

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 érik 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 klórfenvinfosznak ($0,1 \mu\text{g/l}$ AA-EQS, vagyis az éves átlagértékre vonatkozó környezetminőségi határérték) és klórpírifosznak ($0,1 \mu\text{g/l}$ 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 $0,1 \mu\text{g/l}$? ([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 acetonitril: 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, B, 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 kötésen 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

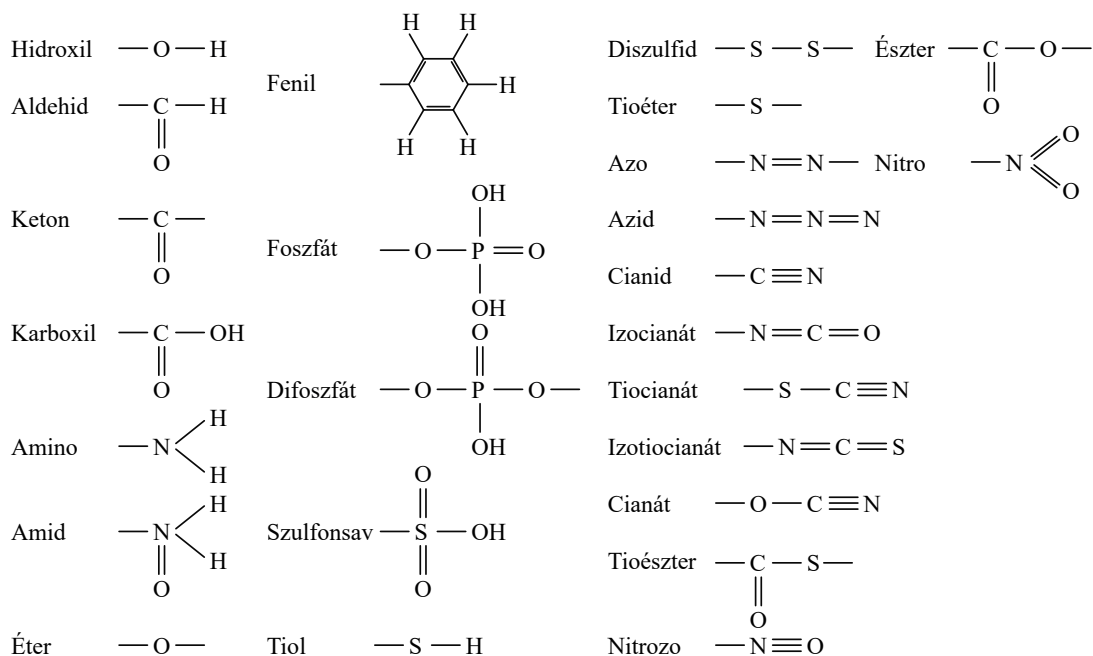
A szerves vegyületek esetében funkciós csoportnak azt a heteroatomot, illetve heteroatomokat tartalmazó molekularészt nevezzük, amely elsősorban meghatározza az adott vegyület tulajdonságait (enélkül szénhidrogén lenne és akként is viselkedne). A funkciós csoportoknak a szerves vegyületek elnevezésében 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: halogenid- (például klorid-, fluorid-),
- oxigéntartalmú csoportok: hidroxil-, oxo-, aldehid-, észter-, peroxid-,
- nitrogéntartalmú csoportok: amid-, amin- (amely lehet primer, szekunder, terciér), 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.



