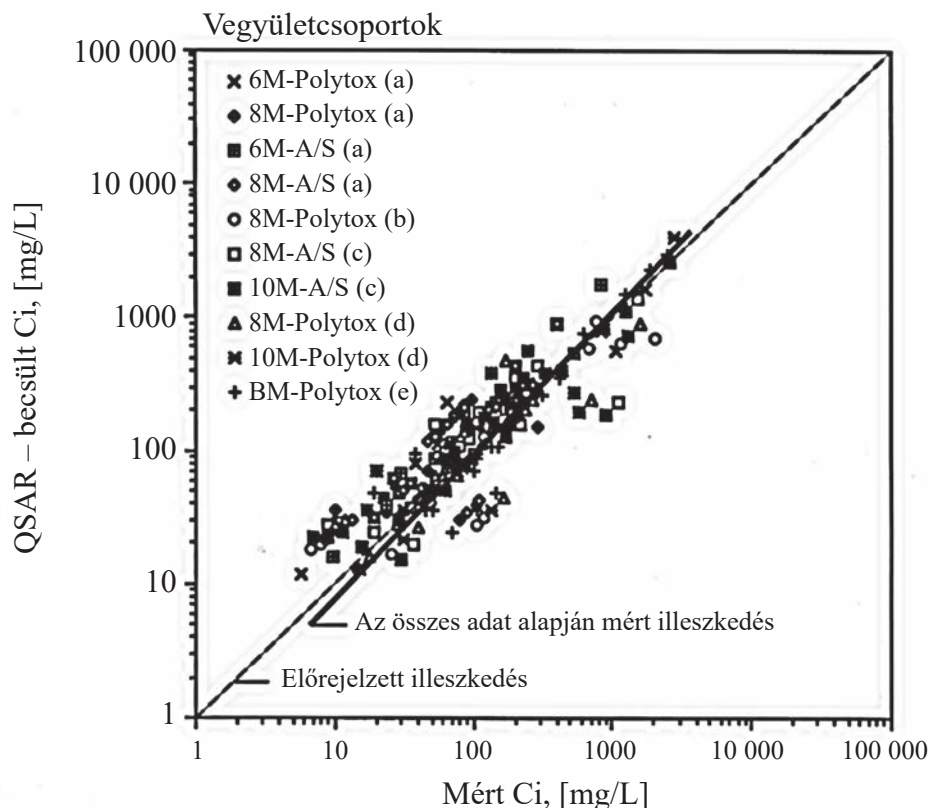
$$C_n = IC_{50,n} * [1 - \sum_{i=1}^{n-1} TU_i]$$

A nem egységes keverékeknél is kiszámítható az n -edik komponenshez tartozó koncentrációérték (C_n), amely a toxicitási végponton az együttes 50%-os inhibícióhoz tartozik. A számításhoz szükséges, hogy az egyes komponensek toxikus egység (TU) értékeit összegezzük:

$$\sum_i^{n-1} TU_i$$

és a komponens egyedi toxicitási értékét ($IC_{50,n}$) ismerjük.

A korábbi kutatásokban végzett vizsgálatokhoz két baktériumkultúrát (*Polytox* és *elevenszap*) használtak fel. A vizsgálatokat 66 kémiai vegyület esetében egyes, kettős, egységes és nem egységes keveréktípusok kialakításával végezték el. A kiválasztott 66 vegyület tipikus környezetszennyező vegyületekből (aromások, halogén alifások, alkánok, alkoholok, ketonok és éterek) lett összeállítva. A QSAR-modell segítségével különböző vegyületcsoportoknál az egyes komponensek mért (C_{im}) és számított (C_{isz}) koncentrációinak összefüggését is ki lehet számolni. A 6.10. ábra a mért és a modell által számított koncentrációértékek összefüggését mutatja be. Az összefüggés viszonylag erős korrelációs kapcsolatot ($r^2 = 0,80$) mutat [15].



6.10. ábra

QSAR-modell alapján a jelzett és a mért toxikus vegyületek koncentrációinak összefüggése ([15] alapján)

Nirmalakhandan és társai két és több szerves vegyület baktériumokra kifejtett együttes toxicitási hatását vizsgálták [15]. A vizsgált vegyületeknél toxicitási hatás az egyes vegyületek toxicitásának összegzésében jelentkezett. A kvantitatív összefüggések értékeléséhez a QSAR-modell alkalmazását javasolják. Az egyes vegyületek toxikus koncentráció értékeinek kimérésére a respirometrikus módszer javasolható, amely egyszerű és gyors módszernek tekinthető. A szerzők a QSAR-modell alkalmazásával 50 kémiai vegyület esetében végezték a toxicitási vizsgálatokat. Az 50 vegyületből vegyületcsoportokat is összeállítottak, és ezekkel is elvégezték a toxicitási vizsgálatokat. A mért és a modell által számított toxicitási értékek erős korrelációs kapcsolatot mutattak ($r^2 = 0,80$) [16].

6.2.5. Az ECOSAR-modell

Az ökológiai szerkezetaktivitási összefüggés (ECOSAR) gyakran használt QSAR-eszköz, amelyet az USA EPA fejlesztett ki egy vegyi anyag akut, azaz rövid távú és krónikus, azaz hosszú távú toxicitásának előrejelzésére. Az ECOSAR elsősorban a vízi szervezetekre, például halakra, gerinctelen víziállatokra és vízinövényekre alkalmazható. A digitális felületen futó program főbb jellemzői a következők:

- A szerkezetileg hasonló szerves vegyi anyagok csoportosítása a rendelkezésre álló, kísérletileg igazolt hatásdózisértékek felhasználásával.
- Az új vagy még nem tesztelt vegyi anyagok toxicitásának előrejelzése az adatbázisban szereplő vegyi anyagok fizikai-kémiai tulajdonságai alapján.
- Az új vagy még nem vizsgált vegyi anyagok legrepresentatívabb osztályának meghatározása.
- Az adatbázis folyamatos frissítése az elérhető forrásokból összegyűjtött adatsorok vagy benyújtott kutatások, tanulmányok alapján.
- Az ECOSAR-szoftver ingyenesen elérhető és használható bárki számára [17].

6.2.6. Kombinált módszer peszticidkeverékek ökológiai kockázatának meghatározására

A felszín alatti vizek peszticidszennyezéssel szembeni védelme prioritást élvez a globális környezetpolitikában, tekintve, hogy a felszín alatti vizek szennyeződése évtizedekig is tarthat, jelentős kárt okozhat az ivóvízbázisokban, befolyásolja a felszín alatti vizek minőségét, és veszélyt jelenthet a felszín alatti vizek ökoszisztémájára is. A növényvédő szerek szerepe a mezőgazdaság számára káros hatású baktériumok, gombák és gyomok visszaszorításában vitathatatlan, ezért a második világháború óta használatuk mind mennyiségileg, mind pedig a szerfajták számát tekintve jelentősen megnőtt [18]. A felszín alatti víztesteket érintő peszticidszennyezés Svédországon kívül az összes EU-tagállamban kimutatható [18]. Különösen problematikus a szennyezés a mediterrán térségben, ahol a száraz évszakban a felszín alatti vízkészletek is jelentősen csökkenhetnek. Fontos hangsúlyozni azt a tényt, hogy a felszín alatti víztesteket általában nem egyetlen peszticid szennyezi, hanem bennük különböző szennyező anyagok keveréke mutatható ki. E szennyezőanyag-keverékek gyakori előfordulása ellenére a jelenlegi EU-szabályozások szinte kizárólag az egyes vegyi anyagok kockázatértékelésére fókuszálnak. A peszticidkeverékek toxicitása azonban általában magasabb, mint az egyes komponensek toxicitása [19]. Ez azt jelenti, hogy a különböző vegyületek még akkor is hozzájárulhatnak a keverék teljes toxicitásához, ha külön-külön olyan alacsony koncentrációban fordulnak elő, amely nem vált ki káros hatást az édesvízi élővilágra.

Di Lorenzo és munkatársai a peszticidszennyeződés négy különböző kockázati forgatókönyvét vizsgálták 11 olaszországi alluviális, azaz folyóvízi hordalékos rétegben található felszín alatti vízbázisban, kiemelve közülük azt, amelyet a döntéshozók a kockázat csökkentésére legeredményesebben használhatnak [20]. Az 1. és a 2. forgatókönyvet a Víz Keretirányelv által meghatározott jó kémiai állapot elérésének megghiúsulására vonatkozó kockázatok bemutatására használták, míg a 3. és 4. forgatókönyv olyan ökológiai kockázatok bemutatására készült, amelyek a felszín alatti üregekben és víztartó közegekben előforduló élőlények, azaz a sztingofauna peszticidok általi veszélyeztetettségéből adódnak. A kockázatbecslést megalapozandó átfogó kutatást folytattak Olaszország középső területén, ahol az említett vízbázisokban 42 növényvédő szert vizsgáltak 120 mintavételi ponton, mintegy 6 éven keresztül.

Az EU Víz Keretirányelvében foglaltak elérésének peszticidek és peszticidkeverékek miatt történő meghiúsulására két forgatókönyvet mutattak be (1), (2). A kockázatok meghatározása az EU által kiadott *Útmutató a felszín alatti vizek állapotának meghatározásához és a trend értékeléséhez* [21] dokumentuma alapján történt, és 5 lépésből állt.

Az első lépés az egyes növényvédő szerek mintavételi pontokon mért értékeinek (MEC) meghatározása volt (az 1. forgatókönyvben átlagos MEC-értékekkel, a 2. forgatókönyvben maximális MEC-értékekkel dolgoztak). A mennyiségi meghatározás méréshatára (<LOQ) alatt jelentett koncentrációkat a LOQ felével megegyező értékekkel helyettesítették.

A második lépésben az egyes peszticideknél meghatározott MEC-értékek összevetése történt a felszín alatti vízminőség standardban (*Groundwater Quality Standards – GQS*) meghatározott értékkel, amely 0,1 µg/L, amely értéket a felszín alatti vizekről szóló irányelv (GDD, EC 2006) 1. számú melléklete rögzíti [22].

A harmadik pontban az egyes növényvédő szerek MEC-értékeinek összegzése (Σ_MEC) történt mintavételi helyenként.

A 4. lépésben a Σ_MEC értékét összevetették a felszín alatti vízminőség standardban meghatározott érték (0,1 µg/L) ötszörösével, 0,5 µg/L-rel (az egyes növényvédő szerek GQS-értékének 5-szöröse) a túllépések kimutatására.

Végül az 5. lépés a GQS-ben foglalt érték túllépésének meghatározása, mértékének kiszámítása volt a vizsgált víztartó rétegekben. A túllépések mértékét elfogadhatónak tekintették, ha az egyes MEC-értékek és/vagy a Σ_MEC -értékek túllépését a víztartó réteg mintavételi helyeinek kevesebb mint 20%-ában regisztrálták.

A 2. forgatókönyv esetében az egyes peszticidek legmagasabb koncentrációját vették figyelembe (max MEC), mert egy adott peszticidet ökológiai szempontból akkor is kockázatosnak kell tekinteni, ha magas koncentráció csak egyszer volt mérhető.

A peszticidekből és peszticid keverékekből adódó ökológiai kockázatokra két különböző forgatókönyvet készítettek (3. és 4. forgatókönyv) az összes mintavételi helyre, a GERAp eljárást követve.

A GERAp (*Groundwater Ecological Risk Assessment due to pesticides*) ötlépéses eljárás, amely két mérőszámra épül, nevezetesen az RQind és az RQmix. Az RQind a MEC (a 3. forgatókönyvben az átlagos, a 4.-ben pedig a maximális MEC-értékkel számolva) és az egyes peszticidek becsült hatás nélküli koncentrációjának (PNEC) arányából adódik.

$$RQ_{ind} = \frac{MEC}{PNEC}$$

A PNEC ebben az esetben egy peszticid olyan becsült koncentrációja, amely a felszín alatti vizek ökoszisztémáiban élő fajok jelentősebb részénél még nem okoz kedvezőtlen változásokat, ám a sztigobiotikus fajokkal végzett rövid távú biológiai vizsgálatok bizonytalansága miatt a PNEC-értékeket a felszíni, édesvízi rákfélék akut érzékenységi adataiból számították ki.

$$PNEC = \frac{EC50}{AF/CF}$$

Az EC50 azt a koncentrációt jelenti, amelynél a tesztelt szervezetek 50%-ánál valamilyen negatív hatás mutatható ki. Az AF (*assessment factor*) egy értékelési tényező, amely a PNEC számítása kapcsán felmerülő bizonytalanságokat számszerűsíti. A tengervíz AF-értéke mindig magasabb, mint az édesvízi AF-érték, mivel a tengervíz kapcsán kevesebb adat áll rendelkezésünkre. Az AF-értékét különböző vízi szervezetekre EU-direktívában rögzítették, a kutatásban vizsgált édesvízi rákfélék esetében az értéke 1000. A CF (*correction factor*) értéke 10 az Európai Gyógyszerügynökség

iránymutatásában foglaltak alapján [23]. A PNEC-értékek számítása ebben a kutatásban a *Crustacea taxonra* történt, az EC50- és az LC50-értékeket az egyes peszticidekre a rendelkezésre álló szakirodalomból gyűjtötték ki.

A vizek minőségét meghatározó szabványokat követve a peszticidkeverékekre vonatkozó kockázati tényező (RQ_{mix}) számítása az alábbi egyenlet alapján történt.

$$RQ_{mix} = \sum_{i=1}^n \frac{MEC_i}{PEC_i} = \sum_{i=1}^n RQ_{ind}$$

ahol n a vizsgált peszticidek száma az egyes mintavételi helyeken. Az RQ_{ind} az egyes peszticidek kockázati tényezője, amelynek számítása a fentebb bemutatott egyenlet alapján történt.

A GERAP-módszer 5 lépését az alábbiak szerint lehet összefoglalni.

Az első lépésben történt az RQ_{ind} , azaz az egyes peszticidek kockázati tényezőjének meghatározása minden vizsgált peszticidre, mindegyik mintavételi helyen.

A második lépés során történt az egyes peszticidek RQ_{ind} -értékeinek összevetése az „1” értékkel. (Emlékeztető: Ha az RQ értéke kisebb, mint 1, akkor nincs szükség beavatkozásra, hiszen a mért koncentráció kisebb a káros hatást kifejtő koncentrációnál; ha ez az érték nagyobb, mint 1, akkor további lépések szükségesek.) Azokban az esetekben, amikor az RQ_{ind} egyenlő volt vagy meghaladta az 1-et, ökológiai kockázat volt megállapítható.

A következő lépésben az RQ_{mix} értékének meghatározása történt az egyes mintavételi pontokon és összevetése az „1” értékkel. Ha az $RQ_{mix} \geq 1$, az ökológiai kockázat feltételezhető volt.

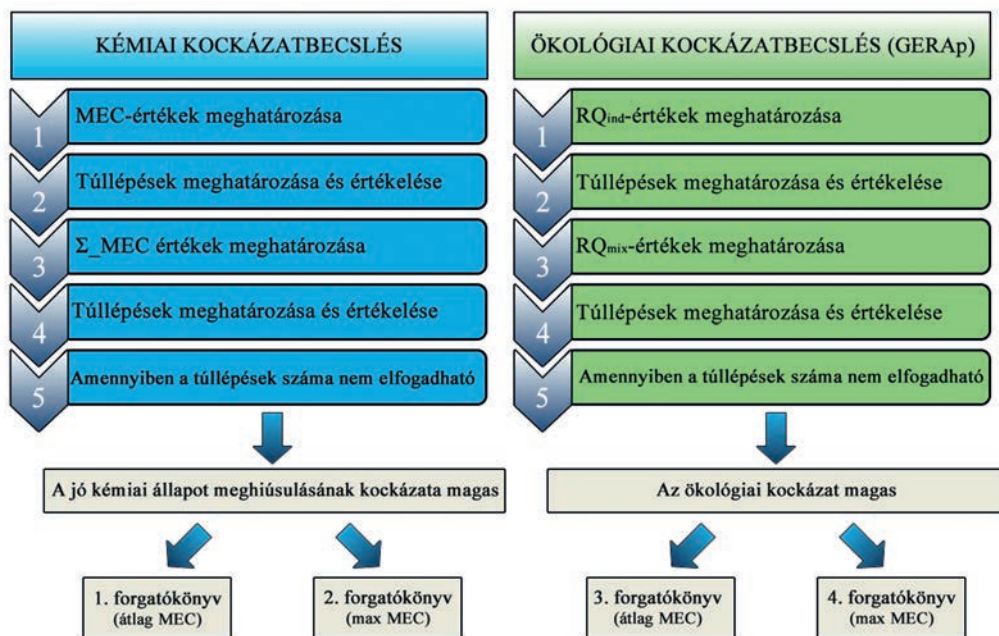
Az RQ_{mix} -értékek eloszlásának 75. percentilisének számítása következett a 4. lépésben a 11 vízáadó rétegre, amely egy olyan küszöbértéket eredményezett, amely felett a mintavételi helyeken jelentős ökológiai kockázat volt feltételezhető. A küszöbértéket meghaladó RQ_{mix} -értékek (ebben a vizsgálatban 5 ilyen volt) magas ökológiai kockázatot jeleztek.

Végül az 5. lépés során a túllépések mértékének számítása következett az egyes víztartó rétegekben. A túllépések mértékét elfogadhatónak tekintették, ha az RQ_{ind} túllépését (azaz az $RQ_{ind} \geq 1$ értéket) és/vagy az RQ_{mix} túllépését (azaz az $RQ_{mix} \geq 5$ értéket) a mintavételi helyek kevesebb mint 20%-ánál regisztrálták. A vízáadó rétegek esetében ökológiai kockázatot állapítottak meg, amennyiben az RQ_{ind} értéke meghaladta az 1-et, és magas ökológiai kockázatot állapítottak meg, ahol az RQ_{mix} értéke túllépte az 5-öt.

A kutatásban lefolytatott kémiai kockázatértékelés és ökológiai kockázatbecslés folyamatát a 6.11. ábra foglalja össze.

A kutatásban lefolytatott kockázatértékelés tehát 4 különböző forgatókönyv alapján történt, amelyek meglehetősen eltérő eredményt hoztak. Az 1. forgatókönyv, amelyben az átlagos MEC -értéket vetették össze a QQS-ben meghatározott számadattal, csupán egyetlen víztestben jelzett kockázatot, ahol 2-féle herbicid- és 1 rovarirtószer-származék koncentrációja volt elfogadhatatlan. A 2. forgatókönyvben a maximális MEC -értéket vették alapul, azaz a vizsgált időszakban mért értékek közül a legmagasabbal számoltak. Ebben a forgatókönyvben lényegesen nagyobb volt a kockázatnak kitett víztestek száma, 9 esetben elfogadhatatlan kockázatot sikerült megállapítani, ahol 19 peszticid koncentrációja volt jelentős. A 3. és a 4. forgatókönyvben kockázati tényező számítását végezték el, a 3. esetben átlagos, a 4.-nél pedig maximális MEC -értékkel számolva. Mindkét forgatókönyv szerint mind a 11 vizsgált víztest kockázatosnak minősült.

A tanulmány megállapítása szerint a kockázatbecslés reálisabb eredményt hozott azokban az esetekben, ahol a mért környezeti koncentráció legnagyobb értékével, azaz a maximális MEC -értékkel számoltak. A tanulmány szerzői a 2. és a 4. forgatókönyv kombinációját javasolták a kockázatsökkentő intézkedések kidolgozásához és ütemezéséhez.



6.11. ábra

A kémiai és ökológiai kockázatbecslés folyamatábrája ([20] alapján)

6.3. Összefoglalás

A szerves mikroszennyezők kockázatbecslése meglehetősen szerteágazó terület. Számos módszer létezik, amely alapul szolgálhat egy-egy ökológiai vagy környezeti kockázatbecslés elkészítéséhez, de jellemző, hogy a kutatások ezekre az alapokra építkezve saját módszertant dolgoznak ki. Az *RQ* vagy *HQ* rövidítéssel jelölt kockázati tényező számításával számos kutatásban, publikációban találkozhatunk, amelyet egy vegyület vagy keverék becsült vagy mért környezeti koncentrációja (*PEC* vagy *MEC*) és a becsült hatás nélküli koncentráció (*PNEC*) hányadosaként számolhatunk. A szerkezetaktivitási összefüggés (*Structure-Activity Relationship – SAR*) és a mennyiségi szerkezetaktivitási összefüggés (*Quantitative Structure-Activity Relationship – QSAR*) modellek olyan matematikai összefüggések, amelyeket a vegyületek fizikokémiai, biológiai, ökotoxikológiai és környezeti hatására, sorsára vonatkozó becslésre használnak. A pontozás- és rangsorolás-alapú kockázatbecslésnél több szempont alapján értékeljük a vizsgált vegyületeket, és az így kapott számérték alapján, kockázatuk szerint rangsorolhatók.

Összességében megállapítható, hogy a szerves mikroszennyezők kockázatértékelésére nincs általánosan elterjedt, elfogadott módszertan, jellemző, hogy hasonló alapokra építkezve egy-egy kutatás céljára továbbfejlesztett, optimalizált módszer használatos. A kockázatbecslési módszerek gyakori hiányossága, hogy nem minden esetben rendelkeznek megfelelő mennyiségű és elegendően részletes kiindulási információval. Általában előre kiválasztott 20-, 30-, esetleg 50-féle vegyületre fókuszálva végzik a vizsgálatokat, így természetesen átfogó kép a vizsgált területről nem kapható. Ellenben a vizsgált csoporton belül pontos prioritizálás végezhető, így megállapítható, mely vegyületek, vegyületcsoportok igényelnek nagyobb figyelmet, illetve – lehetőség szerint – kockázatcsökkentő intézkedéseket.

Bibliográfia

1. Kováts N, Gábor P. Ökológiai kockázatelemzés és -becslés, mint vizes élőhelyek kezelését megalapozó metodológia. 2001.
2. Chai Ching Hsia I, Shafie N, Razali N, Manap A, Salleh I. Using CHARM Modelling to Decide the use and Discharge of Surfactant at an Offshore EOR Project. 2018.
3. Embry M, Bachman A, Bell D, Boobis A, Cohen S, Dellarco M, et al. Risk assessment in the 21st century: Roadmap and matrix. *Critical Reviews in Toxicology*. 2014;44.
4. Petrović M, Hernando MD, Díaz-Cruz MS, Barceló D. Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review. *Journal of Chromatography A*. 2005;1067(1):1–14.
5. Cooper ER, Siewicki TC, Phillips K. Preliminary risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment. *Science of The Total Environment*. 2008;398(1):26–33.
6. Gros M, Petrović M, Ginebreda A, Barceló D. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environment International*. 2010;36(1):15–26.
7. Brack W, Dulio V, Slobodník J. The NORMAN Network and its activities on emerging environmental substances with a focus on effect-directed analysis of complex environmental contamination. *Environmental Sciences Europe*. 2012;24.
8. NORMAN-network. The Norman network Working Groups. [letöltve 2019 08. 12.]. Elérhető: www.norman-network.net/?q=Working%20Groups
9. NORMAN-network. NORMAN – EMPODAT Database. [letöltve 2019 08. 12.]. Elérhető: www.norman-network.net/empodat/
10. Dulio V, Bavel B, Brorström-Lundén E, Harmsen J, Hollender J, Schlabach M, et al. Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations. *Environmental Sciences Europe*. 2018;30.
11. Brack W. The Challenge: Prioritization of emerging pollutants. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2015;34:2181.
12. Molnár M, Gruiz K, Hajdu C, Nagy Z, Vaszita E, Fenyvesi É. Tiered approach for environmental risk assessment of emerging pollutants in aquatic systems. 2014.
13. Farkas O. Mennyiségi szerkezet-hatás összefüggések retenciós indexek és biológiai aktivitás előrejelzésére. Budapest: Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem; 2007.
14. Öllös G. Természetes és antropogén szerves anyagok. Budapest: Közlekedési Dokumentációs Kft.; 2007.
15. Xu S, Nirmalakhandan N. Use of QSAR models in predicting joint effects in multi-component mixtures of organic chemicals. *Water Research*. 1998;32(8):2391–2399.
16. Colborn T. Endocrine disruption from environmental toxicant. Rom WN, editor. Philadelphia: Lippincott-Raven Publishers; 1998.
17. EPA. Ecological Structure Activity Relationships (ECOSAR) Predictive Model. [cited 2019 Aug 10]. Elérhető: www.epa.gov/tsc-screening-tools/ecological-structure-activity-relationships-ecosar-predictive-model
18. Meffè R, de Bustamante I. Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. *Science of The Total Environment*. 2014;481:280–295.
19. EUROSTAT. Agri-environmental Indicator – Consumption of Pesticides 2016. [cited 2019 Nov 10]. Elérhető: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Agri-environmental_indicator_-_consumption_of_pesticides
20. Di Lorenzo T, Cifoni M, Fiasca B, Cioccio A, Galassi D. Ecological risk assessment of pesticide mixtures in the alluvial aquifers of central Italy: Toward more realistic scenarios for risk mitigation. *The Science of the Total Environment*. 2018;644:161–172.
21. European Commission (EC). Technical Guidance on groundwater status and trend assessment. Guidance Document No. 18. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). 2009.
22. Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006, on the protection of groundwater against pollution and deterioration. 2006.
23. European Medicines Agency (EMA). Guideline on assessing the environmental and human health risks of veterinary medicinal products in groundwater. 2018.

[Vákátoldal]

7. Mikroszennyezők jogi szabályozása

A fejezet célja ismertetni az olvasóval a környezetvédelmi és vízvédelmi intézkedéseket, valamint bemutatni az ehhez kapcsolódó jogszabályokat hazai és nemzetközi szinten.

A környezetvédelem mint jogi norma az emberi cselekedetekre, az emberi magatartásokra, valamint az életviszonyokra irányul. A szabályozások célja pedig, hogy betartásukkal hasznosnak a környezetre, és a környezeti elemek károsodása vagy ne következzen be, vagy pedig a lehető legkisebb mértékű legyen. Azaz a környezet védelme, a környezeti elemek állapotának hosszú távú megőrzése a fő cél. A környezetvédelem komplexitásából adódóan ez a hatás sokféle módon nyilvánulhat meg. Azaz lehet közvetlenül egy-egy környezeti elem védelmére irányuló (mint például a vízvédelem, amely egyértelműen a vizek védelmét szolgálja), illetve áttételes (mint például egy konferencia a fenntartható fejlődés témakörében, amely cselekvéssor közvetlenül nem a környezetet óvja, azonban hatására a szakemberek figyelmét felhívják egy adott problémakörre) [1].

A környezetvédelem sokféle területre kiterjed, és értelmezése is több szempont szerint megközelíthető. A környezetvédelem tárgya az ember és a többi élőlény életterének védelme, amelynek részterületei különböző szegmensekre specializálódtak. A szabályozások általi egyes cselekvések a többi dimenzióra is kihathatnak. Így például a levegővédelem vagy a talajvédelem általi meghatározott cselekvéssor hatással van a vízvédelemre is.

A jegyzet fókuszpontjában azok a mikroszennyezők állnak, amelyek a vizeinkbe is bekerülhetnek, és ezáltal az emberi egészségre káros hatást fejthetnek ki. Ismertetjük a környezeti elemek sérülékenységét, valamint a mikroszennyező anyagok környezetkárosító hatásait, a környezetben való terjedését is. Bemutatjuk, hogy politikai szinten milyen jogi szabályozásokat szükséges létrehozni, valamint milyen jogi eszközrendszer kodifikálódott a környezet védelme érdekében.

A téma komplexitása miatt elsőként a magyarországi jogrendszert ismerteti a fejezet általánosan, majd több kategóriára bontva a meghatározó törvényeket és kormányrendeleteket mutatja be.

Továbbá vannak olyan nemzetközi egyezmények, illetve különböző direktívák, amelyek erős hatást gyakorolnak a hazai jogalkotásra is. Mindezek hozzájárulnak a hazai vízellátási szféra jogi részéhez. A jogszabályok folyamatosan frissülnek, illetve az egyes szabályozások ideiglenesek, és vannak olyan különleges rendelkezések is, amelyek csak speciális helyzetekben alkalmazandók. Emiatt az olvasó figyelmét felhívjuk arra, hogy a fejezetben felsorolt jogszabályokat olvasva nézzen utána, nem frissítették-e már a könyv megjelenése óta azokat.

A jogszabályok agilitációja ellenére vannak olyan alapelvek a vízellátás területén belül is, amelyek valószínűleg nem változnak, esetlegesen csak kiegészülnek, és a későbbiekben is mérvadó alapként fennmaradnak. A víziközmű ágazatban dolgozó szakembereknek fontos ismerniük a jogszabályi alapokat, hogy a munkájukat hatékonyan és szakszerűen tudják ellátni.

7.1. Jogszabályi hierarchia Magyarországon

A magyarországi jogrendszer alapjait az Alaptörvény jelenti, és hierarchikusan ebből eredeztethető az összes többi jogi norma. Az Alaptörvény határozza meg a jogszabályok egymásra utaltságát [2]. Az Alaptörvény az az elsődleges jogforrás, amely Magyarországon az alapvető jogokat és kötelezettségeket tartalmazza, továbbá meghatározza a jogi alá-fölé rendeltségi viszonyt a jogszabályokon belül (7.1. táblázat).

7.1. táblázat

A jogszabályok csoportosítása [2]

Jogszabályok
Alaptörvény
Törvény
Kormányrendelet
Miniszterelnöki rendelet
Miniszteri rendelet
Magyar Nemzeti Bank elnökének rendelete
Önálló szabályozó szerv vezetőjének rendelete
Önkormányzati rendelet

Nem jogi kategória az egy-egy kisebb közösség, helyi szervezet működését segítő szabályzatok, például a működési szabályzatok, *alapelvek, előírások, nyilatkozatok, belső rendszeri szabályzatok*, házirendek, *etikett, illem* stb., amelyek betartása az adott közösség tagjaként kötelező vagy legalábbis elvárt.

A helyi, regionális szervezetek is hozhatnak működési területükön belüli szabályokat. Mind ezeknek fontos kritériuma, hogy a magasabb szintű szabályozásokkal nem ütközhetnek. Az összes kormányrendelet egy ratifikált törvényen alapszik. A helyi önkormányzatok működése pedig a területi sajátosságoktól függően a helyi sajátosságokhoz illeszkedik. A rendeletek és törvények általánosságra, míg az önkormányzati rendeletek a helyi specifikus környezetbe adaptálódva, adott régióra vonatkoznak. Azonban, mivel a hierarchiában alsóbb szintet foglalnak el, ezért egy önkormányzati rendelet csak olyan tételre tartalmazhat, amelyek a felette álló rendeletnek is megfelelnek, azzal nem ellentétes értelműek, és nem ütköznek egyéb, hatályban lévő hazai jogszabállyal [3].

A jogi szabályozás egyik alapkövetelménye az, hogy ellentmondástól mentes legyen. Ebből ered, hogy magasabb szintű jogforrással alacsonyabb szintű nem ütközhet. Magyarországon a vízellátásra vonatkozólag különböző jogszabályok is a jogi hierarchiának megfelelően működnek. A magasabb rendű jogszabályok általánosságban határozzák meg az adott témát, és a helyi, önkormányzati rendeletek azok, amelyek specifikusan a környezeti adottságokhoz igazodva, az adott területre koncentrálnak.

A jogszabályok hatálya kiterjedhet időben, területileg, valamint személyileg. Az időbeli kiterjedés arra vonatkozik, hogy mikortól meddig hatályos a jogszabály. Így értelemszerűen visszamenően nem lehet alkalmazni egy jogszabályt, mert meghozatala előtt még más körülmények voltak érvényben. A területi kiterjedés földrajzilag határozza meg a jogszabály érvényességét. A személyi kiterjedés azt határozza meg, hogy magánszemélyre vagy bizonyos munkakörben lévő egyénre vonatkozik-e a jogszabály.

A jogszabályok kisebb egységekből épülnek fel, amelyeknél a jogi norma az a legkisebb egysége a jognak, amely még önállóan értelmezhető. A szakaszokra tagolás pedig a könnyebb érthetőséget, tagolhatóságot, valamint a visszakereshetőséget és a jogszabályra való hivatkozást könnyíti meg.

7.2. A környezeti elemek védelmére vonatkozó jogszabályok

A magyarországi környezetvédelmi jogrendszer egyik meghatározó mérföldköve az 1995. évi LIII. törvény [4] a környezet védelmének általános szabályairól. Ennek a törvénynek a célja olyan harmonikus kapcsolat kialakítása az ember és környezete között, amely hosszú távra képes biztosítani a fenntartható fejlődést, azonban mindezt úgy, hogy emellett a gazdasági, társadalmi fejlődéseket összhangba hozza, és a lakossági részvételt is elősegíti a környezetvédelem ügyében. A törvény hatálya kiterjed a környezet élettelen és élő elemeire, a környezethasználatból eredő környezetterhelésre, környezeti veszélyeztetésre, valamint a szennyező tevékenységekre. Ez a törvény meghozatalának pillanatában még nem volt teljes. Magyarországnak az Európai Unióhoz való csatlakozását megelőzően többféle előkészületet kellett megvalósítania. Ekkoriban a teljes jogharmonizáció még nem valósult meg. Az akkori időszakban sokféle program és pályázati tervezet volt, amelynek végleges iránya még nem valósult meg, így ez a törvény sok szakaszában nyitott maradt annak érdekében, hogy a leendő kormányrendeletek és egyéb jogszabályok harmonizációja könnyebben kodifikálódhasson. Mostanra, a 2019-es évre ezen környezetvédelmi törvény az elmúlt időszakok fejlesztéseinek köszönhetően már teljessé vált. Több, a környezetvédelem elemeihez kapcsolódó kormányrendelet alapját képezi [2].

A környezetvédelem a magyarországi jogi környezetben azért fontos, mert ezzel meghatározzuk a jelenleg rendelkezésre álló jogi keretet, és rámutathatunk arra, milyen intézkedéssorozat szükséges a továbbfejlesztéshez. Mivel az összes környezeti elem csak korlátozottan áll rendelkezésünkre, ezért szükséges azok védelme. Továbbá alapelveként elmondható az is, hogy egy-egy nemzet értékrendje a jogi struktúrájából kiolvasható. Azaz, amit a jogszabály véd, azt az adott nemzet fontosnak és értékesnek tartja, így a nemzet értékrendszerét is tükrözi az adott ország törvényeinek irányultsága.

A jelenleg érvényes jogszabályok között megtalálhatók azok a jogi alapelvek, amelyek a környezetvédelemre vonatkoznak. Az alapelvek több csoportba is sorolhatók. Csoportosíthatók aszerint, hogy a környezetpolitika általános elveihez tartoznak-e, amellyel a környezetpolitika legáltalánosabb kereteit határozzák meg. Az ilyen jellegű jogi szabályozások többnyire a konkrét esetekre nem adnak választ. Lehet irányultság szerint is meghatározni az elveket, amelyek többnyire egy-egy nagyobb szervezet jogalkotási folyamatát befolyásolják, és a nemzetközi jogrendszerek kialakításában fontos szerepet töltenek be. Továbbá a legkisebb, legspecifikusabb egységre vonatkozó alapelvek azok, amelyek a jogi elvek egy-egy szakterületére specializálódnak. Ilyen például a vízellátásra vagy hulladékra specializálódott törvények. Tehát a környezetjogi elveket lehet szűkebb és tágabb értelemben is vizsgálni.

Mindezeket az 1995. LIII. környezetvédelmi törvény a 6–12. § szerint az alábbiakban csoportosítja:

- Elővigyázatosság, megelőzés, helyreállítás elve,
- Felelősség elve,
- Együttműködés elve,
- Tájékoztatás, tájékoztatás és nyilvánosság elve.

A fenti felsorolásból szembetűnik, hogy a hazai környezetvédelmi törvény lényegében egy általános, összefoglaló jogszabályi keretet ad. Ez a törvény a folyamatos jogszabályi integrációt alapozta meg, amely a környezet védelmét hivatott szolgálni egy-egy szakterületen belül.

További jelentős alapelvek:

- Szennyező fizet elv,
- Forrásnál való fellépés,

- Helyreállítás elve,
- Fenntartható, harmonikus fejlődés elve,
- Tervszerűség elve,
- Felelősségvállalás elve.

Az Európai Unióhoz való csatlakozás feltétele volt a jogharmonizáció megteremtése, és a gyakorlatba való átültetése. Ez Magyarországon sokféle környezetvédelmi intézkedés keretében zajlott, amelyek közül a legjelentősebbek:

- Szennyvízelvezetés-csatornahálózat kiépítése,
- Ivóvízjavító Program,
- Vízbiztonsági Terv bevezetése,
- Országos Környezeti Kármentesítési Program,
- Országos Hulladékgazdálkodási Terv.

A környezeti elemek védelmére, azaz a szennyeződés bejutásának megakadályozására vonatkozó jogszabályok közül sokat meg lehet említeni. Mivel jelen jegyzet központi témája a víz, ezért olyan jogszabályokat elemez a fejezet, amelyek a vízvédelemhez közvetlenül vagy közvetetten kapcsolódnak.

A vízre, valamint a víztartó rétegekre és ezek közvetlen környezetének védelmére irányuló jogszabályok között megtalálhatók a vízbázis védelmére vonatkozó, a mezőgazdaságra vonatkozó, a vízfelhasználást taglaló, valamint a nitrátérzékeny területek védelmét szolgáló jogszabályok.

A szennyezést potenciálisan kibocsátó szektorokra vonatkozó jogszabályok közé sorolható a szennyvizekre, azok elvezetésére, kezelésére, tisztítására, valamint befogadóba való engedésére vonatkozó jogszabályok. Ezeknek az a célja, hogy a környezetbe kikerülő szennyeződések minimalizálják.

A hulladékgyűjtésre, hulladékátrakó állomásokra, valamint a hulladéklerakókra vonatkozó jogszabályok is azt a célt szolgálják, hogy a keletkezett hulladékok, valamint ezek szállítása, kezelése és lerakása szakszerűen valósuljon meg, és a környezetkárosodás kockázatát minimalizálják.

A közlekedés, illetve ezen belül a vízi közlekedés is jelentős hatást gyakorol a (felszíni) vizek állapotára. A jogszabályok között néhány olyan tevékenységet is felsorolnak, amelyek a vízi élővilágot módosíthatják, befolyásolhatják. Ilyen például a vízi közlekedés, a halászat, valamint az egyéb, vízfelületen végzett tevékenység.

A jogszabályok másik csoportját alkotják a vízszolgáltatást közvetve vagy közvetlenül érintő jogszabályok. Ezek közé sorolható a minőségre, valamint azok ellenőrzési módjára irányuló, a személyi feltételeket részletező, adatszolgáltatási kötelezettséget meghatározó, valamint a vízszolgáltatás biztonságára vonatkozó jogszabályok, amelyek:

- 123/1997. (VII. 18.) Kormányrendelet a vízbázisok, a távlati vízbázisok, valamint az ivóvízellátást szolgáló vízi létesítmények védelméről,
- 240/2000. (XII. 23.) Kormányrendelet a települési szennyvíztisztítás szempontjából érzékeny felszíni vizek és vízgyűjtőterületük kijelöléséről,
- 201/2001. (X. 29.) Kormányrendelet az ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről,
- 50/2001. (IV. 3.) Kormányrendelet a szennyvizek és szennyvíziszapok mezőgazdasági felhasználásának és kezelésének szabályairól,
- 219/2004. (VII. 21.) Kormányrendelet a felszín alatti vizek védelméről,
- 220/2004. (VII. 21.) Kormányrendelet a felszíni vizek minősége védelmének szabályairól,
- 221/2004. (VII. 21.) Kormányrendelet a vízgyűjtő-gazdálkodás egyes szabályairól,
- 30/2004. (XII. 30.) [KvVM](#) rendelet a felszín alatti vizek vizsgálatának egyes szabályairól,

- 31/2004. (XII. 30.) KvVM rendelet a felszíni vizek megfigyelésének és állapotértékelésének egyes szabályairól,
- 89/2004. (V. 15.) FVM rendelet a növényvédő szerek forgalomba hozatalának és felhasználásának engedélyezéséről, valamint a növényvédő szerek csomagolásáról, jelöléséről, tárolásáról és szállításáról,
- 314/2005. (XII. 25.) Kormányrendelet a környezeti hatásvizsgálati és az egységes környezet-használati engedélyezési eljárásról,
- 20/2006. (IV. 5.) KvVM rendelet a hulladéklerakással, valamint a hulladéklerakóval kapcsolatos egyes szabályokról és feltételekről,
- 27/2006. (II. 7.) Kormányrendelet a vizek mezőgazdasági eredetű nitrátszennyezéssel szembeni védelméről,
- 2008. XLVI. törvény az élelmiszerláncról és hatósági felügyeletéről,
- 6/2009. KvVM-EüM-FVM (IV. 14.) együttes rendelet a földtani közeg és a felszín alatti víz szennyezéssel szembeni védelméhez szükséges határértékekről és a szennyezések méréséről,
- 2012. évi CLXVI. törvény a létfontosságú rendszerek és létesítmények azonosításáról, kijelöléséről és védelméről,
- 379/2015. (XII. 8.) Kormányrendelet Magyarország települési szennyvíz-elvezetési és -tisztítási helyzetét nyilvántartó Településsoros Jegyzékről és Tájékoztató Jegyzékről, valamint a szennyvíz-elvezetési agglomerációk lehatárolásáról,
- 8/2017. (VI. 30.) HM rendelet a honvédelmi feladatokkal kapcsolatos sajátos környezet-használatokról, valamint a honvédelmi szervezeteknél foglalkoztatott környezetvédelmi megbízottak alkalmazási és képzési feltételeiről.

7.3. Nemzetközi környezet- és vízjog

A környezetjog alapjai a két világháború utáni demográfiai és ipari forradalmat követő időszakban alapozódtak meg. A vegyipar és technológia fellendülésének köszönhetően újabb és újabb termékeket, valamint újabb és újabb vegyületeket is előállítottak. Eleinte nem foglalkoztak mindezek környezetre gyakorolt hatásával. Azonban egy idő után a felgyülemlett hulladék mennyisége, a látványos és jelentős környezetpusztulás, a kimeríthetetlennek hitt energiaforrások korlátozottsága cselekvésre sarkallta több nemzet vezetőjét is. Az Egyesült Nemzetek főtitkárának felkérésére 27 állam képviselőjében számos tudós három éven át készítette elő az első, mérőföldkönek számító 1972-es stockholmi környezetvédelmi konferenciát. A nemzetközi környezetjog ettől kezdődően számítható.

A szerves mikroszennyezők kapcsán 2001-ben Stockholmban világméretű konferenciát rendeztek, ahol a „piszkos 12” perzisztens vegyületet határozták meg. Ennek előzménye, hogy az ENSZ Környezetvédelmi Programja (*UN Environment Programme – UNEP*) 1995-ben a POP-anyagok (Persistent Organic Pollutants, azaz perzisztens szerves vegyületek) kezelésére szólította fel a világ államait, valamint az 1998-as Aarhusi Jegyzőkönyv, amely az említett POP-anyagokat tárgyalja. A stockholmi konferencia után 2004-ben 50 tagállam írta alá a stockholmi egyezményt. Magyarország 2008-ban ratifikálta. Az egyezmény teljesítése értelmében egy Nemzeti Intézkedési Tervet hozott létre. Ebben meghatározta, hogy mely POP-anyagokat kell kivonni a kereskedelemről, és mely ipari segédanyagok, illetve szennyezők azok, amelyek ebbe a kategóriába sorolhatók.

A magyarországi jogrendszer jelenlegi helyzetére jellemző, hogy az Európai Unió egyik tagállamként a nemzetközi irányelvek, rendeletek, valamint egyéb kézikönyvek megjelenése hatással

van a kodifikációs folyamatokra. A bennük foglalt irányelvek és szabályozások segítenek egy olyan, határokon átívelő környezetvédelmi stratégiát megvalósítani, amely hazánk érdekeit is képviseli. Mindezek által érthető, hogy az európai uniós, valamint globális szintű jogalkotás miért tud nagy hatást gyakorolni a hazai törvénykezésre.

Azonban meg kell jegyezni, hogy az európai uniós, valamint az Egészségügyi Világszervezet (*World Health Organization* – WHO) által kiadott kézikönyvek világszintű érvényességét hazánk is elfogadja, és a legtöbb javaslatot átveszi, illetve kötelező érvényüként alkalmazza. A magyarországi jogalkotás figyelembe veszi tehát az Európai Unióban megalkotott irányelveket, és aktív részt vállal a környezetállapot megóvását célzó intézkedésekben.

7.4. Nemzetközi szabályozás

Ebben a részben a szennyező anyagokkal kapcsolatos két nemzetközi egyezmény – a Stockholmi Egyezmény [5] és a Rotterdami Egyezmény [6] – szabályozásai vannak kifejtve. Az egyezmények nemzetközi szintűek, azonban a megvalósításhoz szükségesek európai uniós, illetve tagállami jogszabályok is. A 7.2. táblázat az egyezmények különböző szintű végrehajtási rendeleteit tartalmazza.

7.2. táblázat

Nemzetközi egyezmények különböző szintű végrehajtási rendeletei (Vas László)

Nemzetközi	Európai Unió	Magyarország
<i>Stockholmi Egyezmény</i> [5]	850/2004/EK rendelet [7]	2008. évi V. törvény [8]
<i>Rotterdami Egyezmény</i> [6]	689/2008/EK rendelet [9]	123/2009. (VI.12.) Kormányrendelet [10]

7.4.1. Stockholmi Egyezmény

A szerves (mikro)szennyező anyagokkal kapcsolatos legfontosabb nemzetközi szabályozás a Stockholmi Egyezmény (*Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*), amelyet 2001-ben írtak alá, és 2004-ben lépett hatályba [11]. Az egyezmény a perzisztens (tartós, megmaradó) szerves vegyületekre (*Persistent Organic Pollutant* – POP) hívja fel a figyelmet. Ilyen anyagnak számít egy vegyület, ha:

- erősen mérgező;
- perzisztens, azaz nagyon lassan bomlik csak le a környezetben nem veszélyes anyagokká;
- nagy távolságra szállítható, a légkörben, a vizekben és egyes élőlények szöveteiben, így országhatárokon áterjedő hatással is számolni kell;
- bioakkumulatív, azaz felhalmozódik az élőlények zsírszöveteiben.

A kezdeti, 2004. május 17-ei hatálybalépésekor 128 aláíró ország után 2013 februárjában már 178-an voltak az egyezmény szerződő felei. 2020-ban összesen 184 csatlakozó állam van, amelyek közé nem tartoznak a korábban aláíró felek közül az USA, Olaszország, Izrael, Haiti, Brunei és Malajzia, mivel nem ratifikálták a szerződést [12].

Az Egyezmény a perzisztens szerves vegyületeket három kategóriába sorolja (A, B, C), a három kategóriába tartozó anyagokat és a „kezelés” módját külön mellékletek tartalmazzák.

Az Egyezmény mellékleteiben az anyagok listáját folyamatosan felülvizsgálják. A kezdeti (2001) listát kibővítették 2009-ben, 2011-ben, 2013-ban és 2015-ben. A Stockholmi Egyezmény nemzeti intézkedési tervek készítését írja elő (7. cikk). Az első európai intézkedési terv kidolgozására

2007-ben került sor *Közösségi intézkedési terv* címmel [SEC (2007) 341], amelyet 2014-ben aktualizáltak [COM (2014) 306 final]. 2019-ben a második intézkedési tervet is felülvizsgálták és aktualizálták [COM (2018) 848 final]. Magyarországon 2020-ban a Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium által 2009-ben kidolgozott *Nemzeti POP Intézkedési Terv – A környezetben tartósan megmaradó szerves szennyező anyagok (POP) csökkentését célzó intézkedések* dokumentum van érvényben [13].

„A” melléklet

Az „A” melléklet a megszüntetendő anyagokat listázza. Az aláíróknak a mellékletben felsorolt anyagok gyártását és használatát (bizonyos kivételekkel) meg kell szüntetniük.

A mellékletben felsorolt vegyületek:

- aldrin,
- klordán,
- klórdekon,
- dekabrom-difenil-éter,
- dieldrin,
- endrin,
- heptaklór,
- hexabrom-bifenil,
- hexa-bromo-ciklododekán,
- hexabrom-difenil-éter és heptabrom-difenil-éter,
- hexaklórbenzol (HCB),
- hexaklór-butadién (HCBd),
- alfa-hexaklór-ciklohexán,
- béta-hexaklór-ciklohexán,
- lindán (gamma-hexaklór-ciklohexán),
- mirex,
- pentaklórbenzol,
- pentaklórfenol, valamint sói és éterei,
- poliklórozott bifenilek (PCB),
- poliklórozott naftének,
- rövidláncú klórozott paraffinok,
- technikai endoszulfán és izomerjei,
- tetrabromo-difenil-éter és pentabromo-difenil-éter,
- toxafén.

Egyes vegyületekre kivételek vannak, amelyek lehetővé teszik a laboratóriumi kutatásokat, referencia mintaként való felhasználásukat, illetve egyes vegyületek esetén a hatálybalépés előtt már legyártott vegyületek is kivételt képezhetnek. Ezeket a kivételeket folyamatosan felülbírálják. A legfrissebb kivételek listáját a Stockholmi Egyezmény weboldalán (chm.pops.int) folyamatosan nyomon lehet követni [14].

„B” melléklet

A „B” melléklet a korlátozott anyagokat listázza. Az aláíróknak a mellékletben felsorolt anyagok gyártását és felhasználását korlátozniuk kell, figyelembe véve a mellékletben felsorolt kivételeket.

A mellékletben felsorolt vegyületek:

- DDT,
- perfluoroktán-szulfonsav és sói, valamint perfluoroktán-szulfonil-fluorid.

Kivételek:

DDT-t járványtani vektorok megfékezésére lehet használni a „B” melléklet II. részének megfelelően. A gyártása és felhasználása köztes anyagként történik a dicofol és egyéb anyagok gyártása közben.

Perfluoroktán-szulfonsavat és sóit, valamint perfluoroktán-szulfonil-fluoridot gyártani engedélyköteles felhasználási tevékenységekhez lehet. A különböző felhasználási módokat a „B” melléklet III. része szabályozza.

„C” melléklet

A „C” mellékletben felsorolt vegyületek akaratlan kibocsátását kell csökkenteni. A cél folyamatos minimalizálás, vagy ahol megvalósítható, teljes megszüntetés.

A mellékletben felsorolt vegyületek (az „A” mellékletben is megnevezett vegyületek dőlt betűvel szerepelnek):

- *hexaklórbenzol (HCB)*,
- *hexaklór-butadién (HCBD)*,
- *pentaklórbenzol*,
- *poliklórozott bifenilek (PCB)*,
- *poliklórozott-dibenzo-para-dioxin (PCDD)*,
- *poliklórozott-dibenzo-furán (PCDF)*,
- *poliklórozott naftének*.

7.4.2. Rotterdami Egyezmény

A Rotterdami Egyezmény (*Rotterdam Convention on the Prior Informed Consent Procedure for Certain Hazardous Chemicals and Pesticides in International Trade*) bizonyos veszélyes anyagok nemzetközi kereskedelmét szabályozza [6] [9]. Az Egyezmény III. mellékletében szereplő veszélyes vegyi anyagok kivitele csak az importáló fél előzetes tájékoztatásán alapuló jóváhagyásával (*Prior Informed Consent – PIC*) történhet. Az exportáló félnek a kiviteli bejelentési eljárást kell lefolytatnia (Export Notification).

Az Egyezmény tárgyi hatálya alá tartoznak a tiltott vagy szigorúan korlátozott vegyi anyagok és a szigorúan kockázatos peszticidformulák. Az Egyezmény nem vonatkozik a narkotikumokra, a radioaktív anyagokra, a hulladékokra, a vegyi fegyverekre, a gyógyszerekre (emberi vagy állati), az ételre és az olyan vegyi anyagokra; amelyek nincsenek hatással az emberi egészségre vagy a környezetre.

A mellékletekbe történő felvételtől a háromévente megrendezett tanácskozás dönt.

Az Egyezmény II. melléklete szabályozza azokat a kritériumokat, amelyek alapján tiltottnak vagy szigorúan korlátozottan sorolnak be vegyi anyagokat.

Az Egyezmény III. mellékletében található a vegyi anyagok listája, amelyek az előzetes tájékoztatási eljárás hatálya alá tartoznak (7.3. táblázat). A melléklet több kategóriába sorolja a vegyi anyagokat: peszticid, szigorúan kockázatos peszticidformula, ipari.

7.3. táblázat

Előzetes tájékoztatási eljárásra kötelezett vegyi anyagok [6] [9]

Vegyi anyag	Kategória
<i>Lindán</i>	Peszticid
<i>Higany, higanyvegyületek</i>	Peszticid
<i>Metamidofosz</i>	Peszticid
<i>Monokrotofosz</i>	Peszticid
<i>Paration</i>	Peszticid
<i>Pentaklorfenol, valamint sói és észterei</i>	Peszticid
<i>Toxafén</i>	Peszticid
<i>Triklórfon</i>	Peszticid
<i>Poritható vegyületek, amelyek az alábbiak kombinációját tartalmazzák: Benomil legalább 7%-ban Karbofurán legalább 10%-ban Tirám legalább 15%-ban</i>	Szigorúan kockázatos peszticid formula
<i>Foszfamidon</i>	Szigorúan kockázatos peszticid formula
<i>Metil-paration</i>	Szigorúan kockázatos peszticid formula
<i>Azbeszt Aktinolit Antofillit Amozit Krokidolit Tremolit</i>	Ipari
<i>Kereskedelmi okta-bromo-difenil-éter, amely tartalmaz: Hexa-bromo-difenil-étert Hepta-bromo-difenil-étert</i>	Ipari
<i>Kereskedelmi penta-bromo-difenil-éter, amely tartalmaz: Tetra-bromo-difenil-étert Penta-bromo-difenil-étert</i>	Ipari
<i>Perfluor-oktán-szulfonsav, perfluor-oktán-szulfonát, perfluor-oktán-szulfonamid, perfluor-oktán-szulfonil</i>	Ipari
<i>Polibromozott bifenilek (PBB)</i>	Ipari
<i>Poliklórozott bifenilek (PCB)</i>	Ipari
<i>Poliklórozott terfenilek (PCT)</i>	Ipari
<i>Rövid láncú klórozott paraffinok</i>	Ipari
<i>Ólom-tetraetil</i>	Ipari
<i>Ólom-tetrametil</i>	Ipari
<i>2-3 dibróm-propil-foszfát</i>	Ipari
<i>Minden tributil-ón vegyület, amely tartalmaz: tributil-ón-oxid, tributil-ón-fluorid, tributil-ón-metakrilát, tributil-ón-benzoát, tributil-ón-klorid, tributil-ón-linoit, tributil-ón-naftén</i>	Peszticid/ipari

Az Egyezmény V. melléklete szabályozza a kiviteli bejelentési eljárás során szükséges információkat.

7.5. EU-s szabályozás

7.5.1. 850/2004/EK rendelet

850/2004/EK rendelet (2004. 04. 29.) a környezetben tartósan megmaradó szerves szennyező anyagokról és a 79/117/EGK irányelv módosításáról [7].

689/2008/EK rendelet európai parlamenti és tanácsi rendelet alapján egyes vegyi anyagokra vonatkozó közösségi behozatali határozatok elfogadásáról [9].

850/2004/EK rendelet (2004. 04. 29.) a Stockholmi Egyezmény európai uniós szintű végrehajtási rendelete [7]. A rendelet az Egyezménnyel összhangban tárgyalja a három mellékletben felsorolt anyagok gyártásának és felhasználásának megszüntetését, korlátozását vagy akaratlan kibocsátását. Ezeken túl részletesebb utasításokat ad a különböző anyagok gyártásának beszüntetéséről, a monitoringról, különböző helyzetekben készítendő cselekvési vagy intézkedési tervekről és a forrásokról. A rendelet nagy hangsúlyt fektet a hulladékok kezelésére és ártalmatlanítására is.

A rendelet értelmében megfelelő programokat és mechanizmusokat kell létrehozni, hogy megfelelő megfigyelési adatok álljanak rendelkezésre a környezetben lévő dioxinokról, furánokról és PCB-kről.

Az Egyezmény értelmében a hulladékokban lévő, a környezetben tartósan megmaradó szerves szennyezőanyag-tartalmat le kell bontani, vagy visszafordíthatatlan módon olyan anyagokká kell átalakítani, amelyek nem rendelkeznek hasonló tulajdonságokkal, amennyiben nincsenek környezetvédelmi szempontból előnyösebb egyéb eljárások.

A Bizottságnak és a tagállamoknak együtt kell működniük a technikai segítségnyújtásban. A segítségnyújtás magában foglalja az alternatív termékek, módszerek és stratégiák kifejlesztését és megvalósítását, többek között a kórokozó-átvívők visszaszorítására szolgáló DDT-használat terén. Az Egyezmény alapján csak az Egészségügyi Világszervezet ajánlásaival és útmutatásaival összhangban, valamint abban az esetben megengedett, ha a szóban forgó országban helyileg nem állnak rendelkezésre biztonságos, hatékony és megfizethető alternatívák.

Rendszeresen értékelni kell a környezetben tartósan megmaradó szerves szennyező anyagok kibocsátásának csökkentése érdekében tett intézkedések hatékonyságát.

A rendelet későbbiekben előforduló mellékletei:

- I. melléklet: Tilalom hatálya alá tartozó anyagok jegyzéke
 - A. rész: Az Egyezményben és a Jegyzőkönyvben felsorolt anyagok
 - B. rész: Csak a Jegyzőkönyvben felsorolt anyagok
- II. melléklet: Korlátozás hatálya alá tartozó anyagok jegyzéke
 - A. rész: Az Egyezményben és a Jegyzőkönyvben felsorolt anyagok
 - B. rész: Csak a Jegyzőkönyvben felsorolt anyagok
- III. melléklet: Kibocsátáscsökkentési rendelkezések hatálya alá tartozó anyagok jegyzéke
- IV. melléklet: Az előírt hulladékgazdálkodási rendelkezések hatálya alá tartozó anyagok jegyzéke

7.5.2. 689/2008/EK rendelet

A 689/2008/EK rendelet a Rotterdami Egyezmény európai uniós szintű végrehajtási rendelete [9].

A rendelet célja:

- a Rotterdami Egyezmény végrehajtása (olyan országokban is, amelyek az Egyezményt nem írták alá),
- EU-ban érvényes csomagolási és címkézési szabályok alkalmazása valamennyi veszélyes anyag kivételére.

A rendelet hatálya:

- PIC-eljárás hatálya alá tartozó vegyi anyagok,
- EU-n belül tilalom vagy szigorú korlátozás alá eső anyagok,
- kivitelre kerülő vegyi anyagok csomagolása és címkézése.

A rendelet 6. cikke a kiviteli bejelentési kötelezettség alá eső vegyi anyagokat, a PIC-bejelentést igénylő vegyi anyagokat és a PIC-eljárás hatálya alá eső vegyi anyagokat tárgyalja. Az ebbe a kategóriába tartozó vegyi anyagokat a rendelet I. melléklete tartalmazza.

A melléklet három részre tagolódik a kategóriába sorolást követve.

Az 1. rész a kiviteli bejelentés hatálya alá tartozó vegyi anyagok jegyzéke. Itt szerepel minden olyan anyag, amely az EU-ban tilalom vagy szigorú korlátozás alá esik legalább egy felhasználási kategóriában. Itt szerepelnek azok a vegyi anyagok is, amelyek PIC-eljárás alá tartoznak.

A 2. részben azok a vegyi anyagok szerepelnek, amelyek azért szolgálnak a PIC-bejelentés alapjául, mert az EU-n belül az Egyezmény szerinti valamelyik felhasználási kategóriában tilalom vagy szigorú korlátozás alá esnek.

A 3. rész tartalmazza a PIC-eljárás hatálya alá tartozó vegyi anyagokat.

Az I. melléklet különböző részeiben szereplő vegyi anyag-jegyzékek átfedik egymást. A 2. és 3. részben szereplő összes vegyi anyag szerepel az 1. részben is. Kivétel a 3. részben szereplő, de az 1. részből kizárt 8 vegyi anyag, amelyek a Stockholmi Egyezmény értelmében kiviteli tilalom alatt állnak.

A rendelet 7. cikke a harmadik országhoz továbbított kiviteli bejelentésekről szól. A kiviteli bejelentési kötelezettség az I. melléklet 1. részében felsorolt összes anyag valamennyi országba irányuló kivitelére vonatkozik. Az I. melléklet szerinti vegyi anyagot tartalmazó készítményekre is bejelentési kötelezettség vonatkozik, ha a vegyi anyag koncentrációja címkézési kötelezettséggel jár.

A kiviteli bejelentésben megadandó információkat a rendelet II. melléklete szabályozza.

A rendelet 16. cikke az exportált vegyi anyagokhoz mellékelendő tájékoztatásokat taglalja.

Az alkalmazandó szabályokat az alábbi jogszabályok tartalmazzák:

- A veszélyes anyagok osztályozására, csomagolására és címkézésére vonatkozó törvényi, rendeleti és közigazgatási rendelkezések közelítéséről szóló 67/548/EFK tanácsi irányelv;
- a tagállamoknak a veszélyes készítmények osztályozására, csomagolására és címkézésére vonatkozó törvényi, rendeleti és közigazgatási rendelkezéseinek közelítéséről szóló 1999/45/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv;
- a növényvédő szerek forgalomba hozataláról szóló 91/414/EGK tanácsi irányelv;

- a biocid termékek forgalomba hozataláról szóló 98/8/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv;
- az anyagok és keverékek osztályozásáról, címkézéséről és csomagolásáról szóló 1272/2008/EK európai parlamenti és tanácsi rendelet.

A címkén lévő tájékoztatásnak többek között a következő információkat kell tartalmaznia:

- a készítmény kereskedelmi neve,
- az anyag vagy készítmény EU-n belüli forgalomba hozataláért felelős személy neve, teljes címe és telefonszáma,
- a veszélyt jelző szabványos jel vagy jelek kombinációja és a veszélyek feltüntetése,
- R-mondatok,
- S-mondatok,
- a készítményben lévő anyagok azonosítása egy nemzetközi nevezéktanrendszer szerint.

7.5.3. 2008/105/EK irányelv

Az Európai Parlament és Tanács 2008/105/EK irányelve a vízpolitika területén a környezetminőségi előírásokról és a címében meghatározott irányelvek módosításáról szól, valamint környezetminőségi előírásokat állapít meg [15]. Részleteiben kimondja: „A felszíni víz kémiai anyagokkal történő szennyezése veszélyt jelent a vízi környezetre a vízi szervezetekre gyakorolt akut és krónikus mérgező hatásokkal, az ökoszisztémában való felhalmozódással, az élőhelyek számának csökkenésével és a biológiai sokféleség gyengülésével, valamint veszélyezteti az emberi egészséget is. A szennyezést kiváltó okokat és a kibocsátásokat elsősorban a forrásnál kell azonosítani illetve kezelni, a gazdasági és környezetvédelmi szempontból leghatékonyabb módon.” Továbbá ez az irányelv megemlíti a határokat átlépő szennyeződések, ezeknek a szennyeződési útvonalaknak a tanulmányozását, valamint az információszolgáltatást szorgalmazza. Ebben az irányelvben is meghatározzák, hogy mely anyagokat szükséges a kiemelten veszélyes anyagok listájára felvenni, valamint a rájuk vonatkozó vizsgálatokat elvégezni. Előírják továbbá, hogy a tagállamoknak megfelelő minőségű ivóvizet kell szolgáltatniuk. Amennyiben más országokkal közös vízbázisról van szó, abban az esetben a monitoringtevékenységet a másik tagállammal összehangoltan kell elvégezni, és kötelező adatszolgáltatás vonatkozik az összes érintett tagállamra. Ilyen például a Fertő tó, ahol az ausztriai és a magyarországi vízellátás, vízkivétel, valamint vízhasználat közös vízbázison alapszik. A környezetminőségi előírásokat a (3) cikk tárgyalja, amely elemzi azokat a lehetőségeket is, amikor a környezetben bekövetkezett hatásokra válaszul a határértékek értékeit módosíthatják a tagállamok. Az irányelv további részében a keveredési zónákról, a kibocsátások, bevezetések és veszteségek nyilvántartásának módjáról, a határokon átnyúló szennyeződésekről, valamint a szennyeződések jelentéséről és felülvizsgálatáról szól.

7.5.4. 2018/840 végrehajtási határozat

Az Európai Bizottság 2018/840 végrehajtási határozata a vízpolitika területén uniós szintű monitoring alá helyezendő anyagok megfigyelési listájának a 2008/105/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv alapján történő összeállításáról szól [16].

A 2008/105/EK irányelv 8b. cikkének (1) bekezdése úgy rendelkezik, hogy megfigyelési listát kell készíteni azon anyagokról, amelyekről uniós szintű monitoringadatokat kell gyűjteni [15].

A 2008/105/EK irányelv 8b. cikke előírja a megfigyelési listára felvett anyagok monitoringjának feltételeit és szabályait, valamint azt, hogy a tagállamoknak hogyan kell jelenteniük a monitoringeredményeket.

Az irányelv szerint erről a megfigyelési listáról kerülhetnek is le anyagok, amennyiben megfelelő monitoringhálózat áll rendelkezésre a megfigyelésükre. A végrehajtási határozat (7) pontja rendelkezik is a megfigyelési listáról való levételről, és meg is indokolja azt: „2017 folyamán a Bizottság elemezte az első megfigyelési listán szereplő anyagok megfigyelésének első évéből származó adatokat. Az elemzésből azt a következtetést vonta le, hogy elegendő jó minőségű monitoringadat áll rendelkezésre a triallát, az oxadiazon, a 2,6-ditercier-butil-4-metil-fenol és a diklofenák anyagokról, és ezért ezeket indokolt törölni a megfigyelési listáról.” [16]

A végrehajtási határozatban történhet javaslat is a megfigyelési listára való felvételre, a (8) pont rendelkezik is erről:

„Az (EU) 2015/495 végrehajtási határozatban foglaltaknak megfelelően indokolt volna megfigyelés alá vonni az üledékekben található 2-etil-hexil-4-metoxi-cinnamát anyagot. Azonban a gyűjtött monitoringadatok többsége vízre vonatkozik, és az üledékre vonatkozóan jelentett adatok mennyisége nem elegendő e monitoringmátrix megbízható elemzéséhez. Az anyag által jelentett kockázat szintjének megfelelő monitoringadatok gyűjtése érdekében a Bizottság tovább fog vizsgálgatni arról, hogy a tagállamok hogyan követhetnék nyomon kellően megbízható és összehasonlítható módon ezt az anyagot üledékekben. Időközben indokolt levenni az említett anyagot a megfigyelési listáról.”

7.5.5. 2013/39/EU irányelv

Az Európai Parlament és a Tanács 2013/39/EU irányelve (2013. augusztus 12.) a 2000/60/EK és a 2008/105/EK irányelvnek a vízpolitika terén elsőbbséginek minősülő anyagok tekintetében történő módosításáról szól [17]. Ebben az irányelvben új típusú monitoringrendszereket javasolnak (például passzív mintavétel), és mint ahogy a (20) bekezdés írja, az irányelv végrehajtása kihívásokkal jár, ugyanis a folyamatos tudományos fejlődés nyomán követése, mindezek adaptációja és összehangolása a többi tagállammal bonyolult, időigényes és költséges, és a humán és pénzügyi források korlátozottak. Azonban a monitoringot minden esetben a koncentrációkban való várható eltérésekhez kell igazítani, és hosszú távú tendenciaelemzést kell alkotni a várható terjedési és akkumulálódási, lebontódási, illetve hígulási folyamatokhoz mérten. Az irányelv a tagállamok részére jelentéstételi kötelezettséget egyszerűsíteni igyekszik azáltal, hogy az értesítési kötelezettségeket összevonhatóvá teszi más irányelvekben írtakkal. A 3. cikk a környezetminőségi előírásokat taglalja, és részletes információt nyújt a vízminősítéshez szükséges eljárásokkal, valamint a kapott eredmények kiértékelésével kapcsolatban. A 8.a cikk a bizonyos anyagokra vonatkozó különös rendelkezések között azt írja, hogy a tagállamok a környezetminőségi előírásokban meghatározott határértékektől eltérő értékeket is megadhatnak, azonban ennek mértékét meg kell adni, és összehasonlíthatónak kell lennie a más tagállamok által szolgáltatott adatokkal. Mindezek összességében egy statisztikailag megbízható viszonyítási alapot kell, hogy nyújtsanak.

7.5.6. 2006/118/EK irányelv

Az Európai Parlament és a Tanács 2006/118/EK irányelve a felszín alatti vizek szennyezés és állapotromlás elleni védelméről szól [18]. Mint ahogy a (3) bekezdés is meghatározza: „Az ivóvízki-vételre használt vagy a jövőben ilyen célra használni kívánt víztestekben a felszín alatti vizet oly módon kell védeni, hogy az ivóvíz előállítása során szükséges víztisztítási kezelés mértékének lecsökkentése érdekében a víztestek minőségének romlása kiküszöbölhető legyen...”. Az irányelv mindezek elérése érdekében célkitűzéseket, a felszín alatti víz kémiai állapotának megítélésére szolgáló kritériumokat, valamint ezek meghatározását segítő eljárásokat fogalmaz meg. Továbbá aktív cselekvésre szólítja fel a tagállamokat, és a jelentős, illetve tartósan emelkedő tendenciák visszaszorítását, valamint ezek megfordulási pontjának elérését sürgeti. További intézkedések közé sorolhatók a szennyező anyagok felszín alatti vizekbe történő bevezetését, valamint ennek megelőzését és korlátozását támogató intézkedések. A melléklet részben az irányelv a szennyező anyagokra, valamint a szennyezési indikátorokra vonatkozó küszöbértékeket ír elő.

7.5.7. 1107/2009/EK rendelet

Az Európai Parlament és a Tanács 1107/2009/EK rendelete a növényvédő szerek forgalomba hozataláról szól [19]. A rendelet szabályozza a hatóanyagok, védőanyag, kölcsönhatás fokozók, segédanyagok, növényvédő szerek jóváhagyási követelményeit és feltételeit.

Az anyagok első jóváhagyása legfeljebb tíz évig érvényes. A jóváhagyást feltételekhez és korlátozásokhoz lehet kötni. A jóváhagyási eljárás kérelemre indul, amely kérelmet a hatóanyag gyártója nyújtja be valamelyik tagállamnak. A kérelemnek tartalmaznia kell az anyag dokumentációját, amelynek tartalmát a rendelet szabályozza. Amennyiben a kérelem megfelel a követelményeknek, úgy a tagállam értesíti a kérelmezőt, a többi tagállamot, a Bizottságot és a Hatóságot. 12 hónapon belül a tagállam „értékelőjelentés-tervezet” készít és nyújt be a Bizottságnak és a Hatóságnak. A Hatóság állásfoglalása után a Bizottság felülvizsgálati jelentést és rendelettervezetet nyújt be. Egy hatóanyag jóváhagyása kérelemre meghosszabbítható, ha az előírt jóváhagyási kritériumok teljesülnek. A hatóanyag legfeljebb 15 évre engedélyezhető, ha kis kockázatú hatóanyagként tekinthető.

A növényvédő szerek maradékai tekintetében az alábbi követelményeknek kell teljesülniük:

- nem lehet káros hatásuk az emberi egészségre, figyelembe véve az ismert halmozódó hatásokat is;
- nem terhelik elfogadhatatlan mértékben a környezetet.

A növényvédő szer tekintetében a következő követelményeknek kell teljesülniük:

- kellően hatékony;
- nem lehet azonnali vagy késleltetett káros hatása az emberi egészségre, figyelembe véve az ismert halmozódó hatásokat is;
- nem terheli elfogadhatatlan mértékben a növényeket vagy a növényi termékeket;
- nem okoz szükségtelen szenvedést és fájdalmat a gerinces állatoknak, amelyek ellen a védekezés irányul;
- nem terheli elfogadhatatlan mértékben a környezetet.

Bizonyos tulajdonságokkal rendelkező egyes hatóanyagokat helyettesítésre jelölt anyagokként kell megnevezni. A tagállamoknak rendszeresen meg kell vizsgálni az ilyen hatóanyagokat tartalmazó szereket, hogy azokat helyettesítsék.

A jóváhagyási eljárásra vonatkozó kritériumokat a rendelet II. melléklete részletezi. A melléklet az ügyrenden és a dokumentáción kívül tartalmaz definíciókat és szabályokat is.

Környezetben tartósan megmaradó szerves szennyező anyagnak (POP) tekintendő az az anyag, amely esetében az alábbi három kritérium teljesül:

- Tartósan megmaradó anyag: ha bizonyított, hogy az anyag 50%-os lebomlásának ideje (DT50) vízben a két hónapot, talajban vagy üledékben pedig a hat hónapot meghaladja.
- Biológiai felhalmozódás: biológiailag felhalmozódó a hatóanyag, védőanyag vagy kölcsönhatás-fokozó, ha:
 - vízben élő fajok esetében az anyag biokoncentrációs vagy bioakkumulációs tényezője nagyobb, mint 5000, vagy
 - más szempontból kockázatot jelent.
- Nagy fokú vándorlási képesség a környezetben: teljesül a nagy fokú környezeti vándorlási képesség, ha:
 - potenciális problémát jelentő koncentrációt mértek a kibocsátási forrásoktól távoli helyeken;
 - azt mutatják a megfigyelési adatok, hogy az anyag nagy távolságra eljuthatott levegőn, vízben vagy vándorló fajokon keresztül.

A környezetben tartósan megmaradó, biológiailag felhalmozódó és mérgező (PBT) anyagnak tekintendő az az anyag, amely esetén az alábbi három kritérium teljesül:

- Tartósan megmaradó anyag: tartósan megmaradó anyag, ha felezési ideje:
 - tengervízben több mint 60 nap;
 - édesvízben vagy brakkvízben több mint 40 nap;
 - tengeri üledékben több mint 180 nap;
 - édesvíz vagy brakkvíz üledékében több mint 120 nap;
 - talajban több mint 120 nap.
- Biológiai felhalmozódó: ha a biokoncentrációs tényezője nagyobb, mint 2000.
- Toxicitás: toxikus az anyag, ha:
 - élőlényekre a hosszú távon megfigyelhető hatást nem okozó koncentráció kisebb, mint 0,01 mg/l;
 - az anyag karcinogénként, mutagénként vagy reprodukciót károsító anyagként van besorolva az 1272/2008/EK rendelet alapján [20]; vagy
 - a krónikus toxicitásra egyéb bizonyítékok léteznek az 1272/2008/EK rendelet alapján [20].

Környezetben igen tartósan megmaradó és biológiailag nagyon felhalmozódó anyagnak (vPvB) tekintendő az anyag, ha az alábbi két kritérium teljesül:

- Tartósan megmaradó anyag: igen tartósan megmaradó az anyag, ha felezési ideje:
 - édesvízben, tengervízben vagy brakkvízben több mint 60 nap;
 - édesvízi, tengervízi vagy brakkvízi üledékben több mint 180 nap;
 - talajban több mint 180 nap.
- Biológiai felhalmozódás: biológiailag nagyon felhalmozódó az anyag, ha a biokoncentrációs tényezője (BCF) nagyobb, mint 5000.

Hatóanyag akkor hagyható jóvá „helyettesítésre jelölt anyagként”, ha teljesül az alábbi kritériumok egyike:

- ADI-, ARfD- vagy AOEL-értéke jelentősen alacsonyabb a hatóanyagok/felhasználási kategóriák csoportjain belül jóváhagyott hatóanyagok többségének ezen értékénél;
- esetében teljesül a PBT-anyagként való besorolás két kritériuma;

- a kritikus hatások jellege a felhasználási és expozíciós módokkal együtt aggályos helyzetet teremt;
- jelentős arányban tartalmaz inaktív izomereket;
- 1272/2008/EK rendelet szerint [20] karcinogén vagy reprodukciót károsító.

A hatóanyag nem tekinthető kis kockázatúnak, ha az 1272/2008/EK rendelet szerint az alábbiak közül legalább egynek minősítették [20]:

- karcinogén,
- mutagén,
- reprodukciót károsító,
- túlérzékenységet kiváltó vegyi anyag,
- mérgező vagy nagyon mérgező,
- robbanóanyag,
- maró.

Nem tekinthető kis kockázatúnak akkor sem, ha:

- a környezetben tartósan megmarad,
- a biokoncentrációs tényezője 100-nál nagyobb,
- a hormonrendszert károsítónak tekintendő, vagy
- neurotoxikus vagy immunotoxikus hatású.

7.5.8. 396/2005/EK rendelet

Az Európai Parlament és a Tanács 396/2005/EK rendelete a növényi és állati eredetű élelmiszerekben és takarmányokban, illetve azok felületén található megengedett növényvédőszer-maradékok határértékéről szól [21].

A rendeletben deklarált fontosabb fogalmak:

- Növényvédőszer-maradékok: olyan maradékok, amelyek a rendelet I. melléklete alá tartozó termékekben vagy azok felületén fordulnak elő, beleértve különösen azokat a maradékokat, amelyek a növényvédelem és állatgyógyászat során való használat eredményeként, illetve biocidként jelennek meg.
- Megengedett növényvédőszer-maradék határértéke (*maximum residue level – MRL*): az élelmiszerben vagy takarmányban, illetve azok felületén előforduló növényvédőszer-maradék koncentrációjának engedélyezett felső határértéke.
- Meghatározási határérték: a validált legalacsonyabb maradékkoncentráció, amely mennyiségileg meghatározható, és amelyről validált ellenőrzési módszerekkel, rendszeres ellenőrzés révén jelentés készíthető.

A rendelet meghatározza a termékcsoportok listáját, amelyekre közösségi szinten összehangolt MRL-t kell alkalmazni. A rendeletben leírt eljárással összhangban az I. melléklet határozza meg és sorolja fel.

Ha egy tagállam valamely növényvédő szer használatára engedélyt szándékozik kibocsátani, a tagállam kötelessége megvizsgálni, hogy a használat eredményeként szükségessé válik-e MRL módosítása. Amennyiben igen, akkor a tagállam felkéri az engedélykérőt a felvétel iránti kérelem benyújtására. Az egészségügy terén bizonyítékkal alátámasztott érdekeket felmutató fél szintén benyújthat felvétel iránti kérelmet valamely tagállamnak. MRL meghatározására, módosítására vagy törlésére vonatkozóan a tagállam is benyújthat kérelmet.

A felvétel iránti kérelemnek a kötelező adminisztratív tartalom mellett teljeskörűen át kell tekintenie a rendelkezésre álló tudományos irodalomban szereplő minden vonatkozó aggályt.

A tagállam az értékelő jelentését továbbítja a Bizottságnak, amely tájékoztatja a tagállamokat, és továbbítja a Hatóságnak. A Hatóság értékeli a beérkezett kérelmet és a jelentést, majd indoklással ellátott véleményt alkot a fogyasztókat fenyegető kockázatokról. A vélemény az alábbiakat tartalmazza:

- értékelést arra vonatkozóan, hogy a felvétel iránti kérelemben javasolt vizsgálati módszer megfelel-e a tervezett ellenőrzési céloknak;
- az előrelátható kimutatási határértéket;
- a megengedhető napi bevitelnek vagy az akut referenciadózisnak az **MRL** módosítása miatti túllépésével járó kockázatok értékelését.

A Hatóság az indoklással ellátott véleményt megküldi a kérelmezőnek, a Bizottságnak és a tagállamoknak.

Az I. melléklet alá tartozó termékek élelmiszerként vagy takarmányként való forgalomba hozataluk időpontjától nem tartalmazhatnak a rendelet mellékleteiben felsoroltakat meghaladó mértékű növényvédőszer-maradékot. A tagállamok nem tilthatják vagy akadályozhatják meg az I. melléklet alá tartozó termékek területükön élelmiszer-előállítás céljára tartott állatok takarmányozására történő forgalomba hozatalát vagy felhasználását azon az alapon, hogy azok növényvédőszer-maradékot tartalmaznak, amennyiben a hatóanyag megtalálható a IV. mellékletben.

Tilos feldolgozni vagy hígítás céljából összekeverni az I. melléklet alá tartozó termékeket azok élelmiszerként vagy takarmányként történő forgalomba hozatala céljából.

Minden egyes tagállam elegendő számú és fajtájú mintát vizsgál meg annak érdekében, hogy az eredmény reprezentatívnak minősüljön. A mintavételnek a beszerzés helyéhez legközelebb eső helyen kell történnie, a későbbi ismételtetések érdekében. A növényvédőszer-maradékok vizsgálati módszereinek meg kell felelniük a közösségi jog élelmiszerek és takarmányok hivatalos ellenőrzésével kapcsolatos vonatkozó követelményeinek. A növényvédőszer-maradékok hivatalos ellenőrzésével kapcsolatban mintát vizsgáló valamennyi laboratóriumnak részt kell vennie a Bizottság által szervezett közösségi jártassági vizsgálatban.

7.5.9. 2000/60/EK irányelv (Víz Keretirányelv)

Az Európai Parlament és a Tanács 2000/60/EK irányelvét (Víz Keretirányelv) a vízpolitika terén a közösségi fellépés kereteinek meghatározásáról 2000. október 23-án fogadták el [22].

Az irányelv 1. cikkének (27) bekezdése szerint annak végső célja, hogy elérje az elsőbbségi veszélyes anyagok kiküszöbölését.

A (43–45) bekezdés értelmében az elsőbbségi veszélyes anyagok bevezetésével vagy kibocsátásával okozott szennyezéseket meg kell szüntetni. Az elsőbbségi veszélyes anyagok meghatározásánál az elővigyázatosság elvét figyelembe kell venni. A meghatározás során támaszkodni kell a termék bármilyen potenciális kedvezőtlen hatásának meghatározására, valamint a tudományos kockázatelemzésekre. A tagállamoknak intézkedéseket kell elfogadniuk a felszíni vizek elsőbbségi anyagok általi szennyeződésének kiküszöbölésére.

A 2. cikk 30. pontja meghatározza az elsőbbségi anyagok és az elsőbbségi veszélyes anyagok fogalmát: „Elsőbbségi anyagok a 16. cikk (2) bekezdésnek megfelelően meghatározott és a X. mellékletben felsorolt anyagok. Ezek között az anyagok között található az elsőbbségi veszélyes anya-

gok, amelyek a 16. cikk (3) és (6) bekezdésének megfelelően meghatározott anyagok, és amelyekre a 16. cikk (1) és (8) bekezdésének megfelelő intézkedéseket kell megtenni.”

Az irányelv 16. cikke a vízszennyezés elleni stratégiákról szól. Az elsőbbségi anyagokat a (2) bekezdésnek megfelelően kell meghatározni. Elsőbbségi anyagokat azon anyagok közül választanak, amelyek a vízi környezetre vagy azon keresztül jelentős kockázatot jelentenek. Az anyagokat a következők alapján prioritási sorrendbe kell állítani:

- a 793/93/EGK tanácsi rendelet, a 91/414/EGK tanácsi irányelv és a 98/8/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv keretein belül végzett kockázatértékelés,
- a 793/93/EGK rendelet szerinti célorientált, kockázatalapú értékelés a vízi ökotoxicitásra és a vízi környezeten keresztüli humán toxicitásra összpontosítva.

Elsőbbségi anyagként való besorolás során különös figyelmet kell fordítani az alábbi tényezőkre:

- az anyag természetéből következő veszélyességére,
- a kiterjedt környezetszennyezések megfigyeléséből származó adatokra,
- egyéb bizonyított tényezőkre.

Az elsőbbségi veszélyes anyagokat a 16. cikk (3) és (6) bekezdésének megfelelően kell meghatározni. Az elsőbbségi veszélyes anyagokat a Bizottság javaslata alapján választják ki. Ennek során figyelembe veszik a vonatkozó joganyagokban és a vonatkozó nemzetközi megállapodásokban felsorolt anyagokat. Az elsőbbségi anyagokra a Bizottság szabályozási javaslatokat terjeszt elő.

A meghatározott anyagokra a 16. cikk (1) és (8) bekezdésének megfelelően intézkedéseket kell tenni. Az Európai Parlament és a Tanács intézkedéseket fogad el a vizek olyan szennyező anyagok általi szennyezése ellen, amelyek jelentős kockázatot jelentenek a vízi környezetre. A szennyező anyagokra vonatkozóan az intézkedések azok fokozatos csökkentésére, az elsőbbségi veszélyes anyagok esetében pedig a bevezetések és kibocsátások megszüntetésére irányulnak. Ha az elsőbbségi anyagok listájára később felvett anyagok esetében közösségi szintű megegyezés nem jön létre, akkor a tagállamok a listára kerülést követő öt éven belül megteszik ezeket az intézkedéseket.

A keretirányelv X. melléklete, a „vízpolitika területén elsőbbségi anyagok jegyzéké”-t tartalmazza.

7.6. Magyar szabályozás

7.6.1. 2008. évi V. törvény

A 2008. évi V. törvény a környezetben tartósan megmaradó szerves szennyező anyagokról szóló Stockholmi Egyezményt hirdeti ki [8]. Az Országgyűlés a törvénnyel felhatalmazást ad a környezetben tartósan megmaradó szerves szennyező anyagokról szóló Stockholmi Egyezmény kötelező hatályának elismerésére. Az egyezmény angol nyelvű hivatalos szövegét és annak hivatalos fordítását tartalmazza a törvény.

7.6.2. 123/2009. (VI. 12.) Kormányrendelet

A 123/2009. (VI. 12.) Kormányrendelet az egyes veszélyes anyagok és veszélyes készítmények kivitelével, illetve behozatalával összefüggő bejelentési eljárás részletes szabályait tartalmazza [10]. A kormányrendelet részletes adminisztratív szabályokat tartalmaz, a releváns szakmai irány-

vonásokat és határértékeket hivatkozza az EU-rendeletekre, így a kormányrendelet részletesebb taglalása itt nem szükséges.

7.6.3. 220/2004. (VII. 21.) Kormányrendelet

A 220/2004. (VII. 21.) Kormányrendelet a felszíni vizek minősége védelmének szabályairól rendelkezik [23].

A jogszabály a fontosabb szennyező anyagokat, köztük sok mikroszennyezőt listába sorol (I. és II. lista), amely listák tervezési, kezelési, kibocsátási kérdéseit szabályozza. A vízszennyező anyagok indikatív listáját és a felszíni vizekre veszélyes anyagok körét a jogszabály 1. számú melléklete tartalmazza.

I. listába tartozó anyagok:

- higany,
- kadmium,
- hexaklór-ciklohexán (HCH),
- szén-tetraklorid,
- DDT,
- pentaklórfenol,
- aldrin,
- dieldrin,
- endrin,
- izodrin,
- hexaklórbenzol,
- hexaklórbutadién,
- triklórmetán (kloroform),
- 1,2-diklóretán,
- triklóretilén,
- perklóretilén,
- triklórbenzol.

Az alábbi, I. listába tartozó anyagok kibocsátása tilos:

- hexaklór-ciklohexán (HCH),
- aldrin,
- dieldrin,
- endrin,
- isodrin,
- DDT,
- pentaklórfenol.

A jogszabály melléklete szabályozza továbbá, hogy mely technológiákból tilos az I. listába tartozó anyagok kibocsátása, valamint az elsőbbségi és az elsőbbségi veszélyes anyagokat.

7.6.4. 28/2004 (XII. 25.) KvVM rendelet

A szennyező anyagok kibocsátási határértékeit a 28/2004 (XII. 25.) KvVM rendelet a vízszennyező anyagok kibocsátásaira vonatkozó határértékekről és alkalmazásuk egyes szabályairól szabályozza [24].

A jogszabály II. része a 220/2004 (VII. 21.) Kormányrendelet 1. számú melléklete szerinti I. listába tartozó anyagok és az azbeszt kibocsátási határértékeit szabályozza. A részletes követelmények között tárgyalja a higany, a kadmium, az 1,2-diklóretán (EDC), a triklóretilén (TRI), a perklóretilén (PER) határértékeit.

A jogszabály III. része az egyes tevékenységek folytatása során keletkező használt és szennyvizek kibocsátására megállapított technológiai határértékeket tartalmazza. A rész alábbi fejezeteinek vannak mikroszennyezőkkel kapcsolatos vonatkozásai, a teljesség igénye nélkül:

- 15. fejezet: textíliagyártás,
- 18. fejezet: papírgyártás,
- 20. fejezet: kőolaj-feldolgozás.

A rendelet 37 hazai tevékenységre ír elő kibocsátási határértékeket.

A jogszabály jellemzően az alábbi mikroszennyezők határértékeit adja meg:

- Szervetlen:
 - réz,
 - króm,
 - cink,
 - könnyen felszabaduló cianid,
 - bárium,
 - ólom,
 - kadmium,
 - kobalt,
 - réz,
 - nikkel,
 - higany,
 - ón,
 - arzén,
 - antimon,
 - tallium,
 - ezüst,
 - szelén,
 - molibdén.
- Szerves:
 - összes alifás szénhidrogén (TPH),
 - adszorbeálható szerves kötésű halogének (AOX),
 - BTEX (benzol, toluol, etil-benzol, xilol),
 - policiklikus aromás szénhidrogének (PAH),
 - fenolindex,
 - anilin,
 - hexaklórbenzol,
 - dioxinok és furánok,

- 1,2-diklóretán,
- triklóretán,
- perklóretilén (tetraklóretilén).

7.6.5. 10/2010 (VIII. 8.) VM rendelet

A 10/2010 (VIII. 8.) VM rendelet a felszíni víz szennyezettségi határértékeiről és azok alkalmazásának szabályairól rendelkezik [25]. A rendelet deklarálja a vízszennyezettségi határértékek alkalmazási szabályait, valamint a határértékekre vonatkozó előírásokat. A mellékleteiben különböző esetekre hirdet ki határértékeket:

- 1. melléklet: Az elsőbbségi anyagokra és bizonyos egyéb szennyező anyagokra vonatkozó környezetminőségi határértékek a felszíni vizekben;
- 2. melléklet: Vizekre vonatkozó határértékek;
- 3. melléklet: Egyéb specifikus szennyező anyagok vízminőségi határértékei.

7.6.6. 50/2001 (IV. 3.) Kormányrendelet

Az 50/2001 (IV. 3.) Kormányrendelet a szennyvizek és szennyvíziszapok mezőgazdasági felhasználásának és kezelésének szabályairól rendelkezik [26]. A rendelet a szennyvízelvezető művel összegyűjtött és szennyvíztisztító műben tisztított szennyvíz, illetve iszap és kezelt iszap mezőgazdasági területre való kijuttatását szabályozza. Mezőgazdasági területen csak a rendeletnek megfelelő szennyvíz és szennyvíziszap használható fel. A szennyvíz és szennyvíziszap mezőgazdasági felhasználása engedélyhez kötött tevékenység, amelyet a talajvédelmi hatóság engedélyez. A talajvédelmi hatóság engedélye a területegységre kijuttatható szennyvíziszapkomposzt mennyiségét határozza meg. Tisztítatlan szennyvíz, nyersiszap, valamint a kezeletlen települési folyékony hulladék a mezőgazdaságban nem használható fel. A termőföldön továbbá nem tárolható szennyvíziszap, csak az azonnal felhasználható és bedolgozható szennyvíziszap-mennyiség szállítható ki.

Növénykultúrákkal kapcsolatos szabályozás:

- Szennyvíz, szennyvíziszap felhasználása tilos a zöldségnövények és a talajjal érintkező gyümölcsök termesztése esetén a termesztési, valamint az azt megelőző évben.
- Szőlő és bogyógyümölcs-, valamint alacsonytröszsű gyümölcsültetvényekben szennyvizet és szennyvíziszapot csak vegetációs időn kívül lehet felhasználni.
- Magas tröszsű gyümölcsfák esetében a kijuttatás és a betakarítás között legalább hat hétnek kell eltelnie.
- Szántóföldi növények termesztésére használt területen szennyvíziszap csak a betakarítás és a következő vetés közötti időszakban használható fel. Szennyvízzel lehet öntözni a vegetációs időszakon belül is, de a kijuttatás befejezésétől a betakarításig legalább három hétnek kell eltelnie.

A rendelet rendelkezik továbbá, hogy milyen pH-jú, mechanikai összetételű, lejtésű, valamint talajvízviszonyú területen lehet kihelyezni szennyvíziszapot.

Tilos a szennyvíz, szennyvíziszap mezőgazdasági felhasználása, ha azokban a mérgező vagy káros anyagok koncentrációja meghaladja a mellékletekben közölt határértékeket.

Az 1. sz. melléklet a szennyvíz, szennyvíziszap, szennyvíziszapkomposzt mezőgazdasági felhasználásának megkezdéséhez szükséges talaj- és vízvizsgálatokról szól. A melléklet szerint a toxikuselem-tartalmat (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Zn) az MSZ-21470-50:2006 szabvány szerint kell talajból, valamint talajvízből ezeken felül összes PAH-, összes PCB-, TPH-tartalmat az MSZ-1484-3:2006 szabvány szerint kell vizsgálni.

A 2. sz. melléklet a szennyvíz, szennyvíziszapkomposzt vizsgálandó komponenseit és egyéb jellemzőit a mezőgazdasági felhasználás előtt szabályozza. A toxikus elemeket tartalmazó szennyvíz esetén az MSZ-1484-3:2006, az MSZ 260-32:1989 és az MSZ-EN-ISO 11969:1998 szabványok szerint kell vizsgálni. Ugyanezt szennyvíziszapban az MSZ-21470-50:2006 szabvány szerint kell vizsgálni. Az összes alifás szénhidrogént (TPH) szennyvízben az MSZ 1484-7, szennyvíziszapban az MSZ 21470:94 szabvány szerint kell vizsgálni. A policiklikus aromás szénhidrogéneket a szennyvízben az MSZ 21978-90:1999 és az MSZ 1484-6, szennyvíziszapban az MSZ 21978-90:1999 és az MSZ 21470:84 szabvány szerint kell vizsgálni. A poliklórozott bifenileket (PCB) szennyvízben az MSZ 1484-11, szennyvíziszapban az MSZ 318-7:1986 szabvány szerint kell vizsgálni.

A 3. sz. mellékletben a mérgező elemek és káros anyagok megengedhető koncentrációja van leírva a talajokban, mg/kg szárazanyagban megadva. A szabályozott anyagok: As, Cd, Co, S Cr, Cr (VI), Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Zn, S PAH, S PCB, TPH.

A 4. sz. melléklet a szennyvízben megengedhető mérgező elemek és káros anyagok határértékeit szabályozza mezőgazdasági felhasználás esetén (mg/l-ben). A szabályozott anyagok listája megegyezik a 3. sz. mellékletben felsoroltakkal.

Az 5. sz. mellékletben a szennyvíziszapban és szennyvíziszapkomposztban megengedett mérgező elemek és káros anyagok határértékei vannak felsorolva (mg/kg szárazanyagban) mezőgazdasági felhasználás esetén. A szabályozott lista megegyezik az előző mellékletekével.

A 6. sz. melléklet a mezőgazdasági területre szennyvízzel, szennyvíziszappal és szennyvíziszapkomposzttal évente kijuttatható mérgező elemek és káros anyagok mennyiségét szabályozza (kg/ha/év-ben).

Bibliográfia

1. Fodor L. Környezetjog [Internet]. 2. kiadás. Debrecen; 2015. [letöltve: 2020. 07. 03.] 317 p. Elérhető: http://real.mtak.hu/26713/1/Jegyzet_Kornyjog_2015_jav_kiadoi_vegleges.pdf
2. Szalai A. Több mint az Alaptörvény öre. Az Alkotmánybíróság mint a parlamentáris kormányzat ellensúlya. Jogelméleti Szemle. 2012;2012(3):95–117.
3. Trócsányi L, Schanda B. Bevezetés az alkotmányjogba. Budapest: HVG-ORAC Lap- és Könyvkiadó Kft.; 2014.
4. 1995. évi LIII. törvény a környezet védelmének általános szabályairól.
5. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPS) Texts and Annexes. Secretariat of the Stockholm Convention (SSC); revised in 2017.
6. Rotterdam Convention on the Prior Informed Consent Procedure for Certain Hazardous Chemicals and Pesticides in International Trade. 1998.
7. Az Európai Parlament és a Tanács 850/2004/EK rendelete a környezetben tartósan megmaradó szerves szennyező anyagokról. 2004.
8. 2008. évi V. törvény a környezetben tartósan megmaradó szerves szennyező anyagokról szóló Stockholmi Egyezmény kihirdetéséről. 2008.
9. Az Európai Parlament és a Tanács 689/2008/EK rendelete a veszélyes vegyi anyagok kivételéről és behozataláról. 2008.

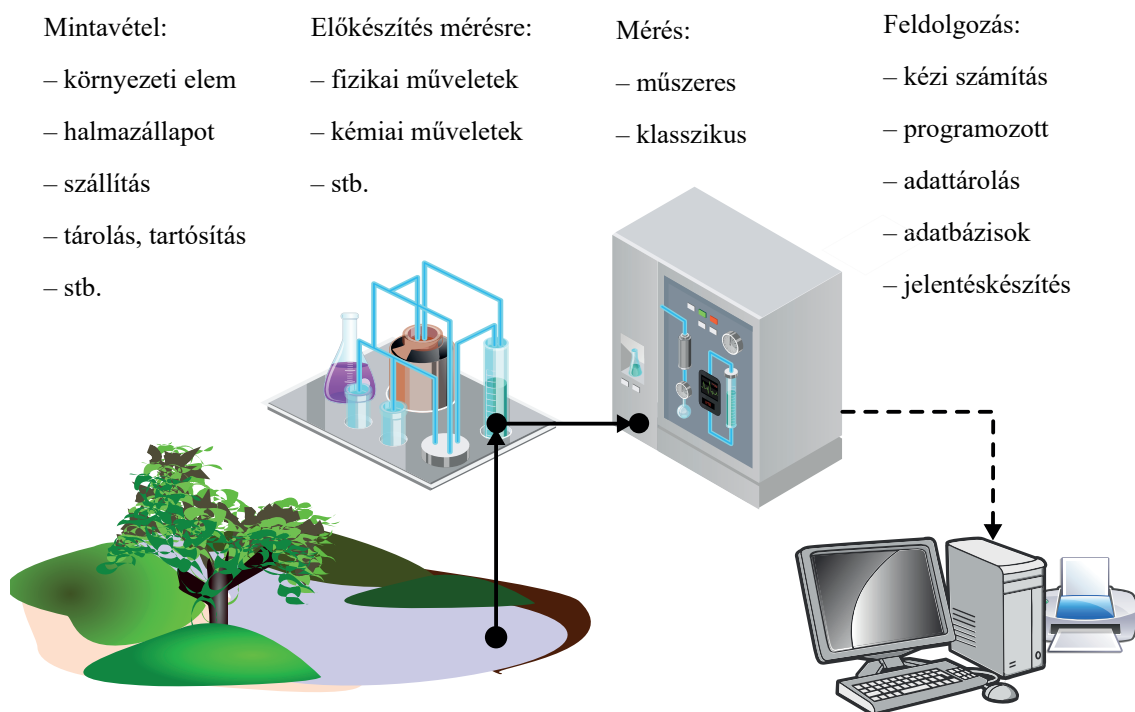
10. 123/2009. (VI. 12.) Korm. rendelet az egyes veszélyes anyagok és veszélyes készítmények kivételével, illetve behozatalával összefüggő bejelentési eljárás részletes szabályairól. 2009.
11. Stockholmi Egyezmény. 2004. [letöltve: 2020. 06. 01.]. Elérhető: <https://vegyszeranyag.kormany.hu/stockholmi-egyezmény>
12. Stockholm Convention. Status of ratification. [cited 2020 Jun 12]. Elérhető: <http://chm.pops.int/Countries/StatusofRatifications/PartiesandSignatoires/tabid/4500/Default.aspx>
13. Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium. Nemzeti POP Intézkedési Terv. A környezetben tartósan megmaradó szerves szennyezőanyagok (POP) csökkentését célzó intézkedések. Budapest: Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium; 2009.
14. Stockholm Convention. Specific Exemptions [Internet]. [cited 2020 Jan 12]. Elérhető: <http://chm.pops.int/Implementation/Exemptions/SpecificExemptions/tabid/1133/Default.aspx>
15. Az Európai Parlament és a Tanács 2008/105/EK irányelve (2008. december 16.) a vízpolitika területén a környezetminőségi előírásokról. 2008.
16. A Bizottság (EU) 2018/840 végrehajtási határozata (2018. június 5.) a vízpolitika területén uniós szintű monitoring alá helyezendő anyagok megfigyelési listájának a 2008/105/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv alapján történő összeállításáról és az (EU) 2015/495 bizottsági végrehajtási határozat hatályon kívül helyezéséről. 2018.
17. Az Európai Parlament és a Tanács 2013/39/EU irányelve (2013. augusztus 12.) a 2000/60/EK és a 2008/105/EK irányelvnek a vízpolitika terén elsőbbséginek minősülő anyagok tekintetében történő módosításáról EGT-vonatkozású szöveg. 2013.
18. Az Európai Parlament és a Tanács 2006/118/EK irányelve (2006. december 12.) a felszín alatti vizek szennyezés és állapotromlás elleni védelméről. 2006.
19. Az Európai Parlament és a Tanács 1107/2009/EK rendelete (2009. október 21.) a növényvédő szerek forgalomba hozataláról, valamint a 79/117/EGK és a 91/414/EGK tanácsi irányelvek hatályon kívül helyezéséről. 2009.
20. Az Európai Parlament és a Tanács 1272/2008/EK rendelete (2008. december 16.) az anyagok és keverékek osztályozásáról, címkézéséről és csomagolásáról, a 67/548/EGK és az 1999/45/EK irányelv módosításáról és hatályon kívül helyezéséről, valamint az 1907/2006/EK rendelet módosításáról. 2008.
21. Az Európai Parlament és a Tanács 396/2005/EK rendelete (2005. február 23.) a növényi és állati eredetű élelmiszerekben és takarmányokban, illetve azok felületén található megengedett növényvédőszer-maradékok határértékéről, valamint a 91/414/EGK tanácsi irányelv módosításáról.
22. Az Európai Parlament és a Tanács 2000/60/EK irányelve (2000. október 23.) a vízpolitika terén a közösségi fellépés kereteinek meghatározásáról. 2000.
23. 220/2004. (VII. 21.) Korm. rendelet a felszíni vizek minősége védelmének szabályairól. 2004.
24. 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet a vízszennyező anyagok kibocsátásaira vonatkozó határértékekről és alkalmazásuk egyes szabályairól.
25. 10/2010. (VIII. 18.) VM rendelet a felszíni víz vízszennyezettségi határértékeiről és azok alkalmazásának szabályairól.
26. 50/2001. (IV. 3.) Korm. rendelet a szennyvizek és szennyvíziszapok mezőgazdasági felhasználásának és kezelésének szabályairól. 2001.

[Vákátoldal]

8. Szerves mikroszennyezők kimutatása a környezetből

A szerves mikroszennyező anyagok méréséhez gyakorlatilag a kémia, az analitikai kémia és a biokémia teljes eszköztára rendelkezésünkre áll. Az analitika alkalmazott tudománya ma már annyira szerteágazó, hogy az analitikai vegyészeten belül is egymástól szélsőségesen különböző elméleti és gyakorlati ismereteket igénylő módszerek használhatók. Ezért ebben a fejezetben nem magukat az egyes módszereket kívánjuk teljes mélységükben leírni, hanem az egyes módszerek rövid ismertetésén keresztül érzékeltetni, hogy mely anyagok mérésére lehetnek alkalmasak. Ez talán a lehető legegyszerűbben segíti hozzá az analitika részleteiben kevésbé jártas hallgatókat ahhoz, hogy egy adott, szerves mikroszennyezőkkel kapcsolatos problémához könnyebben meg tudják keresni és ki tudják választani a megfelelő módszert.

Egy környezeti minta vizsgálata minden esetben összetett folyamat, amelyet nem lehet csak egyetlen elv alapján megalkotni. Egy vizsgálati (vagy mérési, analitikai) módszer minden esetben többféle, más-más elven alapuló eljárás összessége, lényegében különböző technikák egymás után vagy egymással párhuzamosan alkalmazott sorozata, amelynek célja egy mért adat előállítás. A legfontosabb munkafolyamatokat általánosságban a 8.1. ábra mutatja be.

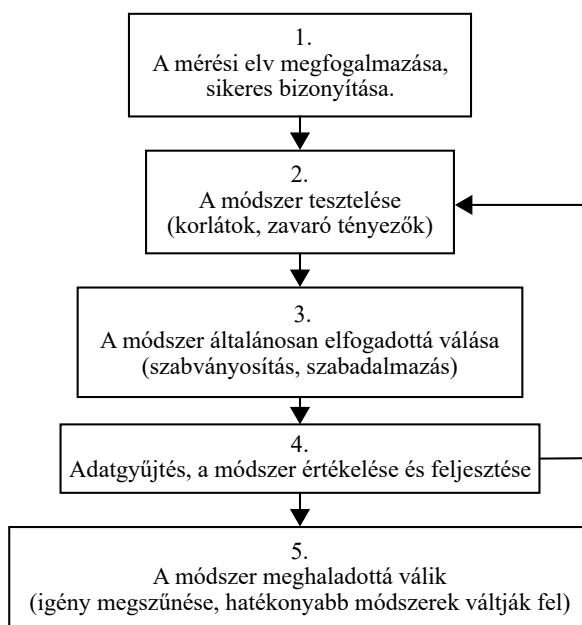


8.1. ábra

Minták analízisének folyamata (Salamon Endre)

Fel kell hívnunk rá a figyelmet, hogy sem a szakirodalom, sem az egyes mérési szabványok nem következetesek a különböző mintaféleségek (nyers, vizsgálati, előkezelt, előkészített, tartósított stb.) és műveletek (előkezelés, előkészítés stb.) megnevezésében. A terminológia rendszerint országról országra, szabványról szabványra és jogszabályról jogszabályra változik. Ezért amikor a gyakorlatban egy adott anyag koncentrációját megadjuk, mindig megismételhető módon le kell írni azt a módszert, vagy hivatkozni kell arra a módszerre, amellyel a mérés történt. Szabványos eljárások esetén elegendő a szabványra hivatkozni. Az új mikroszennyező anyagok esetén számos olyan módszer is van, amely vagy egy vállalat vagy más szervezet saját fejlesztése, vagy csak a szakirodalomban érhető el róla leírás.

Érdeemes mindenkor szem előtt tartani azt is, hogy a különböző analitikai módszereknek életciklusa is van, amelyet a 8.2. ábra mutat be [1] [2].



8.2. ábra

Analitikai módszerek életciklusa (Salamon Endre)

A döntéshozatal során a 3. és 4. stádiumban levő módszerek alkalmazására kell törekedni. Különösen a szerves mikroszennyezők esetében, a módszerek fejlesztése sokszor nem tart lépést az igényekkel és a szükségletekkel. Az egyetemről frissen kilépő szakembereknek különösen szem előtt kell tartaniuk, hogy léteznek olyan esetek, amikor a jogszabályok, vagy társadalmi elvárások a lehetőségektől elrugaszkodott igényeket támasztanak a mérési módszerekkel szemben (kimutathatóság alatti határérték előírása, elfogadott mérési módszerrel nem rendelkező paraméterek megismerésének vágya). Más esetekben a módszer fejlesztése csak rejtett igényeket szolgál, és a módszerhez kapcsolódó termékekből és szolgáltatásokból befolyó bevétel a fejlesztés ösztönzője. A legtöbb esetben azonban a mérési módszerek soha véget nem érő versenyt futnak a valódi igényekkel, hiszen amint egy új módszerrel egyre többféle anyag mérése válik lehetővé, úgy bővül az újonnan felfedezett és még elfogadott mérési módszerre váró anyagok köre is. Ennek tipikus példái a szintetikus kábítószeres vagy a gyógyszerek piaca: amint egy bizonyos hatóanyag

mérhetővé és betilthatóvá (vagy lemásolhatóvá) válik az egyik oldalon, a másikon (a konkurenciánál) rögtön előkerül az igény egy olyan kifejlesztésére, amely még nem mérhető, nem ismert. Ezért javasoljuk azok számára, akiknek maga az analitika nem feladata, hanem csupán felhasználják eredményeit mindennapi munkájukhoz, hogy csak a kipróbált és bizonyítottan hatékony módszerekhez és a számukra valóban fontossággal bíró anyagok vizsgálatához ragaszkodjanak.

A 8.1. ábrán látható, hogy a mérés általánosságban felsorolt négy lépése, ha minden egyes lépésben néhány száz lehetőség áll is csak rendelkezésre, máris több százezer kombinációt eredményez. Ehhez ráadásul hozzá kell számítanunk, hogy csak maguk a végeredményt szolgáltató mérések, vagy maguk a mérőműszerek is többféle eszköz kombinációiként állíthatók elő. A szerves mikroszennyező anyagok mérési módszerei az esetek legnagyobb részében valamilyen elúciós kromatográfiás eljárást alkalmaznak. Általánosságban elmondható, hogy az illékonyabb (300-400 °C-nál alacsonyabb forráspontú) komponenseket gázkromatográfiás, míg a kevésbé illékonyakat folyadékkromatográfiás módszerekkel mérik. Az eluens halmazállapotán túlmenően a kromatográfiás módszer másik fő meghatározó jellemzője a detektálás módszere. Szerves mikroszennyezők esetében 1–100 µg/L, vagy annál kisebb, néhány ng/L koncentráció esetén az alkalmazott detektor rendszerint valamilyen tömegspektrométer. A fejlettebb tömegspektrométerek már a molekulaszervezet analízisére is alkalmasak. Sok esetben, számos hétköznapi alkalmazásnál egy adott szerves mikroszennyező csoportba tartozó vegyületre a tömegspektrométernél egyszerűbb és olcsóbb detektorok is megfelelő eredményt nyújtanak. A kromatográfiás detektáláshoz használt műszerek közül több önállóan is alkalmas lehet az egyes komponensek mérésére, kromatográfot nem alkalmazó módszerek részeként.

Elsőként röviden a nem kromatográfiás módszereket tárgyaljuk, majd ezt követően sorra vesszük a szerves mikroszennyező anyagok kromatográfiás mérésének legfontosabb vonatkozásait. Végül az egyes tárgyalt módszerekhez legszorosabban kapcsolódó mintaelőkészítési és mintavételi módszereket körvonalazzuk.

8.1. A mérési módszerek minősítéséről általában

Ebben a részben röviden áttekintjük azokat a számszerű jellemzőket, amelyek az egyes módszerek megítéléséhez, összehasonlításához alapvetően fontosak lehetnek. Nem térünk ki külön a pontosság, precizitás fogalmára, sem a bizonytalanság számítására és a hibabecslésre sem, hiszen ezek a mérés technika és az analitika tantárgyakból már ismert fogalmak kell legyenek.

A minőségi analízis egy adott anyag jelenlétét mutatja ki a mintában, illetve egy ismeretlen anyag beazonosítására szolgál. Egy félkvantitatív módszer, becslést ad egy bizonyos anyag mennyiségére, segítségével kimutatható, hogy a koncentráció meghalad egy bizonyos értéket, vagy egy bizonyos tartományon belül van. Egy anyag tényleges mennyiségét vagy koncentrációját adott bizonytalansággal a kvantitatív módszerek segítségével lehet megbecsülni.

A legtöbb műszeres módszer (de elméleti szempontból a klasszikus mérési módszerek is) egy, a mérendő jellemzőtől (koncentrációtól, c) függő jelet (S) vagy eredményt szolgáltatnak. Jelként értelmezhetjük például egy kromatográfiás csúcs területét, egy oldat abszorbanciáját, vagy a bürettárolól leolvasott fogyást. Az érzékenység (k) lényegében a jel nagyságának a mért jellemző szerinti deriváltja. Lineáris összefüggés esetén egyszerűen a kalibrációs egyenes meredeksége:

$$k = \frac{dS}{dc} = \frac{\Delta S}{\Delta c} \epsilon$$

Azaz az érzékenységből számítható ki az a legkisebb koncentrációkülönbség (Δc), amelyet a módszer még egymástól különböző jelként mutat.

Specifikus az a mérés, ahol a mért jel csak a mérendő jellemzőtől függ (nincsenek zavaró hatások, ideális eset). Valójában specifikus mérés nem létezik. A szelektivitással jellemezzük a mérés zavaró hatásaitól való mentességét. A szelektivitási tényező ($K_{M,Z}$) egy adott mérendő komponensre és zavaró hatásra [3]:

$$S = S_M + S_Z = k_M \cdot c_M + k_Z \cdot c_Z$$

$$K_{M,Z} = \frac{k_Z}{k_M}$$

ahol S a mért jel, S_M a mérendő anyag által szolgáltatott jel nagysága, S_Z a zavaró hatás miatt felépő jel nagysága, k_M és k_Z a módszer érzékenysége a mérendő jellemző, illetve a zavaró anyag koncentrációjára (c_M és c_Z a mérendő, illetve a zavaró anyag koncentrációja). A jó módszerek azok, amelyeknél a jelet más anyagok nem befolyásolják, illetve az érzékenysége nem függ a környezeti feltételektől.

A legkisebb megbízhatóan kimutatható koncentrációkat három értékkel szokás jellemezni, a vakhatárértékkel, a kimutatási határral és a meghatározási határral. A vakhatárérték (Limit of Blank, **LoB**) az a látszólagos koncentrációja a mérendő anyagnak, amelyet akkor kapunk eredményül, amikor a mérendő anyagot nem tartalmazó (vak) mintát vizsgáljuk az adott módszerrel. A vakhatárérték kiszámítható a vakminták megismételt méréseire kapott eredmények statisztikai értékelésével:

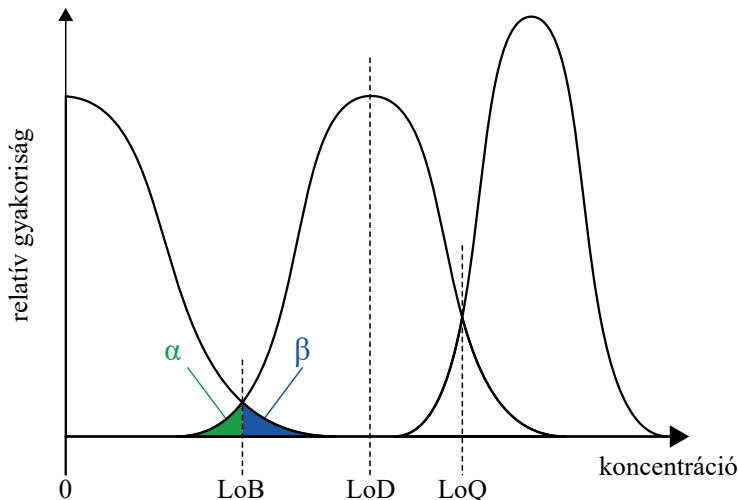
$$\text{LoB} = m_{\text{vak}} + 1,645 \cdot s_{\text{vak}}$$

ahol m_{vak} a mérések várható értéke (átlaga), s_{vak} pedig a szórása. Az 1,645 szorzó normál eloszlás feltételezésekor a 95%-os valószínűségnek felel meg. Ennek megfelelően a hamis pozitív (nullától különböző) eredmény valószínűsége az elsőfajú hiba valószínűségének felel meg, a 8.3. ábrán α . Fordítva, annak valószínűsége, hogy az alacsony koncentrációjú minta hamis nulla (vagy kisebb) értéket eredményez, a másodfajú hiba valószínűségének felel meg. A 8.3. ábrán ezt a β terület mutatja.

A kimutatási (detektálási) határ (*Limit of Detection* – **LoD**) az a koncentrációja a mérendő anyagnak, amely már elfogadható megbízhatósággal megkülönböztethető a vakhatárértéktől, a mérendő anyagot nem tartalmazó mintára kapott jeltől. Az LoD meghatározására az egyik lehetőség, hogy a vakmintákra mérünk ismételt értékeket, majd az így kapott **LoB**-értéket növeljük meg a (normál eloszlást feltételezve) a kétszeres, vagy még több szórásnak megfelelő koncentrációval. Ennek a módszernek a hátránya, hogy csak az **LoB**-értéket növeltük meg a biztonság javára, de arról nincs bizonyítékunk, hogy ez az alacsony koncentrációja a mérendő anyagnak nem szolgálthat-e az **LoB**-tól már nem megkülönböztethető jelet. A másik, megbízhatóbb, tapasztalati eljárás az LoD meghatározására, hogy több, a mérendő anyagot ismert, alacsony koncentrációkban tartalmazó minta **LoB**-tól való megkülönböztethetőségét vizsgálják ismételt mérésekkel. Ennek alapján az LoD megadása:

$$\text{LoD} = \text{LoB} + 1,645 \cdot s_{\text{mk}}$$

ahol s_{mk} a mérendő anyagot az LoD-nak megfelelő, kis koncentrációban tartalmazó minta eredményeinek szórása (ismét a 95%-os valószínűségnek megfelelően, normális eloszlást feltételezve). Ilyen módon, ha az LoD-nak megfelelő koncentrációjú mintákat mérünk, akkor elméletben ezeknek csak 5%-a lesz az **LoB**-nál alacsonyabb.



8.3. ábra

LoB, LoD és LoQ értelmezése valószínűségszámítás segítségével [4]

A meghatározási határ (*Limit of Quantitation* – **LoQ**) az a legkisebb koncentráció, ahol a mérendő anyagnak már nemcsak jelenléte mutatható ki megbízhatóan, hanem mennyisége is előre meghatározott, előírt biztonsággal meghatározható. Amennyiben ennek a feltételnek már az **LoD** koncentráció is eleget tesz, akkor $LoQ = LoD$, egyébként az **LoQ**-koncentráció nagyobb, mint az **LoD**.

A mindennapi gyakorlat szempontjából fontos jellemző még a lineáris tartomány alsó (*Lower Limit of Linearity* – **LLoL**) és felső (*Upper Limit of Linearity* – **ULoL**) határát megadó koncentráció. Azt a legnagyobb koncentrációt, amely még elfogadható bizonytalansággal meghatározható, felső meghatározási határnak (*Upper Limit of Quantitation* – **ULoQ**) szokás nevezni. A műszeres mérési módszereket felülről rendszerint az érzékenyég leromlása korlátozza.

Természetesen az **LoB**, **LoD**, **LoQ** és egyéb, az analitikai módszerek teljesítőképességét megadó paraméterek meghatározhatók az egyszerű normál eloszlás feltételezésén túl többféle, bonyolultabb statisztikai módszerrel is. Különböző szakmai szervezetek az analitikai módszerek teljesítményét megadó paramétereket kismértékben eltérően definiálják [5]. Ezek közül néhány példa, ahol az egyes definíciókat érdemes nyomon követni [6]:

- **ICH** (International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use),
- **USFDA** (United States Food and Drug Administration),
- **AOAC** (Association of Analytical Communities),
- **USP** (United States Pharmacopoeia),
- **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry).

8.2. Spektroszkópiai módszerek

A legtöbb, szerves mikroszennyező anyagok kimutatására és mérésére alkalmas módszert a leghatékonyabban kromatográfiás elválasztást követően lehet alkalmazni. Ennek oka, hogy ezek a vegyületek, egy-egy csoportjukon belül, alapvető építőelemeikben, funkciós csoportjaikban és kötéseikben nem sokban különböznek egymástól, így egymás melletti kimutatásuk ugyanabból

a mintából rendszerint problémás. Ezért a különféle elveken alapuló eszközök többsége kromatográfias detektorként is alkalmazható, illetve a kromatográfia lehet mintaelőkészítő művelet ezen alkalmazásokhoz.

A spektroszkópai eszközök kromatográfias detektorként vagy önállóan is alkalmasak különböző szerves komponensek kimutatására. Számos szerves vegyület rendelkezik a méréshez megfelelő abszorbanciamaximummal vagy -maximumokkal az ultraibolya (UV- 100–400 nm) tartományban. A legtöbb esetben azonban a környezeti mintákban jelen lévő többféle szerves anyag nem teszi lehetővé egy adott komponens mérését, vagy csak nagyon magas, a mikroszennyezőkre nem jellemző koncentrációkban. Egyes szerves vegyületek megfelelő előkészítés után, de szintén inkább csak 0,1–10 mg/L tartományban a látható fény tartományban (VIS, 380–740 nm) is vizsgálhatók. Az infravörös tartományban egyes funkciós csoportok és kötések minőségi analizisére is van mód. Jóval bonyolultabb spektroszkópai módszerek (röntgen, fluoreszcens) is alkalmasak bizonyos szerves komponensek vizsgálatára.

Az atom- és molekulaszpektroszkópia leggyakoribb, kromatográfias elválasztás nélkül is alkalmazható módszereinek főbb csoportjai:

- UV-VIS spektrofotometria (vegyértékelektronok rezgései),
- IR spektroszkópia (molekularezgések),
- Raman spektroszkópia,
- lumineszcencia spektroszkópia:
 - fluoreszcens spektroszkópia,
 - foszforeszcens spektroszkópia,
 - röntgen fluoreszcens spektroszkópia (*X-Ray Fluorescence Spectroscopy* – XRF),
- mikrohullámú spektroszkópia,
- rádió spektroszkópia:
 - elektron spin rezonancia (*Electron Spin Resonance* – ESR),
 - elektron paramágneses rezonancia (*Electron Paramagnetic Resonance* – EPR),
 - mágneses magrezonancia (*Nuclear Magnetic Resonance* – NMR).

A molekulaszpektroszkópia a szerves mikroszennyező anyagok analizisére elterjedt eljárás. Az atomspektroszkópia az egyes, meghatározott elektronszerkezettel rendelkező atomok által elnyelt és kibocsátott elektromágneses hullámokat vizsgálja, ezért elsősorban az elemanalízisben használatos, és rendszerint csak az egyéb (nehézfém, foszfor stb.) atomokat is tartalmazó szerves vegyületek vizsgálatánál vehetők számításba. A molekulaszpektroszkópia ezzel szemben a molekulák elektronjainak és atomjainak, atomcsoportjainak elektromágneses hullámokkal való kölcsönhatásán alapul. Mivel a molekulákban az atomi állapothoz képest csak a vegyértékelektronok vannak más kvantumállapotokban, ezért a belső elektronehéjak állapotain keresztül a molekulákban lévő atomok is vizsgálhatók atomspektroszkópai módszerekkel.

8.2.1. UV-spektrofotometria

Az ultraibolya-látható fény (*Ultraviolet-Visible Light* – UV-VIS) fotometria alapelveit egyes hallgatók már a középfokú szakmai oktatásban is elsajátítják, illetve a felsőoktatásban már az első szemeszter kémia tárgyaiban szerepel mind elméleti, mind gyakorlati formában. Ezért alapelveit és alapfogalmait itt nem tárgyaljuk részletesen. Az UV-VIS fotométerek esetében a mintán áthaladó, adott hullámhosszú fénysugár intenzitásának gyengüléséből, amelyet a mért abszorbancia jellemez, lehet következtetni az adott hullámhosszú fényt elnyelő komponens mennyiségére.

A fotometriás mérések mérési tartománya rendszerint rugalmasan növelhető vagy csökkenthető a minta hígítása mellett a hullámhossz és a minta vastagságának változtatásával is.

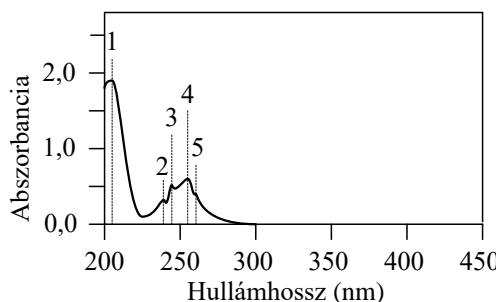
Az abszorbanciát a hullámhossz függvényében mérve a minta abszorpciós spektrumának mérésére nyílik mód, amely bizonyos korlátok között minőségi analízist is lehetővé tesz. Számos, szerves mikroszennyezőkre is jellemző kromoforcsoport van, amely az UV-tartományban jól látható csúcsot produkál (8.1. táblázat).

8.1. táblázat

Kromoforcsoportok UV-tartományban [7]

Átmenet	Hullámhossztartomány	Példák
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<200 nm	C–C, C–H
$n \rightarrow \sigma^*$	160–260 nm	H ₂ O, CH ₃ OH, CHCl ₃
$\pi \rightarrow \pi^*$	200–500 nm	C=C, C=O, C=N
$n \rightarrow \pi^*$	250–600 nm	C=O, C=N, N=N, N=O

Számos szerves vegyület és mikroszennyező anyag UV-VIS-spektruma rendelkezésre áll különböző kémiai adatbázisokban [7] [8] [9] [10]. Ezek azonban többnyire nem egységesek, jelentős különbségek lehetnek abban, hogy az adott adatokat milyen oldószerben, milyen koncentráció- és hullámhossztartományban határozták meg.



8.4. ábra

Benzol UV-spektrumának abszorpciós csúcsai [11]

8.2. táblázat

Benzol UV-spektrumának abszorpciós csúcsai [11]

Csúcs sorszám	Hullámhossz (nm)	Abszorbancia
1.	204,9	1,891
2.	244,1	0,323
3.	249,9	0,475
4.	255,6	0,527
5.	260,9	0,383

A 8.4. ábrán látható spektrum például benzolra, 7,519 mmol/L-es koncentrációban, 5 v/v%-os acetonitril-víz elegyben, 10 mm-es küvettában felvett spektrum. Ha ez alapján egy mérési tartományt szeretnénk becsülni a benzolra 204,9 nm-es hullámhosszon úgy, hogy a fotometriás mérés eredménye 0,2–0,8 abszorbanciaértékek közé essen (fotométerek esetében általában ez egy jól alkalmazható tartomány), akkor a kalibrációt 60–250 mg/L-es tartományban kellene elvégezni. Ebből és a többi

anyag adataiból is megállapítható, hogy az UV-tartományban a fotometriás módszerek mérési tartománya jellemzően nem kezdődik 1 mg/L alatt. Azonban a fotometriás mérés jól automatizálható, olcsón megoldható, miniatürizálható és UV-tartományban rendszerint nem igényli reagensek hozzáadását. Ezért számos anyag, főleg szerves oldószerek mérésére dolgoztak ki módszereket és gyártanak online analizátorokat, amelyek már 10 µg/L tartományban is alkalmazhatók [12]. A fotometriás mérést egyéb mintavételi és minta-előkészítési eljárásokkal kombinálva még kisebb koncentrációk is mérhetők, például Wittkamp és Hawthorn szilárd fázisú mikroextrakcióval (*Solid Phase Micro Extraction – SPME*) benzolra 97 µg/kg, naftalinra 0,4 µg/kg meghatározási határt ért el [13].

A spektrumok értékelésére és feldolgozására számos matematikai módszer is rendelkezésre áll, amelyek mind a minőségi, mind a mennyiségi analízist segítik. Ezekre néhány példa:

- lineáris diszkriminanciaanalízis (*Linear Discriminant Analysis – LDA*) [14];
- tartó- (vagy támasz-) vektorgép osztályozás (*Support Vector Machines Classification, SVMC*) [14];
- főkomponens analízis (*Principal Component Analysis, PCA*) [15];
- hierarchikus klaszteranalízis (*Hierarchical Cluster Analysis, HCA*) [15];
- többváltozós görbefelbontás és váltakozó legkisebb négyzetek módszere (*Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Square, MCR-ALS*) [16];
- parciális legkisebb négyzetek módszere (*Partial Least Square Regression, PLSR*);
- többszörös lineáris regresszió (*Multiple Linear Regression, MLR*).

8.2.2. VIS-spektrofotometria

A látható hullámhossztartományban történő fotometriás mérés megköveteli, hogy azokat a vizsgálandó anyagokat, amelyek nem abszorbeálnak fotonokat a látható fény hullámhosszán, valamilyen színes vegyület létrehozásával mérhetővé tegyünk. Ez a szerves mikroszennyezők többségének esetében nagyon alacsony koncentrációknál rendszerint nem járható út. Azonban éppen úgy, mint az UV-tartomány esetében, a fotométerek előnyeinek kihasználására kifejlesztettek, és várhatóan a jövőben is fejleszteni fognak, módszereket, amelyek egyes komponensek mérésére alkalmasak. A klasszikus, reagenssel történő színképzést alkalmazó módszerekkel mérhető paraméterekre és a mérhető koncentrációkra példa:

- összes trihalometán (Hach method 10132, 10–600 ppb);
- anionos detergens (kristályibolya módszer, 2–275 µg/L);
- fenolok (4-Amino-antipirin módszer, 2–200 µg/L);
- hidrazin (p-dimetil-amino-benzaldehid módszer, 4–600 µg/L).

Látható, hogy az anyagok egy része nem egy adott vegyület, hanem valamilyen összegző paraméter, adott tulajdonsággal bíró vegyületcsoport, például a fenolok esetében az orto- és meta-szubsztituált fenolok [17].

A UV-VIS-fotométert használó módszerek között érdemes külön megemlíteni az immunpróbán (immunoassay) alapuló módszereket. Ezek többsége általában kvalitatív vagy félkvantitatív módszer, alkalmazásuk igen széles körű. Alkalmasak például peszticidek vizsgálatára:

- alachlor (0,1–0,5 ppb);
- atrazin (0,5–3 ppb).

Alkalmasak más szerves vegyületcsoportok vizsgálatára is:

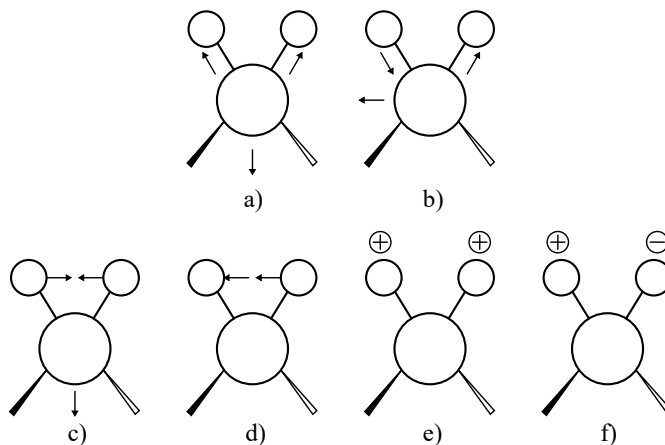
- összes alifás szénhidrogén (20–50 ppm, *Total Petroleum Hydrocarbons – TPH*);
- poliklórozott bifénilek (1–5 ppb, *Polychlorinated Biphenyls – PCB*).

Az immunpróba a műanyag küvetták falára előre felvitt, a mérendő komponensre szelektív antitesteket alkalmaz. Ezek képesek megkötni és kivonni a mintamátrixból a mérendő komponenset. Az előkészített mintát és egy reagenst (amely enzimkonjugált molekulákat tartalmaz) a küvettába helyezik. Az inkubációs idő alatt az enzimkonjugált molekulák és a mérendő komponens verseng az antitesteken található kötőhelyekért. A több mérendő komponenset tartalmazó minták esetén a mérendő komponens több kötőhelyet foglal el, ezért kevesebb hely marad az enzimkonjugált molekulák számára, így a minta folyadékfázisában több enzimkonjugált molekula marad.

Az inkubáció után a mintát a szabad enzimkonjugátummal együtt kimossák, majd egy színképző reagenst adnak hozzá. A konjugátumban található enzim katalizálja a színes vegyület képződését. A szín annál intenzívebb, minél több enzimkonjugátum maradt a mintában, azaz az abszorbancia csökkenése összefüggésben lesz az eredeti mintában jelen levő mérendő komponens mennyiségével. Az abszorbanciát a kalibráció során kapott értékekkel összehasonlítva a mérendő komponens mennyisége meghatározható [17].

8.2.3. IR-fotometria

Az infravörös tartományon belül többféle műszeres technika létezik, amelyek különböző elveken alapulnak. A módszer alapelve alapjaiban megegyezik az UV-VIS-fotometriával, azonban a fény elnyelésért elsősorban nem a vegyértékelektronok állapotai közti átmenetek felelősek, hanem a molekulák és funkciócsoportjaik különböző rezgései és forgásai. Néhány ilyen jellemző átmenetet mutat be a 8.5. ábra.



8.5. ábra

AX_2 típusú funkciócsoportok általános rezgései egy nagyobb molekulán belül. a) szimmetrikus nyúlás, b) aszimmetrikus nyúlás, c) síkbeli aszimmetrikus ollózás d) síkbeli aszimmetrikus elhajlás e) síkon kívüli szimmetrikus elhajlás f) síkon kívüli aszimmetrikus elhajlás (Salamon Endre)

Az ultrabiolya, a látható fény és az infravörös tartományt megadó hullámhosszokra a szakirodalomban kismértékben eltérő meghatározások találhatók, ráadásul az infravörös spektroszkópiában (*Infrared Spectroscopy* – IR) a hullámhossz helyett gyakran a hullámszámot adják meg cm^{-1} -ben (8.3. táblázat).

8.3. táblázat

Jellemző hullámhossztartományok a szakirodalomban (Salamon Endre)

Elnevezés	Hullámhossz	Forrás
UV	190–350 nm	[18]
	100–400 nm	[19]
Távoli UV (Far UV)	10–200 nm	[20]
Közeli UV (Near UV)	200–380 nm	[20]
VIS	380–780 nm	[19] [20]
	400–700 nm	[21]
IR	750 nm – 1 mm	[22]
	760 nm – 1 mm	[19]
	780 nm – 1 mm	[20]
NIR	750–2500 nm	[22]
	800–2500 nm	[18, 23]
	700–3000 nm	[21]
	700–1400 nm	[24]
	780–3000 nm	[20, 24]
VNIR	700–1000 nm	[21]
SWNIR	600–1100 nm	[18]
MIR	2500 nm – 16 μm	[22]
	3–100 μm	[21]
	1400–3000 nm	[24]
	3000 nm – 50 μm	[24]
	2500 nm – 25 μm	[23]
FIR	0,1–1 mm	[22]
	3000 nm – 0,1 mm	[24]
	50 μm – 1 mm	[24]
	25–500 μm	[23]
Mikrohullám	1 mm – 1 m	[20]

Az infravörös tartományt három fő részre szokás osztani a vizsgálható jellemzők alapján:

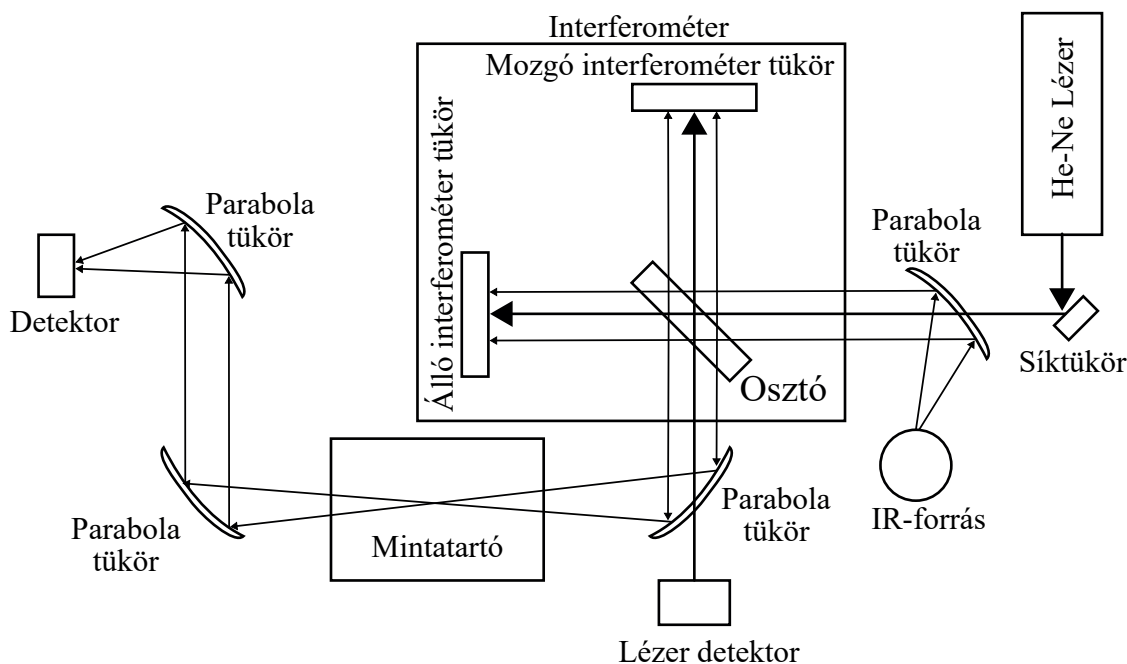
- közeli infravörös tartomány (*Near Infrared* – **NIR**), ezen belül még:
 - rövid hullámhosszú közeli (*Short Wavelength Near Infrared* – **SWNIR**);
 - látható és infraközeli (*Visible and Near Infrared* – **VNIR**);
- közép-infravörös (*Middle Infrared* – **MIR**);
- távoli infravörös (*Far Infrared* – **FIR**).

A molekularezgések közül a **NIR**-tartományban a felhangok és a kombinációs sávok jelennek meg, a **FIR**-tartományban a vegyérték- és deformációs rezgések. A még kisebb energiával gerjeszthető rezgések a mikrohullámú tartományban is vizsgálhatók.

A **MIR**-tartományon belül a vegyértékrezgések tartományában ($1500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) a jellegzetes funkciós csoportok rezgései találhatók, az úgynevezett ujjlenyomat-tartományban ($1500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) adott vegyületekre jellemző és egyedi rezgések vizsgálhatók. Az **UV-VIS**-fotometriához hasonlóan az abszorpciós spektrum használata jellemző, az emissziós technikák kevésbé elterjedtek. A transzmissziós módszer mellett a visszavert infravörös fény mérésén alapuló (reflexiós) módszerek is használatosak [23].

Az infravörös spektrofotométerek felépítése hasonló az **UV-VIS**-készülékéhez, fényforrásból, mintatartó küvetából, monokromátorból és detektorból áll. Egyes **UV-VIS**-készülékek képesek a **NIR**-tartomány rövidebb hullámhosszain (például $900\text{--}1100\text{ nm}$ -ig) is mérni. A valódi infravörös spektrofotométerekben a detektálás történhet úgynevezett diszperziós módon, az **UV-VIS**-hez hasonlóan a hullámhossz kiválasztására való monokromátor segítségével, de ez a kevésbé elterjedt megoldás. A gyakoribb megoldás a Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (Fourier

Transform Infrared Spectroscopy FTIR vagy FT-IR). Ezekben a széles spektrumot tartalmazó nyaláb halad át (vagy verődik vissza) a mintán, és a detektor a beeső infravörös fényből interferométer segítségével interferogrammot állít elő, amelyből Fourier-transzformáció segítségével a spektrum elkészíthető. Az FTIR-spektrofotométerek egy általános felépítését mutatja be a 8.6. ábra.



8.6. ábra
FTIR fotométer vázlat [20]

A valós fényforrások nem egyenletes intenzitással sugároznak az IR-tartomány hullámhosszain, ezért a műszerek a vizsgálandó tartományoknak megfelelően különböző fényforrásokat használnak. Az infravörös fényforrás rendszerint valamilyen izzásig hevített, széles hullámhossztartományban sugárzó anyag. A MIR-tartományban izzó kerámia vagy szilícium-karbid (Globalar-izzó) használható. A modern kerámiák nagy előnye, hogy nem igényelnek külön hűtést. A hőálló kerámiákat (cérium, cirkónium, tórium, ittrium-oxidok) tartalmazó Nernst-izzó 2000 cm^{-1} hullámszám alatt használható jól. A NIR-tartományban, ahol rendszerint az infravörös sugárzás intenzitása alacsonyabb, magas hőmérsékletű fényforrás szükséges. Ez megvalósítható infravörös fényt átengedő kvarcüvegéből készített halogén izzókkal (kvarc-tungsten-halogén izzók). A FIR-tartományban nagy nyomású higanygőzlámpák használhatók. Gáz- és diódalézerek is alkalmasak fényforrásnak, a gázlézerek spektruma keskenyebb, az állítható diódalézereké tágasabb.

Az infravörös detektorokból, ahogy más spektroszkópiában használt detektorokból is, számos típus áll rendelkezésre, amelyek többsége az adott gyártók saját fejlesztése, pontos specifikációik ezért részletesen nem ismertek. Általánosságban a detektorok két csoportra oszthatók, termikus és kvantumdetektorokra. A termikus detektorok az infravörös sugárzást elnyelő anyag hőmérséklet-változásából (például piroelektromos anyagok polarizációjának változása segítségével) állítanak elő jelet. A termikus detektorok általában olcsóbbak és robusztusabbak. A kvantumdetektorok általában p-n átmenettel rendelkező félvezetők, amelyekben az infravörös sugárzás képes elektronokat

juttatni a vezetési sávba, így adva mérhető elektromos jelet. Fotocellák és fotoelektron-sokszorozók inkább csak NIR-tartományban (1 nm, illetve 10 ezer cm^{-1} alatt) használhatók, mivel nagyobb energiájú fotonokat igényelnek.

Az IR-tartományban folyadék, szilárd, gáz-halmazállapotú minták is vizsgálhatók. Különös figyelmet kell fordítani arra, hogy a minta tulajdonságai ne változzanak meg, illetve az adott háttérspektrum felvételére. Transzmissziós módszereknél (ahol a fénysugár áthalad a mintán) gáz-minták általában előkészítés nélkül, közvetlenül is vizsgálhatók, de a túl sok vízgőzt tartalmazó mintákból a vízgőzt el kell távolítani. Folyékony halmazállapotú mintákat rendszerint szerves oldószeres közegben kell vizsgálni. A szerves oldószer kiválasztásánál figyelembe kell venni a mérendő komponens oldhatóságát és azt, hogy a szerves oldószer ne abszorbeáljon túlzottan a vizsgálandó hullámhosszokon. A víz abszorpciója erős és hőmérsékletfüggő az infravörös tartományban, ezért vizes oldatok rendszerint nem vizsgálhatók, bár léteznek módszerek és eszközök vizes minták elemzésére is. A legtöbb esetben a vízből szerves oldószerrel extrahálni szükséges a vizsgálandó komponenseket az IR-tartományban történő méréshez. Az IR különböző tartományaiban más és más kivetta használata lehet célszerű. Üveg- és ömlesztett kvarc-küvetta vizet is be tudnak fogadni, míg az úgynevezett sóküvetta (például KBr, LiF) rendszerint szerves oldószerekkel használhatók. A szilárd mintákat rendszerint a sóküvettaként is használható anyagok egyikével összekeverve, pasztillává alakítva lehet vizsgálni.

A reflexiós módszerek közül a külső reflexiós (*Extrenal Reflectance Spectroscopy – ERS*), a gyengített teljes reflexiós (*Attenuated Total Reflectance – ATR*) és a diffúz reflexiós (*Diffuse Reflectance Spectroscopy – DRS*) megoldásokat érdemes kiemelni. Az ERS segítségével visszaverő felületen elhelyezett vékony filmek tulajdonságait szokás vizsgálni. Az ATR a teljes visszaverődés jelenségét használja fel. Segítségével a minta egy vékony külső rétegéről nyerhető információ. Előnye, hogy alig igényel minta-előkészítést, folyadék, szilárd és gáz mintákon is használható. A DRS legnépszerűbb alkalmazása a különböző durva felületek, por állagú anyagok vizsgálata. A reflexiós FTIR előnyösen alkalmazható a mikroszkópiában is (mikrospektroszkópia). A mikroműanyagoknak mint szilárd mintáknak a vizsgálatára is jól használható.

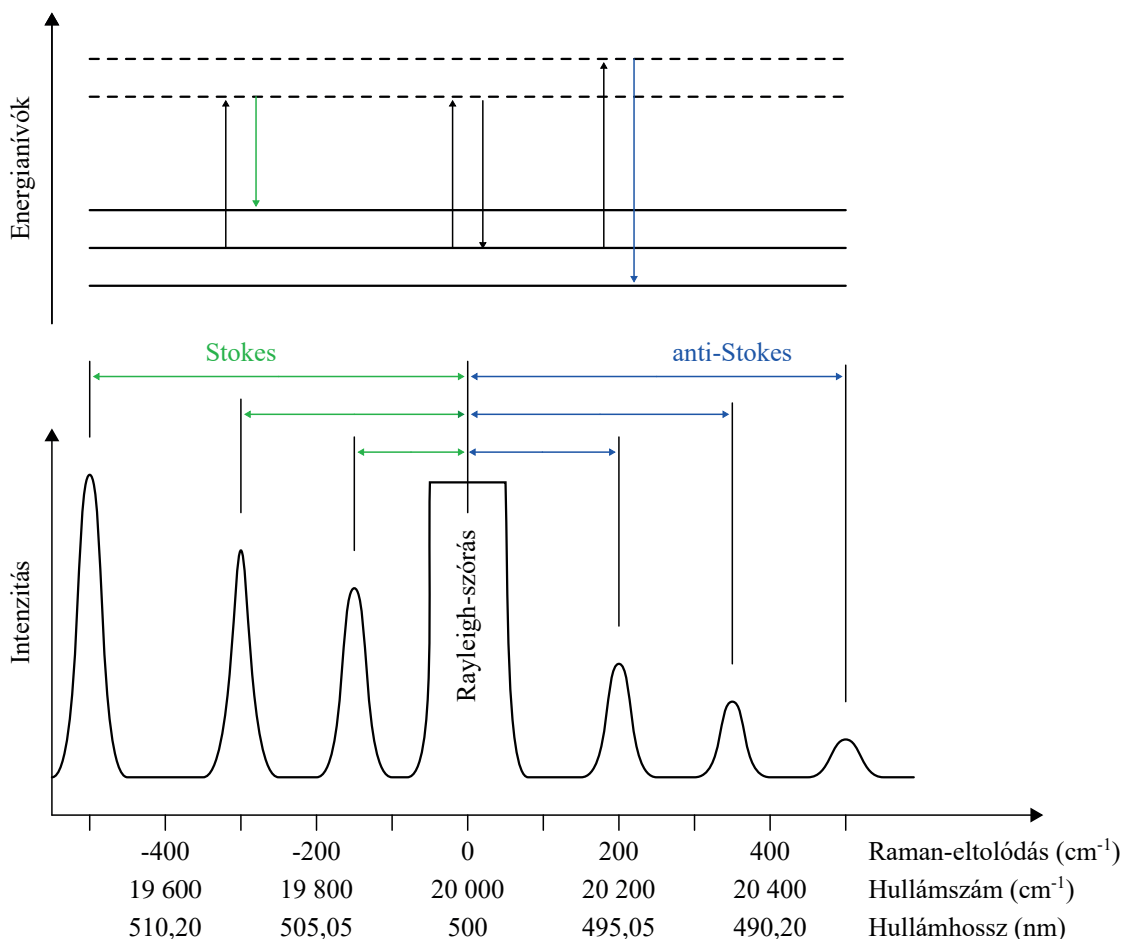
Az FTIR-technológia előnyösen kapcsolható össze más műszeres analitikai megoldásokkal is. Például detektorként alkalmazható a gázkromatográfiában (*Gas Chromatography – GC*), folyadékkromatográfiában (*Liquid Chromatography – LC*), kapilláris elektroforézisben (*Capillary Electrophoresis – CE*), vékonyréteg-kromatográfiában (*Thin-Layer Chromatography – TLC*) és szuperkritikus fluid kromatográfiában (*Supercritical Fluid Chromatography – SFC*) önállóan vagy más detektorokkal együtt. Jól kiegészíti a termogravimetriás (*Thermal Gravimetric Analysis – TGA*) módszereket is.

Az FTIR-módszert a szerves mikroszennyezők közvetlen mennyiségi meghatározása helyett inkább minőségi analízisre, a kémiai folyamatok jellemzésre használják. A víztisztítással kapcsolatban jól használható a különböző adszorbensek felületén megkötött vegyületek funkciócsoportjainak vizsgálatára. Vizsgálták például atrazin megkötődését aktív szénen [25], szerves oldószerek megkötődését szilika aerogélen [26], paracetamol megkötődését aktív szén-szűrőkön [27].

A mennyiségi meghatározáshoz az egyes rezgésekhez tartozó csúcsok átlapolása miatt rendszerint az UV-spektrofotometriánál már tárgyalt matematikai módszerek szükségesek az értékeléshez (PCA, PLSR stb.). A mérhető koncentrációk általában magasabbak, mint az adott vegyületekre előírt határértékek, például Gowen és társai alaklórra és atrazinra 12,6 és 46,4 mg/L LoD-értéket mértek a NIR-tartományban [28]. Az MIR-tartományban megfelelő körülmények között 10–100 $\mu\text{g/L}$ LoD is elérhető polimerekre és szerves oldószerekre [29].

8.2.4. Raman-spektroszkópia

A Raman-spektroszkópia a Raman-szórás jelenségén alapul, amelyet Chandrasekhara Raman indiai fizikus írt le először. A Raman-spektroszkópiával az infravörös spektroszkópiához hasonlóan a molekulák rezgései vizsgálhatók, így a két módszer egymás kiegészítésének tekinthető. A Raman-féle szórás a rugalmatlan, úgynevezett Stokes- és anti-Stokes-szóródás jelenségét foglalja magában. A Stokes-szóródás során a mintán történő áthaladásakor vagy visszaverődéskor egy molekularezgés gerjesztődik, a szórt foton energiát veszít, hullámhossza nő, a vörös irányában tolódik el, frekvenciája csökken. Az anti-Stokes-szórás során a foton energiát vesz fel, hullámhossza csökken, frekvenciája nő (8.7. ábra).



8.7. ábra

Raman-eltolódás (Salamon Endre)

A fotonoknak csak viszonylag kis töredékét érinti a Raman-féle szóródás, nagyobb részük a rugalmas Rayleigh-szóráson megy keresztül, ezért az ennek megfelelő hullámhosszú fotonokat a műszerrel ki kell szűrni ahhoz, hogy a Raman-szórás értékelhető legyen. A Raman-fotométerek fényforrásként szűk hullámhossz-tartományú lézereket használnak, amelyek Rayleigh-szórását sáv-

szűrővel ki lehet vágni a spektrumból. Korábban a Raman-spektroszkópiához egyszerű UV-fényforrásokat használtak, azonban ezek csak gyenge jelet eredményeztek. A Raman-spektroszkópia a lézerek megjelenésével vált elterjedtté. Az alkalmazott lézerek (He-Cd, Ar-ion, Kr-ion, He-Ne) többnyire a látható fény hullámhosszán (400–600 nm körül) működnek, de NIR-tartományban sugárzó lézerek is használhatók, például neodímium/ittrium-alumínium-gránát (*Yttrium Aluminium Garnet – YAG*). Ezek előnye, hogy a rövidebb hullámhosszú lézerekkel szemben kisebb valószínűséggel idéznek elő a mintában fluoreszcenciát vagy bomlást (fotodegradációt).

A Raman-spektrométerek az FTIR-hez hasonlóan interferométert használnak a spektrum előállításához, az eltolódás és az intenzitás méréséhez. Száloptikát használó berendezések kisebb hullámhosszfelbontással, olcsóbb kivitelben terepi vagy folyamatos monitoring műszerként is alkalmazhatók [30]. Mielőtt a modern diódasoros detektorok rendelkezésre álltak, a Raman-spektrométerek fotoelektron-sokszorozókat használtak detektorként. A diódasoros detektoroknak számos változata létezik, amelyek folyamatosan fejlődnek. Ezek közül, mint általánosan elterjedt típust, a töltéscsatolt eszközöket (*Charge Coupled Device – CCD*) érdemes megemlíteni [31]. Az FTIR-hez hasonlóan a Raman-spektroszkópia is felhasználható képalkotó eszközökben, mikroszkópokban.

A Raman-spektroszkópia kiválóan alkalmas különböző szerves komponensek mennyiségi és minőségi analizisére, annál is inkább, mivel a víz által szolgáltatott jel intenzitása a Raman-spektrumban gyenge, kevésbé zavaró [32]. Különböző változatai bizonyos szerves komponenseket 1 µg/L alatti koncentrációban is képesek mérni [33].

8.2.5. Lumineszcens spektroszkópia

Az emissziós spektroszkópiai módszerek közül a fotolumineszcens spektroszkópiát érdemes kiemelni mint a szerves vegyületek mennyiségi és minőségi analizisére alkalmas módszert. A lumineszcenciának két változatát különböztetik meg, a fluoreszcenciát és a foszforeszcenciát. A fluoreszcencia során a foton kibocsátása akkor történik, amikor egy gerjesztett vegyértékelektron a szinglet (vagy másképpen szingulett) gerjesztett állapotból tér vissza alapállapotba. A szinglet gerjesztett állapot azt jelenti, hogy az elektron spinje gerjesztett és alapállapotban is megegyezik, tehát a fluoreszcencia lényegében azonos spinű energiaszintek közti átmenetkor lép fel. A fluoreszcencia valószínűsége viszonylag nagy, és a gerjesztett állapot átlagos élettartama 10^{-5} – 10^{-8} s, emiatt a fluoreszcencia gyorsan megszűnik, ha a gerjesztő hatást megszüntetjük.

A gerjesztés során az elektronok alapállapotukkal ellentétes spinű állapotba is kerülhetnek (triplet vagy triplett gerjesztett állapot). Amikor az átmenet során az elektron spinje változik, foszforeszcenciáról beszélünk. A gerjesztett állapot átlagos élettartama foszforeszcencia esetén 10^{-4} – 10^4 s, tehát jóval azután is fennmaradhat, hogy a gerjesztő hatást megszüntetjük.

A gerjesztett állapot természetesen megszűnhet anélkül is, hogy fotonkibocsátásra sor kerülne. Az ilyen relaxációra példa a rezgési relaxáció, amikor a molekula rezgési alapállapotába tér vissza, de elektronszerkezete változatlan, gerjesztett állapotú marad. A belső konverzió során az elektronszerkezet gerjesztett állapotból alapállapotba kerül, miközben a molekula rezgési állapota magasabb energiaszintre kerül, ami ugyancsak foton kibocsátása nélkül valósul meg. A külső konverzió során az energia a környezetnek, másik komponensnek adódik át.

A fluoreszcenciát és a foszforeszcenciát egyaránt az úgynevezett kvantumhatékonysággal jellemezzük, amely megmutatja, hogy a gerjesztett elektronok hányad része tér vissza alapállapotba fluoreszcencián vagy foszforeszcencián keresztül. A fluoreszcencia során a molekula több rezgési energianívón keresztül is visszatérhet az alapállapotba, ezért a kibocsátott fotonok hullámhossza

egy szélesebb tartományba esik. A fluoreszcencia során kibocsátott fotonok energiája rendszerint alacsonyabb, mint az abszorbeált fotonoké, ezért az abszorpciós spektrumhoz képest a fluoreszcens spektrum a magasabb hullámhosszak felé, jobbra tolódik. A foszforeszcencia során hasonló jelenség figyelhető meg, de kvantumhatékonysága jóval alacsonyabb. Rendszerint egy adott anyag esetében a fluoreszcencia és a foszforeszcencia intenzitása egymás rovására növelhető csak.

A lumineszcencia során az úgynevezett gerjesztési spektrumot és emissziós spektrumot vizsgáljuk. A gerjesztési spektrum úgy állítható elő, hogy a fénykibocsátás intenzitását egy adott hullámhosszon mérjük, miközben a gerjesztő fény hullámhossza változik. Megfelelő korrekciók mellett ez a gerjesztési spektrum közel megegyezik az abszorpciós spektrummal. Az emissziós spektrum felvétele során a gerjesztő fény hullámhossza állandó, a kibocsátott fény intenzitását vesszük fel a kibocsátott fény hullámhosszának függvényében. Egy adott molekula egyféle gerjesztési spektrummal rendelkezik, de a foszforeszcencia és a fluoreszcencia két külön emissziós spektrumot szolgáltat. A zavaró hatások miatt általában a módszer továbbfejlesztett változatát a háromdimenziós gerjesztési emissziós mátrix fluoreszcencia spektroszkópiát (*3D Excitation Emission Matrices – 3D-EEM*) használják, párhuzamos faktoranalízissel (*PARAllel FACtor analysis – PARAFAC*).

A lumineszcencia vizsgálatához használt fotométerek elve és felépítése közel megegyezik az UV-VIS-fotométerekével. A fő különbség, hogy a detektor nem a fényútban, a fényforrásminta által kijelölt egyenesen helyezkedik el, hanem azzal szöveget bezárva, hogy a minta által áteresztett sugárzás ne érje. A fluoreszcencia mérésére szolgáló műszert fluoriméternek nevezzük, ha szűrővel választjuk ki a gerjesztő és a mért hullámhosszt, és spektrofluoriméternek, ha a hullámhosszak monokromátorral állíthatók. A műszerben a gerjesztő fényforrás és a minta között, illetve a minta és a detektor között is monokromátor található. A küveták hasonlóak az UV-VIS-készülékekben használtakhoz. A fluoreszcenciát produkáló vegyületek előkészítés nélkül is vizsgálhatók, más komponenseket kémiai úton fluoreszkálóvá kell tenni.

A foszforeszcencia mérésének során meg kell oldani a fluoreszcencia kiszűrését. Ez rendszerint könnyen megoldható, hiszen a fluoreszcencia gyorsan lejtátszódik. Így elegendő megfelelő késleltetéssel mérni a gerjesztés után a kibocsátott fényt. Ezt a hagyományos fotométereknél megismert forgó szektortükrökkel lehet elérni, amelyek megakadályozzák, hogy a gerjesztés ideje alatt fény jusson a detektorba. Mivel a foszforeszcencia lassú folyamat, rendszerint meg kell akadályozni, hogy a relaxáció külső konverzióval menjen végbe. Ez elérhető a minta folyékony nitrogénnel történő fagyasztásával vagy szilárd szubsztrátokon történő immobilizációjával szobahőmérsékleten. A vizsgálandó mintát speciális felületekre is fel lehet vinni (szilikagél, alumínát, nátrium-acetát, szacharóz stb.) és beszárítani. Különösen előnyös a vékonyréteg-kromatográfiai eljárásokkal történő összekapcsolás.

Nemcsak a fényintenzitás, hanem annak csökkenésének mérése is módot ad mennyiségi meghatározásra. Ha a mérendő anyag csökkenti egy másik vegyület lumineszcenciáját, akkor a gyengülés mértékéből lehet következtetni a mérendő komponens mennyiségére. A lumineszcenciát létrehozó gerjesztés nem csak UV- vagy látható fényvel, fotonokkal (fotolumineszcencia) érhető el, hanem kémiai reakcióval (kemilumineszcencia), biokémiai reakcióval (biolumineszcencia) vagy radioaktív bomlással (radiolumineszcencia).

A legtöbb szerves ion vizsgálatára a lumineszcencia alkalmatlan, ezeket közvetlenül szerves komplexeikben lehet mérni. Az aromás gyűrűket tartalmazó szerves vegyületek rendszerint fluoreszkálnak, míg a heterociklusos vegyületek foszforeszkálnak. Így a módszer számos anyag kimutatására alkalmas, például fehérjék, aminosavak, vitaminok, gyógyszerhatóanyagok, peszticidek vizsgálatára. Összegző paraméterek, szerves vegyületcsoportok is vizsgálhatók a segítségével, például huminsavak, humin anyagok.

A fluoriméterekkel meghatározható koncentrációt a háttérben levő, egyéb szerves anyagok zavaró hatása erősen befolyásolja. A spektrofluoriméterek alkalmasak lehetnek akár tíz ppb alatti koncentrációk mérésére is [34].

8.3. Termoanalitikai módszerek

A leggyakrabban alkalmazott termoanalitikai módszerek a következőképpen csoportosíthatók:

- termogravimetria (*Thermogravimetry* – **TG** vagy *Thermogravimetry analysis* – **TGA**) és derivatív termogravimetria (*Derivative Thermogravimetry*, **DTG**);
- differenciális termoanalízis (*Differential Thermal Analysis*, **DTA**) és pásztázó kalorimetria (*Differential Scanning Calorimetry*, **DSC**);
- fejlődő gáz mérés (*Evolved Gas Detection*, **EGD**) és fejlődő gáz analízis (*Evolved Gas Analysis*, **EGA**).

Az egyszerű termogravimetria lényegében a tömeg mérése a hőmérséklet függvényében. Ahogy a minta hőmérséklete emelkedik, úgy az illékonyabb komponensek elillannak, a tömeg csökken. A hőmérséklet függvényében mért tömeget deriválva a derivált görbe csúcsaihoz tartozó hőmérsékletek az egyes anyagok reakcióit jellemzik. Így például a hőmérséklet mellett meghatározható a széntartalom, a mésztartalom vagy különböző hőmérsékleten illékony származékokra felbomló komponensek mennyisége a mintában.

A differenciális termoanalízis során a minta és egy inert anyag hőmérséklete közt fellépő különbséget mérjük, miközben mindkettőt ugyanannak a hőmérsékletprogramnak vetjük alá. Segítségével bármilyen szilárd minta vizsgálható, amelyben a hőmérséklet hatására valamilyen entalpiaváltozással járó folyamat (kristályszerkezet-változás, adszorpció, deszorpció, párolgás, oxidáció, redukció, égés, polimerizáció, dehidratáció stb.) végbemegy. A pásztázó kalorimetriának két alapvető változata van. A hőáram-**DSC** (heat-flux vagy heat flow) során a mintát és az inert referenciaanyagot egy azonos hőforrással fűtjük, és a hőmérséklet-különbséget mérjük, a **TGA**-hoz hasonlóan.

A teljesítménykompenzációs **DSC** (*power consumption vagy power compensation* – **DSC**) során a mintát és a referenciát azonos hőmérsékleten tartják, két külön fűtőáramkör segítségével, amelyek a keletkező hőmérséklet-különbségeket kiegyenlítik. A minta és a referencia hőmérséklete adott program szerint változik, és a hőmérséklet-különbség kiegyenlítéséhez szükséges teljesítményt mérjük [35]. A fejlődő gázok mérésére és analízisére számos analitikai eljárás használható, elsősorban a már ismertetett spektroszkópiai módszerek közül az **IR**- és Raman-spektroszkópia, illetve tömegspektrometria és gázkromatográfia.

A termoanalitikai módszerek folyadékminták mérésére közvetlenül nem alkalmasak, azonban adszorbensek, üledékek vizsgálatára jól alkalmazhatók. Alacsony kimutatási határ eléréséhez rendszerint a tömegmérés és a kalorimetria nem elégséges, de más műszerekkel a fejlődő gázok vizsgálatával kiegészítve jól alkalmazható. A **TGA** és a **DSC** a műanyagok és a mikroműanyagok minőségi és mennyiségi analízisére jól használható [36].

8.4. Elektrokémiai módszerek

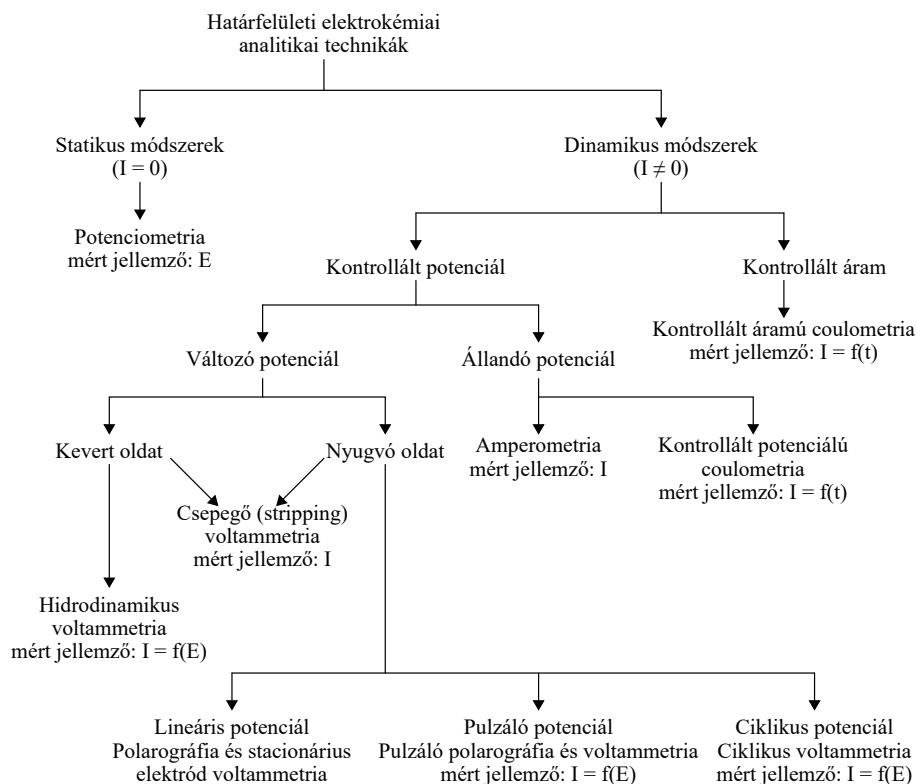
Az elektroanalitikai módszerek többsége elméletben alkalmas szerves mikroszennyező anyagok vizsgálatára is. Az **IUPAC** az egyes módszereket a 8.4. táblázat szerint csoportosítja [37].

8.4. táblázat

Elektroanalitikai módszerek csoportosítása [37]

Módszer	Mért mennyiség	Vezérelt mennyiség
Potenciometria (Potentiometry)	Elektródpotenciál, E	Áramerősség I = 0 vagy állandó
Amperometria (Amperometry)	Áramerősség, I	Elektródpotenciál, E
Voltametria (Voltammetry)	Áramerősség időben változó, I = f(t)	Elektródpotenciál időben változó, E = f(t)
Coulometria, vagy coulombmetria (közvetlen) (Direct Coulometry, Direct Coulombmetry)	Töltésmennyiség $Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt$	Elektródpotenciál E = állandó
Konduktometria (Conductometry)	Fajlagos elektromos vezetőképesség, κ	–
Impedimetria (Impedimetry)	Elektromos impedancia, Z	Elektródpotenciál E = szinuszos jel

Az elektrokémiai módszerek egy lehetséges, részletesebb csoportosítását mutatja be a 8.8. ábra. A határfelületi módszerekkel szemben, amelyeknél a kémiai reakciók az elektródokon játszódnak le, meg szokták különböztetni az „oldat tömegi” módszereket, amelyek az oldat belsejének, egy nagyobb térfogatának valamilyen elektromos tulajdonságát vizsgálják [35]. Ez utóbbi típusba a konduktometria tartozik. Az egyes módszerek részletes ismertetésére itt hely hiányában és a különböző megoldások sokfélesége miatt nem térünk ki.



8.8. ábra

Elektroanalitikai módszerek csoportosítása [37]

Az elektroanalitikai műszerek vizes oldatokkal is jól használhatók, részben közvetlen mérésre, részben kromatográfiás vagy más előkészítés után. Karbonilcsoportot tartalmazó vegyületek mérésére már az 1980-as években is ismert volt 0,25 µg/L, fenolokra 1 µg/L kimutatási határral rendelkező módszer [38]. Modernebb alkalmazások, például csepegő higanyelektrod (*Dropping Mercury Electrode – DME*) vagy az adszorptív csepegő voltammetria (*Adsorptive Stripping Voltammetry – AdSV*) és változataik 1 µg/L – 1 ng/L koncentrációban is alkalmasnak bizonyultak peszticidek mérésére [39]. Ennek ellenére az elektrokémiai módszerekkel többnyire csak a szakirodalomban találkozhatunk, a szabványos eljárások inkább kromatográfiás módszereket tartalmaznak.

8.5. Tömegspektrometria

A tömegspektrometria alapelve, hogy a mintában jelen lévő vagy a készülékhez épített ionforrásban létrehozott töltött részecskéket elektromos és mágneses terek segítségével felgyorsítjuk, szétválasztjuk. A töltött részecskékre ható Lorentz-erő a mágneses térerősség és a sebesség függvénye, emiatt a különböző nagyságú töltéssel és tömeggel rendelkező részecskék különböző hosszú utakat tesznek meg, eltérő ideig tartózkodnak az analizátorban, térben egymástól elválnak, külön detektálhatók. A berendezés erős vákuum alatt (<0,0001 Pa) üzemel, amelyet a hozzá tartozó elővákuum és turbomolekuláris pumpa állít elő.

A tömegspektrométer fő részei:

- ionforrás,
- iongyorsító;
- ionoptika,
- tömeganalizátor,
- detektor.

Az ionizációt megvalósító ionforrásoknak és a tömeganalizátoroknak számos típusa létezik. Detektorként rendszerint elektronsokszorozót alkalmaznak.

8.5.1. Ionizáció

Az ionizáció célja, hogy a tömegspektrométer számára analizálható, különböző tömeggel és töltéssel rendelkező ionokat, fragmenteket hozzon létre. Az ionizáció módszere szerint megkülönböztetünk:

- vákuumban működő:
 - elektronütköztetési ionizáció (*Electron Impact Ionization – EI*);
 - kémiai ionizáció (*Chemical Ionization – CI*);
- atmoszferikus nyomású:
 - elektropray ionizáció (*Electrospray Ionization – ESI*);
 - atmoszferikus nyomású kémiai ionizáció (*Atmospheric Pressure Chemical Ionization – APCI*);
 - atmoszferikus nyomású fotoionizáció (*Atmospheric Pressure Photo Ionization – APPI*).
- egyéb technikák:
 - mátrixsegített lézerdeszorpció és ionizáció (*Matrix Assited Laser Desorption Ionization – MALDI*);
 - szekunder ion tömegspektrometria (*Secunder Ion Mass Spactrometry – SIMS*);
 - gyors atomokkal történő bombázás (*Fast Atom Bombardment – FAB*).

Az egyéb ionizációs technikákat, amelyek folyadék vagy szilárd minták felszínének bombázásán alapulnak, és a hétköznapi kromatográfiás mérések során nem alkalmaznak, csak a kitékintés végett kerültek a listába. Velük kapcsolatban csak annyit érdemes megjegyezni, hogy napjainkban is számos továbbfejlesztett változatukat kísérletezik ki, és nem lehetetlen, hogy a jövőben a tömegspektrométerek a hagyományos kromatográfiás elválasztás nélkül is megfelelőek lesznek azokra az analitikai feladatokra, amelyeket most még kromatográfok segítségével oldunk meg.

Az elektronütköztetési ionizáció (*Electron Impact – EI*) esetén az elektronokat egy izzókatódból (fűtött fémszál) nyerjük. Az elektronok mennyiségét a fűtőáram, energiájukat a gyorsító feszültség mértékével szabályozhatjuk. A vizsgálandó komponens molekulái az elektronokkal ütközve töltött, úgynevezett töredékionokká (fragmentekké) alakulnak, amelyek a tömegspektrométerben detektálhatók.

A kémiai ionizáció (*Chemical Ionization – CI*) ionforrásának felépítése hasonló az elektronütköztetési ionforráséhoz. A különbség abban áll, hogy az ionizáció előtt úgynevezett reagengázt vezetünk az ionforrásba, és az elektronütközés hatására a reagengáz molekulái ionizálódnak. Az ionizált reagengáz-molekulák fogják ionizálni a vizsgálandó komponensek molekuláit. Ennél az eljárásnál kisebb a fragmentáció, mint az elektronütköztetési eljárásnál, de emiatt a tömegspektrumból nyerhető szerkezeti információ is kevesebb.

Az elektronspray ionizáció (*Electrospray Ionization – ESI*) a folyadékkromatográfiához alkalmazható legelterjedtebb technika. A nem illékony, ionos vagy poláros vizsgálandó anyagot poláros oldószerben oldják, majd aranybevonatú, nagyfeszültségű kapillárison keresztül juttatják az ionforrás belsejébe. A kapilláris bevonatára kapcsolt nagyfeszültség hatására a kapillárison átáramló eluens felszínén töltéstöbblet halmozódik fel, amelynek hatására az eluensből aeroszol képződik („cseppekre” szakad). Ezt a hatást egy inert porlasztógáz aerodinamikus porlasztó hatásával is segítik. A képződött töltött aeroszol egyre kisebb cseppekre szakad. Ahogy állandó felületi töltés mellett az aeroszol cseppjeinek egyre kisebb lesz a térfogata, egyre instabilabbá válnak. Ezt a hatást, azaz a vizsgálandó anyag ionjainak deszolvatációját szárítógáz bevezetésével (például nitrogénfüggönnyel) is fokozzák. A mintából képződött aeroszolt általában egy fűtött kapillárison vezetik el, így az ionforrásban lényegében csak az eluensben oldott – vizsgálandó – komponensek molekulái maradnak, amelyeket az ionforrásban található elektronágyú a már említett módon fragmentál és ionizál. A képződött ionok kónuszon és elektronikus lencsén keresztül jutnak be a vákuum alatt lévő analizátorba.

Az atmoszférikus nyomású kémiai ionizáció (*Atmospheric Pressure Chemical Ionization – APCI*) hasonló kialakítású az *ESI*-hez, azonban itt a bevezető fémkapillárison nincs feszültség, csak a porlasztás hozza létre a cseppeket, így a cseppképzés és az ionizáció egymástól függetlenné válik. Az ionizáció egy külön koronakisülés hatására történik, ahol először az oldószer-molekulák ionizálódnak, majd ezek lépnek reakcióba a vizsgálandó komponensek molekuláival. A módszer a kisebb molekulatömegű, poláros molekulájú anyagok vizsgálatára alkalmas.

Az atmoszférikus nyomású fotoionizáció (*Atmospheric Pressure Photoionization – APPI*) felépítése is az *ESI*-hez hasonló. A vizsgálandó komponensekhez az ionizáció során az UV-tartományban jelentős fényelnyeléssel rendelkező oldószert, segédanyagot kevernek. Az oldatot porlasztás közben UV-fénnyel besugározva a segédanyag molekulái ionizálódnak, és a vizsgálandó komponenseket is ionizálják. Elsősorban kis molekulatömegű, apoláris anyagok vizsgálatára alkalmas.

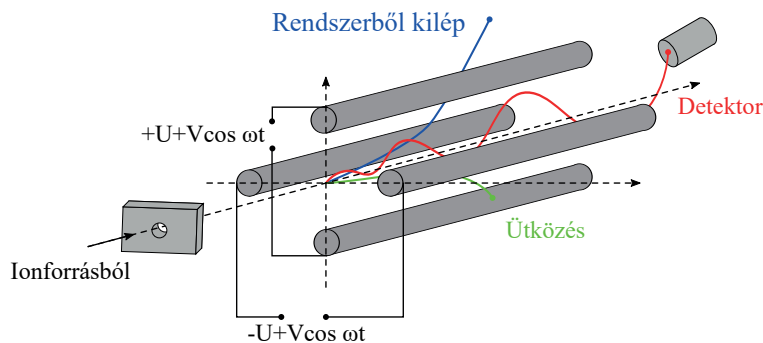
8.5.2. Tömeganalizátorok

A tömeganalizátorok főbb típusai, működési elvük szerint a következők, a teljesség igénye nélkül [40]:

- kvadrupól tömeganalizátor (*Quadruple – Q*);
- ioncsapda tömeganalizátor (*Ion Trap – IT*);
- repülési idő tömeganalizátor (*Time of Flight – TOF*);
- Fourier transzformációs ion-ciklotron rezonancia tömeganalizátor (*Fourier Transform Ion-Cyclotron Resonance – FT-ICR*);
- orbitális csapda tömeganalizátor (*Orbitrap – OT*);
- mágneses szektor tömeganalizátor (*Magnetic Sector*);
- elektrosztatikus szektor tömeganalizátor (*Electrostatic Sector*).

A tömeganalizátor előtt, az ionizáció után általában szükséges egy úgynevezett ionoptika, amely biztosítja, hogy az ionok azonos kinetikus energiával, egy nyalábban jussanak az analizátorba. Az ionoptika lehet egyszeres fókuszálású (vagy csak elektromos, vagy csak mágneses tér téríti el az ionokat) vagy kétszeres fókuszálású (elektromos és mágneses tér is eltéríti az ionokat).

A kvadrupól tömeganalizátorok lehetnek egyszeres kvadrupól és tripla kvadrupól (QQQ vagy MS/MS) típusúak is. Az egyszeres kvadrupól tömeganalizátor (8.9. ábra) négy párhuzamosan elhelyezkedő elektródból (fémrúdból) áll. Az egymással átellenben levő rudak feszültsége megegyezik, az egymás mellettieké pedig ellentétes előjelű. A hossz tengellyel párhuzamosan belépő ionok az elektromágneses tér hatására spirál alakú pályára állnak. A pálya alakja az ionok tömeg/töltés (m/z) arányától függ, így elérhető, hogy csak adott m/z értékkel rendelkező ionok jussanak a detektorba. A többi ion a rudaknak csapódva semlegesítődik, vagy kikerül a rendszerből. A kvadrupól tömeganalizátor így lényegében szűrőként viselkedik, és két alapvető mérési üzemmódban tud működni. Pásztázás (SCAN-) üzemmódban nagyon rövid, néhány tized másodperces időn belül az összes iont detektálja. A másik, az ionkövetéses (*Single Ion Monitoring, SIM*) üzemmódban pedig csak a kiválasztott m/z értékekkel rendelkező ionokat (a készülék teljesítményétől függően akár egyszerre negyven különbözőt is) méri. Egyes készülékek képesek a két üzemmód kombinációjára, azaz a SCAN-módban a kiválasztott anyaionokat külön is mérni.



8.9. ábra

Egyszeres kvadrupól tömeganalizátor (Salamon Endre)

A tripla kvadrupól tömeganalizátor (8.10. ábra) lényegében három, egymás után kapcsolt kvadrupól tömeganalizátorból áll. Az első segítségével kiválasztható egy (vagy több) anyaion (szülőion, parent ion), amely a második kvadrupólón való áthaladás során fragmentálódik. A második kvadrupólt

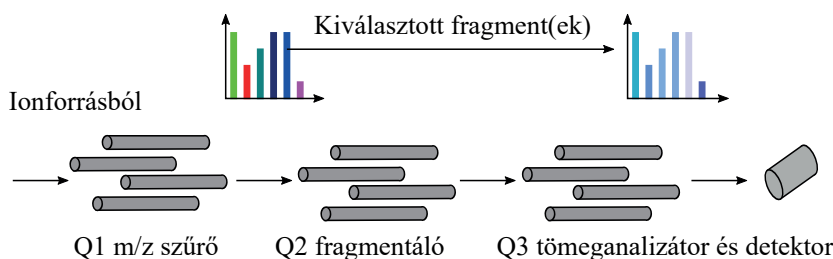
ütközési cellának is nevezik, amelyben az analízis számára felesleges ionok eliminálódnak. Végül a harmadik kvadrupól segítségével a második lépésben keletkezett ionok (leányion, product ion) tömegspektruma detektálható. A tripla kvadrupól tömegspektrométer működtethető egyszeres kvadrupólként is. A mennyiségi és a minőségi analízisre többféle módszer is rendelkezésre áll.

A leányion-analízis során egy kiválasztott szülőionból keletkező fragmenteket, leányionokat vizsgáljuk. Ezzel molekulaszerkezeti vizsgálatokat végezhetünk, illetve a legintenzívebb leányionok alapján mennyiségi analízis lehetséges.

Az anyaion-analízis során a harmadik kvadrupól csak adott fragmenteket vizsgál, így az első kvadrupól segítségével azonosítható minden olyan anyaion és komponens, amelyből az adott leányion keletkezik.

Kiválasztott ionfolyamatok követése során (*Multiple Reaction Monitoring – MRM*) mind az első, mind a harmadik kvadrupól meghatározott ionokat enged csak át, így vizsgálhatók az anyaion-leányion átmenetek, amelyek alapján a minőségi analízis sokkal megbízhatóbb, illetve a mennyiségi analízis is sokkal érzékenyebb lesz.

A fentiekből látható, hogy a tandem tömegspektrométerek által mért eredmények értékelése speciálisabb, haladó adatelemzési módszereket igényel, amelyeket itt külön nem tárgyalunk részletesen.



8.10. ábra

Tandem (tripla kvadrupól) tömeganalizátor (Salamon Endre)

A tömegspektrométerek teljesítményének legfontosabb jellemzője az érzékenység (a legkisebb kimutatható tömeg vagy részecskeszám, ami akár 10^{-21} mol [zeptomol] is lehet) mellett a felbontás és a mérési tartomány. A felbontás azt mutatja meg, hogy mekkora az a tömegkülönbség, amelyet a tömeganalizátor ki tud mutatni. Általában ezt úgy definiálják, hogy a két csúcsmaximum között a völgy mélysége legalább a csúcsmaximum 90%-ának megfelelő, míg az átfedés a két jel között legfeljebb 10%-os. A leggyakrabban, rutinvizsgálatokhoz alkalmazott tömegspektrométerek általában 0,1 atomi tömegegység-felbontásra képesek. A mérési tartomány alsó értéke rutinszerű alkalmazásokhoz általában 1 atomi tömegegység, felső határa 20–30 ezer atomi tömegegység körüli.

Amikor a tömegspektrométereket közvetlenül használjuk fel analízisre, a mintának gőz- vagy gázhalmazállapotban kell lennie, mert csak a szabadon mozgó ionok szétválasztása oldható meg egyszerűen. Ezért a mintabevitelnél a légköri nyomásról a mintát erős vákuumba kell bejuttatni. Ennek megoldására a legújabb deszorpciós módszerek (**MALDI**, **FAB**) kiválóan alkalmasak. Illékony, hőbomlásra nem hajlamos anyagok indirekt injektálással, 0,1–1 mg mintamennyiséggel juttathatók be. Ennél rendszerint egy szeptumon keresztül, vákuum alatti fűtött térbe kerül a minta, ahol elpárolog, és egy szűk résen át jut az ionizációs térbe. A kevésbé reprodukálható

direkt mintabevitel esetén a 0,001–0,1 mg mennyiségű, kevésbé illékony és hőbomlásra hajlamosabb mintát tégelyben, zsilipen keresztül juttatják az ionforrásba, ahol elpárolog.

8.6. Kromatográfiai módszerek

A szerves mikroszennyezők vizsgálatára a két leggyakrabban alkalmazott, alapvető módszer a gázkromatográfia és a folyadékkromatográfia, elsősorban tömegspektrométeres detektálással. Míg a gázkromatográfia főként csak az illékonyabb, nem poláros anyagok vizsgálatára alkalmas, addig a folyadékkromatográfiára ilyen kötöttségek nem vonatkoznak.

A kromatográfia lényegében egy elválasztási műveleten alapuló módszer. Az elnevezés magyarul „színírás”-t jelent, a görög χρωμα (kroma, kromosz) és γραφία (grafia, grafosz) írás szavakból. Az elnevezés Mihail Szemjonovics Cvet orosz tudóstól származik, aki először 1906-ban írta le a módszert különböző színű fotoszintetikus pigmentek, klorofillkomponensek elválasztására. A kromatográfiában napjainkban nagyon sokféle módszert alkalmaznak, amelyek a szakirodalomban többféle szempont és osztályozás szerint találhatók meg. Amennyiben az elválasztási művelet célja csak a tisztítás, minta-előkészítés (zavaró tényezők eltávolítása, vizsgálandó komponens dúsítása) további vizsgálat céljából, úgy preparatív kromatográfiáról beszélünk. Analitikai kromatográfia esetén az elválasztás segítségével a komponensek minőségi vagy mennyiségi analizisét végezzük.

A kromatográfiai elválasztás a fázishatárokon végbemenő folyamatokat használja ki. Ennek megfelelően az elválasztás technikai rendszerében egy állófázis (*stationary phase*) és egy mozgó-fázis (áramló fázis, *mobile phase*) van jelen. Az áramló fázisban jelen lévő komponensek többféle fizikai és kémia kölcsönhatás miatt eltérő erősséggel kötődnek az állófázishoz, ezért haladási sebességük anyagminőségüktől függően eltérő. Így az állófázishoz jobban kötődő, azon lassabban áthaladó komponensek elválasztódnak a gyorsabban, az áramló fázissal együtt mozgó komponensektől.

8.5. táblázat

Kromatográfiai eljárások csoportosítása az állófázis és az áramló fázis halmazállapota szerint [42]

Mozgó-fázis	Állófázis: Szilárd
Gáz (Gas chromatography, GC)	Gáz-szilárd kromatográfia (Gas-Solid Chromatography, GSC), töltetes oszlop (packed column), kapilláris oszlop (capillary column)
Folyadék (Liquid chromatography, LC)	Folyadék-szilárd kromatográfia (Liquid-Solid Chromatography, LSC), oszlopkromatográfia, papírkromatográfia (Paper Chromatography, PC), vékonyréteg-kromatográfia (Thin Layer Chromatography, TLC), ioncserés kromatográfia (Ion Exchange Chromatography, IEC), gélkromatográfia (Size Exclusion Chromatography, SEC, Gel Permeation Chromatography, GPC)
Mozgó-fázis	Állófázis: Folyadék
Gáz (Gas chromatography, GC)	Gáz-folyadék kromatográfia (Gas-Liquid Chromatography, GLC), töltetes oszlop (packed column), kapilláris (ürescső) oszlop
Folyadék (Liquid chromatography, LC)	Folyadék-folyadék kromatográfia (Liquid-Liquid Chromatography, LLC), oszlopkromatográfia, papírkromatográfia (PC), vékonyréteg-kromatográfia (TLC)

Az állófázis és az áramló fázis halmazállapota és anyagminősége szerint például a 8.5. táblázat szerint csoportosíthatjuk a kromatográfias eljárásokat [41] [42]. Egyik lista sem teljes, itt csak a fontosabb alapelveket soroljuk fel. A valóságban számos egyedi, speciális módszer is létezik.

A folyadék-gáz megkülönböztetés mellett létezik még szuperkritikus folyadék (fluidum) kromatográfia (*Supercritical Fluid Chromatography – SFC*) is. Bizonyos fókig az elektroforézisen alapuló elválasztás is idesorolható.

Az elválasztandó anyagok és az állófázis közti kölcsönhatás szerinti csoportosítás szerint:

- adszorpciós kromatográfia (Adsorption Chromatography);
- megoszlási kromatográfia (Partition Chromatography);
- ioncsere-kromatográfia (Ion-exchange Chromatography);
- méretkizárásos kromatográfia (Size-exclusion Chromatography);
- affinitáskromatográfia (*Affinity Chromatography – AC*).

Az állófázis geometriája szempontjából:

- sík vagy planáris kromatográfia (papír- és vékonyréteg-kromatográfia);
- oszlopkromatográfia (gázkromatográfia, szuperkritikus fluid kromatográfia és folyadék-kromatográfia).

Az áramló fázis mozgását előidéző hajtóerő szerint:

- kapilláris erő (planáris kromatográfias módszerek);
- kényszeráramlás nyomáskülönbség hatására;
- elektromos feszültség (gélelektroforézis, elektrokromatográfia, kapilláris elektroforézis, kapilláris gélelektroforézis, micelláris elektrokinetikus kromatográfia).

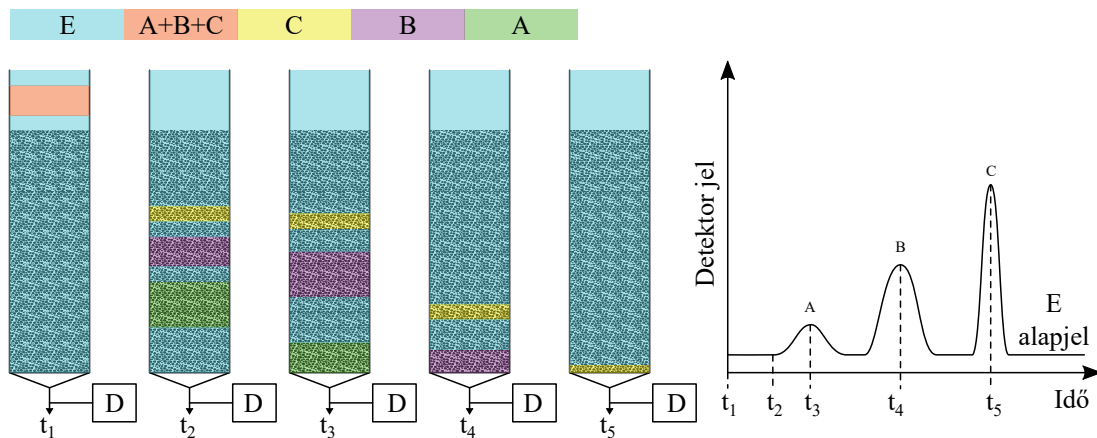
Az elválasztás technikai megvalósítása alapján háromféle fő eljárást különböztetünk meg:

- frontális kromatográfia;
- kiszorításos kromatográfia;
- elúciós kromatográfia.

Frontális kromatográfia esetén a vizsgálandó komponenseket tartalmazó elegyet folyamatosan vezetjük át az állófázison. Az állófázishoz történő kötődés erősségének sorrendje az egyes komponensekre nézve különböző. Ekkor az oszlopot elhagyó közegben először a leggyengébben kötődő anyag jelenik meg (ez tisztán ki is nyerhető), majd a kölcsönhatás erősségének függvényében a többi komponens keveréke.

Kiszorításos kromatográfia esetén először a vizsgálandó komponenseket tartalmazó elegyet vezetjük, visszük fel az adszorbeáló töltetre, rendszerint kis mennyiségben. Ezután egy, az adszorbeálásra erősen kötődő kiszorító anyagot áramoltatunk át az állófázison. Mivel ez utóbbi anyag erősebben kötődik az állófázishoz, a korábban megkötött komponenseket kiszorítja, azok ismét a mozgófázisba kerülnek, és az affinitás sorrendjében megjelennek a detektornál. A kiszorító anyag az eljárás végén telíti az állófázist, ezért a következő mérés előtt regenerálás szükséges. Az eljárás alkalmas az egyes komponensek dúsítására is, az elválasztás tökéletességétől függően. A frontális és a kiszorításos kromatográfiát mennyiségi analízisre ma már ritkán használják, inkább csak preparatív technikaként jöhetnek szóba.

Elúciós kromatográfia esetén az állófázison folyamatosan vivőanyagot (folyadékot vagy gázt), úgynevezett eluent áramoltatunk át. Ebbe az eluensáramba impulzusszerűen injektáljuk a vizsgálandó komponenseket tartalmazó mintát, rendszerint kis mennyiségben (0,1–1000 μL). Az egyes komponensek affinitásuk függvényében eltérő sebességgel haladnak át az állófázist tartalmazó oszlopon, és a detektornál egymástól térben és időben elkülönülve jelennek meg. A detektor jelét és a komponensek eloszlását a 8.11. ábra szemlélteti.



8.11. ábra

Elúciós kromatográfia elve (Salamon Endre)

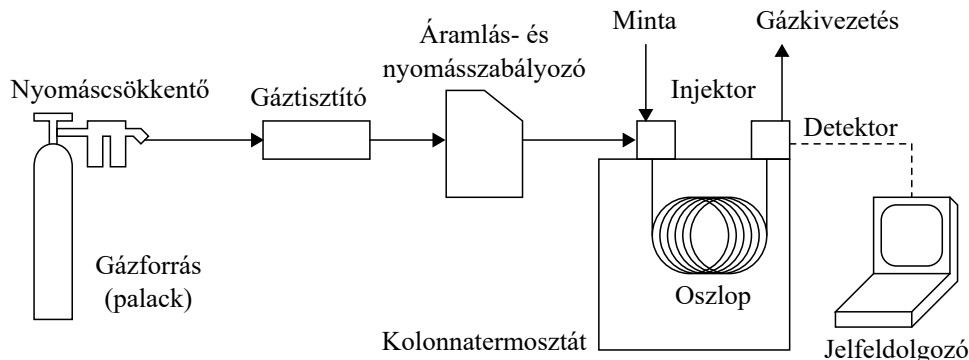
Az egyes komponensek koncentrációjának időbeli eloszlása általában normális eloszlással közelíthető, a maximális detektorjelhez tartozó időpontot (injektálástól eltelt időt) nevezzük az adott komponens retenciós idejének (késleltetési idő). A retenciós idő az adott komponens anyagi minőségére jellemző, tehát a retenciós idők alapján minőségi analízisre nyílik mód.

Mindhárom kromatográfiai technika esetén, főleg gázkromatográfiai módszereknél, az elválasztás hatásfoka növelhető a hőmérséklet állításával (hőmérsékletprogram). Ennek során kezdetben alacsonyabb hőmérsékleten a kevésbé adszorbeálódó komponensek fognak átjutni az oszlopon (lásd a 8.11. ábrán az A komponens csúcsát), majd a hőmérséklet növelésével a nagyobb affinitású komponensek deszorpciója meggyorsítható (például a C komponens esetében). A hőmérséklet növelésével így a vizsgálat időigénye (amely akár több mint 24 óra is lehet) csökkenthető. Az adszorpciót és így a retenciós időt a nyomás is befolyásolja. Elúciós kromatográfia esetében nincs szükség a kiszorításos módszerhez hasonló regenerálásra, azonban az állófázisok többségét mérés előtt hosszabb ideig kondicionálni szükséges.

8.6.1. Gázkromatográfia

A 8.12. ábrán látható a gázkromatográf általános felépítése. A gyártótól és az alkalmazott detektor, injektor típusától függően számos elrendezés létezik. A mozgófázis legtöbbször valamilyen inert gáz, amelynek átáramlását az oszlopon és a detektoron a gázforrás (legtöbbször gázpalack) nyomása biztosítja. A minta injektálása történhet kézzel vagy automatikus mintaadagoló készülék segítségével. Az oszlop a műszer termosztátszekrényében foglal helyet, a hőmérséklet időbeli változása programozható. Egy gázkromatográf termosztátjába típustól függően több különböző oszlop is elhelyezhető, és így egy műszer több injektálási ponttal és detektorral rendelkezhet.

Az oszlopot elhagyó vivőgáz a készülékhez tartozó detektorba kerül. A különböző detektorok jellemző paramétereinek beállítása és vezérlése általában az injektorral és a termosztátszekrényel közös vezérlőegységről történik. A modern készülékek szinte kivétel nélkül személyi számítógépről vezérelhetők, és a mért adatok kiértékelése is digitálisan történik.



8.12. ábra

Gázkromatográf felépítése (Salamon Endre)

A gázkromatográf injektorába történő mintabevitelhez rendszerint dugattyús mikrofecskendőket használunk mind kézi, mind gépi injektálásnál. A bevitt minta halmazállapota lehet gáz vagy folyadék. Az injektálással kapcsolatos legfontosabb követelmények:

- az injektálást gyorsan, pillanatszerűen kell végrehajtani,
- a csúcskiszélesedés mértékét minimálisra kell korlátozni,
- a minta mennyiségét minimalizálni kell,
- az egymást követő injektálások nem befolyásolhatják (diszkriminálhatják) a mintát.

A tökéletes injektálás (amely a valóságban nem lehetséges) pontszerűen juttatná be a vizsgálandó mintát a mozgófázisba. Néhány injektortípus és jellemzőiket mutatja be a 8.6. táblázat.

8.6. táblázat

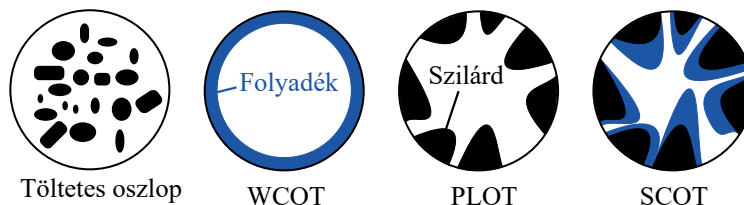
Főbb injektortípusok [42]

	Közvetlen (direct)	Osztott (split)	Osztatlan (splitless)	Közvetlenül oszlopra (on-column)
Oszlop	töltetes, nagy átmérőjű	kapilláris	kapilláris	kapilláris, töltetes, nagy átmérőjű
Injektor-hőmérséklet	magas/közepes	magas	magas	alacsony
Minta halmazállapot	gőz	gőz	kondenzált gőz	folyadék
Split („megosztás”) mód	nincs	folyamatos	adott idő után	nincs
Jellemző maximális mintamennyiség	1 μL	1–2 μL	< 2 μL retention gap nélkül 5 μL retention gap-el	
Mérési tartomány	1–1000 ppm	>100 ppm	0,01–100 ppm	0,01–100 ppm
Injektálás sebessége	gyors	gyors	1 μL alatt gyors, felette lassú	lassú
Kezdeti csúcskiszélesedés	gyors injektálásnál alig	gyors injektálásnál alig	jelentős, de hideg- és oldószer-csapdázásánál alig	jelentős, de alig lép fel oldószer-fókuszálásnál

A kolonnatermosztát szerepe az, hogy a benne lévő oszlop hőmérsékletét a megadott értéken tartsa, illetve az előírt hőmérsékletet program szerint változtassa, ezzel segítve az eltérő forráspontú és illékonyaságú komponensek elválasztását.

A gázkromatográfiás oszlopok alapvetően két csoportba sorolhatók (8.13. ábra): töltetes (packed) és kapilláris (capillary) oszlopok. Az előbbiek rendszerint rövidebbek (0,5–5 m) és nagyobb átmérőjűek (2–4 mm). Anyaguk lehet üveg, rozsdamentes acél, réz, alumínium. A töltet (amely akár kézzel is behelyezhető) jellemzően 30–400 μm -es szemcsékből áll. Jellemző gázáram 10–60 mL/perc.

A kapilláris (vagy csöves, open tubular) oszlopok rendszerint olvasztott kvarcból készülnek. Ezeket védő polimerréteg borítja kívülről. Hosszuk jellemzően 5–100 m, belső átmérőjük 150–300 μm . Jellemző gázáram 0,5–10 mL/perc. A kapilláris oszlopok az adszorbens típusa szerint lehetnek porózus belső rétegűek (*Porous Layer Open Tubular* – **PLOT**), nedvesített falúak (*Wall Coated Open Tubular* – **WCOT**) vagy hordozóréteggel bevont falúak (*Support Coated Open Tubular* – **SCOT**).



8.13. ábra

Kapilláris oszloptípusok [42]

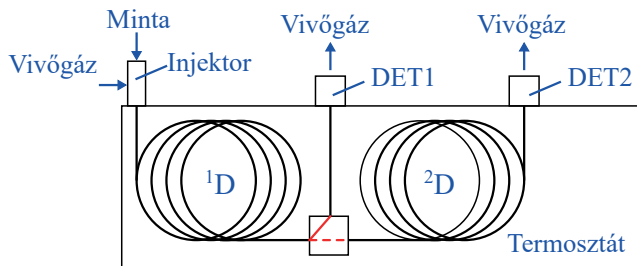
A kapilláris oszlop belsejében nemcsak szilárd adszorbens van jelen, hanem úgynevezett megosztó folyadék is, amely a vizsgálathoz alkalmazott hőmérsékleten folyékony, de nem illékony. Magas hőmérsékleten a vivőgázba kerülhet és a detektorba juthat, ahol a mérést zavarhatja, ez az úgynevezett „vérzés” jelensége. Rendszerint apoláris komponensek elválasztásához apoláris, poláris komponensek elválasztásához poláris adszorbens szükséges.

A gázkromatográf analitikai jelét a detektorok állítják elő. Az ideális detektor alacsony ki-mutatási határral rendelkezik, az általa előállított válaszjel széles tartományban egyenesen arányos a koncentrációval, a mérendő komponensekre nézve szelektív és kevésbé érzékeny a vivő-gázáramlásban és hőmérsékletben bekövetkező ingadozásokra. A detektorokban a detektorjel a rajtuk átáramló komponens mennyiségével lesz arányos. A szelektív detektorok képesek csak egy szűkebb vegyületcsoport kimutatására. A tömegszelektív detektorok, tömegspektrométerek önmagukban is alkalmasak lehetnek minőségi és mennyiségi analízisre. Egyes detektorok egy-mással kombinálhatók is.

A fontosabb detektorok:

- hővezetőképességi detektor (*Thermal Conductivity Detector* – **TCD**);
- lángionizációs detektor (*Flame Ionization Detector* – **FID**);
- elektronbefogásos detektor (*Electron Capture Detector* – **ECD**);
- nitrogén-foszfor detektor (*Nitrogen Phosphorus Detector* – **NPD**);
- lángfotometriás detektor (*Flame Photometric Detector* – **FPD**);
- atomemissziós detektor (*Atomic Emission Detector* – **AED**);
- elektrolitikus vezetőképességi detektor (*Hall Electrolytic Conductivity Detector* – **HECD ELCD**);
- fotoionizációs detektor (*Photoionization Detector* – **PID**);
- kemolumineszcens detektor (*Chemiluminescence Detector* – **CLD**);
- héliumionizációs detektor (*Helium Ionization/Discharge Detector* – **HID**);
- Fourier transzformációs infravörös detektor (**FT-IR**);
- termoionizációs detektor (*Thermionic Ionization Detector* – **TID**);
- katalitikus égetéses detektor (*Catalytic Combustion Detector* – **CCD**);
- mágneses magrezonancia detektor (*Nuclear Magnetic Resonance* – **NMR**);
- tömegspektrométerek (*Mass Spectrometer* – **MS**).

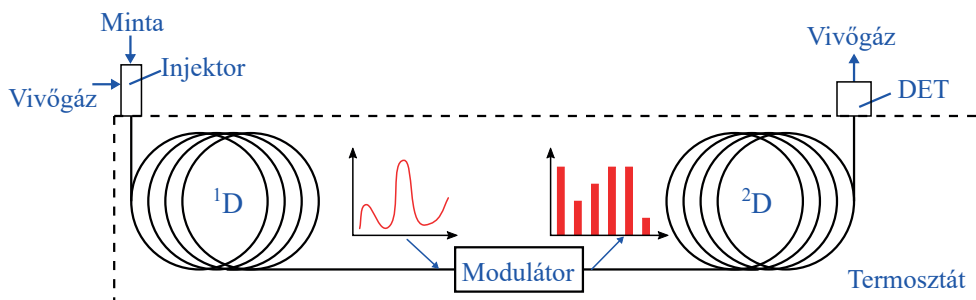
A multidimenziós kromatográfia dimenziói alatt az egymástól független elválasztási műveleteket értjük. Így például egy folyadékkromatográf és egy gázkromatográf sorba kapcsolva két-dimenziós rendszert alkot. A gázkromatográfia legmodernebb módszereinek tekinthető a multidimenziós gázkromatográfia (Multi-Dimensional, MDGC, vagy 2D-GC, mivel rendszerint két sorba kötött oszlopot tartalmaz, 8.15. ábra) és a komprehenzív gázkromatográfia (GCxGC, 8.14. ábra).



8.14. ábra

MDGC (2D-GC) kétdimenziós gázkromatográfia (Salamon Endre)

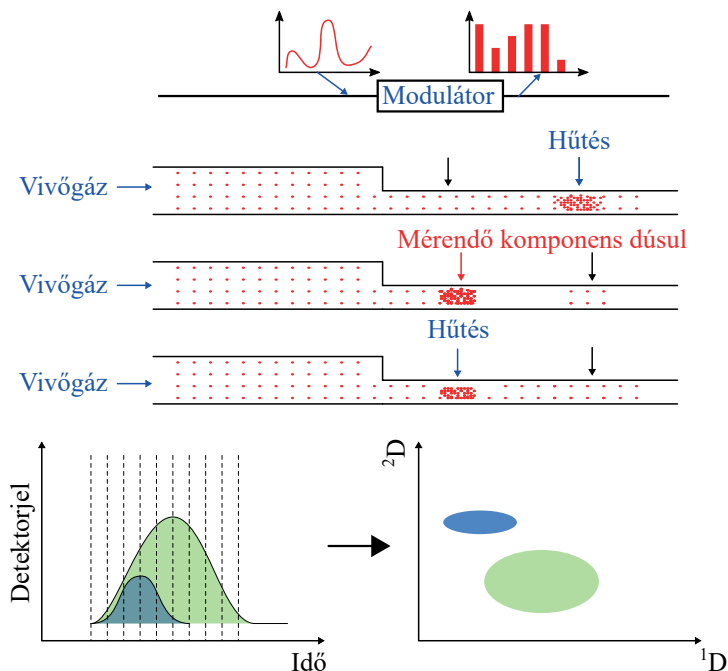
Az MDGC működési alapelve viszonylag egyszerű: egy megfelelő berendezés (kolonnaváltó szelep) segítségével az első (1D jelű) oszlopról lejövő vivőgáz (és a benne levő komponensek) egy adott részét, egy bizonyos időközben a DET1 detektor helyett a 2D jelű második oszlopra engedjük. Tehát lényegében az első oszlop végén kapott kromatogram egy szakaszát, időszelét „kivágjuk”, és a második oszlopra engedjük. Az angol nyelvű szakirodalom ezt az eljárást „heart-cut”-nak nevezi. A kivágott rész lehet egy tágabb vagy szűkebb tartomány is (egyetlen csúcs) az eredeti kromatogramról. Az eljárás célja, hogy az első oszlopon nem, vagy csak gyengén elkülönülő komponenseket a második oszlopon még jobb határfokkal lehessen szétválasztani, kisebb csúcs-szélességek elérésével. A két oszlop közé egy hideg csapda is elhelyezhető, amelyben akár többszöri injektálással az adott vegyület vagy a kromatogram „kivágott részei” feldúsíthatók. Ezek után a kolonnatermosztát újra lehűl, és a hideg csapda tartalmát egy hagyományos futtatás során a második oszlopon is átfuttatják. A második oszlop külön termosztátszekrényben is helyet foglalhat.



8.15. ábra

GCxGC komprehenzív gázkromatográfia (Salamon Endre)

A komprehenzív gázkromatográfia (GCxGC) az első oszlopról lejövő gázáram megosztása helyett egy úgynevezett modulátort (8.15. ábra) alkalmaz a felbontás növeléséhez. Ez lényegében a már tárgyalt kriofókuszálást valósítja meg, például úgy, hogy az oszlop két pontját felváltva hűti. A lehűtött részekben az egyes komponensek „megtorpannak”, mielőtt továbbhaladhatnának. Ezzel lényegében a hagyományos kromatogramot és csúcsait diszkrét, a moduláció idejéből következő szakaszokra lehet darabolni. Ennek következtében, a moduláció egy adott csúcsot is többfelé vághat, azaz ugyanabból a komponensből több csúcsot kapunk. A kapott nyers kromatogramot a moduláció periódusidejének megfelelően felszeletelve és transzformálva többdimenziós kromatogram nyerhető, az elválasztás és az analízis teljesítménye összeszorozódik, négyzetesen megnő.



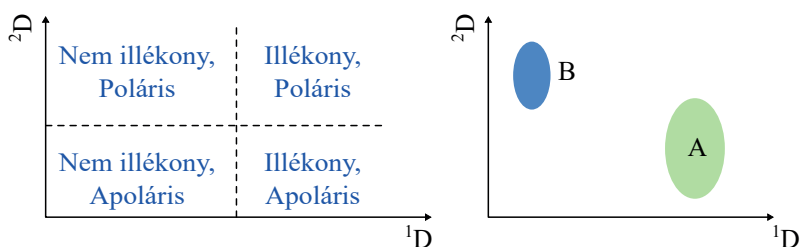
8.16. ábra

Moduláció és kromatogram transzformálása (Salamon Endre)

Amíg a MDGC esetében a második oszlop hossza és így a mérés ideje hasonló a hagyományos oszlopokéhoz, addig a GCxGC esetében a második oszlop rövidebb, ezért a mérés ideje is jelentősen lerövidül. A második oszlopban lévő adszorbensnek az elsőtől eltérőnek kell lennie, mivel a teljes mintamennyiség áthalad rajta, csak ilyen módon fog független, új dimenziót jelenteni. Ezzel kapcsolatban fontos fogalom az ortogonalitás.

Az ortogonalitás általában értelmezhető úgy, hogy amennyiben tökéletesen fennáll, a két mérési módszer (a két különböző dimenzió) által szolgáltatott eredmény független egymástól, az egyikből nem lehet megjósolni a másik eredményét. A GCxGC-módszer esetében ez azt jelenti, hogy a második oszlop adszorpciós tulajdonságainak, retenciós idejének különböznie kell az elsőtől, hiszen ha a két oszlop egyforma lenne, az eredményül kapott kétdimenziós kromatogramon a csúcsok a főátlón (ortogonálisan) helyezkednének el, és a két tengelyre nézve egyformák volnának, nem állítanának elő többletinformációt. A kétdimenziós kromatogram így az egyes csúcsok és komponensek kémiai tulajdonságai térképének tekinthető. A 8.17. ábrán például a második oszlop poláros, így a poláros komponensek gyorsabban jutnak át rajta (az abcisszához közelebb

helyezkednek el), míg a poláros vegyületek lassabban jutnak csak át rajta, ezért a grafikon felső részében fognak elhelyezkedni.

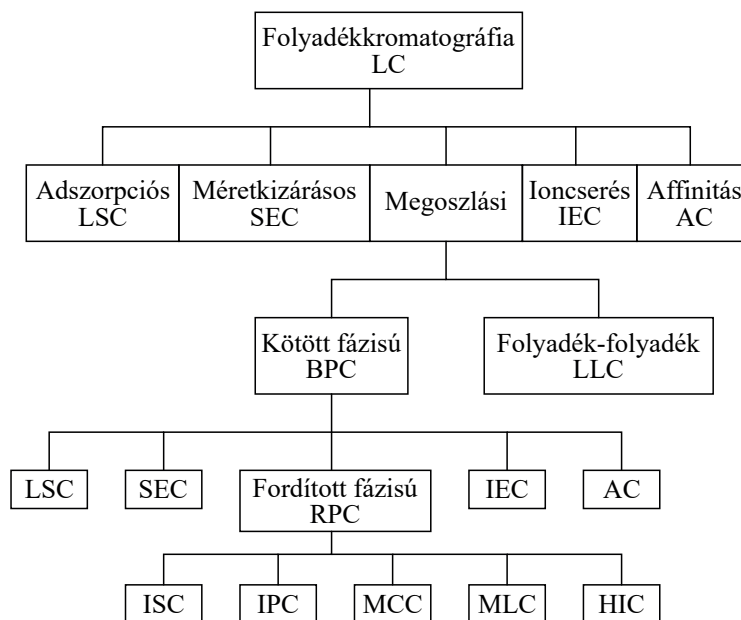


8.17. ábra

Kétdimenziós kromatogram. A vegyület: illékony, apoláris, B vegyület: nem illékony, poláris (Salamon Endre)

8.6.2. Folyadékkromatográfia

A folyadékkromatográfiai eljárások egy lehetséges csoportosítását mutatja be a 8.18. ábra.