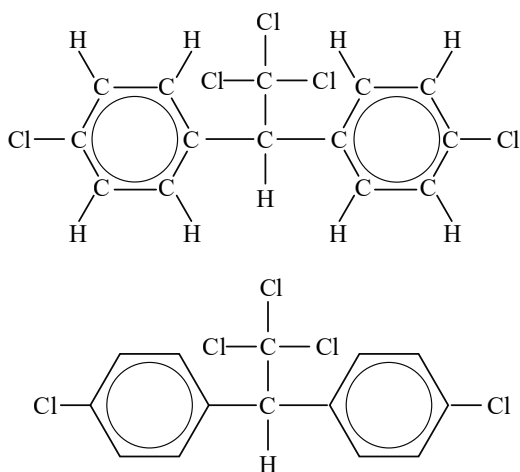
2.2. ábra

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 triklórétán

(C₂H₃Cl₃) 2 db klórfenilcsoportot tartalmazó származéka. A félszerkezeti 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:

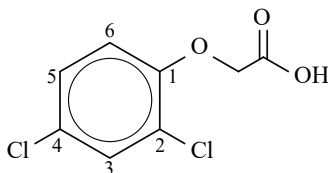
- szénhidrogének, ezen belül: nyílt láncú szénhidrogének (alkánok, alkének, alkinek); aliciklusos szénhidrogének (cikloalkánok, cikloalkének); aromás szénhidrogének,
- oxigéntartalmú szerves vegyületek, ezen belül: hidroxivegyületek (alkoholok, fenolok); oxo-vegyületek (aldehidek, ketonok, karbonsavak, 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** (nitrózaminok),
- 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 (helyettesítési) 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 nitrocsoporthelyettesíti), és ez alapján a **THM**-vegyületcsoporthoz 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 fenoxicsoporthoz (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 szénatomok 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 vízóldhatóság 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), klórmétán (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 kisózó 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 folyadékelegy esetében 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 aceton folyadékelegye esetén.

A folyadék- és a gőzelegy összetétele Konovalov I. törvénye értelmében nem egyezik meg, a gőzelegy az illékonyabb összetevőből többet tartalmaz, mint a vele egyensúlyban levő folyadékelegy. 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 folyadékelegy 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

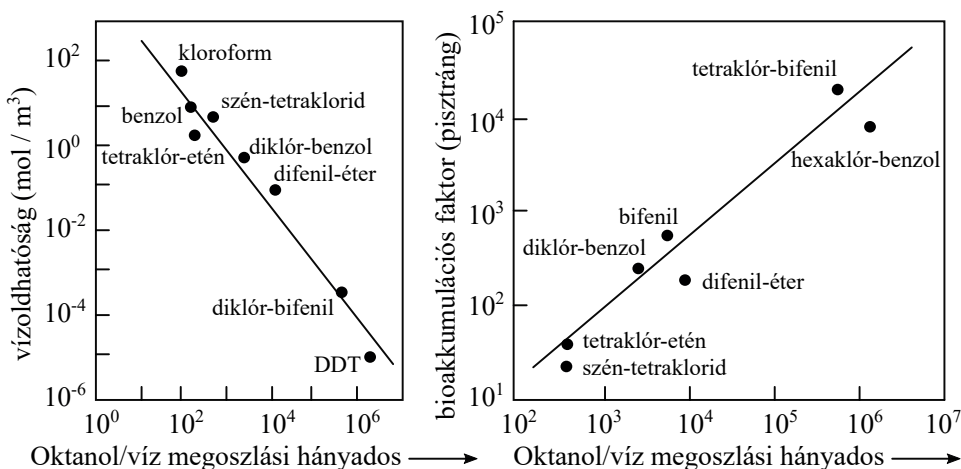
koncentrációinak hányadosa adott hőmérsékleten állandó, és független a koncentrációk abszolút értékétől. Ezt fejezi ki a Nernst-féle megoszlási törvény: $C_1 / C_2 = K$, ahol C_1 az egyik, C_2 pedig a másik oldószerben mért koncentrációkat jelenti, K pedig a megoszlási hányados. K egy mértékegység nélküli 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 funkciós csoportok (például $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$), a zsírdoldhatóságot segíti a hosszú apoláros szénlánc és az apoláros funkciós csoportok (például $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$). A szerves mikroszennyezők esetében nagy jelentősége van a vízdékony (hidrofil), illetve a zsírdékony (lipofil) jellegnek. A lipofil karakter jellemzésére az oktanol-víz megoszlási hányadost (K_{ov}) használjuk, ahol a számlálóban az oktanol-os fázisban (hidrofób) mért koncentráció, a nevezőben a vizes fázisban (hidrofil) mért koncentráció szerepel. Így minél nagyobb a K_{ov} , annál zsírdékonyabb (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 lejátszódó 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-fal 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 $\text{BAF} > 3$; közepes, ha $1,5 < \text{BAF} < 3$; kicsi, ha a $\text{BAF} < 1,5$.

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 vízdoldhatósággal, illetve a bioakkumulációs faktoral ([6] alapján)

2.3.3. Adszorpció képesség

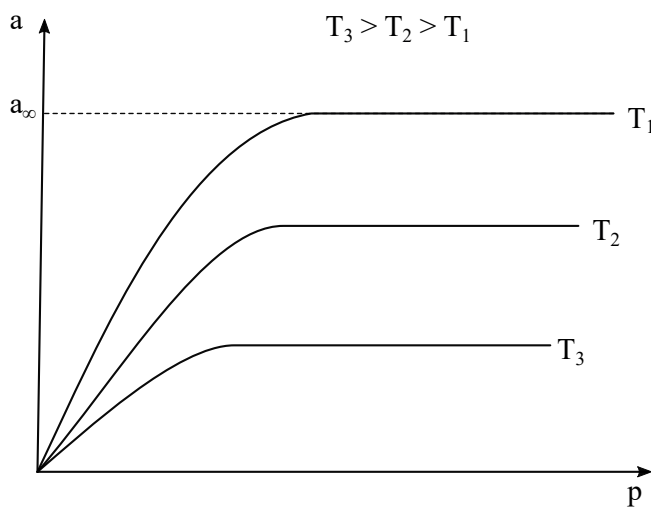
Az adszorpció (felületi megkötődés) a gázok vagy folyadékok szilárd felületen való megkötődését jelenti. Az adszorpció lehet tisztán fizikai megkötődés, de a szilárd felület (adszorbens) és a megkötődő anyag (adszorptívum) között kémiai reakció is létrejöhet, ez esetben kemisorpcióról beszélünk. Az adszorpció mértéke az adszorbens fizikai és kémiai tulajdonságaitól (például fajlagos felület, felületi funkciók csoportok száma és jellege), valamint az adszorptívum sajátosságaitól függ (például funkciók csoportok száma és jellege, vízdoldhatóság). Az adszorbent az adszorpció kapacitással, az adszorptívumot az adszorpció 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 adszorpció 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 detektáltakkal, 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 oxidációsszám-növekedést) vagy redukciót (elektronfelvétel miatti oxidációsszám-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)

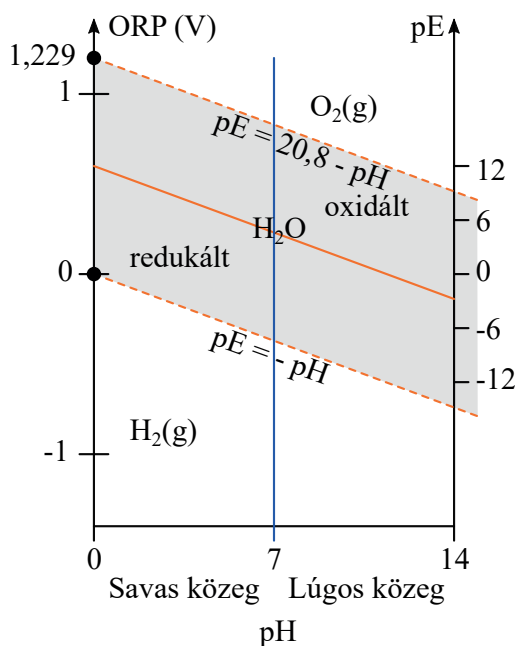
Név	Képlet	pKs	Megjegyzés
Sósav	HCl	–3	nagyon erős
Kénsav	H ₂ SO ₄	–3	
Salétromsav	HNO ₃	–1,6	
Triklórecetsav	Cl ₃ CCOOH	0,70	erős
Oxálsav	H ₂ C ₂ O ₄	1,23	
Diklórecetsav	Cl ₂ CHCOOH	1,48	
Ortofoszforsav	H ₃ PO ₄	2,15	
Arzénsav	H ₃ AsO ₄	2,25	
Monoklórecetsav	ClCH ₂ COOH	2,85	
Fumársav	C ₂ H ₂ (COOH) ₂	3,03	
Citromsav	H ₃ C ₆ H ₅ 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 oxidálószer: 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); redukálószer: 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 redoxpotenciált (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 redoxpotenciál 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 redoxpotenciál az oxidáló anyagok koncentrációjának növekedésével pozitívabbá, a redukáló anyagok koncentrációjának növekedésével negatívabbá válik. Vagyis minél pozitívabb egy redoxpotenciál, annál oxidálóbba 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 nitrátokban, 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 ($\text{pE} = -\lg[\text{e}^-]$). 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