8.18. ábra

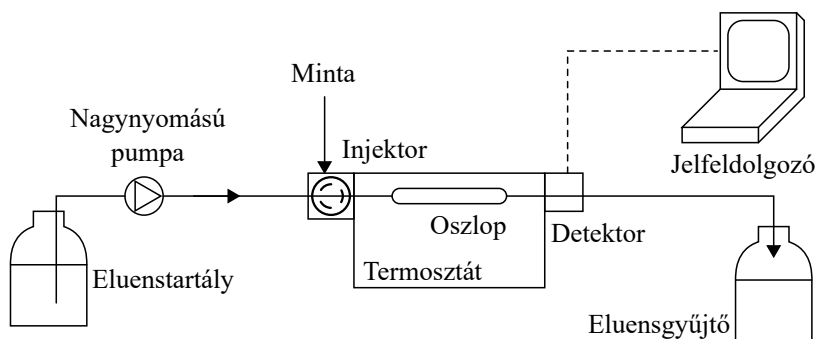
Folyadékkromatográfiai elválasztási módszerek csoportosítása [42]

Megjegyzés: kötött fázisú kromatográfia (Bonded Phase Chromatography – BPC), ion-elnyomós kromatográfia (Ion-Suppression Chromatography – ISC), ionpár-kromatográfia (Ion-Pair Chromatography – IPC), fémkomplexációs kromatográfia (Metal-Complexation Chromatography – MCC), micellakromatográfia (Micellar-Liquid Chromatography – MLC), hidrofób kölcsönhatás kromatográfia (Hydrophobic-Interaction Chromatography – HIC).

A normál fázisú (Normal Phase) folyadékkromatográfiában az állófázis polárosabb, mint a mozgófázis, a szétválasztott komponensek közül a polárosabbak erősebben kötődnek az állófázishoz. A fordított fázisú folyadékkromatográfiában (*Reverse Phase Chromatography – RPC*) a mozgófázisként használt oldószerek polárosabbak. Ez utóbbi megoldás általában költségesebb, mert a legtöbb szilárd állófázis természetéből adódóan poláros jellegű, nem polárossá tétele valamilyen nem poláros anyaggal történő bevonást igényel. A fordított fázisú kromatográfiánál, ha oldószergradienst is alkalmazunk, akkor az erősebben poláros oldószerral kezdve a kevésbé poláros felé haladva történik ez eluálás (normál fázis esetén pedig éppen fordítva). A bevonatos állófázist (Bonded Phase) használó kromatográfiás eljárások csupán annyiban különböznek a bevonat nélküli állófázist tartalmazótól, hogy esetükben az állófázis felülete valamilyen, az eredeti jellegét megváltoztató bevonatot tartalmaz.

A folyadékkromatográfiás eljárások egy részét oszlopkromatográfiaként valósítják meg, azaz a mozgófázis a gravitáció hatására áramlik át az oszlopba helyezett állófázison. Ezek többnyire preparatív kromatográfiás eljárások. Az úgynevezett flash kromatográfia során nyomás vagy vákuum segítségével gyorsítják az áramlást. Ezért ezt közepes nyomású folyadékkromatográfiának is nevezik.

A gázkromatográfiával analóg, leggyakrabban alkalmazott elúciós eljárás a nagy nyomású folyadékkromatográfia (*High Pressure Liquid Chromatography – HPLC*). A szakirodalomban más elnevezéssel is illetik, leggyakrabban nagy hatékonyságú folyadékkromatográfiaként hivatkoznak rá (*High Performance*). Az eredeti „nagy nyomású” elnevezést először a technológia úttörője, Horváth Csaba használta 1970-ben, amikor a berendezések még csak körülbelül 35 bar nyomással üzemeltek. Röviddel ezután a technológia fejlődése már 400 bar körüli nyomás alkalmazását is lehetővé tette, ekkortól elterjedt a „nagy teljesítményű” elnevezés is. A 2004 utáni években, a technológia további fejlődésével, kisebb szemcseméretű (körülbelül 1,7 μm) állófázisok és még nagyobb nyomás (1000 bar) alkalmazásával már külön ultrahatékony folyadékkromatográfiáról (*Ultra High Performance – UHPLC* vagy *Ultra Performance Liquid Chromatography – UPLC*) is beszélhetünk. A magas nyomás elsősorban ahhoz szükséges, hogy a hatékony szétválasztást biztosító, de nagyobb nyomásvesztést okozó finom szemcsés állófázison is megfelelő sebességgel áramolhasson át a mozgófázis.



8.19. ábra

HPLC vázlat (Salamon Endre)

A HPLC rendszerint nagyobb beruházási és fenntartási költséget igényel, mint egy gázkromatográfiás rendszer, elsősorban a mozgófázis és az oszlopok miatt. Cserébe olyan szerves komponensek is mérhetők folyadékkromatográfiás módszerekkel, amelyek nem kellően illékonyak a gáz-

kromatográfiás méréshez, vagy érzékenyek a magas hőmérsékletre. A folyadékkromatográfiában a mozgófázis és az állófázis poláris és apoláris jellege is széles tartományban változtatható, ezért az elválasztás határfoka is jobban beállítható, mint a gázkromatográfiában, ahol többnyire csak a különböző állófázisok között válogathatunk [43].

Egy HPLC-berendezés vázlata a 8.19. ábrán látható. Az injektor alacsonyabb nyomáson lehet fecskendővel működő, szeptummal ellátott kialakítású, amely közvetlenül az oszlopra történő (On-column) injektálást is lehetővé tesz, az áramlás megállításával vagy anélkül. Nagyobb nyomásokról különböző kialakítású mintabemérő hurkok használhatók.

A HPLC-készülékek rendszerint két oszlopot tartalmaznak, egy előtét (szűrő vagy védő, guard column) oszlopot és egy analitikai (analytical column) oszlopot. A védőoszlop rendszerint ugyanazt az állófázist tartalmazza, mint az analitikai oszlop, azonban annál jóval rövidebb (és olcsóbb). Feladata, hogy az irreverzibilisen megkötődő komponensektől és az esetleges szilárd, eltömődést okozó szemcséktől megvédje az analitikai oszlopot.

A HPLC-ben alkalmazott oszlopok állófázisa rendszerint 3–10 µm-es porózus szilikátszemcsékből áll, amelyek felületét a megfelelő tulajdonságokkal rendelkező folyadékfilmmel vonták be. Ez lényegében folyadék-folyadék kromatográfiát (LLC) valósít meg, a bevonat a gázkromatográfok kapilláris oszlopainak bevonatához hasonlóan megjelenhet a mozgófázisban, a detektornál (vérzés). A HPLC kombinálható ioncserét vagy méretkizárást megvalósító állófázisokkal is (HPLC-IEC, HPLC-SEC).

A HPLC-hez használt oszlopok rendszerint szobahőmérsékleten valósítják meg az elválasztást. Egyes készülékek lehetővé teszik a gázkromatográfiához hasonló hőmérsékletprogramok alkalmazását, de 70–80 °C-nál nagyobb hőmérséklet alkalmazása nem jellemző.

Az adott állófázishoz a megfelelő tulajdonságokkal rendelkező mozgófázist is jól meg kell választani. A legjobb elválasztást biztosító mozgófázis-összetétel szabványos ajánlások vagy kísérletezés útján határozható meg. Ha a mérés során a mozgófázis összetétele állandó, akkor izokratikus áramlásról (elúcióról) beszélünk. Gradiens elúció esetén a mozgófázis összetétele időben változik a mérés során.

A folyadékkromatográfok kiegészíthetők spektroszkópiai elven működő detektorokkal, ezek közül legegyszerűbb az UV-VIS-, de IR-tartományban mérő spektrofotométerek vagy spektro-fluoriméterek is használhatók. Szervetlen komponensek vizsgálatához atomspektroszkópiai módszerek (atomabszorpció, induktív csatolású plazma) elvén működő detektorok is alkalmasak. Az optikai módszerek közül a törésmutató mérésén alapuló detektálás is használható. Elsősorban szervetlen ionok vizsgálatához vezetőképesség-mérő elektród is szóba jöhet detektorként, de bonyolultabb elektrokémiai módszerekkel (amperometria, voltammetria, coulometria) is történhet a detektálás. A folyadékkromatográfok alkalmazhatnak NMR-detektorokat is.

A tömegspektrométereknek a folyadékkromatográfiában történő alkalmazása jelentős áttörést jelentett, és nagymértékben kiszélesítette a HPLC alkalmazását. A fő problémát az LC és az MS összekapcsolásánál az jelentette, hogy az MS-hez szükséges vákuumba a folyékony mozgófázis nem léphetett be, az oldott komponenseket szabad részecskékké kellett alakítani. A probléma megoldásán már 1968 óta dolgoztak, a megoldást az elektropray ionizáció (ESI) és az atmoszférikus nyomású kémiai ionizáció (APCI) jelentette [44].

A kromatográfiás módszerek elválasztási hatékonysága és a hozzájuk kapcsolható detektorok, főként a tömegspektrométerek univerzális felhasználhatósága a GC-MS- és a HPLC-MS-technológiát tette a leginkább alkalmazott módszerré a szerves mikroszennyező anyagok vizsgálatánál. Ezért napjainkra ezek váltak a leginkább szabványosított és kötelezően alkalmazott módszerré. Ezért amikor a feladat egy adott mikroszennyező anyag vizsgálata, akkor a módszer

kiválasztásánál először a kromatográfiai módszerek közül célszerű választani. Ha az adott komponens gyorsan és minimális minta-előkészítéssel mérhető valamilyen gázkromatográfiai módszerrel, akkor a GC-t kell előnyben részesíteni, egyéb esetben a HPLC-t. Néhány kromatográfiai módszer különböző mikroszennyezőkre jellemző méréshatárait sorolja fel a 8.7. táblázat.

8.7. táblázat

Néhány jellemző mérési tartomány kromatográfiai szabványokban (Salamon Endre)

Szabvány	Komponens	Méréshatárok	Módszer
EPA 501.1	THM	0,5–1500 µg/L	Purge & Trap, GC-ELCD
EPA 501.3	THM	> 0,07 µg/L	Purge & Trap, GC-MS
EPA 502.2	60-féle VOC	0,02–200 µg/L	Purge & Trap, GC-ELCD
EPA 508	38-féle peszticid	>0,0015–5 µg/L	Folyadék-folyadék extrakció, GC-ECD
EPA 508.1	45-féle peszticid	>0,001–0,015 µg/L	Folyadék-szilárd extrakció, GC-ECD
EPA 8021b	58-féle VOC	0,1–200 µg/L	Folyadék-szilárd extrakció, GC-PID-ELCD
EPA 8240B	82-féle VOC	0,5 mg/kg; 5 µg/L	Purge & Trap, GC-MS
EPA 1694	74-féle gyógyszermaradvány	>1 ng/L	LC-MS/MS
MSZ EN 16693:2016	Szerves klórtartalmú peszticidek	< 0,00015–0,1 µg/L	SPE, GC-kvadrupól MS, EI ionizáció
MSZ EN 16691:2016	PAH	1–2000 µg/L	SPE, GC-kvadrupól MS, EI ionizáció

8.7. Minták előkészítése

Mind a kromatográfiai, mind a más elven működő módszerek megkövetelik a minta előkészítését. A minta-előkészítési módszerek rendszerint elválaszthatatlanok az őket követő műszeres méréstől, az adott műszer egyedi jellemzőitől. A műszeres mérés elve egy adott berendezésre minden esetben ugyanaz, legfeljebb az egyedi készülékek jellemzői különböznek a gyártótól függően. A minta-előkészítésről azonban ez már nem mondható el: ugyanaz a vegyület különböző mintákból, különböző előkészítési módszerekkel is mérhető formába hozható egy adott műszerhez. A minta-előkészítés módját rendszerint vegyületcsoportonként, vegyületenként szabványok írják elő (amelyek ráadásul a minta jellegétől, a vizsgálat céljától függően is változnak). A szerves mikroszennyező anyagok sokfélesége miatt így a speciális minta-előkészítési eljárások száma is olyan nagy, hogy azokat nem célszerű egyenként, külön tárgyalni [45].

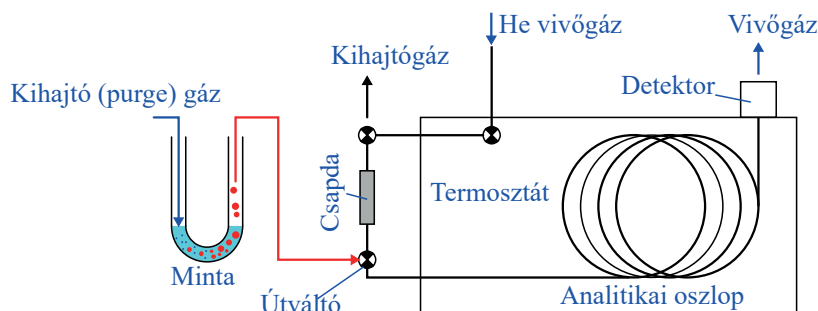
Röviden a legfontosabb, kromatográfiahoz kapcsolódó injektálási módszereket is meghatározó minta-előkészítési módszereket ismertetjük a teljesség igénye nélkül, kihagyva az olyan elemi eljárások részletezését, mint a közönséges folyadék-folyadék extrakció, a desztilláció vagy a különböző roncsolási eljárások.

A minta-előkészítés különösen fontos minden nagyműszeres mérésnél. Azon túl, hogy a minta-előkészítésnél alkalmazott módszer összefügg az injektálási móddal is, olyan alapvető okokból is szükség lehet rá, mint a minta dúsítása vagy hígítása. A legtöbb gázkromatográfiai oszlop és detektor működését zavarja a víz jelenléte, ezenfelül a víz csökkentheti a kolonna és a detektor élettartamát is. Gázkromatográfiai méréseknél a minta-előkészítés legfőbb célja, hogy a mintát gáz vagy elpárologtatható formába hozza. Ilyen technológia például a statikus gőztér (headspace) injektálás, vagy purge and trap módszer.

Statikus gőztér injektálás (*Headspace* – **HS** vagy *Static Headspace Extraction* – **SHE**) esetén a minta-előkészítés szorosan kapcsolódik az injektáláshoz. Egy folyadék (ritkán szilárd) mintával részben megtöltött, légmentesen lezárt fiolát termosztátban (agitátorban) adott hőmérsékleten tartunk, amíg a vizsgált komponens folyadék- és gázfázisbeli koncentrációjában beáll az egyensúly. Természetesen ezt megelőzően további előkészítés is alkalmazható: a vizsgált komponenst kisé-

zással is ki lehet űzni a mintából, vagy extrakcióval dúsítani, így növelve az érzékenységet. A tű ezután a mintatartó gőzterébe szűr be és onnan juttatja be a gázmintát a kromatográf injektorába. Ezzel a módszerrel az injektorban teljesen kiküszöbölhető az oldószer kondenzációja, hiszen ezzel a technikával csak a minta illékony komponensei jutnak be az injektorba. A módszer jól kiegészíthető a már ismertetett oldószercsapdázással is.

Gáz sztrippeléses módszerek („purge and trap”, dinamikus gőztér injektálás/extrakció, *Dynamic Headspace Extraction – DHE*, 8.20. ábra) alkalmazása során a mintán inert gázt vezetnek át, amely az illékony komponenseket kihajtja, és egy csapdára vezeti. A csapda rendszerint egy adszorber, amely rövid gázkromatográfias oszlopként fogható fel. A csapda felfűtésével a benne megkötött vizsgálandó komponensek áttörnek, és a gázkromatográfra kerülnek. A csapda erősen és gyengén adszorbeálódó anyagot is tartalmaz, kialakítása olyan, hogy a kevésbé illékony anyagok lehetőleg ne kerüljenek kapcsolatba az erősen adszorbeáló résszel.



8.20. ábra

Purge and trap injektálás vázlata [42]

A termikus deszorpciós módszerek lényegében az előző módszernél ismertetett elven működnek: a szilárd adszorbenst vagy szilárd mintát fűtve az illékony komponensek elpárolognak, és a vivógázzal a kromatográfra juttathatók, ahol rendszerint kriofókuszálást is alkalmaznak [46].

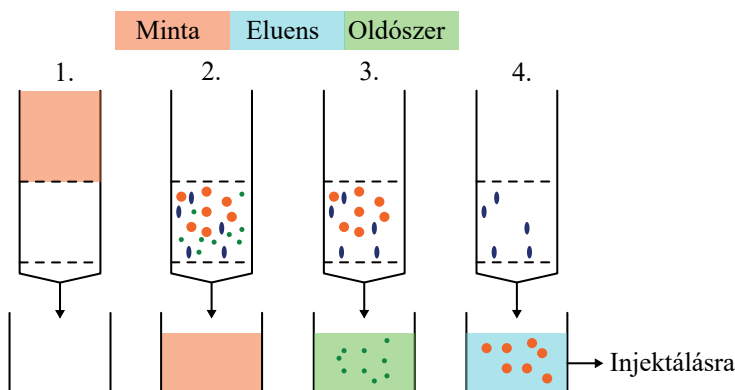
A kevésbé illékony komponensek extrakciójához használt módszerek:

- Soxhlet-extrakció;
- mikrohullámmal segített extrakció (*Microwave Assisted Extraction – MAE*);
- ultrahanggal segített extrakció (*Ultrasound Assisted Extraction – USAE*);
- gyorsított oldószeres extrakció (*Accelerated Solvent Extraction – ASE*);
- nagy nyomású folyadékextrakció (*Pressurized Liquid Extraction – PLE*);
- nagy nyomású fluid extrakció (*Pressurized Fluid Extraction – PFE*);
- szuperkritikus fluid extrakció (*Supercritical Fluid Extraction – SFE*);
- membránalapú extrakció (*Membrane Extraction – ME*).

A minta-előkészítésben ezen túlmenően maguk a kromatográfias (frontális, kiszorítós) módszerek is felhasználhatók. További általánosan alkalmazott eljárás az előkészítés során a származékképzés (derivatizálás). Ennek célja lehet például az illékonyosság növelése, vagy a vizsgálandó anyag detektálhatóvá tétele valamilyen kémiai átalakítással [46].

Az egyik talán legkényelmesebb minta-előkészítési (és egyben injektálási) eljárásnak a szilárd fázisú extrakciós (*Solid Phase Extraction – SPE*, 8.21. ábra) eljárások tekinthetők. Ezeknek az eljárásoknak az általános jellemzője, hogy egy szilárd adszorbenst a vizsgálandó mintába (folyadékba, folyadék gőzterébe vagy gázba) helyeznek, amelyen az adszorpció révén a vizsgálandó komponensek egyensúlyi folyamatban megkötődnek. Ezután a vizsgálandó anyagokat az adszor-

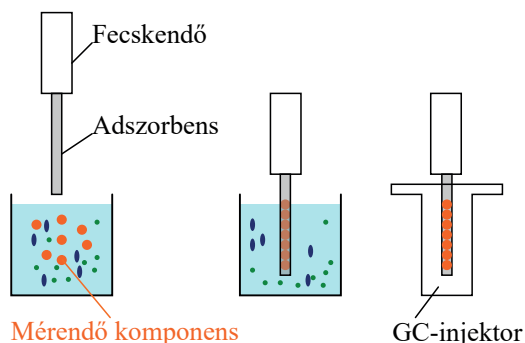
bensről termikusan, vagy más módszerrel leválasztják, és az eluensbe (gázkromatográf esetén a vivőgázba) juttatják. Az eljárás előnye a klasszikus extrakciós minta-előkészítéssel szemben, hogy kevés oldószert igényel, automatizálható, időigénye kisebb. A megfelelő adszorbens kiválasztása lehetőséget nyújt a módszer szelektívvé tételére úgy, hogy csak adott vizsgálandó komponensek kötődjenek meg az adszorbensen. Ezáltal az SPE gazdaságosabb, kevesebb véletlen hibára ad lehetőséget, és a vizsgált komponensek dúsítása is elérhető vele.



8.21. ábra

SPE-módszer elve. 1) Minta eluálása; 2) Minta eluálása után a mérendő és a zavaró komponensek a tölteten maradnak; 3) Az oldószerral eltávolítjuk a nemkívánatos egyéb komponensek egy részét; 4) Az eluenssel a mérendő anyagokat átvisszük az injektált mintába, a zavaró anyagok egy része a tölteten marad [42]

A szilárd fázisú mikroextrakció (*Solid Phase Microextraction – SPME*, 8.22. ábra) abban különbözik a *SPE*-től, hogy az *SPME* kis mennyiségű, egy vékony tűszerű kvarcszála vagy kapilláris belsejében rögzített adszorbensen csak a mérendő komponensek egy részét (1–20%) adszorbeálja, de az adszorbeált komponensek teljes mennyiségét a gázkromatográfba juttatja. Az *SPME*-módszer megismételhetőségét minden olyan tényező befolyásolja, amely hatással van az adszorpciós egyensúlyra (pH, hőmérséklet, koncentráció, extrakció ideje stb.).



8.22. ábra

SPME-módszer [42]

Az **SPME** azonban számos előnnyel is rendelkezik: oldószermentes, könnyen alkalmazható, két lépésben (szorpció/deszorpció) megoldható a mintabevétel, nagy dúsítás érhető el, adott anyagra specifikussá tehető, kis mennyiségű mintát igényel, élő, folyamatosan működő rendszerek mintavételezése is lehetséges, az adszorbens többször is újra használható. Az SPME kombinálható a már ismertetett statikus és dinamikus gőztérinjektálással is [47].

Az **SPME**-eljárásokat az extrakció/adszorpció és a deszorpció módja szerint általánosan a következők szerint lehet besorolni:

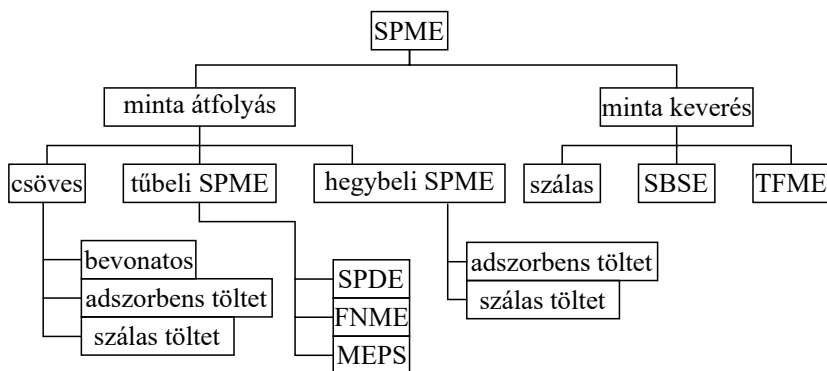
Extrakciós módszerek:

- közvetlen, bemerítéses (Direct Immersion, **DI**);
- gőztér, fejtér (Headspace, **HS**);
- védőmembrános.

Deszorpció módszerek:

- termikus;
- folyadék;
- lézeres.

Az **SPME** kialakítása szerint számos elrendezés létezik, amelyek folyamatosan fejlődnek és változnak. Alapvetően a szálas („fiber”) kialakítást és a csöves („in-tube”) kialakítást lehet megkülönböztetni. Az előbbinél az adszorbent tartalmazó szálát a mintába merítik, majd az adszorpció egyensúly beállta után a kromatográfba deszorbeálják a megkötött mérendő komponenseket. A csöves megoldást elsősorban folyadékkromatográfoknál (**HPLC**) alkalmazzák. Ennél az adszorbens egy vékony kapilláris cső belsejében foglal helyet. Az SPME-módszerek további változatait a teljesség igénye nélkül a 8.23. ábra szemlélteti:



8.23. ábra

SPME-módszerek [42]

A keverőpálcás szorpció extrakció (*Stir-Bar Sorptive Extraction – SBSE*) esetében egy mágneses keverőt helyeznek a folyadékmintába, amely adszorbenssel van bevonva. Az extrakció után a keverőpálcát eltávolítják. Gázkromatográfias alkalmazás esetében csipesszel vagy egy fiolába helyezik oldószer hozzáadása mellett, vagy közvetlenül az erre a célra szolgáló speciális, fűtött injektorportba. Folyadékkromatográf esetén közvetlenül az eluens folyadékba is helyezhető. A sima szálas megoldást használó **SPME**-hez képest hátrány, hogy az eljárás nehezen automatizálható.

A vékonyréteg mikroextrakció (*Thin-Film Microextraction – TFME*) esetében egy vagy több síklapra felvitt vékony adszorbens rétegre történik az extrakció. Ezek geometriai kialakítására számos megoldás létezik, akár kör alakú tányérok egymás felett toronyszerűen elhelyezve, akár

egy keverőlapátot beborítva velük. Általában első lépésben a lapokat kondicionálják, majd érintkeztetik a mintával. Ezután megtisztítják az esetleges zavaró komponensektől, majd a deszorpciót megvalósító oldószerbe történő áztatás után az oldószerből lehet a kromatográfba injektálni. A TFME-lapok bármilyen halmazállapotú mintával érintkeztethetők.

A dinamikus szilárd fázisú extrakció (*Solid-Phase Dynamic Extraction – SPDE*) során a mérendő komponenseket a folyadékmintából vagy annak gőzteréből egy rozsdamentes acél-fecskendő tű belsejébe felvitt rétegre adszorbeáltatják. Ehhez a fecskendő dugattyújának többszöri fel-le mozgatásával történik a minta bejuttatása a tűbe. A deszorpció közvetlenül megvalósítható a gázkromatográf fűtött injektorában.

A töltetes fecskendővel végzett mikroextrakció (*Microextraction by Packed Syringe – MEPS*) a hagyományos SPE kicsinyített változata, amelynél az adszorbens töltet a fecskendő tűjében foglal helyet. Miután a töltetet vegyszeresen kondicionálták, a fecskendő segítségével a tűben lévő adszorbenst többszörösen átöblítik a mintával. Ezután a deszorpcióhoz a tűt szerves oldószerrel (vagy folyadékkromatográf esetén az eluenssel) öblítik át, amely már injektálható a kromatográfba. A szállal töltött tűt alkalmazó módszer (*Fiber-Packed Needle Microextraction – FNME*) ettől annyiban különbözik, hogy itt a tű nem szemcsés, hanem szálas töltetet tartalmaz.

A hegybeli SPME technikák abban különböznek az előzőekben leírt módszerektől, hogy az adszorbenst nem egy fecskendő tűjében, hanem pipettahegyekben helyezik el. Az extrakció általában ilyenkor külön munkafázisban történik, és az extrahált mintának csak egy részét injektálják, ami kisebb érzékenységet eredményez. Másrészt több hegy segítségével több minta is extrahálható párhuzamosan, automatizálható módon [48].

Bibliográfia

1. Fassel VA. Analytical inductively coupled plasma spectroscopies — past, present, and future. *Z Anal Chem.* 1986;324(6):511–518.
2. Hieftje GM. Atomic Emission Spectroscopy — It Lasts and Lasts and Lasts. *J Chem Educ.* 2000;77(5):577.
3. Harvey D. Analytical Chemistry 3.0. Greencastle, Indiana: DePauw University; 2019.
4. Armbruster DA, Pry T. Limit of Blank, Limit of Detection and Limit of Quantitation. *Clin Biochem Rev.* 2008;29(Suppl 1):S49–S52.
5. Wenzl T, Haedrich J, Schaechtele A, Robouch P, Stroka J. Guidance Document for the Estimation of LOD and LOQ for Measurements in the Field of Contaminants in Feed and Food. 2016. [cited 2020 Jun 12] Elérhető: www.researchgate.net/publication/304660084_Guidance_Document_for_the_Estimation_of_LOD_and_LOQ_for_Measurements_in_the_Field_of_Contaminants_in_Feed_and_Food
6. Taleuzzaman M. Limit of Blank (LOB), Limit of Detection (LOD), and Limit of Quantification (LOQ). *Organic & Medicinal Chemistry.* 2018;7(5).
7. Thomas O, Cerdà V. UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater. 2nd edition. Elsevier Science; 2017. p. 21–46.
8. Linstrom PJ, Mallard WG. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards and Technology; 2018.
9. Noella A, Hartmann GK, Lary D, Palm WU, Vandaele AC, Wayne RP, et al. UV-Visible Spectra Data Base., 4th Edition on CD-ROM. 2006.
10. Perkampus HH. UV-VIS atlas of organic compounds. VCH; 1992. 324 p.
11. Spinelli S, Gonzalez C, Thomas O. Chapter 11 – UV spectra library. In: Thomas O, Burgess C, editors. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry. UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater.* Elsevier Science; 2007. p. 267–356.

12. Vogt F, Tacke M, Jakusch M, Mizaikoff B. A UV spectroscopic method for monitoring aromatic hydrocarbons dissolved in water. *Analytica Chimica Acta*. 2000;422(2):187–198.
13. Wittkamp BL, Hawthorne SB, Tilotta DC. Determination of Aromatic Compounds in Water by Solid Phase Microextraction and Ultraviolet Absorption Spectroscopy. 1. Methodology. *Anal Chem*. 1997;69(6):1197–1203.
14. Suhandy D, Yulia M. Luwak Coffee Classification Using UV-Vis Spectroscopy Data: Comparison of Linear Discriminant Analysis and Support Vector Machine Methods. *Aceh International Journal of Science and Technology*. 2018;7(2):115–121.
15. Silva AA, Keukeleire DD, Cardoso DR, Franco DW, editors. Multivariate analyses of UV-Vis absorption spectral data from cachaça wood extracts: a model to classify aged Brazilian cachaças according to the wood species used. 2012.
16. Terra LR, Catrinck MN, Teófilo RF. MCR-ALS applied to the quantification of the 5-hydroxymethylfurfural using UV spectra: Study of catalytic process employing experimental design. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2017;167:132–138.
17. Hach Company. DR 2800 Spectrophotometer procedures manual. 2nd edition. 2007 June.
18. Brown CW. Ultraviolet, Visible, and Near-Infrared Spectrophotometers. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2000;35(3):151–173.
19. Sliney DH, Bitran M, Murray W. Infrared, Visible, and Ultraviolet Radiation. *Patty's Toxicology: American Cancer Society*; 2012:169–208.
20. Gaffney JS, Marley NA, Jones DE. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *Characterization of Materials: American Cancer Society*; 2012:1–33.
21. Jähne B. *Digital Image Processing*. 5 edition. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag; 2002.
22. Gowen AA, Tsenkova R, Bruen M, O'donnell C. Vibrational Spectroscopy for Analysis of Water for Human Use and in Aquatic Ecosystems. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2012;42(23):2546–2573.
23. Nagy B. *Környezet diagnosztika fizikai módszerei – 6. Infravörös spektroszkópia*. Pécs: PTE TTK, Környezetfizika és Lézerspektroszkópia Tanszék; 2010.
24. Vatanserver F, Hamblin MR. Far infrared radiation (FIR): its biological effects and medical applications. *Photonics Lasers Med*. 2012;4:255–266.
25. Rachel N, Baçaoui A, Daouda K, Nsami N, Gaelle D, Abdelrani Y, et al. Optimization Study of the Removal of Atrazine from Aqueous Solution on to Composite Activated Carbon-Silver Using Response Surface Methodology. *Materials Sciences and Applications*. 2017;08:258–272.
26. Yi Z, Tang Q, Jiang T, Cheng Y. Adsorption performance of hydrophobic/hydrophilic silica aerogel for low concentration organic pollutant in aqueous solution. *Nanotechnology Reviews*. 2019;8(1).
27. Macías-García A, García-Sanz-Calcedo J, Carrasco-Amador JP, Segura-Cruz R. Adsorption of Paracetamol in Hospital Wastewater Through Activated Carbon Filters. *Sustainability*. 2019;11(9):2672.
28. Gowen A, Tsuchisaka Y, O'Donnell C, Tsenkova R. Investigation of the Potential of Near Infrared Spectroscopy for the Detection and Quantification of Pesticides in Aqueous Solution. *American Journal of Analytical Chemistry*. 2011;2.
29. Pejcic B, Myers M, Ross A. Mid-Infrared Sensing of Organic Pollutants in Aqueous Environments. *Sensors (Basel)*. 2009;9(8):6232–6253.
30. Robinson JW, Frame ES, Frame II GM. *Undergraduate Instrumental Analysis*. CRC Press; 2014. 1262 p.
31. Denson SC, Pommier CJS, Denton MB. The Impact of Array Detectors on Raman Spectroscopy. *J Chem Educ*. 2007;84(1):67.
32. Li G, Chen M, Wei T, editors. Application of Raman Spectroscopy to Detecting Organic Contaminant in Water. *Proceedings – 2009 IITA International Conference on Control, Automation and Systems Engineering*. CASE 2009; 2009/00/12/.
33. Li Z, Wang J, Li D. Applications of Raman spectroscopy in detection of water quality. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2016;51(4):333–357.
34. Wasswa J, Mladenov N, Pearce W. Assessing the potential of fluorescence spectroscopy to monitor contaminants in source waters and water reuse systems. *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2019;5(2):370–382.

35. Pokol G, Szatisz J. *Analitikai kémia I.* Budapest: Műegyetemi Könyvkiadó; 1999.
36. Ateia M, Zheng T, Calace S, Tharayil N, Pilla S, Karanfil T. Sorption behavior of real microplastics (MPs): Insights for organic micropollutants adsorption on a large set of well-characterized MPs. *Science of The Total Environment.* 2020;720:137634.
37. Pingarrón J, Labuda J, Berek J, Brett C, Camões M, Fojta M, et al. Terminology of electrochemical methods of analysis (IUPAC Recommendations 2019). *Pure and Applied Chemistry.* 2020;92:641–694.
38. Smyth WF, Healy JA. The electroanalysis of organic pollutants in aquatic matrices. *Science of The Total Environment.* 1984;37(1):71–81.
39. Garrido E, Delerue-Matos C, Lima JLFC, Oliveira-Brett A. Electrochemical Methods in Pesticides Control. *Analytical Letters.* 2004;37:1755–1791.
40. Schaeffer-Reiss C. A Brief Summary of the Different Types of Mass Spectrometers Used in Proteomics. In: Thompson JD, Ueffing M, Schaeffer-Reiss C, editors. *Functional Proteomics: Methods and Protocols. Methods in Molecular Biology.* Totowa, NJ: Humana Press; 2008. p. 3–16.
41. Ettre LS. Appendix 12a. Nomenclature for Chromatography (IUPAC Recommendations 1993). In: Wilson ID, editor. *Encyclopedia of Separation Science.* Oxford: Academic Press; 1993. p. 4712–4753.
42. Goldsmith JG. *Modern Analytical Chemistry*, 1st edition (Harvey, David). *J Chem Educ.* 2000;77(6):705.
43. Hamilton R. *Introduction to high performance liquid chromatography.* Springer Netherlands; 1982.
44. Pullen F. The fascinating history of the development of LC-MS; a personal perspective. *Chromatography Today.* 2010(February/March).
45. Martín-Pozo L, de Alarcón-Gómez B, Rodríguez-Gómez R, García-Córcoles MT, Çipa M, Zafra-Gómez A. Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A review. *Talanta.* 2019;192:508–533.
46. Falaki F. Sample Preparation Techniques for Gas Chromatography. In: Kusch P, editor. *Gas Chromatography – Derivatization, Sample Preparation, Application.* 2019.
47. Merkle S, Kleeberg KK, Fritsche J. Recent Developments and Applications of Solid Phase Microextraction (SPME) in Food and Environmental Analysis — A Review. *Chromatography.* 2015;2:293–381.
48. Woolfenden E. Chapter 10 – Thermal Desorption for Gas Chromatography. In: Poole CF, editor. *Gas Chromatography.* Amsterdam: Elsevier; 2012. p. 235–289.

9. A szerves mikroszennyező csoportok részletes bemutatása

A fejezet célja, hogy – a teljesség igénye nélkül és a fejezet terjedelmének korlátaihoz mérten – információt adjon az egyes bemutatott csoportokról, környezetbe kerülésük speciális eseteiről, sorsukról és potenciális káros hatásairól. Az angol megnevezések, rövidítések feltüntetésével, használatával segítséget szeretnénk nyújtani a nemzetközi szakirodalomban való kereséshez és a szaknyelv elsajátításához.

9.1. Gyógyszermaradványok

A humán- és állatgyógyászatban használt gyógyszerek szintetikus vagy természetes kémiai anyagok, idetartoznak a betegségek gyógyítására, kezelésére, megelőzésére szánt szerek, illetve minden olyan készítmény, amely az egészséggel, az emberi és/vagy állati szervezet funkciójával, szerkezetével kapcsolatos problémák megoldását célozza.

A gyógyszerek többsége aktív hatóanyagokat tartalmaz, amelyek célja, hogy biológiai hatásuk legyen, aktívan befolyásolják a specifikus molekuláris és metabolikus utakat, ezért környezetbe jutásuk károsan érintheti a vízi környezetben élő szervezeteket.

A *gyógyszermaradványok* (*pharmaceutical compounds* – PC) a legnagyobb mennyiségben a környezetbe kerülő szennyező anyagok közé tartoznak a nagymértékű gyógyszerfelhasználás miatt. A gyógyszermaradványok még nem szerepelnek az EU elsőbbségi anyagok listáján, amely meghatározná a megengedhető legmagasabb koncentrációjukat a vizekben, nem léteznek rájuk nézve környezeti határértékek.

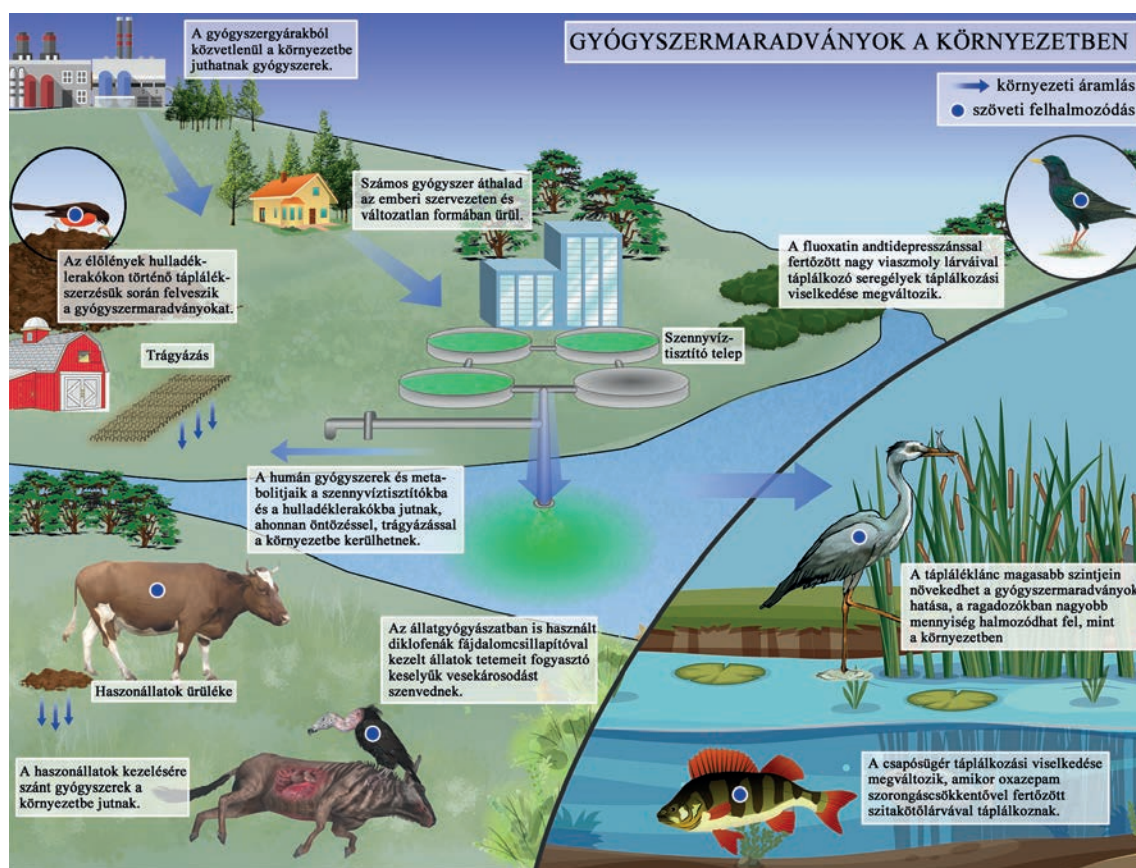
A gyógyszermaradványokat a környezetben új szennyezőnek (CEC) tekintjük, állat- és humángyógyászatban történő megnövekedett használatuk miatt [1]. A humángyógyászatban közel 3000 különböző aktív hatóanyag van engedélyezve az EU-ban [2], ezek közül kiemelkednek a lipid-szabályozók, gyulladáscsökkentők, fájdalomcsillapítók, fogamzásgátlók, neuroaktív, központi idegrendszerre ható szerek, antibiotikumok és a szív- és érrendszerre ható szerek (például béta-blokkolók). Az állatgyógyászatban is növekszik a gyógyszerek használata, elsősorban a haszonállatok, szárnyasok, háziállatok, méhek stb. kezelésére használt anyagok, amelyeket az alábbi csoportokra oszthatjuk: antimikrobiális szerek, féreghajtók, szteroidok, illetve nem szteroid gyulladáscsökkentők, parazitaellenes készítmények, vérzéscsillapítók, ivarzást szinkronizáló szerek, táplálékkiegészítők, növekedésserkentők.

9.1.1. Sorsuk a környezetben

Számos gyógyszer gyakran kombinációban tartalmaz komplex kémiai vegyületeket. A környezetben detektált PC-k eredete gyakran visszavezethető az egyes gyártóüzemekre. A gyártóüzemből kijutva ezen vegyületek útja rendkívül összetett és kevésbé ismert [3].

A környezeti PC-kre az Egyesült Királyságban figyeltek fel, amikor a halak ivararányának eltolódását tapasztalták. A vizsgálat a szintetikus ösztrogént (EE2) találta a jelenség egyik potenciális okozójának. Az EE2 a fogamzásgátlók egyik hatóanyaga, és már néhány ng/l koncentrációban hatékony. Ekkor felmerült, hogy más gyógyszerkészítményeknek is lehet ilyen potens hatása a vízi környezetre. Azóta a gyógyszermaradványok csoportja az egyik leggyakrabban vizsgált mikroszennyező csoport a vizekben, aminek a legfőbb okai a következők [4]:

- bár nem mindegyik perzisztens, folyamatos utánpótlásuk miatt *pszeudoperzisztensnek* tekintjük azokat;
- biológiailag aktív anyagok, a gyártásuk célja, hogy biológiai hatást fejtsenek ki;
- gyakran olyan fizikai és kémiai tulajdonsággal rendelkeznek, mint más káros xenobiotikumok;
- az emberek a peszticidekhez hasonlóan, viszonylag nagy mennyiségben használják.



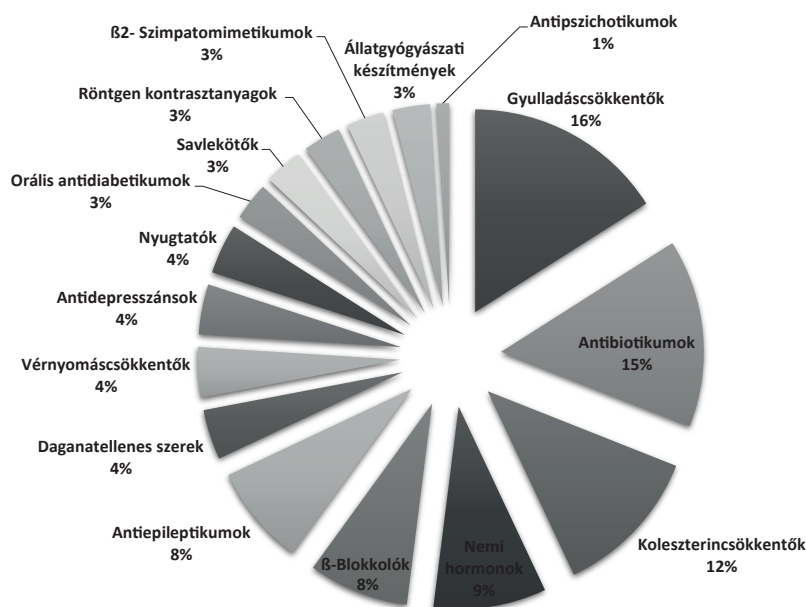
9.1. ábra

A PC-k környezetbe jutásának útjai (Goda Zoltán készítette [5] [6] [7] alapján)

A gyógyszerek hatóanyagai a vízkészletbe elsősorban a kórházi és lakossági szennyvizekből kerülhetnek, az elfogyasztott, de nem teljesen metabolizált formájuk kiürül, illetve a fel nem használt gyógyszerek gyakran a szennyvízhálózatba kerülnek mint hulladék. A nem, vagy csak részben metabolizált gyógyszerek jelentős arányban (~90%) járulnak hozzá a környezetbe került gyógyszermaradványok mennyiségéhez [3]. Az elmúlt években a gyógyszerek megnövekedett

alkalmazása eredményeképpen viszonylag folytonos a gyógyszerek és azok anyagcseretermékeinek utánpótlása a szennyvizekben. Az elmúlt 30 évben a környezetben detektálható gyógyszer-maradványok mennyisége jelentősen megnövekedett [4]. A gyógyszer-maradványok környezetbe jutásának módjait a 9.1. ábra szemlélteti.

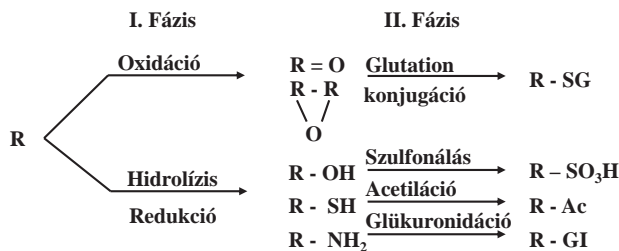
A kórházak közcsatornába kerülő szennyvizei jelentős mennyiségű gyógyszer-maradványt tartalmaznak, a szennyvízben talált gyógyszer-maradványok típusa pedig összefüggést mutat azok alkalmazásának gyakoriságával [8]. Mivel a gyógyszer-maradványok potenciálisan az ivóvízbázisba is bekerülhetnek, ez növekvő aggodalmat okoz a szakemberek és a lakosság körében is. A környezetben előforduló gyógyszer-maradványok típus szerinti megoszlásának százalékos arányát a 9.2. ábra szemlélteti.



9.2. ábra

A környezetben előforduló gyógyszer-maradványok egymáshoz viszonyított aránya [4]

A gyógyszerek a szervezetbe jutást követően metabolikus átalakulások útján módosulnak, amelyek lehetnek oxidáció, redukció, hidrolízis és alkilezés, illetve glükuronsav és szulfátkonjugátumok képződnek (9.3. ábra; lásd 3. fejezet).



9.3. ábra

A gyógyszerek metabolizmusa a májban. A gyógyszereket az ábrán az „R” jelöli [9]

A gyógyszerek gyakran nem metabolizálódnak teljes mértékben, 30–90%-uk változatlan formában ürül a szervezetből [1], így az alapvegyület és/vagy annak konjugált termékei a vizelet- vagy epe kiválasztás során (széklettel) a szennyvízhálózatba kerülnek. A szennyvíztisztító telepen lebomlásuk nem tökéletes, onnan a környezetbe jutnak.

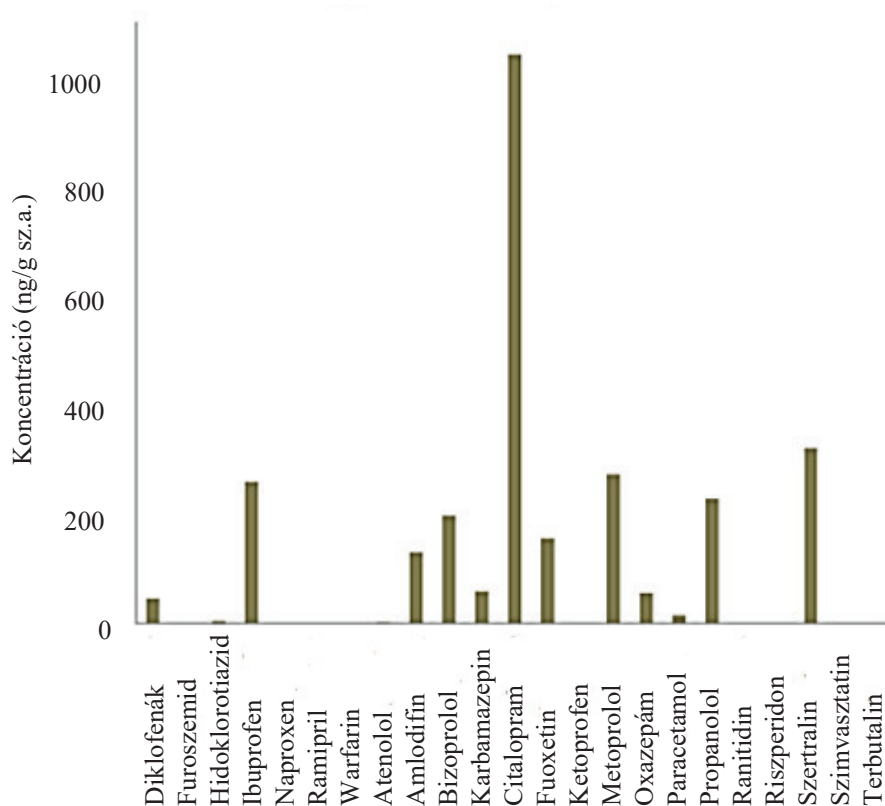
A gyógyszerek és átalakulási termékeik eltávolítása nagy kihívás a szennyvíztisztítás során, mivel a hagyományos, eleveniszapos szennyvíztisztító rendszerek nem tudják hatékonyan eltávolítani a gyógyszereket a szennyvízből, így a tisztított szennyvízben és a szennyvíziszapban is megtalálhatók. A szennyvízben gyakran előforduló PC kémiai tulajdonságait a 9.1. táblázat mutatja be.

9.1. táblázat

Szennyvíztisztítóokban gyakran előforduló gyógyszermaradványok kémiai tulajdonsága [9]

Hatóanyag	Hatás	Kémiai tulajdonságok	
		Sav/Bázis	Log Kov
Diklofenák	Gyulladáscsökkentő	Sav	4,06
Furoszemid	Vízajtó	Sav	3,10
Hidroklorotiazid	Vérnyomáscsökkentő	Sav	-0,07
Ibuprofen	Gyulladáscsökkentő	Sav	3,72
Naproxen	Gyulladáscsökkentő	Sav	3,00
Ramipril	Vérnyomáscsökkentő	Sav	3,41
Warfarin	Véralvadásgátló	Sav	3,42
Atenolol	Vérnyomáscsökkentő	Bázis	0,10
Amlodipin	Vérnyomáscsökkentő	Bázis	4,16
Bizoprolol	Vérnyomáscsökkentő	Bázis	2,14
Koffein	Stimuláns	Semleges	-0,13
Karbamazepin	Nyugtató	Semleges	2,67
Citaloprámm	Antidepresszáns	Bázis	2,51
Fluoxetin	Antidepresszáns	Bázis	4,09
Ketoprofen	Gyulladáscsökkentő	Sav	2,81
Metoprolol	Vérnyomáscsökkentő	Bázis	1,79
Oxazepam	Nyugtató	Semleges	2,31
Paracetamol	Gyulladáscsökkentő	Sav	1,08
Propranolol	Vérnyomáscsökkentő	Bázis	3,10
Ranitidin	Fekélyellenes szer	Bázis	1,23
Riszperidon	Antipszichotikum	Bázis	2,88
Szertralín	Antidepresszáns	Bázis	4,81
Szimvasztatin	Lipidszabályozó	Semleges	4,41
Terbutalín	Asztmagyógyszer	Bázis	0,48

A szennyvízből leghatékonyabban az ózonalapú korszerű oxidációs folyamatok (5. fejezet) távolítják el a gyógyszermaradványokat, de ennek a technikának az alkalmazása jelentős anyagi vonzattal jár. Egy vizsgálat során az 55 választott PC közül csupán 5 koncentrációja volt mérhető a szennyvíztisztítás után, nagyon alacsony koncentrációban [4]. A szennyvíziszapból a leghatékonyabban az anaerob iszapkezelés képes eltávolítani a gyógyszermaradványokat (lásd 4. fejezet), azonban minden egyes PC-re ez sem nyújt megoldást [10]. Magnéer és munkatársai [9] vizsgálták a kihelyezésre szánt szennyvíziszap gyógyszermaradvány-tartalmát az iszapban, és azt találták, hogy a 24 vizsgált PC-ből 15 detektálható volt a szennyvíziszapban 1,9–1000 ng/g szárazanyag-koncentrációban (9.4. ábra). A kihelyezés helyén végzett vizsgálatok azonban azt mutatták, hogy a 24-ből 4 PC volt detektálható 0,4–4,9 ng/g szárazanyag-koncentrációban.



9.4. ábra

Szennyvíziszapban detektálható gyógyszermaradványok [9]

A biológiai szennyvíztisztítás során a gyógyszerhatóanyagoknak átalakulási termékeik is létrejöhetnek, amelyekről még kevesebb információval rendelkezünk. Egyes PC-k, például a vérlipid-szabályozók (például klofibrát) és a röntgen kontrasztanyagok szinte mindenütt előfordulnak, és rendkívül perzisztensek a környezetben [4].

A pontosabb detektálási módszereknek köszönhetően mind az állat-, mind a humángyógyászatban használatos gyógyszerhatóanyagokat nyomokban meg lehet találni a környezetben, szinte az összes ismert humán és állati gyógyszerhatóanyagot detektálták szennyvíztisztítók kifolyásában, illetve vízi környezetben.

A felszíni és felszín alatti, valamint a részben kezelt vizekben koncentrációjuk kevesebb, mint 100 ng/l, míg kezelt vizekben alacsonyabb, mint 50 ng/l, a szennyvízkifolyásokat befogadó vízkészletekben koncentrációjuk jellemzően nem lépi túl a ng/l-t koncentrációt (9.2. és 9.3. táblázatok).

Jelenleg kevés monitoringprogram működik, illetve kevés átfogó tanulmány áll rendelkezésünkre a gyógyszermaradványok jelenlétéről és hatásáról az ivóvízben. Azokban az esetekben, amikor az ivóvízbázis szennyvíztisztítók befogadjaként is működik, mint például a Balaton esetében, a gyógyszerek jelenléte a vízbázisban aggodalomra adhat okot. Azonban a hagyományos koagulációs módszerek, amelyeket a legtöbb vízmű alkalmaz, hatékonyan el tudják távolítani a > 5 log K_{ov} -értékkel rendelkező PC-eket [4].

9.2. táblázat

Gyakran detektált PC-k a felszíni vizekben ([3] alapján)

Szennyező anyagok osztály	CEC	Felszíni víz (ng/L)
Fájdalomcsillapító	Ibuprofen	1–2370
	Diklofenák	<0,5–253
	Paracetamol	110–10000
	Kodein	12–1000
	Naproxen	<1–81
Antibiotikum	Amoxicillin	<2,5–245
	Eritromicin	<0,5–159
	Triklozán	140–2300
	Trimetoprim	<1–2
	Szulfametoxazol	<1–46
Antidepresszánsok	Amitriptilin	66–207
	Fluoxetin	5,5–120
	Venlafaxin	1,1–35
Antineoplasztikumok	Ifoszfamid	0,05–0,14
	Ciklofoszfamid	0,05–0,17
	Tamoxifen	<0,05–25
Béta-blokkolók	Metoprolol	<0,5–10
	Atenolol	<1–487
Hormonok / szteroidok	17 α -etinil-ösztadiol	<0,98–10,2
	17 β -esztadiol	0,1–200
	19-noretiszteron	48–872
	Coprostanol	<1–2717
Lipidszabályozók	Bezafibrát	<10–60
	Gemfibrozil	48–790

9.3. táblázat

PC-k előfordulása felszín alatti vizekben [4]

Kiindulási vegyület	Átalakulási termék	Koncentráció (ng/l)
Acetilszalícilsav	Szalícilsav	1–620
Atenolol	Atenolol dezizopropil	6,4
Karbamazepin	2-Hidroxi-karbamazepin	5,5–48
	3-Hidroxi-	3,0–39,9
	10,11-Epoxi-	1,07–33,7
	10,11-Dihidro-10,11 -dihidroxi-	15–20
	Akridon	0,9–8,2
	Akridin	4,5–15,8
Klofibrát	Klofibrinsav	1,43–4210
Diazepám	Dezmethildiazepám	3,6–12,9
Diklofenák	4-Hidroxi-diklofenák	14,8–147
Enalapril	Enalaprilat	2,06–12,5
Eritromicin	Anhidroeritromicin	0,3–300
Lamotrigin	Lamotrigin 2-N- glükuronid	17
Metamizol	N-Acetil-4- amino-antipirin	1–362
	N-Formil-4- amino-	4,4–275
Nifedipin	Dehidro-nifedipin	22
Primidon	Fenil-etilmalonamid	50–540
Propanolol	4-Hidroxi-propanolol	5–21,4
Szulfadiazin	N-Acetil-szulfadiazin	0,9–37,2
Szulfamerazin	N-Acetil-szulfamerazin	5–18
Szulfametazin	N- Acetil-szulfametazin	0,02–57,0

Kiindulási vegyület	Átalakulási termék	Koncentráció (ng/l)
Szulfametoxazol	N-Acetil-szulfametoxazol	1,4–5,5
	Desamino-	6,0
	4-Nitro-	4,1
Szulfapiridin	N-Acetil-szulfapiridin	1,6–6
Venlafaxin	N-Desmetilvenlafaxin	1,5–3,9

9.1.2. Hatásuk a környezetre és az egészségre

A WHO jelenlegi álláspontja szerint csekély az esélye, hogy az ivóvízben előforduló gyógyszer-maradványok káros hatással lehetnek az emberi egészségre, mivel azok általában több mint 1000-szer alacsonyabb koncentrációban fordulnak elő, mint a terápiás dózis. A 9.4. táblázat néhány gyógyszer terápiás koncentrációját és azt a mennyiségű ivóvizet mutatja be, amelyet el kellene fogyasztani ahhoz, hogy egy dózishoz megfelelő gyógyszerben található mennyiséget fogyassunk.

9.4. táblázat

Elfogyasztandó ivóvízmennyiségek egy dózishoz megfelelő mennyiség szervezetbe jutásához [11]

Vegyület (hatóanyag típus)	Maximum koncentráció ivóvízbázisból (ng/l)	Dózis (mg)	Egy dózis elfogyasztásához szükséges ivóvíz mennyiség (l)
Atenolol (béta-blokkoló)	36	50–100	1400000–2800000
Karbamazepin (görcsoldó)	51	800–1200	15700000–23500000
Gemfibrozil (lipidszabályzó)	24	600	25000000
Naproxen (gyulladáscsökkentő)	32	500–1500	15600000–46900000
Szulfametoxazol (antibiotikum)	110	800	7300000

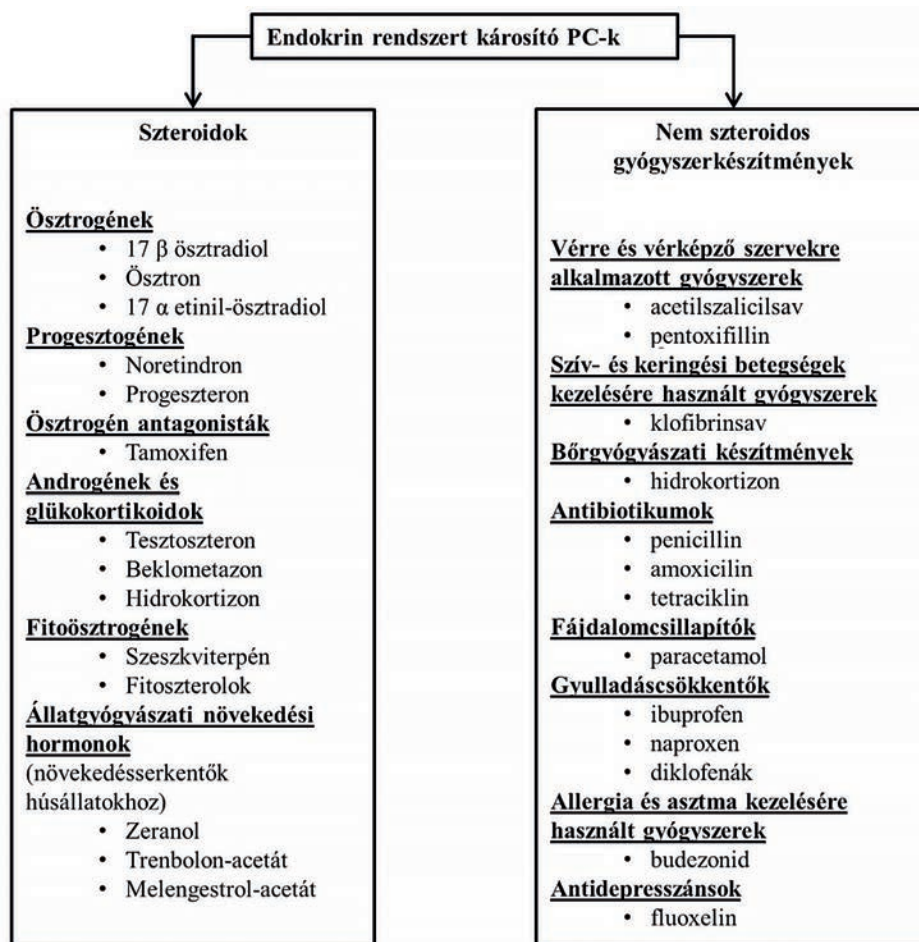
A környezetbe, különösen a felszíni vizekbe került gyógyszer-maradványoknak azonban lehet ökológiai hatásuk olyan élőlényekre, amelyeknek a célcsoporttal megegyező, úgynevezett aktív kötőhelyük van. Számos tanulmány számolt be a gyógyszer-maradványok bentoszt és zooplanktont érintő akut toxikus hatásáról. Egyes organizmusokban, amelyek hosszú időn keresztül folyamatosan érintkeznek humán, illetve állati gyógyszer-maradványokkal, krónikus toxikus hatásokat mutattak ki. A 9.5. táblázat a PC-k néhány igazolt környezeti hatását mutatja be.

9.5. táblázat

Néhány gyógyszer toxikus és ökológiai hatása az élő szervezetekre [4]

Vegyület	Faj	Koncentráció (µg/l)	Toxicitás típusa (vizsgált koncentrációk)
Diklofenák	Hal		Tubuláris nekrozis a vesében, a bélben hiperplázia (szövetzaporulat) és a bél villusainak fúziója 1 µg/l koncentrációban. (0, 0,5, 1, 5, és 25 µg/l) A vese léziói és a kopolyú elváltozásai 5 µg/l koncentrációnál. (1–500 µg/l) A máj génexpressziójára hatással van. (1–500 µg/l)
Ibuprofen	Alga		Fehérjevizsgálatok alapján hatással van a kloroplasztisra. (92 és 920 ng/l)
Karbamazepin	Alga		Fehérjevizsgálatok alapján hatással van a kloroplasztisra. (150 mg/l)
Szulfametoxazol	Alga		Krónikus toxikus hatás a fotoszintetikus apparátusra. (0–2500 µg/l)
17α-etinil-ösztadiol	Hal		Az agyban és az interrenális szervben (halaknál a mellékvesekéreg szerepét tölti be) a szteroidhormon-szintézisben fontos szerepet játszó fehérjék (StAR és P450scc) expressziója. (5–50 ng/L)

Számos gyógyszerhatóanyagról ismert, hogy hormonrendszert zavaró (EDC) hatása van (9.5. ábra; lásd 3. fejezet). További potenciális probléma az úgynevezett koktélnyújtás. A különböző gyógyszerhatóanyagok szinergikus, illetve additív hatásáról (lásd 3. fejezet) még keveset tudunk, az elérhető publikációk száma limitált [12] [13], de egyre nyilvánvalóbb, hogy a koktélnyújtás során az egyes vegyületek hatása összeadódhat, egymás hatását növelhetik vagy csökkentik, de minden egyes esetben a célszervezetre célzottan kell vizsgálni, hogy a megfelelő ökotoxikológiai rizikóbecslést meg lehessen tenni. Az Európa Tanács (EC) 2012-ben célként tűzte ki a biológiailag aktív kémiai vegyületek együttes toxikológiai hatásának vizsgálatát.



9.5. ábra

EDC-hatású gyógyszerek [14]

A gyógyszermaradványok környezeti koncentrációja gyakran nem éri el a toxikus szintet, azonban alacsony, nem toxikus koncentrációban is hatással vannak a környezetükre. Az egyik általánosan használt antidepresszáns, az oxazepam például megváltoztatja a csapósüggér táplálkozási viselkedését [6]. A PC-k az ökoszisztéma funkcióját és szerkezetét is képesek befolyásolni (például az elsődleges biofilm kialakulását, a légzést, a közösség összetételét, biogekémiai folyamatokat, a gerinctelenek növekedését és a populációdinamikát) [6]. A mikrobák légzésének gátlását figyelték meg az olyan általános szerek hatására, mint a koffein (53%), ciprofloxacín antibiotikum (91%), cimetidin

savlekötő (51%), difenhidramin allergiagyógyszer (63%), ez utóbbi a fotoszintézist is szinte teljesen gátolta (99%). Egyes antibiotikumok allergiás reakciókat okozhatnak: például a növényekben nyomokban megtalálható sztreptomycin allergiás reakciókat válthat ki, a kloramfenikol-maradványok pedig aplasztikus anaemiát (vérszegénységet) okozhatnak, ezért Európában tiltott a kloramfenikol-maradványok jelenléte élelmiszerben [15].

Előfordul, hogy sokkal „látványosabb” hatást is okoznak a környezeti gyógyszermaradványok. Ennek egyik iskolapéldája az indiai fehérhátú keselyűk >95%-os populációcsökkenése, amely az 1990-es évek elejétől indult. A keselyűk az Indiai-félsziget leggyakoribb ragadozói, pusztulásuk további két keselyűfajt is érintett. A 2000-es évek elején végzett vizsgálatok veseelégtelenséget és zsigeri köszvényt mutattak ki az érintett madarakban. A kutatások a megfigyelt tüneteket vissza tudták vezetni a humán gyógyászatban gyakran alkalmazott nem szteroid gyulladáscsökkentő diklofenákra, amellyel a háziállatokat, főként a szarvasmarhákat is kezelték [16]. Az elhullott állatok húsaiban megtalálható diklofenák elegendő volt az állathúson lakmározó keselyűk pusztulásához, így a korábban nagyszámú keselyűpopuláció, amely a repülőgép-közlekedést is veszélyeztette, a kihalás szélére sodródott. Ez volt az első olyan tanulmány, amelyben gyógyszermaradvány által okozott, nagymértékű ökológiai károsodást igazoltak [16]. 2006-tól kezdve a diklofenákot több országban is betiltották az állatgyógyászatban, de ez a lépés az illegális használatot nem oldotta meg. 2008-ban ki tudták váltani a diklofenákot a humán gyógyászatban nem alkalmazott meloxicammal, valamint a kormányzati és nem kormányzati szervek együttműködésével megállították a keselyűpopuláció hanyatlását. Mindezekkel együtt a keselyűpopuláció teljes helyreállása évtizedekbe telhet [17].

Az ökoszisztéma egy vagy több folyamatának megváltoztatása helyrehozhatatlanul megzavarja az ökológiai rendszert [6]. Richmond és kollégái javasolták, hogy az antibiotikumok hatásának vizsgálatát felszíni vizekben egészítsék ki az ökológiai zavarást vizsgáló mérésekkel is, és javasolják a PBT (perzisztens-bioakkumulálódó-toxikus) toxikológiai kritérium mellé az úgynevezett ökológiai rendszereket zavaró anyagok (*ecological disrupting compounds* – EcoDC) felvételét is, mint amilyenek a gyógyszermaradványok is.

9.2. Illegális pszichoaktív szerek

Az illegális pszichoaktív szerek azok a tiltott, természetes vagy mesterséges anyagok, amelyek az élő szervezetbe kerülve a központi idegrendszerre hatnak, és megváltoztatják annak működését, funkcióját, illetve hiányuk elvonási tünetekkel jár. A pszichoaktív szerek főbb csoportjai az a) opiátok, b) központi idegrendszerre ható depresszánsok (gátlószer), c) hallucinogének, d) pszichostimulánsok (központi idegrendszert serkentő szerek) és e) kannabinoidek [4]. Számos illegális szer szintetikus, három csoport azonban természetes eredetű: 1. a tetrahidro-kannabinol (THC), amely a kender (*Cannabis sp.*) hatóanyaga; 2. az ópium, morfin és heroin a kerti mák (*Papaver somniferum*) kivonata; és 3. a kokain, a kokacserje (*Erythroxylum spp.*) kivonata.

Az opiátok azoknak a szereknek az általános elnevezése, amelyeket a kerti mákból vonnak ki (a morfin és kodein). A félszintetikus opiátok közé tartozik a heroin és az opioidok, míg a metadon, petidin, fentanil szintetikus opiát. Közös tulajdonságuk, hogy gátolják a központi idegrendszert, így az orvoslásban fájdalomcsillapítóként, köhögéscsillapítóként használják. Illegális szerként a szorongás csökkentésére, unaloműzésre, fizikai vagy lelki fájdalom ellen alkalmazzák [4].

A központiidegrendszer-stimulánsok hatása származhat a stimulánst tartalmazó növény közvetlen felhasználásából, például kokacserje, khatcserje, bételdió rágásából, fogyasztásából, valamint a növényből kivont vegyületekből. A kokain a kokacserje (*Erythroxylum coca*) leveléből kivont

természetes vegyület, amelynek potens központiidegrendszer-stimuláló hatása mellett helyi érzéstelenítő és érszűkítő hatása is ismert. A kokain hatásmechanizmusát a neurotranszmitterek (ingerület-átvitelben fontos szerepet játszó molekulák, például dopamin, noradrenalin, szerotonin, acetil-kolin) idegvégződésbe történő visszavételének megakadályozásán keresztül fejt ki. A folyamatos neurotranszmitter-jelenlét az idegsejtek közötti (szinaptikus) résben ingerületben tartja az idegsejtet. Az elfogyasztott kokain 45%-a a vizelettel távozik, de csak nagyon kis része ürül változatlanul, legnagyobb része *benzoilekgonin* formájában távozik, amely a környezetben is kimutatható, habár megjegyzendő, hogy biológiailag inaktív formáról van szó. A stimulánsok közé teljesen szintetikus amfetamin típusú vegyületek is tartoznak: *amfetamincsoport* (például *amfetamin* és *amfetaminszármazékok*) és az *ecstasycsoport* (például 3,4-metiléndioxi-metamfetamin vagy **MDMA** és analóg vegyületek).

A *hallucinogének* is lehetnek természetesen előforduló anyagok, mint a *pszilocibin* (varásgombában) vagy *meszkalin* (kaktuszfélékben), illetve félszintetikus anyagok, például *fenciklidin* (fenilciklohexilpiperidin, **PCP** vagy angyalpor), *lizergsav-dietilamid* (**LSD**). Ezeket néhány orvosi felhasználásuktól eltekintve tudatmódosító szerként használják.

Több mint 110 különböző *kannabionidot* tartalmaz a kender, például a kannabidiol (CBD), a kannabinol (CBN), a tetrahidrokannabivarin (THCV), a kannabigerol (CBG), közülük többet a gyógyászatban is alkalmaznak. A kender (*Cannabis*) növény kétféle, a szárított, megtermékenyítetlen kender virágzata a *marihuána* vagy *kannabisz*. A *Cannabis* különböző formáinak taxonómiai besorolása nem egységes az irodalomban, de egy 2018-as genetikai tanulmány szerint egy faj (*C. sativa*) különböző alfajairól van szó (*C. sativa subsp. indica* – indiai kender, *C. sativa subsp. sativa* – termesztett kender, illetve ezek hibridjei) [18]. A kannabisz a leggyakrabban használt kábítószer közé tartozik, főként *marihuána* formájában fogyasztják, amely a kender növény szárított, megtermékenyítetlen termős virágzata. Nyugtató hatású, de hallucinogén hatása is van, amely néhány órán át tart. Elsődleges pszichoaktív anyaga a tetrahidro-kannabionol (**THC**). Az *indica* CBD- (nem pszichoaktív) tartalma, míg a *sativának* a THC-tartalma magasabb, így kábítószerként ez utóbbit részesítik előnyben [19]. Fogyasztják még *hasisként*, amely a kender növény gyantája, illetve *hasisolajként*, amelyet a gyantából vonnak ki. A THC zsírolékony vegyület, lassan bomlik le a szervezetben, így fogyasztás után egy hónapig is a szervezetben maradhat [4].

9.2.1. Előfordulásuk a környezetben

Kevés kutatás áll rendelkezésre az illegális pszichoaktív szerek környezetbe kerüléséről és sorsáról. Mivel illegális szerekről van szó, gyors eltüntetésük szükséges lehet, amelyre a szennyvízhálózat elsőként jó megoldásnak tűnhet. Egy 2004-es átfogó tanulmányban, az USA-ban vizsgált összes szennyvíztisztítóban ki tudták mutatni a kokaint és metabolitját, a benzoilekgonint. A 9.6. táblázat a leggyakoribb, szennyvíztisztítóban kimutatott kábítószer koncentrációját mutatja különböző országokban.

A különböző vegyületek eltávolítási hatékonysága eltérő, például az amfetamin (85–99%) és metamfetamin (60–98%) eltávolítása majdnem teljes, a környezetbe kijutó koncentrációjuk az alsó ng/l koncentrációban található. Ezzel szemben a metadon (9–22%) és metabolitja (**EDDP**, *2-etilidén-1,5-dimetil-3,3-difenilpirrolidin*; 8–27%) ellenáll a lebomlásnak a szennyvíztisztítóban. A kokain eltávolítása is hatékony (>90%), de bomlástermékének, a benzoilekgoninnak az eltávolítása nem hatékony (~10%). Összességében az illegális szerek nagy része (60%) eltávolítható a szennyvíztisztítás során, de számos vegyület detektálható 100 ng/l nagyságrendben. Bizonyos vegyületek magasabb koncentrációban detektálhatók az elfolyóban, mint a befolyó szennyvízben.

Ezek olyan vegyületek, amelyek például glükuronidkonjugátumok formájában jutnak a szennyvíztisztítóba, és a tisztítási folyamat során a baktériumok enzimatis (például β -glükuronidáz enzim) úton eltávolítják a konjugátumokat, és a kiindulási vegyületté alakítják vissza. Ilyen visszaalakuláson megy keresztül a morfin-3 β -D-glükuronid, amely morfinná alakul a szennyvíztisztítás során.

9.6. táblázat

Illegális pszichoaktív szerek koncentrációja (ng/l) szennyvíztisztítók befolyó vizeiben [4]

Vegyületek	Spanyolország	Olaszország	Svájc	Ukrajna	Belgium	Németország	Írország
Amfetamin	207	17	<LOQ	5236	–	–	–
Metamfetamin	6	13	<LOQ	8	–	–	–
MDMA	123	8,4	9,7	11	–	–	–
Kokain	595	430	215	526	93	–	489
Benzoilekgonin	1675	1073	504	1229	629	78	290
Nor-benzoilekgonin	–	32	1,8	–	–	–	–
Morfin	71	81	218	620	–	310	–
6-Acetilmorfin	9,6	14	8,6	–	–	–	–
Kodein	40	54	193	–	–	220	–
EDDP	7,9	20	94	–	–	–	–
Metadon	10,2	11	49	–	–	–	–
THC-COOH	37,8	62	91	159	–	–	–

Megjegyzés: LOQ: mennyiségi meghatározás alsó határa

A szennyvíztisztítás során az illegális szerek sem vonhatók ki teljes mértékben, így az elfolyó tisztított szennyvízzel a környezetbe jutnak (9.7. táblázat).

9.7. táblázat

Illegális pszichoaktív szerek koncentrációja (ng/l) szennyvíztisztítók elfolyó vizeiben [4]

Vegyületek	Spanyolország	Olaszország	Svájc	Ukrajna	Németország	Írország
Amfetamin	28	2,6	<LOQ	127	–	–
Metamfetamin	6	2,3	<LOQ	–	–	–
MDMA	56	4,7	4,2	–	–	–
Kokain	10	<LOQ	11,3	149	–	94
Benzoilekgonin	90	0,57	88	1597	49	26,5
Nor-benzoilekgonin	–	1,8	6,5	–	–	–
Nor-kokain	–	<LOQ	0,8	–	–	–
Kokaetilén	–	<LOQ	<LOQ	–	–	–
Morfin	10,4	1,5	59	–	40	226
Kodein	35,1	<LOQ	144	–	85	–
EDDP	7,2	22,6	73	–	–	58
Metadon	9,4	9,1	36	–	–	–
THC-COOH	33,7	0,6	7	–	–	–

Megjegyzés: LOQ: mennyiségi meghatározás alsó határa

A szennyvíztisztítókból az el nem távolított vegyületek a felszíni vizekbe juthatnak, ahol a legnagyobb mennyiségben fogyasztott szerek ki is mutathatók. Jelenlétük különös aggodalomra ad okot, mivel bioaktív anyagok révén, károsíthatják a vízi ökoszisztémát [4]. A felszíni vizekben detektált drogok koncentrációját a 9.8. táblázat mutatja.

9.8. táblázat

Illegális pszichoaktív szerek koncentrációja (ng/l) felszíni vizekben [4]

Vegyületek	Spanyolország	Olaszország	Ukrajna	Belgium	Németország	Írország
Amfetamin	9	<LOQ	3,5	–	–	–
Metamfetamin	1	1	–	–	–	–
MDMA	3	1,1	4	–	–	–
Kokain	10	1	5	13	–	29
Benzoilekgonin	50	14	23	53	3	<LOQ
Nor-benzoilekgonin	–	1,2	–	–	–	–
Nor-kokain	–	0,3	–	–	–	–
Kokaetilén	–	0,1	–	–	–	–
Morfin	5,2	3,5	8	–	10	<LOQ
Kodein	23	7	–	–	38	–
EDDP	12	5	–	–	–	<LOQ
Metadon	5,4	2,5	–	–	–	–
THC-COOH	24	0,7	1	–	–	–

Megjegyzés: LOQ: mennyiségi meghatározás alsó határa

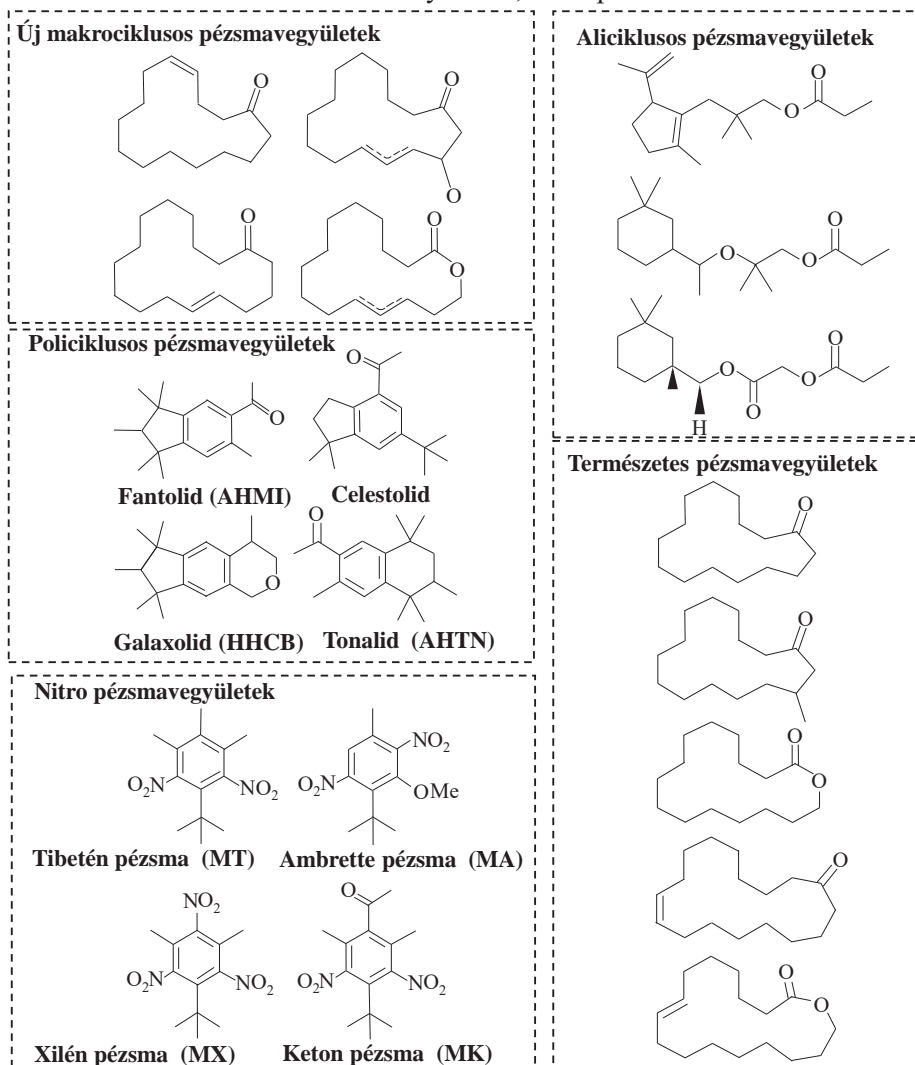
A felszíni vízbe jutó vegyületek bejuthatnak a felszín alatti vizekbe is, illetve az ivóvízbe is, ahonnan egyes vizsgálatok több vegyületet kimutattak, bár igen alacsony koncentrációban. Egy spanyolországi vizsgálatban az egyes vegyületek eltávolítási hatékonyságát vizsgálták ivóvíz-tisztítás során. Az amfetaminszármazékok (az MDMA és a benzoilekgonin kivételével) teljesen kivonásra kerültek előklórozás, flokkuláció, homokszűrő alkalmazásakor. További granulált aktív szentes tisztítás során a kokain 100%-a, az MDMA 88%-a és a benzoilekgonin 72%-a is eltávolításra került. Ez utóbbi vegyület koncentrációja utóklórozással tovább csökkent (90%), de 24-ből 22 mintában detektálható volt 45–130 ng/l koncentrációban [4].

9.2.2. Hatásuk a környezetre és az egészségre

Számos tanulmány foglalkozik az illegális pszichoaktív szerek környezetbe jutásával, azonban nagyon kevés adat áll rendelkezésre ökotoxikológiai hatásokról. Folyamatos környezetbe jutásuk és bioaktív tulajdonságuk miatt potenciális veszélyt jelentenek a vízi ökoszisztémára. Néhány tanulmány foglalkozik az amfetamin, kokain és morfin ökotoxikológiai hatásával a vízi környezetben. Ezüst angolnákon vizsgálták a kokain hatását a környezetben is előforduló 20 ng/l koncentrációban 50 napon keresztül. Az angolnák hiperaktívnak tűntek, vázizomzatuk a rhabdomiolízisre (a vázizomzat gyors pusztulásával járó betegség) jellemző tüneteket mutatta, amely tünetek a kokain elvétele után 10 napon keresztül fennmaradtak [20]. Az amfetamin-szulfát viszonylag magas toxicitást mutatott *Daphniákon* és frissen izolált szívárványos pisztráng májsejteken [21]. A hazánkban is ismert invazív vándorkagyló vagy zebra-kagyló (*Dreissena polymorpha*) esetében DNS-károsodást és megnövekedett sejthalált (apoptózist) figyeltek meg kokain hatására. A morfin édesvízi kagylóknál (*Elliptio complanata*) immunotoxikus hatású volt, többek között csökkentette a fagocitózist és a lipidperoxidációt. A morfin metabolizmusa jelentős különbségeket mutatott a különböző fajok között. A halak egy nagyságrenddel lassabban képesek metabolizálni a morfint, mint az emlősök [21].

9.3. Kozmetikai és testápoló szerek

A *kozmetikai és testápoló szerek (personal care products – PCP)* csoportja nem pontosan meghatározott csoport. Elsősorban kozmetikumokat (például hidratálószer, parfümök, rúzsok, hajfestékek, dezodorok, fogkrémek) értünk alatta, azonban a csoportba tartoznak gyógyhatású készítmények is (például kenőcsök, krémek, szájöblítők, korpásodás elleni samponok stb.), azaz minden olyan szer, készítmény, amelyet külsőleg használunk. A PCP-k kémiai vegyületek keverékei, amelyek a gyógyszerekhez hasonlóan biológiai hatású aktív hatóanyagokat tartalmazhatnak, a környezetbe jutva károsíthatják az ökoszisztémát. A kozmetikai termékekben gyakran találhatók szennyező anyagok is (például felületaktív anyagok a detergenszekben és szappanokban, műanyaglágyítók a csomagolásokban és borításokban, rovarölő szerek, fertőtlenítőszer stb.). A PCP-k a gyógyszerekhez hasonlóan kerülnek a környezetbe, de fő pontforrása a háztartások.

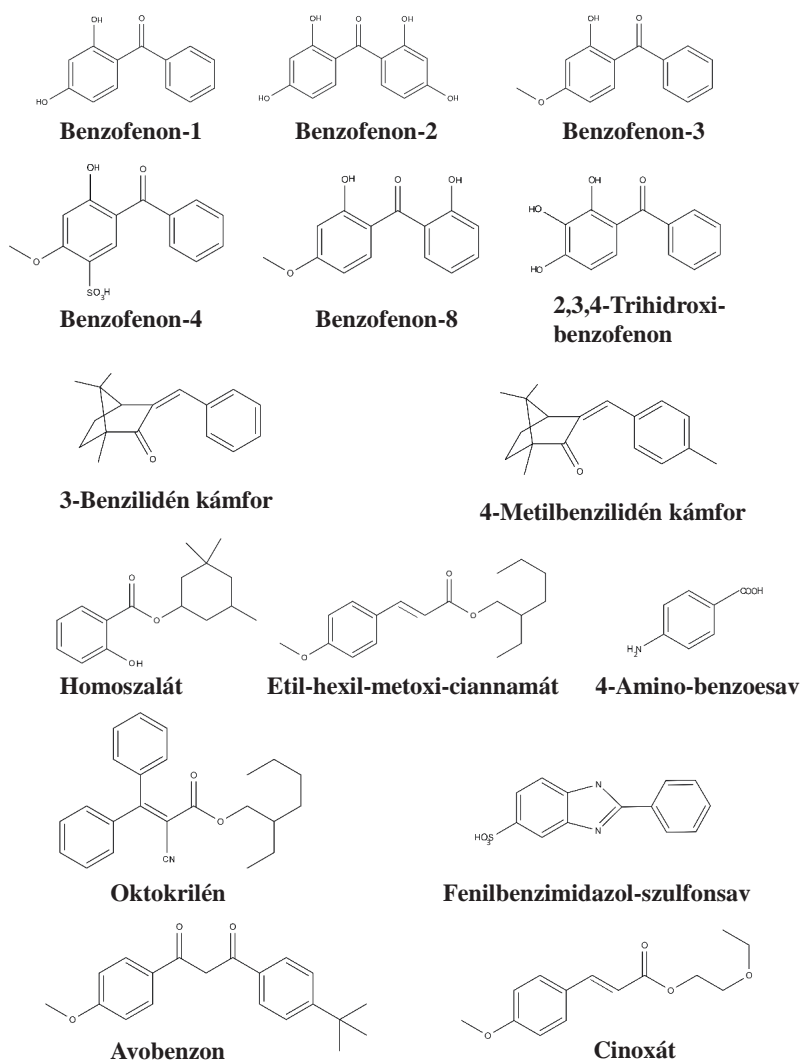


9.6. ábra

Néhány pézsmavegyület kémiai szerkezete [4]

A PCP-kben található vegyületek közül az illatot biztosító pézsmavegyületeket, az UV-szűrőket (fényvédő szereket), a biocid hatású vegyületeket (ezek tartósítószeres is lehetnek) tekintjük különösen aggodalomra okot adó vegyületeknek, amelyek közül több új szennyezőnek is tekinthető.

A pézsmavegyületeket (*Synthetic Musk Compounds – SMC*) a 19. század végén fedezték fel, illatanyagként használják többek között kozmetikai szerekből, szappanokban, parfümökben, detergensekben, testápolókban, légfrissítőkben stb. A pézsmavegyületek erősen lipofil anyagok, ezért felhalmozódhatnak az üledékben, az iszapban és az élő szervezetekben is, egyes pézsmavegyületeket kimutattak emberi zsírban, anyatejben és vérben is [4]. A természetes pézsmavegyületek állati eredetűek, azonban manapság a szintetikus pézsmavegyületek terjedtek el, amelyeknek négy csoportját különböztetjük meg: 1. nitropézsmá, 2. policiklusos, 3. makrociklusos és 4. aliciklusos pézsmavegyületek. A főbb pézsmavegyületek kémiai szerkezetét a 9.6. ábra mutatja.



9.7. ábra

Gyakoribb UV-szűrő kémiai szerkezete [4]

Széles körű elterjedésük miatt gyakran megtalálhatók a környezetben különböző kémiai formában.

Az **UV-szűrők** a bőrgyógyászok javaslatára, az UV-sugárzás által okozott bőrrák megelőzésének érdekében igen elterjedtek, és számos kozmetikai termékben megtalálhatók, például naptejek, szappanok, arckrémek, testápolók, hajlakkok stb. Az UV-szűrők két fő típusát különíthetjük el, a szerves fényvédőket, amelyek abszorbeálják az UV-fényt, és a szervetlen fényvédőket (például TiO_2 , ZnO), amelyek visszaverik és szétszórják az UV-fényt. A szerves fényvédők közül a benzofenon (**BP**) és származékai az egyik legelterjedtebb csoport, de számos egyéb vegyületet is használnak az UV-sugárzás káros hatásainak enyhítésére (9.7. ábra).

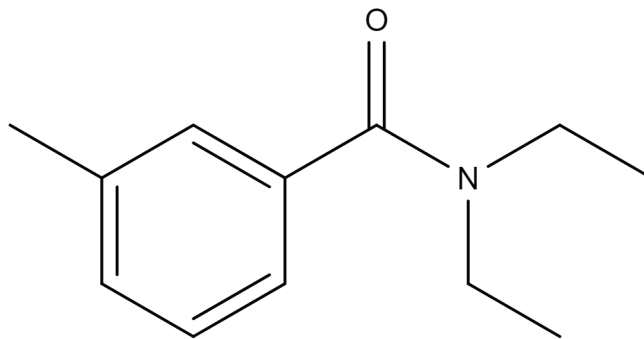
A **biocid**ek olyan vegyületek, amelyek valamely kártékony biológiai szervezetet kémiai vagy biológiai eszközökkel elpusztítanak, elriasztanak, ártalmatlanítanak, károsításában akadályoznak, illetőleg valamilyen más módon korlátozó hatást gyakorolnak rá. Kozmetikai termékekben a termékek romlásának megakadályozására használják, illetve olyan termékekben, amelyek funkciója a fertőtlenítés, például antiszeptikus kézmosók, fertőtlenítő spray-k stb. A kozmetikumokban leggyakrabban alkalmazott biocid vegyületek a *triklozán*, *klorofén* és *diklorofén*, valamint a *parabének*.

A *triklozán* antibakteriális és gombaellenes készítmény, amelyet az 1960-as évek elején fejlesztettek ki, nem ionos, színtelen, szagtalan por. 1972-ben kórházakban használták fertőtlenítésre, ezt követően azonban számos kozmetikai és higiénés termékben alkalmazták, például folyékony kézmosókban, szájöblítőkben, kézfertőtlenítőkben, fogkrémekben [22]. 2016-ban az Egyesült Államok Élelmiszer- és Gyógyszerellenőrző Hatósága (**FDA**) megtiltotta a triklózán használatát szappanokban, azonban fogkrémekben, kézfertőtlenítőkben és szájmosó folyadékokban még használhatók, utóbbiakban az ínygyulladás megelőzésében mutatott hatékonysága miatt. A triklózánnal kémiai rokon vegyület a *triklokarbán*, amelyet szintén antibakteriális hatása miatt használnak (9.7. ábra).

A *diklorofén* és a *klorofén* halogénezett fenolos vegyületek, vízben nem oldódnak. A diklorofént baktericid és fungicid hatása miatt, a klorofént biocidként és tartósítószerként alkalmazták kozmetikai készítményekben, például hajtonikokban, hajápolási készítményekben, valamint lábpúdereken és spray-kben. Japánban nem engedélyezik a diklorofén használatát, Európában a megengedett maximum koncentrációja 0,5%, a kloroféné 0,2%.

A harmadik fő csoport, a *parabének* a para-hidroxi-benzoosav észterei. Az 1920-as évek óta használják antimikrobiális szerként. Gombaölő és baktériumölő tulajdonságaik miatt háztartási termékek, kozmetikai szerek, gyógyszerek, ételek és italok tartósítására használják. Egyes növények, például az áfonya, eper, répa, olíva természetesen tartalmazznak parabéneket, főként metil-parabént [4]. Mivel inert vegyületek, és nem lépnek reakcióba a termékekben található hatóanyagokkal, széles körben alkalmazzák, amihez alacsony előállítási költségük is hozzájárul.

A leggyakoribb **PCP**-k mellett érdemes megemlíteni a rovarriasztó szereket, amelyeket jellemzően az ízeltlábúak (szúnyogok, kullancsok stb.) távoltartására alkalmaznak, jellemzően kenőcs vagy spray formájában a bőrre vagy ruházatra juttatva. A rovarriasztók közül a **DEET** (N,N-dietil-meta-toluamid) gyakran detektálható a környezetben, maximum megengedett hatóanyag-koncentrációja az EU-ban 20%. Alacsony a vízzoldhatósága (1 g/l 20 °C-on) és alacsony az illékonyága. Az alacsony $\log K_{ov}$ -értéke miatt feltehetően nem bioakkumulálódik. Egy friss tanulmány szerint a DEET valójában nem riasztószer, hanem megakadályozza, hogy a rovarok detektálják az emberi bőr illatát [23]. A DEET szerkezetét a 9.8. ábra mutatja.



N,N-dietyl-m-toluamid (DEET)

9.8. ábra

A DEET (N,N-dietyl-m-toluamid) szerkezeti képlete [4]

9.3.1. Sorsuk a környezetben

A PCP-k fő szennyező pontforrásai a kommunális szennyvíztisztítók. Minden egyes szappan, sampon, gyógyszeres kézkrém, higiénés termék, amelyet a mindennapi élet során alkalmazunk, a használat vagy a szervezetből történő kiválasztás után a szennyvíztisztítóba jut, majd a környezetbe kerülhet. Széles körű használatuk, valamint a szennyvíztisztítók nem megfelelő hatékonysága elősegíti a PCP-k és metabolitjaik környezetbe jutását, illetve sok helyen, különösen a fejlődő országokban a kezeletlen szennyvíz közvetlenül a befogadókba juttatja a PCP-ket.

A leggyakrabban előforduló *szintetikus pészmaegyületek* különböző koncentrációkban (vegyület után zárójelben) vannak jelen szépség- és testápoló szerekben, ezek a *tonalid* (8000 µg/g), a *galaxolid* (22000 µg/g), a *pészma xilén* (26 µg/g) és a *pészma keton* (0,5µg/g). A szintetikus pészmaegyületek a szennyvíztisztítók befolyóiban jellemzően 3690–7330 ng/l, a kifolyóiban 960–2960 ng/l, a felszíni vizekben 150–16700 ng/l koncentrációban találhatók meg. Felszín alatti vizekben ritkán haladják meg a 100 ng/l-t, nemzetközi tanulmányokban a tonalid és a galaxolid volt az ivóvízben leggyakrabban kimutatható pészmaegyület, galaxolid esetében Spanyolországban 359 ng/l, az USA-ban 970 ng/l koncentrációt mértek. A különböző pészmaegyületek koncentrációja ivóvízben nagymértékben függhet az ivóvízbázis típusától, a víztisztítás módjától és az adott vegyület fizikai-kémiai tulajdonságaitól.

Az *UV-szűrők* leggyakrabban szezonálisan, fürdés és egyéb szabadidős tevékenység során kerülnek a folyókba, tavakba, tengerekbe, óceánokba, de a mosás és tisztálkodás során a szennyvíztisztítóba is jelentős mennyiségben kerülnek, ahol nem bomlanak le teljes mértékben, így végül a felszíni vizekbe és a környezetbe jutnak. A benzofenon-4-et (BP-4) és a 2-fenil-benzimidazol-5-szulfonsavat (PBSA) csak az utóbbi évtizedben kezdték detektálni a szennyvíztisztítók befolyóiban, kifolyóiban, a felszíni vizekben és alkalmanként ivóvizekben. Északnyugat-Spanyolországban az összes vizsgált szennyvíztisztító befolyásánál találtak BP-4-et (2100 ng/l) és PBSA-t (200 ng/l). A tisztított szennyvízben a vizsgálatban végzett mérések szerint a BP-4 medián koncentrációja 1200 ng/l, a PBSA-é 240 ng/l volt, valamint felszíni vizekben is kimutathatók voltak akár 600 ng/l (BP-4), illetve 20 ng/l (PBSA) mennyiségben is. Az ivóvizekben is kimutattak UV-szűrőket, koncentrációjuk általában 10 ng/l alatt volt, kivéve a BP-4, amely elérte a 60 ng/litert is.

A *biocid*ek közül a triklozánt (TCS) azért is övezi különös aggodalom, mert számos felszín alatti vízből kimutatták. Bár egy európai felszín alatti vizek felmérését végző vizsgálatban a vizsgált vizek csupán 2%-ában mutatták ki a triklozánt 9 ng/l maximális koncentrációban, egy másik tanulmányban, az Egyesült Királyságban 2110 ng/l koncentrációt is mértek felszín alatti vízben. A triklozán bomlástermékeinek felszín alatti vizekben való jelenlétéről hiányosak a szakirodalmi adatok [4]. A kozmetikai felhasználása mellett antibakteriális műanyagok és textilek készítésénél is felhasználják a triklozánt, így ezekből a forrásokból is a környezetbe juthatnak. Több országban végzett vizsgálatok során a PCP-k közül a galaxolid (13 900 ng/l) mellett a triklozán (24 000 ng/l) és a triklokarbán (TCC, 478 ng/l) volt a felszíni vizekben leggyakrabban detektált új szennyező [24]. A szennyvíztisztítás során ezek a vegyületek jól eltávolíthatók, de több országban mutatták ki nemcsak a szennyvíztisztító befolyóiban (2,3–436 000 ng/l), de a kifolyókban (nd–82 000 ng/l) is. A triklozán klórozott ivóvízzel keverve karcinogén kloroformot képez, illetve a felszíni vízbe jutva napfény hatására toxikus poliklórozott dioxinok, és kevésbé toxikus diklórozott dioxin keletkezik. Dioxinok keletkezhetnek a TCS-ből a szennyvíziszap égetése során is [21]. Egyes PCP-eket kimutattak algákban. Az algákban található lipidek utat biztosítanak a lipofil vegyületek számára az alsó trofikus szintre való bekerüléshez. Egy texasi szennyvíztisztító telep közelében vizsgált vízben, az algákban ki tudták mutatni a triklozánt és a triklokarbánt, valamint a triklozán bomlástermékét, a metil-triklozánt (M-TCS). A PCP-k koncentrációja a vízben 50–200 ng/l volt, míg az algákban magasabb, 50–400 ng/l. A bioakkumulációs faktor a három vizsgált vegyületre az alábbi értékek között mozgott: M-TCS: 700–1500, TCS: 900–2100, TCC: 1600–2700. A diklorofén és a klorofén konjugátumok (szulfát- és glükuronidkonjugátum) formájában ürül a vizelettel. Kimutatták szennyvíztisztítók elfolyóiban és felszíni vizekben, de felszín alatti vizekben nem detektálták. A biocidok közül a parabének biológiailag lebomlanak, de folyamatos kibocsátásuk miatt mindenütt előfordulnak a felszíni vizekben [4], illetve több országban felszín alatti vizekből is kimutattak olyan parabéneket (metil-, etil- és propilparabént), amelyek potenciális EDC-k [24].

A DEET-t 8 országban mutatták ki szennyvíztisztítókból (befolyó: 15,1–6900 ng/l; kifolyó: 6,4–2110 ng/l), szennyvíziszapban és felszíni vizekben (USA: <1616,5 ng/l) is detektálták, 4 országban pedig felszín alatti vizekből is kimutatták (az USA-ban 2–13 500 ng/l koncentrációban) [24]. Egy átfogó európai vizsgálat során 23 országból vettek 169 felszín alatti vízmintát és 59 vegyület jelenlétét vizsgálták. A DEET volt a leggyakrabban detektált vegyület a legnagyobb koncentrációval, amely 454 ng/l volt [4]. A különböző víztípusokban előforduló DEET-koncentrációkat a 9.9. táblázat mutatja.

A gyógyszermaradványoktól eltérően a PCP-knek nem kell az emberi szervezeten keresztül haladnia a környezetbe jutáshoz, a fürdözést vagy tisztálkodást követően közvetlenül vagy a szennyvíztisztítókon keresztül a környezetbe jutnak.

A pézsmavegyületek felszívódhatnak a bőrön, valamint belélegzéssel, vagy szájon át juthatnak a szervezetbe. Az előbbi kettő a fő szervezetbe jutási mód. A pézsmavegyületek egészségre való hatását alaposan vizsgálták, és biztonságos használatukat több vizsgálat is megerősítette. Mennyiségük a szervezetben elérheti a 190 ng/g lipidkoncentrációt. Az alacsony mennyiségben a környezetben előforduló pézsmavegyületek kutatások tárgyát képezik. A nitropézsmavegyületekkel kapcsolatban aggodalmak merültek fel, így az EU egyes nitropézsmavegyületek alkalmazását megtiltotta a kozmetikumokban, amelyeket a biztonságosabbnak ítélt policiklusos pézsmavegyületekkel helyettesítenek. Egyes pézsmavegyületek irritálják a bőrt, és allergiás reakciókat válthatnak ki. Az állatkísérletek egyes vegyületek esetében EDC-hatást mutattak ki, mások rák kialakulását és idegrendszeri károsodást is okozhatnak állatokban [4].

9.9. táblázat

A DEET előfordulási koncentrációja különböző típusú vízmintákban [4]

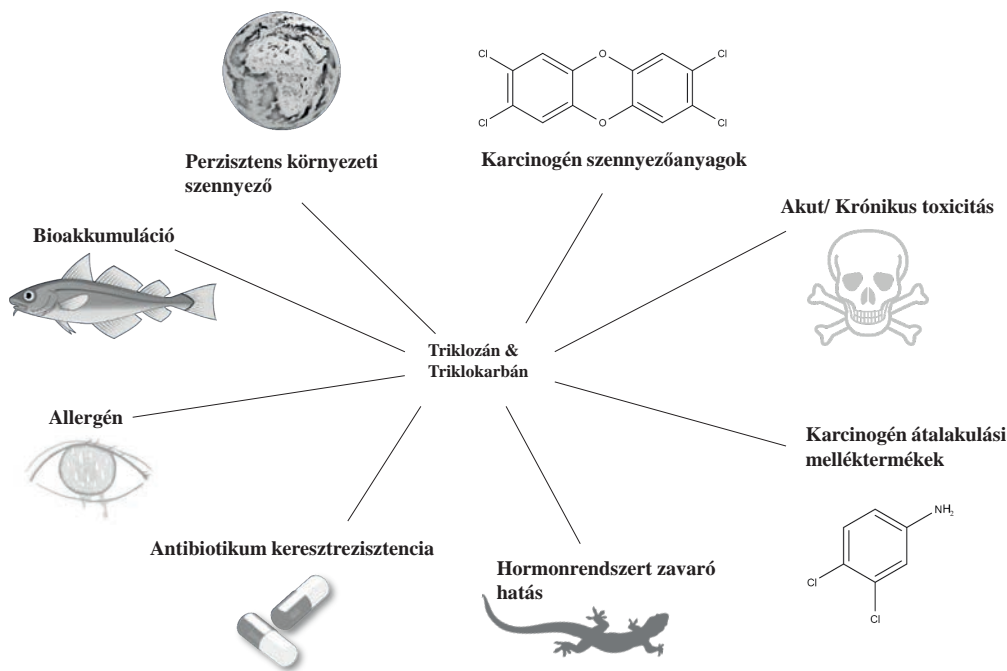
Vízminta	Koncentráció (ng/l)	Ország
Befolyó szennyvíz	<90–580	Svédország
	1500	Ausztrália
	3000	Németország
Elfolyó szennyvíz	9–700	Svédország
	60	Norvégia
	140	Ausztrália
	1500	Németország
	2100	USA
Felszíni víz	2–110	Svédország
	490	Ausztrália
	30	Németország
	40	Hollandia
	1130	USA
	190	USA
	13	USA
Felszín alatti víz	640	USA
	<2–60	Svédország
	<0,4–454	EU
	13000	USA
Nyers és kezelt ivóvíz	30	Spanyolország
	8–13	USA
	3–270	USA és EU

9.3.2. Hatásuk a környezetre és az egészségre

Az UV-szűrők lipofil tulajdonságuknak köszönhetően bioakkumulációra és biomagnifikációra képesek, potenciálisan ösztrogén hatású (EDC-) vegyületek. A naptejek szerves vegyületei könnyen felszívódnak a bőrön vagy a száj nyálkahártyáján keresztül, és részben metabolizálódhatnak. Magas log K_{ov} -értéküknek köszönhetően halakban jelentős a bioakkumulációjuk, ahol ösztrogén hatását mutatták ki. Emberben is kimutatták bioakkumulációt. A homoszalát, BP-1, BP-2, BP-3, avobenzon, oktil-metoxi-cinnamát, 4-metil-benzilidén-kámfor, 3-benzilidén-kámfor, és az etil-hexil-dimetil-para-aminobenzoésav kiemelt figyelmet kap potenciális EDC-hatása miatt. Az avobenzon kivételével az összes felsorolt vegyületet az Európai Bizottság potenciális EDC-ként tartja nyilván [25]. Az UV-szűrők környezetben mért koncentrációja nem sokkal marad el attól a koncentrációtól, amely toxikus hatást ér el állatokban. Nagy valószínűséggel a naptejek vegyületei okozzák a korallok kihéredését, vagyis a színes korallok fehérré fakulását. Az oxibenzon a korallok vírusfertőzését segíti elő, amely kihéredést eredményez, de genotoxikus és fototoxikus (azaz káros hatása erősödik napfényben) hatását is kimutatták már alacsony koncentráció esetén is [4]. Azoknak az UV-szűrő vegyületeknek, amelyek lebomlása fotokémiai reakcióval is megtörténik, lebomlása során gyakran szabadgyökök képződnek, amelyek DNS-károsító hatásúak lehetnek.

A biocidok közül a triklozánt olyan széles körben alkalmazták, hogy becslések szerint az USA populációjának 75%-a kapcsolatba került a vegyülettel valamilyen módon. A mai napig is megtalálható egyes fogkrémekben, szappanokban, bár egyes cégek kivonják termékeikből [26]. A triklozán könnyen felszívódik a bőrön és a száj nyálkahártyáján keresztül, és több szövetből, testfolyadékából kimutatták emberben [22]. A vízi ökoszisztémára is káros hatású, toxikus a vízi baktériumokra és a biofilmekben megtalálható algákra már 210 ng/l koncentrációban is, valamint

gátolja a fotoszintézis hatékonyságát 420 ng/l koncentrációban [24]. Egészségügyi hatásai mellett problémát okoz, hogy a mikroorganizmusok rezisztenssé válnak ellene, és a triklozán jelenléte más antimikrobiális szerek elleni rezisztencia (keresztrezisztencia) kialakulását is elősegíti baktériumokban (lásd 9.4. fejezet) [22]. A triklozán és triklokarbán környezeti és egészségügyi hatásait a 9.9. ábra foglalja össze.



9.9. ábra

A triklozán és triklokarbán potenciális környezeti és egészségügyi hatásai [21]

A klorofén felszívódik a bőrben, mind a klorofén, mind a diklorofén esetében akut toxicitás tesztekben ki tudtak mutatni toxicitást, jellemzően a vese volt az érintett szerv. A diklorofént potenciális karcinogénnek is tekintjük [4]. Továbbá a diklorofén, valamint a parabének is ösztrogén hatású vegyületek (EDC-k).

A DEET enyhén irritálhatja a bőrt, és szájon át kutyákba juttatva a neurotoxicitás klinikai tüneteit mutatták. Az USA környezetvédelmi hivatala nem tekinti a DEET-t humán karcinogénnek [4].

9.4. Rezisztenciagének

Az antibiotikumok korszaka 1928-ban kezdődött, amikor Alexander Flemming felfedezte a penicillint. Az antibiotikum rengeteg életet mentett meg a második világháborúban, és a korábban gyógyíthatatlan bakteriális fertőzések antibiotikummal kezelhetővé váltak, így ezt a korszakot az antibiotikumok aranykorának is nevezik. Az antibiotikumok aranykora hamar véget ért azok kontrollálatlan, sokszor indokolatlan használata miatt, amely több antibiotikummal szemben is rezisztens (*antibiotic resistant* – ABR) baktériumtörzs kialakulásához vezetett. A legalaposabban az antibiotikumok ellen kialakuló rezisztenciát vizsgálták, de fémek, biocidok és számos más vegyület, például oktanol, hexán, toluén is kiválthatnak rezisztenciát [27].

A rezisztencia lehet örökletes tulajdonság, amely a bakteriális genomban kódolt, nagyobb rendszertani egységekre jellemző és független bármely antibiotikum szelektív nyomásától. Ezt *természetes rezisztenciának* nevezzük, amely az evolúció során kialakult ősi tulajdonság, a mikroba a környezetükben található káros vegyületek elleni védekezésében használják, ilyen rezisztenciamechanizmus például a biofilm termelése. A *szerzett rezisztencia* ezzel szemben újonnan szerzett tulajdonság. A szerzett rezisztencia kiemelt figyelmet érdemel, mivel a korábban hatékony antibiotikumok ellen kialakuló rezisztencia szerzett úton alakul ki [28]. A mikroorganizmusok két fő evolúciós stratégiával tudnak védekezni az antibiotikumok hatásai ellen: i) mutációk, amelyek gyakran a vegyület hatásmechanizmusával kapcsolatos génekben jönnek létre, és/vagy az endogén gének kifejeződésének megváltoztatása révén, illetve ii) idegen DNS megszerzésével, amelyek a rezisztencia meghatározó elemeit kódolják.

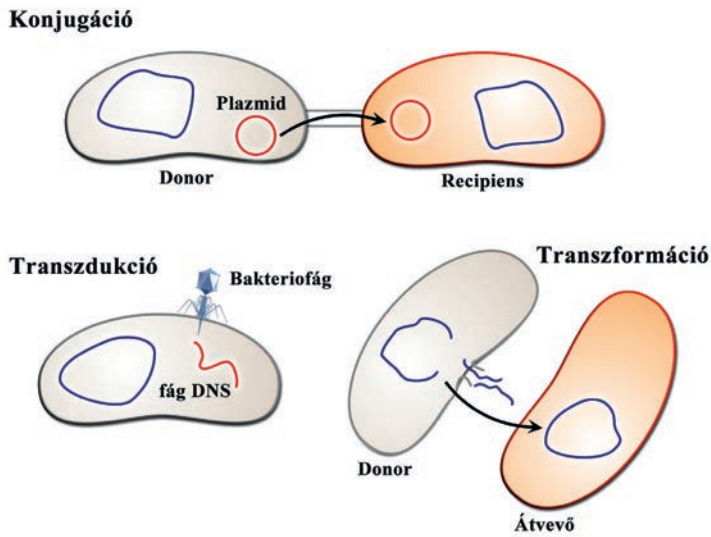
A természetes szelekció során a mutációval nem rendelkező mikrobákat az antibiotikum elpusztítja, és csak a *mutáció* kialakulása következtében rezisztensek maradnak életben és képesek szaporodni. A mutáció kialakulása nagy energiákat emészt fel, ezért jellemzően csak erős külső nyomásra, antimikrobiális vegyületek jelenléte esetén jön létre [28].

A rezisztenciát kódoló gének vagy géneket tartalmazó DNS-szakaszok baktériumok közötti áramlása úgynevezett *horizontális* vagy *laterális géntranszfer* (HGT) segítségével történik, amely a bakteriális evolúció egyik legfontosabb hajtóereje. A rezisztenciát hordozó DNS három fő úton juthat át egyik mikrobából a másikba (9.10. ábra): 1. *transzformáció*, 2. *transzdukció* (bakteriofágok által közvetített) és 3. *konjugáció* (közvetlen sejt-kapcsolat során cserélődik ki a DNS) révén.

A *transzformáció* a HGT legegyszerűbb módja, amely „csupasz” DNS felvételét jelenti, bár csak néhány patogénről mutatták ki, hogy képes ilyen módon felvenni csupasz DNS-t a rezisztencia kialakításához [28], a szennyvíztisztítóokban ez a folyamat lejátszódhat környezeti baktériumok között, amelyek a rezisztenciagének raktáraként működhetnek.

A *konjugáció* a HGT hatékony módja, amelyhez elengedhetetlen a sejt-sejt kapcsolat. A konjugáció jellemzően úgynevezett *mobilis genetikai elemek* közvetítését jelenti, de leírtak kromoszómaátadást is konjugáció során [28]. A mobilis genetikai elemek olyan genetikai információt tartalmazó szekvenciák, amelyek a genomban áthelyeződésre képesek, vagy a nem rokon mikrobák is képesek egymásnak átadni. Nagy arányban játszódik le konjugáció az emberi és állati bélrendszerben antibiotikumos kezelés során, amelyek a széklettel a szennyvíztisztítóba, illetve az állattartó telepekről közvetlenül a környezetbe juthatnak. A teljesség igénye nélkül az alábbiakban röviden bemutatunk néhány mobilis genetikai elemet: a) *plazmidok*, zárt cirkuláris DNS-darabok, amelyek nem tartalmaznak a mikroba számára esszenciális tulajdonságokat, de rezisztenciát, enzimeket, toxinokat kódolhatnak, osztódás során az utódba is továbbítódnak; b) *transzpozonok* vagy ugráló gének, DNS-szekvenciák, amelyek a genomban képesek változtatni a helyüket; c) *integronok*, az egyik leghatékonyabb mechanizmus az antibiotikum-rezisztencia átadására. Egyszerű felépítésűek, jellemzően egy gént kódolnak, szabadon vagy úgynevezett „génkazetták” formájában fordulnak elő, bár önmagukban áthelyeződésre nem képesek, helyspecifikus rekombinációval beépülhetnek a genomba, vagy HGT segítségével átadhatók más mikrobáknak, d) *bakteriofág elemek* (lásd alább).

A *transzdukció* során vírusok szállítják a genetikai információt az egyik baktériumból a másikba. A bakteriofágok a baktériumok fertőzésére specializálódott vírusok, amelyek baktériumsejteket használnak fel új vírusok „gyártásához”. Ennek során előfordul, hogy a baktérium genetikai állományának egy része (például rezisztenciát kódoló génszakasz) is bekerül a bakteriofágba, amelyet az további baktériumokba továbbít (9.10. ábra).



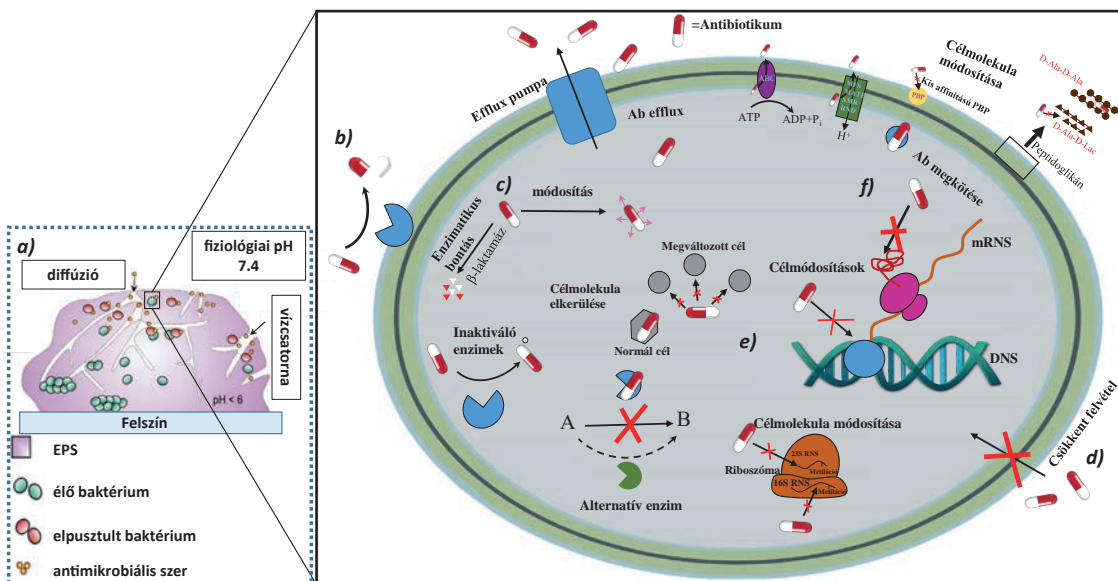
9.10. ábra

A horizontális géntranszfer mechanizmusai mikroorganizmusok között [29]

9.4.1. A rezisztencia mechanizmusai

Leginkább az antibiotikum-rezisztencia mechanizmusát vizsgálták, de több mechanizmus a nehézfémek és a biocidok esetében is hasonlóan működik. A rezisztencia nem egyetlen mechanizmussal valósul meg, a mikroorganizmusok több stratégiát dolgoztak ki a számukra káros vegyületek hatásainak közömbösítésére. A fő antibiotikum elleni rezisztenciamechanizmusokat a 9.11. ábra mutatja be [30]. Az egyik lehetőség, amellyel a mikrobák védekeznek az antibiotikumok káros hatása ellen, a) a *biofilm kialakítása*. A biofilm komplex és funkcionálisan szervezett mikrobiális közösség, elsősorban baktériumok alkotják, de vírusok, algák, egysejtűek is megtalálhatók az extracelluláris kocsonyás mátrixba, az úgynevezett *EPS*-be (extracellular polymer substance) ágyazottan. Az *EPS*-t a mikrobák maguk termelik, a háromdimenziós biofilm struktúrájának kialakításáért felel, egymáshoz, illetve a felszínhez tapasztja a mikrobákat. Az egész biofilm tömegének akár 99%-át is az *EPS* teheti ki, a mikrobák csupán néhány %-át képviselik a biofilmnek. A biofilmbe szerves törmelékek és szervesetlen vegyületek is beépülnek, tovább növelve a biofilm stabilitását, illetve biztosítják a tápanyagellátást. Az *EPS* diffúziós gátat képez és védelmet nyújt az antibiotikumok, fertőtlenítőszer ellen. Egyes biocidok esetében akár 1000-szeresre is emelheti a minimális gátlókoncentrációt (*minimal inhibitory concentration – MIC*) a planktonikus (szabaddon úszó) sejtek esetében hatásos koncentrációhoz képest [31]. A biofilm kialakításának képessége természetes rezisztencia, mivel öröklött, kromoszómán kódolt tulajdonságáról van szó, de egyes esetekben olyan mutánsok is szelektálódhatnak, amelyek erőteljesebb biofilmképző képességgel rendelkeznek [32]. A másik lehetőség b) az *antibiotikum módosítása* a sejten kívül, például adenil-, foszfát-, acetilcsoportok hozzáadásával az aminoglikozid típusú antibiotikum esetében. További lehetőség az antibiotikum c) *enzimatis elbontása*. Ez történhet extracelluláris enzimekkel a sejten kívül, vagy a sejten belül intracelluláris enzimekkel. Az enzimek hatástalanítják az antibiotikumot, amely ezáltal nem képes kifejteni káros hatását a sejtre. Például a penicillináz a penicillint bontja, de más rokon vegyületek inaktiválását is képes elvégezni, vagyis keresztrezisztenciát mutat

(lásd később). A d) *hatásos koncentráció kialakulásának megakadályozása* több mechanizmussal történhet. A sejt felületi struktúrái megakadályozzák a kötődést, bejutást, amely csökkenti a felvett antibiotikum mennyiségét. Például a *Pseudomonas aeruginosa* egyik porin fehérjéjét (*OprD*) használja az alapvető aminosavak felvételéhez, amelyen keresztül az egyik potens antipseudomonas antibiotikum (imipenem) is bejut a sejtbe.



9.11. ábra

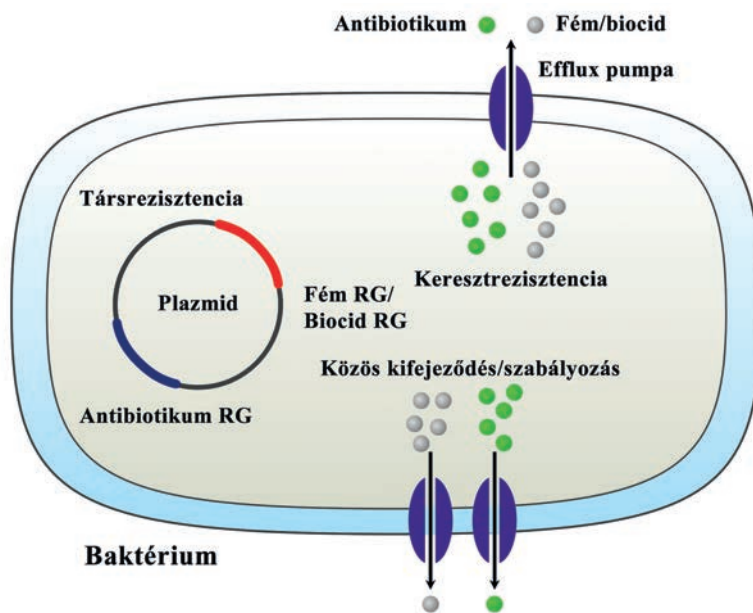
Az antibiotikum-rezisztencia fő mechanizmusai (Knisz Judit és Tafner Kitti készítette [35] [36] [37] alapján)

Megjegyzés: EPS: extracelluláris polimer anyag; Ab: antibiotikum; PBP: penicillinkötő fehérje

Kórházi törzsekben kimutatták ennek a porinszintézisnek a mutációját antibiotikus kezelés hatására, amely rezisztenssé tette a baktériumot az imipenemmel szemben [28]. A hatásos koncentráció kialakulásának másik módja, hogy a már bejutott antibiotikumot aktív kiáramoltatás során úgynevezett efflux pumpákkal folyamatosan kipumpálja a sejtől. Az efflux pumpák jellemzően több vegyület kiáramoltatására is alkalmasak (jellemzően kromoszómán kódoltak), de vannak vegyületspecifikus pumpák is, amelyek plazmidokon vagy mobilis genetikai elemeken kódoltak [33] [34]. Gyakran más mechanizmusok, például az antibiotikum módosítása, vagy a célmolekula megváltoztatása is működik ugyanazon sejtben. Efflux pumpák nehézfémek kipumpálását is végzik, de fontos szerepet játszanak a szerves mikroszennyezők lebomlásában is, mivel megvédik a baktériumokat a toxikus anyagoktól, így azok átalakítását, lebontását el tudják végezni anélkül, hogy a sejt elpusztulna [33]. Az ötödik mechanizmus akkor válik fontossá, amikor az antibiotikum eléri a sejtben a hatásos koncentrációt, ilyenkor a vegyület e) *célpontjául szolgáló molekulák megváltoztatása* történik. Ez történhet i) a célmolekulát kódoló gén pontmutációjával; ii) a célmolekula enzimatiskus megváltoztatásával, például riboszomális RNS-es (rRNS) metilációjával meggátolható az RNS-hez kötődés; iii) a célmolekula helyettesítésével vagy elkerülésével, ami olyan molekulák vagy alegységek termelődését jelenti, amelyek nem érzékenyek az antibiotikum-kötődésre. Egyes antibiotikumok a fehérjeszintézis gátlását okozzák, például eritromicin elleni rezisztencia során az rRNS módosítása után a riboszóma nem képes megkötni az antibiotikumot, és a bakteriosztatikus hatás elmarad. A peptidoglikán (bakteriális sejtfa molekulája) szintézisé-

ben részt vevő molekulák megváltoztatása is hatékony lehet. Például, a β -laktám antibiotikumok (például penicillinek, kefalosporinok, karbapenémek stb.) gátolják a sejtfalszintézist a Gram-negatív baktériumokban a penicillinkötő fehérje (*penicillin binding protein* – PBP) gátlásával. A penicillinre és származékaira rezisztenciával rendelkező mikrobákban eltérő PBP-molekula expresszálódik (PBP2a), amelynek nagyon alacsony az affinitása a β -laktám antibiotikumokhoz, így azok nem tudják kifejteni a peptidoglikán szintézist gátló hatásukat [28]. Az f) *antibiotikum megkötése* is hatékonyan megakadályozhatja a célmolekula elérését.

Jellemzően az adott mikroorganizmusban meglévő rezisztenciamechanizmus nem egyetlen vegyületre specifikus, például több vegyület kipumpálását is végezheti egyetlen efflux pumpa (például tetraciklin és higany [38]). Ezt a jelenséget *keresztrezisztenciának* nevezzük (9.12. ábra). Az efflux pumpák mellett a csökkent sejtfal-permeabilitás, a célmódosítások, vagy a neutralizáló enzimek (például β -laktamáz) sem mindig egyetlen vegyületre specifikusak [31]. A mikrobák jellemzően nem egyetlen rezisztenciagént tartalmaznak, hanem több, egymással nem rokon vegyületek, például antibiotikumok és fémek elleni rezisztenciát kódoló gének is lehetnek a mikroorganizmusban. Ez a jelenség a *társrezisztencia*. A meglévő rezisztenciagének közül nem mindegyik jelent szelektív előnyt az adott környezetben a jelen lévő antimikrobiális vegyületekkel szemben, de mégis hordozza a mikroba. Ezt úgy lehet elképzelni, mint egy szerszámosdobozt, amelyben több szerszám van, közülük egyszerre csak egy vagy két szerszámot használunk, de megtartjuk a többit is, mert még szükség lehet rájuk. Ezzel szemben a keresztrezisztencia multifunkcionális szerszám, amely önmagában számos funkció ellátására képes [27]. A *koszelekció* során a például egy plazmidon található rezisztenciagének kapcsolatosan adódnak tovább a másik mikrobába, ezzel az egyik rezisztenciagén szelekciójával ugyanazon a mobilis elemen található rezisztenciagén vagy gének is együttesen szelektálódnak. Emiatt az antibiotikum-rezisztencia kiváltásában az antibiotikumok mellett egyéb vegyületek is fontos szerepet játszanak.



9.12. ábra

Keresztrezisztencia és társrezisztencia a baktériumokban [39]

9.4.2. Antibiotikumok

Az antibiotikumok nem metabolizálódnak teljes mértékben a szervezetben, a nem metabolizált aktív hatóanyagok 55–80%-a a vizelettel és a széklettel távozik, és bejut a vízkészletekbe, míg az állatgyógyászatban használt antibiotikumok 90%-a jut részben metabolizált formában a környezetbe. 2003 előtt mind az USA-ban, mind Európában a betegségek kezelése mellett azok megelőzésére, illetve növekedésserkentésre is használtak antibiotikumot. 2006-ban az EU megszüntette az antibiotikumok használatát növekedésserkentés céljából, az USA-ban pedig 2012-től csak receptre lehet antibiotikumot állatoknak adni. A fejlődő országokban ezek a szabályozások még hiányoznak. Az Egyesült Államokban a felhasznált antibiotikumok 80%-át az állattartásban és a haltenyészetekben használják fel. Az állatfarmokról, mezőgazdasági területekről kikerülő csurgalékvizek jelentős mennyiségű antibiotikumot szállítanak a környezetbe, emellett a lakossági szennyvizekből és a kórházak szennyvizeiből kerül jelentős mennyiségű antibiotikum a környezetbe. A vízkészletekben különböző koncentrációkban mutathatók ki az antibiotikumok, olyan mennyiségben, amely befolyásolhatja a környezet ökológiáját, valamint antibiotikum-rezisztens baktériumok és antibiotikumrezisztencia-gének kialakulásához vezethetnek. Az ABR-baktériumok megjelenése csökkentette az antibiotikumok hatékonyságát, ami egyre nagyobb egészségügyi kockázatot jelent. A 9.10. táblázat néhány antibiotikum piacra dobása és a rezisztencia kialakulása között eltelt időt szemlélteti.

9.10. táblázat

Az antibiotikum-rezisztencia evolúciója [4]

Antibiotikum	Piacra kerülés ideje	Rezisztencia észlelésének ideje
Szulfonamidok	1930-as évek	1940-es évek
Penicillin	1943	1946
Sztreptomycin	1943	1959
Klóramfenikol	1947	1959
Tetraciklin	1948	1953
Eritromicin	1952	1988
Vankomicin	1956	1988
Meticillin	1960	1961
Ampicillin	1961	1973
Cefalosporinok	1960-as évek	1960-as évek vége
Linezolid	2000	2003
Daptomicin	2003	2005

Az antibiotikum-rezisztencia olyan globális problémává vált, amelyet csak teljes paradigmaváltással lehet megállítani, ehhez pedig közös összefogásra van szükség a háziorvosok és a betegek, a kórházak, valamint a helyi és globális egészségvédelmi szervezetek között. Az amerikai Járványügyi és Betegségmegelőzési Központ (*Centers for Disease Control and Prevention – CDC*) becslése szerint a háziorvosok által felírt antibiotikumok 30–50%-a felesleges, körülbelül 269 millió felírt antibiotikumot nem szedtek be, míg a kórházakban felírt antibiotikumok 30%-a volt felesleges vagy nem megfelelő dóziszú. Csak az Egyesült Államokban több mint 2 millió ember fertőződik meg évente antibiotikum-rezisztens baktériummal. A gyógyszerrezisztens fertőzések körülbelül 25 ezer ember halálát okozták Európában évente [40], a helyzet ennél rosszabb a fejlődő országokban. A halálozások mellett további gond a megnövekedett egészségügyi költségek, amelyek 1,5 milliárd euró extra kiadást jelentenek évente Európában, az antibiotikum-rezisztencia által az egészségügyet közvetlenül érintő károk összköltségét körülbelül 20 milliárd dollárra becsülik,

a járulékos költségekkel együtt (például munkából kiesés) ez a szám 35 milliárdra rúg. 2050-re az antibiotikum-rezisztencia összköltsége 100 milliárd dollár lesz, és a halálozások száma elérheti az évi 10 milliót. Ennek egyik oka, hogy az új antibiotikumok kifejlesztése nem képes lépést tartani az újabb és újabb antibiotikumokra rezisztens törzsek kialakulásával. Az antibiotikum-rezisztens baktériumok korábban leginkább a kórházakra korlátozódtak, ma már azonban nem ritka a kórházon kívüli fertőződés sem. A kórházi tartózkodás során szerzett infekciók, az úgynevezett *nozokomiális fertőzések* nem elhanyagolható részét antibiotikum-rezisztens törzsek okozzák. A nozokomiális fertőzések 80–90%-a húgyúti fertőzés, sebfertőzés, tüdőgyulladás és véráramfertőzés, de nem elhanyagolható a 10. helyen álló gyomor- és bélrendszeri megbetegedés sem, amelyet többek között a *Clostridium difficile* okoz. Egy több mint négyhetes kórházi tartózkodás esetén 50%-ra nő az esély, hogy a beteg *C. difficile* fertőzést szedjen össze, amely életveszélyes bélgyulladást is okozhat. Magyarországon 2015-ben 5800 kórházi *C. difficile* esetet jelentettek [41]. Szerencsére rezisztens fajtája még nemigen terjedt el, a CDC mégis a nagyon súlyos kategóriába sorolja könnyű terjedése miatt. Az ABR-fajok közül kiemelendő még az MRSA – methicillin rezisztens *Staphylococcus aureus*, a gyakran nozokomiális tüdőgyulladást okozó *Acinetobacter baumannii*, amelynek olyan törzse is kialakult, amely az összes antibiotikum ellen rezisztens, illetve a több antibiotikummal szemben is rezisztens *Pseudomonas*, amely tüdőgyulladást okoz, és az összes nozokomiális fertőzés körülbelül 8%-áért felelős. Egyre nagyobb aggodalmat okoz a *Candida auris* (nozokomiális fertőzést okozó gomba), amelynek pánrezisztens (minden ismert gombaellenes szerre rezisztens) törzsét 2019 végén azonosították 3 független betegben [42]. Továbbá meg kell említeni az egyre nagyobb problémát okozó *Mycobacterium tuberculosis*, amely a tuberkulózist (TBC vagy gümőkór) okozza. A 9.11. táblázat a CDC által súlyozott antibiotikum-rezisztens baktériumcsoportokat mutatja be.

9.11. táblázat

CDC által súlyozott antimikrobiális szer ellen rezisztens baktériumcsoportokat mutatja be [40]

Akut veszély	Komoly veszély	Aggodalomra okot adó
<i>Clostridium difficile</i>	Multirezisztens <i>Acinetobacter</i>	Vankomicin-rezisztens <i>Staphylococcus aureus</i> (VRSA)
Karbapenem-rezisztens	Antibiotikum-rezisztens <i>Campylobacter</i>	
<i>Enterobacteriaceae</i> (CRE)	Fluconazol-rezisztens <i>Candida</i>	Eritromicin-rezisztens A csoportú <i>Streptococcus</i>
Antibiotikum-rezisztens	Kiterjedt spektrumú β-laktamázt (ESBL) termelő <i>Enterobacteriaceae</i>	Clindamicin-rezisztens B csoportú <i>Streptococcus</i>
<i>Neisseria gonorrhoeae</i>	Vankomicin-rezisztens <i>Enterococcus</i> (VRE)	
	Multirezisztens <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	
	Antibiotikum-rezisztens nem tifoid <i>Salmonella</i>	
	Antibiotikum-rezisztens <i>Salmonella typhi</i>	
	Antibiotikum-rezisztens <i>Shigella</i>	
	Meticillin-rezisztens <i>Staphylococcus aureus</i> (MRSA)	
	Antibiotikum-rezisztens <i>Streptococcus pneumoniae</i>	
	Antibiotikum-rezisztens tuberculosist	

A környezetet tekintjük az antibiotikum-rezisztencia kialakulási gócpontjának, az ipari, bányászati tevékenységekből származó szennyezések, a környezetbe kerülő szennyvizek, a mezőgazdaságból és az halastavakból a környezetbe jutó szennyeződések miatt [38]. A környezetben a mikroorganizmusoknak fontos ökológiai szerepük van, a lebontástól kezdve a tápanyagok feldolgozásáig, mindemellett alapvető táplálékforrások is. A környezetben előforduló nem patogén baktériumok antibiotikum-rezisztencia gének „raktáraként” működhetnek, ezért különösen fontos

az antibiotikum-rezisztencia gének, illetve baktériumok környezetbe jutásának megakadályozása. Az antibiotikum-rezisztencia gének környezeti jelenlétét vizsgáló tanulmány során egy folyó több pontjáról biofilmmintákat vettek, és vizsgálták az antibiotikum-rezisztencia gének jelenlétét a biofilmekben. Általában az egész folyóban alacsony volt a vizsgált antibiotikum-rezisztencia gének jelenléte, azonban azokon a mintavételi pontokon, ahol az emberi és mezőgazdasági hatások jelentősek voltak (például intenzív emberi jelenlét, tejjagdálkodás), növekedett a folyókban megtalálható antibiotikum-rezisztencia [43]. A mikroorganizmusokban az antibiotikum-rezisztenciát kódoló gének (*antibiotic resistance genes* – ARG) mellett legtöbbször, ha nem mindig, egyéb rezisztenciagének is találhatók. Ezek a rezisztenciagének kiváltói lehetnek az antibiotikum-rezisztencia kialakulásának is [27].

9.4.3. Biocidok

A biocidokat az egészségre káros élő szervezetek kontrollálására használjuk kórházakban, kozmetikumokban (lásd 9.2. fejezet), háztartási tisztítószerekben, az iparban stb. Néhány gyakran használt biocid az etanol, formaldehid, klór, klórhexidin, triklozán, kvaterner ammóniumvegyületek (QAC, lásd 9.7. fejezet) stb. A triklozánról, klórhexidintről, a QAC-ről is kimutatták, hogy alacsony koncentrációban antibiotikumrezisztencia-szelektáló hatásuk van. Vizsgálatok kimutatták, hogy a *S. aureus* a benzalkonium-klorid (biocid) és az oxacillin (antibiotikum) társrezisztenciája nyolcszoros toleranciát jelent az oxacillinre az antibiotikumra érzékeny vad típusú törzshöz képest. Ivóvízhálózatokban, hosszú távú alacsony (0,3 mg/l alatti) maradéklór-koncentrációnál antibiotikum-rezisztens *Pseudomonas aeruginosa* szelekcióját mutatták ki [44]. *Acinetobacter baumannii* törzseknél alacsony klórkoncentráció esetén a baktériumban megtalálható legtöbb vagy összes antibiotikumrezisztencia-gén aktiválódott, köztük efflux pumpák is [45]. Az antibiotikumokhoz hasonlóan a biocidok környezetbe jutása is főként a szennyvíztisztítókon keresztül történik [27]. A szennyvíztisztítóokban az alacsony koncentrációban jelen lévő biocidok, antibiotikumok, valamint a nagyszámú mikrobák kiváló közeget biztosítanak a horizontális géntranszfer számára.

9.4.4. Fémek

A fémek környezetbe jutásának jelentős pontforrás szennyezői a szennyvíztisztítók, emellett a mezőgazdasági területekről lefolyó esővizek, az ipari tevékenység és a közlekedés is jelentős szennyező források. Az élelmiszer- és textiliparban, a kórházi termékekben és fertőtlenítőszerekben használt fém nanorészecskék (titánium, réz, ezüst) további forrásai a környezeti nehézfémeknek. Bizonyos fémeket, például ólom, réz, cink, kadmium és arzén, állati növekedésserkentésre vagy peszticidként használják vagy használták [27]. Angliában a mezőgazdasági területeket érintő, állati trágyából származó éves (2000-ben) nehézfém-kibocsátás jelentősen nagyobb volt bármely más talajjavító anyaghoz képest. A mezőgazdasági területekre kijutó nehézfémek forrásai csökkenő mennyiségben (g/ha/év) az alábbiak: szerves trágya (11 312), szennyvíziszap (4557), papíriszap (1380), műtrágya (89,7), atmoszféra (221) és öntözővíz (39) [27].

Hús fémrezisztencia-gént ismerünk, amelynek bizonyított funkciója van az adott fémmel szembeni rezisztenciában. Az alábbiakban azokat a fémeket soroljuk fel, amelyek ellen bizonyított a rezisztencia, a felsorolás az előfordulási gyakoriságuk szerint csökkenő sorrendben

történik, az élőlények számára nem esszenciális fémeket zárójelben jelöljük: Cu, Zn, Ni, (Cd), Co, Fe, Mn, (As), (Ag), (Te), (Hg), (Pb), Mn, Cr, (Au), (Ga), (Sb), (V), Se, (Bi).

Fémrezisztenciát hordozó baktériumok nagyobb gyakorisággal hordoznak ARG-t is, mint azok a baktériumok, amelyekben nem volt fémrezisztencia-gén [27]. A fémrezisztencia a fentiekben bemutatott antibiotikum-rezisztenciához hasonló mechanizmusokkal működik:

1. *csökkent membránpermeabilitás* (fémek: As, Cu, Zn, Mn, Co, Ag; antibiotikumok: ciprofloxacin, tetraciklin, kloramfenikol, β -laktámok);
2. *a kémiai elem vagy vegyület megváltoztatása* (fémek: As, Hg, antibiotikumok: kloramfenikol, β -laktámok);
3. *efflux pumpák* (fémek: Cu, Co, Zn, Cd, Ni, As, antibiotikumok: tetraciklin, kloramfenikol, β -laktámok);
4. *célmolekula megváltoztatása* (fémek: Hg, Zn, Cu, antibiotikumok: ciprofloxacin, β -laktámok, trimetoprim, rifampicin);
5. *a fém vagy antibiotikum megkötése* (fémek: Zn, Cd, Cu, antibiotikumok: coumermycin A) [27].

9.4.5. Rezisztenciagének

A szennyvíztisztítóba történő folyamatos antibiotikum-kibocsátás együtt jár a rezisztenciagének kibocsátásával is. A szennyvíztisztítóban található rezisztenciagének elsősorban az emberi szervezet bélrendszeréből származnak. Az antibiotikumok és a rezisztenciagének együttes jelenléte a szennyvíztisztítóban új rezisztenciakombinációk kialakulásához vezethet, amelyeket a mikrobák egymásnak horizontális géntranszfer segítségével átadnak. Az antibiotikumok (de a fémek és a biocidok is) kiváltják a baktériumok úgynevezett S. O. S. válaszreakcióját, azaz stressz hatására a baktériumokban átmeneti, genomszintű hipermutációk jönnek létre. A stressz a HGT-mechanizmusokat is kiváltja, ami segíti a rezisztenciagének terjedését. Az S. O. S. válaszreakciót egyes antibiotikumok hatására (például β -laktámok, kinolonok, aminoglikozidok) termelődő reaktív oxigénfajok (*reactive oxygen species* – ROS) is kiváltják. A ROS jelenléte a környezetben spontán mutációkat okozhat, amely új antibiotikum-rezisztencia kialakulását is eredményezheti. A rezisztenciagének perzisztálnak a környezetben, antibiotikum jelenléte nélkül is.

Az ARG-k jelenlétét vizsgálták szennyvíztisztítóban [46], valamint elemezték a különböző szennyvíztisztítási módszerek eltávolítási hatékonyságát. Az anaerob és anoxikus kezelések sokkal hatékonyabban távolítják el az ARG-eket, mint az aerob kezelés önmagában, illetve az anaerob kezelést követő aerob kezelés is hatékonyabb volt (85%-os hatékonyság), mint ha kizárólag anaerob vagy aerob kezelést alkalmaztak volna. A membrántechnológia alkalmazása tovább növeli az ARG-eltávolítás hatékonyságát. A növényágyas szennyvíztisztítás bár hatékonyan eltávolítja az ARG-eket, raktárként is funkcionálhat az ARG-k számára. A megfelelő koncentrációban alkalmazott fertőtlenítés hatékonyan el tudja távolítani az antibiotikum-rezisztens baktériumokat és az ARG-eket, a klórozás, UV-fertőtlenítés és ózonos kezelések közül a klórozás volt a leghatékonyabb [46]. A különböző kezelési módszerek ARG-eltávolítási hatékonyságát a 9.12. táblázat mutatja be.

Az antibiotikum-rezisztens mikroorganizmusok kialakulásáért korábban kizárólag a túlzott és kontrollálatlan antibiotikum-használatot tartották felelősnek, ma már látjuk, ez sokkal komplexebb folyamat.

9.12. táblázat

Különböző szennyvíztisztítási módszerek ARG-eltávolítási hatékonysága [46]

Rezisztenciagének	Logeltávolítás
Anaerob és/vagy aerob reaktorok	
tet(g), tet(W), tet(X), sul(1), és intl(1)	–
sul(1), tet(W) és tet(O)	2,37–7,06a
Biochar	
sul gének	1,21
Növényágyas tisztítómező	
sul(1), sul(2), sul(3), tet(G), tet(O), tet(X), erm(B), erm(C), cml(A) és flo(R)	0,44–0,80
sul(1), sul(3), tet(A), tet(C), tet(E) és qnr(S)	0,39–0,65 eltávolítási hatékonyság 14 célzott ARG esetében
Fertőtlenítés	
tet(C), tet(G), tet(W), tet(X), sul(2), drfA7, erm(B), erm(F), erm(Q) és erm(X)	0,1–2,3
ere(A), ere(B), erm(A), erm(B), tet(A), tet(B), tet(M) és tet(O)	0,42 (erm) 0,10 (tet) eltávolítási hatékonyság
sul(1), tet(X), tet(G), intl(1) és 16S rRNA	1,30–1,49
Koaguláció	
sul, tet és integráz gének	0,5–3,1

9.5. Peszticidok

Peszticidnek nevezünk minden olyan szerves vagy szervetlen szert, amelyeket a kártevők elpusztítására, szaporodásuk megakadályozására vagy távoltartására használunk. Kártevőknek tekintjük az emberi vagy állati betegségeket közvetítő vektorokat, nemkívánatos növény-, állat- és gombafajokat, amelyek vagy kárt okoznak a termésben és/vagy más módon hátrányosan befolyásolják az élelmiszereket, mezőgazdasági termékeket, fa és faipari termékeket, takarmányokat vagy a kártevők elleni szerek előállítását, raktározását, szállítását, alkalmazását vagy piacra vitelét [47]. A peszticidok átfogó kifejezés, amely számos biológiailag aktív vegyületet foglal magában (például gyomirtók, gombaölők, rovarölők, rágcsálóirtók, repellensek [távol tartó], talajfertőtlenítő szerek). Biológiailag aktív anyagok, ezért potenciálisan vagy bizonyítottan károsak a környezetre. Az elmúlt évtizedekben többszörösére nőtt a peszticidok használata, körülbelül 3 millió tonnát használnak évente világszerte [48]. A világon a mezőgazdaságban használt 10 leggyakoribb peszticid: glifozát, atrazin, S-metolaklór, acetoklór, 2,4-diklórfenoxi-ecetsav, pendimetalin, metámnátrium, diklóropropén, metil-bromid és klórpikrin [4]. A peszticidok használata nem korlátozódik a mezőgazdasági területekre, az otthonok mindennapjainak is része. Biológiailag aktív hatóanyagokat, valamint hordozóanyagokat, alkalmanként szennyező anyagokat is tartalmazhatnak [49]. A peszticidok használata visszanyúlik az ókori Római Birodalomig, azonban a legjelentősebb fordulópont a második világháború idején, illetve azt követően következett be, amikor számos hatékony és olcsó peszticidet szintetizáltak és termeltek. Ennek az időszaknak az eredménye az aldrin, a diklór-difenil-triklóretán (DDT), dieldrin, béta-benzol-benzén-hexaklorid (béta-BHC), 2,4-diklórfenoxi-ecetsav (2,4-D), klordán és endrin. Ezeket számos további peszticid követte (például Agent orange). Rachel Carlson bevezetőben említett könyvének 1962-es megjelenése megtorpantotta a peszticidfejlesztést, és megkezdődött a káros peszticidok betiltása. A DDT-t Magyarország tiltotta be elsőként kiskerti használatban 1968-ban, amely példát 1972-ben az USA is követett. Később az endoszulfán, dieldrin és lindán betiltása is bekövetkezett. A forgalomból kivont peszticidok száma azóta is fokozatosan növekszik. 2001-ben 179 ország írta alá a Stockholmi Egyezményt (lásd 7. fejezet), amely 12 perzisztens szerves anyag (a „piszkos tizenkettő” vagy ’dirty dozen’) betiltásáról nyilatkozott, köztük a DDT korlátozásáról is [50]. Mára egyre

nyilvánvalóbbá válik, hogy a peszticidok jelenlegi módon történő felhasználása nem fenntartható, jelentős környezeti és egészségügyi következményekkel fog járni [48].

9.5.1. A peszticidok csoportosítása

Több mint 20 ezer peszticid-összetevőt ismerünk, változatos felhasználással, különböző kémiai szerkezettel és tulajdonsággal. A peszticidok, illetve hatóanyagaik közé a kémiai szerkezetet és tulajdonságokat tekintve igen változatos vegyületek tartoznak, így átfogó csoportosításuk igen nehézkes. Leggyakrabban többszemponútú, komplex módon történik az osztályozás, amely lehet a felhasználási mód (9.13. táblázat), a bejutási mód, a célszervezet (9.14. táblázat), a kémiai tulajdonság (például szerves vagy szervetlen, szintetikus vagy biológiai), vagy fizikai megjelenés (például folyékony, por, kristályos) szerinti csoportosítás is.

9.13. táblázat

A peszticidok osztályozása a felhasználásuk módja szerint [4]

Tevékenység	Használat
Mezőgazdaság	Több növényt károsító kártevők ellen
Közegészségügy	Kórokozók kontrollálására (például dengue, leishmániázis, tífusz stb.); kártevők (rágcsálók) kontrollja; tiltott szereket előállító illegális ültetvények felszámolására
Állattenyésztés, állatgondozás	Állatok fertőtlenítésére
Épületek kezelése	Épületek kezelése
Zöld területek karbantartása	Parkok, kertek stb. kezelése
A víztározók karbantartása	Nagy (természetes vagy mesterséges) víztározók vízkészletének kezelése
Ipar	Hűtők, elektromos berendezések gyártása, festékek, élelmiszerek csomagolása stb.
Háztartások	Kozmetikumok, szappanok, rovarriasztók stb. összetevői

A bejutás módja szerint megkülönböztetünk *szisztémás peszticideket*, amelyek a felszívódást követően a növény vagy állat kezeletlen részeibe jutnak, például a gyökéren keresztül felszívódnak, és a növény pusztulását okozzák, például 2,4-D (2,4-diklórfenoxi-ecetsav), glifozát. A *kontakt (nem szisztémás) peszticidok* hatásukat akkor fejtik ki, ha a peszticid a célszervezettel közvetlenül érintkezik. A peszticid az epidermiszen keresztül mérgezést okoz, nem feltétlenül jut el minden szövetbe (például paraquat, diquat dibromid). A *gyomor-bél rendszeren keresztül* ható peszticidok a szervezetbe kerülve a kártevő mérgezését eredményezik (például malation). A *fumigánsok* olyan peszticidok, amelyek mérgező gázok formájában pusztítják el a kártevőket, amelyek szervezetebe a légszűrőrendszeren (légutakon) keresztül jutva mérgezést okoznak. Gyümölcsök, zöldségek, gabonák tárolását veszélyeztető kártevők ellen alkalmazzák, illetve talajfertőtlenítésre is gyakran használnak fumigánsokat [51].

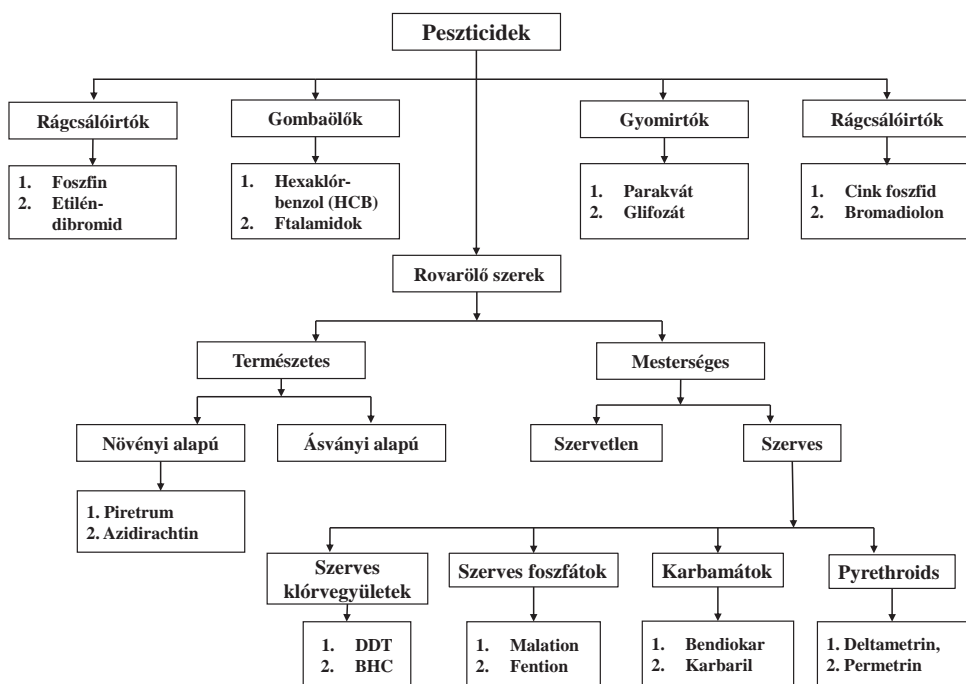
A modern peszticidok többsége szerves vegyület, amelyek lehetnek szintetikusak vagy növényi eredetűek. A szerves peszticideken belül egymástól nagyon eltérő kémiai szerkezeteket találunk, így tökéletes, minden hatóanyagot magába foglaló csoportosítás létrehozása komoly kihívást jelent.

Gyakran átfedésekkel is találkozunk, például a glifozát kémiai szerkezete alapján a szerves foszfátvegyületekhez tartozik, azonban a hatásmechanizmusa és a célszervezet is eltér a többi szerves foszfátvegyülettől, így célcsoport alapján gyomirtóként kezeljük. A leggyakrabban használt peszticidcsoportosításokat a 9.13. ábra foglalja össze.

9.14. táblázat

Peszticidok a célzott kártevők és hatások szerint [4] [47]

Peszticid	Célszám/hatás	Példák
Akaricidok/miticidok	Atkák	Aldikarb, bifenazát
Algicidok	Alga	Réz-szulfát
Attraktánsok	A kártevők széles csoportja	Feromonok
Avicidok	Madarak	Avitrol (aminopiridin)
Baktericidok	Baktériumok	Rézkomplexek, sztreptomycin
Biopeszticidok	A kártevők széles csoportja	Bacillus thuringiensis
Defoliánsok	Elpusztítja a lombzatot	Tribufosz
Szártószerke	Eltávolítja a vizet	Bórsav
Füstölőszerke	A kártevők széles csoportja	Alumínium-foszfid
Fungicidok	Gombák	Azoxisztrobin, klórtalonil
Herbicidok	Gyom	Atrazin, glifozát, 2,4-D
Rovarnövekedés-szabályozók	Rovarok	Diflubenzuron
Inszekticidok	Rovarok	Aldikarb, karbaril, imidakloprid
Molluscicidok	Puhatestűek	Metaldehid
Nematocidok	Fonálféreg	Aldikarb, fenamifosz
Növényi fejlődést szabályozók	A növényfejlődést szabályozza	Gibberellinsav, 2,4-D
Repellensek	Gerincesek és gerinctelen állatok	N,N-dietil-meta-toluamid (DEET), metiokarb
Rodenticidok	Rágcsálók	Warfarin
Termiticidok	Elpusztítja a természetet	Fipronil



9.13. ábra

A peszticidok csoportosítása (Knisz Judit készítette [51] [52] alapján)

A WHO a toxicitás szerint csoportosításban (9.15. táblázat) a mérgek kategóriákat az LD₅₀ (medián halálozási) érték alapján állapítja meg.

9.15. táblázat

A peszticidok toxicitás szerinti csoportosítása [53]

WHO-csoport		Patkány LD50 (mg/kg testtömeg)	
		orális	dermális
Ia.	Fokozottan veszélyes	<5	<50
Ib	Nagyon veszélyes	5–50	<50–200
II	Közepesen veszélyes	50–2000	200–2000
III	Enyhén veszélyes	2000 felett	2000 felett
U	Nem veszélyes	5000 vagy nagyobb	

9.5.2. A peszticidok fizikai és kémiai tulajdonságai

A peszticidok általában többféle vegyület keverékékként előállított, gyakran az összetételre is utaló fantáziánéven forgalomba kerülő termékek. Általában nem egykomponensű technikai termékek, vagyis csak nagyon ritkán kerülnek forgalomba és alkalmazásra hígítás és nem peszticid anyagok hozzáadása nélkül. Tiszta peszticidként csak a kénport használják. A *formulált peszticid* egy vagy több biológiailag hatékony aktív anyag keveréke, amelyek többségét használat előtt gyárilag darálják, oldják, és inert anyagokkal csökkentik a töménységüket. E segédanyagok hozzáadása lehetővé teszi, hogy a minimálisan szükséges koncentrációban bocsássák ki a hatóanyagot a növényvédelmi technológia során, ez a gazdaságosságot is elősegíti. A formulált peszticidok tartalmazhatnak további adalékanyagokat (például emulgátorokat, stabilizátorokat, közömbösítőket), amelyekkel a peszticid tulajdonságai javíthatók (például kémhatás, felszívódási képesség, tapadási képesség, zsírban való oldhatóság).

Az egyes peszticidok jellemzésében kiemelkedő helyet foglalnak el a fizikai és kémiai jellemzők:

- térfogattömeg;
- relatív sűrűség;
- nedvességtartalom;
- kémhatás;
- felületi feszültség;
- viszkozitás;
- diszperzibilitás (diszpergálódási képesség);
- oldhatóság vízben, illetve szerves oldószerekben;
- stabilitás savas, illetve lúgos közegben;
- olvadáspont;
- forráspont;
- párolgási képesség;
- hő-, fény- és UV-stabilitás;
- gyúlékonyság.

A peszticid lehet *folyékony* (áttetsző vagy zavaros, színes vagy színtelen, sűrű vagy híg) vagy *szilárd halmazállapotú* (kristályos vagy amorf). A Nemzetközi Peszticidanalitikai Tanács által bevezetett jelölésrendszer szerint a formulált peszticidok megjelenési formáját (formuláció) két betűvel jelölik, közülük a leggyakrabban előfordulók: DS (por alakú formuláció, száraz kezelés), FS (magcsávázó koncentrált szuszpenzió), LS (magcsávázó oldat), SS (vízben oldódó por formuláció, nedves kezelésre), WS (vízben diszpergálódó por formuláció, nedves magcsávázásra).

A hatóanyag kémiai szerkezete szerint szerves és szervesetlen peszticidokat különböztetünk meg. A szerves peszticidok négy fő csoportjának – 1. a szerves klórvegyületek, 2. a szerves foszfátok,

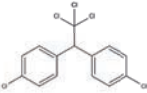
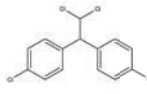
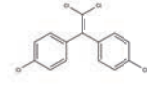
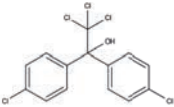
3. a karbamátok és a 4. piretrinek, piretroidok – kémiai jellemzőit az alábbiakban részletesebben ismertetjük. A jelen tankönyvben nem térhetünk ki részletesen minden egyes peszticid részletes ismertetésére, azonban az INCHEM angol nyelvű weboldalon (www.inchem.org) részletes információk gyűjthetők az egyes peszticid-hatóanyagokról.


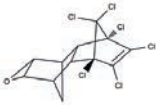
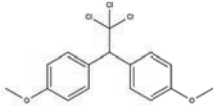
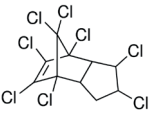
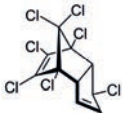

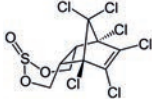
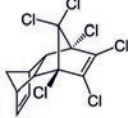
Szerves klórvegyületek



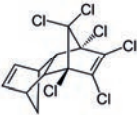
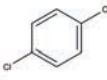

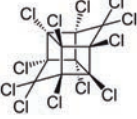
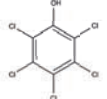
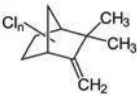
A szerves klórvegyületeket *organoklór peszticideknek* vagy *klórozott szénhidrogéneknek* is nevezük, öt vagy több klóratomot tartalmazó szerves vegyületek. A szénatomhoz a klór mellett kapcsolódhat hidrogén, esetenként oxigén. Nem poláros, lipofil vegyületek, magas a $\text{Log } K_{\text{ov}}$ -értékük (például DDT $\text{Log } K_{\text{ov}}$ 5,4–6,9; aldrin $\text{Log } K_{\text{ov}}$ 5,7–7,4; endrin $\text{Log } K_{\text{ov}}$ 4,7–5,2 [54]), ellenállnak a fizikai és kémiai lebontásnak, felhalmozódhatnak a táplálékláncban [52] [55]. Ezen tulajdonságaik miatt a perzisztens szerves szennyezőkhöz tartoznak, egyesek felezési ideje években mérhető. Ezek voltak az első szintetikus peszticidek, amelyeket a mezőgazdaságban és a közegészségügyben is használtak a kártevők számos típusa ellen. A valaha használt összes peszticid 40%-a a szerves klórvegyületekhez tartozik [52]. A 9.16. táblázat néhány jelentősebb szerves klórvegyület kémiai szerkezetét és felezési idejét, valamint WHO veszélyességi kategóriáját mutatja be.

9.16. táblázat

Szerves klórvegyületek szerkezete, perzisztenciája és veszélyességi kategóriája [52]

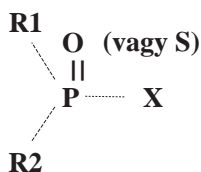
Kémiai név	Szerkezet	Felhasználás	Perzisztencia	WHO-osztályozás Patkány orális LD50 alapján
Diklór-difenil-triklór-étán (DDT) $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$		Akaricid Inszekticid	2–15 év	Közepesen veszélyes
1,1-dikloro-2,2 bis (p-klorofeniletán) (DDD)		Inszekticid	5–10 év	Az akut veszély nem valószínű
Dikloro-difenil dikloro-étán (DDE)		Inszekticid	10 év	Enyhén veszélyes
Dikofol $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5\text{O}$		Akaricid	60 nap	Közepesen veszélyes

Kémiai név	Szerkezet	Felhasználás	Perzisztencia	WHO-osztályozás Patkány orális LD50 alapján
Endrin $C_{12}H_8Cl_6O$		Inszezticid Avicid	1 nap – 12 év	Nagyon veszélyes
Dieldrin $C_{12}H_8Cl_6O$		Inszezticid	9 hónap	Nagyon veszélyes
Metoxiklór $C_{16}H_{15}Cl_3O_2$		Inszezticid	<120 nap	Az akut veszély nem valószínű
Klórdán $C_{10}H_6Cl_8$		Inszezticid	10 év	Közepesen veszélyes
Heptaklór $C_{10}H_5Cl_7$		Inszezticid	2 év	Nagyon- közepesen veszélyes
Lindán $C_6H_6Cl_6$		Inszezticid Akaricid Rodenticid	15 hónap	Közepesen veszélyes
Endoszulfán $C_9H_6Cl_6O_3S$		Inszezticid	Alfa izomer: 35 nap Béta izomer: 150 nap	Nagyon veszélyes
Izodrin $C_{12}H_8Cl_6$		Inszezticid	0,5–6 év	Nagyon veszélyes

Kémiai név	Szerkezet	Felhasználás	Perzisztencia	WHO-osztályozás Patkány orális LD50 alapján
Izobenzán $C_9H_4Cl_8O$		Inszekticid	2,8 év	Nagyon veszélyes
Klórpropilát $C_{17}H_{16}Cl_2O_3$		Inszekticid Akaricid	50 nap	Az akut veszély nem valószínű
Aldrin $C_{12}H_8Cl_6$		Inszekticid	4–7 év	Nagyon veszélyes
1,4- diklórbenzol $C_6H_4Cl_2$		Inszekticid Fungicid	<50 nap	Közepesen veszélyes
Benzol- hexaklorid (BHC) $C_6H_6Cl_6$		Inszekticid Akaricid Rodenticid	3–6 év	Az akut veszély nem valószínű
Mirex $C_{10}Cl_{12}$		Inszekticid	10 év	Az akut veszély nem valószínű
Pentaklórfenol C_6Cl_5OH		Inszekticid Fungicid Herbicid	45 nap	Nagyon/közepesen veszélyes
Toxafén (Kamfeklór) $C_{10}H_{10}Cl_8$		Inszekticid Akaricid	11 év	Enyhén veszélyes

Szerves foszfátok

A szerves foszfátok vagy *organofoszfát peszticidek* szintetikus vegyületek, jellemzően a foszfor-sav, foszfonát, foszfortiosav vagy foszfontiosav-észter amid vagy tiol származékai [56]. A szerves foszfátok általános szerkezetét a 9.14. ábra mutatja.

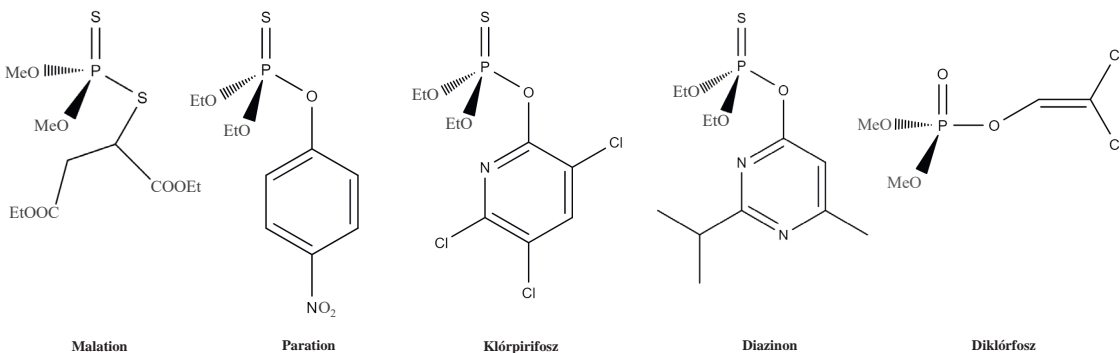


9.14. ábra

A szerves foszfát peszticidek általános kémiai szerkezete (R: oldallánc [jellemzően alkoxicsoport], X: távozó csoport) [56]

Többségük folyékony halmazállapotú, csak enyhén oldódik vízben, magas Log K_{ov} tényező és alacsony gőznyomásértékek jellemzik. A diklórfosz kivételével kevésbé illékony és hidrolízissal bontható, amely vízdékony termékeket eredményez. A paration például jól oldódik alkoholban, észterekben, éterekben, ketonokban és aromás szénhidrogénekben, de vízben, petróleum-éterben, kerozinban oldhatatlan [56]. Kevésbé perzisztensek, mint a szerves klórvegyületek, és kémiai lebomlásuk is növekszik a hőmérséklet és a pH növekedésével.

Az organofoszfát peszticideket az 1940-es évektől kezdve használják, az 1970-es évektől felhasználásuk folyamatosan növekszik, kiváltva a DDT-t. A leggyakoribb szerves foszfát peszticidek kémiai szerkezetét a 9.15. ábra mutatja.

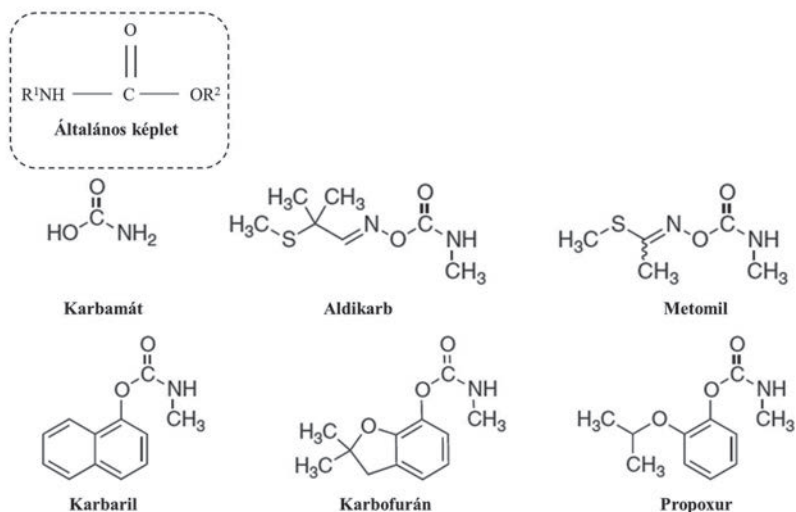


9.15. ábra

Néhány szerves foszfát peszticid kémiai szerkezete [4] és [57]

Karbamátok

Rovarirtóként, gombaölőként, gyomirtóként, fégérgirtóként és csírázásgátlóként is alkalmazzák, háztartási termékekben biocidként is használják. A karbamátok karbaminsav- (NH_2COOH) származékok [52]. Vízi környezetben nem stabilak, könnyebben lebomlanak, mint a szerves foszfátok, így kevésbé toxikusak, és nem perzisztálnak a környezetben. A karbamát és a karbamát típusú peszticidek kémiai szerkezetét a 9.16. ábra mutatja.

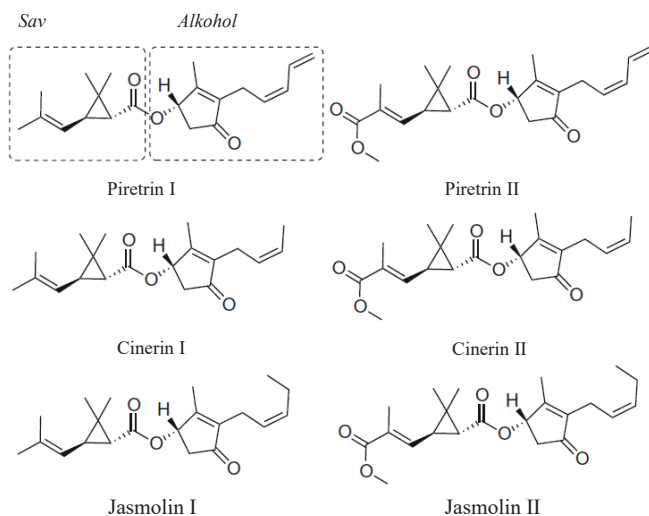


9.16. ábra

A karbamát és néhány karbamát típusú peszticid kémiai szerkezete. R^1 , R^2 : alkil- vagy arilcsoportok [4]

Piretrinek és piretroidok

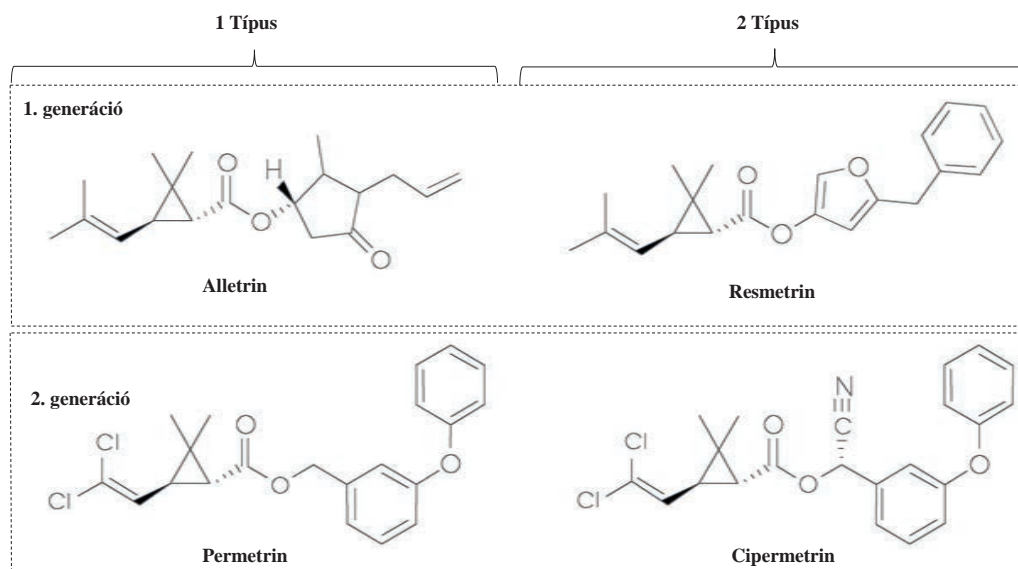
A *piretrinek* természetes peszticidok, a krizantémok virágjaiból, főként a *Chrysanthemum cinerariaefolium* fajtából kivont vegyületek, amelyeket 6 komponens keveréke alkot: piretrin I és piretrin II, jasmolin I és II, valamint a cinerin I és cinerin II (9.17. ábra). Kémiai szerkezetükre egy savas és egy alkoholos csoport jellemző. Vízben oldhatatlan vegyületek, UV hatására gyorsan oxidálódnak és inaktíválódnak, lúgos környezetben gyorsan hidrolizálódnak [56].



9.17. ábra

A természetes piretrinek szerkezete, Piretrin I esetében jelölve a savas és alkoholos karakterű felépítő csoport [4]

A *piretroidok* szintetikus rovarölő szerek, amelyek szerkezetileg a piretrinekből származtathatók. Az első generációs szintetikus piretroidok az alletrin és rezmetrin, amelyben a savas csoport a piretrin I származéka. A második generációs piretroidok két csoportra oszthatók, az I. csoport nem tartalmaz, míg a II. csoport tartalmaz cianofunkciós csoportot (CN-) (9.18. ábra). Erősen hidrofób vegyületek, alacsony gőznyomás és magas K_{ov} -értékek jellemzik: 4 (eszfenvalerát) – 7,6 (tralometrin), amely arra utal, hogy kevésbé hajlamosak az illékonyagra, és nagy affinitásuk van a szerves anyaghoz, talajhoz és az agyaghoz.



9.18. ábra

Az 1. és 2. generációs szintetikus piretroidok szerkezete [4]

9.5.3. A peszticidek környezetbe jutása és sorsa a környezetben

A peszticidek elsősorban diffúz szennyezéssel jutnak a környezetbe, azonban a pontforrás szennyeződés sem elhanyagolható. A mezőgazdaságban alkalmazott peszticidek a legjelentősebb szennyező források, különösen a felszín alatti vizekben megtalálható peszticidek esetében [58]. Célzottan vagy véletlenül, de használatukat követően a bioszféra szinte minden részébe eljutnak. Permetezést követően a rovarölők, gyomirtók több mint 95%-a a környezetbe, nem a célszervezetre kerül, így ökológiai és egészségügyi veszélyt jelentenek. A szerves klórvegyületek, például DDT, lindán atmoszférikus áramlása jelentős volt, a sarkvidéken, a kijuttatás helyétől akár több ezer kilométerre is kimutathatók voltak, elsősorban perzisztens jellegük miatt. A ma használt peszticidekre ilyen mértékű atmoszférikus áramlás nem jellemző, a felhasználás helyétől körülbelül 300 km-es körzetben maradnak, mivel kevésbé perzisztensek, és fizikai-kémiai tulajdonságuk miatt sem szállítódnak nagy távolságokra (lásd 3. fejezet).

A mezőgazdasági területekről a peszticidek felszíni lefolyásokkal, csapadékvízzel jutnak a felszíni vizekbe. Az erősen vízdékony peszticidek nagyobb valószínűséggel transzportálódnak esőzések, illetve öntözések után kialakuló lefolyásokban. Heves esőzésekkor a talajrészecskékhez adszorbeálódott peszticidek is bemosódhatnak a felszíni vizekbe. A mezőgazdasági területek

közelségben található felszíni víztestek esetén a peszticidkijuttatást követő intenzív esőzések (>10 mm/nap), valamint a jelentős lefolyással és felszíni vízfolyásokkal járó öntözések tűnnek a legfontosabb felszíni vízbe jutási útnak [59]. Különböző mértékben (ppt–ppm nagyságrendben) a talaj, az üledék, a felszíni és felszín alatti vizek is szennyezettek peszticidekkel, azonban a talajban és az üledékben található a legnagyobb mennyiségű peszticidfelhalmozódás. A növények is felveszik a peszticideket, így jelentősen csökkentik a talaj szennyeződését, ennek ellenére számos vegyület a kijuttatás után még évek múlva is mérhető a talajban, például az alaklór 0,53 µg/l, a metolaklór 10 µg/l koncentrációban mérték 39, illetve 18 hónappal a használatuk után. A 6 hónapnál hosszabb felezési idejű peszticidek felhalmozódnak a talajban az évenkénti ismételt használat eredményeképpen (például imidakloprid).

A fentiek mellett számos egyéb módja is lehet a vizek peszticiddel történő szennyeződésének, például a szél a permettel kiszórt vegyületet, vagy a kezelt vetőmagokat a felszíni vizekbe fújja, vagy peszticidekkel szennyezett növények lebomlása során is bejuthatnak a vegyületek a vizekbe. A vizek esetleges pontforrás szennyezése magas peszticidkoncentrációt eredményez, míg diffúz szennyezés esetén kiterjedten, de alacsonyabb koncentrációban detektálható a vegyület. A talajból történő kimosódás az egyik oka a peszticidek felszín alatti vízbe jutásának. A peszticidek talajból történő kimosódását befolyásoló fő kémiai paramétereket a 9.17. táblázat mutatja.

9.17. táblázat

A peszticidek talajból való kimosódását befolyásoló kémiai paraméterek [60]

Paraméter	Küszöbértékek
WS (mg/l)	<50 = alacsony; 50–500 = közepes; >500 = magas
LogK _{ov}	<2,7 = alacsony bioakkumuláció; 2,7–3 = közepes; >3,0 = magas
DT _{50SD} (napok)	<30 = nem perzisztens; 30–100 = közepesen perzisztens; 100–365 = perzisztens; >365 = nagyon perzisztens
DT _{50AP} (nap)	<1 = gyors; 1–4 = közepesen gyors; 14–30 = lassú; >30 = stabil
DT _{50AH} (nap)	<30 = nem perzisztens; 30–100 = közepesen perzisztens; 100–365 = perzisztens; >365 = nagyon perzisztens
GUS index	>2,8 = magas kimosódás; 2,8–1,8 = átmeneti állapot; <1,8 = alacsony kimosódás
VP (mPa)	<5 = alacsony illékonyosság; 5–10 = közepes illékonyosság; >10 = magas illékonyosság
H (Pa m ³ /mol)	>100 = illó; 0,1–100 = közepesen illó; <0,1 = nem illékony
LogK _{oc}	<1,2 = nagyon mobilis; 1,2–1,9 = mobilis; 1,9–2,7 = közepesen mobilis; 2,7–3,6 = kissé mobilis; >3,6 = nem mobilis
pKa	pH < pKa semleges állapot; pH > pKa negatív töltés

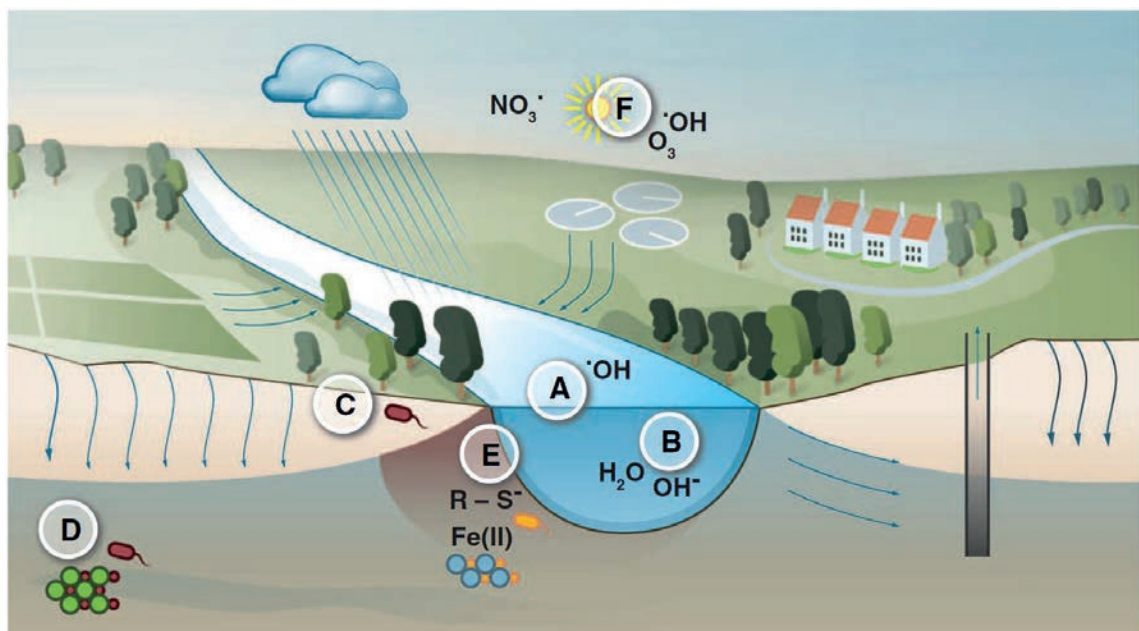
Megjegyzés: WS: vízzoldékonyság; K_{ov}: oktanol-víz megoszlási hányados; DT₅₀: lebomlás felezési ideje; DT: eltűnési idő; SD: talajban történő lebomlás; AP: vízben végbemenő fotolízis; AH: vízben végbemenő hidrolízis; GUS: bemosódási potenciál; VP: gőznyomás; H: Henry-állandó; K_{oc}: talaj szerves széntartalma és a víz közötti megoszlási hányados; Ka: savi disszociációs perzisztens:

Magas peszticidkoncentrációt a pontforrás szennyezés helyéhez közel, vízzáró réteg nélküli sekély víztartó rétegekben azonosítottak [61]. A felszín alatti vízbe jutást a peszticid fizikai, kémiai tulajdonságai mellett a kijuttatás módja, az időjárási körülmények, a talaj tulajdonsága, a vízzáró réteg vastagsága, a felszín alatti víz áramlása és az emberi tevékenységek, például az öntözési szokások [58] vagy az emberi mulasztások is befolyásolhatják. Az emberi mulasztásból adódó események egyik ismert magyarországi példája a garéi hulladéklerakó története. 1979-től kezdve több mint 60 ezer mérgező vegyszert, köztük a buvinol gyártása során keletkező klórbenzol-származékokat tartalmazó hordót szállítottak a Baranya megyében fekvő Garéra, miután a Budapesti Vegyiművek (BVM) hidasi telepén a talaj és a talajvíz elszennyeződött, lakossági nyomásra más telephelyet kellett választani a hulladéknak. A buvinol a fentracol (2,4,5-T etanol) és az atrazin keveréke, amelyet a BVM szabadalmaztatott (1967) és forgalmazott (1970-es évektől kezdve) [62].

A klórozott szénhidrogén-tartalmú peszticidek kivonásával 1992-ben a buvinolt is kivonták a forgalomból. A garéi hulladék 60%-a tetra-klór-benzol, amely erősen mérgező, rákkeltő vegyület. A nem megfelelő tárolási körülmények miatt legalább 1000 tonna mérgező hulladék került a talajba, a talajvíz 15 hektáron klórbenzollal volt szennyezett [62]. Az 1990-es években megkezdődött a kármentesítés, amelyet 2006-ig a BVM végzett, majd felszámolás alá került. 2003-ban a veszélyes hulladék teljes mennyiségét elszállították és elégették. A területen folyamatos monitoring zajlik, egy 2010-es állapot szerint a kialakult csóva stabil, összehúzódó fázisban van [63]. A terület teljes kármentesítése még nem fejeződött be.

A környezetbe kikerült peszticidek lebomlása, átalakulása biotikus (például mikroorganizmusok, növények) és abiotikus folyamatok (például kémiai és fotokémiai átalakulás) során történik. A peszticid átalakulását a környezeti körülmények és az adott peszticid szerkezete határozza meg. Például a fotokémiai reakciók a felszíni vizek felső 1-2 méterére korlátozódnak, a talaj, az üledék vagy a felszín alatti víz redoxipotenciálja pedig befolyásolja, hogy mely biotikus vagy abiotikus lebomlási folyamatokon megy keresztül az adott vegyület. A peszticidek környezeti lebomlását a 9.19. ábra szemlélteti.

A peszticidek lebomlását a mikroorganizmusok végzik a leghatékonyabban. Bár az átalakulási reakciók abiotikusan is végbemennek, az enzimatis reakciók jellemzően hatékonyabbak, illetve bizonyos esetekben nincs olyan abiotikus folyamat, amely az adott reakciót elvégezné. Például a glifozát erős C-P kötése ellenáll a fotokémiai és egyéb abiotikus reakcióknak, míg mikrobiális hasítása viszonylag széles körben elterjedt a környezetben, és egyes mikroorganizmusok metabolizálni is képesek a glifozátot. Számos peszticid nem okoz károsodást a mikroorganizmusokban, így azok szénforrásként is felhasználhatók a mikrobák számára, amelyek a peszticidek mineralizációját is elvégzik. Egyes vegyületek lebontása azonban kometabolizmussal történik (lásd 3. fejezet), átalakulási melléktermékek keletkeznek, amelyek az alacsony tápanyag-ellátottságú közegekben (például felszín alatti vizekben) fel tudnak halmozódni. A hidrolízis, oxidáció, biodegradáció vagy fotolízis során keletkezett átalakulási melléktermékeknek is komoly környezeti hatása lehet, bizonyos esetekben nagyobb koncentrációban fordulnak elő, mint a kiindulási vegyület, és toxikusabbak is lehetnek. Az ivóvízbázisban található peszticid-melléktermékek gyakran váratlan vegyületek létrejöttét eredményezik az ivóvízkezelés során (például a toliil-fluanid és diklofluanid gombaölők mikrobiális degradációval dimetil-szulfamidá alakulnak, amelyből az ózonos kezelés hatására karcinogén N-nitrozo-dimetil-amin keletkezik). Emiatt a szabályozásokban a már ismert, releváns metabolitokat is vizsgálni szükséges, és ugyanolyan kockázatelemzés alá kell vonni, mint a kiindulási peszticidet [64]. A legnagyobb aggodalomra azok a peszticidek adnak okot, amelyek nehezen bonthatók le, és hosszú ideig megmaradnak a környezetben, illetve azok, amelyek bioakkumulációra vagy biomagnifikációra hajlamosak. A peszticidek perzisztenciáját a peszticid fizikai és kémiai tulajdonsága mellett a környezeti jellemzők is nagymértékben befolyásolják (például pH, hőmérséklet stb.). A sarkvidéki környezetben például 3–8-szor tovább tart a rovarirtók és gyomirtók lebomlása a melegebb klímájú területekhez képest [65]. A legtöbb perzisztens szerves szennyező anyag (POP) szerves klórvegyület, például aldrin, dieldrin, klordán, DDT, endrin, heptaklór, mirex, toxafén. Ezeket a perzisztens szennyezőket betiltották vagy korlátozás alá esnek Európában, Észak-Amerikában és számos dél-amerikai országban, amelyet a Stockholmi Egyezmény ratifikált (lásd 7. fejezet). Peszticideket már csak akkor lehet regisztrálni, ha bizonyítják, hogy nem marad meg tartósan a környezetben a célzott használati időintervallumon túl, ennek ellenére számos peszticidmaradvány megtalálható a környezetben ng/l és az alsó mg/l koncentrációtartományban. Az Amerikai Földtani Intézet (USGS) folyamatosan monitorozza 76 peszticid és 7 lebomlási termék jelenlétét felszíni és felszín alatti vizekben, a felszíni vízfolyások 90%-a és a vizsgált kutak 50%-a pozitív volt legalább egy peszticidre [65].



A Napfénynek kitett felszíni víz

pl. direkt fotokémiai átalakulás

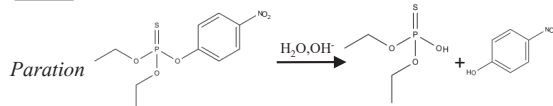


pl. indirekt fotokémiai átalakulás



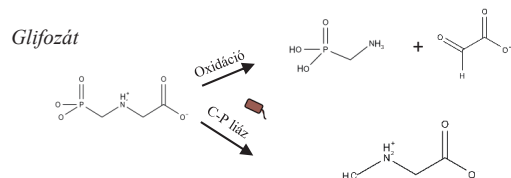
B Víztest

pl. hidrolízis



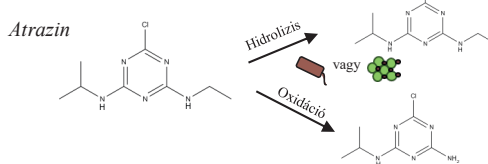
C Talaj

pl. mikrobális átalakulás



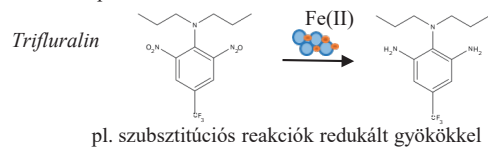
D Felszín alatti víz, oxikus

pl. biotikus és abiotikus átalakulás

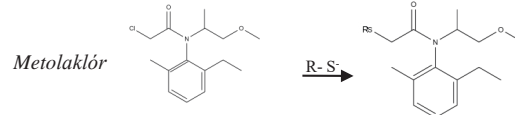


E Felszín alatti víz, anoxikus

pl. redukív átalakulás

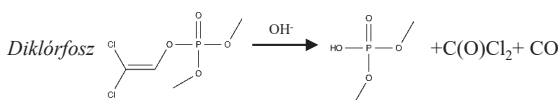


pl. szubsztitúciós reakciók redukált gyökökkel



F Troposféra

pl. indirekt fotokémiai átalakulás



9.19. ábra

Néhány példa a peszticidek lebomlására különböző környezeti feltételek mellett [64]

A felszín alatti vizek és a kezeletlen ivóvíz vizsgálatai kimutatták, hogy az iparosodott országokban rendszeresen detektálnak jellemzően 10–20 peszticidet 0,1 mg/l koncentrációt meghaladó mennyiségben, amely a legtöbb országban a peszticidekre meghatározott határérték. Ez Magyarországon 0,1 µg/l, az összes peszticidre 0,5 µg/l [201/2001. (X. 25.) Korm. rendelet az ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről] [66]. Magyarországon folyamatosan felülvizsgálják az ivóvízben vizsgálandó peszticidek listáját, amely legutóbb 2019-ben bővült a glifozáttal és bomlástermékével, az AMPÁ-val. A könyv megjelenésekor érvényben lévő, az ivóvízben vizsgálatra javasolt peszticidlistát a 9.18. táblázat mutatja be.

9.18. táblázat

A 2020. évre ivóvízből vizsgálatra javasolt peszticidek. ([66] alapján)

Sorszám	Peszticid neve
1.	2,4-D (2,4-diklór-fenoxi-ecetsav)
2.	Acetoklór
3.	Aldrin
4.	Atrazin
5.	Bentazon
6.	DDD (o,p-DDD/2,4'-DDD és/vagy p,p-DDD-4,4'-DDD eredménye)
7.	DDE (o,p-DDE/2,4'-DDE és/vagy p,p-DDE/4,4'-DDE eredménye)
8.	DDT (o,p-DDT/2,4'-DDT és/vagy p,p-DDT/4,4'-DDT eredménye)
9.	Dezetil-atrazin
10.	Dezizoropil-atrazin
11.	Dieldrin
12.	Dikamba
13.	Endosulfán
14.	Endosulfán-szulfát
15.	Heptaklór
16.	Heptaklór-epoxid
17.	Klórpirifosz
18.	MCPA
19.	Metolaklór
20.	Metribuzin
21.	Pendimetalin
22.	Simazin
23.	Terbutilazin
24.	AMPA [2-amino-3-(5-metil-3-oxo-1,2-oxazol-4-il) propánsav]
25.	alfa-HCH, BÉTA-HCH, delta-HCH, Lindán
26.	Dimeténamid-p
27.	Glifozát
28.	Klórtonil
29.	Tebukonazol
30.	Metazaklór

Egy Olaszországban végzett átfogó vizsgálatban a felszíni és felszín alatti vizek peszticidszennyeződését vizsgálták. A vizsgált 139 peszticid közül 64-et a felszíni vízben és 56-ot a felszín alatti vízben is ki tudtak mutatni olyan koncentrációban, amely meghaladta az EU 2008/105/EC direktívában leírt környezeti határértéket (0,1 µg/l) [4].

Egy Magyarországon végzett átfogó vizsgálatban több mint 2000 felszíni, felszín alatti víz- és nyersivóvíz-mintát elemeztek 1990 és 2015 között [67]. A legjelentősebb vízszennyező peszticidek a kukoricatermelésből adódó gyomirtók voltak. A tiltott gyomirtók közül is volt néhány detektálható (például atrazin, diazinon), amely adódhat tiltott felhasználásból vagy a vegyület

perzisztens jellegéből. Számos peszticidet felszín alatti vízből is detektáltak, például az acetoklór 1,87–6,25 µg/l, az atrazint 0,465–4,99 µg/l, a glifozátot 0,54–0,76 µg/l koncentrációban [67]. A vizsgálatban a felszíni vizekben detektált peszticidek koncentrációját a 9.19. táblázat mutatja be.

9.19. táblázat

Magyarországon detektált peszticidkoncentrációk felszíni vizekben [67]

Peszticid aktív hatóanyag/ metabolit	Diffúz szennyezőként mért koncentrációk (ng/l)
GC analízis	
Neutrális és bázikus vegyületek	
Propachlor	–
Trifluralin	800–1000
Forát	–
Simazin	–
Atrazin	500–15000
Lindán	5–15
Terbutillazin	–
Diazinon	10–900
Teflutrin	–
Pirimikarb	–
DDMS	–
Dimeténamid	nyomokban
Dimetaklór	–
Metribuzin	100–1000
Acetoklór	20–6300
Heptaklór	–
Alaklór	1–10
Prometrin	100–10000
Dimetirimol	nyomokban
Propizoklór	10–100
Terbutrin	10–1000
Etofumezát	10–30
Malation	–
Aldrin -R	–
Metolaklór	1–56000
Klórpirifos	–
Triadimenol	nyomokban
Penkonazol	–
Pendimetalin	–
Heptaklór Epoxid	–
Endosulfán	–
Hexakonazol	–
DDE	<3
DDD	–
Dieldrin	–
Endrin	–
DDT	–
Iprodion	–
Savas vegyületek	
MCP tBDMS	–
DCP tBDMS	–
Mekoprop tBDMS	10–15
MCPA tBDMS	5–300
Diklórprop tBDMS	3–200

Peszticid aktív hatóanyag/ metabolit	Diffúz szennyezőként mért koncentrációk (ng/l)
2,4-D tBDMS	10–1000
MCPB tBDMS	10–20
2,4,5-T tBDMS	–
2,4,5-TP tBDMS	–
2,4-DB tBDMS	–
HPLC-analízis	
Tiametoxám	4–30
Klotianidin	17–40
ELISA	
Glifozfát	500–1000

A számos országot és az összes kontinenst átfogó monitoringvizsgálatok egyértelműen igazolják a peszticidek jelenlétét felszín alatti vizekben. A felszín alatti vizekben található leggyakoribb peszticidek – a teljesség igénye nélkül – a következők [68]:

- gyomirtók: például triazinok (atrazin, simazin, terbutilazin, propazin, cianazin, terbutrin, prometrin), fenilureák (diuron, linuron, izoproturon, klórtoluron), anilidek (alaklór, acetoklór, metolaklór);
- szerves foszfát rovarirtók (malation, klórfenvinfosz, dimetoát, paration-metil, azinfosz-etil, klórpírifosz, fenitrotion);
- szerves klór rovarirtók (lindán, DDT és átalakulási termékeik [metabolitok]).

9.5.4. Hatásuk a környezetre és az egészségre

A peszticidek használatával számos kártevő által terjesztett betegséget sikerült megfékezni, azonban a peszticidek hosszan tartó, sokszor kontrollálatlan használata káros hatásokat eredményez. A peszticidek biocidek, céljuk, hogy elpusztítsák, vagy károsítsák a kártevőket, sokszor nem fajspecifikus hatásmechanizmussal, így a célszervezeteken kívül más élő szervezeteket is károsíthatnak, a felszíni vizekbe jutva veszélyt jelentenek a vízi ökoszisztémára [59].

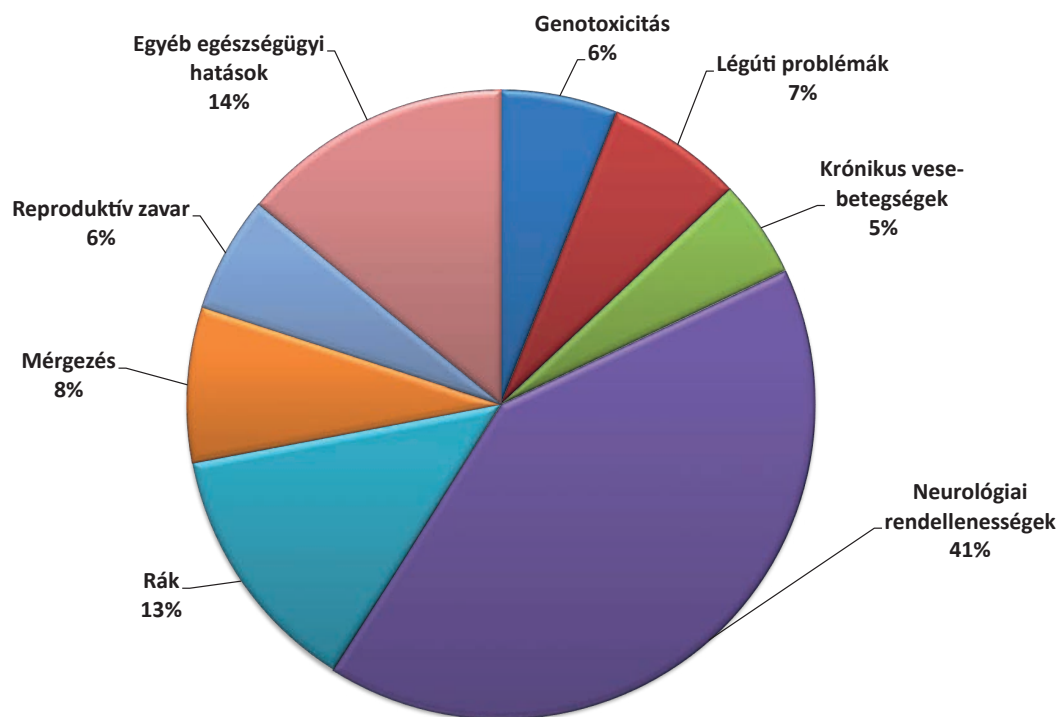
A WHO adatai alapján minden évben 3 millió embert ér peszticidmérgezés a fejlődő országokban, amiből 220 ezer halálos. Egyes csoportok, például újszülöttek, fiatal gyermekek, illetve a mezőgazdasági dolgozók kiemelten veszélyeztetettek, ezek közül is a földműveléssel foglalkozók kapják a legnagyobb peszticiddózist, mivel ők szállítják, keverik, öntik, permetezik a vegyszert. Különös problémát jelent, hogy gyakran nincsenek pontosan tisztában a felhasznált peszticid veszélyével, és nem megfelelően alkalmazzák azokat az óvintézkedéseket, amelyek csökkenthetnék a vegyület szervezetbe jutását. A fejlődő országokban a peszticidfelhasználás a globális felhasználás 25%-a, mégis a peszticid okozta halálozások 99%-a ezekben az országokban történik. Vélhetően ennek hátterében az intenzív felhasználás, a hiányos szabályozás, illetve az egészségtudatosság és az oktatás alacsonyabb szintje állhat [65].

A hormonrendszert károsító EDC-khez hasonlóan (lásd 3. fejezet) a peszticideknek is lehet direkt és indirekt hatásuk. Például a felszíni vízbe jutó peszticid közvetlen hatásként a vízibolha pusztulását okozza, amely felboríthatja a táplálékláncot, egyes fajok kipusztulásához, míg más fajok elszaporodásához vezethet (indirekt hatás).

Egy adott peszticid különböző hatásokat válthat ki ugyanazon szervezeteknél is, attól függően, hogy az adott élő szervezet milyen a) *fejlődési stádiumban* van (a fiatalabb egyedek jellemzően érzékenyebbek), vagy milyen hosszú a b) *peszticid expozíció* (jellemzően a hosszabb expozíció erősebb hatásokat vált ki). A c) *biomagnifikáció* átmenetileg késleltetheti a peszticid hatását, például

a szerves klórvegyületek felhalmozódását követően több nagyságrenddel nagyobb koncentrációt is elérhet a peszticid a táplálkozási piramis csúcsán lévő ragadozók esetében. A d) *populációsűrűség* is befolyásolja a peszticid hatását, nagyobb sűrűségű populáció esetén a peszticid hatása csökkenhet, bár a populáció struktúrája eltolódhat, mivel a fiatalabb egyedek érzékenyebben reagálhatnak. A populációt ért e) *korábbi peszticidhatások* is befolyásolják a hatást. Korábbi expozíció szerzett toleranciát eredményezhet, de az ellenkezője is bekövetkezhet, és megnövekedett érzékenységet vált ki a vegyület, így a további expozícióknál érzékenyebben reagál a populáció. Továbbá a f) *kotélhatás*, azaz a többi peszticid egymást erősítő, esetleg gyengítő hatása, illetve egyéb g) *környezeti stresszorok* (például UV-sugárzás, élelemhiány, paraziták jelenléte stb.) is befolyásolhatják a peszticidek hatását az élő szervezetekre [59].

A peszticidek az emberi szervezetbe táplálékkal vagy folyadékkal, beléggzéssel, bőrön, illetve szemem keresztüli felszívódással jutnak. Leggyakrabban peszticiddel szennyezett élelmiszer fogyasztásával kerül a vegyület a szervezetbe. A felszívódás után a humán szervezet, raktározó szervezet is eléri. Egyes peszticidek inaktív metabolittá, míg mások aktív metabolittá alakulnak át a biotranszformáció során.



9.20. ábra

Peszticidek egészségügyi hatása mezőgazdasági dolgozók körében [69]

A peszticidek hatása lehet azonnali, úgynevezett akut hatás, vagy hosszabb idő alatt, hónapok, évek alatt kialakuló, krónikus hatás. A peszticidek toxikus hatása igen változó lehet, legjellemzőbb akut tünetei a fejfájás, a szem, a bőr csípő érzése, az orr és szájüreg irritációja, a bőr viszketése, kiütések, bőrkiütések, hólyagok, szédülés, hasmenés, hasi fájdalom, hányinger, hányás, látászavar, vakság, ritka esetben halál. A peszticidek akut hatásai jellemzően nem elég komolyak ahhoz, hogy az érintett orvoshoz forduljon. [49] A krónikus hatások gyakran halálosak, sokszor azonban éve-

kig nem jelentkeznek. Ezek olyan hatások, amelyek több szervet is károsítanak. A mezőgazdasági dolgozókat érintő legjellemzőbb egészségkárosító hatásokat a 9.20. ábra foglalja össze.

Az egyes peszticideknek is eltérő hatása lehet a különböző élőlénycsoportokra, az egymástól eltérő kémiai szerkezetű peszticidek hatása pedig rendkívül széles spektrumot ölel fel. Néhány általánosságot el lehet mondani az egyes peszticidcsoportok hatásairól, de az egyes peszticideket önmagukban kell vizsgálni, és alapos megfontolások szükségesek, hogy egyértelműen igazolni lehessen a környezetre, illetve az emberre gyakorolt káros hatásait. A peszticidek káros hatásairól a vízi ökoszisztéma mellett a szárazföldi ökoszisztémára is számos adat van, amelyre most részletesen nem térünk ki, de érdemes megemlíteni a neonikotinoidokat, amelyek viszonylag ellenállóak a biotikus és abiotikus lebomlással szemben, és összefüggést találtak ezen peszticidek és a méhek pusztulása között, amelynek eredményeképpen az EU-ban korlátozták három neonicotinoid (klotianidin, imidakloprid, tiametoxam) használatát [70].

Az alábbiakban a főbb peszticidcsoportok hatásait mutatjuk be a vízi ökoszisztémára és az emberi egészségre.

Szerves klórvegyületek

A szerves klórvegyületek a perzisztens szerves szennyezők közé tartoznak. Korábban sikeresen alkalmazták ezeket a peszticideket a malária, tífusz és egyéb kórokozók terjesztését végző vektorok visszaszorítására, káros hatásuk miatt azonban a legtöbbjüket már betiltották, vagy korlátozzák használatukat a fejlett országokban. A 9.20. táblázat néhány példán keresztül mutatja be a szerves klórvegyületek biokémiai hatásait. Emberben túlérzékenységet okoznak fénnyre, hangra és tapintásra, valamint szédülést, remegést, rángógörcsöt, hányást, hányingert, zavartságot és idegességet okozhatnak.

9.20. táblázat

A szerves klórvegyületek biokémiai hatása különböző élő szervezetekre [52]

Vegyület neve	Szervezet	Biokémiai hatások
Aldrin és dieldrin	Humán	Neurotoxikus, reprodukzív, fejlődési, immunológiai, genotoxikus, tumorigenikus hatások, émelygés, hányás, izomrángás és aplasztikus vérszegénység.
	Egér, patkány, tengerimalac, nyúl, kutya	Görcs, testsúlycsökkenés, depresszió, fokozott ingerlékenység, nyálzás, túlzott ingerlékenység, levertség és halál.
Klórdán	Humán	Görcsök, remegés, mentális zavar és koordinálatlanság.
	Egerek	Csökkent termékenység, májrák.
	Fókák	Rák, trauma, agyhártyagyulladás.
BHC/DDE	Humán	Ciszta a kézen, viszketés, pikkelysömör, ekcéma, pigmenthiány, bőrkiütés.
DDT	Humán	A száj bizsergése, hányinger, szédülés, zavartság, fejfájás, letargia, koordinálatlanság, hányás, fáradtság, végtagok remegése, étvágytalanság, vérszegénység, izomgyengeség, túlzott ingerlékenység, szorongás és ideges feszültség.
	Egerek	Májdaganat, májváltozások, például hepatocelluláris hipertrófia, liposzférák képződése
	Madarak	Tojásbély elvékonyodása.
	Halak	Befolyásolja a membránműködést és az enzimeket.
	Lazacok	Sérült viselkedésfejlődés.

Vegyület neve	Szervezet	Biokémiai hatások
Diazion	Patkányok	Neurotoxicitás.
	Hüllők, halak és emlősök	Fájdalom, nyáladás, anorexia, lassú szívverés, hasi fájdalom, hiperaktivitás, szorongás, depresszió és hányás.
	Madarak	Szárnygörcsök, szárny süllyedése, görnyedtség, görcsös székelési inger, hasmenés, szemhéj csüngése, levertség, hátrafesztett testtartással járó rohamok vagy szárnycsapási görcsök.
	Humán	Homályos látás, szorongás és nyugtalanság, valamint pszichiátriai tünetek, például depresszió, memóriavesztés, zavartság és akut hasnyálmirigy-gyulladás.
Dikofol	Patkányok	Csökkent testtömeg és akut neurotoxicitás.
	Kutyák	Az ACTH (a mellékvesekéreg adrenokortikotrop hormonjának) gátlása.
Endosulfán	Humán	Csökkenti a fehérvérsejtszámot és a makrofágok vándorlását, káros hatása a humorális és a sejtközvetített immunitásra. Befolyásolja a sperma minőségét, a sperma számát, a spermatogoniális sejteket, a sperma morfológiáját és egyéb, férfinemihormon-zavarok, DNS-károsodás és -mutáció.
	Patkányok	Immunszuppresszió, neurológiai rendellenességek, veleszületett születési rendellenességek, kromoszóma-rendellenességek, értelmi fogyatékoság, csökkent tanulási képesség és memóriavesztés, valamint glomerulonephritis.
Lindán	Humán	Károsítja az emberi májat, veséket, ideg- és immunrendszert, születési rendellenességeket, rákot indukál, neurotoxicitást, reprodukív toxicitást és májtoxicitást okoz.
	Patkányok	Megváltoztatja a máj génexpresszióját és májtoxicitást okoz.
Metoxiklór	Tengeri sün	A tojás megtermékenyítése és korai fejlődése.
	Patkányok	Csökkent termékenység.
Poliklórozott bifenilek (PCB)	Humán	Idegrendszeri rendellenességek és rövid távú memória.
	Halak, patkányok, majmok és egerek	Rák, Hodgkins-limfóma, csökkent születési súly és csökkent méretű csecsemőmirigy.
Pentaklór-fenol	Humán	A felső légutak gyulladása és hörghurut, vérproblémák, például aplasztikus vérszegénység, vese- és májproblémák, immunológiai hatások, valamint a szem, az orr és a bőr irritációja.
	Patkányok és egerek	Károsítja a szív- és érrendszert, a vért, a májat, az immunrendszert és a központi idegrendszert (CNS).

Szerves foszfátok

A szerves foszfátok főként rovarirtók, amelyek káros hatásukat részben az acetilkolin-észteráz enzim inaktivációján keresztül érik el. Ez az enzim az acetilkolin (az idegsejtek közötti ingerület-átvitelért felelős molekula) lebomlásáért felelős, amely az idegrendszer megfelelő működéséhez elengedhetetlen. Gátlásának eredményeként az acetilkolin felhalmozódik, ami akár halálhoz is vezethet. Nagyon alacsony koncentrációban az idegrendszer fejlődését zavarja meg több fajnál, ami viselkedési zavarokat eredményezhet, könnyebb prédává válhat a peszticiddel kapcsolatba került állat. A neurotoxikus hatások mellett toxikus, karcinogén és genotoxikus hatásokat is kimutattak organofoszfát peszticidek esetében. A szerves foszfát rovarirtók emberben megzavarják a normál idegsejt-jelátvitelt, fejfájást, szédülést, zavartságot, émelygést és hányást, valamint izom- és mellkasi fájdalmat okoznak. A hosszú távú peszticidexpozíció károsítja az immunrendszert, és hiper-szenzitivitást, allergiát, asztmát okozhat.

A klórpirifosz fejlődési toxicitást (például morfológiai elváltozást), viselkedési zavart, oxidatív stresszt és a fejlődés korai szakaszában immuntoxicitást okozott zebradánió esetében. A diazion a vízi ökoszisztémában a gombák fajgazdagságát csökkentette, és növelte a kétélűek halálozását [71]. A diazon hatását emberen is kimutatták, sejttoxicitást, oxidatív károsodást (szabad gyökök képződését okozta) és DNS-töredezést okozott [71]. A malation alacsony koncentrációban is megváltoztatja a plankton és a perifiton összetételét és mennyiségét, ezáltal az ebihalak növekedését is [49].

Karbamátok

A talajmikrobák képesek metabolizálni a karbamátokat, de nagy mennyiségben eltolhatják a talaj mikroba-összetételét, ami a talaj termelékenységét is befolyásolhatja. A karbamátok többségére nem jellemző a bioakkumuláció, de egyes karbamátok felhalmozódhatnak halakban, mivel metabolizmusuk lassú. Egyes karbamátok toxikusak a vízi gerinctelenekre és a halakra. A szerves foszfátokhoz hasonló mechanizmussal rendelkeznek, és az acetilkolin-észterázt blokkolják, azonban a szerves foszfátokkal ellentétben hatásuk reverzibilis. Összességében alacsony toxicitás jellemzi a karbamátok többségét, de kivételek léteznek. A madarak nem érzékenyek a karbamidok hatására, míg a méhek érzékenysége fokozott [72].