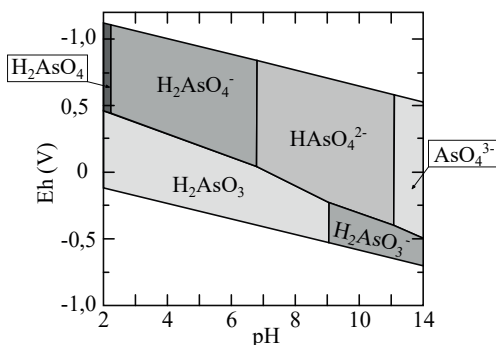
nincs levegőellátás (például mocsarakban, mély vízterekben, felszín alatti vizekben), ott redukáló körülmények uralkodnak (piros vonal alatt).

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. Ezeken 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 szervetlen 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 funkciós 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 szervetlen 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 egyenletes elektroneloszlása, a molekulák apoláros karaktere. A telítetlenség (többszörös kötések megléte), illetve a hidrogéneket helyettesítő heteroatomok megjelenése megváltoztatja a kötések és a molekula polaritását, ezáltal a vegyületek reakcióképességét. Vagyis a szerves vegyületek kémiai reaktivitása a funkciós csoportokhoz kapcsolódik (ezt fejezi ki a kémiai reaktivitás szubsztituens elmélete). A rendszerint egy egész vegyületcsoportra jellemző funkciós 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 töltéeloszlását. 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 (térfoglalása 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 hozzáférést (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 auxokróom 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 funkció 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 auxokróom 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].

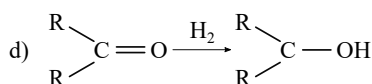
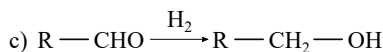
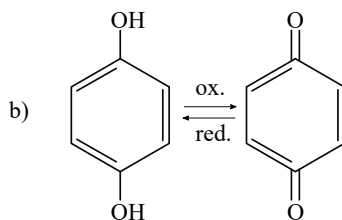
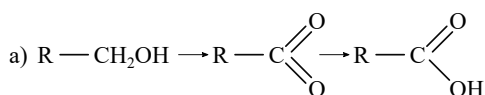
2.4.1. Fotokémiai reakciók

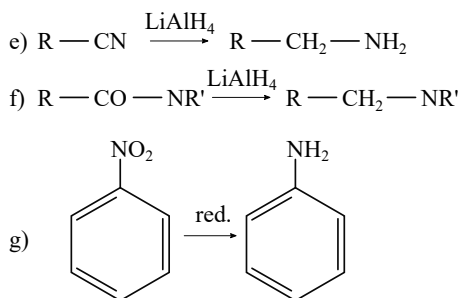
A fotokémiai reakciók közé azon folyamatok tartoznak, amelyeket gerjesztett elektronállapotú kémiai részecskék (atomok, ionok, molekulák) indítanak el. A fotokémiai reakciók jellegzetes, igen reaktív köztitermékei a gyökök (például az illékony szerves vegyületekből képződő peroxilgyökök: $\text{RO}_2\bullet$,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