Piretrinek, piretroidok

A piretroidok a természetes piretrineknél toxikusabbak a rovarok, valamint az emlősök számára is. A szerves foszfátokkal ellentétben nem a központi idegrendszer, hanem a perifériás idegrendszer funkcióját gátolják. A feszültségfüggő nátriumcsatornák nyílását lassítják, ezáltal megváltozik az idegműködés, ami koordinátlanságban, bénulásban, görcsben nyilvánulhat meg [73]. Az I. típusú piretroidok (alletrin, bifentrin, d-fenotrin, permetrin, rezmetrin és tetrametrin) túlzott izgatottságot, nyugtalanságot, levertséget, remegést okozhatnak. A II. típusú piretroidok (cihalotrin, cipermetrin, ciflutrin, deltametrin, esfenvalerát, fenvalerát, fluvalinát, lambda-cialtrin) hiperaktivitást, koordinátlanságot, görcsöt és rángást okozhatnak [73]. Alacsony toxicitást mutatnak a madarakra és emlősökre, míg erősen szelektívek a rovarokra és gerinctelenekre. A halakra viszont erősen toxikusak. Szorpciós hajlamuk csökkenti a biológiai hozzáférhetőségüket a nem célorganizmusok számára, valamint elősegíti, hogy a kijutás helyén maradjanak, csökkentve a nagyobb távolságokra történő szállításukat [73].

Gyomirtók

A herbicidek célja a gyomnövények elpusztítása, vízi környezetbe jutva a vízínövények pusztulását okozhatják, amelynek eredménye a növények által termelt oxigén mennyiségének csökkenése, amely halpusztulást is okozhat. Az atrazin például toxikus több halfaj számára, és közvetlenül egyes kétéltűek immunrendszerére is hatással van. Atrazinnal fertőzött vízben nevelt hím békák 10%-a fenotípusosan nősténnyé változott, petefészket növesztett a heréken belül, hímekkel párosodott és petét is rakott [49]. Az utóbbi időben legnagyobb vitát kiváltott gyomirtó a glifozát (például a Glialka hatóanyaga), amelyet 2015-ben a Nemzetközi Rákkutató Ügynökség (*International Agency for Research on Cancer – IARC*) potenciális karcinogénnek nyilvánított, de az EU vizsgálata ezt nem erősítette meg. Egyes tanulmányok összefüggést találtak a glifozát és az egyre szélesebb körben megnyilvánuló gluténintolerancia között [74], míg mások ezt nem látják igazoltnak [75], így a glifozát egészségügyi hatását jelenleg is komoly szakmai viták övezik [76]. A glifozát a környezetben hatással van a vízínövényekre, élettani és viselkedési elváltozásokat okozhat az állatokban, magas mortalitást okoz az ebihalak és a fiatal békák között [4].

A hagyományos peszticidekkel szemben alternatívát jelenthetnek az elmúlt években megjelenő úgynevezett biopeszticidek, amelyek az EU definíciója szerint „a peszticidek azon csoportja, amely mikroorganizmusokon vagy természetes anyagokon alapul” [4].

9.6. Életviteli termékek, élelmiszer-adalékanyagok

Ebbe a csoportba azok a szintetikus szerves és szervesetlen anyagok tartoznak, amelyek az emberi életvitelből adódóan kerülnek a környezetbe. Ide tartoznak az *élelmiszer-adalékok* (például édesítőszer, tartósítószer) és a *stimulálószer* (például koffein, nikotin).

Az élelmiszeripar fejlődésével együtt jár azoknak az adalékanyagoknak a kifejlesztése, felhasználása, amelyek a változó társadalmi igények kielégítésére (például gyorsételek, tartós élelmiszerek, alacsony cukortartalmú vagy cukormentes élelmiszerek) szolgálnak. Az élelmiszer-adalékok természetes vagy mesterséges anyagok, amelyek az élelmiszerekben található néhány mg/kg-tól az élelmiszer tömegének 1%-áig terjedő mennyiségben. Közvetlenül vagy közvetve kerülnek az élelmiszerekbe, céljuk a tárolhatóság növelése, az állag javítása vagy változtatása, az íz fokozása és a szín javítása vagy megtartása. Két fő csoportjukat különböztetjük meg: 1. a *közvetlen adalékanyagokat* kontrollált mennyiségben, célzottan az élelmiszerekhez adják, 2. az *indirekt adalékanyagokat* kisebb mennyiségben, jellemzően a csomagolás és feldolgozás során kerülnek az élelmiszerekbe [77] [78].

A szintetikus, szerves élelmiszer-adalékokat sok funkcionális osztályba sorolja a Codex Alimentaris Standard CAC/GL 36-1989, ezek közül néhány: savanyúságot szabályozó anyagok, csomósodást gátló anyagok, habzást gátló anyagok, antioxidánsok, színezékek, emulgeálószer, szilárdító anyagok, stabilizálószer, sűrítőanyagok, tartósítószer, fényezőanyagok, kötőanyagok, édesítőszer, ízfokozók [77] [78].

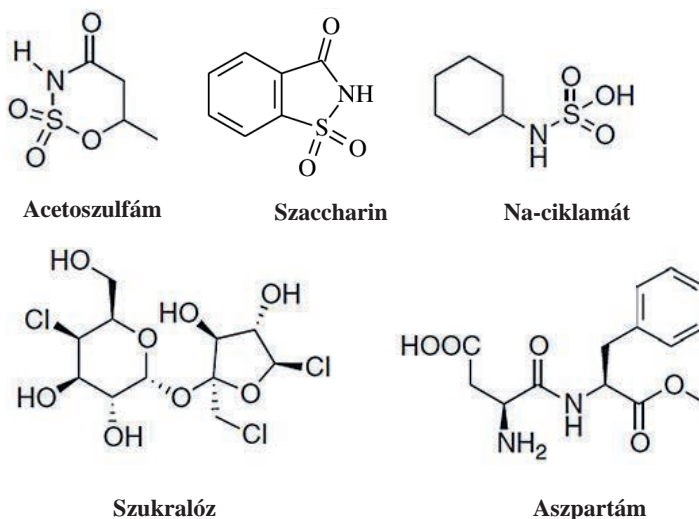
Az élelmiszer-adalékanyagok többségének használata teljesen veszélytelen, míg egyes adalékanyagok használatát szigorúan szabályozzák (a Bizottság 1129/2011/EU Rendelete) a nagyobb mennyiségben egészségre káros voltuk miatt (például aszpartám [79]), illetve egyes élelmiszer-adalékok perzisztens jellegük miatt (például szukralóz, aceszulfám-K [80]) aggodalomra adnak okot, és mint szerves mikroszennyezők megtalálhatók a környezetben.

Az élelmiszer-adalékok közül elsősorban a kalóriamentes *mesterséges édesítőszer* (*non-nutritive sweeteners* – **NNS**) tekintik új szennyezőknek, de egyes szakirodalmi források a *triacetint* (E1518, nedvesítőszer, hordozóanyag, rágógumik ízesítésére), illetve a kétfenolos antioxidáns, a **BHA**-t (butil-hidroxil-anizol, E320) és **BHT**-t (butil-hidroxil-toluol, E321) is új szennyezőként tartják számon [4]. A mesterséges édesítőszer széles körben használják az emberi és állati táplálkozásban, a következőkben ezen élelmiszeradalékanyag-csoport tulajdonságait mutatjuk be.

9.6.1. A mesterséges édesítőszer (NNS) és a stimulálószer fizikai-kémiai tulajdonságai

Az **NNS**-csoport tagjai szintetikus úton előállított, édes ízű, szerves vegyületek, de nem szénhidrátok. Mivel szénhidrátként nem tudja őket felhasználni a szervezet, a belőlük származó energia jelentéktelen (innen ered angol elnevezésük), nincs glikémiás hatásuk, nem indukálnak inzulintermelést, így a cukorbeteg is fogyaszthatja. Emiatt gyakran nagy mennyiségben adják az élelmiszerekhez, azonban kevés információ áll rendelkezésre az esetleges egészségügyi következményeiről és ökotoxikológiai hatásairól [81].

A leggyakrabban használt mesterséges édesítőszer szerkezetét a 9.21. ábra tartalmazza. Ezek közül is a szukralózt, az aceszulfámot és az aszpartámot használják a legnagyobb mennyiségben élelmiszeradalék-anyagként.



9.21. ábra

A fontosabb mesterséges édesítőszer kémiai szerkezete [4]

Az aceszulfám káliumsója (aceszulfám-K, E950), az egyik legismertebb mesterséges édesítőszer. Fehér, kristályos por, amelynek az összegképlete: $C_4H_4O_4NSK$. Vízben jól oldódik. A háztartásokban alkalmazott cukornál (szacharóz) 200-szor édesebb. Nagyobb koncentrációban enyhén kesernyés utóíze van. Gyakran keverik más édesítőszerrel (aszpartámmal, szukralózzal), amely olyan hatást eredményez, ahol az egyes komponensek elnyomják egymás utóízét, és sokkal édesebb keveréket kapunk, mint amelyet az alkotórészek külön-külön adnak. Mivel hőálló, ezért alkalmas főzéssel, illetve sütéssel feldolgozott alapanyagok édesítésére is. Savas vagy lúgos közegben is stabil, hosszabb idejű tárolás során sem bomlik el. Mindezekből adódóan alkalmazzák cukormentes gyümölcs- és zöldségkonzerveknél, lekvároknál, dzsemeknél, csokoládéknál, mustároknál, szószoknál, italoknál, szájvizekben, fogkrémekben és gyógyszerekben is. A szerkezet nem metabolizálja, a bélből gyorsan felszívódik, és a vesékben változatlan formában választódik ki [81] [82].

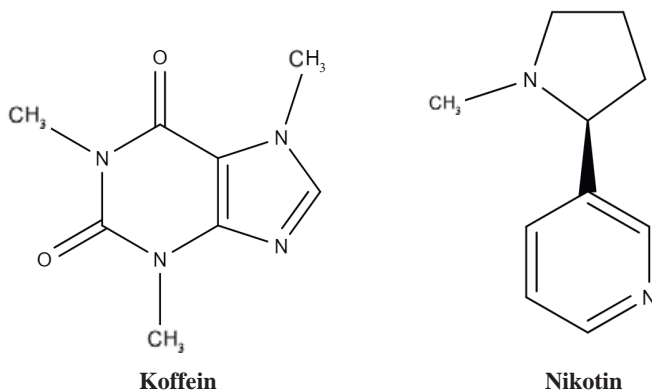
Az aszpartám (APM, E951) két, a természetben megtalálható aminosavból (aszparaginsav, fenilalanin) létrejött dipeptidnek a metil-észtere, így emésztéskor ezen vegyületekre, valamint metanolra bomlik. Elnevezése (APM) a kémiai szerkezetére utal: aszpartil-fenilalanin-metilészter. Szintelen, kristályos anyag, összegképlete $C_{14}H_{18}O_5N_2$. Vízben kevésbé, etilalkoholban jól oldódik. Vizes oldata gyengén savas kémhatású, a savas pH a vízzoldhatóságát jelentősen javítja, ezért alkalmas üdítők és szörpök ízesítésére is. Elsősorban édesítő tabletták, üdítőitalok, rágógumik, joghurtok, gyümölcskészítmények édesítésére alkalmazzák [81] [82] [83].

A ciklamátok (E952) a ciklaminsav (ciklohexil-szulfaminsav, ciklohexil-kénsav-amid) nevű szerves sav sói, amelyek közül a nátrium-ciklamátot és a kalcium-ciklamátot alkalmazzák édesítőszerként. Mindkét só vízben jól oldódó, fehér, édes ízű, kristályos anyag. Összegképletük: $C_6H_{12}O_3NSNa$, illetve $(C_6H_{12}O_3NS)_2Ca$. Nincsen kesernyés utóízük, a szacharóznál sokkal édesebbek. Hőállóak és más édesítőszerrel (leggyakrabban szacharinnal) is kombinálhatók. Az emberi szervezetben csekély mértékben a bélben metabolizálódhat, általában a vesén keresztül változatlanul választódik ki. Ciklamátokat használnak italok, lekvárok, gyümölcskonzervek és gyógyszerek ízesítésére [81] [82].

A szacharin (E954) kémiai neve: szulfobenzamid, összegképlete: $C_7H_5O_3NS$. A legrégebben használt édesítőszer, édesítőereje 350-szerese a szacharózénak. Nagyon stabil, hosszú eltarthatóságú, alkalmas főzéssel, illetve sütéssel készülő ételek édesítésére is. Hátránya, hogy hideg vízben rosszul, forró vízben mérsékelten oldódik, valamint kesernyés mellékíze, amely erősebb melegítés, forralás hatására felerősödik. Mindezekből kifolyólag általában a vízben jól oldódó sóit (elsősorban a nátrium sóját, a krisztallózt), illetve a keserű mellékízt elnyomó egyéb édesítőszerekkel (leggyakrabban nátrium-ciklamáttal) keverve alkalmazzák. Használják konzervek, alkoholos és alkoholmentes italok, táplálékkiegészítők ízesítésére. A bélből nagyon gyorsan felszívódik, mivel az emberi szervezet nem képes lebontani, változatlan formában ürül a vizelettel, kisebb részben a széklettel [81] [82] [84].

A szukralóz (E955) kémiai neve: trikloro-szacharóz, összegképlete: $C_{12}H_{19}O_8Cl_3$. Fehér, kristályos anyag, vízben jól oldódik. Az édesítőszerek legfiatalabb képviselője, egy olyan szintetikus vegyület, amelyet közvetlenül a szacharóz molekulából állítanak elő azáltal, hogy három hidroxilcsoportját klóratommal helyettesítik. A szacharóznál sokszázszor édesebb vegyület, amelynek előnye a tiszta íz, a stabilitás savas és lúgos oldatban, valamint magas hőmérsékleten. Tehát tárolhatóság és felhasználhatóság tekintetében egyaránt rendkívül jól használható anyag. Csak nagyon kis mértékben metabolizálódik az emberi szervezetben, többnyire fel sem szívódik, és változatlan formában kiválasztódik a széklettel, csekély felszívódó hányada nem toxikus összetevőkre bomolva a vizelettel távozik. Italok, édességek, konzervek, táplálékkiegészítők ízesítésére használják [81] [82].

A környezetben is megtalálható és új szennyezőnek tekintett életviteli anyagok a *stimulálószer*ek. Ezek olyan pszichoaktív anyagok, amelyek átmenetileg javítják a test mentális és/vagy fizikai állapotát azáltal, hogy növelik a perifériás és központi idegrendszer aktivitását [4]. A két leggyakrabban használt stimulálószer, a koffein és nikotin szerkezetét a 9.22. ábra mutatja.



9.22. ábra

A két leggyakrabban használt stimulálószer szerkezete [4]

A *koffein* az alkaloidok közé tartozó szerves vegyület, alapváza két N-tartalmú aromás gyűrűből (pirimidin és imidazol) áll, kémiai neve: trimetil-xantin (trimetil-purin-dion), összegképlete: $C_8H_{10}O_2N_4$. Fehér, kristályos vegyület, keserű íze van. Hideg vízben és alkoholban rosszul, forró vízben jól oldódik. Üdítőitalok és nagyobb mennyiségben az energiatalok készítésénél használják. Természetes módon előfordul a kávéban, teában, kisebb mennyiségben a csokoládéban és a kakaóban. A koffein a világ leggyakrabban használt stimulálószere, széles körben megtalálható a vízi és a szárazföldi környezetben, az antropogén szennyezés indikátoraként szokták használni [4] [82].

A *nikotin* az alkaloidok közé tartozó szerves vegyület, kémiai neve: metil-pirrolidinil-piridin (alapváza két N-tartalmú gyűrű, a pirrol és a piridin összekapcsolódásával jön létre), összegképlete: $C_{10}H_{14}N_2$. Több növény levelében előfordul természetes módon (például dohány, selyemkóró). A nikotin higroszkópikus, színtelen, olajos folyadék, amely jól oldódik szerves oldószerekben (például alkohol, éter). Savakkal sókat alkot, amelyek általában szilárdak és vízzoldékonyak. Széles körben használták rovarölőként is [85] [86].

9.6.2. Sorsuk a környezetben

Az élelmiszer-adalékanyagok közül az antioxidánsokat és a mesterséges édesítőszereket mutatták ki leginkább a környezetben.

Az antioxidáns **BHA** és **BHT** általánosan használt tartósítószer, amelyet kozmetikai szerekben és élelmiszerekben használnak, az Egyesült Királyságban 1600 ng/l koncentrációban találták meg felszín alatti vizekben, míg az USA-ban nem mutatták ki.

A mesterséges édesítőszereket (**NNS**) tekintik a leginkább aggodalomra okot adó élelmiszeradalék-anyagoknak, mivel a vízi környezetben perzisztensnek mutatkoznak és nem, vagy csak részben bomlanak le a szennyvíztisztítás során, továbbá potenciális egészség- és környezetkárosító hatásuk lehet. A mesterséges édesítőszerek legnagyobb mennyiségben a szennyvíztisztítókon keresztül jutnak a környezetbe, mivel a jelenlegi szennyvíztisztítási eljárások nem képesek hatékony eltávolításukra [87]. A környezetben vizsgált és jellemző **NNS**-koncentrációkat a 9.21. táblázat mutatja.

9.21. táblázat

Mesterséges édesítőszerek előfordulása különböző vizekben [4]

Környezeti minta	Koncentráció (mg/l)			
	Aceszulfám	Ciklamát	Szacharin	Szukralóz
Tisztítatlan szennyvíz, felszín alatti víz, felszíni víz és ivóvíz ^{a)}				
Befolyó szennyvíz	12–43	10–65	3,9–18	2,0–9,1
Kifolyó szennyvíz	14–46		2,0–8,8	
Felszíni víz	max. 2,8			
Talajvíz	4,7			
Csapvíz	2,6			
Szennyvíz és felszíni víz ^{b)}				
Befolyó szennyvíz	34–50	max. 190	34–50	max. 1
Folyók	0,27–2,7	max. 0,32	0,01–0,35	0,01–0,11
Kezelt szennyvíziszap ^{c)}				
Kezelt szennyvíziszap	23–43	0,6–5,5	10–16	5,4–8,6
Ivóvíz ^{a)}				
Nyers ivóvíz				47–2900
Kezelt ivóvíz				49–2400
Elosztóhálózatból nyert ivóvíz				48–2400
Nyílt óceáni vizek ^{d)}				max. 392
Európai felszíni vizek (patak és folyóvizek)				max. 1
Szennyvíz ^{d)}			max. 5	0,8–1,8
Felszíni víz ^{d)}				max. 1,8
Forrásvíz ^{d)}				0,6–2,4

Megjegyzés: a) USA-szennyvíztisztítók; b) Németország; c) Svájc (Zürich Kanton); d) USA

Az aceszulfám ellenáll a szennyvíztisztításnak, a vízi környezetbe kerülve hidrofil jellege miatt igen mobilis. Kimutatták felszíni, felszín alatti vizekben és ivóvízben is, továbbá olyan gabonában, amelyet tisztított lakossági szennyvízzel öntöztek [87]. A szennyvíztisztítóokban tapasztalt perzisztenciája miatt a szennyvíztisztítók felszíni vagy felszín alatti vizekbe történő kibocsátásának indikátoraként is használják. Németországban az utóbbi években azonban csökkenő tendenciát mutat az aceszulfám mennyisége a szennyvíztisztítóokban és a befogadóokban. A vizsgálatok alapján ez annak következménye lehet, hogy korábban még nem voltak jelen azok a mikroorganizmusok a szennyvíztisztítóokban, amelyek képesek lettek volna eltávolítani az aceszulfámot, azonban a mikrobiális evolúció során megjelentek, és ez az aceszulfám mennyiségének csökkenését eredményezte. Vagyis az aceszulfám az első olyan szerves mikroszennyező, amelynél kimutatták a szennyvíztisztítóban lejátszódó lebomlási folyamatok evolúcióját, amely körülbelül két évtized alatt játszódott le. A lebontásban nem egyetlen mikroorganizmus játszott szerepet, hanem mikroorganizmusok együttes hatása eredményezte azt [87]. Különösen érdekes, hogy a megfigyelt jelenség a világ több régiójában közel egy időben, párhuzamosan játszódott le. Bár az aceszulfám degradációjának hatékonysága jelentősen megnőtt, teljes mineralizációját még nem figyelték meg a felszíni vagy felszín alatti vizekben [87].

A másik, indikátorként használt édesítőszer a szukralóz, amelynek mennyisége felszíni vizekben egyenes arányosságot mutatott a szennyvízbevezetéssel, így megbízható indikátornak tartják. Az aceszulfámmal ellentétben, a szukralóz lebontásának emelkedéséről nem számol be a szakirodalom.

A *stimulálószer*ek közül a *koffeint* és a *nikotint* tekintik új szennyezőnek. A környezetbe *koffein* elsősorban antropogén hatással kerül. Európában a felnőttek átlagosan 37–319 mg/nap koffeint fogyasztanak. A koffein fogyasztását követően egy vagy több másodlagos metabolit keletkezik, kis százaléka (0,5–10%) ürül változatlan formában a vizelettel. A koffein a szennyvízbe a vizelettel, illetve az el nem fogyasztott koffeintartalmú italok, élelmiszerek, gyógyszerkészítmények szennyvízhálózatba kerülésével juthat. A szennyvíztisztítók eltávolítják a koffein egy részét, de az eltávolítás hatékonysága igen változó (64–100%), függ a tisztítás módjától (kizárólag mechanikai tisztítás esetén csupán 13%), az iszapkortól, a környezeti körülményektől (fény- és hőmérsékletviszonyoktól), valamint az iszap fizikai tulajdonságaitól, például abszorpciós kapacitásától [4]. A koffeint kimutatták felszín alatti vizekből és hegyi tavakból is, a tengerekben és a part menti vizekben is kimutatták [4], továbbá megjelenésében szezonális változásokat is megfigyeltek [88]. Koncentrációja a vízi környezetben a ng/l nagyságrendben mozog, az Egyesült Királyságban 4500 ng/l koncentrációban is kimutatták felszín alatti vízből. A koffein átalakulási termékei (például paraxantin, 3-methylxantin, 1-metilxantin, teofillin) is kimutathatók voltak a felszín alatti vizekben, az alaplomkulához hasonló koncentrációtartományban, de jellemzően nem fordultak elő mindenütt. Európában, Ausztráliában és az USA-ban a vizsgálatok összefüggést mutattak a koffein jelenléte és a felszíni és felszín alatti vizek szennyvízzel történő szennyezése között, így a kommunális szennyvíz az egyik indikátornak is tekinthető [4]. A koffein a környezetben viszonylag stabil, felezési ideje 100 és 240 nap közötti [89].

A *nikotint* a koffeinhez hasonlóan az antropogén szennyezés indikátorának tekintik. A környezetben elsősorban a vízi környezetben fordul elő (93%), míg a talajban (4%), levegőben (3%) és az üledékben (0,4%) jóval kisebb arányban található meg. Az emberi szervezetben a máj metabolizálja, az oxidatív enzimatiskus átalakulás eredményeképpen számos bomlástermék (például kotinin, 3-hidroxikotinin, N-fomilnornikotin, nikotin-N-oxid) képződik, amelyek a szennyvíztisztítókön keresztül a felszíni vizekbe jutnak, amely útvonal a környezetbe jutásuk fő forrása [90]. A lakossági szennyvízkibocsátás mellett a cigarettacsikkékből és a neonikotinoid peszticidek

felhasználása során is a környezetbe juthat. A vízi környezetben a fotolitikus és hidrolitikus reakcióknak (lásd 3. fejezet) ellenáll. A nikotin koncentrációja a felszín alatti vizekben jellemzően nem haladja meg a 144 ng/l-t, bár az Egyesült Királyságban 8070 ng/l koncentrációban is detektálták felszín alatti vízben [91]. A nikotin elsődleges átalakulási termékét, a kotinint is kimutatták felszín alatti vizekből, koncentrációja jellemzően a nikotinnal megegyező tartományban volt [4].

9.6.3. Hatásuk

Az „Everything Added to Food in the United States” weboldalon egy 2017-es vizsgálat során a 3941 élelmiszer-adalékanyag közül 263 (6,7%) vegyületre volt elérhető toxikológiai adat és csupán kettőre fejlődéstoxxikológiai adat. A növekvő laboratóriumi állatkísérletek és epidemiológiai vizsgálatok alapján feltételezhető, hogy az élelmiszer-adalékanyagok betegségek kialakulásához vezethetnek [92].

Egyre nagyobb aggodalom övezi az élelmiszerekben található adalékanyagok, színezékek, ízfokozók, tartósítószerrek potenciálisan káros hatását a gyermekek egészségére. A gyermekek különösen érzékenyek, mivel testsúlyukhoz képest nagyobb arányú a táplálékfogyasztásuk, metabolikus rendszerük még fejlődik, így a méregtelenítés határfoka alacsonyabb, és a fontos szervrendszerek folyamatos változáson, fejlődésen mennek keresztül, ezért sokkal érzékenyebbek a zavaró hatásokra a felnőttekhez képest [93]. Egyes színezékek súlyosbítják az ADHD (figyelemzavar és hiperaktivitás) tüneteit, bár a folyamat pontos menete nem ismert, például a brilliantkék ételfesték (E 133) át tud jutni a vér-agy gáton.

A mesterséges édesítőszerrek ökotoxikológiai hatásáról kevés információ áll rendelkezésre [94] [95].

A ciklamátok használatát az USA Élelmiszer- és Gyógyszerügyi Hivatala 1970-től betiltotta, az állatkísérletekben kimutatott karcinogén hatása miatt. Az eredményeket azonban nemzetközi viszonylatban vitatják, így a világ számos országában ma is használják, köztük Magyarországon is. Elterjedt használata miatt 2016-ban a ciklamátok tették ki a felhasznált mesterséges édesítőszerrek felét. Az aszpartámot is biztonságosnak minősítették az európai hatóságok, azonban egyes vizsgálatok karcinogén hatást mutattak ki már 20 mg/test kg használata esetében is, amely fele az EU-ban megengedett mennyiségnek (40 mg/test kg) [94] [96]. A gyakran használt édesítőszerrek hatására glükózintoleranciát és metabolikus betegségek iránti fogékonyságot mutattak ki emberben és egerekben. A szukralózt és a szacharint gyulladásoos bélbetegségekkel hozták összefüggésbe, mivel megzavarják a humán bélflórát és az emésztőenzimek funkcióját. A xenobiotikumok átalakításában a gasztrointesztinális rendszer is fontos szerepet játszik, és csökkenti, esetleg súlyosbítja a xenobiotikum hatását [94]. A xenobiotikumok is hatással lehetnek a bélflóra összetételére, metabolikus működésére, így számos, a bél működésével kapcsolatos élettani funkciót is befolyásolhatnak [97] [98].

A szukralózt és az aceszulfámot vizsgálták a legtöbbet magas koncentrációjuk és perzisztenciájuk miatt különböző környezeti mátrixokban. A standard ökotoxikológiai vizsgálatok nem mutattak akut vagy krónikus toxicitást a vízi szervezetekben. A szukralóz nagyon magas környezeti előfordulása miatt aggodalomra ad okot, azonban a toxikológiai vizsgálatok nem igazoltak káros hatást [4] [94]. Vannak ellentmondó eredmények is, például a szukralóz megzavarta a cukornád szacharózfelvételeét szabályozó gént, és megakadályozta a szukróz felvételeét és szállítását a növényben. A rákoknál a mozgási viselkedést befolyásolta a környezetben megtalálható koncentrációnál (0,5–500 µg/l). A szacharin és a ciklamátok citotoxikus és mutagén hatást okoztak vöröshagyma esetében [94].

Fontos lenne számításba venni az átalakulási termékeket is, amelyeket a standard ökotoxikológiai teszteknel nem vesznek figyelembe. Az aceszulfám esetében a *Vibrio fisheri* biolumineszcia-gátlási teszt (lásd 3. fejezet) 575-szörös gátlást mutatott fotolízis után, a vizsgálatok kimutatták, hogy a metabolitok felhalmozódása volt felelős a 99,5%-os toxicitásnövekedésért [94]. Ugyanez a vizsgálat szukralóz esetében 16,5-szeres növekedést okozott, ami alapján azt a következtetést vonták le, hogy az aceszulfám hosszabb távú ökológiai hatást eredményez, mint a szukralóz. Mindez ellentmond annak a korábbi megállapításnak, hogy a szukralóz veszélyesebb a környezetre, mert nagyobb mennyiségben volt detektálható, mint az aceszulfám. A mesterséges édesítőszeres és a koffein hatással vannak a halak szívritmusára, a szem optikai denzitására és az ivadékok hosszára az alábbi rangsor szerint: szacharóz > koffein > aszpartám > szukralóz. Mivel ezek az anyagok a környezetben együtt vannak jelen, figyelembe kell venni a kóktélhatást is, amely kummulatív hatást mutatott [94].

A *nikotin* letális orális dózisa 40–60 mg az emberre. Az alkohol mellett a nikotin a leggyakrabban használt függőséget okozó szer. Az alacsony K_{ov} -együttható alapján feltehetően alacsony a biokoncentráció veszélye a vízi élőlényekre, azonban gyakori jelenléte hozzáférhetővé teszi a vízi élőlények számára, és toxikus hatását ki tudja fejteni. Toxikus hatását elsősorban emberben vizsgálták, ökotoxikológiai hatásáról keveset tudunk. Környezetben előforduló koncentrációban nem mutatott akut toxicitást a vizsgált fajok esetében (*Vibrio fisheri*, *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Thamnocephalus platyurus* and *Daphnia magna*), de 100 µg/l befolyásolja a nagy vízibolha (*D. magna*) szaporodási rendszerét, csökkenti a fiatal egyedek születését és a testhosszt. A 10 µg/l vagy nagyobb koncentrációban a *D. magna* utódok nagyobb arányban lesznek hímneműek, vagyis juvenilis hormon (az átalakulással fejlődő rovarok hormonja) hatása van [90].

A *koffeint* számos vízi élőlény szöveteiből ki tudták mutatni, például kagylók, halak, makroalgák, vízinövények szöveteiből, ahol felhalmozódott a hosszú távú környezeti jelenlét miatt. A környezetben megtalálható koncentrációt (ng/l–mg/l) alkalmazó vizsgálatok számos káros hatást mutattak ki mind vízi élőlényeknél, mind szárazföldi rovaroknál, többek között letális hatást, általános stresszt csökkentő, oxidatív stresszt és lipidperoxidációt növelő hatást, befolyásolja az energiatartalékokat és a metabolikus aktivitást, neurotoxikus hatása van, befolyásolja a szaporodást és a fejlődést stb. [89].

Az élelmiszerbe nem célzottan, de az élelmiszerek csomagolása, feldolgozása során bejutó egyéb anyagokból (például festékek, papír, műanyagok, egyéb polimerek) további egészségre káros anyagok is bekerülhetnek az élelmiszerekbe. A megvizsgált anyagok közül a legnagyobb aggodalmat az alábbi anyagok okozzák:

- *biszfenolok*, amelyek a fémkonzervek belső bevonatából oldódhatnak ki az élelmiszerbe, a fém korróziójának gátlására használják;
- *ftalátok* (lásd 9.10.4. fejezet), amelyek az élelmiszerek feldolgozása során kerülhetnek az élelmiszerekbe [93];
- *per- és polifluorozott alkilezett vegyületek* (PFAS, lásd 9.10.3. fejezet), amelyeket a zsírtaszító papírok készítéséhez használnak a mai napig (mikrózható popcornzacskók, gyorsételek csomagolására használt anyagok stb. [99] [100], Dánia 2020-ban kivonja a forgalomból ezeket a csomagolóanyagokat [101];
- *perklorátok*, amelyeket antisztatikus hatásuk miatt olyan száraz élelmiszerek csomagolására használnak, amelyek nem tartalmazznak zsírt vagy olajat;
- *perzisztens peszticidmaradványok* jelenléte aggasztó, amelyek akaratlanul kerülnek az élelmiszerekbe.

9.7. Felületaktív anyagok

A felületaktív anyagok (tenzidek) olyan vegyületek, amelyek koncentrációja a folyadékokban egyenetlen, az oldat felületén nagyobb, mint a belsejében, és ezért csökkentik az oldat felületi feszültségét. A tenzidek közül a mindennapokban a leggyakrabban a tisztító hatással rendelkező kemikáliákat, a detergenseket (mosó- és tisztítószerkeket) alkalmazzák. A tenzideket emellett széles körben használják a gyógyszeriparban, textilgyártásban, bőrgyártásban (például cserzés során), kozmetikumokban (például samponok, testápolók stb.), mezőgazdaságban, biotechnológiában, az élelmiszeriparban, festégyártásban, bányászatban, olajkitermelésben, papíriparban [102]. A tenzidek éves termelése folyamatosan növekszik. 2008-ban Nyugat-Európában az éves felhasználásuk 2,98 millió tonna (Mt) volt, amelyből 1,43 Mt nem ionos, 1,22 Mt anionos, 0,25 Mt kationos, és 0,093 Mt amfoter tenzid volt [102]. A leggyakoribb tenzideket a 9.22. táblázat mutatja be.

Széles körű használatuk következtében nagy mennyiségben jutnak ki a vízi és szárazföldi környezetbe [103]. A legalaposabban tanulmányozott felületaktív anyagok:

- a lineáris alkil-benzol-szulfonátok (*linear alkylbenzene sulfonate* – LAS);
- a kvaterner ammóniumvegyületek (*quaternary ammonium compounds* – QACs);
- az alkil-fenol-etoxilátok (*Alkylphenol Ethoxylates* – APEOs);
- az alkohol-etoxilátok (*alcohol etoxylates* – AEOs).

9.22. táblázat

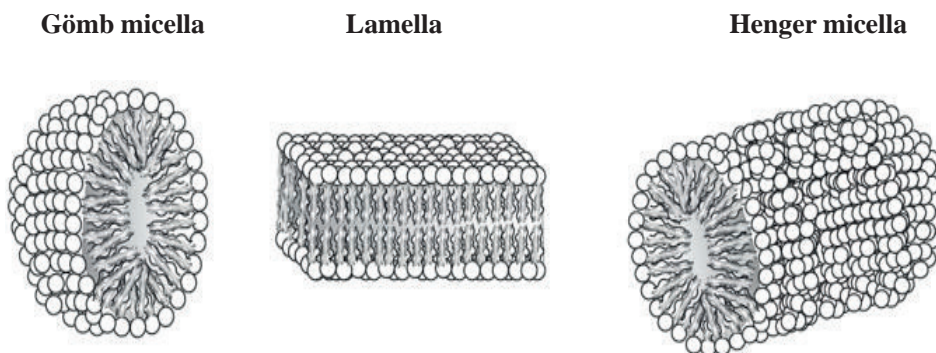
A leggyakoribb tenzidek elnevezése, rövidítése és csoportosítása [104]

Elnevezés	Rövidítések	Osztály
Lineáris alkil-benzol-szulfonsav	LAS	Anionos
Nátrium-dodecil-szulfát	SDS	
Alkil-szulfát	AS	
Nátrium-lauril-szulfát	SLS	
Alkil-etoxi-szulfát	AES	
Kvaterner ammónium-vegyület	QAC	Kationos
Benzalkónium-klorid	BAC	
Cetil-piridinium-bromid	CPB	
Cetil-piridinium-klorid	CPC	
Hexadecil-trimetil-ammónium-bromid	HDTMA	
Amin-oxid	AO	Amfoter
Alkil-fenol-etoxilát	APEO	Nem ionos
Alkohol-etoxilát	AEO	
Zsír-sav-etoxilát	FAE	

9.7.1. A felületaktív anyagok fizikai-kémiai tulajdonságai

A felületaktív anyagok általános jellemzője, hogy amfipatikus molekulák, azaz egy hidrofil és egy hidrofób részből állnak. Amfipatikus tulajdonságuk miatt aggregátumok képződésére képesek, így diszpergáltságuk csökkenésével kolloid tulajdonságúak lesznek, amelyek a vizes oldatban leggyakrabban gömb vagy henger alakú cseppecskéket (micellákat), illetve kettős rétegeket (lamellákat) formálnak (9.23. ábra). A kialakuló micella, illetve lamella alakja a felületaktív anyag kémiai szerkezetétől függ, vagyis a hidrofil és hidrofób rész méretének egymáshoz viszonyított arányától [4]. A hosszú apoláris, hidrofób farki rész 12–18 C-atomból álló alifás vagy fenil-alkán szénhidro-

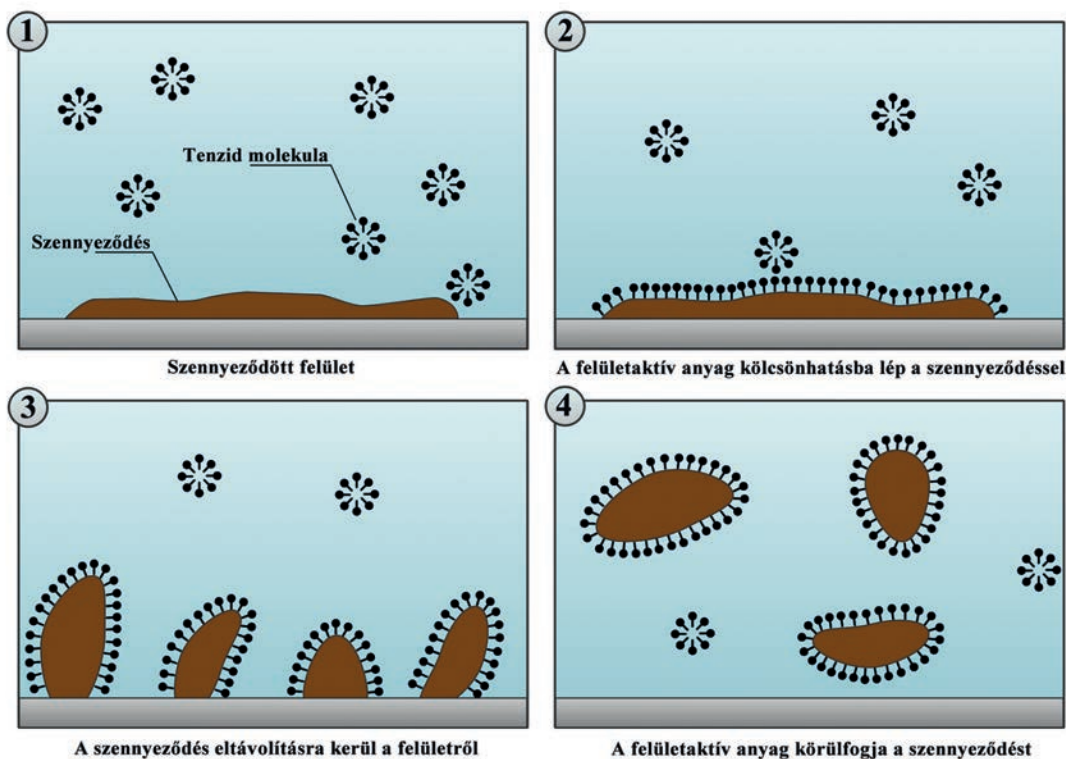
génlanc kettős kötésekkel és helyenként heteroatomokkal. Az apoláris jelleg a lánchosszúsággal növekszik. A poláris, hidrofil feji rész általában rövid.



9.23. ábra

A vizes közegben leggyakoribb micella- és lamellaalakok [4]

Vizes közegben a micella hidrofób belsejében található a vízben nem vagy rosszul oldódó apoláros anyagok, például zsíros szennyeződések. A tisztítás során a tenzid hidrofób farki része a szennyeződéshez tapad és körülveszi azt, míg a hidrofil feji rész oldatba viszi a szennyeződést (9.24. ábra).

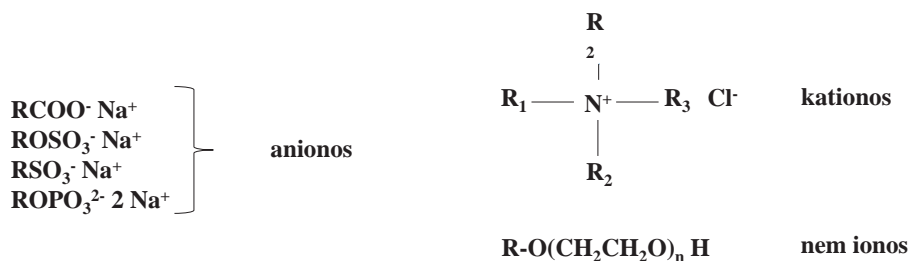


9.24. ábra

A tenzidek működésének egyszerűsített rajza vizes közegben [105]

A felületaktív anyagok osztályozhatók a kémiai szerkezetük alapján (9.25. ábra): ionos (ezen belül anionos, kationos) és nem ionos. Az ionos tenzidek aszerint, hogy a tenzidhatást kifejtő molekularész milyen töltésű, lehetnek anionaktívak (anionos), kationaktívak (kationos), illetve amfoter (ikerionos) tenzidek. Az anionos tenzidek (például a karbonsavak sói, a szappanok; az orto-foszforsav-észterek sói, a foszfátok) csak lúgos, a kationos tenzidek (például az ammóniumsók) pedig csak savas és semleges közegben használhatók. Az amfoter tenzidek (például a betain) kémhatástól függően anionos vagy kationos tenzidként viselkednek, erre utal az amfoter elnevezésük, de tulajdonképpen itt egy ikerionos szerkezetű feji részről van szó (9.26. ábra). A nem ionos tenzidek vízben oldva nem disszociálnak ionokra, és nincs sóképző funkciós csoportjuk, így a kémhatásra kevésbé érzékenyek. Vagyis a felületaktív anyagok a poláris feji rész alapján az alábbiak szerint csoportosíthatók (9.26. ábra):

- nem ionos,
- anionos,
- kationos,
- amfoter vagy ikerionos típusokra.



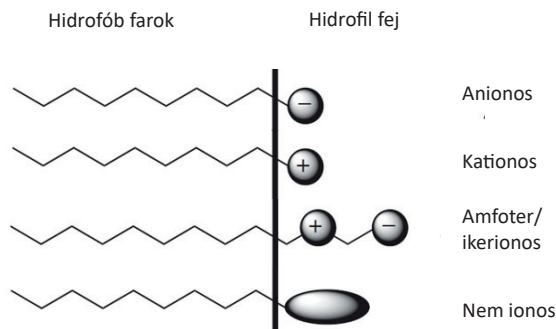
9.25. ábra

A felületaktív anyagok csoportosítása kémiai szerkezetük alapján [245]

A tenzidek vízben való oldhatósága a felhasználásuk szempontjából nagyon fontos tulajdonság, illetve az oldhatósággal egyéb fizikai tulajdonságaik is összefüggésben vannak, (például diszpergáltságuk, nedvesítő, illetve emulgeáló hatásuk). Minél jobban oldódik egy tenzid, annál könnyebben hoz létre aggregátumokat nagyobb koncentrációban és alacsonyabb hőmérsékleten. A legjobban az anionos szulfonátok (a szulfonsav sói) és a szulfátok (a kénsav-félészter sói) oldódnak. Az anionos tenzideknél az oldhatóságot az ellenion is jelentősen befolyásolja, például a nátriumsóknál jobban oldódnak a káliumsók. Az ionos tenzidek oldhatósága nő a hőmérséklettel, a nem ionos tenzideké viszont csökken az oldódást biztosító hidrogénkötések felbomlása miatt.

A nedvesítés során az oldat beborítja a szilárd anyag felületét, behatol a pórusokba, és onnan kiszorítja a levegőt, itt van jelentősége a felületi feszültség csökkentésének. A nedvesítő hatást a hőmérséklet emelkedése javítja.

A diszpergálás során folyékony közegben abban nem oldódó anyagot oszlatunk el, ha a diszpergálható anyag is folyadék, akkor emulgeálásról, emulzióképződésről beszélünk (például vízben olaj elosztatása). Az emulzióképződés több tényezőtől függ, például felületi feszültségtől, a folyadékok sűrűségkülönbségétől. A hidrofil jellegű tenzidek O/V (olaj a vízben) emulgeátorok, a hidrofób tenzidek pedig V/O (víz az oljában) emulgeátorok. Jó O/V emulgeátorok a kvaterner ammóniumsók és általában az anionos tenzidek, jó V/O emulgeátorok az anionos tenzidek közül a szappanok és a polialkoholok zsírsavészterei. A nem ionos tenzidek (mint például a poliglikoléterek) a lánc hosszától függően emulgeálnak.



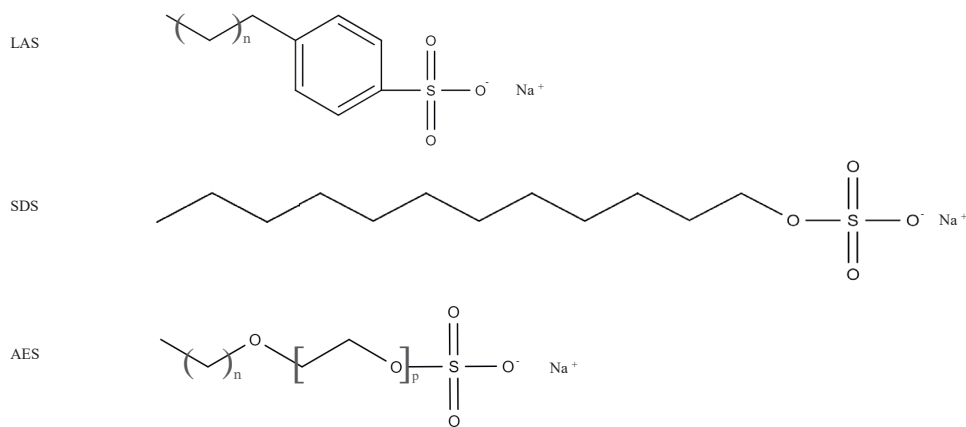
9.26. ábra

A felületaktív anyagok csoportosítása a feji rész alapján [4]

A mosóhatás során a detergens minden tulajdonsága kifejezésre jut, például felületfeszültségcsökkentő, nedvesítő-, diszpergáló-, emulgeálóképesség, emellett a mosás egyéb tényezői is, mint például a textília fajtája, a szennyeződés minősége és mennyisége, a mosóvíz kémhatása és keménysége, a mosás hőmérséklete és időtartama, az alkalmazott mechanikai kezelés is befolyással vannak. A nem ionos detergensnek nem érzékenyek a mosóvíz keménységére és kémhatására.

Anionos felületaktív anyagok

Az anionos tenzidek a vízben tenzidhatást kifejtő anionra és fémionra disszociálnak. A leggyakoribb felületaktív anyagok, a gyártott felületaktív anyagok több mint 90%-a anionos [103]. Széles körben alkalmazzák házi mosószerekben és ipari tisztítószerekben is. Habzó anyagok, szappanok, mosószerek gyakori összetevői, széles spektrumú tisztító hatással rendelkeznek. A leggyakoribb anionos tenzidek a lineáris alkil-benzol-szulfonsavak (LAS), nagy tisztítási hatékonyságuk és olcsó előállítási költségük miatt [103]. A LAS-molekulában (9.27. ábra) változó hosszúságú szénláncokhoz (C10-C14) szulfonált benzolgyűrű csatlakozik különböző izomer pozíciókban.



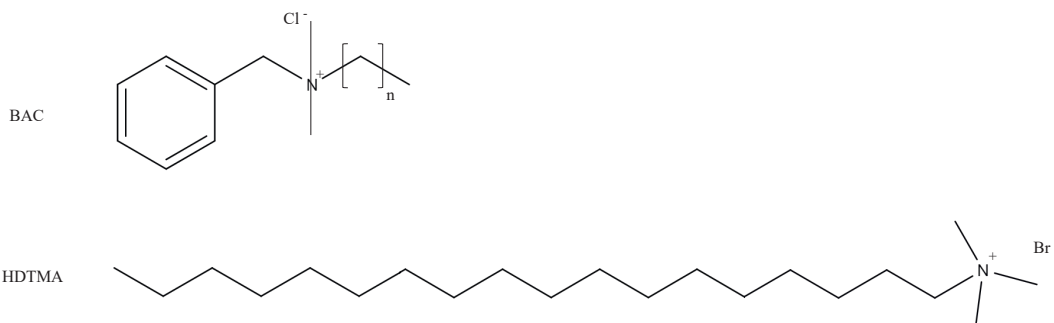
9.27. ábra

A lineáris alkil-benzol-szulfonsav (LAS), a nátrium-dodecil-szulfát (SDS) és az alkil-etoxi-szulfát (AES) szerkezete [104]

A forgalomban lévő **LAS** körülbelül 20 különböző, egymáshoz közeli homológ és izomer keveréke, mindegyikben egy para pozícióban szulfonált aromás gyűrű kapcsolódik a lineáris alkillánchoz. A szulfonsav adja a LAS vízdékonyságát, míg a lineáris szénhidrogénlánc az olajokhoz, zsírokhoz kötődik. A LAS nagyon vízdékony, ugyanakkor a $\log K_{ov}$ -értéke 2,5–4,5 között van, amely meghatározza a hidrofób jellemzőit és az oldott anyagokhoz való adszorpciós kapacitását, például szennyvíziszaphoz. A kibocsátást követően a vizekben a lebegő anyagokhoz adszorbeálódik [103]. Az anionos tenzidek másik csoportja a perfluorozott felületaktív anyagok, amelyeket tűzoltó habokban, samponokban, padlófényezőekben használnak. Ezek közül a két perzisztens szennyezőt, a perfluor-oktánsavat (**PFOA**) és a perfluor-oktán-szulfonátot (**PFOS**) részletesen a 9.10. fejezetben tárgyaljuk.

Kationos felületaktív anyagok

A kationos tenzidek vízben disszociálva tenzid hatású pozitív ionokat és anionokat (például klorid) képeznek. Az ionos felületaktív anyagokkal nem használhatók együtt, mert kicsapódnak, de nem ionos tenzidekkel kompatibilisek. Antisztatikus tulajdonságuk miatt öblítőekben, antimikrobiális tulajdonságuk miatt pedig fertőtlenítőszerekben használják. A legtöbb kationos tenzidnek egyenes alkillánca van 8–24 szénatommal. Jellemzően toxikusabbak, mint az anionos és nem ionos tenzidek, bizonyos ipari felhasználásnál azonban nem válthatók ki a kevésbé toxikus tenzidekkel. A kvaterner ammóniumvegyületek (**QAC**) a leggyakrabban használt kationos tenzidek. A QAC-ben az ammóniumcsoport minden hidrogénjét szerves gyök helyettesíti. A benzalkonium-klorid (**BAC**) a hexadecil-trimetil-ammónium-bromid (**HDTMA**) a kvaterner ammóniumvegyületekhez tartoznak, szerkezetüket a 9.28. ábra mutatja. Leggyakrabban ipari fertőtlenítésre használják, hogy a felületek tiszták és patogénmentesek legyenek.



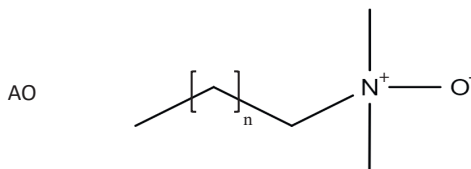
9.28. ábra

A benzalkonium-klorid (**BAC**) és a hexadecil-trimetil-ammónium-bromid (**HDTMA**) kvaterner ammóniumvegyületek szerkezete [104]

Amfoter felületaktív anyagok

Az amfoter tenzidek (iakerionos tenzidek) pozitív és negatív töltést is hordoznak (9.26. ábra), amelyek lehetnek pH-függők [106]. A kationos komponens gyakran egy amin vagy kvaterner ammónium-kation, míg az anionos rész jellemzően karboxilsav, kénsav vagy foszforsav (vagy ezek észterei). A leggyakrabban vizsgált amfoter felületaktív anyag az amin-oxid (**AO**) (9.29. ábra).

Az AO prekursora C12–C18 szénláncú alkil-dimetil-amin, a tercier amin lehet alifás, aromás, heterociklusos vagy aliciklusos [104]. Elsőként a hagyományos zsírsav alkanol-amidok kiváltására használták mosogatószerekben habzássegítőként. Antisztatikus tulajdonsága miatt a textiliparban és a gumiiparban is használják, valamint antibakteriális szerként dezodorokban [104]. Az amfoter tenzideket általánosságban kozmetikai termékekben, samponokban használják. A sejtek membránját felépítő foszfolipidek is az amfoter felületaktív anyagokhoz tartoznak [106].

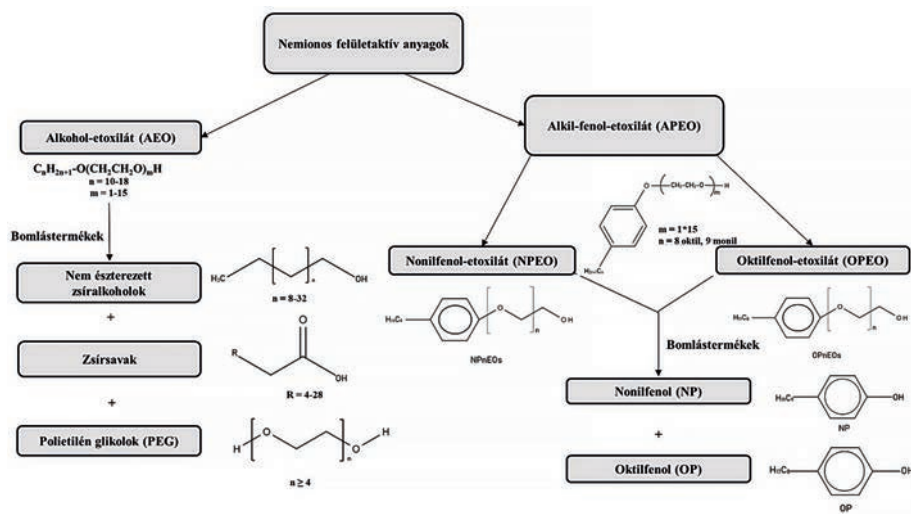


9.29. ábra

Az ammónium-oxid amfoter felületaktív anyag szerkezete [104]

Nem ionos felületaktív anyagok

A feji rész nem rendelkezik töltéssel, poláris csoportokat (például alkoholokat, fenolokat, étereket, észtereket vagy amidokat) tartalmaznak, amelyek vizes oldatban nem disszociálnak ionokra. Nagyon jól emulgeálják az olajat, így a szerves szennyeződések eltávolításában jó hatékonyságú anyagok, néhány jó habképző tulajdonsággal rendelkezik [103]. Gyakran együtt alkalmazzák anionos tenzidekkel. A leggyakrabban használt nem ionos felületaktív anyagok az APEO és az AEO. Az AEO-k alkillánc 12–16 szénatomú részből és 1–23 etoxilátegységből áll. Az APEO-knál az etoxilátegység száma megegyezik, míg az oktilfenol-etoxilátoknál 8, a nonilfenoloknál 9 etoxilátegységből épül fel. Az AEO és APEO tenzidek általános szerkezetét és gyakori bomlástermékeiket a 9.30. ábra mutatja.



9.30. ábra

A leggyakoribb nem ionos felületaktív anyagok és bomlástermékeik általános kémiai szerkezete (Knisz Judit és Dalkó Ilona készítette [103] alapján)

9.7.2. Sorsuk a környezetben

A felületaktív anyagok rendkívül széles körű, háztartási és ipari felhasználása miatt a különböző tenzidek és metabolitjaik nagy mennyiségben kerülnek a szennyvízbe, ahonnan a szennyvíztisztítóba vagy tisztítatlanul közvetlenül a környezetbe jutnak. Ma már számos területen biológiailag lebomló felületaktív anyagot használnak, ennek ellenére a tenzidek növekvő használata miatt magasabb koncentrációban találhatók meg a felszíni vizekben, üledékben, az iszapban és a talajban, mint más vizsgált vegyületek [4] [102]. A tenzidek a talaj vagy az üledék felszínén adszorpcióval megkötődhetnek, ezáltal csökken a toxicitásuk a környezetben, például a lineáris alkil-benzol-szulfonátok (LAS) esetén kimutatták, hogy a vízben oldott humuszanyagok csökkentették a LAS biológiai hozzáférhetőségét. A tenzidek környezetbe jutása miatti aggodalom egyik oka, hogy bár jelentős mértékben lebomlanak a szennyvíztisztítóban, kis részük bejut a felszíni vizekbe, talajba, üledékekbe, valamint akkumulálódik a szennyvíziszapban. A szennyvíziszapban akkumulálódott tenzidek antimikrobiális hatásuk miatt gátolni tudják az iszapban található mikroorganizmusok működését, ezáltal csökkenthetik az egyéb szennyező anyagok eltávolításának, lebomlásának hatékonyságát a szennyvíziszapban [104]. A különböző tenzidcsoportok különböző hatékonysággal bomlanak le, eltérő gyakorisággal és mennyiségben találhatók meg a környezetben (9.23. táblázat). Egyes tanulmányok viszonylag magas eltávolítási hatékonyságot (95–99%) mutattak ki szennyvíztisztítóban, más tanulmányok kevésbé hatékony eltávolítást tapasztaltak [4]. A környezetben főként mikrobiális hatásra degradálódnak. A biodegradációjuk elsősorban kémiai szerkezetüktől és a környezetre jellemző fizikai-kémiai sajátosságoktól függ. Például a nátrium-dodecil-benzol-szulfonát lebomlását alig befolyásolta a tengervíz sótartalma, azonban a megnövekedett hőmérséklet növelte a lebomlás sebességét. Az üledék jelenléte tovább segítette a lebomlást, ami feltehetően a tenzid és a baktériumok együttes jelenlétét biztosította.

9.23. táblázat

Néhány felületaktív anyag környezetben detektált koncentrációja [104]

Felületaktív anyag	Elhelyezkedés	Szint
LAS	Elfolyó szennyvíz	1090 mg/l
	Kezelt iszap	30200 mg/kg
	Felszíni víz	0,416 mg/l
	Üledék	0,01–20 mg/kg
AES	Szennyvíz	0,24–2,85 mg/l
	SZVTT-elfolyó	0,003–0,012 mg/l
QAC	Elfolyó szennyvíz	0,062 mg/l
	Kezelt iszap	5870 mg/kg
	Üledék	0,022–0,206 mg/l
BAC	Kórházi szennyvíz	6 mg/l
APE	Elfolyó szennyvíz	0,332 mg/l
	Kezelt iszap	81 mg/kg
AEO	SZVTT-elfolyó	0,002–0,017 mg/l
		0,001–0,0023 mg/l
		0,001–0,016 mg/l
		0,004–0,007 mg/l

Az anionos felültetaktív anyagok a legszélesebb körben felhasznált vegyületek, mivel rendkívül jó tisztító tulajdonsággal rendelkeznek. A legnagyobb mennyiségben a LAS-tenzideket használják fel, a legtöbb tanulmány is ezek, valamint a nonilfenol-etoxilát környezeti jelenlétét igazolja [4]. A LAS-tenzideket kimutatták szennyvíztisztítók kifolyó vizében 1,21 mg/l koncentrációban, a szennyvíziszapban 30,2 g/sz.a. kg koncentrációban volt mérhető, míg felszíni vizekben 0,4 mg/l koncentrációban is detektálták [104]. Az anionos LAS lebomlik a biofilmet képző aerob baktériumok által. Azonban a szennyvíztisztítóknak nem bomlik le maradéktalanul, és anaerob környezetben perzisztál. A LAS biodegradációjához szükséges az alkilánc terminális szénatomjának ómegaoxidációja, majd az ezt követő bétaoxidáció, azaz anaerob körülmények között ez a folyamat nem valószínű, hogy lejátsszódik [104].

A LAS-, AS-, AEO- és AES-tenzidek több mint 90%-át a másodlagos szennyvíztisztítás során eltávolítják, azonban az elsődleges tisztítás jóval mérsékeltebb hatékonyságú, így a primer effluensben megjelennek ezek a toxikus anyagok [104].

A kationos tenzidek pozitív töltése miatt 20–40%-uk a negatív töltéssel rendelkező lebegő anyaghoz kötődik. A QAC-k anaerob körülmények között elvileg biológiailag lebonthatók, de a lebomlást nagyban befolyásolja a kémiai szerkezet, az oldottoxigén-koncentráció, az anionos tenzidekkel való komplex képződés stb. [107]. Például a több mint 30 éven keresztül öblítőszerként használt bisz-(hidrogénezett faggyú alkil)-dimetil-ammónium-klorid (DTDMAC) biológiailag nem lebomló, perzisztens vegyületet kiváltották a biológiailag lebomló dietilészter-dimetil ammónium-kloriddal (DEEDMAC). A két vegyület között annyi a szerkezeti különbség, hogy a DEEDMAC-ban az etil és a hidrogénezett faggyú alkiláncok között két, gyenge észterkötés van [108]. A nem mindig hatékony biodegradáció és az anaerob körülmények között perzisztáló QAC-eket nagy mennyiségben detektálták üledékben és iszapmintákban [107]. Környezeti előfordulásuk összefüggést mutat az emberi tevékenységekkel, mint például szennyvíztisztítók kibocsátása, szennyvíziszap mezőgazdasági felhasználása [107].

Az amfoter amin-oxidok (AO) mind aerob, mind anaerob körülmények között könnyen bomlanak.

A nem ionos tenzidek közül az AEO-k a leggyakrabban használt tenzidek. Az alkohol-etoxilátokat az alkil-fenol etoxilátok (APEO-k) kiváltására használják Európában. Az AEO-tenzideket peszticidkészítményekben és spray-k adjuvánsaként is használják [4], ezzel szemben az APEO-k használatát korlátozzák toxikus bomlástermékeik miatt (9.30. ábra). Az AEO-k és az APEO-k viszonylag hasonló toxicitást mutatnak a vízi élőlényekre, de az AEO-k nagy része lebomlik a szennyvíztisztítás során, és a keletkező metabolitok kevésbé toxikusak, mint a kiindulási vegyület. Az APEO-k viszonylag könnyen bomlanak aerob körülmények között, de lebomlásuk anaerob körülmények között limitált. Az anaerob szennyvíztisztítás során az iszap APEO-tartalma 900–1100 mg/kg között volt, míg aerob körülmények között ez csupán 0,3 mg/kg [104]. Az APEO-k bomlástermékei, az NP és NPE akár több évtizedig is megmaradhatnak a vízi környezetben. Az NPE, bár kevésbé toxikus, mint az NP, a környezetben NP-vé bomlik. Az NP perzisztens a vízi környezetben, mérsékelten bioakkumulálódik, és rendkívül toxikus a vízi élővilágra. Hormonrendszer károsító hatása van, valamint kimutatták anyatejből, vérből, és összefüggésbe hozták rágcslók fejlődési rendellenességével [103] [109]. Mind az NP-t, mind az OP-t elsőbbségi veszélyes anyagként tartja nyilván az EU [110].

A nonilfenolt felszín alatti vízből 1 ng/l – 3,85 µg/l közötti koncentrációban mutatták ki, ahova feltehetően a felszínről, mezőgazdasági területekről bemosással került, valamint

szennyvízülepítőkből, latrinákból juthat a felszín alatti vizekbe. Palackozott vízből is kimutattak oktilfenolt, Spanyolországban 18,5 ng/l koncentrációban, Csehországban 1,3 ng/l medián koncentrációban, azonban Barcelonában a vizsgált kezelt ivóvízben nem volt kimutatható sem az NP, sem az OP. Élelmiszerekben számos országban mutattak ki NP-t osztrigában (235,8 ng/g), lazacban (123,8 ng/l), illetve tenger gyümölcseiben számos országban mértek magas értékeket. Zöldségfélékben az NP-koncentráció 5–50 µg/kg között volt svéd, spanyol és floridai vizsgálatokban. A legmagasabb koncentrációban a répában, tökben, almában és citrusfélékben találtak NP-t. Egy tanulmányban vizsgált összes élelmiszer 80%-a tartalmazott OP-t. Az APEO-metabolitok megtalálhatók az emberi szövetekben is, vérben, zsírszövetben, májban, magzatvízben, anyatejben, illetve vizeletben és hajban is kimutatták [111]. A metabolitok előfordulását különböző élőlényekben, illetve emberi szövetekben a 9.24. táblázat tartalmazza.

9.24. táblázat

Az APEO-metabolitok előfordulása különböző környezeti mintákban [111]

Vegyület	Minta típusa	Koncentráció
OP, OPEO, NP, NPEO	Emberi zsírszövet	NP 19–85 ng/g lipid; OP 0,58–4,07 ng/g lipid
NP	Anyatej	0,3 ng/mL
OP, NP	Köldökzsinórvér (plazma)	OP 1,15 ng/mL; NP 15,17 ng/mL
OP, NP	Emberi vér	n. d.–15,17 ng/mL
NP	Tenger gyümölcsei	46,6–197 µg/kg élő súly
OP, OPEO, NP	Anyatej	OP 0,12 ng/mL; OPEO 0,07–0,16 ng/mL; NP 32 ng/mL
OP, NP	Női zsírszövet	OP 4,5 ng/g; NP 57 ng/g
OP, NP	Anyatej	OP 1,28 ng/mL; NP 4,47 ng/mL
NP, NPEO	Halepe	NP 6–13 µg/mL; NP1EO 18–21 µg/mL; NP2EO 75–135 µg/mL
OP, NP	Kagylófélék	OP n. d.–6 µg/kg élő súly; NP 147 µg/kg élő súly
OP, NP	Halepe	OP 374–441 ng/g; NP 4957–29218 ng/g
OP, NP	Emberi vizelet	OP 4,09 ng/mL; NP 2,77–3,84 ng/mL
NP	Saláta és leveles kel	1,18–926,9 µg/kg friss súly
NP	Zöldségek és gyümölcsök	<0,3–11 µg/kg friss súly
OP, NP, NPEO	Talajvíz, sertésvér	talajvíz: OP 0,05–0,82 µg/L; NP <0,025–0,043 µg/L; NP1EO <0,025–2,27 µg/L; NP2EO <0,025–0,69 µg/L; sertésvér: OP < 0,5–566,32 µg/L, NP 1,02–56,94 µg/L; NP 96–3000 ng/g d.w.; NPEO 0–300 ng/g száraz súly
NP, NPEO	Kagylók	NP 96–3000 ng/g száraz súly; NPEO 0–300 ng/g száraz súly
OP, NP	Anyai vér és magzatvíz	OP 5,46 ng/mL és 5,72 ng/mL; NP 9,38 ng/mL és 8,44 ng/mL
OP, NP	Kagylók	OP 0,8–176,1 ng/g száraz súly; NP n. d.–263,8 ng/g száraz súly
NP	Élelmiszer	0,02–10,3 µg/kg
OP, NP	Hal	OP n. d.–1,78 ng/g élő súly; NP n. d.–3,27 ng/g élő súly

Megjegyzés: n. d.: nem detektált

9.7.3. Hatásuk a környezetre és az egészségre

A megnövekedett tenzidhasználat következtében a környezetbe kikerült felületaktív anyagok jelentősen befolyásolják az ökoszisztémát, toxikus hatásuk a baktériumoktól kezdve egészen az emlősökig megnyilvánul [104]. A felszíni vizekbe kerülve hígulnak, toxikus hatásuk csökkenhet.

Az anionos tenzidek képesek kötődni a bioaktív makromolekulákhoz, például a peptidekhez, enzimekhez, DNS-hez, aminek következtében megváltoztathatják a molekula szerkezetét és a felszíni töltését, ezáltal befolyásolhatják biológiai funkcióját is. A kationos QAC-eket tekintik a legtoxikusabb tenzideknek, a víziállatokban patológiai, élettani és biokémiai változásokat okoznak. Toxicitásukat kimutatták halaknál, vízibolhákban, algáknál, kerekesszerveknél és szennyvíztisztítók mikroorganizmus-közösségénél [107]. A vízi növényekben képesek felbontani a klorofil-fehérje komplexet, illetve károsítják a sejtthártyát, ami késlelteti a metabolizmust és a növekedést. A kationos tenzidek elsődleges kötőhelye a baktériumok belső membránja. A QAC-k például hosszú alkilláncokkal átrendezik a baktériumok sejtmembránját. További problémát közvetlen toxikus hatásuk mellett azzal is okozhatnak, hogy habot képeznek, és csökkentik az oxigénszintet, amivel rontják a vízminőséget [103].

A nem ionos tenzidek a baktériumokon különböző fehérjékhez, membrán foszfolipidekhez kapcsolódnak, megnövelik a membrán, illetve a vezikulumok áteresztőképességét, ami sejtpusztuláshoz vagy károsodáshoz vezet, ezáltal kifejtve az antimikrobiális hatást. Az amfoter AO-k szintén erősen toxikusak [104].

Bár egyes tenzidek toxicitása viszonylag alacsony, egyre nagyobb figyelmet kapnak a metabolitok. Az egyik legnagyobb környezeti kockázatot az APEO-metabolitok jelentik, az NP és OP okoznak egyre nagyobb aggodalmat. Az APEO-k körülbelül 80%-át a nonilfenol-etoxilát adja, amelynek számos metabolitja ismert. Közülük a nonilfenol és az oktilfenol vizsgálták alaposabban, de a többről is vannak adatok (NP1EC, NP2EC, NP1EO, NP2E).

A nonilfenolnek számos izomere létezik, amelyek eltérő előfordulással, perzisztenciával és EDC-hatással rendelkeznek. A biodegradációnak is eltérő módon állnak ellen, így az izomerspecifikus tulajdonságokat is figyelembe kell venni az ökológiai és egészségügyi hatások vizsgálatokor [112]. Bár van olyan tanulmány, amely azt találta, hogy az NP nem akkumulálódik és féléletideje szivárványos pisztrángban 24–48 óra, a tanulmányok többsége megerősített az APEO-metabolitok akkumulációját több vízi élőlény esetében is [111]. Az eltérő eredmények egyik oka lehet a vizsgált izomerek közötti különbség.

Számos országban (például a legtöbb európai ország, Kanada, Japán) a nonilfenol-etoxilátokat más tenzidekkel, például akohol-etoxilátokkal helyettesítik, amelyeket környezetbarátabb anyagoknak tartanak. Az NP és OP felkerültek a veszélyes anyagok listájára, mivel az endokrin rendszert károsító hatásuk van (EDC-k), de mind közül az NP-t tekintik a legveszélyesebbnek [103].

1983-ban publikálták az első adatokat a nonilfenol hormonmoduláns hatásáról, amelyeket későbbi adatok megerősítettek. Az NP mellett más APEO-metabolitról is kimutatták, hogy ösztrogénhatást vált ki halakban, például az OP. A nonilfenol az ösztrogénen kívül hatással volt a kortikoszteroid-elválasztásra (csökkentette), illetve a noradrenalin-elválasztásra is. Mivel az NP számos izomerrel rendelkezik, amelyek mind eltérő mértékű ösztrogénhatással bírnak, ezért a jövőbeni kutatásoknak fontos elkülöníteni a vizsgálatok során a különböző izomereket [112].

Az EDC-hatáson túl az APEO-k befolyásolják a kognitív funkciókat és a gyulladást, apoptózist (programozott sejtihalál) okoznak az idegrendszer sejtjeiben. Mind az NP és OP képes akkumulálódni a szövetekben és allergiás reakciót kiváltani. Egérben kimutatták, hogy mindkét metabolit aktiválta azokat a T-limfocitákat, amelyek az asztma kiváltásában és fenntartásában fontosak,

illetve kimutatták, hogy az NP hatással volt a limfociták és makrofágok (immunsejtek, amelyek az allergiás reakciókban is részt vesznek) immunválaszára [111]. Az APEO-metabolitok egészségkárosító hatásai közül az EDC-hatások egyértelműen bizonyítottak, azonban ahhoz, hogy a további potenciális káros hatásait teljesen megismerjük, további vizsgálatok szükségesek. A 9.25. táblázat az egyes felületaktív anyagok toxikusságát mutatja be különböző modell szervezeteken.

9.25. táblázat

Felületaktív anyagok toxikus hatása különböző szervezetekre [104]

	Szervezetek	Felületaktív anyag	Végpont	Koncentráció mg/l
Baktériumok	<i>Vibrio fischeri</i>	SDS	EC ₅₀ -Lumineszcencia 15 perc	2,6
	<i>Vibrio fischeri</i>	LAS	EC ₅₀ - Lumineszcencia 30 perc	109,7
	<i>Pseudomonas putida</i>	LAS	EC ₅₀ -Növekedésgátlás 16 óra	33,4
	<i>Vibrio fischeri</i>	QAC	EC ₅₀ - Lumineszcencia 30 perc	0,5
	<i>Pseudomonas putida</i>	QAC	EC ₅₀ -Növekedésgátlás 16 óra	6,9
	<i>Phosphobacterium phosphoreum</i>	AO	EC ₅₀ - Lumineszcencia 15 perc	2,4
	<i>Microcystis aeruginosa</i>	AE	Becsült EC ₁₀ - Sejtsűrűség	0,154
Algák	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	SDS	IC ₅₀ - Sejtsűrűség 72 óra	36,58
	<i>Dunaliella sp</i>	LAS	EC ₅₀ - 24 óra	3,5
	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	AES	EC ₅₀ - Sejtsűrűség 72 óra	3,5
	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	AES	IC ₅₀ - Sejtsűrűség 72 óra	2,18
	<i>Dunaliella sp</i>	QAC	EC ₅₀ - 24 óra	0,79
	<i>Lemna minor</i>	AE	Becsült EC ₁₀ - levélszám	0,101
	<i>Navicula pelliculosa</i>	AE	Becsült EC ₁₀ - Sejtsűrűség	0,140
	<i>Artemia salina</i>	SDS	LC ₅₀ - Lárvahalandóság 24 óra	41,04
Rákfélék	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	LAS	EC ₅₀ -Immobilizáció 48 óra	5,96
	<i>Artemia franciscana</i>	AES	LC ₅₀ - Ráklárva-halandóság 72 óra	23,92
	<i>Daphnia magna</i>	QAC	EC ₅₀ - Immobilizáció 24 óra	0,38
	<i>Daphnia magna</i>	AO	EC ₅₀ - Immobilizáció 48 óra	6,8
	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	AE	EC ₅₀ - Immobilizáció 48 óra	0,39
	<i>Physa acuta</i>	SDS	EC ₅₀ -Halálozás 24 óra	27,2
	<i>Paracentrotus lividus</i> (Fekete kősün)	SDS	EC ₅₀ -Fertilizációs ráta	3,2
Hal	<i>Carassius auratus</i> (aranyhal)	LAS	EC ₅₀ - Immobilizáció 48 óra	5,1
	<i>Gambusia affinis</i> (szúnyogirtó fogasponty)	SDS	EC ₅₀ - Immobilizáció 48 óra	40,15
	<i>Salmo gairdneri</i> (Szivárványos pisztráng)	AES	EC ₅₀ - Immobilizáció 48 óra	10,84
	<i>Salmo gairdneri</i> (Szivárványos pisztráng)	QAC	EC ₅₀ - Immobilizáció 48 óra	1,21
	<i>Pimephales promelas</i> (Tüzcsele)	AE	NOEC- Túlélés	4,35
Kétéltű	<i>Xenopus laevis</i> (Dél-afrikai karmosbéka)	AES	LC ₅₀ - 72 óra	6750

9.8. Szerves fertőtlenítési melléktermékek

Az ivóvíz klórozásának bevezetése az 1900-as évek elején jelentősen csökkentette az ivóvíz eredetű fertőző megbetegedések okozta halálozást, és sokan a 20. század egyik legjelentősebb közegészségügyi sikerének tekintik. Az ivóvíz eredményes fertőtlenítését követően a fertőtlenítést kiterjesztették a fürdőkre és az úszómedencékre is, ami hatékony módja a fürdővíz fertőtlenítésének és a fertőzések megelőzésének [113].

Az ivóvíz fertőtlenítésére különböző oxidálószereket, például klórgázt, folyékony nátrium-hipokloritot (NaOCl), helyben előállított klór-dioxid-gázt, klór-amin-gázt, illetve helyben előállított ózont használnak, amelyek közül az aktív klór hatóanyagú szereket használják a leggyakrabban Magyarországon. A medencék fertőtlenítésére az aktív klórt használják a legszélesebb körben, klórgáz, folyékony nátrium-hipoklorit vagy szilárd klórmész (kalcium-hipoklorit, $\text{Ca}[\text{ClO}]_2$) formájában. A fertőtlenítés során – legyen az UV vagy az előbb felsorolt anyagok – a mikrobák nagy része elpusztul. Rook hívta fel a figyelmet 1974-ben, hogy a hipoklórossav (HClO) és hipobromóssav (HBrO) reakcióba lép természetesen előforduló szerves anyagokkal (*natural organic matter* – NOM), amelynek eredményeképpen fertőtlenítési melléktermékek (*disinfection by product* – DBP) keletkeznek. Azóta újabb, klór hozzáadásakor keletkező fertőtlenítési melléktermékeket azonosítottak az ivóvízben, például haloecetsavakat és halogénezett acetonitrileket stb. [4] [114]. 1976-ban az Amerikai Egyesült Államok Nemzeti Rákkutató Intézete arról számolt be, hogy a kloroform (triklórmetán, CHCl_3) – az egyik trihalometán (THM) –, amely a klórozás hatására keletkezhet a szervesanyag-tartalmú ivóvízben, patkányokban rákkeltő hatású. Ezért jogszabályban rögzített (házánkban a 201/2001. Kormányrendeletben [66]) az ivóvízben megengedhető maximális THM-koncentráció.

Az ammónia-/ammóniumtartalmú víz klórozása során biocid hatású klóraminok keletkezhetnek (monoklór-amin, diklór-amin, triklór-amin), amelyekben a klór kötött állapotúnak tekinthető.

Ha a klórt túladagolják, és ezért magasabb koncentrációban kerül ki az aktív klór a vízhálózatba, annak szintén egészségkárosító hatása van, ezért jogszabályban rögzített (házánkban a 201/2001. Kormányrendeletben) az aktív klórformák (például kötött aktív klór) maximálisan megengedhető mennyisége az ivóvízben.

Az úszómedencék vizében az elmúlt 35 év vizsgálati során több mint 100 különböző DBP-t azonosítottak [113]. Körülbelül 600 ismert DBP-t mutattak ki az ivóvízben. A leggyakrabban vizsgált szerves DBP-vegyületcsoportok a trihalometánok (*trihalomethanes* – THMs) és a haloecetsavak (*haloacetic acids* – HAAs) [115].

A klórozás melléktermékei hatékonyan eltávolíthatók az ivóvízből, például UV-fénnyel, ózonkezeléssel vagy aktívszén-szűrő alkalmazásával.

9.8.1. A szerves DBP-k keletkezése, fizikai-kémiai tulajdonságai

A felszíni és felszín alatti vizekben természetesen előforduló szerves anyagok vannak, melyek huminsavak, fulvinsavak, aminosavak, szénhidrátok, lipidek, ligninek, gyanták és szerves savak keveréke. Ezek közül a huminsavakat és a fulvinsavakat tekintjük a fertőtlenítési melléktermékek elsődleges prekursorainak [4]. A legtöbb fertőtlenítőszer erős oxidálószer is, ezért oxidálják (egyesek halogénezik is) a természetes szerves anyagokat.

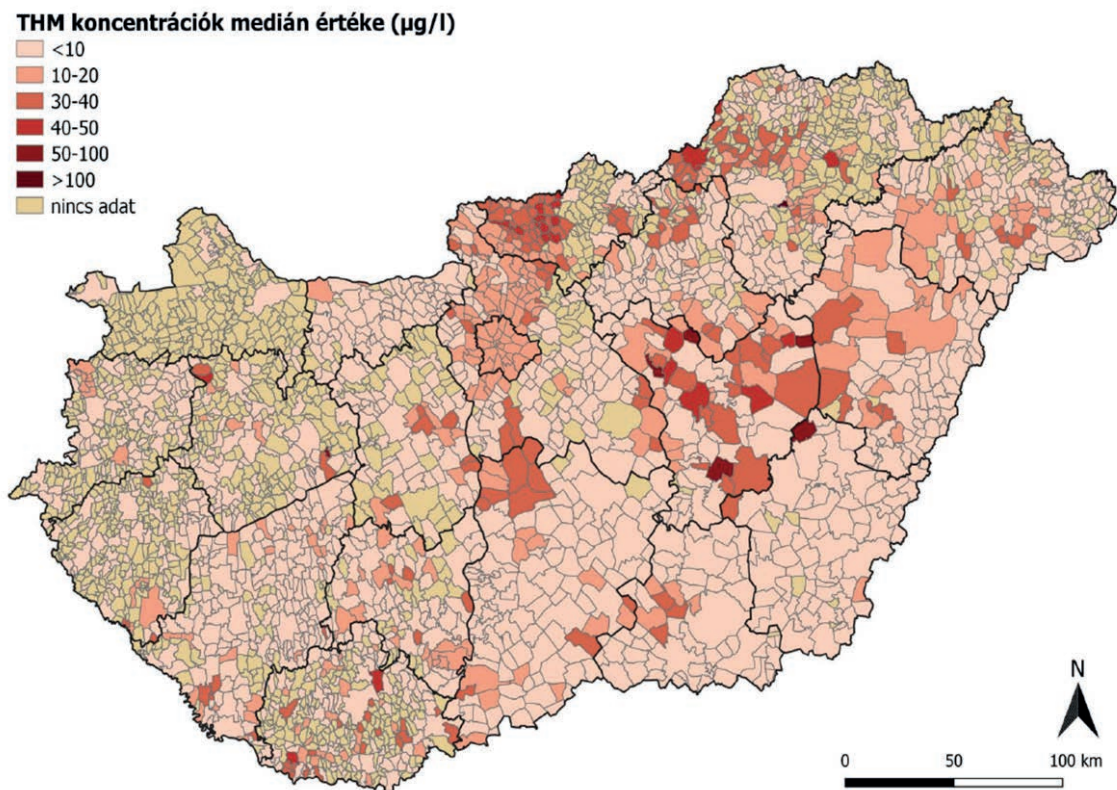
Klórozási melléktermékek

A szabad aktív klór az oldott szerves anyagokkal (*dissolved organic matter* – DOM) reagál. A tavak, folyók vizében a humin- és fulvinsavak a teljes DOC (oldott szerves szén) 50–90%-át teszik ki a tavak, folyók vizeiben, és igen reakcióképesek a klórral. A DOC-maradék frakcióját hidrofil savak (<30%), szénhidrátok (10%), egyszerű karbonsavak (5%) és proteinek/aminosavak (5%) teszik ki. A szénhidrogének és karbonsavak reakcióképessége a klórral alacsony, feltehe-

tően nem járulnak hozzá a DBP-képződéshez. Ezzel szemben a hidrofil savak (például citromsav, aminosavak) DBP képződését eredményezik. A reakciók eredményeként különböző halogénezett DBP keletkezhet ($\text{HOCl} + \text{DOM} \rightarrow \text{DBP}$), például trihalometánok (**THM**), haloecetsavak (**HAA**), haloacetonitrilek (**HAN**), klorálhidrát (triklór-etán-diol, $\text{CCl}_3\text{-CH}[\text{OH}]_2$), klórpikrin (triklór-nitrometán, $\text{CCl}_3\text{-NO}_2$).

A szabad aktív klór három fő módon lép reakcióba a víz szerves anyagaival: oxidáció, addíció, szubsztitúció. A legtöbb klórozott DBP oxidációval és szubsztitúcióval keletkezik (például **THM**, haloecetsavak). Amennyiben a szerves anyagban kettős kötés található, addíció (a klóratomoknak a szerves molekulába való beépülése) történhet. Számos kettős kötést tartalmazó vegyület esetében ez a reakció túl lassú ahhoz, hogy a vízkezelésben jelentősége legyen. A **THM**-ek és a haloecetsavak a két leggyakoribb DBP-k, amelyek klórozás során keletkeznek.

A **THM**-ek általános képlete: CHX_3 , ahol X: egy halogén atom, leggyakrabban Cl vagy Br. A kloroform (CHCl_3) a leggyakrabban detektált **THM**, amely huminsavakkal történő, egymást követő reakciók sorozatából keletkezik, ez a reakció lúgos közegben gyorsabban zajlik [114]. A kezelt vízben gyakran a klórozott melléktermékek mellett bromoform (CHBr_3) is keletkezik, mivel a vízben oldott klór a bromidot (Br) hipobrómossavvá (HOBr) oxidálja. A bróm ezután reakcióba tud lépni a szerves anyaggal ugyanúgy, mint a hipoklórossav (HOCl), és klórt és brómot is tartalmazó DBP-k keletkeznek [114]. A **THM**-ek ivóvíz-határértékkel szabályozott vegyületei a kloroform, bromoform, dibróm-klórmetán (CHClBr_2), bróm-diklórmetán (CHBrCl_2) (9.26. táblázat). A Magyarországon jellemző **THM**-értékeket a 9.31. ábra mutatja.



9.31. ábra
Magyarországra jellemző **THM**-koncentrációk [116]

A *haloecetsavakra* (az ecetsav halogénszubsztituált formáira) vonatkozóan Magyarországon nincs ivóvízminőségi határérték, de egyes országokban (például USA) 5 vegyületét (HAA5) szabályozzák: bróm-ecetsav (CH₂Br-COOH), dibróm-ecetsav (CHBr₂-COOH), klór-ecetsav (CH₂Cl-COOH), diklór-ecetsav (CHCl₂-COOH), triklór-ecetsav (CCl₃-COOH) (9.27. táblázat). Legnagyobb mennyiségben klórozás során keletkeznek, de képződhetnek klóramin, klór-dioxid és ózonos kezelés hatására is.

A *haloacetonitrilek* (HAN) olyan nitrilcsoportot (CN-) tartalmazó szerves vegyületek csoportja, amelyek a klór, klóramin és klór-dioxid használatakor keletkezhetnek. Egyes vegyületek toxikusak, koncentrációjuk növekszik a pH csökkenésével és a hőmérséklet növekedésével. Gyorsan kialakulnak, de lebomlásuk hidrolízissel lassú. A diklór-acetonitril (CHCl₂-CN) a leggyakoribb melléktermék.

Klór-dioxid-reakciók

Klór-dioxidos fertőtlenítéskor az alábbi egyenletben látható módon mérgező szerves vegyületek, kloritok (ClO₂⁻) és klorátok (ClO₃⁻) keletkezhetnek, amelyek koncentrációja elsősorban a kezelt víz szervesanyag-tartalmától függ: $2 \text{ClO}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

A klór-dioxid természetesen előforduló szerves és szerves anyag jelenlétében gyorsan bomlik kloriddá (Cl⁻), klorittá (ClO₂⁻) és kloráttá (ClO₃⁻) [117].

A klórozással ellentétben, a klór-dioxid fertőtlenítési hatékonysága nem változik a pH-val, és az ammónia jelenléte sem befolyásolja, továbbá nem oxidálja a bromidot. A klórral szemben a klór-dioxid csak oxidációs reakciókban vesz részt, addíció és szubsztitúció nem történik, így érthető, hogy jellemzően miért nem keletkeznek szerves klórvegyületek klór-dioxid-kezelés hatására. Ennek ellenére kimutatták HAA- (diklór-, bróm-klór- és dibróm-ecetsav) képződést klór-dioxidos fertőtlenítés során, és a kilenc bróm-klór-HAA-vegyület szintje magasabb volt a klóros vagy klóraminos fertőtlenítéshez képest [117]. A vízben jelen lévő bromid általában nem oxidálódik klór-dioxid hatására, de napfénynek kitett vízbázisok esetében az üzemelőnek számolnia kell bromát jelenlétével klór-dioxidos kezelés esetén is [114] és dibróm-ecetsav képződésével is [117].

Klóramin-reakciók

A klóramin használata mellett THM-ek, haloecetsavak, klór-hidrát, hidrazin (diamin, NH₂-NH₂), cianogén vegyületek (hidrogén-cianidra bomló vegyületek), nitrát, nitrit, szerves klóraminok és 1,1-diklórpronán (CHCl₂-CH₂-CH₃) keletkezhet [114]. Nagyon alacsony mennyiségű szerves nitrogén jelenléte már elegendő szerves klóraminok keletkezéséhez. A monoklóramin könnyen átadja a klóratomját a szerves aminoknak, így halogénezett szerves aminok keletkeznek. Halogénezett acetonitrilek (HAN) és nem halogénezett acetonitrilek akkor keletkeznek, amikor a klóramin humuszanyagokkal és aminosavakkal lép reakcióba.

Ózonreakciók

Az ózon (O₃) képes oxidálni a bromidot hipobromittá és bromáttá, a hipkloritot pedig kloráttá. A bromidion jelenléte a nyersvízben további DBP-k kialakulását eredményezi, például bromoform,

dibróm-acetonitril (DBAN, $\text{CHBr}_2\text{-CN}$), dibróm-aceton ($(\text{CH}_2\text{Br})_2\text{-CO}$) [114]. Ózonos kezelés során formaldehid- (HCHO-) képződés is történhet.

A klórozással és ózonos kezeléssel összefüggésbe hozott szerves DBP-k medián koncentrációját a 9.26. táblázat mutatja.

9.26. táblázat

Jellemző klóros és ózonos kezelés következtében kialakuló szerves melléktermékek medián koncentrációja [114]

DPB-k	Medián koncentráció ($\mu\text{g/L}$):	
	klórozás	ózonozás
Trihalometánok (THM)	40	<1,0
Kloroform	15	–
BDCM	10	–
DBCM	4,5	–
Bromoform	0,57	<1,0
Haloacetonitrilek (HAN)	2,5	<1,0
TCAN	<0,012	–
DCAN	1,1	–
BCAN	0,58	–
DBAN	0,48	<1,0
Haloketonok	0,94	–
DCPN	0,46	–
TCPN	0,35	–
Halocetsavak (HAA)	20	<5,0
MCA	1,2	–
DCA	6,8	–
TCA	5,8	–
MBA	<0,5	<1,0
DBAN	1,5	<5,0
Aldehidek	7,8	45
Formaldehid	5,1	20
Acetaldehid	2,7	11
Glioxalát	–	9
Metilglioxál	–	5
Klorál-hidrát	3	–
Ketosavak	–	75
Triklór-fenol	<0,4	–

Az DBP-k kialakulását és koncentrációját számos tényező befolyásolja: a nyersvíz fizikai és kémiai tulajdonságai (például összetétele, hőmérséklete) a fertőtlenítőszer típusa, a rendszer működésének körülményei (például a víz tartózkodási ideje, biofilm jelenléte és minősége). A fürdővizekben emellett a fürdőt használók higiénés szokásaitól, illetve a medence feltöltésére szánt víztől, amely lehet ivóvíz, tengervíz vagy termálvíz, valamint a vízben lévő oxidálható szerves anyagoktól. A fürdővizekben az oxidálható szerves anyag egyrészt a feltöltésre szánt vízből, másrészt a medencét használók által bejuttatott szerves anyagokból ered (például vizelet, izzadság, orr- és gége-nyálkahártyaváladék, bőrdarabok, haj, kozmetikumok, napkrémek, egyéb kozmetikai és testápoló szerek használatából stb.). A valós rendszerben ezek a faktorok mind kölcsönhatásban vannak egymással, így a DBP-k kialakulásának rizikóbecslése nehéz. Az USA-ban végzett, 35 ivóvíztisztító telep DBP-vizsgálata során a THM-ek (44 $\mu\text{g/l}$) voltak a legnagyobb arányban kimutathatók, amit a halocetsavak követtek (21 $\mu\text{g/l}$). A kloroform a leggyakoribb melléktermék, de brómozott THM-ek is előfordulnak magas brómtartalmú víz klórozása esetén. Magyarországon

az össz-THM (kloroform, bromoform, dibrom-klórmetán, bróm-diklórmetán, 50 µg/l), valamint a szerves bromátok (10 µg/l) és klorit (200 µg/l) mennyiségét szabályozzák határértékkel az ivóvízben [201/2001. (X. 25.) Korm. rendelet]. A szabályozott szerves DBP-k listáját és a határértékeket a 9.27. táblázat mutatja. A szabályozott DBP-k alatt azokat értjük, amelyek határértékeire a WHO javaslatot tesz, illetve egyes országokban a helyi szabályozások határértékeket írnak elő.

9.27. táblázat

A szabályozott szerves fertőtlenítési melléktermékek és határértékek (*: helyi éves átlag) [118]

DBP	WHO által javasolt határértékek (ug/l)	Ausztráliai határértékek (ug/l)	USA határértékek (ug/l)	Magyarországi határértékek (ug/l)
Trihalometánok (THM)				
Összes THM	–	250	100 *	50
kloroform	200	–	–	–
bromoform	100	–	–	–
dibrom-klórmetán	100	–	–	–
bróm-diklórmetán	60	–	–	–
Haloecetsavak (HAA5)				
Monoklór-ecetsav	20	150	–	–
Diklór-ecetsav	50	100	–	–
Triklór-ecetsav	100	200	–	–
Haloacetaldehidok				
Klór-hidrát	–	20	–	–
Haloactonitrilek				
Dibrom-acetonitril	70	–	–	–
Diklór-acetonitril	20	–	–	–
Triklór-acetonitril	1	–	–	–
Egyéb DBP-k				
Formaldehid	–	500	–	–
2,4,6-triklór-fenol	200	–	–	2
N-nitozo-dimetil-amin (NDMA)	0,1	0,1	0,04	–

A WHO állásfoglalása szerint a fertőtlenítési hatékonyságot kell szem előtt tartani. Amennyiben szükséges, a DBP-határértéket át lehet lépni a fertőzésveszély megakadályozása érdekében, a fertőtlenítési hatékonyságot nem szabad veszélyeztetni a DBP-határértékek betartása érdekében [119]. Az utóbbi években egyre nagyobb figyelem fordult a nem szabályozott DBP-k felé, mivel gyakran toxikusabbak, mint a szabályozottak, így potenciális egészségügyi kockázatot jelentenek.

A nem szabályozott szerves DBP-k főbb csoportjait alább ismertetjük [115].

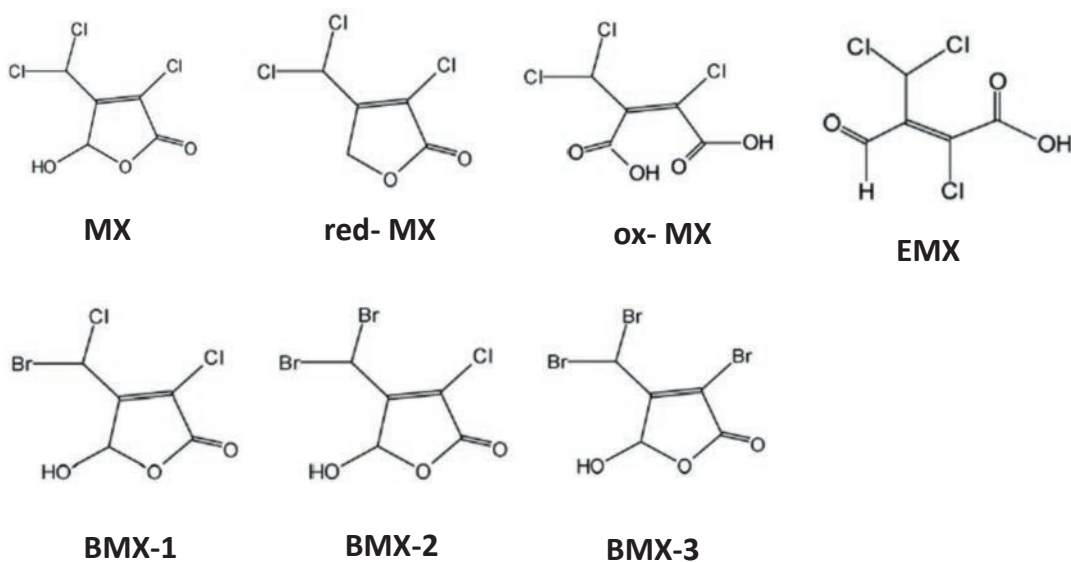
A *halonitrometánok* (HNM) halogénezett és nitrocsoportot (-NO₂) tartalmazó metánszármazékok. Kilenc vegyületet sorolunk ide, amelyek közül a triklór-nitrometán (klórpikrin, CCl₃-NO₂), a diklór-nitrometán (CHCl₂-NO₂) és a brom-klór-nitrometán (CHBrCl-NO₂) a leggyakoribbak. A HNM-ek koncentrációja a klór- vagy klóraminkezelést megelőző ózonizálás hatására növekszik. Az ivóvízhálózatokban mennyiségük általában 0,16–1,5 µg/l között van.

A *haloetonok* (HK) karbonilcsoportot (=C=O) tartalmazó halogénezett szerves vegyületek, illékonyak. Hat idetartozó vegyületet azonosítottak az ivóvízhálózatokban, amelyek közül a triklórpropán (C₂H₃Cl₃-CO) és a diklórpropán (C₂H₃Cl₂-CO) a leggyakoribb. Magas pH-n (>7) nem stabilak hidrolitikus lebomlásuk miatt. Karcinogének és mutagének, de nincs rájuk határérték. Koncentrációjuk 1,23–8,6 µg/l között változik általában az ivóvízhálózatokban.

A *haloacetamidok* (HAM) az acetamid (CH₃-CO-NH₂) halogénezett származékai, közülük 13 vegyületet azonosítottak az ivóvízben. A leggyakoribbak a dibrom-acetamid (CHBr₂-CO-NH₂),

a diklór-acetamid ($\text{CHCl}_2\text{-CO-NH}_2$) és a triklór-acetamid ($\text{CCl}_3\text{-CO-NH}_2$). Klóraminos és ózonos kezelés hatására keletkeznek, amikor biofiltrációt nem alkalmaznak, ilyenkor a haloacetonitrilek hidrolíziséből **HAM** keletkezik. Koncentrációjuk 1,5–7 $\mu\text{g/l}$ között jellemző az ivóvizekben.

A *halofuránok* (**HF**) a furán ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, egy oxigén heteroatomot is tartalmazó öttagú, telítetlen gyűrűs [aromás] vegyület) halogénezett származékai. Első képviselőjüket, a 3-klór-4-(diklór-metil)-5-hidroxi-2(5H)-furánt, vagy más néven a mutagén-X (**MX**) vegyületet cellulózüzemben azonosították mint klórozási mellékterméket, majd ivóvízből is detektálták. A korai vizsgálatok során jellemzően <60 ng/l koncentrációban detektálták, de a későbbi vizsgálatok során gyakran 100 ng/l felett volt, előfordult 850 ng/l koncentrációban is [117]. Nagyon alacsony koncentrációja miatt nem figyeltek fel rá korábban, azonban alacsony koncentrációban is rendkívül potens mutagén. Mára több izomerét azonosították, például az EMX oxidált és redukált formáit (ox-MX, red-MX), valamint brómozott analógjait (**BMX**). Az MX vegyületek kémiai szerkezetét a 9.32. ábra mutatja.



9.32. ábra

Az MX-vegyület és néhány MX analóg kémiai szerkezete [4]

A *haloaldehidek* (**HAL**) aldehidcsoportot (CHO-) tartalmazó halogénezett szerves vegyületek. A harmadik legnagyobb mennyiségben előforduló **DBP**-k az USA-ban, 10 idetartozó vegyület ismert, amelyek közül a triklór-acetaldehid ($\text{CCl}_3\text{-CHO}$) és a diklór-acetaldehid ($\text{CHCl}_2\text{-CHO}$) a leggyakoribb. A dihalogénezett **HAL**-vegyületek jellemzően klóraminos és ózonos kezelés hatására keletkeznek. Feltehetően az ózon növeli az alacsony molekulású oxigéntartalmú szerves melléktermékek kialakulását, mint az aldehidek, amelyek haloaldehidekké alakulnak. A trihalogénezett vegyületek gyakrabban alakulnak ki, amikor klóramin helyett klórt használnak. Az aldehidek potenciálisan egészségre káros vegyületek, hatásuk még nem pontosan ismert, így csak néhány aldehidre határoztak meg toxicitásértéket.

A N-nitrozaminok (**NA**) az N-nitrozo-dimetil-amin (**NDMA**, dimetil-nitrozamin, $(\text{CH}_3)_2\text{-NNO}$) homológjai, jellemző funkciós csoportjuk a nitrozocsoport ($-\text{N-N}=\text{O}$). Medencék, szennyvizek, felszín alatti vizek, valamint az ivóvizek jellemző vegyülete, amely a monoklóramin és szerves amin prekursorok reakciójából képződik klóraminos fertőtlenítéskor. Továbbá nitrozamin prekursor jelenlétében a nitrit klórozása is NA kialakulását eredményezi. Nyolc gyakran előforduló

NA-vegyület jellemző az ivóvízben, amelyek közül az NDMA a leggyakoribb, előfordulását az ózonos kezeléssel hozták összefüggésbe. Mennyisége jellemzően a ng/l nagyságrendben található, 10–90 ng/l között, ami lényegesen alacsonyabb a többi DBP-hez képest. Alacsony koncentrációban is toxikus.

A jódozott DBP-k (I-DBP) a nem szabályozott DBP-k egy újabb csoportját alkotják, amelyek koncentrációja 0,54–0,9 µg/l között jellemző. Klórral, klóraminnal és ózonnal kezelt, jódot tartalmazó ivóvízben található. Öt jódecetsav-vegyületet és hat jód-THM-vegyületet sorolunk az I-DBP-k közé, amelyek közül a leggyakoribb a jódecetsav (CH₂I-COOH) és a jódoform (IF, trijód-metán, CHI₃). Kellemetlen („kórházi”) ízt kölcsönöznek az ivóvíznek.

9.8.2. Hatásuk az egészségre

A fertőtlenítés kulcsfontosságú az ivóvízben előforduló patogén mikroorganizmusok okozta fertőzések megelőzésében, amelynek nem kívánt mellékhatása a fertőtlenítés következtében képződő melléktermékek. A DBP-k komplex keverékek formájában található meg az ivóvízben, illetve a kezelt fürdővizekben, valamint különböző módokon (gyomor, bőr, légutakon keresztül) juthatnak az emberi szervezetbe. Emberre kifejtett közvetlen hatásuk meghatározása komoly kihívást jelent. A különböző toxikológiai, karcinogenitást és mutagenitást vizsgáló tesztek, állatkísérletek, humán sejtvonalon végzett vizsgálatok mellett az epidemiológiai vizsgálatok szolgálnak eredményel. Legelőször a kloroformról mutatták ki, hogy feltehetően rákkeltő hatása az emberben, majd a többi THM-ről és további DBP-ről mutatták ki, hogy karcinogén hatást mutattak patkányokon.

9.28. táblázat

Szabályozott szerves DBP-k előfordulási gyakorisága, genotoxikus és daganatkeltő hatása [117]

DBP	Génmutáció		Genotoxikus		DNA- károsodás		Karcinogén		Oszttályozása az emberekben
	Baktérium	Emlősejtek	In vitro	In vivo	In vitro	In vivo	Egerek	Patkányok	
Bróm-diklórmétán	+		–		+	–	+,–,–	+,+,–	2B
Bromoform	+	+	+	+	+	–	–	+	3
Dibrom-klórmétán	+	+	+		–		+	–	3
Kloroform	–	–	–	–	+		+,–	+,+,+	2B
Klór-ecetsav	–	+			–	–	–	–,–	
Bróm-ecetsav	+				+				
Dibrom-ecetsav	+				+		+	+	
Diklór-ecetsav	+	+	+	+	–	–	+	+	2B
Triklór-ecetsav	–	–			–	–	+	–	3

Epidemiológiai vizsgálatok alapján összefüggést találtak hosszú távú THM-expozíció és a meg-növekedett számú hólyagrákos megbetegedések között férfiakban [120]. Vizsgálták a terhesség során fejlődési rendellenességek kialakulásában is a DBP-eket, azonban nem találtak egyértelmű összefüggést, kivéve enyhe magzati növekedésváltozást tudtak kimutatni. Uszodai dolgozók körében meg-növekedett légúti tüneteket mutattak ki, és hivatásos úszóknál nagyobb arányban fordult elő asztma. A gyermekek körében kialakuló felső légúti megbetegedések és az uszodalátogatások

között nem egyértelmű az összefüggés, a vizsgálatok egyre inkább azt mutatják, hogy az esetleges káros hatásokat ellensúlyozzák az úszás okozta előnyök [120].

A 9.28. táblázat a szabályozás alá eső szerves DBP-k előfordulási gyakoriságát, a Nemzetközi Rákkutató Ügynökség (IARC) által készített rákkeltőhatás-osztályozásukat (lásd 3. fejezet 3.13. táblázat), valamint a különböző vizsgálatok során igazolt rákkeltő és géntoxikus hatásukat foglalja össze.

9.9. Égési melléktermékek

Az égési melléktermékek a szénelalapú tüzelőanyagok, például gáz, olaj, kerozin, fa, szén és egyéb anyagok, például dohány égése során keletkeznek. Különböző vegyületek széles spektruma képződik a tüzelőanyag elégtelen égése során, a keletkező vegyületek másodlagos reakciójából, illetve a kis fragmentumok de novo szintéziséből. Az égési melléktermékek négy fő csoportra oszthatók:

- szálló por (PM);
- nehézfémek;
- szerves szennyezők;
- az új szennyezőként számontartott úgynevezett környezetben perzisztens szabad gyökök (*environmentally persistent free radicals* – EPFR).

Jelen tankönyvben csak a legjelentősebb szerves szennyező csoportokra, a policiklusos aromás szénhidrogénekre (*polycyclic aromatic hydrocarbons* – PAH) és a dioxinokra térünk ki, mindegyik csoport perzisztens szerves szennyező.

Dioxinok

A dioxinok és dioxinszerű vegyületek toxikus kemikáliák csoportja, amelyek hasonló kémiai szerkezettel és biológiai jellemzővel rendelkeznek. Több száz kémiai anyag tartozik ide, amelyeket három, egymással rokon családba sorolunk: 1. poliklórozott dibenzo-p-dioxinok (*chlorinated dibenzo-p-dioxins* – PCDD), 2. poliklórozott dibenzofuránok (PCDF, chlorinated dibenzofurans), 3. dioxinszerű bifénilek (DL-PCB-k, dioxin-like PCB; lásd 9.10. fejezet) [121]. A dioxinok kifejezés alatt mind a dioxinokat, mind a furánokat értjük, amelyeket gyakran PCDD/F rövidítéssel is illetnek. A PCDD/F-eket nem célzottan állítják elő, elsősorban emberi tevékenység hatására jönnek létre, például szemétegetés, szén, olaj, fa tüzelése, de a természetes erdőtüzek során szintén keletkeznek. A cigaretta füstje is tartalmaz dioxint, illetve a papírgyártás során a klórral történő fehérités is okozhat dioxintermelődést. A dioxinok és furánok perzisztensek, rendkívül toxikus, rákkeltő anyagok, valamint fejlődési rendellenességet, reprodukciós problémákat okoznak, megzavarják a hormonrendszer működését.

PAH

Több mint 100 kemikália tartozik a policiklusos aromás szénhidrogének csoportjába, amely vegyületek a szén, olaj és gáz, szén és egyéb szerves anyag, például dohány, grillezett hús tökéletlen égése során keletkeznek. Perzisztens szerves szennyezők, amelyek károsak a környezetre

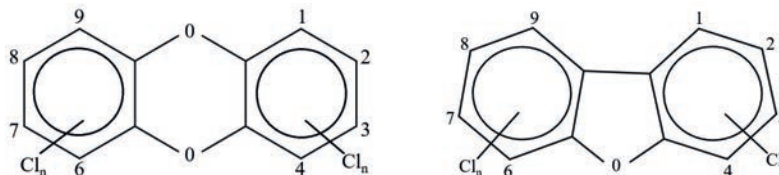
és az egészségre. A legintenzívebben tanulmányozott PAH-k a 7,12-dimetilbenzo-antracén (DMBA) és a benzo[a]pirén (BaP).

9.9.1. Az égési melléktermékek fizikai-kémiai tulajdonságai

Dioxinok

A dioxinok és furánok magas olvadásponttal rendelkeznek, és ellenállnak a savaknak és lúgoknak, ami igen perzisztenssé teszi őket a környezetben.

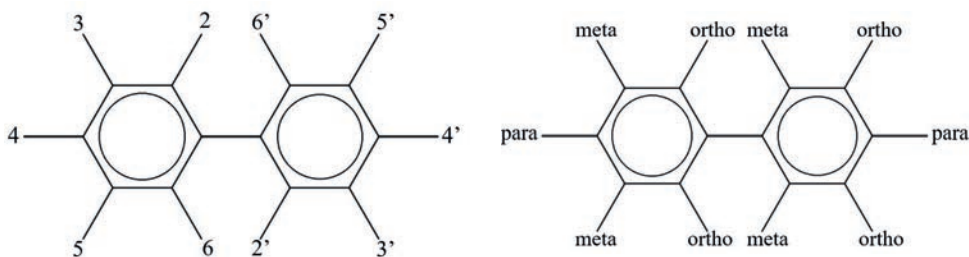
A dioxinoknak 210 kongénerük van, amely két benzolgyűrűből áll, ezeket egy (furánok) vagy két (dioxinok) oxigénatom kapcsol össze. Minden egyes kongénerben a hidrogénatomokat 1–8 klóratom helyettesíti (9.33. ábra). A 210 kongéner közül 75 dioxin és 135 furán. A kongénerek közül a legveszélyesebbek azok, amelyeknél a 2,3,7,8 pozícióban helyezkedik el a klóratom. A dioxinok közül a legtoxikusabb a 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tetraklór-dibenzo-dioxin).



9.33. ábra

A dioxinok és furánok általános szerkezete [122]

A dioxinokhoz hasonló kémiai felépítésű és szintén toxikus vegyületek a dioxinszerű poliklórozott bifenilek (DL-PCB-k 9.34. ábra). 12 DL-PCB-t ismerünk, amelyekben a hidrogénatomot 1–10 klóratom cserélheti ki. A PCB-ket részletesebben a 9.10. fejezet tárgyalja.



9.34. ábra

A poliklórozott bifenilek (PCB) szerkezete [122]

A dioxinok és furánok főként olyan égés során keletkeznek, amelynek során hamu, égési gázok és salak keletkezik. A keletkezésük pontos mechanizmusa még nem teljesen ismert, mivel rendkívül komplex, szilárd és gáz fázisú reakciókból álló folyamatok zajlanak le. A reakcióutakat nagymértékben befolyásolja a kiindulási anyag, a szabad gyökök, a természetes katalizátorok, a klórvegyületek jelenléte és a hőmérséklet [121]. Elméletben két fő keletkezési reakciót különít-

hetünk el: *homogén* (piroszintézis) és *heterogén* (de novo folyamatok és katalizátor által elősegített prekursor kapcsolódás) *reakciókat*.

A *homogén reakció* magas hőmérsékleten (400–800 °C), gázfázisban lejátszódó piroszintézis. A gázfázisú képződéshez a leggyakoribb kiindulási anyagok (prekursorok) a klórozott aromás szénhidrogének (például klórbenzolok, klórfenolok, alifás vegyületek). A folyamat során a rövid szénláncú, klórozott szénhidrogén prekursorokból magas hőmérsékleten, oxidációs és redukációs lépések során **PCDD/F**-ek keletkeznek [121]. A klórozott fenoloknál három alapmechanizmus játszódik le a gáz fázisú PCDD/F-képződés során: 1. prekursorok és reaktív gyökök kapcsolódása (önkondenzáció), 2. ciklizálási reakció és 3. klórozási/deklórozási reakciók. Klórozott benzolok esetében a klórbenzének oxidációja és pirolízise több furánt eredményez, mint dioxint [121].

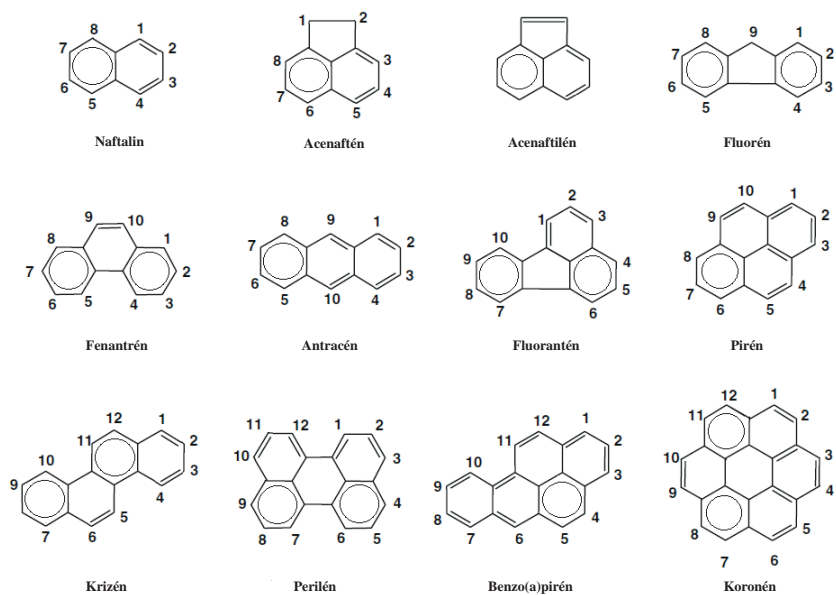
A *heterogén reakció* az égetés utáni zónában, 200–400 °C-on játszódik le. Két fő reakció jellemző: 1. de novo folyamat és 2. katalitikus prekursor kapcsolódás. A de novo folyamat során egymással egy időben oxidációs és klórozási reakciók játszódnak el a szénvázon 200–400 °C-on. Az oxigén jelenlétében végbemenő folyamat során a szénváz átalakul, és **PCDD/F**-ket eredményez. Ez a reakció elsősorban az ipari égetőkben a füstgáz hűlése során zajlik le. A PCDD/F-ek képződését befolyásolják a gáz fázisú (oxigén) és szilárd fázisú anyagok (szénformák), a klór, a hőmérséklet és a reakcióidő. Egyes fémionok (például réz) fontos szerepet játszanak a gyűrűkondenzációban, klórozásban, katalizálják a dioxinok és furánok képződését.

Policiklusos aromás szénhidrogének

A **PAH**-vegyületekben 2–7 aromás gyűrű kapcsolódik egy pár szénatommal, amelyek a gyűrűk között megoszlanak. A naftalin a legkisebb, 2 aromás gyűrűvel ($C_{10}H_8$), a koronén a legnagyobb PAH, 6 gyűrűvel ($C_{24}H_{12}$). A PAH-vegyületekben csak szén- és hidrogénatomok találhatóak, nem tartalmaznak heteroatomot, és nem hordoznak szubsztituenseket. Az **IUPAC** (Nemzetközi Elméleti és Alkalmazott Kémiai Szövetség) szabályai szerint a PAH-vegyületek elnevezésének alapjául néhány alap PAH-vegyület szolgál, amelyek a 9.35. ábrán láthatók.

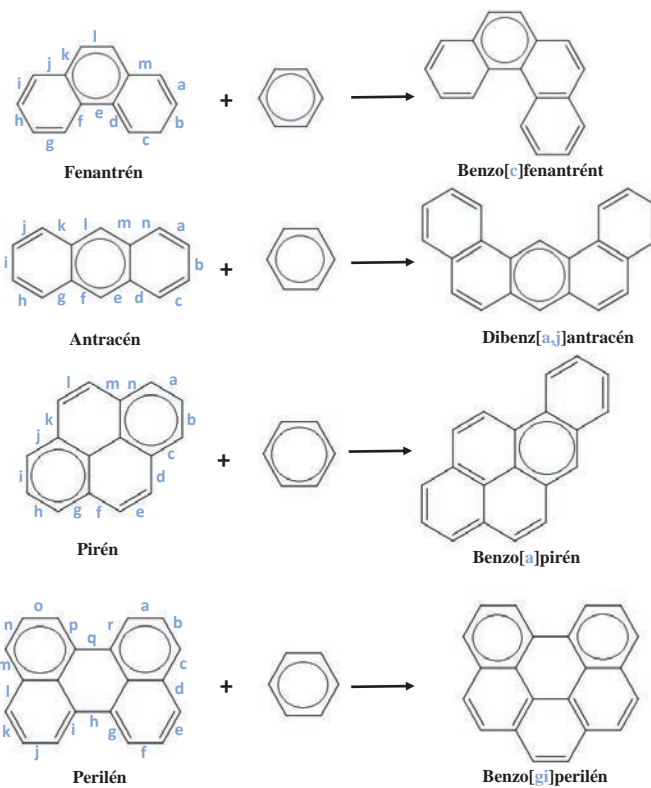
Az elnevezés legfőbb szabályai az alábbiak (9.36. ábra) [123]:

1. A szénatomok számozása az óramutató járásával megegyezően történik, az a szénatom az 1. számú, amely nem része egy másik gyűrűnek, és a gyűrű legfelsőbb részén az óramutató járásával ellentétes helyen található pozícióban van, illetve ha több lehetőség van, a jobb oldalra eső, legfelsőbb gyűrűn. Azokat a szénatomokat, amelyeken két vagy több gyűrű is osztozik, nem számozzuk.
2. A gyűrűk oldalait, amelyek nem közösek két gyűrű között, az ábécé kisbetűivel jelöljük, ahol az 1. és 2. szénatom közötti oldal kapja az *a* jelölést. A többi oldalt az óramutató járásával megegyező irányban, ábécésorrendben folytatjuk körben a molekulán.
3. Azokat a vegyületeket vagy izoformákat, amelyek benzolgyűrű hozzáadásával jönnek létre, szögletes zárójelbe írt számokkal és betűkkel jelöljük. A szögletes zárójel közvetlenül a hozzáadott komponens mögé írjuk, ezzel jelezve, hol kapcsolódik a szubsztituens csoport, illetve hol kapcsolódik a gyűrű a molekulához. Ahol több oldalon kapcsolódik a gyűrű a molekulához, azt a megfelelő betűkkel jelöljük.
4. Az aromás gyűrűket egyszerű hatszóggal jelöljük.



9.35. ábra

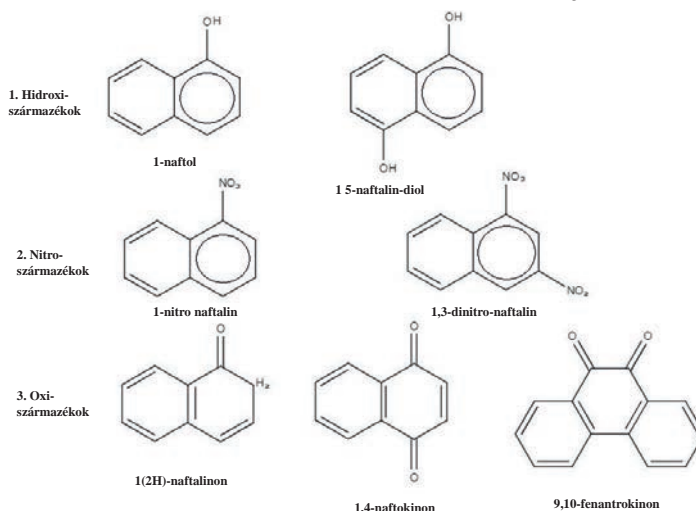
Az alap PAH-vegyületek számozási szabályai [123]



9.36. ábra

A benzolgyűrűt tartalmazó PAH-vegyületek elnevezése [123]

A nitro-, hidroxi- és kinoidszarmazékok a környezetben oxidáció során képződnek, míg egyes hidroxi és kinoid PAH-ok a PAH-ok metabolizmusa során keletkeznek az állati szervezetekben. Ezeknek a PAH-szarmazékoknak az elnevezését a 9.37. ábra mutatja.



9.37. ábra

A PAH-szarmazékok elnevezése [123]

A hétköznapi használatban azokat a PAH-molekulákat, amelyekben 4 vagy kevesebb aromás gyűrű található, „könnyű PAH” molekuláknak, amelyekben 4-nél több, „nehéz PAH” molekuláknak nevezzük.

A PAH-vegyületek hidrofób, nem poláros molekulák. Vízoldékonyságuk, hidrofóbicitásuk függ a molekulatölektől. Ezen tulajdonságok eltérései miatt az egyes PAH-vegyületekre különböző redoxpotenciál, illékonyág, perzisztencia és toxicitás jellemző.

A PAH-vegyületek fizikai-kémiai tulajdonságait a 9.29. táblázat foglalja össze.

9.29. táblázat

A PAH-vegyületek fizikai-kémiai tulajdonságai [123]

PAH-ok	Molekulatömeg (g/mol)	Gőznyomás (Pa 25 °C-on)	Vízoldékonyság (mg/L)	Henry- állandó (Pa m ³ /mol)	Log Kov
Naftalin	128	10,4	31,7	48,9	3,4
Acenaftilén	154	$2,9 \times 10^{-1}$	3,93	15,7	4
Fluorén	166	9×10^{-2}	1,68–1,98	7,75	4,5
Fenantrén	178	2×10^{-2}	1,2	3,981	4,5
Antracén	178	1×10^{-3}	0,076	7,19	4,5
Fluorantén	202	$1,23 \times 10^{-3}$	0,2–0,26	0,659	5,2
Pirén	202	6×10^{-4}	0,0013	1,1	5,2
Benzo [a] antracén	228	$2,8 \times 10^{-5}$	0,01	0,248	5,9
Krizén	228	$5,7 \times 10^{-7}$	0,0028	0,1064	5,9
Benzo [b] fluoranén	252		0,0012	1,236	6,6
Benzo [k] fluoranén	252	$5,2 \times 10^{-8}$	0,00076	0,111	6,1
Benzo [a] pirén	252	7×10^{-7}	0,0023	0,5	6,5
Dibenzo [a,h] antracén	278	$3,7 \times 10^{-10}$	0,0025	$7,4 \times 10^{-3}$	6,5
Benzo [ghi] perilén	276		0,062	0,0146	7,1
Indeno [1,2,3-cd] pirén	276		$2,6 \times 10^{-7}$	0,162	6,6

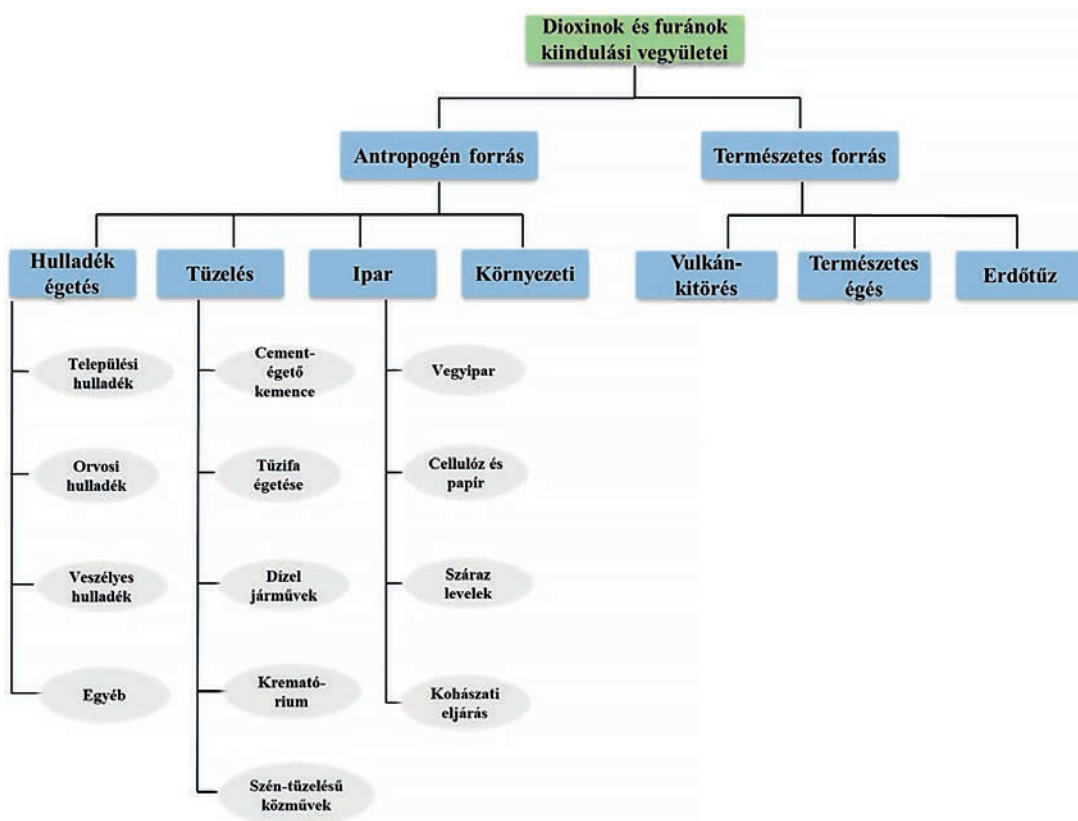
9.9.2. Sorsuk a környezetben

Dioxinok

A PCDD/F-k fő jellemzője, hogy nagyon perzisztensek, hosszú távú atmoszférikus áramlásra és bioakkumulációra képesek, valamint toxikusak az emberre és az állatokra.

A PCDD/F-k természetes és antropogén forrásból is a környezetbe juthatnak (9.38. ábra). A természetben lejátszódó komplex kémiai folyamatok során is kerülhetnek PCDD/F-k a környezetbe, például vulkánkitörések, erdőtüzek során. Jelenkori felnőtt emberek és halva született csecsemők szöveteiben, valamint ősi eszkimó tetemek szöveteiben mért PCDD/F mennyiségének összehasonlítása alapján a környezeti dioxinok legjelentősebb része antropogén eredetű [122] [124]. A környezetben detektálható PCDD/F-k mennyisége jelentősen növekedett a vegyipar fejlődésével, koncentrációjuk az 1960–70-es években volt a legmagasabb, azóta csökkenő tendenciát mutat [125]. Az antropogén források közül a hulladékégetés, tüzelés és az ipar a legjelentősebb. Antropogén források közé soroljuk az úgynevezett környezeti raktárokat, mint például az ipari szeméttelepek. A garéi hulladéklerakóból kijutó dioxin 8 hektáron szennyezte a talajvizet [62].

Ezek alatt olyan közegeket értünk, amelyekben a dioxinok és furánok felhalmozódtak és ahonnan visszajuthatnak a környezetbe, például talaj, üledék, víz, bióta stb. [122].



9.38. ábra

A dioxinok és furánok forrásai [121]

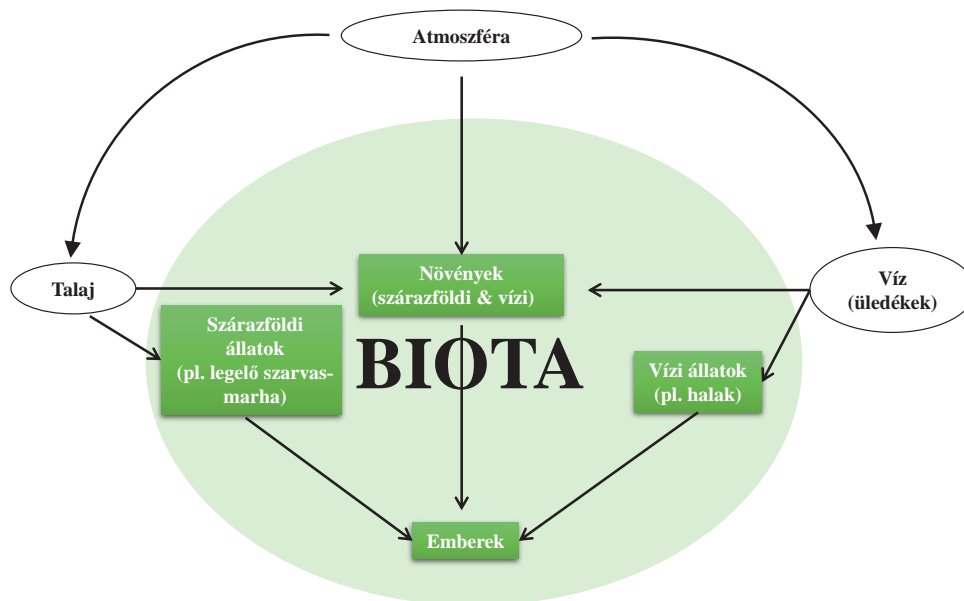
68 országban végzett vizsgálat során a legnagyobb kibocsátást a nyílt biomassza-égetés okozta (9.30. táblázat), ez alatt a háztartási szemét (műanyag, papír, textilek stb.) és/vagy mezőgazdasági szerves hulladék (levél, faapríték, kukoricaszár stb.) égetését értjük, amely közvetlenül (nem szűrőn keresztül) a levegőbe jut [122].

9.30. táblázat

A 4 legnagyobb dioxinkibocsátással járó tevékenység, 68 országban végzett vizsgálat alapján (1999–2012) [122]

	Forrás	A teljes kibocsátás %-a
1.	Biomassza-hulladék nyílt tüzelése	48%
2.	Hulladékégetés	12%
3.	Áramtermelés	10%
4.	Fűtés és főzés	9%

A dioxinok és furánok gázok vagy folyadék formájában kerülnek a környezetbe. A gáz állapotú dioxinok a légkörbe jutnak, ahol részecskékhez tapadnak, majd a talajra, vízfelszínre vagy a növényekre rakódnak. A folyadékban található dioxinok (például dioxint tartalmazó szennyvíziszap) a talajba vagy a felszíni vizekbe juthatnak. Bármilyen módon is jutnak a környezetbe, bekerülhetnek az élő szervezetekbe. A dioxinok sorsát a 9.39. ábra foglalja össze.



9.39. ábra

A dioxinok sorsa a környezetben (Goda Zoltán készítette [122] alapján)

A dioxinok degradációja történhet abiotikus és biotikus úton. Az abiotikus mechanizmusok közül a fotokémiai átalakulást érdemes megemlíteni. A fotolízis a klórozás mértékétől, a klóratom helyétől a bifenil gyűrűn, valamint a közegtől függ [126]. A nagyobb arányban klórozott bifenileknél gyorsabban lejátszódik a fotolízis, mint a kisebb mértékben klórozottnál. A fotolízist tekintik a PDDC/F- és PCB-vegyületek egyik legjelentősebb környezeti eltávolítási módjának. A huminsavak és a lebegő anyagok gyorsítják a DL-PCB-k fotodegradációját [126]. A termikus lebontás

a dioxinok teljes lebontását okozzák, ehhez azonban 700 °C feletti hőmérsékletre van szükség, ez alatt toxikusabb kongénerek, például TCDD képződhet. A termikus lebontást ipari hulladék-égetésnél alkalmazzák a hulladék biztonságos megsemmisítéséhez [126].

Mikrobiális degradációt is kimutattak a dioxinok és DL-PCB-k esetében. Mono- és diklórozott PCDD/F-eket és DL-PCB-eket oxigéngazdag környezetben a mikrobák képesek bontani, azonban ez 90%-ban kometabolizmussal történik, jellemzően a PCDD/F és DL-PCB-k nem szolgálnak szén- és energiaforrásként a mikroorganizmusok számára [126]. Az öt vagy több klóratomot tartalmazó vegyületek ellenállnak az aerob mikroorganizmusoknak. Anaerob körülmények között is történik PCDD/F transzformáció, például redukív dehalogénezés (lásd 3. fejezet), amelynek során a klóratom hidrogénatomra cserélődik, miközben a PCDD/F- és PCB-molekulákat elektronakceptoroként használják a mikroorganizmusok. Ez a folyamat jellemzően a talajban vagy üledékben játszódik le, ahol a lebomlás mértéke, sebessége és útja számos környezeti tényezőtől függ (például szénforrás, elektrondonorok, PCDD/F és PCB-k mellett egyéb elektronakceptorok jelenléte, hőmérséklet, pH), amelyek befolyásolják a mikroorganizmus-közösség összetételét. Az anaerob degradáció jellemzően a nagyobb számú klóratomot tartalmazó kongénerek transzformációját eredményezi alacsonyabb számú (1–3) klóratomot tartalmazó kongénerekké. A kutatások alapján a PCDD/PCDF és DL-PCB-k teljes degradációját egymást követő anaerob és aerob biodegradációval el lehet érni [126], ennek ellenére a környezetbe kikerült PCDD/F-k perzisztálnak, ami komoly környezeti problémát okoz. A vietnámi háborúban kijuttatott, dioxinnal (2,3,7,8-TCDD) szennyezett Agent Orange gyomirtónak a mai napig súlyos következményei vannak [125], egyértelmű összefüggést találtak az Agent Orange expozíció, valamint a légyszöveti szarkóma, a non-Hodgkin-limfóma, a krónikus limfociták leukémia, a Hodgkin-limfóma és a klórakne kialakulása között [127].

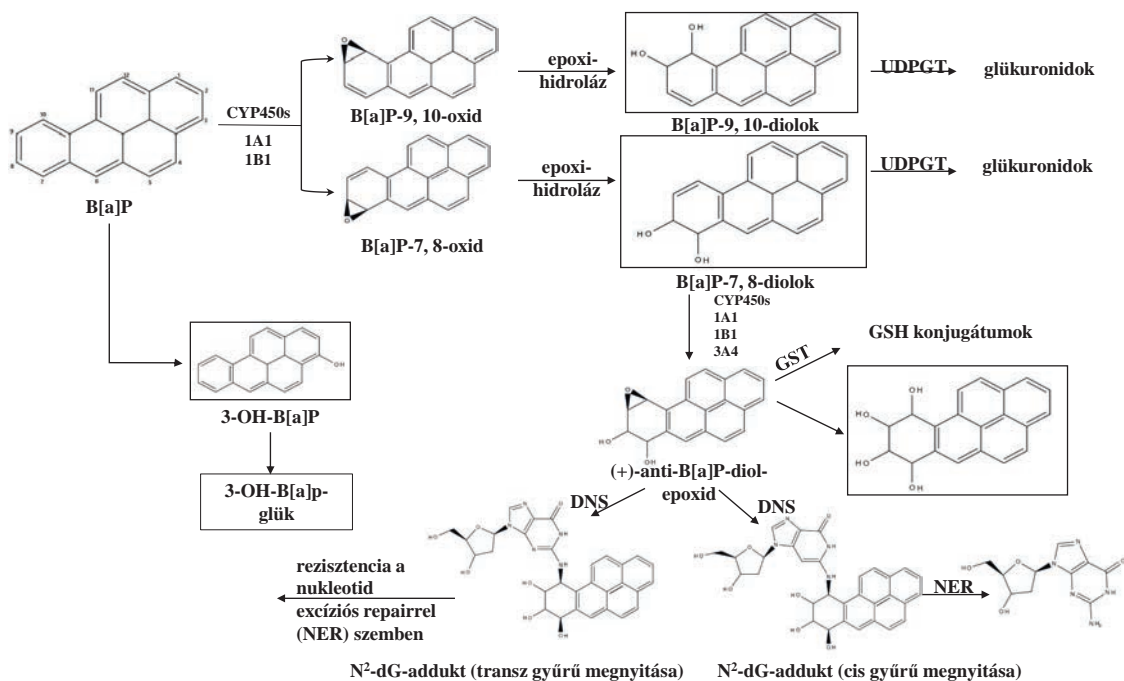
A dioxin bioakkumulálódik az élőlényekben (például fitoplanktonban), és biomagnifikációra is képes [128]. A szervezetbe a dioxinok 95–98%-a a táplálékkal, elsősorban tejtermékek, tengeri élőlények és hús fogyasztásával jutnak.

PAH-vegyületek

A PAH-vegyületek egyrészt a szénelapú tüzelőanyagok tökéletlen égése során keletkeznek, másrészt véletlenszerűen (havária események) jutnak a környezetbe, például olajszállító kamionok és tankerek balesete következtében, amelynek során aromás szénhidrogének (például benzol, toluol, etilbenzol, xilol) és policiklusos aromás szénhidrogének kerülnek a környezetbe. A ma már nem működő Óbudai Gázgyár közel 70 éves fennállása során jelentős mennyiségű gyártási mellékterméket helyeztek el a felszínen és a felszín alatt, ami jelentős mértékű talajvízszennyezést okozott. A kármentesítés a mai napig tart, kevés hivatalos adat érhető el a szennyezésről. Az aromás szénhidrogének és PAH-vegyületek mellett szervesetlen mikroszennyezők, például arzén, nehézfémek és cianidok is megjelentek a Dunában az alacsony vízállás miatt, és a szennyezés emissziós pontján a határértéket sokszorososan meghaladó koncentrációban voltak jelen. A Fővárosi Vízművek soron kívüli vizsgálta a szennyezés hatását, de ezt a vízbázisban nem sikerült kimutatni, ami főleg a folyó hígító hatásának köszönhető [129].

Káros hatásuk miatt a PAH-vegyületek környezeti jelenléte komoly aggodalomra ad okot, ezért komoly erőfeszítéseket tesznek remediációjukra. A PAH-vegyületek megtalálhatók cigarettafüstben, élelmiszerekben, hulladékban, kimutatták üledékből és a légkör részecskéiben (*particulate matter* – PM) [123].

Az égési melléktermékek közül 16 PAH-vegyületet tart számon az USA Környezetvédelmi Hivatala (EPA), amelyek közül a benzo[a]pirén a legpotensebb karcinogén. Vízen kevésbé oldékonyak, és erősen lipofilek. A környezetben nehezen bomlanak le, jellemző rájuk a biomagnifikáció. Az erősen szennyezett levegőjű ipari centrumok közelében természetett gabonafélék 1–4 µg/kg benzo[a]pirént és 10–50 µg/kg négy vagy annál nagyobb gyűrűszámú PAH-vegyületet tartalmazhatnak, amely 2-3-szorosa a normál értéknek. Bizonyos növények képesek felvenni a benzo[a]pirént és egyéb PAH-okat a talajból is. A PAH-ok fő forrása a szennyezett levegőjű helyeken termelt zöldségek, még a füstölt élelmiszerekben található PAH mennyisége is jelentősen kisebb. Az előírásoknak megfelelő füstölési eljárással készült élelmiszerek (keményfa, optimális hőmérséklet, burkolás stb.) esetében a benzo[a]pirén-tartalom csak néhány µg/kg, míg a füstáromával készült élelmiszerekben még ennél is jelentősen kevesebb, körülbelül századrésze [130]. Bőrön, légutakon, illetve az emésztőrendszeren keresztül jutnak be a szervezetbe. A szervezetbe jutott PAH metabolizise során toxikus átalakulási melléktermékek keletkezhetnek. A benzo[a]pirén metabolizmusát a 9.40. ábra mutatja be.



9.40. ábra

A benzo[a]pirén metabolizmusa [131]

9.9.3. Hatásuk

Dioxinok és dioxinszerű PCB-k

A dioxinok, furánok és DL-PCB-k hatásainak vizsgálata additív hatást igazolt (lásd 3. fejezet), vagyis az együtt előforduló poliklórozott vegyületek hatása összeadódik. A toxikusságuk

mértékének meghatározásához az 1980-as években kidolgozták az úgynevezett *toxikus egyenérték faktort (TEF)* [132]. A TEF-becsléseken alapuló vegyületspecifikus toxicitást/hatékonyt jelöl, amelyet egy referenciavegyület (**TCDD** vagy PCB 126) toxicitásához/hatékonytához viszonyítva kapunk meg. A TEF-et a rendelkezésre álló összes adat felhasználásával és az adatok bizonytalanságainak figyelembevételével határozzák meg, szakértői, tudományos megítélés eredménye [133]. A TEF-értékek meghatározásához az úgynevezett *relatív hatóképesség (relative effect potency – REP)* értékeket használják fel, amely a vegyület toxikus hatásának a standard toxikus anyaghoz viszonyított aránya az adott vizsgálatban, azonban egyetlen vizsgálaton, fajon vagy mátrixon alapul, és nem integrálható más REP-értékekkel. A TEF-értékek alapján az adott kongéner koncentrációját átszámolhatjuk a referenciavegyület, például a legtoxikusabbnak tartott TCDD koncentrációjára. A *toxikus ekvivalencia (TEQ)* pedig az egyes dioxinszerű vegyületek környezeti keverékben megtalálható koncentrációjának az összege, amelyet a 2,3,7,8-TCDD-re vonatkoztatott TEF-koncentráció-értékkel szorzunk meg. Ez az érték a keverék teljes 2,3,7,8-TCDD-szerű aktivitását adja meg. A dioxinok és dioxinszerű vegyületek TEF-értékeit a 9.31. táblázat mutatja.

9.31. táblázat

A dioxinok és dioxinszerű vegyületek TEF-értékei [132]

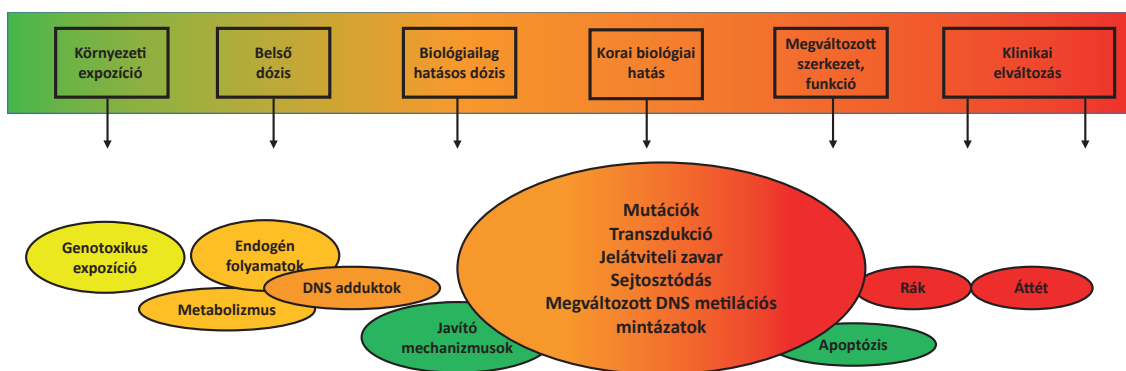
Vegyületek	TEF
Klórozott dibenzo-p-dioxinok	
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
OCDD	0,0003
Klórozott dibenzo-furánok	
2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDF	0,0003
Nem ortohelyzetben helyettesített PCB-k	
3,3',4,4'-tetraCB (PCB 77)	0,0001
3,4,4',5-tetraCB (PCB 81)	0,0003
3,3',4,4',5-pentaCB (PCB 126)	0,1
3,3',4,4',5,5'-hexaCB (PCB 169)	0,03
Mono-ortohelyzetben helyettesített PCB-k	
2,3,3',4,4'-pentaCB (PCB 105)	0,00003
2,3,4,4',5-pentaCB (PCB 114)	0,00003
2,3',4,4',5-pentaCB (PCB 118)	0,00003
2',3,4,4',5-pentaCB (PCB 123)	0,00003
2,3,3',4,4',5-hexaCB (PCB 156)	0,00003
2,3,3',4,4',5'-hexaCB (PCB 157)	0,00003
2,3',4,4',5,5'-hexaCB (PCB 167)	0,00003
2,3,3',4,4',5,5'-heptaCB (PCB 189)	0,00003

Mivel a dioxinok főként a táplálékkal jutnak a szervezetbe, a fent bemutatott értékek elsősorban a táplálkozás során szervezetbe jutott hatások meghatározására szolgálnak, a környezeti mátrixokban jelen lévő dioxinok és dioxinszerű anyagok kockázati értékeléséhez nem alkalmazhatók [132].

A dioxinok mutagének, karcinogének, immunotoxikus és teratogén hatásúak mind az alacsony, mind a magasabb rendű szervezetek számára [121]. Idegrendszeri károsodást, embriómortalitást, májtoxicitást okoznak, megzavarják a hormonrendszert [125]. A legújabb állatkísérletek és dioxinszennyezésnek kitett humán populációk vizsgálatai arra utalnak, hogy a dioxin epigenetikai változásokat (lásd 3. fejezet) is okozhat, például a spermiumok fejlődése során. A dioxintoxicitás legérzékenyebb végpontja a spermiumszám csökkenése. [134].

PAH-vegyületek

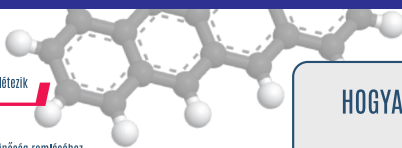
A PAH-vegyületek karcinogének, immunotoxikusak, mutagén és teratogén hatásuk van, így környezeti jelenlétük komoly aggodalomra ad okot. Mind a környezetre, mind a humán egészségre káros hatásuk van [135]. A PAH-vegyületek toxicitása abban nyilvánul meg, hogy a sejtmembránok és az azokhoz kapcsolódó enzimrendszerek normális működését gátolják. Az immunrendszerre kifejtett hatásaik közül az immunrendszer fejlődésére, a humorális (ellenanyag-termeléshez kötött) immunitásra és a gazdaszervezet ellenálló képességére kifejtett hatásokról vannak adatok [131]. Sok más karcinogénhez hasonlóan a PAH-vegyületek is enzimatiszus metabolizmuson keresztül különböző metabolitokat hoznak létre, amelyek közül egyesek reaktívak. A metabolizmus során keletkezett diol-epoxidok kovalensen kötődnek a DNS-hez, amely úgynevezett DNS-adduktokat eredményez (9.41. ábra). A DNS-adduktok a DNS-hez kovalensen kötődött xenobiotikumok. Mennyisége pontosabb információval szolgál, mint a karcinogén vegyület belső dózisa, mivel figyelembe veszi az egyes egyedek közötti metabolikus különbségeket és a DNS-javító mechanizmusokat is. Így ezeket biomarkerként is alkalmazzák. Azok az adduktok, amelyeket a sejtjavító mechanizmusa nem távolít el, mutációkat okozhatnak, ami rákos elváltozást eredményezhet. Több száz DNS-adduktot ismerünk, amelyet körülbelül 20 karcinogén vegyületcsoport és endogén oxidatív folyamat hoz létre. A PAH-ok hatására keletkezett DNS-adduktokat számos humán szövetben kimutatták például a vesejtekben, amelyek feltehetően a sütőolaj-felhasználás, illetve a dohányzás hatására alakultak ki.



9.41. ábra

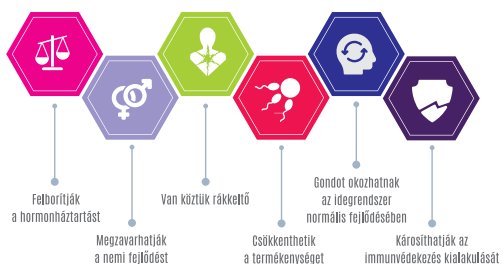
DNS-adduktok kialakulásának és rákkeltő hatásának egyszerűsített folyamata [136]

POLICIKLIKUS AROMÁS SZÉNHYDROGÉNEK



- Több száz ilyen vegyület létezik
- Hozzájárulnak a levegőtisztaság romlásához
- Károsak az ember egészségére
- Belégzéssel, bőrön keresztül és szájon át is a szervezetünkbe kerülhetnek

HOGYAN KÁROSÍJTJÁK AZ EMBERI SZERVEZETET?



HOL TALÁLHATÓK MEG?



HOGYAN KELETKEZNEK?



HOGYAN KERÜLHETŐK EL?



Nemzeti Népegészségügyi Központ

9.42. ábra

A Nemzeti Népegészségügyi Központ tájékoztatója a policiklikus aromás szénhidrogénekről [138]

A leggyakrabban tanulmányozott PAH-ok a DMBA (7,12-dimetil-benzo antracén) és a benzo[a]pirén (BaP). A BaP rákkeltő (tüdőrákot okoz) a laboratóriumi állatoknál és feltehetően az embernél is. A BaP metabolitja, a BPDE (7R,8S)-dihidroxi-(9S,10R)-epoxi-7,8,9,10-tetrahidrobenzo[a]pirén) az a vegyület, amely a karcinogén hatást közvetlenül kiváltja, a DNS guaninjával képez adduktot [131]. A DMBA a dízel kipufogók gázában, grillezett húsbán, dohányfüstben és a túlmelegített étolajban is megtalálható. A DMBA több mechanizmuson keresztül növeli a mellrák kialakulásának esélyét. Lipofil tulajdonsága miatt akkumulálódik és perzisztál az emlő zsírszövetében, így az emlő epitéliuma nagyobb expozíciónak van kitéve. A DMBA, a BaP-hez hasonlóan, a metabolizmus során alakul át a direkt karcinogén hatást kifejtő DNBA-3-4-epoxiddá, amely DNS-adduktot képez [131]. Az IARC és az USA EPA alapján az antracén, benzo(g,h,i)perilén, benzo[e]pirén, krizén, fluroantén, flurorén, fenantrén és pirén nem osztályozható karcinogenitásuk szerint, hanem potenciális immunszuppresszánsok.

A nyersolaj haváriaszerű környezetbe jutása jelentős forrása a környezetbe jutott PAH-oknak. A Mexikói-öbölben történt katasztrófa során, 2010. április 22-én a történelem legnagyobb nyersolaj-szennyeződése történt. Louisiana (USA) partjaitól 66 km-re a Deepwater Horizon olajfúró toronynál gázrobbanás történt 1522 m mélyen, amelynek eredményeképpen körülbelül 500 ezer m³ nyersolaj jutott az óceánba, amely 112 ezer km² vízfelszint borított be [137]. Az olaj toxikus volt számos élőlény, például planktonok, gerinctelenek, halak, madarak és tengeri emlősök számára. Csökkent növekedést és szaporodást, egészségromlást, különböző betegségek (tüdő, mellékvese) előfordulásának megnövekedését és mortalitást tapasztaltak [137]. A toxikus hatások csak egy részéért felelősek a PAH-vegyületek, az olaj terjedésének kontrollálására használt diszpergáló szer, illetve az olajban található nehézfémek és az olaj fizikai-kémiai tulajdonsága (például a madarak röpképtelenségét okozza) is fontos szerepet játszott a megfigyelt káros hatásokban.

A PAH-vegyületek előfordulását, káros hatásait és elkerülési lehetőségüket a 9.42. ábra mutatja be.

9.10. Egyéb ipari kemikáliák

9.10.1. Poliklórozott bifenilek

A PBC-k szintetikus, szerves vegyületek, amelyek szénből, hidrogénből és klórból épülnek fel. Előnyös fizikai és kémiai tulajdonságaikból kifolyólag számos ipari és kereskedelmi alkalmazásuk volt, elsősorban kondenzátorok szigetelőfolyadékához, transzformátorok és más elektromos készülékek gyártásához használták. Ezenkívül festékek, műanyag és gumitermékek lágyításához, pigmentek, színezőanyagok, karbonmentes másolópapírok készítéséhez és számos egyéb ipari célra alkalmazták [109]. A PCB-vegyületeket az USA-ban 1929-től kezdték gyártani, egészen az 1979-es betiltásukig. Alkalmazásukat világszinten 2001-től tiltotta meg a Stockholmi Egyezmény [135]. Néhány kivételtől eltekintve a PCB-eket kongener vegyületek keverékeként (azonos alapszerkezettel rendelkező, de a klóratomok számában eltérő, tulajdonképpen homológ vegyületek keverékeként) állították elő, és különböző néven kerültek forgalomba. A legismertebb közülük az AROCLOR volt. Szerkezetük és toxikológiai hatásuk alapján két csoportra osztják őket, dioxinszerű és nem dioxinszerű vegyületekre. A PCB-k bizonyítottan rákot okoznak állatokban, és feltételezett humán karcinogének. Egyes PCB-vegyületek bioakkumulálódnak, valamint az üledékhez, illetve a vízben és a levegőben lévő szilárd részecskékhez kötődnek, ezeket tekintik a leginkább káros PCB-knek.

A PBC-k fizikai-kémiai tulajdonságai

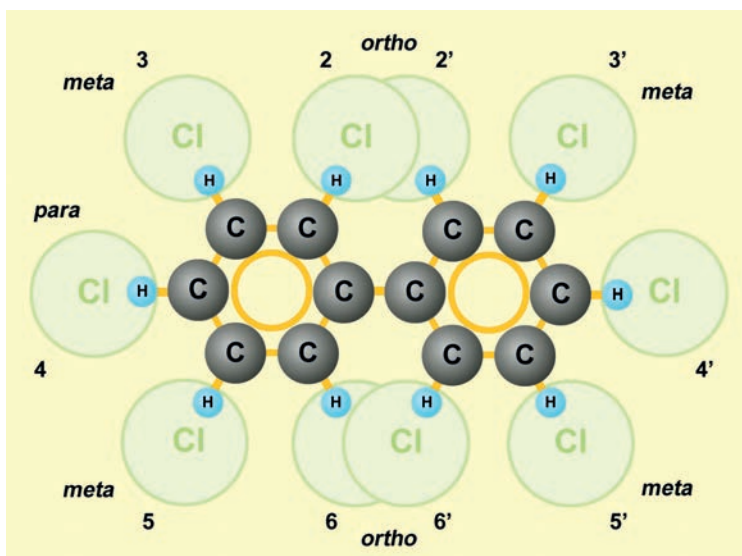
A poliklórozott bifenílek (PCBs) több klórt tartalmazó szerves vegyületek, amelyekben a klóratomok egy bifenil alapvázhoz kapcsolódnak. A bifenil (C₁₂H₁₀) két benzolgyűrű összekapcsolódásából létrejött aromás váz. A csoport egyes tagjai az alapváz hidrogénatomjait helyettesítő klóratomok számában, illetve ezen klóratomok elhelyezkedésében különböznek egymástól, vagyis kongener vegyületek. 209 lehetséges PCB-kongener létezik (9.32. táblázat), az egy helyen klórozott monoklórbifeniltől a teljesen klórozott, tíz klóratomot tartalmazó deklaklórbifenilig. A PCB-k általános képlete: C₁₂H_{10-x}Cl_x [139].

9.32. táblázat

PCB-kongenerok száma [140]

PCB homológ neve	Cl-atomok száma	Kongenerok száma
Bifenil (nem PCB)	0	1
Monoklórbifenil	1	3
Diklórbifenil	2	12
Triklórbifenil	3	24
Tetraklórbifenil	4	42
Pentaklórbifenil	5	46
Hexaklórbifenil	6	42
Heptaklórbifenil	7	24
Oktaklórbifenil	8	12
Nonaklórbifenil	9	3
Dekaklórbifenil	10	1

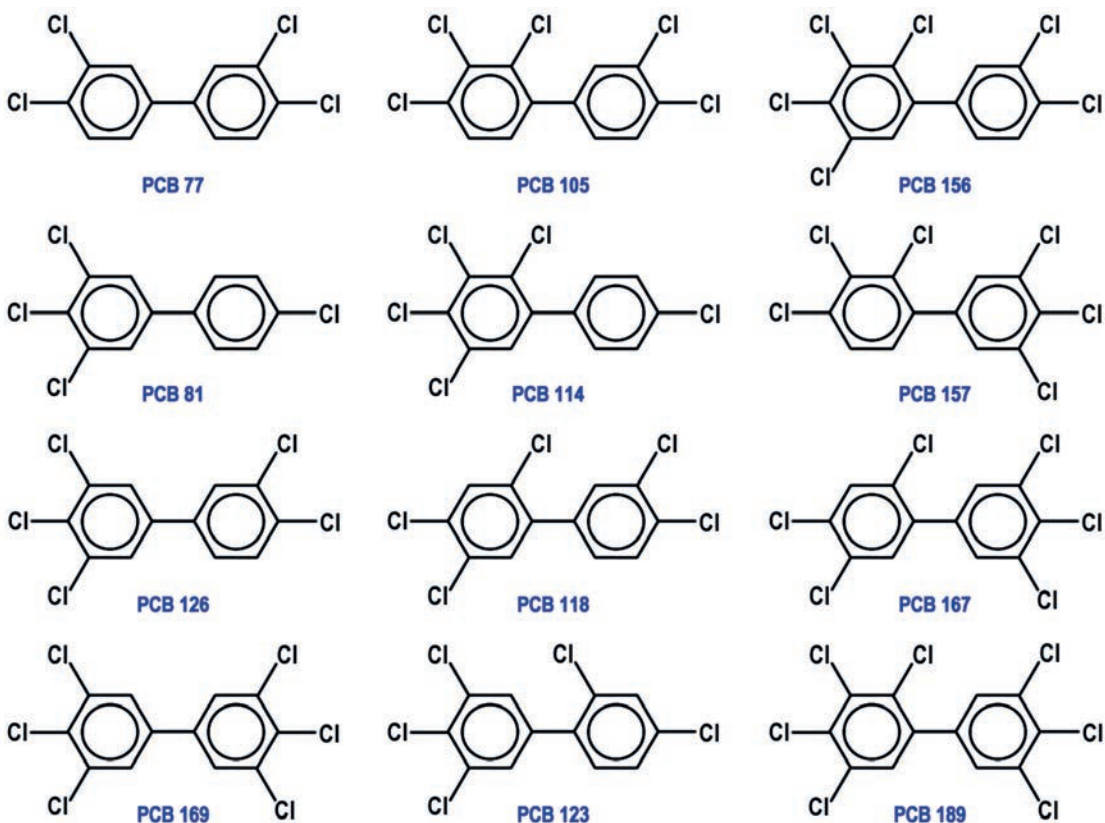
A hidrogént helyettesítő klóratomok egymáshoz viszonyított elhelyezkedése az orto-, meta- és para-helyzetben lehetséges (9.43. ábra). Ennek megfelelően változik a különböző PCB-molekulák toxicitása [141].



9.43. ábra

A PCB-k általános szerkezeti képlete és a klóratomok elhelyezkedési módja [141]

A PCB-ket gyakran két csoportra osztják: dioxinszerű és nem dioxinszerű vegyületek [74]. A dioxinszerű kongenerek (9.44. ábra), vagy más néven nem ortohelyzetű, illetve koplanáris (sík-szerű) csoport tagjai, meglehetősen merev szerkezetűek, mivel a két fenilgyűrű ugyanabban a síkban helyezkedik el, és klóratomjaik nem ortohelyzetűek. Így szerkezetük és a tulajdonságaik is hasonlóak a poliklórozott dibenzo-dioxinokhoz (PCDD-khez) és a poliklórozott dibenzo-furánokhoz (PCDF-khez), amelyekről részletesebben a 9.9. alfejezetben, az égési melléktermékek részben olvashatunk [142] [143]. A PCB-kből 12 olyan vegyület ismert, amely hasonló a TCDD molekulájához, és ezért rendelkezik a TCDD-hez hasonló toxikus tulajdonsággal. Mivel ezen PCB-k fizikai-kémiai tulajdonságaikat tekintve is hasonlóak a dioxinokhoz és furánokhoz, ezért ezeket dioxinszerű anyagoknak nevezzük, és a dioxinokkal és furánokkal együtt tárgyaljuk [141].



9.44. ábra

A dioxinszerű kongenerek szerkezete [57]

A nem dioxinszerű PCB-k váza nem egy síkban fekszik, klóratomjaik pedig ortohelyzetűek. Tulajdonságaik nem hasonlítanak a dioxinszerű vegyületekéhez, neurotoxikus és immuntoxikus hatásokat okozhatnak, de csak magas koncentráció esetében. Alacsony toxicitásuk miatt a nemzetközi szabályozások kevésbé érintik ezt a vegyületcsoportot [144].

A PCB-k brómanalógjai a polibrómozott bifenilek (PBBs), amelyeknek szintén problémás a környezetben való megjelenésük a toxicitásuk miatt, róluk az égésgátlókról szóló 4. alfejezetben írunk részletesebben [145].

A PCB-eket a bifenil klórozásával (a benzolgyűrűk hidrogénatomjainak klór-szubsztitúciójával) állítják elő, ezért több kongener keverékei. Racém elegyek, vagyis az egyes kongenek mindkét optikai izomerjét (a poláris fény síkját balra, illetve jobbra forgatót) tartalmazzák [146].

A PCB-k folyékony vagy amorf (nem kristályos) szilárd anyagok. A legtöbb korábban kereskedelmi forgalomba kerülő PCB sárgás színű, viszkózus folyadék volt, amelynek sűrűsége 1,182–1,566 g/cm³ között változott. A magasabb klóratomszámú PCB-k szilárdak. A PCB-k gőznyomása alacsony, magas a lobbanáspontjuk (170–380 °C), nagyon jó a hővezető képességük. Kevésbé oldódnak vízben (hidrofóbok), de nagy az oldhatóságuk a legtöbb szerves oldószerben, olajban és zsírban (lipofilek). A többi lipofil anyaghoz hasonlóan a víz/oktanol megoszlási hányadosuk (K_{ov}) nagyon kicsi, ezért a logaritmizált értéket használják a jellemzésükre ($\log K_{ov}$), amely 4,2 (monoklór-bifenil) és 8,3 (dekaklór-bifenil) között változik. A klórozás fokának növekedésével az olvadáspont és a lipofilitás növekszik, valamint a gőznyomás és a vízben való oldhatóság csökken [147].

A PCB-k kémiaiilag stabilak, ellenállnak az erős savaknak, az erős lúgoknak, az oxidációnak, a redukciónak, a hidrolízisnek és a hőmérséklet-változásoknak. Magas hő és katalizátor jelenlétében rendkívül mérgező dioxinokat és furánokat képezhetnek részleges oxidációval. Erős UV-fény hatására történő bomlásuk felezési ideje a monoklór-bifenil esetében 10 nap, a heptaklór-bifenilé 1,5 év. A környezetbe kijutva nem bomlanak le könnyen, ellenállóak a biodegradációval szemben, perzisztensek, bioakkumulálódnak, és biomagnifikációra is képesek a tápláléklánc mentén. A környezetben történő bomlásuk nagymértékben függ az alapvegyület klórozottságának mértékétől, a klóratomok számának növekedésével a perzisztenciájuk is növekszik. A környezetben a felezési idejük 1–70 év közötti, eliminációjuk igen lassú folyamat. A PCB-k toxikológiai tulajdonságai függenek a klóratomok számától és helyétől [80] [146].

A PCB-eket széles körben alkalmazták kémiaiilag inert voltak, jó dielektromos és hidraulikai tulajdonságaik, hőellenálló képességük, kis gőznyomásuk és kis gyúlékonyságuk miatt, így transzformátorokba, kondenzátorokba és elektromos kapcsolókba töltött olajként, hűtő- és hidraulikai olajként vagy tűzálló anyagok impregnálására. Kiterjedt használata miatt nagy mennyiség került ki a környezetbe, és nagy fokú perzisztenciájának köszönhetően azt a mai napig is károsítja mind pont-, mind diffúz szennyezőként. A PCB-t tartalmazó hulladékok környezetvédelmi szempontból biztonságos ártalmatlanítása még ma is problémát jelent, esetükben speciális égetőkre van szükség [147].

Előfordulásuk és sorsuk a környezetben

A PCB-k használata a híradástechnika és az elektromosság teljes elterjedésével vált mindennapossá. A 1920-as, 30-as években kezdték nagy mennyiségben ipari technológiák segítségével előállítani a PCB-eket AROCLOR, CLOPHEN, FENCLOR, KENECLOR fantáziánéven a különböző országokban [141].

A PCB-kkel szembeni aggodalom az 1960-as években kezdődött, amikor Svédországban vadon élő állatokban mutatták ki jelenlétüket. További kutatások rávilágítottak, hogy néhány PCB-kongener nagyon lassan bomlik le a környezetben, és felhalmozódik a táplálékláncban. A 2001-es Stockholmi Egyezmény alapján a PCB-eket perzisztens szerves szennyezőknek tekintjük.

A WHO és OECD-, valamint az EC-országok javaslatai alapján 1980-tól a fejlett ipari országokban megszüntették a PCB-k gyártását, és az úgynevezett nyitott technológiákban (például a különböző hőátadó rendszerekben, hidraulikai rendszerekben, ipari fűró-, vágóberendezéseknél

kenőanyagokként, festékekben vivőanyagokként, szénmentes másolópapírokból, ragasztókban, tűzálló anyagokban és műanyagokban) való alkalmazását. Ettől kezdve már csak a zárt rendszerű alkalmazások maradhattak meg, ami tulajdonképpen a transzformátorokat, illetve ipari kondenzátorokat jelenti. A rendelkezések következtében ma már igazi PCB-kibocsátó forrásként a különböző termikus technológiát alkalmazó ipari eljárások (például hulladékégetés, acélgégyártás, széntüzelésű erőművek, fém újrafeldolgozás) jöhetnek szóba [141].

Ezenkívül a PCB-k a klórtartalmú ipari hulladékokkal, régi elektromos berendezések szemétté juttatásával, papírgyártási hulladékokkal, gyomirtókkal, szennyvíziszapokkal, és az illegális hulladékégetésekkel juthatnak a környezetbe.

A PCB-k világszintű termelése az 1960–1970-es években 1,2–2 millió tonna körül volt évente, amelyből 0,2–0,4 millió tonna vált a környezetben „hozzáférhetővé”. Ma már az egész bolygón megtalálhatók, az erősen szennyezett területektől kezdve a sarkvidékekig. Az egyes kongenerek lebomlása eltérő, a kémiai és biológiai lebomlással szembeni ellenállásuk magyarázza, hogy 30 évvel a betiltásuk után is megtalálhatók a környezetben.

A levegőben található PCB-k legnagyobb része alacsonyabb mértékben klórozott (*low-chlorinated PCB* – LC-PCB), négy vagy kevesebb klóratomot tartalmaz. A nagyobb mértékben klórozott (*higher chlorinated PCB* – HC-PCB) vegyületekre jellemzőbb a bioakkumuláció és a biomagnifikáció, amelynek eredményeképpen a humán populáció jobban kitett a kevésbé illékony HC-PCB-knek. A lakosság számára a PCB-k szervezetbe jutása legnagyobb részben az élelmiszerekkel történik (90–95%), különösen a halfogyasztással. Vizsgálatok kimutatták, hogy az élelmiszerekkel bejutott PCB körülbelül 200 ng/testtömegkilogram/nap). Ez Magyarországon mintegy 150 ng/ttkg/nap [130]. Emberekben a májban és a zsírszövetben akkumulálódik, mennyisége az életkor előrehaladtával nő [148]. Az állati eredetű élelmiszerek összes PCB-koncentrációja nagyobb, mint a növényi eredetű élelmiszerekben, tejtermékekben 10–200 ng/g zsír, a húskészítményekben 7–500 ng/g zsír [130]. A PCB-k második bejutási módja a levegő, különösen a nagyvárosok levegője [149]. Ilyen módon elsősorban a LC-PCB-k jutnak az emberi szervezetbe. PCB-t tartalmazhat azoknak az épületeknek a levegője, amelyek építéskor PCB-t tartalmazó anyagokat használtak, valamint jelenleg is forgalomban vannak olyan festékek, amelyek a gyártás során véletlenszerűen, melléktermékként tartalmazzzák a PCB-eket [149]. Bármilyen kémiai gyártási folyamatban, amelynek során szén és klór felhasználása történik megemelt hőmérséklet vagy katalizátor mellett, akaratlanul is képződhet PCB. Emiatt számos kereskedelmi termék tartalmazhat PCB-t, amely a környezetbe kerülhet. Háztartási festékekben több mint 50 PCB-kongénert, köztük dioxinszerű PCB-molekulákat detektáltak [150].

A PCB-k mind természetes, mind antropogén mechanizmus hatására hidroxilálódnak (OH-PCB) az élő szervezetek metabolizmusa során, az atmoszférában található reaktív hidrogénradikálok hatására, vagy a szennyvíztisztítóknál zajló átalakulások során.

Az atmoszférában a gáz fázisban található PCB-k reakcióba lépnek a hidroxilgyökökkel, amelynek eredményeként nagy mennyiségű OH-PCB keletkezik. A vízben és az üledékben is keletkezik OH-PCB a vizes közegben található hidroxilionok miatt, azonban ez a reakció jóval lassabb az atmoszférikus reakcióhoz képest. Szennyvíztisztító telepek vizeinek vizsgálatánál is kimutatták a PCB-k deklórozásának hatására képződött vegyületeket. A keletkezett alacsonyabb mértékben klórozott kongenerek ezáltal érzékenyebbek a mikroorganizmusok általi és az abiotikus oxidációs folyamatokra.

A PCB-k metabolizmusa a klóratomok számától és pozíciójától függ. Minél alacsonyabb a klóratomok száma, annál gyorsabb a bifenilmolekula metabolizmusa, vagyis a PCB-k környezeti sorsa a szerkezetüktől függ.

Az összes élő szervezet képes valamilyen mértékű PCB-metabolizmusra. Bár a növények szöveteibe a PCB-k hidrofóbicitásuk miatt elsősorban a levegőből, kiülepedéssel jutnak, az AROCLORral kezelt földben termesztett növények szöveteiből is kimutatható PCB. A PCB-k metabolizmusát a növényekben is a citokróm P450-rendszer (lásd 3. fejezet), vagy egyéb oxidatív enzimek, például peroxidázok végzik (I. fázis), amelynek eredményeként mono- és dihidroxilált metabolitok keletkeznek. Ezeknek a hidroxilált metabolitoknak a konjugációját transzferázok végzik szulfonsavakkal (SO₂-OH funkciós csoportot tartalmazó szerves savak), glükuronsavval (a glükóz oxidációjával képződő szerves savak) vagy glutationnal (egy glicinből, ciszteinből és glutaminsavból álló tripeptid) (II. fázis), amelyet a sejtvakuólumon keresztüli kiválasztódás vagy a növény szervezetébe történő beépítés követ (III. fázis).

A mikrobák is metabolizálják a PCB-eket. A HC-PCB-k (négy vagy több klórt tartalmazók) deklórozását anaerob baktériumok végzik, míg a LC-PCB-k aerob oxidatív lebontását a *Pseudomonas*, *Burkholderia*, *Comamonas*, *Bacillus* és *Rhodococcus* baktériumoknál mutatták ki [148].

A HC-PCB-k viszonylag rezisztensek a biotranszformációs reakciókkal szemben (lásd 3. fejezet), és felhalmozódnak a zsírszövetben, illetve a plazmában, ahol koncentrációjuk gyakran meghaladja a 10 µg/g-ot lipidanyagra számolva. Az LC-PCB-k átmenetileg detektálhatók a vérszérumban, azonban gyors eltűnésük is alátámasztja az alacsony klórozottság miatti érzékenységüket a biotranszformációra. A magasabb rendű szervezetekben a PCB-k metabolizmusát elsősorban a máj citokróm P450-monooxygenáz rendszere végzi, és a legtöbb metabolit a para- és metapozíciónál hidroxilációval keletkezik. Intermediér metabolitok is képződnek egyes PCB oxidációja során (például arén-oxidok), amelyek igen reaktívak. Ezek vagy spontán, vagy enzimatis úton detoxifikált termékekké alakulnak (például fenolok, diolok), és kiürülnek a szervezetből, vagy potenciálisan toxikus (citotoxikus, mutagén, karcinogén) hatást fejthetnek ki. Fehérjékhez, DNS-hez, RNS-hez és lipidekhez kötődhetnek [151], valamint a sejtlegzés gátlását, reaktív oxigéngyökök képzését, endokrin rendszert befolyásoló hatásukat is kimutatták [148]. A hidroxiláció és az azt követő konjugáció mellett kéntartalmú, valamint részben klórtalanított metabolitok is képződhetnek. Ezek az adott metabolitra jellemzően, különböző szövetekben halmozódhatnak fel, például a vérben, tüdőben, a magzatban stb. [149]. A metabolitok nagyobb része az epén keresztül és a széklettel ürül, míg az LC-PCB-k nagyobb arányban a vizelettel távoznak.

A hidroxiláció következtében a környezetbe kikerülő OH-PCB-eket egyre többen új szennyezőnek tekintik. A környezetben először 1978-ben írták le északi elterjedésű madarakban (lummákban) és kúpos fókákban, vizekben és üledékben is detektáltak OH-PCB-eket.

Az OH-PCB-k az alpmolekulához (PCB) képest kevésbé illékonyak és vízdékonyabbak, így attól eltérő hatásaik lehetnek. Hidrofób tulajdonságuk miatt az OH-PCB-k is képesek akkumulálódni a májban és a zsírszövetben, illetve a vérben is megmaradnak plazmafehérjékhez kötötten. Az emberi és állati szövetekben detektált OH-PCB-k leginkább erősebben klórozott (öt vagy több klóratom) kongenerek. Egyes OH-PCB-k rezisztensek a konjugációval szemben, így viszonylag hosszú ideig képesek a szervezetben megmaradni.

Hatásuk

A poliklórozott vegyületek a legveszélyesebb környezeti eredetű szennyező anyagoknak tekinthetők, amelyek közül a PCB-k is zsírolékony anyagok, így szinte minden ember szervezetébe bekerülnek valamilyen módon, például állati eredetű zsírok fogyasztásával, légzés útján vagy bőrön keresztül. A PCB-k egészségkárosító hatására 1968-ban egy véletlenszerű mérgezés mutatott rá.

Japánban és Tajvanban a PCB termikus bomlástermékeivel (például furánok, poliklórozott feni-
lek) szennyezett rizsolaj fogyasztása okozott megbetegedéseket, alacsony születési súlyt, klóraknét
(heveny bőrkiütés), illetve túlzott pigmentációt figyeltek meg, különösen újszülötteknél a körül-
belül 4000 érintett vizsgálatát követően [152].

A PCB-k dioxinszerű tulajdonságokat mutató, koplánáris csoportjának toxicitása a TEF-
és TEQ-értékekkel fejezhető ki (hasonlóan a dioxinokhoz és furánokhoz). A dioxinszerű PCB-
kre vonatkozó TEF-értékek a 9.9. fejezetben találhatóak meg (9.31. táblázat). A nem koplánáris
csoportnak nincs dioxinszerű hatása, bár egyes tagjai szintén mérgezők lehetnek. Hatásaik közül
kimutattak neurotoxikus hatást, amely viselkedési változást és csökkent katekolamin- (neuro-
transzmitter) szintet okoz az agyban, hatással van az inzulintermelésre, valamint EDC-hatást is
kimutattak, például ösztrogénszerű aktivitást a PCB-knél és metabolitjuknál. Bár a hatásmecha-
nizmusok nem egyértelműek, visszavezethetők a hidroximetabolitokra [146].

A PCB-k negatívan befolyásolják a fitoplankton-populációkat, amelynek potenciális hatása
lehet az óceáni táplálékhálózatokra, az oxigéntermelésre és a szén-dioxid megkötésében.

A PCB-k egészségkárosító hatását laboratóriumi vizsgálatok és epidemiológiai vizsgálatok
alapján határozzák meg. Az epidemiológiai tanulmányok sokszor ellentmondásosak, illetve nem
megfelelően kivitelezettek, ezért az eredmények értelmezése nehéz. Az akut toxicitás LD₅₀-értékét
csak néhány kongenernél ismerjük, míg a kereskedelemben korábban kapható keverékek esetében
vannak LD₅₀-adatok patkányra (0,4–11 g/test kg). Szájon át történő bejutás esetén 3 napon belüli
halált okozott a fenti dózis, míg intravénás adagolás esetén ez az idő rövidebb volt. Rövid, illetve
hosszú távú toxicitás esetén a kísérleti állatok jellemzően lesoványodtak, illetve a hatások a májat,
a bőrt, az immunrendszert, az A-vitamin képződését és a nemi szerveket érintették. Egerek és pat-
kányok esetében gyomor- és tüdőrákot okozott az étellel adagolt PCB. A májmok, tengerimalacok
és a nyércek érzékenyebbnak bizonyultak a PCB-k toxikus hatására, mint az egerek és a patkányok.
A jelenlegi kutatások alapján alacsony PCB-expozíció nem okoz egészségkárosodást, magasabb,
illetve hosszú távú PCB-expozíciónál idegrendszeri károsodás, krónikus légcsőgyulladás, kló-
rakné fordulhat elő, illetve potenciálisan rákot okozhat, elsősorban máj- és veserákot [130] [153].

Cetféléknél vizsgálták a környezeti PCB-k hatását, és összefüggést találtak a magas PCB-
koncentrációk és a meddőség között. Magas koncentrációkat (átlag összes PCB = 630 mg/kg zsír)
mértek kardszárnyú delfinek zsírszövetében, illetve más delfinféléknél is tapasztalták a PCB-bio-
akkumulációt (például palackorrú delfinek, csíkos delfinek). Számos európai tengerben mértek
magas PCB-koncentrációt cetféléknél, aminek oka, hogy a globális PCB-felhasználás az északi
féltekére korlátozódott, és a felhasznált PCB jelentős része végül a tengerekbe jut [154]. 2017-ben
Skócia partjainál mérték az eddig detektált legmagasabb PCB-koncentrációt (950 mg/kg) egy
kardszárnyú delfinben. Bár az eredményeket referált lapban nem közölték, a skóciai Rural Collage
állatorvos patológusának elmondása szerint a detektált mennyiség 20-szor nagyobb, mint amit
feltételeztek, hogy a cetfélék el tudnak viselni. Az állat 20 év körüli volt, és utódott nem hozott
világra, amely jelenség egybevág azokkal a megfigyelésekkel, amelyek szerint a PCB meddősé-
get okoz [155].

9.10.2. Biszfenolok

A biszfenolokat sok tanulmány helytelenül műanyag lágyítóként tartja számon, valójában nem
lágyítóként, hanem a műanyaggyártás alapanyagaként (illetve adalékanyagként) használják. A bisz-
fenolok gyártása már 1891-ben megkezdődött, és 1936-ban már leírták mint szintetikus ösztrogént.

Bár gyógyszerként nem került piacra, az 1950-es évek elején elkezdtek használatát epoxigyanták gyártása során, majd 1957-ben a polikarbonát-gyártásban [156]. Az 1970-es évekre már az USA szinte minden iparágában, közvetve vagy közvetlenül jelen voltak az epoxi gyanták, például konzervek belső borításán, fogtömésekben, padlóborításokban, hőpapírokban, valamint a polikarbonátok is széles körű felhasználást nyertek keménységük és átlátszóságuk miatt, például cumisüvegek, ételtároló edények, mikrohullámú sütőben használható műanyag edények, vízautomaták ballonjai, üveghatású poharak, elektronikai berendezések, biztonsági felszerelések, égésgátló anyagok, de a PVC-k is tartalmazhatnak biszfenolokat.

A BPA-ból világviszonylatban több mint 2 millió tonnát gyártanak évente. Bár számos intézkedést életbe léptettek, például az Európai Unióban betiltották használatát cumisüvegekben és egyéb étel és ital tárolására szolgáló polikarbonátokban, termelése mégis folyamatosan növekszik. A hosszú szénláncú PFC-khez hasonlóan az Egyesült Államok Környezetvédelmi Hivatala 19 lehetséges alternatív vegyületet javasolt a BPA kiváltására, köztük a BPF, BPAF, TBBPA, amelyekkel a következőkben részletesebben is megismerkedünk.

A biszfenolok fizikai és kémiai tulajdonságai

A biszfenolok kémiai szerkezetére a kettő (bi, bisz) hidroxilcsoportot tartalmazó benzolgyűrű (fenol) jellemző, innen ered az elnevezésük. Vagyis szerkezetük alapja a difenil-metán (9.45. ábra), amelyhez különböző funkciós csoportok, illetve heteroatomok kapcsolódhatnak, ezeket nevezzük biszfenol-homológoknak. Az egyes homológok szerkezete a különböző szénatomszámú szénhidrogénekre (metán, etán, propán, bután, pentán stb.) vezethető vissza, így a nemzetközileg is használt tudományos, kémiai nevüknek is ez az alapja, azonban leggyakrabban csak a rövidítéseiket alkalmazzák: például a metánra visszavezethetők a BPF-ek, a propánra a BPA-k, a butánra a BPB-k. A heteroatomot tartalmazók között találhatjuk például a kéntartalmú BPS-eket.

A biszfenol vegyületcsoport leggyakoribb és legismertebb képviselője a biszfenol-A (BPA), kémiai nevén a 2,2-bisz (4-hidroxifenil)-propán. A biszfenol-A halogénezett származéka a biszfenol-AF, kémiai nevén a 2,2-bisz (4-hidroxifenil)-hexafluoro-propán, valamint a tetrabrom-biszfenol-A (TBBPA), kémiai nevén a 2,2-bisz (4-hidroxil)-3,5 dibromfenil-propán.

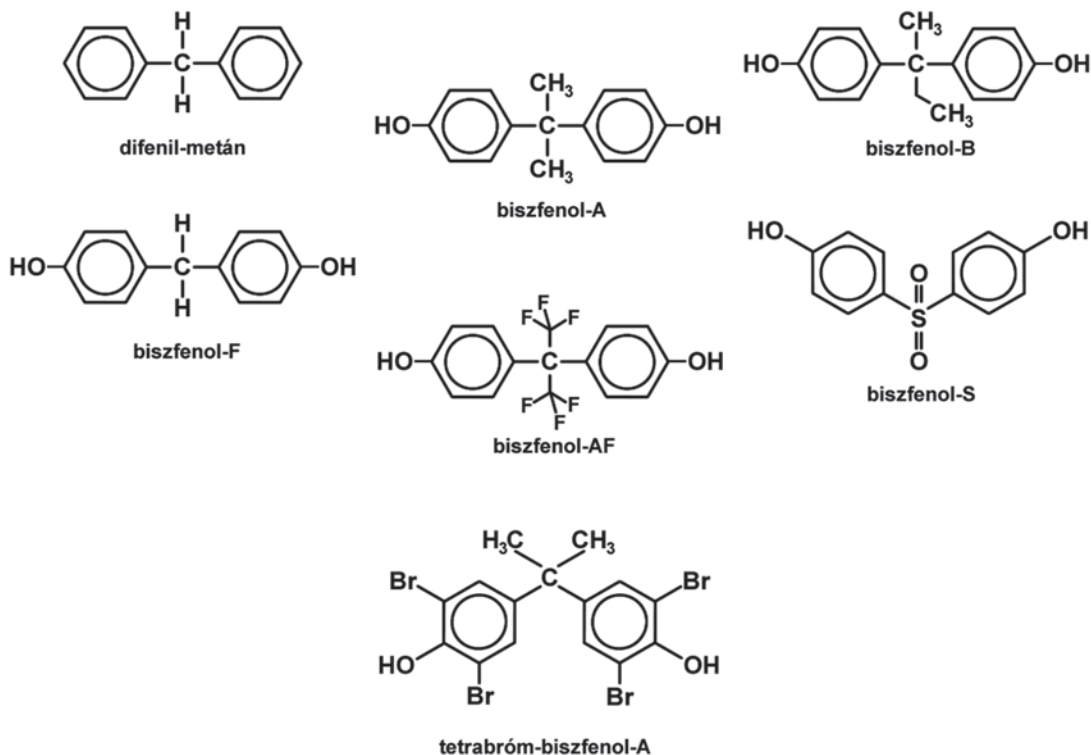
A szénvázban heteroatomot tartalmazó biszfenolok közül a legismertebb a biszfenol-S (BPS), kémiai nevén a bisz (4-hidroxifenil)-szulfon.

Környezetvédelmi szempontból a BPA és a BPS a két leginkább tárgyalt vegyület, mivel velük kapcsolatban írták le az emberi hormonális rendszert károsító hatást, abból kifolyólag, hogy az ösztrogénhez hasonló hatással bírnak [157].

A biszfenolok a szerkezetükből adódóan csak enyhén vízdékonyak, és ez az aromás gyűrűk számának növekedésével romlik; alacsony illékonyaságúak, amely tulajdonságuk a molekulatömegük növekedésével tovább csökken. Hidrolízisük elhanyagolható, mivel nem tartalmaznak olyan funkciós csoportokat, amelyek a hidrolízisre érzékenyek lennének. Az atmoszférába jutásuk esetén fotooxidációjuk gyors, ami a fenolcsoportra és az aromás gyűrű oxidatív bomlására vezethető vissza. A talajban mérsékelten mobilisak, és a környezetben többé-kevésbé lebomlanak. Nem tekinthetők perzisztensnek, és bioakkumulációjuk sem feltételezett [158].

A BPA szemet, bőrt és légutakat izgató hatású, bőrön keresztül felszívódni képes, fehér színű, szilárd anyag. Olvadáspontja 160 °C körüli, vízben való oldhatósága csekély. Összegképlete: $C_{15}H_{16}O_2$, félszerkezeti képlete: $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$, moláris tömege 228 g/mol. Savas vagy lúgos közegben, hő hatására képes kioldódni a belőle készült műanyagokból.

A **BPS** a szemet irritáló, fehér színű, szilárd anyag. Olvadáspontja 250 °C körüli. Vízben való oldhatósága csekély, a vízben tű alakú kristályokat képez. Összegképlete: $C_{12}H_{10}O_4S$, felszerkezeti képlete: $(C_6H_4OH)_2SO_2$, moláris tömege 250 g/mol. A környezetbe kerülve jobban ellenáll a lebomlásnak, mint a **BPA**. 2012-től kezdték el nagyobb mennyiségben alkalmazni a műanyaggyártás során, mivel a **BPA**-t szerették volna vele kiváltani [159]. A legújabb tanulmányok szerint azonban a **BPS**-nek is egészségkárosító hatása van.



9.45. ábra

A difenil-metán és a fontosabb biszfenolok kémiai szerkezete [160]

Sorsuk a környezetben

A leggyakoribb biszfenolok, amelyek a felszíni vizekben megtalálhatók, a biszfenol-A (**BPA**), biszfenol-S (**BPS**) és biszfenol-F (**BPF**), amelyeket 98 ng/l, 135 ng/l, illetve 1110 ng/l koncentrációban mutattak ki egy kínai vizsgálat során [3]. Franciaországban végzett országos vizsgálatban 291 csapvízminta kevesebb mint 5%-ában mutattak ki **BPA**-t, átlagosan 9 ng/l koncentrációban, de volt, ahol 50 ng/l-t mértek.

Azon **BPA**-molekulák, amelyek nem polimerizálódtak vagy léptek reakcióba a gyártás során, és a termékben maradtak, kioldódhatnak a környezetbe. Így bár a polikarbonátok kémiaiilag stabilak, erősen lúgos környezetben és magas **UV** vagy magas hő hatására átalakulhatnak, és a **BPA** kioldódhat belőlük. Az epoxi gyanták igen stabilak, **BPA**-kioldódás csak a maradék (reakcióba nem lépő) **BPA**-ból lehetséges.

BPA a környezetbe legnagyobb arányban a gyártó- és feldolgozóüzemekből kerül. Az emberi szervezet számára az alábbi **BPA**-források a jellemzők: élelmiszereken keresztül (műanyag élelmiszer-tárolókból az élelmiszerbe oldódó **BPA**), környezeti forrásból (például műanyag játékok rágsálása kisgyermekes esetében), amelyek közül az élelmiszer jelenti a legjelentősebb beviteli forrást. A környezeti forrásoknál a kül- és beltéri levegőből, talajból, porból juthat a szervezetbe **BPA**, illetve a **BPA**-tartalmú ivóvízvezetékekből, vagy ivóvíznyerésre szolgáló elszennyezett felszín alatti vizekből.

A szervezetbe kerülve a **BPA** metabolizmusa a májban történik, glükuronsav-konjugáció eredményeként **BPA**-glükuronid (**BPAG**) képződik. Az állatkísérletekben vizsgált rágsálók és az ember **BPA**-metabolizmusa kissé eltér, a metabolizmus eredményeképpen a rágsálóknál több a szabad **BPA**, míg az embernél nagyobb arányban található meg a **BPAG** (ez a **BPA**-val ellentétben nem rendelkezik ösztrogénhatással). Emberben **BPA**-t kimutattak vérérszumból, anyatejből, vizeletből, magzatvérből, valamint köldökzsinórvérből [158].

Hatásuk

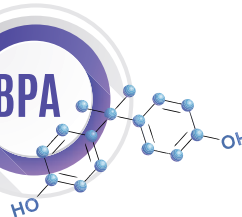
A **BPA**-ra a halak tűnnek a legérzékenyebbek. Vizsgálatok kimutatták az endokrin rendszert károsító hatását halakon, vízi gerincteleneken, kételtűeken és hüllőkön, olyan **BPA**-szint mellett, amely alacsonyabb az akut toxicitás kialakulásához szükségesnél [158]. Az USA-ban végzett vizsgálatokban a vizsgált személyek 90%-ában kimutatható volt a **BPA** a vizeletben [161].

A **BPA**-nak ismert endokrin rendszert károsító hatása van, amelyet több különböző receptoron keresztül fejt ki, például az ösztrogén receptor, androgén receptor és pajzsmirigyhormon receptor. A **BPA** egyes hatásairól gyakran ellentmondásosak az eredmények, arról azonban egyértelmű az álláspont, hogy a női és férfi ivarműködést befolyásolja. Az epidemiológiai tanulmányok 70%-ban találtak káros hatást nem foglalkozási körben exponált emberek között, ami arra enged következtetni, hogy alacsony koncentrációjú környezeti **BPA**-érintkezés is káros hatású lehet. A **BPA** felnőtteknél szignifikáns változásokat okozott az alábbiakban:

- csökkent fogamzóképeség;
- az embrióbeültetés sikertelensége;
- vetélés;
- koraszülés;
- csökkent hím nemi funkciók;
- csökkent spermiumminőség;
- megváltozott hormonkoncentrációk;
- **PCOS** (Polycystic ovary syndrome; policisztás petefészek betegség);
- csökkent immunfunkció; szív- és érrendszeri betegségek;
- megváltozott májműködés;
- elhízás;
- oxidatív stressz és gyulladás;
- megváltozott génkifejeződés.

A **BPA**-expozíció terhesség során növeli a spontán vetélés, a csökkent születési súly és a gyermekkor elhízás kockázatát, azonban nem találtak összefüggést a **BPA** és a mellrák kialakulása között [161] [162]. Az állatkísérletek eredményei is azt mutatják, hogy a **BPA** károsan befolyásolja a petesejt minőségét és érését, csökkenti a spermium termelését és minőségét, károsítja a heresejteket, megzavarja a hormonszintet, valamint megváltoztatja a petefészek működését és a méh morfológiáját [161].

BISZFENOL-A BPA



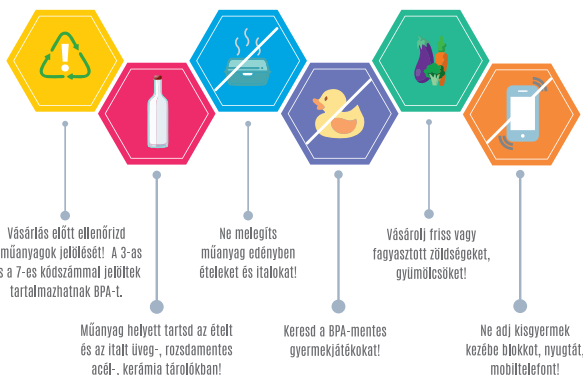
A BPA EGY OLYAN SZINTETIKUS VEGYÜLET, MELYET POLIKARBONÁT MŰANYAGOK ÉS EPOXIGYANTÁK GYÁRTÁSÁHOZ HASZNÁLNAK. MEGTÁLLHATÓ MŰANYAG ÉTeltÁROLÓKBAN, KONZERVDOBOZOK ÉS DOBOZOS ITALOK BELSŐ FELÜLETÉN, ILLETVE BEFŐTTESŰVEGEK FEDELÉBEN, ÉTKÉSZLETEKBEN, KULACSOKBAN, JÁTÉKOKBAN, ELEKTRONIKUS ESZKÖZÖKBEN.

NEGATÍV EGÉSZSÉGHATÁSOK

A BPA TÖBB EGYÉB TÉNYEZŐVEL EGYÜTTESEN KÁROSÍTHATJA AZ EMBERI SZERVEZETET.



TANÁCSOK A BPA ELKERÜLÉSÉHEZ



Nemzeti Népegészségügyi Központ

9.46. ábra

A Nemzeti Népegészségügyi Központ szóróanyaga a biszfenol-A-ról (Változatlanul a Nemzeti Népegészségügyi Központ [NNK] engedélyével [163])

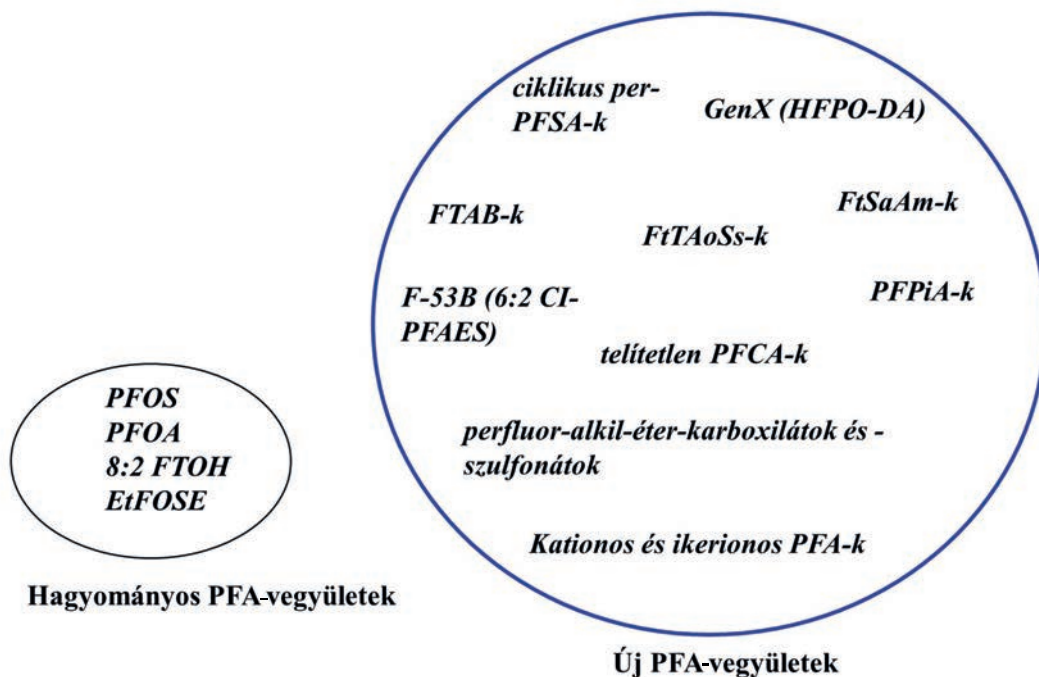
Az EDC-hatáshoz szükséges koncentrációról eltérnek az adatok, de a többsége 1 µg/l és 1mg/l közé teszi [158].

A BPA kiváltására használt BPS-, BPF- és BPAF-vegyületek mennyisége a környezetben várhatóan meg fog nőni, a közelmúltban már kimutatták ezeket is élelmiszerekből, egyéb fogyasztási termékekből, valamint emberi vizeletből is [161]. Az egyre növekvő állatkísérleti vizsgálatok alapján feltételezhető, hogy a BPA-analógok is negatívan befolyásolják az ivari funkciókat, például a petesejt és spermium minőségét, a szteroidszintézist, a petefészek- és hereműködést. Az eddigi eredmények alapján feltételezhető, hogy a BPA-analógok, különösen a BPAF és TBBPA szintén megzavarja a szaporodási funkciókat, ösztrogén receptortól független módon. Azonban a jelenlegi epidemiológiai vizsgálatok és állatkísérletek még nem elegendők arra, hogy egyértelműen alátámasszák a BPA-analógok endokrin rendszert befolyásoló hatását.

A Nemzeti Népegészségügyi Központ BPA-plakátja látványosan foglalja össze a BPA-val kapcsolatos negatív egyézség hatásokat és az elkerülés lehetőségeit (9.46. ábra).

9.10.3. Per- és polifluorozott alkilvegyületek

A PFC rövidítést a korábbi gyakorlatban két eltérő, de rokon vegyületcsoportra is használták, a perfluorozott kémiai anyagokra (*perfluorinated chemicals* – PFC), valamint a perfluorkarbonra (*perfluorocarbon* – PFC) is. Ma már egyre inkább elterjedt az a gyakorlat, hogy a PFC rövidítést a perfluorokarbonokra alkalmazzák, a per- és polifluorozott alkilvegyületekre Magyarországon a PFA, a nemzetközi szakirodalomban a PFAS (per- and polyfluoroalkyl substances) rövidítéssel hivatkoznak [164].



9.47. ábra

A hagyományos és az aggodalomra okot adó per- és polifluorozott alkilvegyületek [165]

A per- és polifluorozott alkilvegyületek szintetikus vegyületek, közülük tartozik többek között a perfluor-oktánsav (PFOA), a perfluor-oktán szulfonát (PFOS), illetve a GenX (az ammónium 2,3,3,3-tetrafluor-2-[heptafluorpropoxil]-propanát márkaneve), és számos egyéb kemikália. A PFA-kat 1940-től gyártják az USA-ban, ezek közül legnagyobb mennyiségben a PFOA- és PFOS-vegyületeket. Tapadásmentes felületek kialakítására, például serpenyők bevonatához, ruházat vízlepergető rétegének kialakítására, csomagolóanyagokhoz, vízbázisú filmképző habot használó tűzoltó készülékekben alkalmazzák őket. A két legnagyobb mennyiségben gyártott PFOA- és PFOS-vegyület rendkívül perzisztens mind a környezetben, mind az emberi szervezetben, és káros hatásúak az emberi egészségre [109]. Ez a két vegyület 2009-ben felkerült a Stockholmi Egyezmény perzisztens szerves szennyezők listájára (lásd 7. fejezet). Kiküszöbölésükre kezdtek el úgynevezett helyettesítő PFA-vegyületeket gyártani, mint például a GenX-et, amelyről még nagyon kevés információval rendelkezünk. 2009 óta gyártják, először 2015-ben, azóta több országban detektálták felszíni vizekből és komoly aggodalomra ad okot perzisztens jellege és az élővilágra gyakorolt potenciálisan káros hatása miatt. Az előzetes vizsgálatok alapján kevésbé tűnik toxikusnak, és kevésbé bioakkumulálódik, mint a PFOA- és PFOS-vegyületek, valamint még nem mutatták ki biológiai mintákból [165]. Több mint 4700 PFA-vegyület létezik, számuk folyamatosan növekszik, ahogy az ipar újabb per- és polifluorozott vegyületet fejleszt ki [166]. A hagyományos és új PFA-anyagokat a 9.47. ábra foglalja össze.

A per- és polifluorozott anyagok csoportosítása és fizikai-kémiai tulajdonságai

A PFA-vegyületek komplex, egymástól nagyon eltérő fizikai-kémiai tulajdonsággal rendelkező, szintetikus felületaktív anyagok, amelyek a szén és fluor mellett oxigént, hidrogént, ként és/vagy nitrogént is tartalmazhatnak. Lehetnek gáz (például perfluorbután), folyadék (például fluorotelomer alkoholok) vagy szilárd (például poli[tetrafluoretilén], PTFE) halmazállapotúak [167].

A perfluorozott alkilvegyületek szénlánc (farki rész) két vagy több szénatomból áll, amelyhez töltéssel rendelkező feji rész csatlakozik (9.48. ábra). A töltéssel rendelkező csoportok rendszerint karboxilsavak vagy szulfonsavak. Általános kémiai képletük: $C_nF_{2n+1}-R$, ahol R a feji részt jelöli, a C_nF_{2n+1} pedig a lánchosszt, $n > 2$. A funkcionális csoport egy vagy több szénatomot is tartalmazhat.



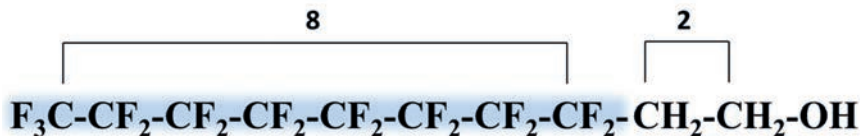
9.48. ábra

A PFOS- és PFOA-vegyületek felépítése (Knisz Judit és Goda Zoltán készítette [167] alapján)

A perfluorozott vegyületek két jelentős csoportja a perfluor-alkilsavak (perfluoralkyl acids – PFAA) és a perfluor-alkán szulfonamidok (perfluoroalkane sulfonamides – FASA). A PFAA-vegyületek

nem bomlanak le, számos perfluorozott alkilvegyület lebontásából PFAA keletkezik, amelyek a környezetben tovább nem bomlanak, így ezek különösen nagy aggodalomra okot adó vegyületek. A PFAA-vegyületek közé tartoznak a perfluor-alkil karboxilsavak (*perfluoroalkyl carboxylic acids* – PFAA) és sói, általános képletük $C_nF_{2n+1}-COOH$ vagy $C_nF_{2n+1}-COO^-$, amelyek a fluorotelomer alkohol lebomlása során is keletkeznek. A környezetben leggyakrabban detektált PFAA a PFOA (9.48. ábra). A másik fontos PFAA-csoport a perfluor-alkán szulfonsavak (PFSA) és sói, általános képletük $C_nF_{2n+1}-SO_3H$ vagy $C_nF_{2n+1}-SO_3^-$, amelyek közé tartozik a környezetben gyakran detektálható PFOS. A FASA-vegyületek, mint például a perfluor-oktán-szulfonamid szintén lebomlási végtermékek, így a környezetben perzisztálnak, leggyakoribb képviselőjük a PFOS (9.48. ábra).

A polifluorozott alkilvegyületek a perfluorozott vegyületekkel ellentétben nem teljesen fluorozottak, legalább egy szénatomhoz jellemzően hidrogén- vagy oxigénatom kapcsolódik, és a maradék szénatomok közül legalább kettő teljesen fluorozott (9.49. ábra) [167]. A szén-hidrogén kötés a molekulát érzékenyvé teszi a degradációra, emiatt számos polifluorozott molekula, amely perfluoralkilcsoportot tartalmaz (C_nF_{2n+1}), perfluorozott vegyületté bomlik.

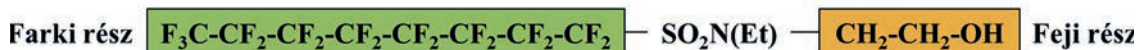


8:2 FTOH (8:2 fluorotelomer alkohol)

9.49. ábra

Példa a polifluorozott alkilvegyületekre. A feji rész nem, a farki rész (kék) teljesen fluorozott. Az elnevezésben jelöljük a teljesen fluorozott szénatomok számát ($n = 8$), amelyet kettőspont után követ a nem teljesen fluorozott szénatomok száma ($x = 2$) (Knisz Judit és Goda Zoltán készítette [167] alapján)

A polifluorozott alkilvegyületek két jelentős csoportja a fluorotelomer-vegyületek és a perfluor-alkán szulfonamid vegyületek. A *fluorotelomer vegyületek* olyan polifluor-alkil-vegyületek, amelyek telomerizációval képződnek, vagyis a végcsoport kialakítása láncátadással történik. A környezetben leggyakrabban előforduló fluorotelomer vegyületek a fluorotelomer alkoholok (FTOH), általános képletük $C_nF_{2n+1}-CH_2CH_2OH$, a fluorotelomer szulfonsavak (FTSA), általános képletük $C_nF_{2n+1}-CH_2CH_2SO_3H$, valamint a fluorotelomer karboxisavak (FTCA), általános képletük $C_nF_{2n+1}-CH_2-COOH$ vagy $C_nF_{2n+1}-CH_2-CH_2-COOH$. A perfluor-alkán szulfonamid vegyületek elnevezésében a perfluor-alkán a teljesen fluorozott farki részre utal, de ezek a vegyületek egy vagy több CH_2 -csoportot is tartalmaznak a molekula feji részében, amely szulfonamidcsoporton keresztül kapcsolódik a farki részhez (9.50. ábra).



N-EtFOSE (N-etil-perfluoroktán-szulfonamid alkohol)

9.50. ábra

Példa a perfluor-alkán szulfonamidokra (Knisz Judit és Goda Zoltán készítette a [167] alapján)

A PFA-vegyületeket gyakran a szénlánc hosszúsága alapján rövid és hosszú szénláncú vegyületekre osztják, amivel a környezetben hasonló tulajdonságú PFCA- és PFSA-vegyületeket próbálták egybevonni. Az OECD alapján a rövid szénláncú PFA-vegyületek azok a PFCA-vegyületek, amelyek 7 vagy kevesebb szénatomból állnak, ebből 6 vagy kevesebb perfluorozott, illetve azok a PFSA-vegyületek, amelyek 5 vagy kevesebb szénatomból állnak, ebből 5 vagy kevesebb perfluorozott. A hosszú szénláncúak a 8 vagy több szénatomot tartalmazó (7 vagy több perfluorozott) PFCA-vegyületek, valamint a 6 vagy több szénatomot (6 vagy több perfluorozott) tartalmazó PFSA-vegyületek. A kutatások azonban azt mutatják, hogy a szénlánc hosszúságán kívül számos egyéb tulajdonság befolyásolja például a PFAS bioakkumulációját, így óvatossá kell lenni a szénlánc hosszúsága alapján történő általánosításokkal [167].

Sorsuk a környezetben

A PFA-vegyületek gyakran megtalálhatók a környezetben, még a sarkvidéki mélytengerekben is [3]. A vízi környezet mellett rendszeresen kimutatták háztartási porszívókban a PFOA- és PFOS-vegyületeket 2-3000 ng/g nagyságrendben. Fluorotelomer alkoholokat detektáltak már csapadéokban 1,97 ng/l koncentrációban, ami arra utal, hogy az atmoszféra mind szállító médiumként, mind forrásként is funkcionál. Az FTOH-k közös prekursorai számos fluortartalmú felületaktív anyagnak, például a perfluorozott karboxilos sav prekursorai, amelyek számos kozmetikai termékben előfordulnak, valamint folttasztó és hidrofób bevonóanyagok készítésénél is használják.

A PFA-anyagok jellemzően 100 ng/l alatti koncentrációban találhatók meg a folyókban, de németországi felszíni vízben detektáltak 3640 ng/l PFOA-t is [168]. Számos PFA-vegyületet magasabb koncentrációban mutattak ki folyóvízben, mint szennyvíztisztítók kifolyásaiban, ami arra enged következtetni, hogy a környezetbe jutásuk elsősorban nem a szennyvizeken keresztül történik. A folyók szennyezettségi vizsgálata alapján a szennyezettség azokon a területeken a legnagyobb, ahol a csapadékvíz bejutása sűrű (zsúfolt, intenzív) közlekedéssel érintett területről (például vasútállomásokról) történik. Ezért feltehetően a PFA-vegyületek csapadékkal mosódnak a folyóvizekbe.

A víztisztítás nem alkalmas tökéletes eltávolításukra. Hollandiában 11 PFA-vegyület koncentrációját vizsgálták kezelt ivóvízben, a vizsgált vizek közel felében az 54 ng/l-t is elérte a PFA összkoncentrációja. Ezek elsősorban rövid szénláncú PFA-vegyületek voltak, mint például a perfluoropentánsav és perfluorohexánsav, elsősorban olyan helyeken, ahol a vízbázisok felszíni, nem felszín alatti vizek voltak [169].

A PFA-anyagok rendkívül perzisztensek, „örök vegyületeknek” is nevezik ezeket. A szén-fluor kötés az egyik legerősebb kötés, nem sok mikrobiológiai metabolikus út van, amely képes lebontani, így ezen vegyületek felezési idejét is nehéz megjósolni [166]. Rendszeresen detektálják humán biomonitoring-vizsgálatokban [170]. Bioakkumulálódnak a vízi környezetben, nem könnyen bomlanak le mikrobiológiai vagy kémiai kezeléssel sem a szennyvízben, sem az ivóvízben. A legtöbb PFA-vegyület szulfonát és karboxilsav metabolitokra bomlik.

Az utóbbi években sok hosszú szénláncú (>C7) PFA helyett rövid szénláncúakat kezdtek alkalmazni, azonban úgy tűnik, ezek az újgenerációs rövid szénláncú PFA-vegyületek, mint például a perfluor-2-propoxi propánsav, amelyet a PFOA kiváltására használnak, hasonlóan perzisztensek a szennyvíztisztítás során, és nagyobb koncentrációban találtak meg folyókban (630 ng/l), mint aminek kiváltására alkalmazni kezdték. Bár egyértelmű szabályozás nem létezik

a hosszú szénláncú PFA használatára, a legtöbb OECD-ország kivezette a hosszú szénláncú PFA-anyagok használatát és gyártását. Az Egyesült Államok Környezetvédelmi Hivatala (U.S. EPA) csak a PFOA-k kiváltására 150 potenciális rövid szénláncú és egyéb vegyületet javasolt [3].

Hatásuk

A PFOS- és PFOA-vegyületeket vizsgálták a legtöbbet, amelyek elsősorban az élelmiszerekkel jutnak a szervezetbe. Kisebb arányban az ivóvíz, a por és a beltéri levegő is forrása lehet [171]. Az ivóvíz eredetű PFA potenciális veszélyét vizsgáló tanulmány eredményei alapján azt a következtetést vonták le, hogy az átlagos csapvíz fogyasztása nem jelent kockázatot [171]. Az USA Környezetvédelmi Hivatala a PFOS- és PFOA-vegyületekre határértéket javasol ivóvízben (70 ng/l maximum összes koncentráció) [165].

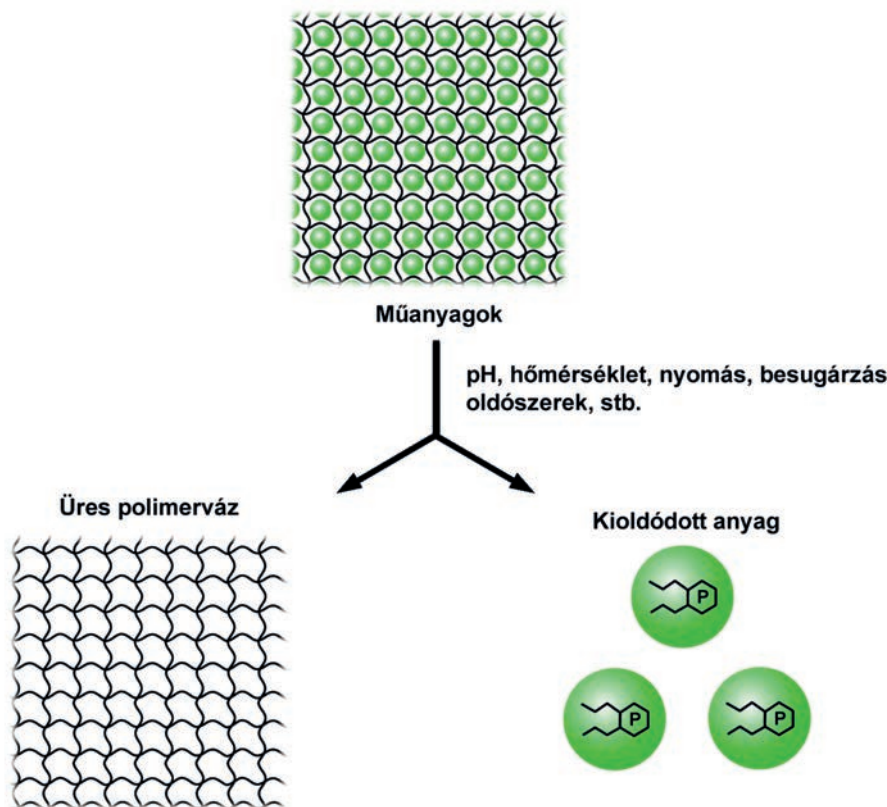
Az embereknél a PFA-vegyületeket összefüggésbe hozták megváltozott anyagcserével, meddőséggel, csökkent magzati növekedéssel, a túlsúly vagy elhízás kialakulási esélyének növekedésével, az immunrendszer fertőzésekkel szembeni csökkent hatékonyságával, májkárosodással, hormonzavarral, valamint rákos megbetegedésekkel [166] [170].

A perfluorkarbonok esetében nem találtak olyan összefüggést, amely humán kockázatot jelentene. Ettől függetlenül az antropogén hatásra környezetbe kerülő üvegházhatású gázok közül a legpotensebb és legtovább megmaradók közé tartoznak [166].

9.10.4. Lágyítók

A lágyítók olyan vegyületek, amelyek az anyagok rugalmasságát növelik. Előfordulásuk: műanyag termékek, csomagolóanyagok, epoxi gyanták, vízvezetékek borítása, hőálló nyomtatópapírok, beültetésre szánt orvosi eszközök, CD-k, DVD-k, mobiltelefonok, műanyag ételtárolók, szemüveglencsék, vizesflakonok, ételcsomagolások, fogorvosi tömőanyagok, gyerekjátékok stb. A lágyítószerek 85%-át a ftalátok adják, amelyek közül a ftálsav-észterek dominálnak. A lágy PVC-termékek egy kisebb része speciális tulajdonságokat (például hőállóság, csökkentett éghetőség, olajállóság, csökkentett migráció) igényel, amihez trimellitsav-észtereket, foszforsav-észtereket, polimerlágyítókat, klórozott paraffinokat és egyéb szénhidrogéneket használnak [172]. A *ftalátok* a műanyag termékeket rugalmasabbá, erősebbé teszik. PVC-termékek laminálásánál is használják, amely az egyik leggyakrabban használt anyag, gyermekjátékok, egészségügyben használatos műanyag termékek, és az általánosan használt műanyag cikkek gyártásához is használják. A ftalátok megtalálhatók például a PET-palackokban is, ahonnan a folyadékba is kioldódhatnak [173]. A ftalátok kioldódásának sematikus rajzát a 9.51. ábra mutatja [174]. Oldószerként és denaturáló szerként, valamint filmképző anyagként is alkalmazzák, továbbá kozmetikumok készítésénél is felhasználják [175].

A széles körben elterjedt, nagy mennyiségű felhasználásuk miatt az ENSZ 2013-ban globális veszélynek nevezte a ftalátokat, az Egyesült Államok Környezetvédelmi Hatósága (EPA) 2015-ben aggodalmát fejezte ki a ftalátok toxikussága miatt és 8 ftalátot nevezett meg, amelyek azonnali figyelmet érdemelnek: a DBP (dibutil-ftalát), DIBP (diizobutil-ftalát), BBP (benzilbutil-ftalát), DnPP (dipentil-ftalát), DEHP (detil-hexil-ftalát), DnOP (dioktil-ftalát), DINP (diizononil-ftalát) és DIDP (diizodecil-ftalát).



9.51. ábra

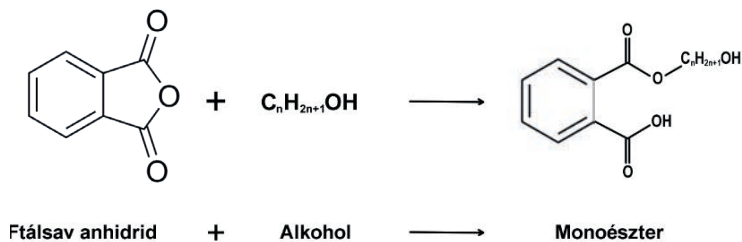
A ftalátok migrációja a műanyagokból a környezetbe [174]

A legjobban szabályozott ftalát a dietil-hexil-ftalát (*diethylhexyl phthalate* – **DEHP**), amelyet főként a **PVC**-termékek lágyítására használnak, koncentrációja nem érheti el a 8 µg/l-t ivóvízben [119], de más ftalátok is szabályozás alá kerültek az EU-ban, amelyek a **DEHP**, **DBP**, **BBP**, **DINP** és **DIDP**. A Bizottság 2007/19/EK Irányelve tartalmazza „az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő műanyagokról és műanyag tárgyokról szóló 2002/72/EK irányelv és az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő műanyagok és műanyag tárgyak komponensei kioldódásának vizsgálatához alkalmazandó élelmiszer-utánzó modellanyagok listájának megállapításáról szóló 85/572/EGK tanácsi irányelv módosítás”-t [176].

A nagy molekulásúlyú ftalátok (például **DINP**, **DIDP**, **DOP**, **DEHP**) adják az Európában használt ftalátok 80%-át. Ezeket a REACH-rendelet is szabályozza (lásd 6. fejezet). Ezen vegyületek többségét nem tekintik veszélyesnek, de tiltják olyan játékokban és gyermekek által használt termékekben a felhasználását, amelyeket gyermekek a szájukba vehetnek. Ezzel szemben az alacsony molekulásúlyú ftalátokat (**DMP**, **DEP**, **DBP** és **DIBP**), amelyeket higiéniai és kozmetikai termékekben (például egyes körömlakkok, illatstabilizáló illatanyagok) is használnak, nagyon veszélyes vegyületeknek tartanak [175]. Potenciális rákkeltő hatásuk miatt nem használhatók játékok, gyermekek számára készült termékek, kozmetikumok és orvosi eszközök gyártásánál [175].

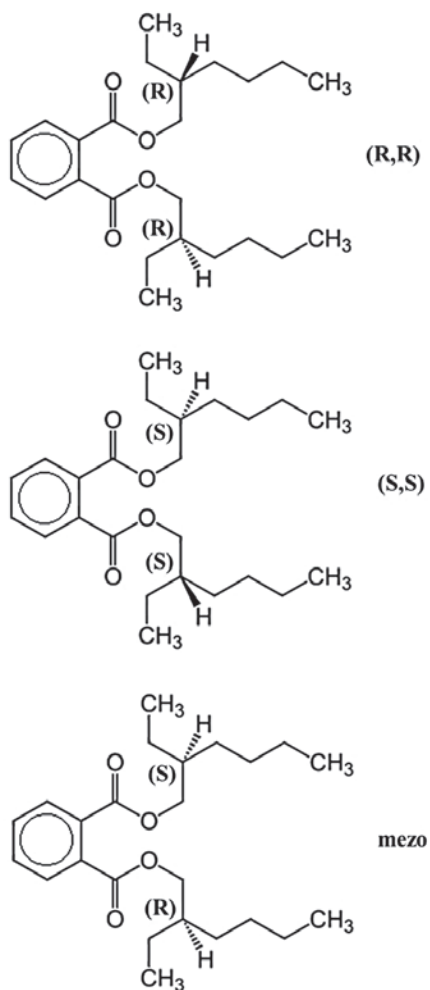
A lágyítók fizikai-kémiai tulajdonságai

A ftalátok a benzol-dikarbonsav észterei. A ftalátok gyártása a ftálsav-anhidrid (1,2-benzol-dikarbonsav) és különböző lánchosszúságú alkohol(ok) reakciójával történik (9.52. ábra) [174].



9.52. ábra

A ftalátok gyártásának reakciója (technobell.eu)



9.53. ábra

A DEHP sztereoisomerei [178]

A reakcióban részt vevő alkoholok lehetnek C_1 (metanol) és C_{13} közöttiek, amelyek észterkötéssel kapcsolódnak a ftalát anhidridhez (9.52. ábra) egyenes láncként (például di-tridecil-ftalát) vagy néhány elágazással (például di-ciklohexil-ftalát). Egyes ftalátokban az egyik (butil-ciklohexil-ftalát) vagy mindkét (di-ciklohexil-ftalát) oldallánc tartalmaz ciklohexilcsoportot. Molekulasúlyuk a legrövidebb dimetil-ftaláttól (194,18 Da) a leghosszabb di-tridecil-ftalátig (530,82 Da) változik. Azokat a ftalátokat tekintjük alacsony molekulasúlyúnak, amelyek észter oldalláncai 1–4 szénatomból állnak. A nagy molekulasúlyúak észter oldalláncai 5 vagy több szénatomból épülnek fel [177].

A ftalátoknak különböző sztereo izomerei léteznek különböző királis központú oldallánccal, például az etilágazás a 2-etilhexanol oldalláncon a DEHP-t királis molekulává teszi három lehetséges izomerrel: RR, SS és RS (9.53. ábra). Így a DEHP ezen izomerek racém elegyeként kerül forgalomba.

A sztereoizomerek mellett a pozicionális izomerek (például orto-, izo- és tereftalátok) tovább bonyolítják a ftalátok helyzetét, mivel eltérő biológiai hatásuk lehet. Kimutatták, hogy a DEHP kötődése a progeszteron receptorhoz sztereoszelektív volt, csak az RR izoforma kötődött [178].

Sorsuk a környezetben

A ftalátok rendkívül széles körben használt lágyítószerke, csak 2011-ben 8 millió tonnát gyártottak a ftalátokat tartalmazó termékekből [179], emiatt a leggyakrabban használt lágyítók mára már mindenütt megtalálható környezeti szennyezők. 2003-ban, az EU parlamenti képviselők körében végzett vizsgálatban kémiai szennyező anyagok mennyiségét és jelenlétét mérték vérből, amely során a poliklórozott vegyületek mellett többek között a ftalátok is kimutathatók voltak minden egyes vizsgált személy vérében [180]. Bár az eredményeket nem közzétették referált folyóiratban, az eredmények elérhetőek, és felhívják a figyelmet a ftalátok és egyéb környezeti szennyezők széles körű elterjedésére és perzisztenciájára.

A ftalátok nem alakítanak ki stabil, irreverzibilis kötést az azokat tartalmazó PVC-vel, így lipofil környezettel vagy élelmiszerrel való hosszabb érintkezés során kioldódnak a polimer mátrixból és az élelmiszerbe jutnak, amely folyamatot a melegítés tovább gyorsítja [175]. A ftalátok az ipari szennyvizekbe legnagyobb mennyiségben a műanyag és kozmetikai termékek gyártása során kerülnek. Azonban a lakossági szennyvízbe is bejutnak a WC-öblítésekkel, felmosóvizekből, illetve a felszíni vizekbe a csapadékvízzel, illetve a földekről lefolyó vizekkel.

A ftalátok aromás szerkezete csökkenti a szennyvíztisztítóknál a lebontásuk hatékonyságát, így a felszíni vizekbe juthatnak.

A ftalátokat megtalálták felszíni és felszín alatti vizekben, valamint ivóvízből is kimutatták literenként néhány mikrogramm koncentrációban. Szennyezett felszíni és felszín alatti vizekből egyes helyeken több száz $\mu\text{g/l}$ koncentrációt is detektáltak [119].

A ftalátok elsősorban ftalátot tartalmazó élelmiszer és víz fogyasztásával kerülnek az emberi szervezetbe, de beléggzéssel és bőrkontaktussal is a szervezetbe kerülhetnek. A diészter-ftalátok az emlősökben monoészterre hidrolizálnak, amit a lipáz enzim végez a bélben vagy más szövetekben. Míg a xenobiotikumok metabolizmusánál (lásd 3. fejezet) ez a lépés jellemzően a detoxifikációt segíti, a ftalátok esetében a keletkezett monoészter bioaktívabbá válik, mint a kiindulási diészter. A konjugáció során keletkező glükuronidkonjugátum könnyen távozik a vizelettel.

MINDENT A FTALÁTOKRÓL

Vegyí anyagok, melyek megtalálhatóak a mindennapi használati tárgyainkban.
Érintéssel, belégzéssel vagy akár az ételek és italok elfogyasztásával is a szervezetünkbe kerülhetnek.

A FTALÁTOK EGÉSZSÉGHATÁSAI



Növelhetik a meddőség, a PCOS és az endometriózis kialakulását, csökkenthetik a spermiumszámot.



Megzavarhatják a hormonrendszer működését, befolyásolhatják a nemi fejlődést.



Képesek átjutni a placentán, így a magzatot is károsíthatják.



Károsak lehetnek az idegrendszer fejlődésére, figyelemzavar, hiperaktivitás, autizmus, tanulási nehézségek léphetnek fel.



Befolyásolják az anyagcsere folyamatokat, elhízást okozhatnak.

MIBEN TALÁLHATÓAK A FTALÁTOK?



Építőanyagok
PVC padlók,
lambériák, tapéták
és egyéb burkolatok



Használati tárgyak
műszaki és elektronikai cikkek,
gyermekjátékok, telefonok,
védőfóliák, egyes gyurmák, légrfrissítők
ragasztók, festékek, gyertyák



Élelmiszerek
élelmiszerek műanyag
csomagolása, PET palackok,
légyszelatin bevonatú
étrend-kiegészítő tabletták



Ruházat
esőkabát, gumicsizma, cipők



Kozmetikumok
körömlakk, hajszelé, hajlakk

HOGYAN KERÜLHETJÜK EL A FTALÁTOKAT?

1. Műanyag helyett, amit csak lehet, cseréld le fára, üvegre vagy fémmel! Vásárláskor keresd a PVC-mentes" („PVC free”) vagy „ftalát-mentes” („phthalate free”) termékeket!
2. Használj „ftalát-mentes” és „llatanyag-mentes” („fragrance free”) kozmetikumokat!
3. Rendszeresen takaríts nedves törölvél!
4. Ne melegítsd az ételt műanyag edényben!
5. Gyakran moss kezet, különösen étkezések előtt ne feledd meg erről!
6. Mindig ellenőrizd a műanyagok jelölését.

KERÜLD!



BIZTONSÁGOSAN
HASZNÁLHATÓAK:



Ne tegyél bele forró italt!
Ne töltsd újra!
Ne tedd ki nap hatásának!
Ne égesd el!



Nemzeti Népegészségügyi Központ

9.54. ábra

A Nemzeti Népegészségügyi Központ tájékoztatója a ftalátokról (Változatlanul, az [NNK] engedélyével [138])

Hatásuk

A ftalátok toxikusak több élőlényre. Rágcsálóknál a hosszú távú, alacsony dózisú expozíció reprodukciós toxicitást okoz. Egereknél a vemhesség 7. és 8. napján történő expozíció az egyedek pusztulását és torzulásokat okozott, míg egyéb napokon történő expozíció kevésbé súlyos hatásokat okozott. A termékenységi vizsgálatok alapján a ftalátok közül a DEHP-nek van a legerősebb szaporodást befolyásoló toxikus hatása, amelyet a DHP, a DPP, a DBP és a di-propil-ftalát követett [175]. A nagyon hosszú és nagyon rövid oldalláncokkal rendelkező ftalátok, az eddigi vizsgálatok alapján, nem tűnnek károsnak a reprodukív rendszerre. A DEHP patkányban könnyen felszívódik a gyomor-bél rendszerből, míg az emberben ez a fajta abszorpció kevésbé hatékony. A DEHP a test minden részébe elszállítódik, de legnagyobb mennyiségben a májban és a zsírszövetben található meg anélkül, hogy különösebb akkumulációt mutatna. Az akut orális toxicitása alacsony, egészen és patkányon végzett rövid távú toxikus vizsgálatok során legszembetűnőbb hatása a májsejtek peroxiszómainak proliferációja és a máj szövettani elváltozásai, de úgy tűnik, hogy a főemlősök, köztük az ember is kevésbé érzékeny ezekre a hatásokra. Hosszú távú toxicitásvizsgálatok hepatocelluláris karcinómát mutattak a rágcsálókon, ezért potenciálisan karcinogénnek tekintik emberre is. Ezzel szemben sok vizsgálat nem talált bizonyítékot arra, hogy a DEHP és metabolitjai genotoxikusak lennének az emberre, de kromoszóma-rendellenesség és sejtranszformáció indukálását igazolták [119].

A ftalátokat az asztma kialakulásával is összefüggésbe hozták. Az epidemiológiai tanulmányok összefüggést találtak a ftalátexpozíció és az asztma kialakulása között, emellett számos tanulmány kimutatta, hogy a ftalátok részt vesznek a légutak strukturális változásában (például mirigymegnagyobbodás, megnövekedett simaizomtömeg, epitélium megváltozása stb.), amely asztma esetében is megfigyelhető elváltozás [175].

Továbbá a ftalátok közül többnek nem szteroid EDC-hatása van, amelyek a természetes hormonok hatását utánozzák, és megzavarják azok normál működését. A DEHP és primer metabolitja, az MEHP (mono-2-etilhexil-ftalát) a szteroidhormon-termelést befolyásolta patkánysejtekben [175].

A ftalátok alternatívájaként használt trimellitsavról még kevés irodalmi adat áll rendelkezésre, de úgy tűnik, hogy a ftalátoknál kevésbé toxikus [181].

A 9.54. ábra a ftalátok előfordulását, káros hatásait és elkerülésük lehetőségeit mutatja be.

9.10.5. Égésgátlók

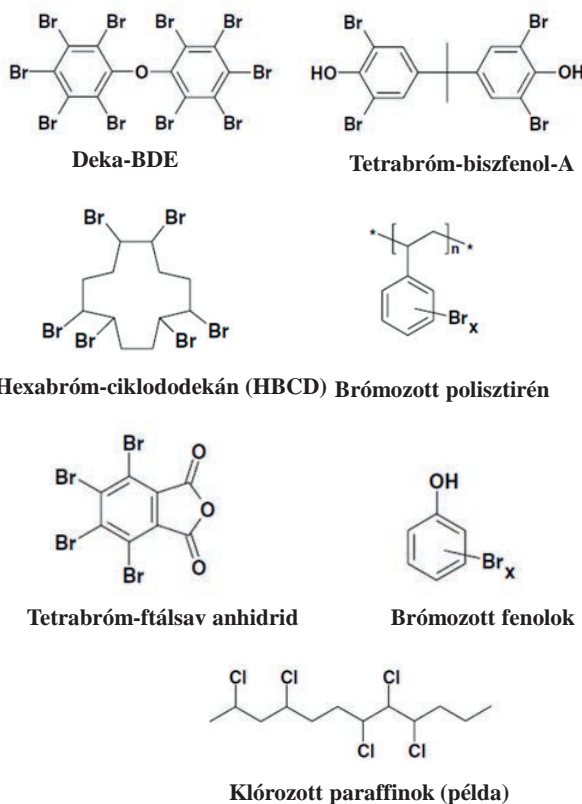
Az égésgátlók (*flame retardants* – FR) olyan kémiai anyagok, amelyeket éghető termékekbe tesznek (például elektronikus készülékek, textíliák, műanyagok) annak érdekében, hogy csökkentsék a kigyulladás kockázatát [50]. Bár az égésgátlók életmentők lehetnek, és fontosak a károk, veszteségek csökkentésében, több vegyületről kimutatták, hogy perzisztensek, toxikusak és károsak a környezetre és az emberi szervezetre [109]. Jelenleg 175 vegyületet, illetve vegyületcsoportot tartanak számon égésgátló tulajdonsággal. Három fő csoportjuk van, amelyet kémiai összetételük alapján határoztak meg: 1. szervetlen, 2. szerves halogénezett (brómozott, klórozott) és 3. szerves foszfáttartalmú égésgátlók. Évente körülbelül 2 millió tonna égésgátlót gyártanak, 2006-ban Európában 465 ezer tonnát használtak, amelynek 10%-át a brómozott égésgátlók (*brominated flame retardant* – BFR), 20%-át az szerves foszfát égésgátlók teszik ki, e két vegyületcsoport 85%-át a textiliparban használják fel [182]. A klasszikus égésgátlók, a többszörösen brómozott difeniléterek (*polybrominated diphenyl ethers* – PBDE) használatát a legtöbb országban megszüntették,

az okta-brómozott difenil-éterek (**okta-BDE**) és a penta-brómozott difenil-éterek (**penta-BDE**) 2012-ben felkerültek az **ENSZ** perzisztens szerves szennyezőinek listájára, amelyet a **deca-BDE** is követett, azonban mennyiségük a környezetben még mindig jelentős. A klasszikus égésgátlók betiltását követően alternatív vegyületek, az úgynevezett új brómozott égésgátlók (*novel brominated flame retardants* – **NBFR**) használata terjedt el. Ma már ezeket is az új szennyezők közé sorolják, toxikus hatásuk miatt [50].

Az égésgátlók fizikai-kémiai tulajdonságai

A brómot és klórt tartalmazó égésgátlókat halogénezett égésgátlóknak is nevezzük. Körülbelül 75 brómozott és kevesebb klórozott égésgátlót ismerünk. Hatásmechanizmusuk alapja, hogy a tűz zónában gátolják a gyökreakciókat. Folyadék, por és pellet formájában is előfordulnak [183]. A **PBDE**-családból csak a deka-BDE van forgalomban az EU-ban, ebben a vegyületben 10 brómatom kapcsolódik a difenil-éter-molekulához. A másik két, PBDE-családhoz tartozó vegyületet, a **penta-BDE**-t és **okta-BDE**-t betiltották Európában.

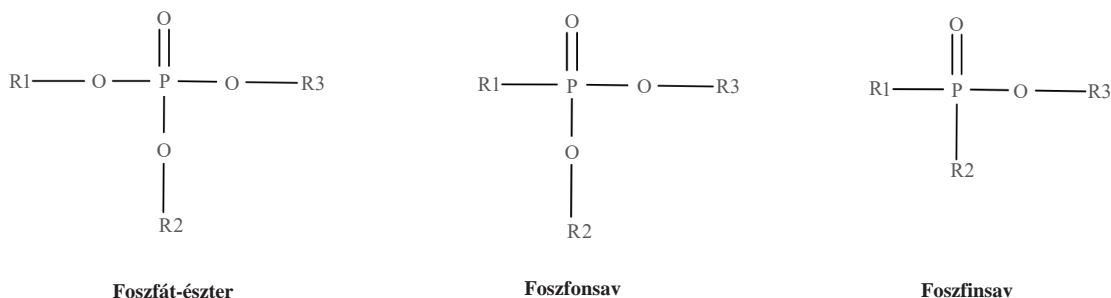
A klórozott égésgátlók kevésbé elterjedtek, mint a brómozottak. A klórozott paraffinok a legnagyobb csoport, amelyben az egyenes láncú szénhidrogén (>10 C atom) a molekulatömeg 30–70%-ig klórozott. Néhány brómozott és klórozott égésgátló kémiai szerkezetét mutatja a 9.55. ábra.



9.55. ábra

Néhány brómozott és klórozott égésgátló [183]

A foszfortartalmú égésgátlók (*phosphorus-containing flame retardants* – **PFR**) elterjedtek általánosan és a gépészetben használt műanyagoknál, poliuretánhaboknál, hőre keményedő anyagoknál, borításoknál, textileknél. A PFR-vegyületek szerves és szervetlen anyagokat is tartalmaznak. A legjelentősebb PFR-ek a foszfát-észterek, foszfonsavak, foszfinsavak, vörös foszfor és ammónium-polifoszfát. Ez utóbbi kettő szervetlen, így jelen fejezetben ezekkel nem foglalkozunk. A szerves foszfát égésgátlókat (**OPFR**) nagy mennyiségben gyártják, a 2001-ben gyártott 186 ezer tonnáról 2015-re 680 ezer tonnára emelkedett a felhasználásuk, a brómozott égésgátlók kiváltására használják őket [182]. Általános szerkezetüket a 9.56. ábra mutatja be.



9.56. ábra

Az **OPFR** általános szerkezeti képlete [183]

Sorsuk a környezetben

A brómozott égésgátlókból magas hőmérsékleten brómgyök szabadul fel, ami csökkenti az égés sebességét és a tűz terjedését [184]. A polibrómozott difenil-éterek (**PBDE**) a gyártás során emízióval, a késztermékből volatilizációval, **PBDE**-t tartalmazó termékek újrahasznosításával, illetve szeméttelpek lefolyásaival kerülhetnek a környezetbe. Perzisztensek a környezetben és bioakkumulálódnak. Ezeket a vegyületeket kimutatták már a levegőben, üledékben, felszíni vizekben, halakban és egyéb tengeri állatokban. Nagyobb mértékben brómozott kongénerek nagyobb affinitással kötődnek a talajrészecskékhez, mint az alacsonyabban brómozott kongénerek, ami csökkenti mobilitásukat a talajban, az üledékben és a felszíni, illetve felszín alatti vizekben, azonban növeli mobilitásukat a légkörben a levegőben található részecskékhez kötődve.

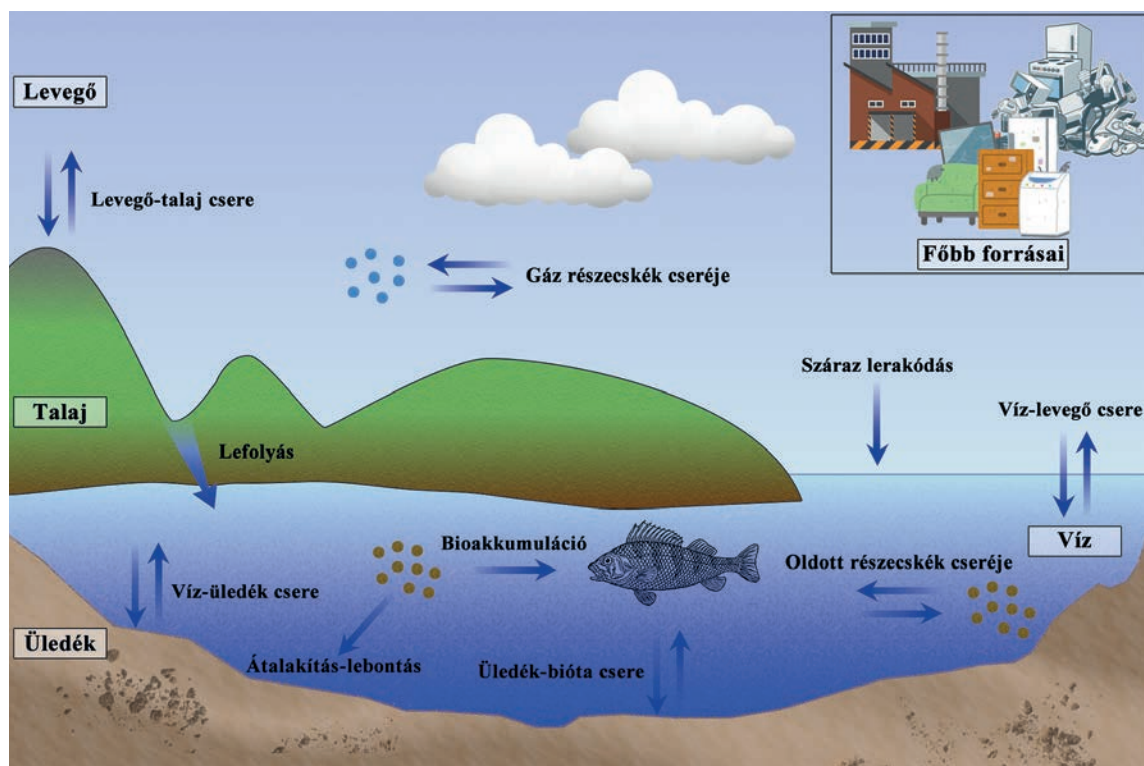
A **PBDE** biodegradációja nem jelentős, de **UV** hatására fotolitikus debrominációjuk bekövetkezik. Az emberi szervezetbe szájon át, légutakon és a bőrön keresztül juthatnak, nyomnyi mennyiségben kimutatták ezeket emberi szövetekben, vérben és anyatejben.

Az égésgátlók hidrofób vegyületek, vizes közegben előszeretettel kötődnek lebegő részecskékhez, csak kis arányban található meg vízben oldott formában. Emiatt kevés tanulmány áll rendelkezésre folyóvizekbeni mennyiségükről.

Az összes vizsgált esetben a kezelt szennyvíz vagy a lakossági szennyvíz volt a szennyezés meghatározó forrása. A hordalékvizsgálatok tanulmányozása során a Dunában (Ausztria) a BDE47- és BDE99-vegyületek domináltak az üledékben, azonban a BDE181- és BDE183-vegyületek is magas koncentrációban fordultak elő. A Dunában 2005–2006 között végzett vizsgálatok a mellékágakban nagyobb kontaminációt találtak, mint a főágban, a Duna-deltában pedig a mérhető értékek alatt volt a BDE szintje, ami arra utal, hogy a Duna-delta filtrációs rendszerként funkcionál ezen szennyezőkre [50]. A sarkvidékek vizsgálata jó indikátora egy adott szennyező perzisztenciájának

és bioakkumulációjának, az égésgátlókat 1986-ban mutatták ki először az Északi-sarkvidéken. A tavak üledékének vizsgálata a penta- és deca-BDE-vegyületeket mutatta ki legnagyobb arányban. A legtöbb aggodalomra okot adó PBDE kivonása megtörtént, amelyek mennyisége már nem emelkedik, illetve csökkenő tendenciát mutat, emellett számos új, nem PBDE-vegyületet is kimutattak az Északi-sarkvidéken [50].

Az OPFR-vegyületek gyakran kémiai nem kötődnek a kezelt anyaghoz (bútorok, textil bevonatok, PVC-műanyagok, poliuretán habok, síkosítók, hidraulikai folyadékok stb.), így könnyen kikerülnek a környezetbe volatilizációval, abrázióval vagy kioldódással [185]. Jelenlétük a sarkkörön arra utal, hogy a légkörben nagy távolságra juthatnak el. Kémiai szerkezetüktől függően bioakkumulálódhatnak, azonban a Stockholmi Egyezmény nem tekinti ezeket a vegyületeket perzisztens szennyezőnek, mivel könnyen lebomlanak a napfény hatására, elsősorban az $\cdot\text{OH}$ gyökök hatására, így rövid félféletidejük van.



9.57. ábra

Az égésgátlók transzportja az édesvízi ökoszisztémában [50]

Az OPFR-vegyületek felszíni és felszín alatti vizekbe jutásának legmeghatározóbb környezeti forrása a kezelt és kezeletlen szennyvizek. A befolyó szennyvizekben, illetve szennyvíztisztítók kifolyásaiban leggyakrabban mért OPFR-ek a TBOEP (trisz 2-butoxietyl-foszfát), TCIPP (trisz-1-kloroizopropil-foszfát), TCEP (trisz-2-kloroetyl-foszfát) és TNBP (trisz-n-butyl-foszfát). Európában viszonylag kevés tanulmány áll rendelkezésre az OPFR-vegyületek mennyiségére szennyvizekben, azonban egy átfogó európai vizsgálatban a 10 vizsgált OPFR mind kimutatható volt a 90 vizsgált szennyvíztisztító kifolyásában. A maximum koncentrációk 610 ng/l volt a TPP-re, 43 000 ng/l a TBOEP-re, a medián értékek az alábbiak voltak: 620 ng/l a TCIPP-re, 71 ng/l a TCEP-re és 190 ng/l a TBOEP-re [182].

ÉGÉSGÁTTLÓK

Az égésgátlók olyan vegyületek, amelyekkel csökkenthető az anyagok gyúlékonysága, így azok használata biztonságossá válik. Égésgátlókat különféle használati és berendezési tárgyak, illetve építőanyagok tartalmazhatnak. A termékekből a környezetbe kerülve csak nagyon lassan bomlanak le. Zsírban oldódnak, így felhalmozódhatnak az élő szervezetekben. A leggyakrabban alkalmazott égésgátlók a polibrómozott-difenil-éterek (PBDE-vegyületek).

Hol találhatók meg a környezetünkben?



Hogyan juthat a szervezetünkbe?



Milyen egészségkárosító hatásuk lehet?



Az anyai vérből a **magzatba**, az anyatejből a **csecsemőbe** is könnyedén bejutnak az égésgátlók, ezáltal a későbbiekben viselkedészavart, hiperaktivitást, tanulási képesség- és memóriafunkció-csökkenést, valamint a nemi fejlődés zavarait okozhatják náluk.

Hozzájárulnak a nemi működések zavarainak kialakulásához, károsíthatják a májat és rákkeltőek lehetnek.

Az **állatvilágot** is veszélyeztetik, az óceánok és tengerek vizébe kerülve hozzájárulnak a tengeri emlősök nagyfokú populációcsökkenéséhez.



Hogyan tudjuk elkerülni?



Vásároljunk környezetbarát, PBDE-mentes termékeket!

Fogyasszunk növényevő, kisebb testű halakat!

Kerüljük a zsíros ételeket!

Kismamaként ne fogyókúrázzunk, mert a szervezet zsírszövetekben elraktározott káros anyagok ilyenkor az anyatejbe kerülnek, amely árthat gyermekünknek és nekünk is!

Kis lépések Önnek, nagy lépés az egészségének és a Földnek!



Ne csak otthonunkban figyeljünk a szellőztetésre, hanem a munkahelyünkön és az osztálytermekben is!

Rendszeresen takarítsunk nedves, tiszta ronggyal!

Válasszunk inkább pehely, toll, gyapjú töltésű párnát, takarót!

Figyeljünk a matracok, kárpított bútorok védőhuzatára. Ha sérültek, javíttassuk vagy cseréljük le!

Tudatos vásárlással csökkentjük az elektronikai hulladékok mennyiségét!

Nemzeti Népegészségügyi Központ



9.58. ábra

A Nemzeti Népegészségügyi Központ tájékoztatója az égésgátlókról (Változatlanul, az (NNK) engedélyével [187])

A szennyvíztisztítás során a biológiai és kémiai lebomlás, valamint a folyadék/szilárd fázis elválasztás során csökken az OPFR-vegyületek koncentrációja. Egy vizsgálatban a TBOEP, a domináns OPFR-vegyület koncentrációja a befolyó szennyvízben mért 3292 ng/l koncentrációról 581 ng/l koncentrációra csökkent a tisztított szennyvízben, míg a szárazanyagban nőtt a koncentrációja (1069 µg/kg a primer iszap szárazanyagban, 1420 µg/kg eleveniszapban és 2236 µg/kg szennyvíziszap szárazanyagban). Az EHDPP (2-etil-hexil-difenil-foszfát) hasonló tendenciát mutatott. A többi vizsgált OPFR (TPP, TNBP, TCEP és TCIPP) csökkenő tendenciát mutatott mind a folyadék, mind a szilárd fázisban, ami arra utal, hogy ezek a vegyületek biológiai és kémiai úton lebomlanak a szennyvíztisztítás során. Ezzel szemben a klórozott szerves foszfát égeségátlók (TCEP, TDCIPP, TCIPP), amelyeket rendkívül perzisztens anyagként tartunk számon, nem bomlottak le a szennyvíztisztítás során, ezzel magyarázható, hogy gyakran mutathatók ki elfolyó szennyvízből. A klórozott OPFR-vegyületek kiemelt problémát jelentenek a befogadó környezetre.

Az égeségátlók környezeti transzportjának általános folyamatait a 9.57. ábra foglalja össze.

Hatásuk a környezetre és az egészségre

A PBFR-vegyületek karcinogén tulajdonságát feltételezik, állatkísérletek igazolták karcinogén hatását rágsálókban, de nem nyilvánították humán karcinogénnek. Állatkísérletekben (egér és patkány) neurotoxicitást, pajzsmirigy-toxicitást, immunotoxicitást, májtoxicitást és rákot okoztak. Humán vizsgálatok és állatkísérletek arra utalnak, hogy egyes PBDE-k károsítják a hormonrendszert, és előszeretettel rakódnak le a zsírszövetben, míg az octa-BDE-ről kimutatták, hogy teratogén hatású [184] [186].

Az égeségátlók előfordulását, káros hatásukat és elkerülésük lehetőségeit a Nemzeti Népegészségügyi Központ plakátja mutatja be (9.58. ábra).

9.10.6. Nanoanyagok

A nanotechnológia folyamatosan növekvő iparág, a szén nanocsövek és a grafén (szénatomok határozott kristályrácsa, amely egyetlen atom vastagságú) felfedezése, valamint a nanoméretű részecskékben rejlő potenciálok megértése hatalmas lendületet adott a nanotechnológiának. A nanoanyagok (*nanomaterial* – NM) használata ma már széles körben elterjedt, elektronikai termékek gyártásában, mezőgazdaságban, textiliparban, gyógyszer- és egyéb iparágakban, valamint a tudományos kutatások során is használják. Az Európai Bizottság definíciója szerint a nanoanyag „természetes, véletlenül vagy gyártás során előállított anyag, amely részecskéket tartalmaz, kötetlen állapotban vagy aggregátumként (egymáshoz erősen kötött részecskék), vagy agglomerátumként (egymáshoz gyengén kötött részecskék), és ahol a darabszám szerinti méreteloszlásban a részecskék 50%-ának vagy többnek a külső mérete az 1–100 nm-es tartományban van. [...] a fullerének, a grafén-pelyhek és az egyfalú szén nanocsövek, amelyek egy vagy több külső dimenziója 1 nm alatti, nanoanyagoknak tekintendők” [188].

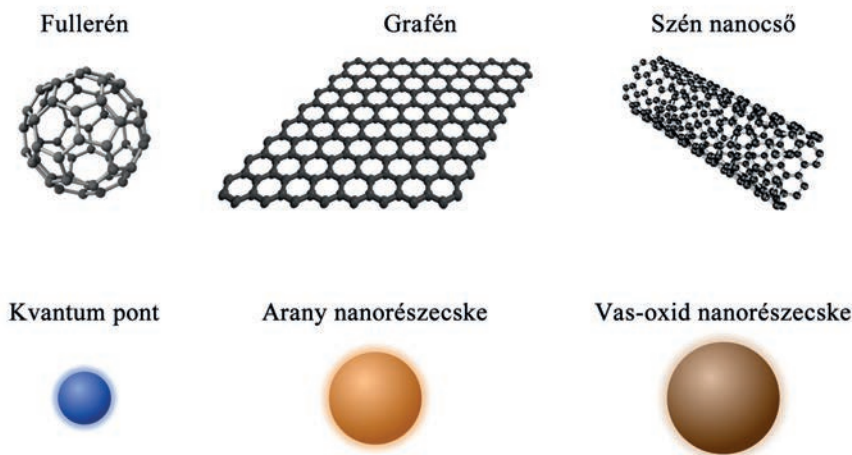
A mesterséges nanoanyagok lehetnek célzottan gyártottak, vagy a gyártás során véletlenül keletkezhetnek. A célzottan gyártott nanoanyagokat specifikus fizikai-kémiai tulajdonságuk miatt készítik, így új, előnyösebb fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek a mikronos méretű részecskékhez képest. Az orvosdiagnosztikában biomolekulák és patogének fluoreszcens jelölésére használják, vagy kontrasztanyagként MRI során. Gyógyszerek célzott beviteléhez is használnak nanorészecskéket.

A mesterséges nanoanyagok (*engineered nanomaterials* – ENM) fontosabb csoportjai [189]:

- fullerének (nanoszerkezetű szénmódosulatok);
- nanocsövek;
- kvantumpontok (félvezető nanokristályok);
- nanoporok (fémoxidok).

A *fullerének* páros számú szénatomokból álló, üreges gömbszerű, ellipszis alakú vagy csöves szerkezetű molekulák (9.59. ábra). A nemzetközi szakirodalom „*Buckyballs*” névvel illeti Buckminster Fuller építész után, aki a fullerénekhez hasonló geometriájú épületeket tervezett. A fulleréneket először 1985-ben fedezték fel laboratóriumi kísérlet során keletkezett koromban. Legismertebb képviselőjük a 60 szénatomból álló C_{60} , amely ismereteink szerint a legszimmetrikusabb molekula [189] [190]. A fullerének alapját a grafén képezi, amely egyetlen atom vastagságú háló, a grafénben a szénatomok a méhsejtekhez hasonló kristályrácsban helyezkednek el. A *szén nanocsövek* (*carbon nanotubes* – CNTs) építőkövei is grafének. A szén nanocsövek nanométer vastagságú, egy- vagy többfalú hengeres szerkezetű molekulák, amelyek átmérője nanométeres nagyságrendű, de hosszuk a 100 nm-t is meghaladhatja. Szakítószilárdságukat tekintve a legerősebb ismert anyagok. Szenzorokban, akkumulátorokban használják, az egyfalúak kiváló szakítószilárdságuk, hőállóságuk és elektromos vezetőképességük miatt számos területen elterjedtek, például gyógyszerbevitelhez, elektronikában használják.

A *kvantumpontok*, vagy más néven nanokristályok speciális félvezetők (9.59. ábra). 2–10 nanométer átmérőjűek (5–10 atom), jellemzően CdSe, ZnS vagy CdTe vegyületek, de az EU-ban a kadmiummentes kvantumpontokat lehet csak használni [189].



9.59. ábra

Mesterséges nanoanyagok (Goda Zoltán készítette [193] alapján)

A *nanoporok* közé tartozó *szilícium-dioxid*-porból (SiO_2) 2012-ig közel 1,5 millió tonnát gyártottak, így a harmadik legnagyobb mennyiségben termelt nanoanyag [191]. A mezőgazdaságban, az élelmiszeriparban adalékanyagként, és a kozmetikai iparban is nagy mennyiségben használják. A szintén nanoporként használt *titánium-dioxid*-port (TiO_2) a kozmetikai iparban naptejekben UV-szűrőként, az építőiparban festékekhez, műanyagokhoz, cementhez stb. adják UV-szűrő hatása miatt, de ugyanezen hatása miatt alkalmazzák textilek gyártásánál is [192].

A nanoanyagok fizikai és kémiai tulajdonságai

A nanoanyagok nagy szilárdságúak, hőstabilak, alacsony permeabilitással rendelkeznek és jó vezetők. A nanoanyagokat gyakran kategorizálják annak alapján, hogy hány dimenziójuk esik a nanoméretbe [194]:

- nanorészecskék, mind a három külső mérete a nanoméretben található;
- nanoszálak, két külső dimenziója van a nanoméretben: a nanocsövek üreges nanoszálak, míg a nanorudak tömör nanoszálak;
- nanoréteg, egy nanodimenzióval rendelkezik, ha a két nagyobb méret (szélesség és hosszúság) jelentősen különbözik egymástól, akkor nanoszalagnak nevezik az anyagot.

A nanoanyagokat gyakran az anyag fázisai szerint kategorizálják [195]:

- nanokompozit, szilárd anyag, amely legalább egy fizikailag vagy kémiaileg megkülönböztetett nanoméretű komponenst tartalmaz;
- a nanocsöveknek folyékony vagy szilárd mátrixa van gázfázissal töltve, ahol a gázzal kitöltött üreg nanoméretű;
- nanoporozus anyag, olyan szilárd anyag, amely nanoméretű pórusokat (nanopórusokat) tartalmaz;
- nanokristályos anyag, nanoméretű kristályszemcséket tartalmaz.

Más forrásokban a nanoporozus anyagokat és a nanocsöveket néha nanoszerkezeteknek nevezik, mivel csak az üregek, és nem maguk az anyagok nanoméretűek. Noha az ISO meghatározása csak a kerek nanoobjektumokat tekinti nanorészecskéknek, egyes források minden formához használják a nanorészecske kifejezést [196].

A nanorészecskék a klasszikus kolloidika rendszerezése alapján az úgynevezett finom kolloidoknak felelnek meg. A nanoanyagok fizikai (például olvadáspont, vezetőképesség, felületi feszültség, hidrofób-hidrofil jelleg, mágnesezhetőség) és kémiai (például reakciókészség, oldhatóság, oldódási sebesség) tulajdonságainak kialakulásában jelentős szerep jut a nagy fajlagos felületnek. A nanorészecskék az élő szervezetben is sajátos módon viselkednek, a felületi kölcsönhatások eredményeképpen biológiai közegekben felületükön fehérjebevonat (úgynevezett proteinkorona) alakul ki, és ez mint komplex anyagi rendszer vesz részt a további folyamatokban [197].

A jelentős fizikai vagy kémiai tulajdonsággal rendelkező szerves nanoanyagok közül a különleges fény- és elektronvezetési tulajdonságú kvantumpontokat, az elsősorban diagnosztikai kontrasztanyagként alkalmazott mágneses nanorészecskéket lehet kiemelni. A szerves alapú nanoanyagok közül kiemelkedő fontosságúak a sejtmembránokhoz hasonló felépítésű, gömb alakú liposzómák (zárt, kétrétegű foszfolipid rendszer, hólyagocska), amelyek különböző változatai jelzőanyag- és gyógyszerhordozóként (p. liposzómás C-vitamin) jelentősek az orvoslásban. A szén nanocsövek és a kémiai felépítésükben azokkal rokon grafén nanorétegek különleges transzportsajátságaik révén kerülhettek az elektronikai ipar érdeklődésének középpontjába [198].

A nanorészecskék alakja általában közel gömbszerű, amelynek termodinamikai oka van, ekkor minimális a felületi energia. A deformált gömb alakú nanorészecske esetében az eltérést gyakran a heterogén kémiai összetételben kereshetjük, amikor az alkotók felületi koncentrációja eltér a részecske egészére vonatkozó koncentrációtól. Az önrendeződés során (vagyis az összekevert alkotók közötti kölcsönhatások által spontán módon kialakuló nanorészecskék esetében) a komponensek és azok arányának megválasztásával gömb, ellipszoid vagy kocka alakú nanorészecskék alakíthatók ki, például liposzómák, micellák, kuboszómák [198].

A nanorészecskék felülete általában elektromosan nem semleges (töltött). Különösen igaz ez a szerves nanoanyagokra, amelyek általában ionkristályos szerkezetűek, és tipikusan

negatív töltésűek. A nanorészecskék töltött felületét az oldat ellenkező töltésű ionjai bevonják. A töltéssel rendelkező részecskék között elektrosztatikus taszítás lép fel, ami megakadályozza, hogy a nanorészecskék összetapadjanak [198].

Az általában tömör és sima felületű nanorészecskék mellett pórusos nanorészecskék is léteznek. A részecskék belseje mikropórusokat (5 nm-nél kisebb pórusátmérő) és mezopórusokat (5 és 50 nm közötti pórusátmérő) tartalmazhat. A pórusok a nanorészecske felszínén nyílnak, és átjárják a részecske egészét. A pórusokba például gyógyszer zárható, és hosszan tartó, késleltetett hatóanyag-leadás valósítható meg [198].

A nanorészecskék közeg-kölcsönhatásoknak a gyakorlati felhasználás során van nagy jelentősége. A nanorészecskéket tartalmazó kompozit rendszerekben a részecskék felületén kedvező tulajdonságú határrejteget lehet kialakítani, általában adszorpcióval. Például az erősen toxikus hatású, de optikai tulajdonságukban megfelelő vegyületek nanorészecskéit nem toxikus nanoréteggel kell bevonni, ha felhasználásuk az orvosdiagnosztikai képalkotási eljárások során jelzőanyagként történik [198].

Sorsuk a környezetben

Bár számos pozitív eredménye van a nanoipar lendületének, a nanoméretű részecskék gyártásával és felhasználásával egy új, méretéből adódóan nehezen detektálható szennyezőforrás is a környezetbe jut, amelynek környezeti és egészségügyi hatásairól még nincsenek pontos információink, így a nanoanyagokat új szennyezőknek tekintjük.

A nanorészecskék a környezetbe többféle módon kerülhetnek, ezek közül néhány [4]:

- atmoszférikus átalakulás;
- égetés;
- szilárd hulladék elásása;
- ipari kibocsátás;
- autóforgalom;
- mosás;
- ételkészítés;
- gyógyszerek, kozmetikai termékek;
- fogyasztási cikkek.

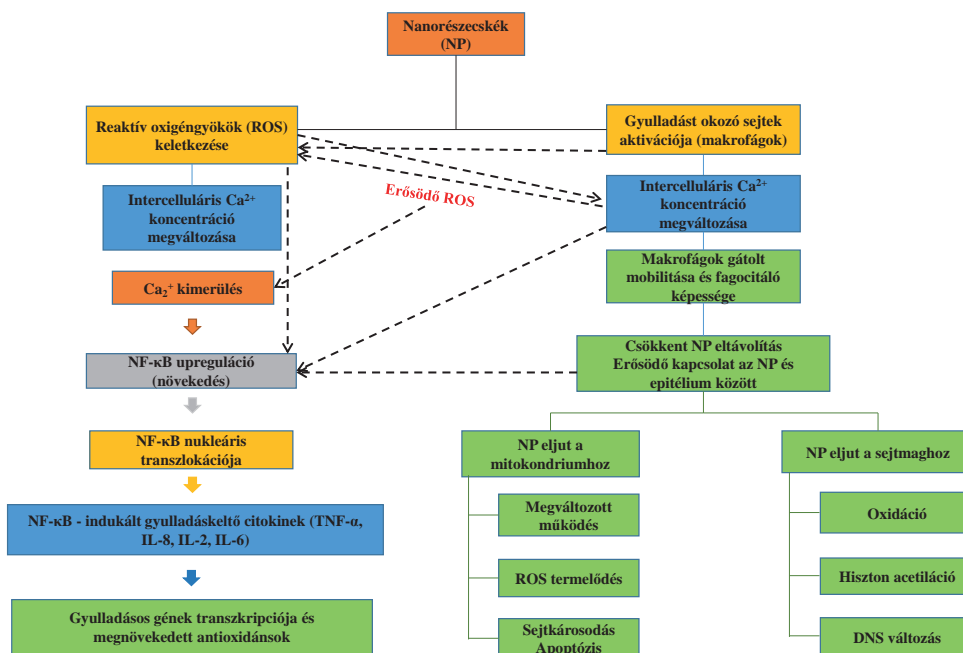
A különböző hétköznapi tevékenységek során a szennyvízbe jutott nanoanyagok a környezetbe jutnak. A városi szennyvíztisztítók kibocsátásai, valamint a szennyvíziszap-égetők szerepet játszanak a nanoanyagok környezetbe jutásában. A széllel és az esővízzel is bemosódhatnak a különböző forrásból származó nanoanyagok, amelyek környezeti sorsa nagyban függ az adott nanoanyag fizikai-kémiai tulajdonságaitól. A környezetben jellemzően rendkívül nehezen degradálódnak kémiai vagy biológiai úton, hosszú időn keresztül vándorolnak a környezetben, amelynek során átalakulnak, komplex kémiai reakciókban vesznek részt, erős adszorpciós tulajdonságaik miatt képesek káros anyagok, például toxikus gázok (például NO₂, SO₂), nehézfémek (például réz, ólom, higany, kadmium), valamint biológiailag aktív anyagok (például PAH, peszticidek, mikroorganizmusok, fehérjék, nuleotidok, perzisztens szerves anyagok) megkötésére [192]. Mindezen folyamatok eredményeként újabb szennyező anyagok jönnek létre, például a fullerén aggregátumok (nC₆₀) klórozott fertőtlenítési melléktermék kialakításában vesznek részt. A nanoanyagok kis méretük és alacsonyabb gravitációs ülepedésük miatt gyakran a levegőben vagy a vízben lebegve maradnak, és nagy távolságokra juthatnak el. A szén nanocsövek lebontása részben a jelen lévő

mikroorganizmusok degradációs hatékonyságától függ. Mivel a szén nanocsövek hossza sokkal nagyobb, mint a baktériumsejt, így elsősorban az extracelluláris (sejten kívüli) enzimatis reakciók lehetnek hatékonyak a lebontásuk során [4].

Hatásuk az egészségre és a környezetre

A természetes nanorészecskék évmilliók óta előfordulnak a környezetben, így megtalálhatók az ivóvízben, folyókban és tavakban, óceánokban és felszín alatti vizekben. Ezekhez az élőlények bizonyos mértékig alkalmazkodtak. Ezzel szemben a mesterségesen előállított nanorészecskék az elmúlt évek, évtizedek eredményei, környezeti és egészségügyi hatásairól még nagyon keveset tudunk [199].

Az állatkísérletek és sejtkultúra-vizsgálatok alapján a nanoanyagok potenciálisan karcinogének, valamint toxikusak a szaporítószervekre és az egyedfejlődés során. Az epidemiológiai tanulmányok azonban nem találtak összefüggést sem a TiO_2 , sem a SiO_2 és a rákos megbetegedések között [192].



9.60. ábra

A nanorészecskék citotoxikus hatásának leggyakoribb mechanizmusa. Nf-κB: gyulladással és immunológiai folyamatokban fontos szerepet játszó transzkripciós faktor (Knisz Judit készítette [200] alapján)

A nanorészecskék felszíni tulajdonságai következtében számos biológiai válaszreakciót befolyásolnak, így például a plazmafehérjékkel való interakciót, a sejtekbe történő bejutásukat és a fagocitózist (bekebelezés), az immunrendszer aktiválását és a nanorészecske eltávolítását a szervezetből. A nanorészecskék leggyakoribb citotoxikus hatásai (9.60. ábra) Ajdary és munkatársainak [200] tanulmánya alapján az alábbiak:

- növeli a reaktív oxigéngyökök termelődését, ezáltal az oxidációt;
- a sejtmembránt perforációval károsítja;

- a sejtvázat károsítja, megzavarja a sejten belüli transzportfolyamatokat és a sejtosztódást;
- megzavarja a transzkripciót és károsítja a DNS-t, ezzel felgyorsítja a mutagenezist;
- károsítja a mitokondriumokat és megzavarja metabolizmusukat, ami az energia egyensúly-zavarát okozza;
- a membránfehérjék strukturális változását okozza és megzavarja a sejtmembránon keresztüli, valamint a sejten belüli transzportfolyamatokat is;
- megzavarja a sejtek, szövetek és szervek normál metabolizmusát, ezáltal aktiválja a gyulladást közvetítő anyagok szintézisét.

9.10.7. Üzemanyag-adalékok

Az üzemanyag-adalékok növelik az üzemanyagok oktánszámát, és korróziógátlóként vagy síkosítóként is funkcionálnak, így lehetővé teszik nagyobb kompressziós arány használatát, ami nagyobb hatékonyságot és erőt eredményez. Az üzemanyag-adalékok több mint ötszáz vegyületet foglalnak magukban, amelyek közé az 1,3-butadién és metil-terc-butil-éter (MTBE) is tartozik. Az MTBE-t széles körben alkalmazzák ólommentes üzemanyag-adalékként, különösen a fejlett országokban [192]. Az MTBE-t 15% térfogatarányban adagolják az üzemanyaghoz, növeli az oktánszámot, ami az égés hatékonyságát növeli és csökkenti a szén-monoxid és egyéb káros anyag kibocsátását [4]. Az MTBE színtelen, kellemetlen szagú és ízű folyadék korlátozott vízdékonysággal (4g/100g vízben), log K_{ov} -értéke 1,24.

Környezetbe jutásuk és sorsuk

Az MTBE fő pontforrás szennyezői az olajfinomítók és a töltőállomások, de a gépjárművek is jelentős szennyezők, különösen a nagy forgalmú területeken. Az üzemanyag-adalékok közül az MTBE könnyen infiltrálódik a talajba, nagy vízdékonysága és kis molekulamérete miatt szétterjed a környezetben. Az MTBE rezisztens a kémiai és mikrobiológiai lebomlásra. Az MTBE beszennyezi a felszíni és felszín alatti vizeket, komolyan veszélyeztetve az ivóvízbázisokat. Bár a felszíni vizekből illékonysága miatt gyorsabban tűnik el, kémiai tulajdonságaiból adódóan nehezen bomlik le, hosszú a féléletideje, így a felszín alatti vizekben perzisztensebb. Kismértékben kötődik a talajrészecskékhez, viszonylag mobilis vegyületnek tekinthető. Kanadában vizsgálták ivóvízben. 250 felszín alatti vízbázisból ki tudták mutatni 5–3400 $\mu\text{g/l}$ koncentrációban, a minták 60%-a 20 $\mu\text{g/l}$ -nél nagyobb koncentrációban tartalmazott MTBE-t [4]. Inhalációval, bőrön keresztül és szennyezett víz fogyasztásával is bekerülhet az emberi szervezetbe.

Hatásuk

Az MTBE emberi szervezetre gyakorolt hatása sok vitát generált. Karcinogén hatást is feltételeztek, patkányban kimutattak vesében kialakuló rákot MTBE-expozíció hatására, azonban ez a hatásmechanizmus emberben nem releváns. A vizsgálatok sem megerősíteni, sem egyértelműen kizárni nem tudták az MTBE humán karcinogénhatását, így további vizsgálatok szükségesek ennek a kérdésnek az eldöntéséhez [201]. MTBE-expozíció hatására oxidatív károsodást mutattak ki, állatkísérleteknél cinkhiányt és oxidatív stresszt okozott [202].

9.11. Toxinok

A toxinok toxikus hatású kis molekulák, peptidek vagy proteinek, amelyeket élőlények (baktériumok, gombák, növények vagy állatok) termelnek, de lehetnek rekombináns vagy szintetikus molekulák is. A sejtek, szövetek enzimjeivel, sejtreceptoráival kapcsolatba lépve képesek betegséget vagy akár halált is okozni [4].

A baktériumok által termelt toxinok komoly veszélyt jelentenek az egészségre, gondoljunk csak a *Clostridium tetani* által termelt tetanusz toxinra. Ezek jellemzően a mikroorganizmusok szervezetbe jutásával, vagy az általuk fertőzött élelmiszereken keresztül jutnak az emberi szervezetbe. A baktériumokhoz hasonlóan számos gombafaj (penészgombák) is képes toxin termelni, ezeket együttesen *mikotoxinoknak* nevezzük, ezek közül sok gomba az élelmiszereken nő, és azok fertőződését okozza, mint például a gabonaféléken a fuzárium- és aflatoxinok, amelyek karcinogének, nagyobb mennyiségben akár halált is okozhatnak. A mikotoxinokat sokat vizsgálták élelmiszer-biztonsági szempontból, azonban kevés ismeretünk van sorsukról a környezetben. Egyes szakemberek környezeti szennyezőnek tekintik a gombatoxinokat, azonban jelenleg még nagyon kevés információ áll rendelkezésre, hogy vízi környezetben milyen potenciális hatásuk lehet, így részletezésükre nem térünk ki.

Ezzel szemben a vízi környezetben megjelenő cianotoxinokról sok információ áll rendelkezésünkre, és jelenlétük komoly következménnyel jár.

9.11.1. A cianotoxinok sorsa a környezetben

A *cianotoxinokat* a cianobaktériumok vagy más néven kék-zöld algák termelik. A cianobaktériumok fotoszintetizáló baktériumok, amelyek fontos elsődleges termelő szervezetek a vízi környezetben. Tápanyagdús közegben más eukarióta algákkal együtt tömeges elszaporodásra képesek, ami az úgynevezett *algavirágzás* jelenségét eredményezi (9.61. ábra). Az édesvizekben jellemzően a cianobaktériumok dominálnak, míg a tengeri virágzásokhoz elsősorban az eukarióta algák köthetők. Az algavirágzás sokszor kiömlött festékhez hasonlító, összefüggő foltokat alkot a vízfelszínen, sötétben pedig lumineszcens fényt bocsát ki [203].



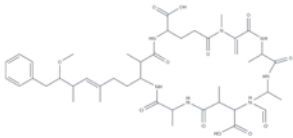
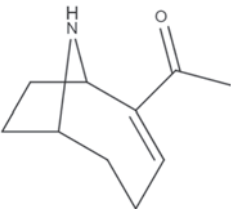
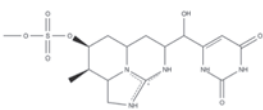
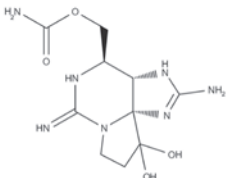
9.61. ábra
Algavirágzás (Pixabay)

A cianobaktériumoknak fontos szerepük van az ökoszisztémában, a földi élet megjelenésében az őseik által termelt oxigén tette lehetővé a magasabb szerveződési szintű élőlények kialakulását. Túlzott elszaporodásuk viszont ökológiai és egészségügyi következményekkel jár. A cianobaktériumok a cianotoxin-termelés mellett kellemetlen íz- és szaghatást okozhatnak, a víztisztítók hatásfokának csökkentését is eredményezhetik.

A cianotoxinok számos, egymástól szerkezetileg és hatásukat tekintve is eltérő vegyületeket jelentenek. Egyetlen faj több cianotoxint is termelhet egyidejűleg.

9.33. táblázat

Néhány jellemző cianotoxin és hatásuk [203] és [204]

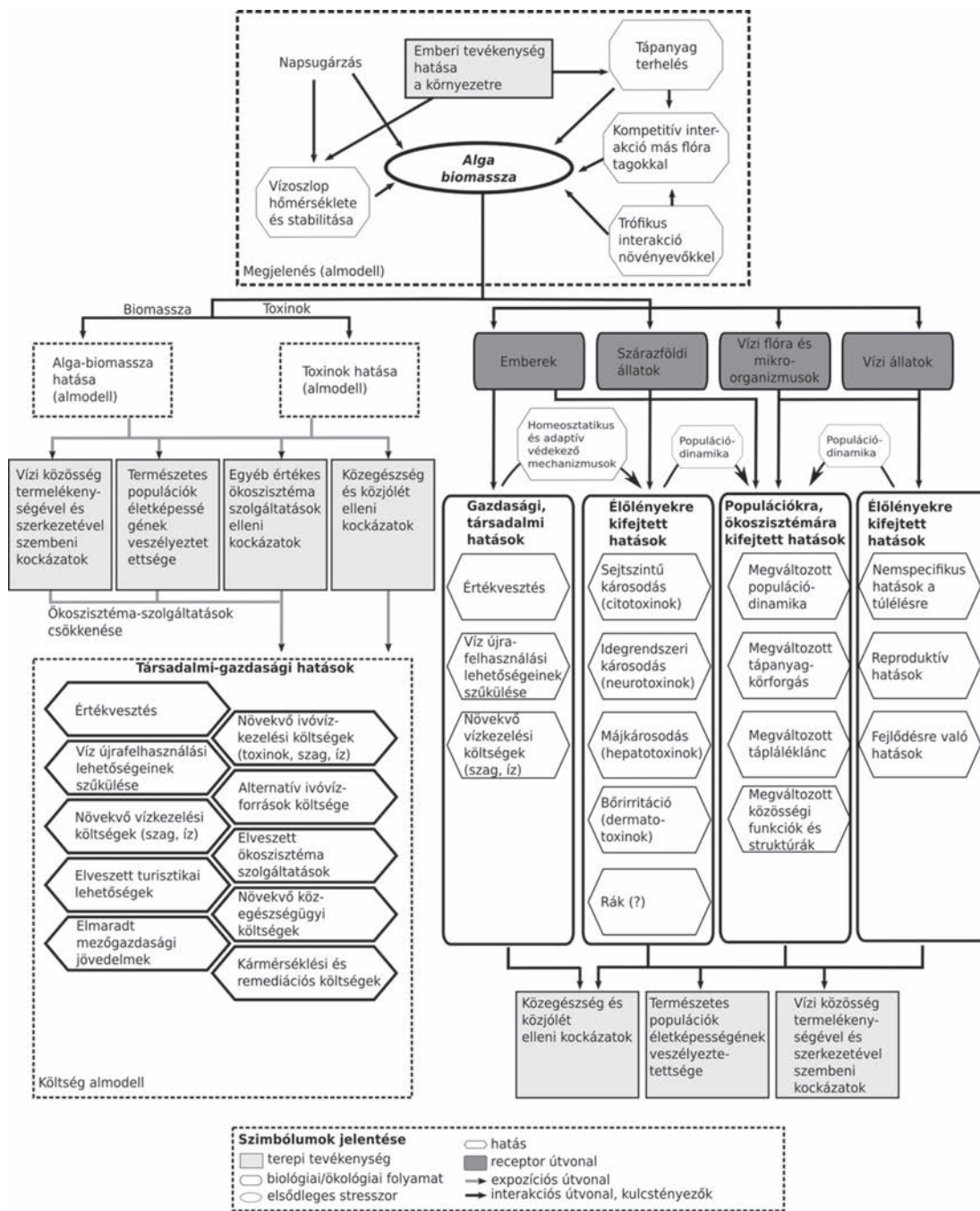
Toxin	Termelő fajok	Hatás
Mikrocisztinek 	<i>Anabaena</i> , <i>Microcystis</i> , <i>Oscillatoria</i> (<i>Planktothrix</i>), <i>Nostoc</i> , <i>Anabaenopsis</i>	Hepatotoxinok, potenciális karcinogén. A vesében, a szívben, az ivarmirigyekben, az emlősök és a halak izomzatában, a vízi gerinctelenek lábszövetében halmozódnak fel.
Nodularinok Anatoxinok 	<i>Nodularia spumigena</i> <i>Anabaena flos-aquae</i> , <i>Anabaena planktonica</i> , <i>Aphanizomenon</i> spp., <i>Cylindrospermum</i> , <i>Microcystis</i> , <i>Oscillatoria</i>	Neurotoxin, neuromuskuláris gátlást okoz.
Cylindrospermopszin 	<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> , <i>Umezakia natans</i> <i>Aphanizomenon ovalisporum</i> <i>Raphidiopsis curvata</i> <i>Anabaena bergii</i> <i>Aphanizomenon flos-aquae</i>	Hepatotoxin, de káros a vesére, lépére, timuszra és a szívre is, potenciálisan mutagén és karcinogén.
Szaxitoxinok 	<i>Aphanizomenon flos-aquae</i> <i>Anabaena</i> <i>Aphanizomenon</i> <i>Cylindrospermopsis</i> <i>Lyngbya</i> <i>Planktothrix</i>	Neurotoxin, a Na-csatornát blokkolja. Bénulásos kagylóméreg.

9.11.2. A cianotoxinok hatása a környezetre és az egészségre

A cianotoxinok környezetre, egészségre és társadalomra gyakorolt hatását a 9.62. ábra foglalja össze.

A cianotobaktériumok növekedését számos fizikai-kémiai tényező befolyásolja: fényviszonyok, áramlás, hőmérséklet, vízoszlopon belüli keveredés, pH, tápanyag-koncentráció, elsősorban foszfor és nitrogén [204]. A szennyvíztisztítókból és a mezőgazdasági területek lefolyásaiból származó tápanyag-utánpótlás sok esetben eredményez algavirágzást, ami kagylómérgezéssel, halpusztulással jár, a haszonállatok és vadállatok elhullását is eredményezheti, valamint emberi megbetegedéseket és halált is okozhat. Éves szinten 50–500 ezerre tehető a mérgezések száma, ebből globálisan 1,5% a halálozási ráta [203]. Az emberi szervezetbe közvetlenül vagy közvetve

kerülhet cianotoxin. Közvetlenül jellemzően fertőzött ivóvíz fogyasztásával jut a szervezetbe, míg közvetve a bioakkumuláció vagy biomagnifikáció révén felgyülemlett toxint tartalmazó élőlény elfogyasztása révén. A leggyakoribb algatoxinokat a 9.33. táblázat foglalja össze.



9.62. ábra

Mérgező algavirágzások komplex hatása az élővilágra, az egészségre és a társadalomra (Készítette: Vasas Gábor [203])

9.12. Fémorganikus vegyületek

A fémorganikus vegyületek olyan szerves vegyületek, amelyek közvetlen fém-szén kötést tartalmaznak. Ennek a kötésnek az erőssége elsősorban a fématom elektronegativitásától, elektronszerkezetétől és atomméretétől függ. Bár szigorúan véve a nem tipikusan fém elemek szerves származékait az elemorganikus vegyületekhez sorolják, ez a különválasztás ritkán valósul meg, és számos kiadvány fémorganikus vegyületként tárgyalja a félfémek (például B, Si, Ge, As, Te) és a nemfémek (például P) szerves származékait is. Mi is ezt a megközelítést fogjuk alkalmazni [205].

A periódusos rendszer d-mezőjének fémjei (átmeneti fémek, mint például Fe, Mn, Hg, Cd) esetében a komplex vegyületekre jellemző bonyolult donor-akceptor kölcsönhatás alakul ki, ahol a fém-szén kovalens kötés polárisává válik, mivel a fém parciálisan pozitív, a ligandum (a szénatom/szénatomokat tartalmazó atomcsoport) parciálisan negatív töltésű az atomok elektronegativitási különbségéből adódóan. A periódusos rendszer s-mezőjének fémjei (az alkálifémek, mint például Na, K; illetve alkáliföldfémek, mint például Ca) esetében a kicsi elektronegativitás miatt ez a különbség nagyobb, így a fém-szén kötés ionos jellegű lesz. Néhány alkáli-, illetve alkáliföldfém (például Li, Mg, Be), valamint a félfémek (például B, Al, As) esetében a fém-szén kötés átmenetet képez az ionos és a kovalens között [205].

Az 1760-as években előállított első fémorganikus vegyület a kakodil-oxid (dimetil-arzinsav-anhidrid, bisz-dimetil-arzenoxid, $[\text{CH}_3]_2\text{As}-\text{O}-\text{As}[\text{CH}_3]_2$) volt. A fémorganikus vegyületek ipari jelentősége a 20. század közepére nőtt meg, ekkorra egyre szélesebb körben használták fel az iparban (elsősorban a vegyiparban) mint reagenseket és katalizátorokat. A környezetben szennyezőként való megjelenésük is elsősorban az ipari tevékenységhez köthető. A továbbiakban a mikroszennyezőként előforduló legfontosabb szerves higany-, arzén-, kadmium-, ón- és ólomvegyületekről lesz szó [205].

9.12.1. Szerves higanyvegyületek

A higany-szén kötés általában stabil, de fotokémiai hatásra könnyen bomlik. Fontosabb szerves higanyvegyületek [57]:

- metil-higany-kation (CH_3Hg^+);
- etil-higany-kation ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$);
- dimetil-higany ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$);
- dietil-higany ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$);
- merbromin (dinátrium-dibromo-hidroxi-higany-fluorescein, vagyis a fluorescein higany- és brómtartalmú nátriumsója, amelyet helyi fertőtlenítőszerként használnak).

A higany a földkéregben nem túl gyakori, a redoxivizonyoktól függően különböző oxidációs állapotokban (0, +1, +2) jelenik meg a környezetben. Az oldhatóság alapján a fontosabb formái [206] [207]:

- illékonyak: elemi higany (Hg^0), dimetil-higany ($[(\text{CH}_3)_2\text{Hg}]$);
- oldott formák: higany-II-ion (Hg^{2+}), összetett higanyionok (például HgX^2 , HgX^{3-} , HgX_4^{2-} , ahol X= hidroxidion, vagy kloridion); szerves Hg-komplexek;
- nem oldható vegyületek: metilezett higany-származékok (például CH_3Hg^+ , CH_3HgCl , CH_3HgOH), higany-szulfid (HgS), valamint humusz-Hg-komplexek.

Az elmúlt évtizedek során több esetben tapasztaltak igen súlyos higanymérgezést. Ilyen volt a Japánban metil-higannyal szennyezett halak fogyasztásával kialakuló Minamata-betegség (súlyos idegrendszeri tünetekkel járó, járványszerű megbetegedés). A higanyt napjainkban az egyik legveszélyesebb fémszennyezőnek tartják, mivel a korábbi felfogást (miszerint a higany a természeti vizek üledékeiben kizárólag nagyon rosszul oldódó HgS formájában van jelen) megváltoztatta néhány tudományos eredmény. Ezek szerint adott körülmények között a higany biológiai úton metileződik (biometileződés), vagyis a mikroorganizmusok hatására metil- és dimetil-higannyá alakulhat át. Azt is igazolták, hogy a HgS oldhatósága nagyobb, mint ami az oldhatósági szorzatából számítható, aminek oka az, hogy a vizes fázisban nemcsak Hg-II-ionok, hanem különböző összetételű komplex részecskék is jelen vannak (savas közegben $[\text{Hg}(\text{SH})_2]$, lúgosban $[\text{HgS}_2]^{2-}$) [207].

A higany a vulkánkitörések és a kőzetek mállása révén, mint elemi higanygőz juthat a légterbe, ahonnan esőzéssel kerül vissza a föld felszínére szerves higanyvegyületek formájában. A környezet higanyterheléséhez az emberi tevékenységek (például bányászat, kohászat, tüzelőanyagok égetése, ipari termelés, mezőgazdasági növényvédőszer-felhasználás, hulladékégetés) jelentősen hozzájárulhatnak, elsősorban a szerves higanyvegyületek kibocsátásával. A higany körforgást végez a környezetben (9.63. ábra), miközben különböző formái (elemi higany, szerves higanyvegyületek, szerves vegyületek) folyamatosan és kölcsönösen átalakulnak egymásba [206].

A higanyt és a higanyvegyületeket széles körben alkalmazzák különböző technológiai célokra (például klórgázgyártás, elektrotechnika, peszticidek és katalizátorok előállítás, fogászat, gyógyszer előállítás), és ebből kifolyólag kerülhetnek a légkörbe, a talajba és a vizekbe. Az atmoszférába irányuló higanykibocsátás közel 30%-át antropogén eredetűnek tartják. A litoszférában a higany főként szulfid (HgS) formájában van jelen, amiből a fém lassan mobilizálódik. A folyamat bakteriális redukcióval kezdődik, amelynek során első lépésben fémhigany keletkezik, amit viszonylag gyors reakcióban metileződés követ. A levegővel telített felszíni vizekben a Hg-II-ionok; a mérsékelt oxidáló, illetve gyengén redukáló közegben elemi higany vagy Hg-II-ionok; redukáló körülmények között elemi higany vagy HgS_2^{2-} forma van jelen. A tengervízben az egyes higanyvegyületek (például HgCl_2 , HgCl_3^- , HgCl_2Br^- , $\text{HgCl}_3\text{Br}^{2-}$, HgCl_4^{2-}) aránya a kémhatástól és a kloridion koncentrációjától függ [206] [207].

Mivel a szerves higanyvegyületek erősen mérgezők (például a metil-higany százszor toxikusabb, mint a fémhigany), a természetben lejátszódó biológiai metileződésük különös figyelmet érdemel. A keletkező szerves higanyvegyületek lipofil tulajdonságúak, metilcsoportjuk révén könnyedén átjutnak a sejtmembránokon, és ennek megfelelően a vízi élőlényekben feldúsulhatnak. A metil-higany bioakkumulációja a vízi ökoszisztémán kívül a szárazföldi élőlényeket, beleértve az embert is érinti a táplálkozásukkal összefüggésben. A metil-higany egyre növekvő akkumulált mennyiségét mutatják ki az egymásra épülő táplálkozási szintek élőlényeiben (biomagnifikáció).

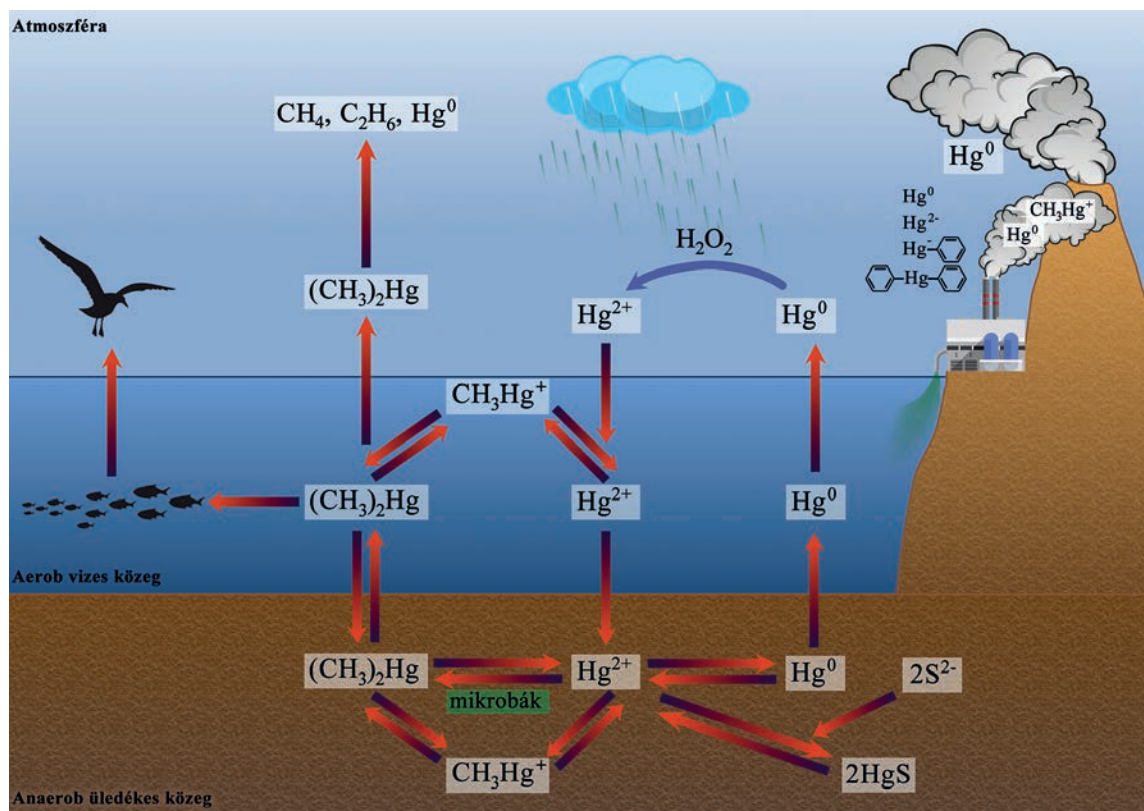
Az emberi szervezetbe belégzéssel, bőrön keresztül (például kozmetikumok, eltört hőmérő), és szájon át (például élelmiszerek, gyógyszerek, amalgám fogtömések) juthat be a higany. A lenyelés után a felszívódás mértéke függ a higany formájától: a szerves higany csaknem teljes egészében (90%), a szerves higany csak kismértékben (10%) szívódik fel. Így például a metil-higany a gyomorban metil-higany-kloriddá alakul, a tápcsatornából tökéletesen felszívódik, a véráramba kerülve a vörösvértestek hemoglobinjához kötődve szállítódik, a méhlepényen keresztül és a vér- vagy gátan is átjut, így idegrendszeri károsodást okozhat, gyerekeknél az agy és az idegrendszer fejlődési rendellenességeihez vezethet. A metil-higany feldúsulhat a májban, vesében, izomban és a hajban, biológiai felezési ideje hosszú (45–60 nap). A szerves higanyvegyületek a májban és a vesében koncentrálnak, és bár a vizelettel ezekből a szervekből gyorsan kiürülnek,

a veszélyeztetettséggel mégis számolni kell. A higany toxicitása arra is visszavezethető, hogy fontos enzimek aktív centrumával lép reakcióba és így ezek működését teszi tönkre [206] [207].

A szerves higanyvegyületek demetiliződése kémiai, fotokémiai és biokémiai úton egyaránt lehetséges. Így az atmoszférába került illékony dimetil-higany fotokémiai reakciók révén gyorsan elemi higanyra, metánra és etánra bomlik. A metil-higany-kation biológiai lebomlása a vízi üledékekben szintén elemi higany- és metánképződéséhez vezet. A HgS képződésével járó reakció a természetes vizekben csak átmenetileg csökkenti a higanyionok koncentrációját. Anaerob környezetekben a szulfátredukáló baktériumok, aerob viszonyok között pedig kén-hidrogént oxidáló baktériumok képesek a kevésbé oldódó higany-szulfidot szulfáttá alakítva Hg-II-ionok koncentrációját megnövelni [207].

A higanyionokkal és szerves higanyvegyületekkel szembeni rezisztencia többfajta mechanizmusa is ismert [207]:

- a sejtek tioloikat (például ciszteinben gazdag fehérjéket) szintetizálnak, amelyek a higanyvegyületeket megkötik, és ezáltal csökken a sejtrel szembeni toxicitás;
- a higany sejtbe lépését permeabilitási akadályok nehezítik;
- egyes baktériumok a toxikus higanyvegyületeket kevésbé, vagy nem toxikus formává alakítják (például higany-szén kötések hasításával).

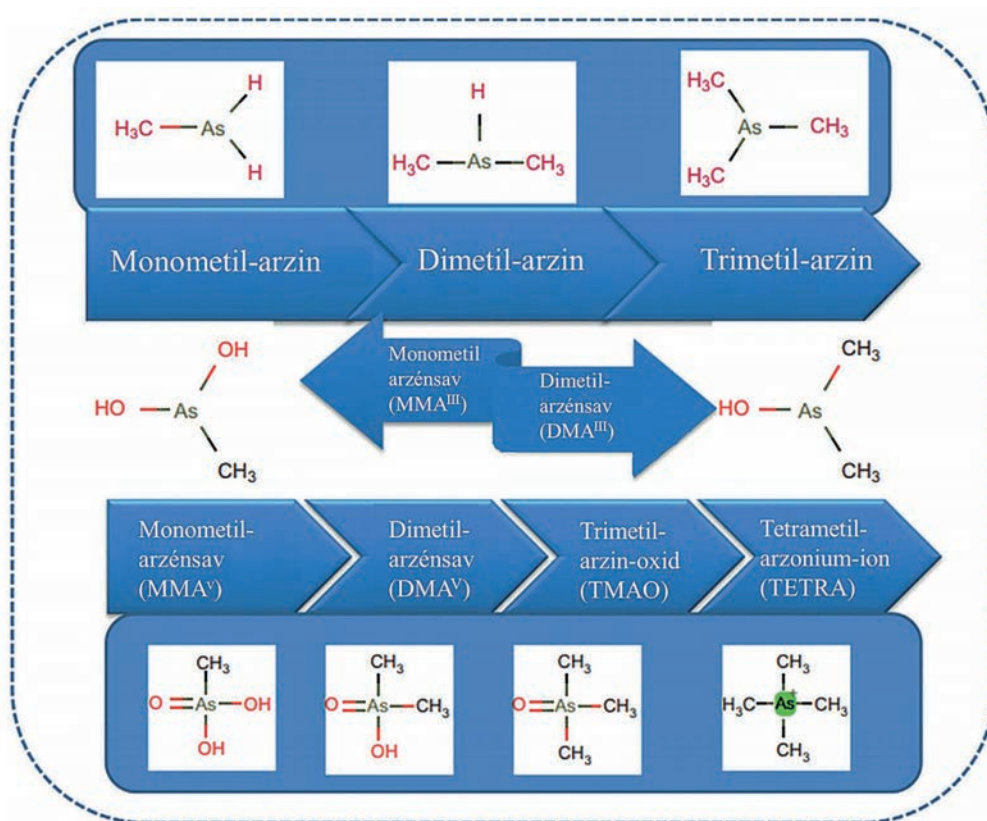


9.63. ábra

A higany körforgásának fontosabb lépései (Goda Zoltán készítette [207] alapján)

9.12.2. Szerves arzénvegyületek

Az arzén könnyen alkot vegyületet a szénnel, egy vagy több arzén-szén kötéssel különféle szerves vegyületeket képezve (9.64. ábra). A szerves arzénvegyületek a szénlánc alapján alifás és aromás, az arzén oxidációs foka alapján As(III) és As(V) csoportokba sorolhatók be. Alifás (nyílt szénláncú) a metil-arzénessav (MMA) és a dimetil-arzénessav (DMA), amelyeket gombaölő növényvédő szerként és szárítószerként használnak. Aromás az aminofenil-arzénsav, amelyet korróziógátlóként, üzemanyag-adalékanyagként, herbicidek és fungicidek előállításához használnak. As(III)-vegyületek az arzenitek, amelyek az arzénessav (H_3AsO_3) származékai; As(V)-vegyületek az arzenátok, amelyek az arzénsav (H_3AsO_4) származékai.



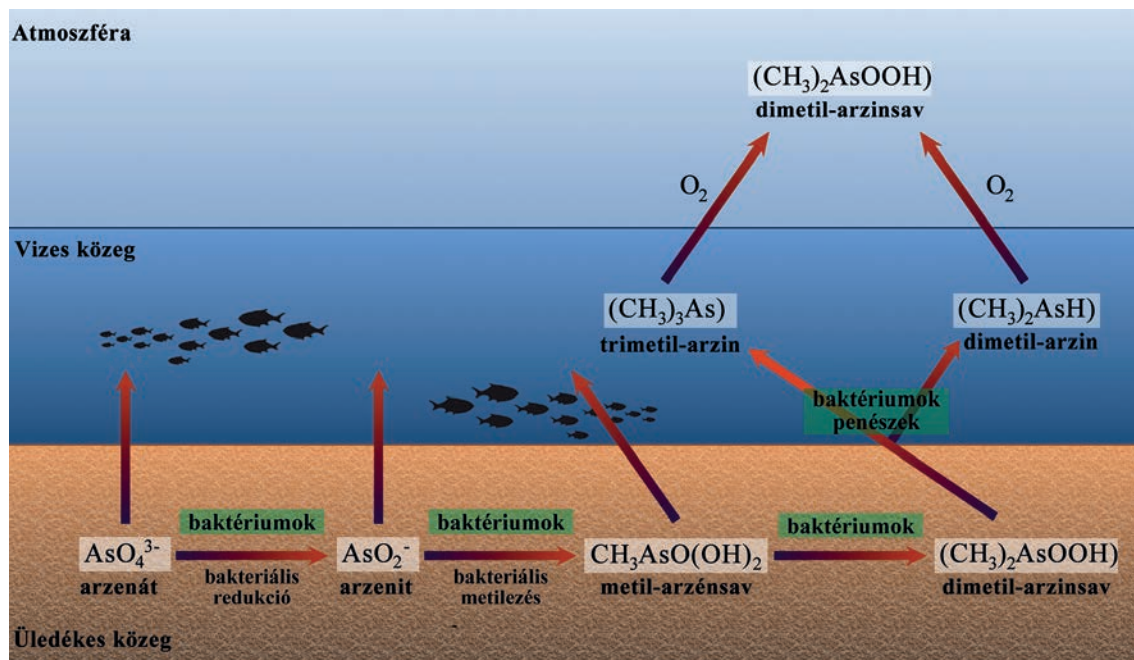
9.64. ábra

A fontosabb szerves arzénvegyületek [208]

A leggyakoribb természetes szerves arzénvegyületek az arzenitek, illetve arzenátok metilezett metabolit formái: dimetil-arzin ($[\text{CH}_3]_2\text{AsH}$), trimetil-arzin ($[\text{CH}_3]_3\text{As}$), dimetil-arzinsav (kako-dilsav, $[\text{CH}_3]_2\text{AsOOH}$), arzenobetain ($[\text{CH}_3]_2\text{AsCH}_2\text{COOH}$) [208].

A természetben az arzén 4 féle oxidációs állapotban fordul elő: As(V), As(III), As(0) és As(-III). Az arzén természetes körforgása (mállás, transzport a folyóvizek révén) révén mobilizálódik. Az arzenát és az arzenit rendszerint természetes vizekben és azok üledékében halmozódik fel. Az arzén(V)-vegyületeket anaerob környezetben a mikroorganizmusok erősebben mérgező arzén(III)-vegyületekké redukálják, majd penészgombák, illetve baktériumok segítségével metileződési

reakciók játszódhatnak le (9.65. ábra). Ennek kapcsán feltételezzük, hogy a metileződés környezeti viszonyok között különböző mechanizmusok szerint játszódhat le. A keletkező di- és trimetil-arzin vegyületek erősen mérgező anyagok és illékonyak, de könnyen oxidálódnak, miközben kevésbé toxikus vegyület (például kakodilsav) jön létre.



9.65. ábra

Az arzén körforgásának fontosabb lépései (Goda Zoltán készítette [207] alapján)

Az arzén a környezetbe természetes forrásokból (vulkánkitörések, kőzetek mállása, tüzek, természetes rétegvizek) és emberi tevékenység következményeként kerül (bányászat, kohászat, üveggyártás, növényvédelem, erőművek, gyógyszerek, félvezetők, pirotechnikai termékek, favédő szerek, optikai üvegek gyártása). A különféle molekulaszervezetű és oxidációs fokú arzénvegyületek kémiai és toxikológiai jellemzői eltérőek. A szervetlen arzénvegyületek általában nagyon mérgezőek, károsítják az emésztőrendszer és az idegrendszer működését, bőrelváltozásokat (a szaruréteg elburjánzását, pigmentációs zavarokat), leukémiát, tüdő- és bőrrákot okoznak. A szerves arzénvegyületek toxicitása változó, az arzén-betain például nem mérgező [206] [207].

9.12.3. Szerves kadmiumvegyületek

A szerves kadmiumvegyületeket a vegyipar reagensként, valamint katalizátorként használja, a környezetbe való kikerülésük is ezen emberi tevékenységből származtatható. Fontosabb szerves kadmiumvegyületek a dimetil-kadmium ($\text{CH}_3\text{-Cd-CH}_3$), dietil-kadmium ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-Cd-C}_2\text{H}_5$), difenil-kadmium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cd-C}_6\text{H}_5$). A kadmium-szén kötés könnyen bomlik, könnyen oxidálódik, és érzékeny a fényre.

A kadmium megjelenése a környezetben elsősorban a fémkadmium és a szervetlen vegyületek formájában nyilvánul meg (kibocsátójuk lehet a fémkohászat, a hulladékhasznosítás

és a természetes foszfátműtrágyák használata). A szervesen és a szerves kadmiumvegyületek egyaránt mérgezőek és rákkeltők. Így például a belélegzett dimetil-kadmium a vesét, a májat, a központi idegrendszert és a légzőszerveket károsítja [206].

9.12.4. Szerves ónvegyületek

Az ón, illetve a szervesen vegyületei nem túl mérgezőek, a szervesek viszont toxikusak. A szerves csoportoktól függően hatásos baktériumölők és gombaölők lehetnek, egyes formák, mint például a tributil-ón fitotoxikus is. A szerves ónvegyületeket, mint például a tributil-ón (TBT), dibutil-ón (DBT), monobutil-ón (MBT), trifenil-ón (TPhT), difenil-ón (DPhT), monofenil-ón (MPhT), elsősorban a vegyipar használja műanyagok, növényvédő szerek, festékek előállításához. Közülük a tributil-ón- és trifenil-ón-származékok környezetben való megjelenéséről vannak szakirodalmi adatok [209] [210]. Az 1970-es években hajótesteken az algakerakódás-gátló festékek adalékanyaga volt a TBT. Mint a vizsgálatok később kimutatták, a tengervíz a festékből kioldotta a szerves ónvegyületet, amely így ökotoxikussá vált, elsősorban a kagylólárvák és a rákfélék pusztulását okozta. A TBT perzisztens (felezési ideje több mint 2 év), ugyan egyes vízi mikroorganizmusok lebonthatják kevésbé mérgező dibutil-ónná és monobutil-ónná, de a lebomlás lassú folyamat, így a TBT akkumulálódik az üledékben.

9.12.5. Szerves ólomvegyületek

A fém ólom nem túlságosan mérgező, de a vegyületei igen veszélyesek. A szerves ólomvegyületek (például tetraetil-ólm, tetrametil-ólm) szintetikus vegyületek, amelyeket tüzelőanyagokban és motorhajtóanyagokban adalékanyagként alkalmaznak. A vízi környezetben ezek a vegyületek biológiai és kémiai folyamatok útján szervesen ólomvegyületekké alakulhatnak át. Általánosságban a szerves ólomvegyületek a halakra mérgezőbbek, mint a szervesen formák. A szerves ólomvegyületek közül az etilszármazékok mérgezőbbek, mint a metilszármazékok, a magasabb alkilezéssel a toxicitás tovább növekszik [211].

9.13. Mikro- és nanoműanyagok mint új szennyezők

A mikroműanyagok definíció szerint nem tartoznak a szerves mikroszennyezők közé, mivel koncentrációjukat nem $\mu\text{g/l}$ vagy ng/l -ben adjuk meg, hanem az összetételtől függetlenül mérettartományonként darabszámban. Környezeti jelenlétük és elterjedésük mértéke, illetve a környezetre bizonyítottan káros és potenciálisan káros egészségügyi hatásaik miatt új szennyezőknek tekintjük a mikroműanyagokat. A mikroműanyag kifejezést Thompson alkalmazta először 2004-ben [212], amelyet 2008-ban tovább finomítottak [213], és minden olyan műanyagot magában foglal, amely 5 mm-nél kisebb átmérőjű részecske. Az alsó mérethatárról megoszlanak a vélemények, de jellemzően a mintázásra használt hálóméret szabja meg.

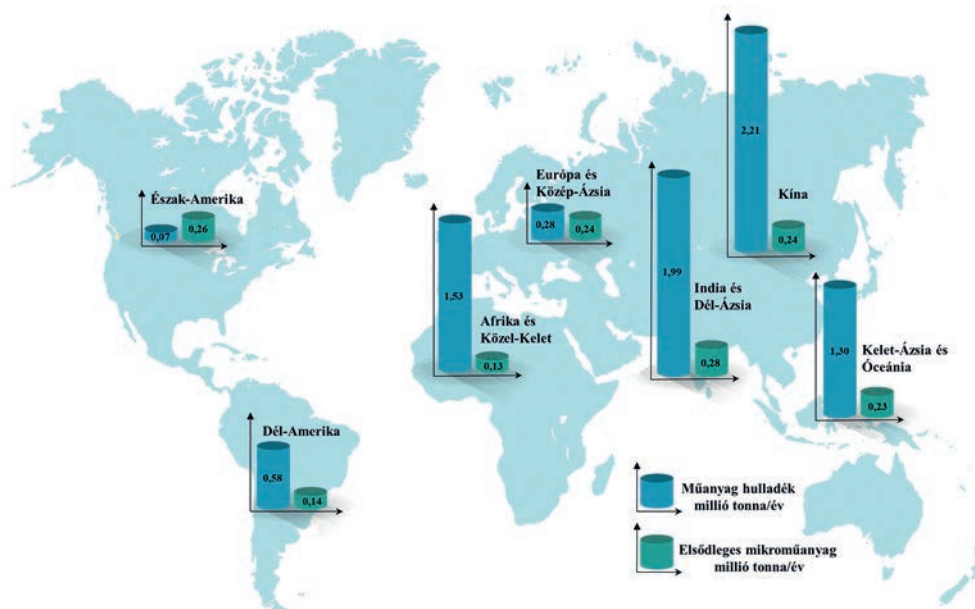
A nanoműanyagok pontos meghatározása sok vitát okozott, egyesek az 1 μm -nél kisebb átmérőjű, míg mások az 1–100 nm átmérőjű műanyag részecskéket sorolták a nanoműanyagok közé. Az ellentmondások egyik oka, hogy a mesterségesen előállított nanoanyagoknál a felső határ valóban a 100 nm, azonban a kolloidok fizikai és kémiai tulajdonságait figyelembe véve ez a definíció

nem megfelelő a nanoműanyagokra nézve. Gigault (2018) az *Environmental Pollution* szaklapban [214] az alábbi definíciót javasolja: A nanoműanyagok olyan 1–1000 nm méretű részecskék, amelyek ipari műanyag tárgyak lebomlásából keletkeznek, és kolloidokra jellemző viselkedést mutatnak. Ez a definíció nem vonatkozik azokra a mesterségesen előállított nanoanyagokra, amelyek számos hétköznapi használt termékben, például kozmetikai szerekben, biogyógyászati szerekben is megtalálhatók.

A második környezeti ENSZ-konferencián a mikroműanyagokat a második legfontosabb tudományos problémának nevezték a környezeti és ökológiai tudományok területén, amely globális méretű veszélyt jelent [215].

A világ műanyaggyártása 1950-ben 1,7 millió tonna volt, amely 2013-ra 299 millió tonnára nőtt [216]. Az előrejelzések alapján 2025-re megduplázódik, 2050-re pedig megháromszorozódik a műanyagtermelés, ha a populáció növekedése és a lakosság műanyag-felhasználása, illetve hulladékkezelési szokásai nem változnak [217]. Évente 5–13 millió tonna műanyag kerül az óceánokba, ami az előrejelzések szerint tízszeresére fog növekedni, ha nem teszünk megelőző lépéseket. Mivel a műanyagok rendkívül perzisztensek (féléletidejük több száz év), feltételezhető, hogy az eddig gyártott összes konvencionális műanyag még mindig jelen van a környezetben egészében vagy darabjaiban, amelyek egy része előbb vagy utóbb eléri az óceánokat is [216].

A világ országainak mikroműanyag-kibocsátását a Föld óceánjaiba a 9.66. ábra szemlélteti.



9.66. ábra

A Föld óceánjaiba történő globális mikroműanyag-kibocsátás és a nem megfelelően kezelt műanyag hulladék éves mennyisége [218]

A környezetben megtalálható mikroműanyagoknak két fő típusa van. Az úgynevezett *elsődleges mikroműanyagok*, amelyeket mikroműanyagként gyártanak. Ezek az alábbiak lehetnek:

- a) *mikrogyöngyök*, elsősorban kozmetikai termékekben használják fel, például szappanokban, fogkrémekben;
- b) *csiszolóanyagok*;

- c) *fűrőfolyadékok* az olaj- és gáziparban;
- d) *műanyag gyanta pelletek*;
- e) műanyag porok vagy pellet, amelyeket a műanyaggyártás során használnak fel.

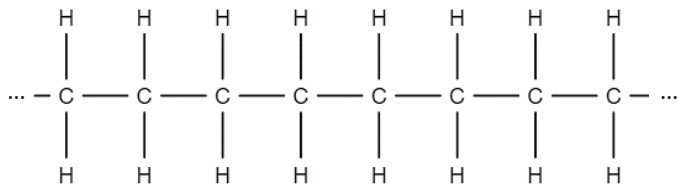
A másik csoport az úgynevezett *másodlagos mikroműanyagok*, amelyek nagyobb műanyagok fragmentálódásával, például UV, mechanikai hatásra, mikrométeres nagyságrendűvé válnak. A másodlagos mikroműanyagok másik jelentős forrása az *autógumik* kopásából adódó műanyag darabkák leválása, valamint a műszálas ruhák mosásából származó műanyag szálak. Számos *hajófesték és egyéb festék* is tartalmaz szintetikus polimereket, például alkideket, epoxi gyantákat, poliakrilátot, polisztirént, amelyek szintén a környezetbe juthatnak. Továbbá nem elhanyagolható a *háztartási műanyagok* kopásából adódó környezetbe jutás [216].

9.13.1. A mikroműanyagok fizikai-kémiai tulajdonságai

A mikroműanyagok *fizikai tulajdonságai* közül a méret és alak, a kristályosság, *kémiai tulajdonságai* közül a felületi kémia, valamint a polimer- és adalékanyag-összetétel azok a tulajdonságok, amelyek feltehetően szerepet játszanak a mikroműanyagok ökotoxikológiai hatásában. A műanyag részecske *mérete és alakja* fontos tulajdonságok, amelyek meghatározzák, hogy a táplálékkal bekerült részecske milyen módon lép kapcsolatba az élő szervezettel [219]. A felület mérete-nagysága is fontos szempont, mivel a részecske méretének csökkenésével a fajlagos felület nő. A felület a gömb alakú részecskék esetében könnyen kiszámolható a részecske méretéből, míg a szabálytalan alakúak felületét gyakran jelentősen (akár 7-szeresen) túlbecsülik, pedig a toxikológiai és egyéb hatásvizsgálatoknál a felület pontos méretének fontos szerepe lehet [219]. A fizikai tulajdonságok közül a *kristályosság* is fontos tulajdonság, mivel a kristályos régiók rendezettebbek és szigorúbban strukturált polimerláncokból állnak, ami számos fizikai tulajdonságot meghatároz, mint például a sűrűséget, a permeabilitást. A környezetben található mikroműanyagok kristályossága változik, mivel elsősorban az amorf részek bomlanak, így a műanyag méretének csökkenésével a kristályossága nő, ami meghatározza a többi fizikai és kémiai tulajdonságát (adalékanyagok kioldódása, szennyező anyagok adszorpciója), ezáltal befolyásolhatja hatásukat az élő szervezetekre, toxicitásuk eltérhet az anyamolekulától. Ezért a mikroműanyagokkal végzett vizsgálatok során ezeket a szempontokat figyelembe kell venni és dokumentálni kell.

A műanyagok felületi kémiája fotodegradációval és oxidatív lebomló folyamatok hatására megváltozik, az OH-gyökökkel, oxigénnel, nitrogén-oxiddal történő reakciók, és egyéb fotokémiai reakciók során kialakuló szabad gyökökkel reakcióba lépve új funkcionális csoportok jöhetnek létre. A kémiai reakciók hatására a felületen repedések jönnek létre, ami elősegíti a további degradációt, valamint további anyagok kioldódását is eredményezheti. Az irreguláris alak kialakulása pedig elősegítheti az élő szervezetben a jobb megtapadást. Ez jelentős különbség a környezeti mikroműanyagok és az elsődleges mikrogöngyök között [219].

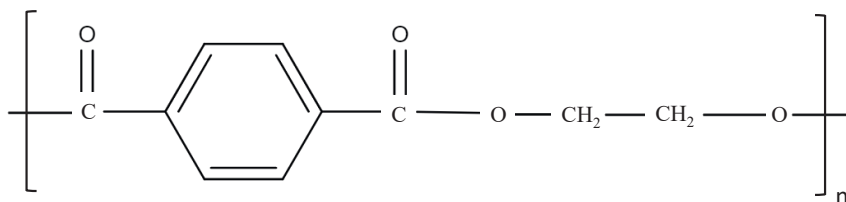
A kémiai tulajdonságok közül a polimer típusa az egyik legfontosabb tulajdonság. A műanyagok azonos építőelemekből, ismétlődő egységekből, úgynevezett *monomerekből* felépített vegyületek. A műanyag polimerizációjához használt szerves anyagok mind nyersolajból származnak. A *polimerizációs reakciók* során a monomerekből *polimerek* képződnek. A legegyszerűbb szerves polimer a polietilén (PE), amely több ezer $-CH_2-$ egységből áll (9.67. ábra) [220].



9.67. ábra
Polietilén [220]

Az etilén polimerizációja addícióval történik, attól függően, hogy a polimerizáció pontosan hogy zajlik, kis sűrűségű (LDPE) vagy nagy sűrűségű (HDPE) polietilén keletkezik. Számos, a polietilénhez hasonló műanyag képződik hasonló módon, ahol az egyik (vagy több) hidrogénatom az etilénegységben más atomra (X) cserélődik, ami a 9.67. ábrán látható polimert eredményezi.

Ha a minden második szénatomhoz kapcsolódó X atom a hidrogén helyett a klór, akkor polivinil-kloridot (PVC) kapunk, ha az X a klór helyett metilsoport (CH₃), akkor poli-propilént (PP), ha pedig az X benzolgyűrű, akkor polisztirolt (PS). A hétköznapok során gyakran használt PET-palackok készítéséhez használt polietilén-tereftalát esetében két etilénegység váltakozik egy tereftálsavval (9.68. ábra).



9.68. ábra
Polietilén-tereftalát szerkezete [221]

A polimerek láncszerkezete igen változatos lehet a monomerek különböző kapcsolódása miatt, amely változatosság a tulajdonságban is megnyilvánul. A polimerek lehetnek természetes polimerek (például fehérje, cellulóz, gyanták stb.), elasztomerek (természetes kaucsuk), műanyagok (PVC, PP, PE) vagy térhálós gyanták (epoxi, poliészter stb.) [222]. A műanyagokat számos szempont alapján lehet csoportosítani (jellemző hőmérséklet, tulajdonság, szerkezet), az alábbiakban a Pukánszky és Moczó által használt csoportosítást mutatjuk be:

- Elasztomerek: rugalmas, lineáris polimerek, kémiai térhálósításukkal nyerjük a gumikat.
- *Hőre lágyuló műanyagok*: lineáris vagy elágazó molekulákból álló anyagok. A hőmérséklet növelésével az anyag megolvad, lehűlés után megszilárdulnak, és tartják a formájukat. Mind az olvasztás, mind a szilárdulás reverzibilis folyamatok. A hétköznapokban gyakran használt tömegműanyagok közül idetartoznak [217]:
 - polietilén (PE), felhasználás: játékok, samponos flakonok, csövek stb.;
 - polipropilén (PP), felhasználás: élelmiszer csomagolóanyagok, -papírok, gépkocsialkatrészecskék stb.;
 - polietilén-tereftalát (PET), felhasználás: vizes- és üdítőspalackok stb.;
 - polisztirol (PS), felhasználás: ételtároló haddobozok, szemüvegek, épületszigetelések stb.;
 - polivinil-klorid (PVC), felhasználás: ablakkeretek, csővezetékek, vezetékiszigetelés stb.;
 - egyéb műanyagok, például polikarbonátok (PC), poliamidok (PA).

- *Hőre keményedő anyagok, gyanták:* általában merev, nagy szilárdságú műanyagok, mert a polimerizáció során a kötések a polimerek között permanensek. Idetartoznak [217]:
 - poliuretán (PUR), felhasználás: szigetelés, párnák, matracok készítésénél stb.,
 - epoxi gyanták,
 - egyes akril gyanták,
 - egyes poliészterek.
- Műszaki műanyagok: különösen nagy szilárdsággal és ütésállósággal bír, hőre lágyuló műanyagok. Alkalmazási hőmérsékletük 100–150 °C feletti.
- Kompozitok: a töltő- és erősítőanyagot tartalmazó két- vagy többkomponensű műanyagok tartoznak ide.

Az elkészült polimerhez mindig adnak adalékokat és társító anyagokat az előállítás során [222]. Ezek az anyagok akár a műanyag 50%-át is kitehetik, legfontosabb típusaik Pukánszky és Moczó alapján az alábbiak [222]:

a) Adalékok

- Stabilizátorok: a feldolgozás és alkalmazás körülményei között biztosítják a polimer tulajdonságainak megőrzését.
- Csúsztatók: segítik a műanyag feldolgozását.
- Formaleválasztók: elősegítik a késztermék eltávolítását a feldolgozó szerszámból.
- Lágyítók: a kemény műanyagokat (elsősorban PVC) hajlékonyá teszik.
- Égésgátlók: csökkentik a polimer éghetőségét és a füstképződést.
- Színezékek, pigmentek: biztosítják a kívánt színt.
- Optikai fehéritők: megszüntetik egyes polimerek sárgás színét.
- Szag- és illatanyagok: elveszik a műanyag kellemetlen szagát, vagy biztosítják a kívánt illatot.
- Antisztatikumok: csökkentik a műanyag felületi és/vagy térfogati ellenállását, elektrosztatikus feltöltődését.
- Gócképzők: szabályozzák a műanyagok kristályosodását és kristályos szerkezetét.

b) Társító anyagok

- Polimerek: polimerkeverékek komponensei.
- Ütésálló adalékok: ezek általában elasztomerek, növelik a műanyag ütésállóságát, törési ellenállását, különösen alacsony hőfokon.
- Vezetőképességet biztosító anyagok: korom- vagy fémrészecskék.
- Töltőanyagok: növelik a műanyag merevségét és néha csökkentik az árát.
- Erősítőanyagok: anizometrikus adalékok, igen gyakran szálak, növelik a műanyag szilárdságát és merevségét.

9.13.2. Sorsuk a környezetben

A mikroműanyagok környezeti útját befolyásoló folyamatokról viszonylag keveset tudunk, de útjukat a környezetben jelentősen befolyásolja fizikai-kémiai tulajdonságuk (méret, alak, sűrűség).

A leggyakoribb tömegműanyagok sűrűsége 0,85–1,41 g/cm³ közötti, így vannak, amelyek a víznél sűrűbbek és lesüllyednek, míg mások kevésbé sűrűek, így a felszínen úsznak. A műanyag sűrűségét a felületén kialakuló biofilm is befolyásolja. A jellemző műanyag sűrűségeket a 9.34. táblázat tartalmazza.

9.34. táblázat

Néhány tömegműanyag sűrűsége [217]

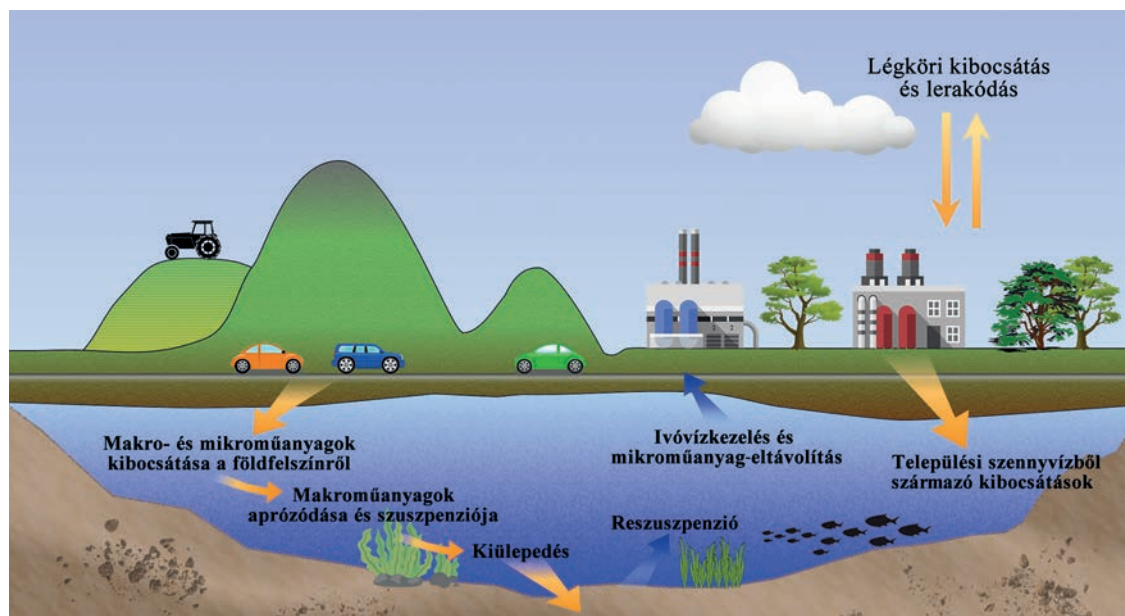
Polimer	Sűrűség g/cm ³ (alsó határ)	Sűrűség g/cm ³ (felső határ)
Polipropilén	0,9	0,91
Polietilén	0,965	0,971
Sztirol-butadién-kaucsuk	0,98	0,98
Poliamid (nejlon)	1,02	1,05
Polisztirol	1,04	1,1
Akril	1,09	1,2
Polivinil-klorid	1,16	1,58
Poli(metil-metakrilát)	1,17	1,2
Poliuretán	1,2	1,2
Poliészter	1,23	2,3
Polietilén-tereftalát	1,37	1,45

A felhasznált műanyagok nagy része idővel az óceánokba, tengerekbe jut. A Természetvédelmi Világszövetség (IUCN) tanulmánya 7 forrást nevezett meg, amely jelentősen hozzájárul a mikroműanyagok óceánokba jutásához [218]:

- *Műanyag pelletek.* A legtöbb műanyagot 2–5 mm közötti pellet vagy por formájában forgalmazzák. A gyártás, feldolgozás, szállítás és újrahasznosítás során ezek kisebb vagy nagyobb mennyiségben, véletlenszerűen a környezetbe juthatnak.
- *Szintetikus textilek.* A textilek mosása során, legyen az ipari vagy házi mosás, a műszálak, műanyag szálak a mosóvízbe, onnan a szennyvíztisztítóba, végül a folyókba, óceánokba jutnak. Számos tanulmány azonosított ilyen szálakat nyílt vizekben, tengeri üledékben, amelyek főként poliészter, PE, akril vagy elasztán voltak. Egyetlen otthoni gépi mosással a polár anyagokból közel 2000 poliészter szál kerülhet a mosóvízbe [216].
- *Gumiabroncsok.* Használat során a járművek gumiabroncsa folyamatosan kopik. A gumiabroncsok körülbelül 60%-a szintetikus polimer (*sztirol-butadién kaucsuk* – SBR), amelyet természetes gumival és adalékokkal kevernek. A levált abroncsdarabok a széllel szállítódnak vagy a csapadékkal lemosódnak.
- *Útburkolati jelzések.* A közlekedési infrastruktúrák kiépítése és fenntartása során az útburkolati jelek festése során műanyag tartalmú anyagokat (festékek, hőre lágyuló műanyagok, útburkolati polimer szalagok, epoxik) használnak. Az időjárás hatására és a járművek koptatása miatt ezekből mikroműanyagok szabadulnak fel, amelyeket a szél vagy a csapadék nagy távolságokra juttathat el.
- *Bevonatok.* A tengeri közlekedésben használt járművek bevonatolására használt anyagok, festékek, korrózióálló bevonatok stb.
- *Kozmetikai termékek (PCP).* A kozmetikai termékek a mikrogyöngyök mellett más műanyagokat is tartalmaznak, amelyeket a hatóanyagok szállításához, hámosításhoz vagy a megfelelő viszkozitás eléréséhez használnak. A felhasznált kozmetikumok a szennyvíztisztítókön keresztül vagy közvetlenül a felszíni vizekbe jutnak, például strandolás során.
- *Városi por (City Dust).* Gyűjtőfogalom, amelynek egyes elemei önmagukban nem jelentékenyek, de együttesen már meghatározó forrásai a mikroműanyagoknak. Például szintetikus cipőtalp, szintetikus konyhai eszközök, műfü, épületburkolatok kopása, csiszológépek szóródása stb.

A mikroműanyag kibocsátások 2/3-a a szintetikus textilekből és gumiabroncsokból származik [218]. A műanyagok felszíni vízbe jutásának legjelentősebb forrásai a mezőgazdasági, illetve

lakott területekről lefolyó csapadékvizek, a szennyvíztisztítók és a nem megfelelően kezelt műanyag hulladék (például illegális hulladékelhagyás, rendezetlen lerakási körülmények) (9.69. ábra).



9.69. ábra

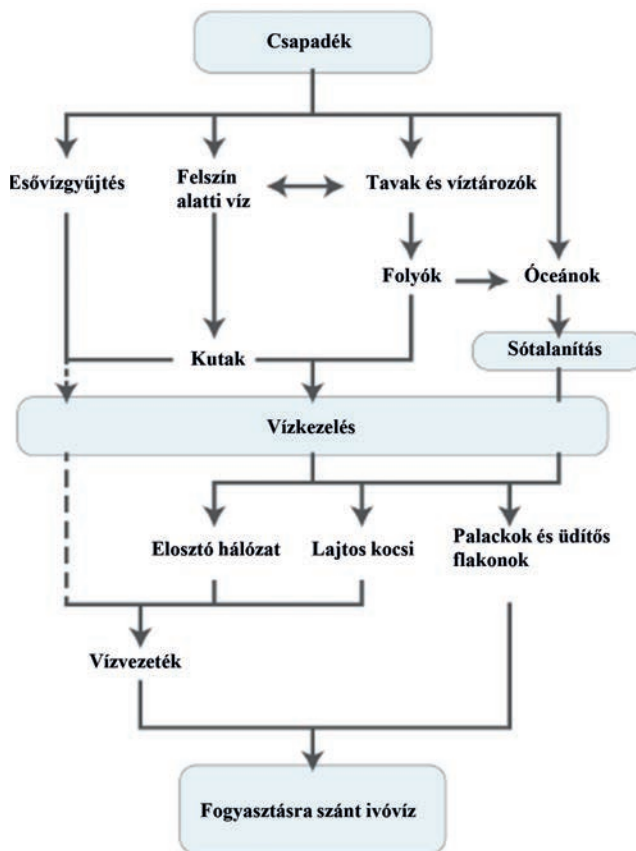
A műanyagok és mikroműanyagok felszíni vízbe jutásának útjai (Goda Zoltán készítette [217] alapján)

A szennyvíztisztítók 90% vagy afölötti hatékonyságúak a mikroműanyagok eltávolításában, azonban az el nem távolított mikroműanyagok az elfolyó szennyvízen keresztül a felszíni vizekbe jutnak. A szennyvíztisztítás során a mikroműanyagok jelentős része a szennyvíziszapban koncentrálnak, ami jelentős forrása lehet a mikroműanyagoknak, ha bejut a felszíni vizekbe, valamint mezőgazdasági felhasználása során felhalmozódhat a talajban [223]. A mosással, kozmetikumok lemosásával, kiöntésével, háztartási műanyagok kopásából kerülnek mikroműanyagok a kommunális szennyvízbe. Bár a szennyvíztisztítók jelentős mikroműanyag-források, sokkal súlyosabb probléma a szennyvíztisztítás hiánya. Az alacsony vagy közepes jövedelemmel rendelkező országokban a lakosság csupán 33%-a rendelkezik szennyvízelvezetéssel, a maradék 67% helyben kezeli, vagy közvetlenül a talajba vagy a felszíni vizekbe engedi a szennyvizet. Emiatt a szennyvízkezelés hiánya vagy nem megfelelő módja jelentősebb mikroműanyag-forrás [217].

Magyarországon Bordós és munkatársai vizsgálták a mikroműanyagok koncentrációját halastavakban és természetes víztestekben (Zala folyó, Balaton, Tisza-tó) [224]. A vizsgált vízminták 92%-ában tudták kimutatni a mikroműanyag-részecskéket 3,52–32,05 részecske/m³ koncentrációban, míg az üledékminták 69%-a tartalmazott műanyag-részecskét (0,46–1,62 részecske/kg). A domináns polimer a **PP** és a **PE** volt a vizekben, **PP** és **PS** az üledékben. Magyarország folyóit a Parányi Plasztiktalány projekt (PPT) keretében 2017–2018 során vizsgálták, bár az eredmények még nem elérhetők lektorált tanulmányban, a műanyag.hu oldalon [225] közzétett adatok szerint az Ipolyban 1,7 részecske/m³, a Rábában 12,1 részecske/m³ koncentrációban találtak mikroműanyagot. A szennyezés a Dunában volt a legmagasabb, 50 részecske/m³. Egy korábbi vizsgálat során a 300 µm-nél nagyobb műanyag darabok száma 4,9/ m³ volt a Dunában és 23,1 részecske/m³ a Tiszában. A Dunában és a Tiszában jellemzően **PE**-, **PP**-, és **PS**-műanyagokat találtak. A főként nemzeti parkokon folyó

Ipolyban PP, és kisebb mennyiségben akrilnitril-butadién-sztirolt (ABS, játékok, műszerfalak készítéséhez használják) mutattak ki. A Rábában detektált részecskék elsősorban precíziós alkatrészek, elektronikai termékekhez használt anyagok voltak, például polioximetilén (POM) [225].

A mikroműanyagok a városok, sűrűn lakott települések közelében nagyobb koncentrációban találhatóak meg, így adott volt, hogy ivóvízben is elkezdtek vizsgálni a mikroműanyagok jelenlétét. 2017-ben jelent meg az első média hír a mikroműanyagok ivóvízben való megjelenéséről, amelyet 2018-ban publikáltak [226]. Az ivóvízbe számos forrásból juthat mikroműanyag, amelyet a 9.70. ábra foglal össze.



9.70. ábra

A mikroműanyagok ivóvízbe jutásának lehetséges útjai [227]

Koelmans és munkatársai 50 tanulmányt vizsgáltak, amelyben ivóvíz, illetve annak bázisául szolgáló (főként felszíni) vízbázisok mikroműanyag-koncentrációját mérték [228]. A mikroműanyagokat gyakran detektálták felszíni vizekben és ivóvízben, amelyek koncentrációja tíz nagyságrendben változott (1×10^{-2} – 10^8 részecske/ m^3). Azonban az egyes tanulmányok minősége és mintavételi módszereik között is jelentős különbségek voltak, ami felhívja a figyelmet a mintavételi módszerek egységesítésének fontosságára, amely az eredmények összevethetőségében is kulcsszerepet játszik. A fenti tanulmányban vizsgált, leggyakrabban detektált mikroműanyagok alapanyaga detektált mennyiség szerint $PE \approx PP > PS > PVC > PET$, ami tükrözi egyrészt az adott műanyag iránti keresletet, valamint a PVC és a PET nagyobb denzitása miatti nagyobb arányú ülepedést.

Az alakjukat tekintve a műanyag törmelékek, szálak, hártyák, habok és pelleték fordultak elő leggyakrabban [228]. Az USA-ban két felszín alatti, karsztvízbázison végeztek vizsgálatot, ahol 17 mintavételi pontból 16-ban találtak mikroműanyagot. Ezek mindegyike műanyag szál volt, 6,4 részecske/l medián koncentrációban, a maximum koncentráció 15,2 részecske/l volt [229]. Min- tenig és munkatársai [230] az ivóvíz nyersvízkivételéhez használt felszín alatti vízben vizsgálták a mikroműanyagok mennyiségét, valamint az ivóvízszerzés több pontján, egészen a fogyasztókig. Viszonylag alacsony koncentrációban találtak mikroműanyagokat (0–7 részecske/m³), az átlag 0,7 részecske/m³ volt. A 3 vizsgált felszín alatti vízkivételi helyen egy helyről mutattak ki poli- etilén mikroműanyagot [230].

Amikor az ivóvízbázis lehetséges mikroműanyag-szennyeződéséről beszélünk, fontos figye- lembe venni a vízbázis típusát. A felszíni vízbázisok legtöbbje tartalmaz mikroműanyagokat, a felszín alatti vizek közül a karsztvízbázisok érzékenyek a felszíni szennyeződésekre, így a mik- roműanyagok is könnyen bejuthatnak a felszínről bemosódó csapadékkal, illetve szennyvizekkel. A mélyen található, vízzáró réteggel ellátott felszín alatti vízbázisok nagyobb védelmet nyújtanak a mikroműanyagokkal szemben, azonban teljesen nem lehet kizárni bejutásukat, különösen, ha mesterséges visszapótlást vagy dúsítást is végeznek az adott vízbázisban. Továbbá a mikromű- anyagok méretének csökkenésével nanoműanyagok keletkeznek, amelyek fizikai-kémiai tulajdon- sága jelentősen eltérhet a mikroműanyagokétól, így azok környezeti migrációjáról még kevesebb információ áll rendelkezésünkre. Mindenképpen további vizsgálatok szükségesek, hogy pontosabb információink legyenek a mikroműanyagok felszín alatti vizekben történő előfordulásáról.

Az ivóvízben talált mikroműanyagok forrása nem csak a vízbázis mikroműanyag-szennye- ződése lehet. Az ivóvízbe a vízvezetékéből is kerülhet műanyag az ivóvízhálózatok kialakításánál használt PE- és PVC-anyagokból, illetve a vízvezetékek belső borítására használt epoxi gyanták- ból, PUR-anyagokból. Továbbá a víztisztítás folyamatában számos komponens PP-anyagból áll, a poliamidokat pedig a koaguláció során alkalmazzák. Műanyagokat alkalmaznak a víztisztítás során használt membránszűrőkben is. A palackozott ivóvizek esetében a palack, illetve a palacko- zás folyamata is potenciális mikroműanyag-forrás. Cox és munkatársai vizsgálataik során a palac- kozott vízben sokkal nagyobb koncentrációban (94,37 részecske/l) találtak mikroműanyagokat, mint a csapvízben (4,23 részecske/l) [231]. Az amerikai táplálkozási adatok alapján, ha kizárólag csapvizet fogyasztunk, átlagosan évi 4 ezer mikroműanyag-részecske jut a szervezetünkbe, míg ha ugyanezt palackozott ásványvízből tesszük, átlagosan évi 90 ezer részecske jut a szervezetbe, amely 22-szeres különbséget jelent. A PET-palackban tárolt ivóvízbe a palackozás során a leve- gőből, valamint a palackból, illetve a PP- és PE-műanyagból készült kupakokból is bekerülhetnek mikroműanyagok [231]. Ez utóbbiakat több helyen szabályozzák, hogy ne oldódjanak ki belőlük adalékok, monomerek vagy lágysítók olyan koncentrációban, amelyek aggodalomra adnának okot ivóvízben [217].

A mikroműanyagok csapvízben való jelenléte azért okozott nagy lakossági aggodalmat, mert az ivóvízzel a szervezetbe juthatnak, és még nem ismerjük hatásukat a szervezetre. Cox és mun- katársainak számításai alapján gyermekek számára a palackozott víz fogyasztása a legnagyobb mikroműanyag-forrás, míg a felnőttek számára a levegővel belélegzett részecskék a legjelentősebb források. Az amerikai táplálkozás alapján számított, szervezetbe jutott éves mikroműanyag-meny- nyiség 81–123 ezer részecske, ami nem tartalmazza a táplálkozás során a levegőből az ételre jutó részecskéket, valamint a hiányzó adatok miatt, a számítás során nem tudták figyelembe venni az olyan gyakran fogyasztott élelmiszereket, mint a marhahús, szárnyasok, tejtermékek, gabonák, zöldségek fogyasztásából adódó mikroműanyag-fogyasztást [231].

A levegőbe jutó mikroműanyagok legnagyobb része feltehetően a gumiabroncsok és az utak kopásából adódik, de a ruhaszárítók, textilek kopása, szél által szállított szennyvíziszap, építkezési anyagok is hozzájárulnak a levegőben található műanyag-részecskékhez. Párizsban vizsgálták a levegőben található szálak mennyiségét. Beltéri levegőben 0,4–59,4 részecske/m³ volt, a medián érték 5,4 részecske/m³, míg a kültéri levegőben ez jelentősen alacsonyabb, 0,3–1,5 részecske/m³ volt. A szálak 67%-a természetes eredetű volt, míg a maradék 33% kőolajszármazék, amelyek közül a PP volt a domináns [217]. A tengeri élelmiszerek fogyasztásával is jelentős mikroműanyag kerülhet az emberi szervezetbe [231]. A tengeri élelmiszerek közül a kagylófélékben találták a legtöbb mikroműanyagot, a vizsgálatok közül a legnagyobb átlagérték 4 részecske/g volt, az európai vizsgálatokban ez kevesebb mint 0,5 részecske/g [232]. Ennek egyik oka, hogy fogyasztásuk a táplálékkal együtt történik. Számítások alapján azonban a levegőből az ételre hullott mikroműanyag mennyiség jelentősen nagyobb (68 415 részecske/év/fő), mint ami a kagylófélék fogyasztásával jut a szervezetbe (4620 részecske/év/fő) [217].

A tengeri élőlényekben a tápláléklánc minden szintjén dokumentálták a mikroműanyagokat. A tápláléklánc alján található szűrőgetők az apró műanyag-részecskéket felveszik, így bekerül a táplálékláncba. Egyes polimerek az egész vízoszlop mentén megtalálhatók (például PET, poliamid, PC, PVC), míg mások a felszínre (PP, politejsav alapú műanyagok) vagy a felszín alatti vizekre (POM, ABS, polimetil-metakrilát alapú műanyagok) korlátozódnak [233]. Mikroműanyagokat detektáltak halakban, gerinctelenekben és madarakban, amelyek legnagyobb része műanyag szálak és törmelékek voltak, hasonlóan a vizekben és az üledékben található mikroműanyagokhoz. Szigorú módszertant követve 400 halat vizsgáltak meg az Északi-tengerben, csupán egyetlen halban találtak 2 db mikroműanyagot. A Balti-tengerben vizsgált halak és plankton mintázása alapján az elmúlt 30 évben nem tapasztalták a megnövekedett mikroműanyag-növekedést az élőlényekben. Viszont egy 2017-es brit vizsgálat során a halak körülbelül 20%-a tartalmazott mikroműanyagot, amelyek 93%-a műanyag szál volt [234]. 2014-ben a Dunában élő halakat elemző vizsgálat (lektorált lapban nem publikált) eredményei alapján egyetlen halegyed bélrendszerében sem volt mikroműanyag a 30 vizsgált mintában. Egy másik dunai vizsgálat során 840 halat vizsgáltak és két részecskét találtak [235].

9.13.3. Hatásuk

Kevés az a szakirodalom, amely vizsgálta a szervezetbe került mikroműanyagok hatását, az eredmények többsége vízi élőlényeken végzett vizsgálatokból, illetve ökotoxikológiai tesztekben származik, epidemiológiai vagy humán vizsgálatokat még nem végeztek [217]. A mikroműanyagokkal kapcsolatos potenciális káros hatások három forrásból eredhetnek:

- a felületükön kialakuló biofilm;
- kémiai hatás, amely a részecskékből kioldódó káros anyagokból, illetve a felületen adszorbeált mikroszennyezőkből adódik;
- fizikai hatás, amelyet a műanyag-részecske közvetlen érintkezése jelent a gazdaszervezet szöveteivel.

Minden felületen, amely nedvességgel érintkezik, *biofilm* alakulhat ki. Ez alól a műanyagok és a mikroműanyagok sem kivételek. A műanyagok felületén kialakuló biofilm közösséget Zettler és munkatársai *plasztiszférának* nevezték el [236], amelynek mikroba-összetétele eltér az azt körülvevő vizes élőhelytől. Az Északi- és a Balti-tengerben a potenciálisan patogén *Vibrio* spp.-t mutatták ki PE-, PP- és PS-részecskéken, ami arra utal, hogy a mikroműanyagok forrásai lehetnek

patogén mikroorganizmusoknak [237]. Toxintermelő mikroorganizmusok feldúsulását is kimutatták a mikroműanyagok felületén található biofilmben, például a *Pfiesteria piscicida* dinoflagellátát, amelyet összefüggésbe hoztak algavirágzással és tömeges halpusztulással [238]. Különösen azok a mikroműanyag-részecskék adhatnak okot aggodalomra, amelyek a szennyvíztisztítókból fertőtlenítés nélkül kerülnek a környezetbe [239].

A műanyag gyártása során felhasznált, a használat során a környezetbe, illetve a mikroműanyagok szervezetbe kerülése esetén potenciálisan *kioldódó anyagok* veszélyt jelenthetnek az élő szervezetre. Az egyes műanyagok ismert káros hatásai röviden az alábbiak [219]:

- polivinil-klorid – **PVC**: a legkárosabb műanyagoknak tekintik magas klór- és adalékanyag-tartalma miatt, valamint készítése és égetése során dioxin keletkezik;
- polikarbonát: egyes termékeket még mindig biszfenol-A-ból készítenek, amely az endokrin rendszert károsító anyag;
- poliakrilnitril – **PAN** és **ABS**: a Nemzetközi Rákkutató Ügynökség potenciális karcinogénnek tekinti;
- polisztirol – **PS** és kopolimerei: a sztirén monomer feltételezett karcinogén, akut toxicitást okozhat, és zavarja a hormonrendszert [240];
- epoxi gyanták: biszfenol-A oldódhat ki belőle;
- polietilén-tereftalát – **PET**: ftalátok oldódhatnak ki, amely PET-palackokban tárolt ásványvíz esetében is kimutatható [173].

A mikroműanyagok harmadik potenciális veszélyforrása, hogy képesek különböző toxikus anyagok *felületi adszorpciójára*, amelyek a táplálékkal felvett mikroműanyagokon keresztül az élő szervezetbe juthatnak. Ezek lehetnek szerves anyagok, köztük hidrofób szerves szennyezők (*hydrophobic organic contaminants* – HOC), fémek (köztük nehézfémek, például kadmium, cink, nikkel, ólom), fémoxidok. Emiatt a szennyező anyagok vektorának is tekinthetők a mikroműanyagok. Toxikus anyagokkal borított műanyag-részecskék szervezetbe jutása az adott kémiai anyag bioakkumulációját okozhatja, illetve károsíthatja az érintett élőlényt is. Ennek szintje azonban nem ismert, feltehetően fajspecifikus és az expozíció időtartama is befolyásolja. Az eddigi szakirodalmi adatok alapján mind a laboratóriumban, mind terepen igazolták, hogy a mikroműanyagok hatékonyan képesek szerves szennyezőket megkötni, amelyek típusa és mennyisége nagyban függ a polimer típusától és a szabad felszíntől. Rochman és munkatársai tengeri halaknál kimutatták a mikroműanyagok elfogyasztásával összefüggő szerves mikroszennyezők bioakkumulációját, amely a májban elváltozásokat okozott [241].

A szerves szennyezőtől függően hónapok, akár évek is lehetnek, míg kialakul az egyensúly a részecske és a környezet között, míg a felvett szennyező leadása 14 naptól több száz évig is tarthat. Emiatt egyes kutatók a mikroműanyagokat a szerves szennyezők szüllyesztőjének tekintik, míg mások attól tartanak, hogy a szennyező anyagok a bélrendszerbe jutva kioldódnak, így a mikroműanyagokra potenciális HOC-vektorként tekintenek. Ennek eldöntésére további, megfelelően kontrollált vizsgálatok szükségesek [234].

Az Európai Élelmiszerbiztonsági Hatóság becslése alapján, amennyiben a szerves szennyező anyag maximum adszorpciójával és a felvételt követően a maximális kioldódással számoltak, nagyon kismértékű szerves szennyezőanyag-bevitel-növekedésre lehet számítani: **PCB** <0,006%, **PAH**-vegyületek <0,004%, **BPA** ~2%. Az **ENSZ** Élelmezési és Mezőgazdasági Szervezete is hasonló eredményre jutott a **PCB**-, **PAH**-, **DDT**-, **BPA**- és **PBDE**-vegyületek esetén [217].

A mikroműanyagok *fizikai hatását* a szervezetbe jutva fejti ki, amelynek két fő útja a tápcsatornán és a légzőszerveken (például halaknál a kopolyún) keresztül történik [240].

A levegőben szállított, légutakon keresztül bejutó mikroműanyagokról még kevés információ áll rendelkezésre. Nejlonszálakat készítő üzemben a munkásoknál nem találtak megnövekedett rákos elváltozásokat, azonban nagyobb volt a légúti irritáció, a munkások 4%-ánál mutattak ki a munkakörrel összefüggő intersticiális tüdőbetegséget, amely köhögéssel, légszomjjal és csökkent tüdőkapacitással jár (flock workers disease). Kimutatták, hogy a nejlon allergiás reakciókat tud kiváltani, amely foglalkozási asztmát okozhat. Egyes műanyag szálak képesek behatolni a tüdő mélyebb rétegeibe, ahol a 15–20 µm hosszúságú szálak perzisztálhatnak [242] [243].

Laboratóriumi vizsgálatokban, bár bizonyos esetekben 100%-os ürülést is igazoltak, kimutatták, hogy számos szervezet tápcsatornáján keresztül felveszi a műanyag részecskéket [244]. Feltehetően az ürülés ideje, a bélrendszer összetétele, a mikroműanyag alakja, fajtája mind befolyásolja, hogy milyen gyorsan ürül a részecske, illetve a tápcsatornában töltött idő alatt kifejti-e káros hatást a szervezetre [244]. Halaknál a tápcsatorna mellett a kopoltyúknál, a májban és az izomban is találtak mikroműanyagokat, halak esetében felhalmozódást és szöveti károsodást is kimutattak az érintett szövetekben [240]. Zebradánió esetében a májból mutattak ki mikroműanyagot, amit összefüggésbe hoztak antioxidatív enzimaktivitással és a metabolit-összetétel megváltozásával. A szövettani vizsgálatok alapján a mikroműanyagok erős gyulladásozó reakciót váltottak ki a célszövetekből [240]. Limonta és munkatársai megvizsgálták, hogy HDPE- és PS-mikroműanyagok környezeti koncentrációban milyen génextpresszió-változást okoznak zebradániónál, és azt találták, hogy az immunitással és az anyagcsereutakkal kapcsolatos gének expressziója megváltozott a májban, a mikroműanyagok jelenléte hatással volt a kopoltyúk és a tápcsatorna épségére (nagy számú fehérvérsejtet találtak), valamint befolyásolta a zebradánió viselkedését [240].

A tápcsatornára kifejti hatást a mikroműanyagok alakja is jelentősen befolyásolja. A *Hyalella azteca* (mexikói bolharák) felemáslábú rákon végzett vizsgálatoknál a polipropilén rostok toxicitása nagyobb volt a PP-gyöngyökhöz képest. Hasonló tapasztaltak a mesterséges nanorészecskékénél is, a cink-oxid nanopálcák nagyobb toxicitást okoztak, mint a nanogömbök zebradániónál [219]. Mindkét esetben a szabálytalan, túszerű képlet könnyebben tapad mind a külső, mind a belső felületekhez, ezáltal erősebb hatást tud kifejteni. Egérvizsgálatban kimutatták, hogy az 5µm PS-mikroműanyagok felhalmozódnak a bélben, befolyásolják a bélfal védekező funkcióját, megváltoztatják a bél mikrobaösszetételét és metabolikus elváltozásokat okoztak [215].

A nanoműanyagok hatása a környezetre és az emberi egészségre feltehetően eltér a mikroműanyagokétól. Fontos lenne egységes álláspont a mikroműanyagok alsó mérethatáiról, illetve az alosztályok meghatározásáról, mivel a méret csökkenésével megváltozhat a részecske tulajdonsága, ami befolyásolja a környezeti sorsát, illetve növelheti esetleges negatív hatását az érintett élő szervezetekben. Továbbá elengedhetetlen a mintavételi módszerek egységesítése, amely a különböző laboratóriumok méréseit összevethetővé teszi.

Bibliográfia

1. Lei M, Zhang L, Lei J, Zong L, Li J, Wu Z, et al. Overview of Emerging Contaminants and Associated Human Health Effects. *BioMed Research International*. 2015;2015:404796.
2. Lockwood S, Saidi N, Morgan V. Options for a strategic approach to pharmaceuticals in the environment. *European Commission*; 2016.
3. Wilkinson J, Hooda PS, Barker J, Barton S, Swinden J. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environ Pollut*. 2017;231(Pt 1):954–970.

4. Calvo-Flores FG, Isac-García J, Dobado JA. *Emerging Pollutants Origin, Structure and Properties*. Germany: Wiley-VCH; 2018.
5. Scudellari M. *Drugging the Environment*. *The Scientist*. 2015 August;29(8):23–28.
6. Richmond EK, Grace MR, Kelly JJ, Reisinger AJ, Rosi EJ, Walters DM. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) are ecological disrupting compounds (**EcoDC**). *Elem Sci Anth*. 2017;5:66.
7. Bean TG, Boxall ABA, Lane J, Herborn KA, Pietravalle S, Arnold KE. Behavioural and physiological responses of birds to environmentally relevant concentrations of an antidepressant. *Philosophical transactions of the Royal Society of London Series B, Biological sciences*. 2014;369(1656):20130575.
8. Verlicchi P, Galletti A, Petrovic M, Barceló D. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*. 2010;389(3):416–428.
9. Magnér J, Rosenqvist L, Rahmberg M, Graae L, Eliaeson K, Örtlund L, et al. Fate of pharmaceutical residues – in sewage treatment and on farmland fertilized with sludge. 2016. Report No.: B 2264.
10. Malmborg J, Magner J. Pharmaceutical residues in sewage sludge: effect of sanitization and anaerobic digestion. *Journal of Environmental Management*. 2015;153:1–10.
11. Gall H, Mina O. Coping with Emerging Contaminants in Potable Water Sources. *Handbook of Environmental Chemistry*. Springer Verlag; 2014;30. p. 61–93.
12. Maasz G, Zrinyi Z, Takacs P, Lovas S, Fodor I, Kiss T, et al. Complex molecular changes induced by chronic progestogens exposure in roach. *Rutilus rutilus*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2017;139:9–17.
13. Zrinyi Z, Maasz G, Zhang L, Vertes A, Lovas S, Kiss T, et al. Effect of progesterone and its synthetic analogs on reproduction and embryonic development of a freshwater invertebrate model. *Aquatic Toxicology*. 2017;190:94–103.
14. Ebele AJ, Abou-Elwafa Abdallah M, Harrad S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*. 2017;3(1):1–16.
15. Hanna N, Sun P, Sun Q, Li X, Yang X, Ji X, et al. Presence of antibiotic residues in various environmental compartments of Shandong province in eastern China: Its potential for resistance development and ecological and human risk. *Environ Int*. 2018;114:131–142.
16. Oaks JL, Gilbert M, Virani MZ, Watson RT, Meteyer CU, Rideout BA, et al. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*. 2004;427:630.
17. Balmford A. Pollution, Politics, and Vultures. *Science (New York, NY)*. 2013;339(6120):653–654.
18. McPartland JM. Cannabis Systematics at the Levels of Family, Genus, and Species. *Cannabis Cannabinoid Res*. 2018;3(1):203–212.
19. Atakan Z. Cannabis, a complex plant: different compounds and different effects on individuals. *Ther Adv Psychopharmacol*. 2012;2(6):241–254.
20. Capaldo A, Gay F, Lepretti M, Paoletta G, Martucciello S, Lionetti L, et al. Effects of environmental cocaine concentrations on the skeletal muscle of the European eel (*Anguilla anguilla*). *The Science of the Total Environment*. 2018;640–641:862–873.
21. Halden RU. On the Need and Speed of Regulating Triclosan and Triclocarban in the United States. *Environmental Science & Technology*. 2014;48(7):3603–3611.
22. Weatherly LM, Gosse JA. Triclosan exposure, transformation, and human health effects. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B, Critical reviews*. 2017;20(8):447–469.
23. Afify A, Betz JF, Riabinina O, Lahondère C, Potter CJ. Commonly Used Insect Repellents Hide Human Odors from Anopheles Mosquitoes. *Current Biology*. 2019;29(21):3669–3680.e5.
24. Montes-Grajales D, Fennix-Agudelo M, Miranda-Castro W. Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review. *The Science of the Total Environment*. 2017;595:601–614.
25. European Commission. Endocrine disruptors 2019. [cited 2019 Nov 08]. Elérhető: https://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/index_en.htm
26. Colgate. Colgate Total® Toothpaste with Triclosan. [cited 2019 Nov 08]. Elérhető: www.colgate.com/en-gb/oral-health/basics/selecting-dental-products/colgate-total-triclosan
27. Singer AC, Shaw H, Rhodes V, Hart A. Review of Antimicrobial Resistance in the Environment and Its Relevance to Environmental Regulators. *Frontiers in Microbiology*. 2016;7:1728.

28. Munita JM, Arias CA. Mechanisms of Antibiotic Resistance. *Microbiology Spectrum*. 2016;4(2).
29. FutureLearn. Resistance through horizontal gene transfer. [cited 2020 Jan 12]. Elérhető: www.futurelearn.com/
30. Peterson E, Kaur P. Antibiotic Resistance Mechanisms in Bacteria: Relationships Between Resistance Determinants of Antibiotic Producers, Environmental Bacteria, and Clinical Pathogens. *Frontiers in Microbiology*. 2018;9:2928.
31. Wales AD, Davies RH. Co-Selection of Resistance to Antibiotics, Biocides and Heavy Metals, and Its Relevance to Foodborne Pathogens. *Antibiotics (Basel)*. 2015;4(4):567–604.
32. Sheridan A, Lenahan M, Condell O, Bonilla-Santiago R, Sergeant K, Renaut J, et al. Proteomic and phenotypic analysis of triclosan tolerant verocytotoxigenic *Escherichia coli* O157:H19. *Journal of Proteomics*. 2013;80:78–90.
33. Blanco P, Hernando-Amado S, Reales-Calderon JA, Corona F, Lira F, Alcalde-Rico M, et al. Bacterial Multidrug Efflux Pumps: Much More Than Antibiotic Resistance Determinants. *Microorganisms*. 2016;4(1):14.
34. Poole K. Efflux-mediated antimicrobial resistance. *The Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 2005;56(1):20–51.
35. Peterson E, Kaur P. Antibiotic Resistance Mechanisms in Bacteria: Relationships Between Resistance Determinants of Antibiotic Producers, Environmental Bacteria, and Clinical Pathogens. *Frontiers in Microbiology*. 2018;9(2928).
36. Gullberg E, editor. Selection of Resistance at very low Antibiotic Concentrations. Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis; 2014. p. 86.
37. Liu Y, Shi L, Su L, van der Mei HC, Jutte PC, Ren Y, et al. Nanotechnology-based antimicrobials and delivery systems for biofilm-infection control. *Chemical Society Reviews*. 2019;48(2):428–446.
38. Imran M, Das KR, Naik MM. Co-selection of multi-antibiotic resistance in bacterial pathogens in metal and microplastic contaminated environments: An emerging health threat. *Chemosphere*. 2019;215:846–857.
39. Östman M. Antimicrobials in sewage treatment plants. 2018.
40. Morehead MS, Scarbrough C. Emergence of Global Antibiotic Resistance. *Primary care*. 2018;45(3):467–484.
41. Hajdu Á, Szilágyi E, Kurcz A, Benkő R, Matuz M, Székely É, et al. Szakpolitikai bizonyíték-összefoglaló: Az antibiotikumok felelős alkalmazásának ösztönzése az antibiotikum-rezisztencia visszaszorítására a humán gyógyászatban Magyarországon. Koppenhága: Egészségügyi Világszervezet (WHO) Európai Regionális Irodája; 2018.
42. Ostrowsky B, Greenko J, Adams E, Quinn M, O'Brien B, et al. *Candida auris* Isolates Resistant to Three Classes of Antifungal Medications MMWR Morb Mortal Wkly Rep. 2019;69:6–9.
43. Winkworth CL. Antibiotic resistance genes in freshwater biofilms along a whole river. *J Water Health*. 2013;11(2):186–198.
44. Mao G, Song Y, Bartlam M, Wang Y. Long-Term Effects of Residual Chlorine on *Pseudomonas aeruginosa* in Simulated Drinking Water Fed With Low AOC Medium. *Frontiers in Microbiology*. 2018;9(879).
45. Karumathil DP, Yin HB. Effect of Chlorine Exposure on the Survival and Antibiotic Gene Expression of Multidrug Resistant *Acinetobacter baumannii* in Water. *Open Access Author Fund Awardees' Articles* 22. 2014.
46. Barancheshme F, Munir M. Strategies to Combat Antibiotic Resistance in the Wastewater Treatment Plants. *Front Microbiol*. 2017;8:2603.
47. Domokos E, Némethy S, Kárpáti Á. Mezőgazdaság környezeti hatásai. Veszprém: Pannon Egyetem; 2012.
48. FAO UN. Pesticide risk reduction. In: Nations; FaAOotU, editor. 2016.
49. Mahmood I, Imadi S, Shazadi K, Gul A, Hakeem K. Effects of Pesticides on Environment. 2015.
50. Iqbal M, Syed JH, Katsoyiannis A, Malik RN, Farooqi A, Butt A, et al. Legacy and emerging flame retardants (FRs) in the freshwater ecosystem: A review. *Environmental research*. 2017;152:26–42.
51. Yadav I, Devi N. Pesticides Classification and Its Impact on Human and Environment. 2017. p. 140–158.
52. Jayaraj R, Megha P, Sreedev P. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. *Interdiscip Toxicol*. 2016;9(3–4):90–100.
53. WHO. The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2009. 2010.
54. Mutiyar P, Mittal A, Pekdeger A. Status of organochlorine pesticides in the drinking water well-field located in the Delhi region of the flood plains of river Yamuna. *Drinking Water Engineering and Science Discussions*. 2011;4.
55. Oláh J, Rása G, Princz P, Princz D. A klórozott szénhidrogének és a peszticid származékok biológiai lebontása. *MASZESZ hírcsatorna*. 2019;2019(3):13–29.

56. INCHEM. Internationally Peer Reviewed Chemical Safety Information. WHO. [cited 2019 Oct 20]. Elérhető: www.inchem.org/
57. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. [cited 2019 Nov 08]. Elérhető: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
58. Li Z. A health-based regulatory chain framework to evaluate international pesticide groundwater regulations integrating soil and drinking water standards. *Environ Int.* 2018;121(Pt 2):1253–1278.
59. Schäfer RB, Van den Brink P, Liess M. Impacts of pesticides on freshwater ecosystems. 2011. p. 111–137.
60. Pérez-Lucas G, Vela N, El Aatik A, Navarro S. Environmental Risk of Groundwater Pollution by Pesticide Leaching through the Soil Profile. In: Larramendy M, Soloneski S, editors. *Pesticides – Use and Misuse and Their Impact in the Environment*. London: IntenchenOpen; 2019.
61. Vryzas Z. Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing actions. *Current Opinion in Environmental Science & Health.* 2018;4:5–9.
62. Kurdi R. Vegyipari folyékony hulladékok. 2011. [letöltve: 2020. 06. 10.] Elérhető: https://regi.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0021_Vegyipari_hulladekok/index.html
63. Várhegyi Z. Hidasi klórbenzol szennyezés állapota. Drávától a Balatonig. 2010;II:7.
64. Fenner K, Canonica S, Wackett LP, Elsner M. Evaluating Pesticide Degradation in the Environment: Blind Spots and Emerging Opportunities. *Science (New York, NY).* 2013;341(6147):752–758.
65. WHO. Pesticides. Children’s Health and the Environment – Training modules and instructions for health care providers. World Health Organization; 2008.
66. 201/2001. (X. 25.) Korm. rendelet az ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről. 2001.
67. Székács A, Mörzl M, Darvas B. Monitoring Pesticide Residues in Surface and Ground Water in Hungary: Surveys in 1990–2015. *Journal of Chemistry.* 2015;2015:15.
68. Vighi M, Funari E. *Pesticide Risk in Groundwater*. CRC Press; 2019.
69. Dhananjayan V, Ravichandran B. Occupational health risk of farmers exposed to pesticides in agricultural activities. *Current Opinion in Environmental Science & Health.* 2018;4:31–37.
70. Auteri D, Arena M, Barmaz S, Ippolito A, Linguadoca A, Molnar T, et al. Neonicotinoids and bees: The case of the European regulatory risk assessment. *Science of The Total Environment.* 2017;579:966–971.
71. Wee SY, Aris AZ. Ecological risk estimation of organophosphorus pesticides in riverine ecosystems. *Chemosphere.* 2017;188:575–581.
72. International Programme on Chemical Safety. *Carbamate Pesticides: A General Introduction*. Geneva: ENSZ, WHO; 1986. Report No.: ISBN 92 4 154264 0.
73. Palmquist K, Salatas J, Fairbrother A. *Pyrethroid Insecticides: Use, Environmental Fate, and Ecotoxicology*. 2012.
74. Samsel A, Seneff S. Glyphosate, pathways to modern diseases II: Celiac sprue and gluten intolerance. *Interdiscip Toxicol.* 2013;6(4):159–184.
75. Mesnage R, Antoniou MN. Facts and Fallacies in the Debate on Glyphosate Toxicity. *Frontiers in Public Health.* 2017;5(316).
76. Tarazona JV, Court-Marques D, Tiramani M, Reich H, Pfeil R, Istace F, et al. Glyphosate toxicity and carcinogenicity: a review of the scientific basis of the European Union assessment and its differences with IARC. *Archives of Toxicology.* 2017;91(8):2723–2743.
77. NÉBIH. Kérdezz-felelek az élelmiszer-adalékanyagokról. 2014. [letöltve: 2019. 05. 05.]. Elérhető: <https://portal.nebih.gov.hu/>
78. Blekas G. *Food Additives: Classification, Uses and Regulation*. The Encyclopedia of Food and Health. Oxford: Academic Press, Elsevier; 2016.
79. Choudhary AK, Pretorius E. Revisiting the safety of aspartame. *Nutrition reviews.* 2017;75(9):718–730.
80. Milinki É. *Ökotoxikológia és környezetvédelem*. Eger: Eszterházy Károly Főiskola; 2013.
81. Bassoli A, Merlini L. Sweeteners/Intensive. In: Caballero B, editor. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. Second Edition. Oxford: Academic Press; 2003. p. 5688–5695.
82. Jorge K. Soft Drinks / Chemical Composition. In: Caballero B, editor. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. 2nd edition. Oxford: Academic Press; 2003. p. 5346–5352.

83. National Center for Biotechnology Information PubChem Database. Aspartame, CID=134601. [cited 2019 Oct 10]. Elérhető: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Aspartame>
84. National Center for Biotechnology Information. Crystallose, CID=24181110. PubChem Database. [cited 2019 Oct 10]. Elérhető: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Crystallose>
85. Koob GF, Arends MA, Le Moal M. Chapter 7 – Nicotine. In: Koob GF, Arends MA, Le Moal M, editors. *Drugs, Addiction, and the Brain*. San Diego: Academic Press; 2014. p. 221–259.
86. Davis RA, Curvali M. Chapter 14 – Determination of nicotine and its metabolites in biological fluids: in vivo studies. In: Gorrod JW, Jacob P, editors. *Analytical Determination of Nicotine and Related Compounds and their Metabolites*. Amsterdam: Elsevier Science; 1999. p. 583–643.
87. Kahl S, Kleinstauber S, Nivala J, van Afferden M, Reemtsma T. Emerging Biodegradation of the Previously Persistent Artificial Sweetener Acesulfame in Biological Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology*. 2018;52(5):2717–2725.
88. Maasz G, Mayer M, Zrinyi Z, Molnar E, Kuzma M, Fodor I, et al. Spatiotemporal variations of pharmacologically active compounds in surface waters of a summer holiday destination. *Science of the Total Environment*. 2019;677:545–555.
89. Li S, He B, Wang J, Liu J, Hu X. Risks of caffeine residues in the environment: Necessity for a targeted ecopharmacovigilance program. *Chemosphere*. 2020;243:125343.
90. Oropesa AL, Floro AM, Palma P. Toxic potential of the emerging contaminant nicotine to the aquatic ecosystem. *Environmental science and pollution research international*. 2017;24(20):16605–16616.
91. Stuart M, Lapworth D, Crane E, Hart A. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of The Total Environment*. 2012;416:1–21.
92. Trasande L, Shaffer RM, Sathyanarayana S. Food Additives and Child Health. *Pediatrics*. 2018;142(2):e20181410.
93. McBride DL. Safety Concerns About Food Additives and Children’s Health. *Journal of Pediatric Nursing*. 2018.
94. Luo J, Zhang Q, Cao M, Wu L, Cao J, Fang F, et al. Ecotoxicity and environmental fates of newly recognized contaminants-artificial sweeteners: A review. *Science of the Total Environment*. 2019;653:1149–1160.
95. Lohner S, Toews I, Meerpohl JJ. Health outcomes of non-nutritive sweeteners: analysis of the research landscape. *Nutrition Journal*. 2017;16(1):55.
96. EU Science Hub. Acceptable daily intake (ADI) of sweeteners in the EU. [cited 2020 Jan 13]. Elérhető: <https://ec.europa.eu/jrc/en/page/ss-table-7-acceptable-daily-intake-adi-sweeteners-eu-182968>
97. Jin Y, Wu S, Zeng Z, Fu Z. Effects of environmental pollutants on gut microbiota. *Environmental Pollution*. 2017;222:1–9.
98. Gillois K, Leveque M, Theodorou V, Robert H, Mercier-Bonin M.: An Underestimated Gut Target for Environmental Pollutants and Food Additives. *Microorganisms*. 2018;6(2).
99. Zabaleta I, Negreira N, Bizkarguenaga E, Prieto A, Covaci A, Zuloaga O. Screening and identification of per- and polyfluoroalkyl substances in microwave popcorn bags. *Food Chemistry*. 2017;230:497–506.
100. Zabaleta I, Bizkarguenaga E, Bilbao D, Etxebarria N, Prieto A, Zuloaga O. Fast and simple determination of perfluorinated compounds and their potential precursors in different packaging materials. *Talanta*. 2016;152:353–363.
101. Chemistry World. Denmark becomes first nation to outlaw fluorinated chemicals in food packaging. [cited 2020 Jan 12]. Elérhető: www.chemistryworld.com/news/denmark-becomes-first-nation-to-outlaw-fluorinated-chemicals-in-food-packaging/3010952.article
102. Mao Z, Zheng XF, Zhang YQ, Tao XX, Li Y, Wang W. Occurrence and biodegradation of nonylphenol in the environment. *Int J Mol Sci*. 2012;13(1):491–505.
103. Jardak K, Drogui P, Daghrir R. Surfactants in aquatic and terrestrial environment: occurrence, behavior, and treatment processes. *Environmental Science and Pollution Research International*. 2016;23(4):3195–3216.
104. Ivankovic T, Hrenovic J. Surfactants in the environment. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*. 2010;61(1):95–110.
105. Shaphiro J. An Easy Guide to Understanding Surfactants 2018. [cited 2019 Dec 18]. Elérhető: www.ipcol.com/blog/an-easy-guide-to-understanding-surfactants/
106. Rapp BE. Chapter 20 – Surface Tension. In: Rapp BE, editor. *Microfluidics: Modelling, Mechanics and Mathematics*. Oxford: Elsevier; 2017. p. 421–444.

107. Zhang C, Cui F, Zeng GM, Jiang M, Yang ZZ, Yu ZG, et al. Quaternary ammonium compounds (QACs): a review on occurrence, fate and toxicity in the environment. *The Science of the Total Environment*. 2015;518–519:352–362.
108. Giolando ST, Rapaport RA, Larson RJ, Federle TW, Stalmans M, Masscheleyn P. Environmental fate and effects of DEEDMAC: A new rapidly biodegradable cationic surfactant for use in fabric softeners. *Chemosphere*. 1995;30(6):1067–1083.
109. EPA [letöltve: 2018. 12. 12.]. Elérhető: www.epa.gov/
110. Priority Substances, Priority Substances and Certain Other Pollutants according to Annex II of Directive 2008/105/EC. 2008.
111. Acir IH, Guenther K. Endocrine-disrupting metabolites of alkylphenol ethoxylates – A critical review of analytical methods, environmental occurrences, toxicity, and regulation. *Science of the Total Environment*. 2018;635:1530–1546.
112. Lu Z, Gan J. Analysis, toxicity, occurrence and biodegradation of nonylphenol isomers: A review. *Environment International*. 2014;73:334–345.
113. Manasfi T, Coulomb B, Boudenne JL. Occurrence, origin, and toxicity of disinfection byproducts in chlorinated swimming pools: An overview. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 2017;220(3):591–603.
114. WHO. Chemistry of disinfectants and disinfectant by-products. World Health Organization; 2004. Report No.: 92 4 157216 7.
115. Mian HR, Hu G, Hewage K, Rodriguez MJ, Sadiq R. Prioritization of unregulated disinfection by-products in drinking water distribution systems for human health risk mitigation: A critical review. *Water Research*. 2018;147:112–131.
116. Vargha M. A vízhigiéné aktuális kérdései. 2018 [letöltve: 2020. 01. 12.]. Elérhető: <https://vtk.uni-nke.hu/hirek/2018/11/20/kornyezetegeszsegugy-es-eghajlatvaltozas>
117. Richardson SD, Plewa MJ, Wagner ED, Schoeny R, Demarini DM. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutation Research*. 2007;636(1–3):178–242.
118. Wang X, Mao Y, Tang S, Yang H, Xie YF. Disinfection byproducts in drinking water and regulatory compliance: A critical review. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2015;9(1):3–15.
119. WHO. Guidelines for Drinking-water Quality. 4th edition. 2011.
120. Villanueva CM, Cordier S, Font-Ribera L, Salas LA, Levallois P. Overview of Disinfection By-products and Associated Health Effects. *Current Environmental Health Reports*. 2015;2(1):107–115.
121. Rathna R, Varjani S, Nakkeeran E. Recent developments and prospects of dioxins and furans remediation. *Journal of Environmental Management*. 2018;223:797–806.
122. Thrasher JM. Sources and pathways of dioxins to humans – Diminished contribution of modern WTE facilities. Columbia University; 2014.
123. Hayakawa K. Chemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons (NPAHs) and Other Oxidative Derivatives of PAHs. In: Hayakawa K, editor. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Environmental Behavior and Toxicity in East Asia*. Singapore: Springer; 2018. p. 3–10.
124. Schecter A, Fürst P, Fürst C, Pöpke O, Ball M, Ryan JJ, et al. Chlorinated dioxins and dibenzofurans in human tissue from general populations: a selective review. *Environmental Health Perspectives*. 1994;102 Suppl 1(Suppl 1):159–171.
125. Manzetti S, van der Spoel ER, van der Spoel D. Chemical properties, environmental fate, and degradation of seven classes of pollutants. *Chemical Research in Toxicology*. 2014;27(5):713–737.
126. Urbaniak M. Biodegradation of PCDDs/PCDFs and PCBs. In: Chamy R, Rosenkranz F, editors. *Biodegradation – Engineering and Technology*. IntechOpen; 2013.
127. Committee to Review the Health Effects in Vietnam Veterans of Exposure to Herbicides (Tenth Biennial Update), Board on the Health of Select Populations, Institute of Medicine, National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine, Veterans and Agent Orange: Update 2014. Washington (DC): National Academies Press; 2016.
128. Zhang Q, Yang L, Wang WX. Bioaccumulation and trophic transfer of dioxins in marine copepods and fish. *Environmental Pollution*. 2011;159(12):3390–3397.

129. Goda Z. Az éghajlatváltozás lehetséges hatásai a parti szűrésű vízbázisokra. *Műszaki Katonai Közlöny*. 2019;29(1):185–194.
130. Armbruszt S, Füge K, Gubicskóné Kisbenedek A, Szabó Z, Szekeresné Szabó S, Polyák É. Élelmiszer minőségbiztosítás. Budapest: Medicina Könyvkiadó Zrt.; 2015.
131. Rengarajan T, Rajendran P, Nandakumar N, Lokeshkumar B, Rajendran P, Nishigaki I. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*. 2015;5(3):182–189.
132. Van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M, De Vito M, Farland W, Feeley M, et al. The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences*. 2006;93(2):223–241.
133. EPA. Recommended Toxicity Equivalence Factors (TEFs) for Human Health Risk Assessments of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin and Dioxin-Like Compounds. Washington: Risk Assessment Forum, U.S. Environmental Protection Agency; 2010. Report No.: EPA/100/R 10/005, December 2010.
134. Pilsner JR, Parker M, Sergejev O, Suvorov A. Spermatogenesis disruption by dioxins: Epigenetic reprogramming and windows of susceptibility. *Reproductive toxicology (Elmsford, NY)*. 2017;69:221–229.
135. Dinka DD. Environmental Xenobiotics and Their Adverse Health Impacts-A General Review. *Journal of Environment Pollution and Human Health*. 2018;6(3):77–88.
136. Bartsch H. Adducts to DNA. In: Schwab M, editor. *Encyclopedia of Cancer*. Berlin, Heidelberg: Springer; 2011. p. 44–47.
137. Beyer J, Trannum HC, Bakke T, Hodson PV, Collier TK. Environmental effects of the Deepwater Horizon oil spill: A review. *Marine Pollution Bulletin*. 2016;110(1):28–51.
138. Nemzeti Népegészségügyi Központ. Ftalátok. [letöltve: 2019. 12. 18.]. Elérhető: www.nnk.gov.hu/attachments/article/83/FTAL%C3%81TOK_final.pdf
139. Chemicals U. Guidelines for the Identification of PCBs and Materials Containing PCBs. United Nations Environment Programme; 1999.
140. EPA. Table of PCB Species by Congener Number 2003. [cited 2019 Dec 18]. Elérhető: www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/congenertable.pdf
141. Kisfalvi Á. Toxikus szerves mikroszennyező komponensek (dioxinok, furánok és PBC-k) előfordulási lehetőségei a környezetben I. [letöltve: 2019. 12. 23.]. Elérhető: www.aquadocinter.hu/themes/Dioxin/Dioxin20030703.htm
142. EFSA (European Food Safety Authority). Scientific statement on the health-based guidance value for dioxins and dioxin-like PCBs. *EFSA Journal*. 2015;13(5):14.
143. Safe S, Bandiera S, Sawyer T, Robertson L, Safe L, et al. PCBs: Structure-Function Relationships and Mechanism of Action. *Environmental Health Perspectives*. 1985;60:47–56.
144. Winneke G, Bucholski A, Heinzow B, Krämer U, Schmidt E, Wiener JA, et al. Developmental neurotoxicity of polychlorinated biphenyls (PCBs): Cognitive and psychomotor functions in 7-month old children. *Toxicology Letters*. 1998;102–103:423–428.
145. Safe S, Hutzinger O. Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Polybrominated Biphenyls (PBBs): Biochemistry, Toxicology, and Mechanism of Action. *Critical Reviews in Toxicology*. 1984;3(4):395.
146. Thoma GO. Polychlorinated Biphenyls. *Encyclopedia of Ecology*. Elsevier; 2008.
147. Kimbrough RD, Jensen AA. Halogenated Biphenyls, Terphenyls, Naphthalenes, Dibenzodioxins and Related Products. Elsevier; 2012.
148. Tehrani R, Van Aken B. Hydroxylated polychlorinated biphenyls in the environment: sources, fate, and toxicities. *Environmental Science and Pollution Research International*. 2014;21(10):6334–6345.
149. Grimm FA, Hu D, Kania-Korwel I, Lehmler HJ, Ludewig G, Hornbuckle KC, et al. Metabolism and metabolites of polychlorinated biphenyls. *Crit Rev Toxicol*. 2015;45(3):245–272.
150. Hu D, Hornbuckle KC. Inadvertent polychlorinated biphenyls in commercial paint pigments. *Environmental Science & Technology*. 2010;44(8):2822–2827.
151. WHO. Air Quality Guidelines. 2nd edition. Denmark; 2000.
152. Ross G. The public health implications of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2004;59(3):275–291.

153. Carpenter DO. Polychlorinated biphenyls (PCBs): routes of exposure and effects on human health. *Reviews on environmental health*. 2006;21(1):1–23.
154. Jepson PD, Deaville R, Barber JL, Aguilar À, Borrell A, Murphy S, et al. PCB pollution continues to impact populations of orcas and other dolphins in European waters. *Scientific Reports*. 2016;6(1):18573.
155. BBC. 'Shocking' levels of PCB chemicals in UK killer whale Lulu 2017. [cited 2019 Dec 10]. Elérhető: www.bbc.com/news/science-environment-39738582
156. Vogel SA. The politics of plastics: the making and unmaking of bisphenol a „safety”. *American journal of public health*. 2009;99 Suppl 3(Suppl 3):S559–S66.
157. Get the Facts: Bisphenol A (BPA) & Bisphenol S (BPS). [cited 2020 Jun 23]. Elérhető: <https://saferchemicals.org/get-the-facts/toxic-chemicals/bpa-bps/>
158. EPA. Bisphenol A (BPA) Summary. [cited 2019 Jun 20]. Elérhető: www.epa.gov/
159. Ike M, Chen MY, Danzl E, Sei K, Fujita M. Biodegradation of a variety of bisphenols under aerobic and anaerobic conditions. *Water Science and Technology*. 2006;53(6):153–159.
160. Fiege H, Voges HW, Hamamoto T, Umemura S, Iwata T, Miki H, et al. Phenol Derivatives. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; 2000.
161. Siracusa JS, Yin L, Measel E, Liang S, Yu X. Effects of bisphenol A and its analogs on reproductive health: A mini review. *Reproductive Toxicology (Elmsford, NY)*. 2018;79:96–123.
162. Rochester JR. Bisphenol A and human health: a review of the literature. *Reproductive Toxicology (Elmsford, NY)*. 2013;42:132–155.
163. Nemzeti Népegészségügyi Központ. Biszfenolok. [letöltve: 2019. 12. 12.]. Elérhető: www.nnk.gov.hu/projektek/human-biomonitoring/biszfenolok
164. EPA. What are PFCs and How Do They Relate to Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)? [cited 2020 Jun 20] Elérhető: www.epa.gov/pfas/what-are-pfcs-and-how-do-they-relate-and-polyfluoroalkyl-substances-pfass
165. Xiao F. Emerging poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review of current literature. *Water Res*. 2017;124:482–495.
166. NIH. Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). [cited 2019 Dec 18]. Elérhető: www.niehs.nih.gov/health/topics/agents/pfc/index.cfm
167. ITRC. Naming Conventions and Physical and Chemical Properties of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). 2017 [cited 2020 Jan 20]. Elérhető: <https://pfas-1.itrcweb.org/fact-sheets/>
168. Von der Trenck KT, Konietzka R, Biegel-Engler A, Brodsky J, Hädicke A, Quadflieg A, et al. Significance thresholds for the assessment of contaminated groundwater: perfluorinated and polyfluorinated chemicals. *Environmental Sciences Europe*. 2018;30(1):19.
169. Zafeiraki E, Costopoulou D, Vassiliadou I, Leondiadis L, Dassenakis E, Traag W, et al. Determination of perfluoroalkylated substances (PFASs) in drinking water from the Netherlands and Greece. *Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*. 2015;32(12):2048–2057.
170. Pelch KE, Reade A, Wolffe TAM, Kwiatkowski CF. PFAS health effects database: Protocol for a systematic evidence map. *Environ Int*. 2019;130:104851.
171. Domingo JL, Nadal M. Human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) through drinking water: A review of the recent scientific literature. *Environmental Research*. 2019;177:108648.
172. Angyal A. Műanyag és gumi adalékok. Veszprém: Pannon Egyetem; 2012.
173. Keresztes S, Tatar E, Czegeny Z, Zaray G, Mihucz VG. Study on the leaching of phthalates from polyethylene terephthalate bottles into mineral water. *The Science of the Total Environment*. 2013;458–460:451–458.
174. Benjamin S, Masai E, Kamimura N, Takahashi K, Anderson RC, Faisal PA. Phthalates impact human health: Epidemiological evidences and plausible mechanism of action. *Journal of Hazardous Materials*. 2017;340:360–383.
175. Ventrice P, Ventrice D, Russo E, De Sarro G. Phthalates: European regulation, chemistry, pharmacokinetic and related toxicity. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2013;36(1):88–96.
176. A Bizottság 2007/19/EK irányelve (2007. április 2.) az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő műanyagokról és műanyag tárgyokról szóló 2002/72/EK irányelv és az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő műanyagok és műanyag tárgyak komponensei kioldódásának vizsgálatához alkalmazandó élelmiszer-utánzó modellanyagok listájának megállapításáról szóló 85/572/EGK tanácsi irányelv módosításáról. 2007.

177. National Research Council (US) Committee on the Health Risks of Phthalates. Phthalates and Cumulative Risk Assessment: The Tasks Ahead. Washington (DC): National Academies Press (US); 2008.
178. Sheikh IA. Stereoselectivity and the potential endocrine disrupting activity of di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) against human progesterone receptor: a computational perspective. *Journal of Applied Toxicology*. 2016;36(5):741–747.
179. Gani KM, Tyagi VK, Kazmi AA. Occurrence of phthalates in aquatic environment and their removal during wastewater treatment processes: a review. *Environmental Science and Pollution Research International*. 2017;24(21):17267–17284.
180. WWF. Chemical Check Up An analysis of chemicals in the blood of Members of the European Parliament. 2004.
181. Iwase H, Oiso S, Kariyazono H, Nakamura K. Biological Effects of the Plasticizer Tris (2-Ethylhexyl) Trimellitate. *Clin Pharmacol Biopharm*; 2014; S2:004.
182. Pantelaki I, Voutsas D. Organophosphate flame retardants (OPFRs): A review on analytical methods and occurrence in wastewater and aquatic environment. *The Science of the Total Environment*. 2019;649:247–263.
183. Beard A, Angeler D. Flame Retardants: Chemistry, Applications, and Environmental Impacts. In: Lackner M, Winter F, Agarwal AK, editors. *Handbook of Combustion*. Vol. 5. Wiley-VCH; 2010. p. 415–439.
184. EPA. Technical Fact Sheet – Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). 2017.
185. Wei GL, Li DQ, Zhuo MN, Liao YS, Xie ZY, Guo TL, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers: sources, occurrence, toxicity and human exposure. *Environ Pollut*. 2015;196:29–46.
186. Kodavanti PRS, Valdez MC, Yamashita N. Chapter 52 – Brominated Flame Retardants and Perfluorinated Chemicals. In: Gupta RC, editor. *Veterinary Toxicology*. 3rd Edition. Academic Press; 2018. p. 691–707.
187. Nemzeti Népegészségügyi Központ. Égés gátók. [letöltve: 2019. 12. 10.]. Elérhető: www.nnk.gov.hu/attachments/article/168/%C3%89g%C3%A9sg%C3%A1tl%C3%B3k.jpg.
188. Rauscher H, Roebben G, Mech A, Gibson P, Kestens V, Linsinger T, et al. An overview of concepts and terms used in the European Commission’s definition of nanomaterial. EUR – Scientific and Technical Research Reports. 2019.
189. Courtney P. *Nanotechnology and Engineered Nanomaterials: a primer*. 2010.
190. Kürti J, Koltai J. Szén nanoszerkezetek: fullerének, szén nanocsövek. Budapest: ELTE, TTK Fizikai Intézet, Biológiai Fizika Tanszék; 2013.
191. Murugadoss S, Lison D, Godderis L, Van Den Brule S, Mast J, Brassinne F, et al. Toxicology of silica nanoparticles: an update. *Archives of Toxicology*. 2017;91(9):2967–3010.
192. Lei M, Zhang L, Lei J, Zong L, Li J, Wu Z, et al. Overview of Emerging Contaminants and Associated Human Health Effects. *BioMed Research International*. 2015;2015:12.
193. Han X, Li S, Peng Z, Al-Yuobi AR, Bashammakh A, El-Shahawi MS, et al. Interactions between Carbon Nanomaterials and Biomolecules. *Journal of Oleo Science*. 2016;65.
194. 80004-2:2015(en) IT. Nanotechnologies — Vocabulary — Part 2: Nano-objects. 2015.
195. 80004-4:2011(en) IT. Nanotechnologies — Vocabulary — Part 4: Nanostructured materials. 2011.
196. Klaessig F, Marrapese M, Abe S. *Nanotechnology Standards*. New York, NY: Springer; 2011.
197. Dévay A. *A gyógyszertechnológia alapjai*. Pécs: Pécsi Tudományegyetem Gyógyszertechnológiai és Biofarmáciai Intézet; 2013.
198. Bóta A. Nanorészecskék általános fizikai-kémiai tulajdonságai. *Természet Világa*. 2013.
199. Westerhoff P, Atkinson A, Fortner J, Wong MS, Zimmerman J, Gardea-Torresdey J, et al. Low risk posed by engineered and incidental nanoparticles in drinking water. *Nature Nanotechnology*. 2018;13(8):661–669.
200. Ajdary M, Moosavi MA, Rahmati M, Falahati M, Mahboubi M, Mandegary A, et al. Health Concerns of Various Nanoparticles: A Review of Their in Vitro and in Vivo Toxicity. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*. 2018;8(9).
201. Bogen KT, Heilman JM. Reassessment of MTBE cancer potency considering modes of action for MTBE and its metabolites. *Crit Rev Toxicol*. 2015;45 Suppl 1:1–56.
202. Saeedi A, Omid M, Khoshnoud MJ, Mohammadi-Bardbori A. Exposure to methyl tert-butyl ether (MTBE) is associated with mitochondrial dysfunction in rat. *Xenobiotica; the fate of foreign compounds in biological systems*. 2017;47(5):423–430.
203. Vasas G. *Algavirágzások környezetterhelése és toxinjainak variabilitása*. Debrecen: Debreceni Egyetem; 2014.

204. American Water Works Association, Water Research Foundation. A Water Utility Manager's Guide to Cyanotoxins. American Water Works Association and Water Research Foundation; 2015.
205. Faigl F, Kollár L, Kotschy A, Szepes L. Szerves fémvegyületek kémiája. Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó.
206. Salma I, szerkesztő. Környezetkémia. Budapest: ELTE; 2012.
207. Borsodi A, Felföldi T, Jáger K, Makk J, Márialigeti K, Romsics C, et al. Bevezetés a prokarióták világába. Márialigeti K, szerkesztő. Budapest: ELTE; 2013.
208. Swaran JSF. 1 – Arsenic: Chemistry, Occurrence, and Exposure. In: Flora SJS, editor. Handbook of Arsenic Toxicology. Oxford: Academic Press; 2015. p. 1–49.
209. Cavalheiro J, Sola C, Baldanza J, Tessier E, Lestremau F, Botta F, et al. Assessment of background concentrations of organometallic compounds (methylmercury, ethyllead and butyl- and phenyltin) in French aquatic environments. *Water Research*. 2016;94:32–41.
210. Hill MK. Understanding Environmental Pollution: A Primer. 2nd edition. Cambridge: Cambridge University Press; 2004.
211. Basu N, Janz DM. 3 – Organometal(loid)s. In: Tierney KB, Farrell AP, Brauner CJ, editors. Fish Physiology. 33. Academic Press; 2013. p. 141–194.
212. Thompson RC. Microplastics in the Marine Environment: Sources, Consequences and Solutions. In: Bergmann M, Gutow L, Klages M, editors. Marine Anthropogenic Litter. Springer Open; 2015.
213. Arthur C, Baker JE, Bamford HA. Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris, September 9-11, 2008. Tacoma, WA, USA: University of Washington Tacoma; 2009.
214. Gigault J, Halle AT, Baudrimont M, Pascal PY, Gauffre F, Phi TL, et al. Current opinion: What is a nanoplastic? *Environmental Pollution*. 2018;235:1030–1034.
215. Jin Y, Lu L, Tu W, Luo T, Fu Z. Impacts of polystyrene microplastic on the gut barrier, microbiota and metabolism of mice. *The Science of the Total Environment*. 2019;649:308–317.
216. Duis K, Coors A. Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. *Environmental Sciences Europe*. 2016;28(1):2.
217. WHO. Microplastics in drinking-water. World Health Organization; 2019. Report No.: ISBN 978-92-4-151619-8
218. Boucher J, Friot D. Primary microplastics in the oceans: a global evaluation of sources. IUCN, Global Marine and Polar Programme; 2017.
219. Lambert S, Scherer C, Wagner M. Ecotoxicity testing of microplastics: Considering the heterogeneity of physicochemical properties. *Integr Environ Assess Manag*. 2017;13(3):470–475.
220. Baird C, Cann M. Environmental Chemistry. 5th, International Edition. W. H. Freeman editor; 2012.
221. SpecialChem. Polyethylene Terephthalate (PET): A Comprehensive Review. [cited 2020 Jan 23]. Elérhető: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-terephthalate-pet-plastic/key-features-applications-of-pet>
222. Pukánszky B, Móczó J. Műanyagok. Zsuga M, szerkesztő. Budapest: BME, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék; 2011.
223. Corradini F, Meza P, Eguiluz R, Casado F, Huerta-Lwanga E, Geissen V. Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. *Science of The Total Environment*. 2019;671:411–420.
224. Bordós G, Urbányi B, Micsinai A, Kriszt B, Palotai Z, Szabó I, et al. Identification of microplastics in fish ponds and natural freshwater environments of the Carpathian basin, Europe. *Chemosphere*. 2019;216:110–116.
225. Parányi Plasztiktalány projekt. Hemzseg a mikroplasztik a Dunában. [letöltve: 2020. 01. 20.]. Elérhető: <https://mikromuanyag.hu/Duna-II>
226. Kosuth M, Mason SA, Wattenberg EV. Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt. *PloS one*. 2018;13(4):e0194970.
227. Eerkes-Medrano D, Leslie HA, Quinn B. Microplastics in drinking water: A review and assessment. *Current Opinion in Environmental Science & Health*. 2019;7:69–75.
228. Koelmans AA, Mohamed Nor NH, Hermsen E, Kooi M, Mintenig SM, De France J. Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water Research*. 2019;155:410–422.

229. Panno SV, Kelly WR, Scott J, Zheng W, McNeish RE, Holm N, et al. Microplastic Contamination in Karst Groundwater Systems. *Groundwater*. 2019;57(2):189–196.
230. Mintenig SM, Loder MG, Primpke S, Gerdts G. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *The Science of the Total Environment*. 2019;648:631–635.
231. Cox KD, Covernton GA, Davies HL, Dower JF, Juanes F, Dudas SE. Human Consumption of Microplastics. *Environmental Science & Technology*. 2019;53(12):7068–7074.
232. FAO UN. Microplastics in fisheries and aquaculture: status of knowledge on their occurrence and implications for aquatic organisms and food safety. Rome: Food and Agriculture Organization; 2017. Report No.: Technical Paper No. 615.
233. Choy CA, Robison BH, Gagne TO, Erwin B, Firl E, Halden RU, et al. The vertical distribution and biological transport of marine microplastics across the epipelagic and mesopelagic water column. *Scientific Reports*. 2019;9(1):7843.
234. Burns EE, Boxall AB. Microplastics in the aquatic environment: Evidence for or against adverse impacts and major knowledge gaps. *Environmental toxicology and chemistry*. 2018;37(11):2776–2796.
235. ICPDR. Plastics and microplastics in the Danube River 2016. [cited 2020 Jan 23] Elérhető: www.icpdr.org/main/publications/plastics-and-microplastics-danube-river
236. Zettler ER, Mincer TJ, Amaral-Zettler LA. Life in the „plastisphere”: microbial communities on plastic marine debris. *Environ Sci Technol*. 2013;47(13):7137–7146.
237. Kirstein IV, Kirmizi S, Wichels A, Garin-Fernandez A, Erler R, Loder M, et al. Dangerous hitchhikers? Evidence for potentially pathogenic *Vibrio* spp. on microplastic particles. *Marine environmental research*. 2016;120:1–8.
238. Kettner MT, Oberbeckmann S, Labrenz M, Grossart H-P. The Eukaryotic Life on Microplastics in Brackish Ecosystems. *Frontiers in Microbiology*. 2019;10(538).
239. Parrish K, Fahrenfeld NL. Microplastic biofilm in fresh- and wastewater as a function of microparticle type and size class. *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2019;5(3):495–505.
240. Limonta G, Mancina A, Benkhalqui A, Bertolucci C, Abelli L, Fossi MC, et al. Microplastics induce transcriptional changes, immune response and behavioral alterations in adult zebrafish. *Scientific Reports*. 2019;9(1):15775.
241. Rochman CM, Hoh E, Kurobe T, Teh SJ. Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. *Scientific Reports*. 2013;3(1):3263.
242. Wright SL, Kelly FJ. Plastic and Human Health: A Micro Issue? *Environ Sci Technol*. 2017;51(12):6634–6647.
243. Turcotte SE, Chee A, Walsh R, Grant FC, Liss GM, Boag A, et al. Flock worker’s lung disease: natural history of cases and exposed workers in Kingston, Ontario. *Chest*. 2013;143(6):1642–1648.
244. Weis JS. Improving microplastic research. *AIMS Environmental Science*. 2019;6(5):326–340.
245. Bakó, P, Fogassy, E, and Keglevich, Gy, *Szerves vegyipari technológiák*. 2011: Typotex.

[Vákátoldal]

Rövidítések jegyzéke

ABR	Antibiotikum-rezisztens (Antibiotic Resistant)
ABS	Akrilnitril-butadién-sztirol (Acrylonitrile Butadiene Styrene)
AC	Affinitás kromatográfia (Affinity Chromatography)
ADHD	Figyelemzavar és hiperaktivitás (Attention Deficit and Hyperactivity Disorders)
AdSV	Adszorptív sztripping voltammetria (Adsorptive Stripping Voltammetry)
AED	Atomemissziós detektor (Atomic Emission Detector)
AES	Alkil-etoxi-szulfát (Alkyl Ethoxysulfate)
AEOs	Alkohol-etoxilátok (Alcohol Ethoxylates)
AF	Értékelési tényező (Assessment Factor)
AO	Amin-oxid (Amine Oxide)
AOAC	Hivatalos Analitikai Vegyészek Szövetsége (Association of Analytical Communities)
AOP	Korszerű oxidációs folyamatok (Advanced Oxidation Processes)
APCI	Atmoszférikus nyomású kémiai ionizáció (Atmospheric Pressure Chemical Ionization)
APEOs	Alkil-fenol-etoxilátok (Alkylphenol Ethoxylates)
APM	Aszpartám (Aspartame)
APPI	Atmoszférikus nyomású fotoionizáció (Atmospheric Pressure Photoionization)
ARG	Antibiotikumrezisztencia-gének (Antibiotic Resistance Genes)
ASE	Gyorsított oldószeres extrakció (Accelerated Solvent Extraction)
ATR	Gyengített teljes reflexió spektroszkópia (Attenuated Total Reflectance)
BAC	Benzalkonium-klorid (Benzalkonium Chloride)
BAF	Bioakkumulációs faktor (Bioaccumulation Factor)
BaP	Benzo[a]pirén (Benzo[a]pyrene)
BBP	Benzilbutil-ftalát (Benzyl Butyl Phthalate)
BBP	Bromobifenil
BCC	Bioakkumulatív, aggodalomra okot adó kémiai anyagok (Bioaccumulative Chemicals of Concern)
BCF	Biokoncentrációs faktor (Bioconcentration Factor)
BFR	Brómozott égésgátlók (Brominated Flame Retardant)
BHA	Butil-hidroxi-anizol
BHT	Butil-hidroxi-toluol (Butylated Hydroxytoluene)
BP	Benzofenon (Benzophenone)
BPA	Biszfenol-A (Bisphenol-A)
BPAF	Biszfenol-AF (Bisphenol AF)
BPAG	BPA-glükuronid (BPA Glucuronide)
BPB	Biszfenol-B (Bisphenol B)
BPC	Kötött fázisú kromatográfia (Bonded Phase Chromatography)
BPDE	(7R,8S)-dihidroxi-(9S,10R)-epoxi-7,8,9,10-tetrahidrobenzo[a]pirén
BPF	Biszfenol-F (Bisphenol F)

BPS	Biszfenol-S (Bisphenol S)
CAH	Klórozott alifás szénhidrogén (Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons)
CAS	Hagyományos eleveniszapos rendszer (Conventional Activated Sludge)
CCD	Töltéscsatolt eszköz (Charge Coupled Device)
CCD	Katalitikus égetéses detektor (Catalytic Combustion Detector)
CDC	Amerikai Járványügyi és Betegségmegelőzési Központ (Centers for Disease Control and Prevention)
CE	Kapilláris elektroforézis (Capillary Electrophoresis)
CEC	Új szennyezők (Contaminants of Emerging Concern)
CI	Kémiai ionizáció (Chemical Ionization)
CLD	Kemolumineszcens detektor (Chemiluminescence Detector)
CNT	Szén nanocsövek (Carbon Nanotubes)
CYP	Citokrom P450 monooxygenáz (Cytochrome P450 monooxygenase)
DBP	Fertőtlenítési melléktermékek (Disinfection Byproducts)
DBP	Dibutil-ftalát (Dibutyl Phthalate)
DBT	Dibutil-ón (Dibutyltin)
DDT	Diklór-difenil-triklóretán
deca-BDE	Deka brómozott difenil-éter
DEEDMAC	Dietilészter-dimetil ammónium-klorid
DEET	N,N-dietil-meta-toluamid (N,N-Diethyl-meta-toluamide)
DEHP	Dietil-hexil ftalát (Diethylhexyl Phthalate)
DEP	Detil-ftalát (Diethyl Phthalate)
DHE	Dinamikus gőztér injektálás/extrakció (Dynamic Headspace Extraction)
DI	Közvetlen bemerítés (Direct Immersion)
DIBP	Diizobutil-ftalát (Diisobutyl Phthalate)
DIDP	Diizodecil-ftalát (Diisodecyl Phthalate)
DINP	Diizononil-ftalát (Diisononyl Phthalate)
DL-PCB	Dioxinszerű poliklórozott bifenilek (Dioxin-like PCB)
DMA	Dimetil-arzénessav (Dimethyl Arsenic Acid)
DMBA	7,12-dimetilbenzo-antracén (7,12-Dimethylbenz[a]anthracene)
DME	Csepegő higanyelektrod (Dropping Mercury Electrode)
DnOP	Di-n-oktil-ftalát (Di-n-octyl phthalate)
DnPP	Di-n-pentil-ftalát (Di-n-pentyl phthalate)
DOC	Oldott szerves szén (Dissolved Organic Carbon)
DOM	Oldott szerves anyag (Dissolved Organic Matter)
DPP	Dipentil-ftalát (Dipentyl-Phthdipentalate)
DPhT	Difenil-ón (Diphenyltin)
DRS	Diffúz reflexió spektroszkópia (Diffuse Reflectance Spectroscopy)
DSC	Pasztázó kalorimetria (Differential Scanning Calorimetry)
DTA	Differenciális termoanalízis (Differential Thermal Analysis)
DTDMAC	Bisz-(hidrogénezett faggyú alkil-)dimetil-ammónium-klorid (Ditallow Dimethyl Ammonium Chloride)
DTG	Derivatív termogravimetria (Derivative Thermogravimetry)
EC	Európa Tanács (European Council)
EC	Azonos hatásos koncentráció (Effective Concentration)

ECD	Elektronbefogásos detektor (Electron Capture Detector)
EcoDC	Ökológiai rendszereket zavaró anyagok (Ecological Disrupting Compounds)
EDC	Endokrin rendszert zavaró anyag (Endocrine Disrupting Compound)
EDDP	2-etilidén-1,5-dimetil-3,3-difenilpirrolidin (2-Ethylidene-1,5-Dimethyl-3,3-Diphenylpyrrolidine)
E2	17 β ösztradiol, természetes ösztrogén (17 B-Ethynylestradiol)
EE2	17 α -etinil-ösztradiol, szintetikus ösztrogén (17 α -Ethynylestradiol)
EGA	Fejlődőgáz-analízis (Evolved Gas Analysis)
EGD	Fejlődőgáz-mérés (Evolved Gas Detection)
EHDPP	2-etil-hexil difenil-foszfát (Ethylhexyl Diphenyl Phosphate)
EI	Elektronütköztetési ionizáció (Electron Impact Ionization)
ELCD	Elektrolitikus vezetőképességi detektor (Electrolytic Conductivity Detector)
EMEA	Európai Gyógyszerügynökség (European Medicines Agency)
ENM	Mesterséges nanoanyagok (Engineered Nanomaterials)
ENSZ	Egyesült Nemzetek Szervezete
EP	Új szennyezők (Emerging Pollutants)
EPA	Amerikai Környezetvédelmi Ügynökség (U.S. Environmental Protection Agency)
EPFR	Környezetben perzisztens szabad gyökök (Environmentally Persistent Free Radicals)
EPS	Extracelluláris polimerek (Extracellular Polymeric Substances)
ER	Ösztrogén receptor (Estrogen Receptor)
ERS	Külső reflexió spektroszkópia (Extrenal Reflectance Spectroscopy)
ESI	Elektronspray ionizáció (Electrospray Ionization)
ESI	Elektrospray ionizáció (Electrospray Ionization)
ESVE	Korai oldószergőz-kieresztés (Early Solvent Vapor Exit)
F/M	Tápanyag/mikroorganizmus arány (Food to Microorganism ratio)
FAB	Gyors atomokkal történő bombázás (Fast Atomic Bombardment)
FASA	Perfluor-alkán szulfonamidok (Perfluoroalkane Sulfonamides)
FDA	Egyesült Államok Élelmiszer- és Gyógyszerellenőrző Hatósága (Food and Drug Administration)
FID	Lángionizációs detektor (Flame Ionization Detector)
FIR	Távoli infravörös tartomány (Far Infrared)
FNME	Szállal töltött tűs mikroextrakció (Fiber-Packed Needle Microextraction)
FPD	Lángfotometriás detektor (Flame Photometric Detector)
FT-ICR	Fourier transzformációs ion-ciklotron rezonancia tömeganalizátor (Fourier Transform Ion-Cyclotron Resonance)
FT-IR	Fourier transzformációs infravörös spektrométer (FT-IR, Fourier-Transform Infrared Detector)
FTOH	Fluorotelomer alkoholok (Fluorotelomer Alcohols)
GAC	Granulált aktív szén (Granulated Active Carbon)
GC	Gázkromatográfia (Gas Chromatography)
GCxGC	Komprehenzív gázkromatográfia (Comprehensive Gas Chromatography)

GenX	Ammónium 2,3,3,3-tetrafluor-2-(Heptafluorpropoxi)-propanát márkaneve
GLC	Gáz-folyadék kromatográfia (Gas-Liquid Chromatography)
GPC	Gél permeációs/gélszűrési kromatográfia (Gel Permeation Chromatography)
GSC	Gáz-szilárd kromatográfia (Gas-Solid Chromatography)
HAA	Haloecetsavak (Haloacetic Acids)
HAL	Haloaldehidek (Haloaldehydes)
HAM	Haloacetamidok (Haloacetoamides)
HAN	Halogénezett acetonitrilek (Haloacetonitriles)
HCA	Hierarchikus klaszteranalízis (Hierarchical Cluster Analysis)
HCH	Hexaklór-ciklohexán (Hexachlorocyclohexane)
HC-PCB	Nagyobb mértékben klórozott poliklórozott bifenil (Higher Chlorinated PCB)
HCB	hexaklórbenzol
HCBD	hexaklór-butadién
HDTMA	Hexadecil-trimetil-ammónium-bromid
HECD	Elektrolitikus vezetőképességi detektor (Hall Electrolytic Conductivity Detector)
HF	Halofuránok (Halofurans)
HGT	Horizontális géntranszfer (Horizontal Gene Transfer)
HIC	Hidrofób kölcsönhatás kromatográfia (Hydrophobic-Interaction Chromatography)
HID	Héliumionizációs detektor (Helium Ionization/Discharge Detector)
HK	Haloketonok (Haloketones)
HNM	Halonitrometánok (Halonitromethanes)
HPLC	Nagy nyomású folyadékkromatográfia (High Pressure Liquid Chromatography)
HQ	Kockázati tényező (Hazard Quotient)
HRT	Hidraulikai tartózkodási idő (Hydraulic Retention Time)
HS	Gőztérinjektálás (Headspace)
IARC	Nemzetközi Rákkutató Ügynökség (International Agency for Research on Cancer)
ICH	Nemzetközi Egységesítési Konferencia az emberi felhasználásra szánt gyógyszerek regisztrációjának követelményeiről (International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use)
I-DBP	Jódozott fertőtlenítési melléktermékek (Iodinated Disinfection Byproducts)
IEC	Ioncserés kromatográfia (Ion Exchange Chromatography)
IPC	Ionpár kromatográfia (Ion-Pair Chromatography)
IPCS	Nemzetközi Vegyi Biztonsági Program (International Programme on Chemical Safety)
IR	Infravörös spektroszkópia (Infrared Spectroscopy)
ISC	Ionelnyomásos kromatográfia (Ion-Suppression Chromatography)
IT	Ioncsapda tömeganalizátor (Ion Trap)

IUCN	Természetvédelmi Világszövetség (International Union for Conservation of Nature)
IUPAC	Nemzetközi Elméleti és Alkalmazott Kémiai Szövetség (International Union of Pure and Applied Chemistry)
KvVM	Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium
LAS	Lineáris alkil-benzol-szulfonátok (Linear Alkylbenzene Sulfonate)
LC	Halálos koncentráció (Lethal Concentration)
LC	Folyadék-kromatográfia (Liquid Chromatography)
LC-PCB	Kismértékben klórozott PCB-k (Low-Chlorinated PCB)
LD ₅₀	Medián halálos dózis (Median Lethal Dose)
LDA	Lineáris diszkriminancia-analízis (Linear Discriminant Analysis)
LLC	Folyadék-folyadék kromatográfia (Liquid-Liquid Chromatography)
LLoL	Lineáris tartomány alsó határa (Lower Limit of Linearity)
LoB	Vakhatárérték (Limit of Blank)
LoD	Kimutatási (detektálási) határ (Limit of Detection)
LOEC	Az a legkisebb koncentráció, amelynek hatása már megfigyelhető (Lowest Observed Effects Concentration)
LOEL	Az a legkisebb dózis, amelynek hatása már megfigyelhető (Lowest Observed Effects Level)
LoQ	Meghatározási határ (Limit of Quantitation)
LOQ	Mennyiségi meghatározás méréshatára (Limit of Quantification)
LSC	Folyadék-szilárd kromatográfia (Liquid-Solid Chromatography)
LSD	Lizergsav-dietilamid (Lysergic Acid Diethylamide)
LVI	Nagy térfogatú injektálás (Large Volume Injection)
MAE	Mikrohullámú (mikrohullámmal segített) extrakció (Microwave Assisted Extraction)
MALDI	Mátrix segített lézer deszorpció és ionizáció (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization)
MATC	A szennyező anyag maximális, még megengedhető koncentrációja (Maximum Allowable Toxicant Concentration)
MBR	Membrán bioreaktor (Membrane Bioreactor)
MBT	Monobutil-ón (Monobutyltin)
MCC	Fém-komplexációs kromatográfia (Metal-Complexation Chromatography)
MCR-ALS	Többváltozós görbefulbontás és váltakozó legkisebb négyzetek módszere (Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Square)
MDGC	Multidimenzionális gázkromatográfia (Multidimensional Gas Chromatography)
MDMA	3,4-metiléndioxi-metamfetamin (3,4-Methylenedioxymethamphetamine)
ME	Membrán alapú extrakció (Membrane Extraction)
MEC	Mért környezeti koncentráció (Measured Environmental Concentration)
MEHP	Mono-2-etilhexil-ftalát (Mono-Ethylhexyl Phthalate)
MEPS	Töltetes fecskendővel végzett mikroextrakció (Microextraction by Packed Syringe)
MF	Mikroszűrés, mikroszűrő (Microfiltration/Microfilter)
MIC	Minimális gátló koncentráció (Minimal Inhibitory Concentration)

MIR	Közép-infravörös tartomány (Middle Infrared)
MLC	Micella-kromatográfia (Micellar-Liquid Chromatography)
MLR	Többszörös lineáris regresszió (Multiple Linear Regression)
MMA	Metil-arzénessav (Monomethylarsonic Acid)
MMBR	Úszóágyas biofilm reaktor (Moving Bed Biofilm Reactor)
MPhT	Monofenil-ón (Monophenyltin)
MQL	Módszer mennyiségi meghatározási értéke (Method Quantitation Limit)
MRL	Megengedett növényvédőszer-maradék határértéke (Maximum Residue Level)
MRM	Kiválasztott ionfolyamat-követés (Multiple Reaction Monitoring)
MRSA	Meticillin-rezisztens Staphylococcus aureus (Methicillin-resistant S. Aureus)
MS	Tömegspektrométer, tömegspektrometria (Mass Spectrometer, Mass Spectrometry)
MTBE	Metil-terc-butil-éter (Methyl Tert-Butyl Ether)
NA	N-nitrozaminok (N-Nitrosamines)
NBFR	Új brómozott égésgátlók (Novel Brominated Flame Retardants)
NDMA	N-nitrozo-dimetil-amin (N-Nitrosodimethylamine)
NF	Nanoszűrés, nanoszűrő (Nanofiltration/Nanofilter)
NIR	Közeli infravörös tartomány (Near Infrared)
NM	Nanoanyagok (Nanomaterial)
NMR	Mágneses magrezonancia-detektor (Nuclear Magnetic Resonance)
NNS	Mesterséges édesítőszer (Non-Nutritive Sweeteners)
NOAEC	Az a legnagyobb vegyi anyag-koncentráció, amelynek még nincs megfigyelhető hatása egy élőlény hosszú távú kitettsége esetén (No Observed Adverse Effects Concentration)
NOAEL	Az a legnagyobb vegyi anyag-dózis, amely még nem okoz megfigyelhető káros hatást (No Observed Adverse Effects Level)
NOEC	Az a legnagyobb vegyi anyag-koncentráció, amelynek még nincs megfigyelhető hatása egy élőlény hosszú távú kitettsége esetén (No Observed Effects Concentration)
NOEL	A NOEC analóg kifejezése, az a legnagyobb dózis, amelynek még nincs megfigyelhető hatása egy élőlény hosszú távú kitettsége esetén (No Observed Effects Level Concentration)
NOM	Természetes szerves anyagok (Natural Organic Matter)
NP	Nonilfenol (Nonylphenol)
NPD	Nitrogén-foszfor detektor (Nitrogen Phosphorus Detector)
OECD	Gazdasági Együttműködési és Fejlesztési Szervezet (Organisation for Economic Co-operation and Development)
okta-BDE	Okta-brómozott difenil-éterek (Octabromodiphenyl Ether)
OP	Oktilfenol (Octylphenol)
OPFR	Szerves foszfát égésgátlók (Organophosphate Flame Retardants)
OT	Orbitális csapda tömeganalizátor (Orbitrap)
PAC	Por alakú aktív szén (Powdered Active Carbon)
PAH	Policiklusos aromás szénhidrogén (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)

PAN	Poliakril-nitril (Polyacrylonitrile)
PARAFAC	Párhuzamos faktoranalízis (Parallel Factor Analysis)
PBB	Polibrómozott bifenilek (Polybrominated Biphenyls)
PBDE	Polibrómozott difenil-éterek (Polybrominated Diphenyl Ethers)
PBP	Penicillinkötő fehérje (Penicilin Binding Protein)
PBSA	2-fenil-benzimidazol-5-szulfonsav (2-Phenylbenzimidazole-5-Sulfonic Acid)
PBT	Perzisztens, bioakkumulatív, toxikus kémiai anyagok (Persistent, Bioaccumulative, Toxic chemicals)
PC	Gyógyszermaradványok (Pharmaceutical Compounds)
PC	Papírkromatográfia (Paper Chromatography)
PC	Polikarbonát (Polycarbonate)
PCA	Főkomponens-analízis (Principal Component Analysis)
PCB	Poliklórozott bifenilek (Polychlorinated Biphenyls)
PCDD	Poliklórozott dibenzo-p-dioxinok (Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins)
PCDD/F	Dioxinok és furánok (Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans)
P-CDP	B-CD-t tartalmazó polimer (β -CD-Containing Polymer)
PCDF	Poliklórozott-dibenzo-furán
PCOS	Policisztás petefészek-betegség (Polycystic Ovary Syndrome)
PCP	Kozmetikai és testápoló szerek (Personal Care Products)
PE	Polietilén (Polyethylene)
PEC	Becsült környezeti koncentráció (Predicted Environmental Concentration)
penta-BDE	Penta-brómozott difenil-éterek (Penta-Brominated Diphenyl Ethers)
PES	Poliéter-szulfon (Polyethersulfone)
PET	Polietilén-tereftalát (Polyethylene Terephthalate)
PET	Pozitronemissziós tomográfia (Positron Emission Tomography)
PFA	Polifluorozott alkilvegyületek
PFAA	Perfluor-alkilsavak (Perfluoroalkyl Acids)
PFAS	Polifluorozott alkilvegyületek (Per- And Polyfluoroalkyl Substances)
PFC	Perfluorkarbon (Perfluorocarbon)
PFCA	Perfluor-alkil karboxilsavak (Perfluoroalkyl Carboxylic Acids)
PFE	Nagy nyomású folyadékextrakció (Pressurised Fluid Extraction)
PFOA	Perfluor-oktánsav (Perfluorooctanoic Acid)
PFOS	Perfluor-oktán-szulfonát (Perfluorooctanesulfonate)
PFR	Foszfortartalmú égésgátlók (Phosphorus-Containing Flame Retardants)
PFSA	Perfluor-alkán szulfonsavak (Perfluoroalkane Sulfonic Acids)
PIC	Előzetes tájékoztatásán alapuló jóváhagyás (Prior Informed Consent)
PID	Fotoionizációs detektor (Photoionization Detector)
PLE	Nagy nyomású folyadékextrakció (Pressurized Liquid Extraction)
PLOT	Porózus belső rétegű kapilláris oszlop (Porous Layer Open Tubular)
PLSR	Parciális legkisebb négyzetek módszere (Partial Least Square Regression)
PM	Szálló por (Particulate Matter)
PNEC	Becsült hatás nélküli koncentráció (Predicted No Effect Concentration)
POM	Poliximetilén (Polyoxymethylene)

POP	Tartósan megmaradó vagy perzisztens szerves szennyezők (Persistent Organic Pollutants)
PP	Polipropilén (Polypropylene)
PPCP	Gyógyszerek és kozmetikai termékek (Pharmaceuticals And Personal Care Products)
PS	Polisztirol (Polystyrene)
PTFE	Poli(tetrafluoretilén) (Polytetrafluoroethylene)
PTV	Programozottan fűthető injektor, programozott hőmérsékletű elpárologtatás (Programmed Temperature Vaporization)
PVC	Poli-vinil-klorid (Polyvinyl Chloride)
Q	Kvadrupól tömeganalizátor (Quadruple)
QACs	Kvaterner ammóniumvegyületek (Quaternary Ammonium Compounds)
QSAR	Mennyiségi szerkezetaktivitási összefüggés (Quantitative Structure-Activity Relationship)
REP	Relatív hatóképeség (Relative Effect Potency)
RO	Fordított ozmózis (Reverse Osmosis)
ROS	Reaktív oxigéngyökök (Reactive Oxygen Species)
RPC	Fordított fázisú folyadékkromatográfia (Reverse Phase Chromatography)
RQ	Kockázati tényező (Risk Quotient)
SAM	Standardizált vízi mikrokozmosz (Standardized Aquatic Microcosm)
SAR	Szerkezetaktivitási összefüggés (Structure-Activity Relationship)
SBSE	Keverőpálcás szorpciós extrakció (Stir-Bar Sorptive Extraction)
SCOT	Hordozó réteggel bevont falú kapilláris oszlop (Support Coated Open Tubular)
SEC	Méretkizárásos kromatográfia (Size Exclusion Chromatography)
SFC	Szuperkritikus fluid kromatográfia (Supercritical Fluid Chromatography)
SFE	Szuperkritikus folyadékextrakció (Supercritical Fluid Extraction)
SHE	Statikus gőztérinjektálás (Static Headspace Extraction)
SIMS	Szekunder ion-tömegspektrometria (Secondary Ion Mass Spectrometry)
SMC	Mesterséges pézsmavegyületek (Synthetic Musk Compounds)
SPDE	Dinamikus szilárd fázisú extrakció (Solid-Phase Dynamic Extraction)
SPE	Szilárd fázisú extrakció (Solid Phase Extraction)
SPME	Szilárd fázisú mikroextrakció (Solid Phase Microextraction)
SRT	Iszapkor (Sludge Residence Time)
SVMC	Tartó- (vagy támasz-) vektorgép osztályozás (Support Vector Machines Classification)
SWNIR	Rövid hullámhosszú közeli tartomány (Short Wavelength Near Infrared)
TBBPA	Tetrabrom-bisfenol-A (Tetrabromobisphenol A)
TBC	Tuberkulózis (Tuberculosis, TB)
TBOEP	Trisz 2-butoxietyl-foszfát (Tris [2-Butoxyethyl] Phosphate)
TBT	Tributil-ón (Tributyltin)
TCC	Triklorkarban (Triclocarban)
TCD	Hővezetőképességi detektor (Thermal Conductivity Detector)
TCDD	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-tetraklór-dibenzo-dioxin)
TCEP	Trisz-2-kloroetyl-foszfát (Tris-[2-Chloroethyl]-Phosphate)

TCIPP	Trisz-1-kloroizopropil foszfát (Tris [1-Chloro-2-Propyl] Phosphate)
TCS	Triklozán (Triclosan)
TEF	Toxikus egyenérték faktor (Toxic Equivalency Factor)
TEQ	Toxikus ekvivalencia (Toxic Equivalence)
TFA	Trifluorecetsav (Trifluoroacetic Acid)
TFME	Vékonyréteg-mikroextrakció (Thin-Film Microextraction)
TG	Termogravimetria (Thermogravimetry)
TGA	Termogravimetriás analízis (Thermal Gravimetric Analysis)
THC	Tertrahidro-kannabinol (Tetrahydrocannabinol)
THM	Trihalometán (Trihalomethanes)
TID	Termoionizációs detektor (Thermionic Ionization Detector)
TLC	Vékonyréteg-kromatográfia (Thin-Layer Chromatography)
TNBP	Trisz-n-butyl-foszfát (Tri[n-Butyl]Phosphate)
TOF	Repülési idő tömegspektrométer (Time of Flight)
TPH	Összes alifás szénhidrogén (Total Petroleum Hydrocarbons)
TPhT	Trifenil-ón (Triphenyltin)
TSS	Partikulált anyag, lebegő anyag (Total Suspended Solids)
UF	Ultraszűrés, ultraszűrő (Ultrafiltration/Ultrafilter)
UHPLC	Ultrahatékony folyadékkromatográfia (Ultra High Performance)
ULoL	Lineáris tartomány felső határa (Lower Limit of Linearity)
ULoQ	Felső meghatározási határ (Upper Limit of Quantitation)
UNEP	ENSZ környezetvédelmi programja (UN Environment Programme)
UPLC	Ultrahatékony folyadékkromatográfia (Ultra Performance Liquid Chromatography)
USAE	Ultrahanggal segített extrakció (Ultrasound Assisted Extraction)
USFDA	USA Élelmiszerbiztonsági és Gyógyszerészeti Hivatala (United States Food and Drug Administration)
USGS	Amerikai Földtani Intézet (United States Geological Survey)
USP	Az Egyesült Államok gyógyszerkönyve (United States Pharmacopoeia)
UV	Ibolyántúli, ultraibolya vagy ultraviola sugárzás (Ultraviolet)
UV-VIS	Ultraibolya-látható fény spektrofotometria (Ultraviolet-Visible Light)
VNIR	Látható és infraközeli tartomány (Visible and Near Infrared)
vPvB	Nagyon perzisztens, nagyon bioakkumulatív (Very Persistent Very Bioaccumulative)
WCOT	Nedvesített falú kapilláris oszlop (Wall Coated Open Tubular)
WHO	Egészségügyi Világszervezet (World Health Organization)
YAG	Neodínium/ittrium-alumínium-gránát (Yttrium Aluminum Garnet)
β-BHC	Béta-benzol-benzén-hexaklorid (β-Hexachlorocyclohexane)
β-CD	β-ciklodextrin (β-Cyclodextrin)
2,4-D	2,4-diklórfenoxi-ecetsav (2,4-Dichlorophenoxyacetic acid)
2D-GC	Kétdimenziós gázkromatográfia (2D Gas Chromatography)
3D-EEM	Háromdimenziós gerjesztési emissziós mátrix fluoreszcencia spektroszkópia (3D Excitation Emission Matrices)

[Vákátoldal]

E hiánypótló kötet célja, hogy a legújabb tudományos eredmények felhasználásával segítsen az olvasónak eligazodni a környezetben, azon belül is a vizeinkben előforduló szerves mikroszennyező anyagok bonyolult világában.

A könyv első része a szennyezőanyagokkal kapcsolatos legfontosabb fogalmakat és a téma megértéséhez szükséges alapvető kémiai ismereteket foglalja össze. Részletesen végigveszi, milyen módon kerülhetnek szerves mikroszennyezők a környezetünkbe, ott milyen sors vár rájuk, illetve milyen hatással lehetnek a vízi ökoszisztémára és az egészségünkre. Külön fejezet foglalkozik a szerves mikroszennyező anyagok előfordulásával az ivóvízbázisokban és az ivóvízben. Az olvasó többek között tájékozódhat a környezetből való kimutatás lehetőségeiről, a kockázatbecslési módszerekről, valamint a szerves mikroszennyezők eltávolítási módjairól a szennyvíztisztítás során. A tankönyv legutolsó fejezete részletesen bemutatja az egyes mikroszennyező csoportokat, valamint sok szakirodalmi hivatkozással segíti a témában szakdolgozó hallgatók, kutatók munkáját.

Ajánljuk e könyvet minden, a téma iránt érdeklődő szakdolgozó, PhD-hallgató, illetve fiatal kutató figyelmébe, valamint a témával most ismerkedő és abban elmélyülni szándékozó laikus olvasó számára.