A szűkebb értelemben vett fotokémiai reakciók közé a bomlással ($A^* \rightarrow B + C$) és egyesüléssel ($A^* + D \rightarrow E$) járó kémiai reakciók tartoznak, mint például fotoelimináció, fotolízis, fotoaddíció, fotodisszociáció, fotofragmentáció. A szűkebb értelmezés szerint a fotofizikai folyamatokhoz sorolják a dezaktiválódást ($A^* + B \rightarrow A + B$), a lumineszcenciát ($A^* \rightarrow A + h\nu$), a fotoionizációt ($A^* \rightarrow A^+ + e^-$). Az illékony szerves vegyületek (például halogénezett szénhidrogének bomlása), illetve a peszticidek (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 kötési 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.



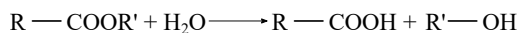


2.9. ábra

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

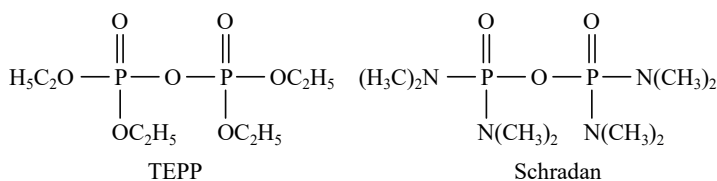
2.4.3. Hidrolízis

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)

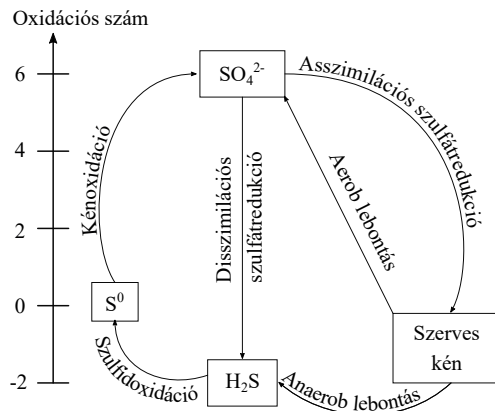
Vegyület	k_h (s ⁻¹)	Év ($t_{1/2}$)
(CH ₃) ₂ CHCl	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,1
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	$3,9 \cdot 10^{-6}$	0,006
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	$2,2 \cdot 10^{-8}$	1,0
CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)Cl	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0,1
(CH ₃) ₃ CCl	$3,0 \cdot 10^{-2}$	10^{-6}
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,002
CH ₃ F	$7,4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

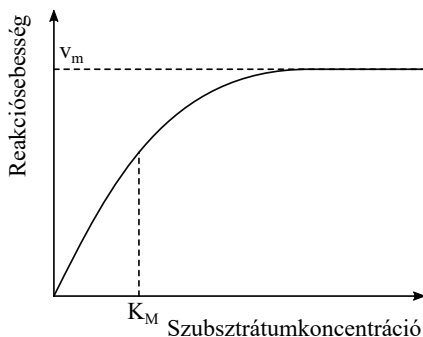
$$v = -\frac{dc_s}{dt} = v_m \frac{c_s}{K_M + c_s}$$

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 (hatáspecifikus segédanyagként vesznek részt a reakcióban, a szubsztrátumhoz kötődnek, átalakulnak, majd leválnak) és proszretikus csoportok találhatók (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 nincs 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 légzés útján a szerves vegyület közvetlenül, ökológiai szempontból közömbös köztitermékeken át (például alkoholok, zsírsavak), enzimkatalizált hidrolízissel és oxidációval, teljes egészében szervesetlen anyagokká (például szén-dioxid, víz, nitrogéngáz) alakul át. Ez a mineralizációnak nevezett folyamat, bár környezetvédelmileg kívánatos lenne, a szerves mikroszennyezők esetében nem domináns.

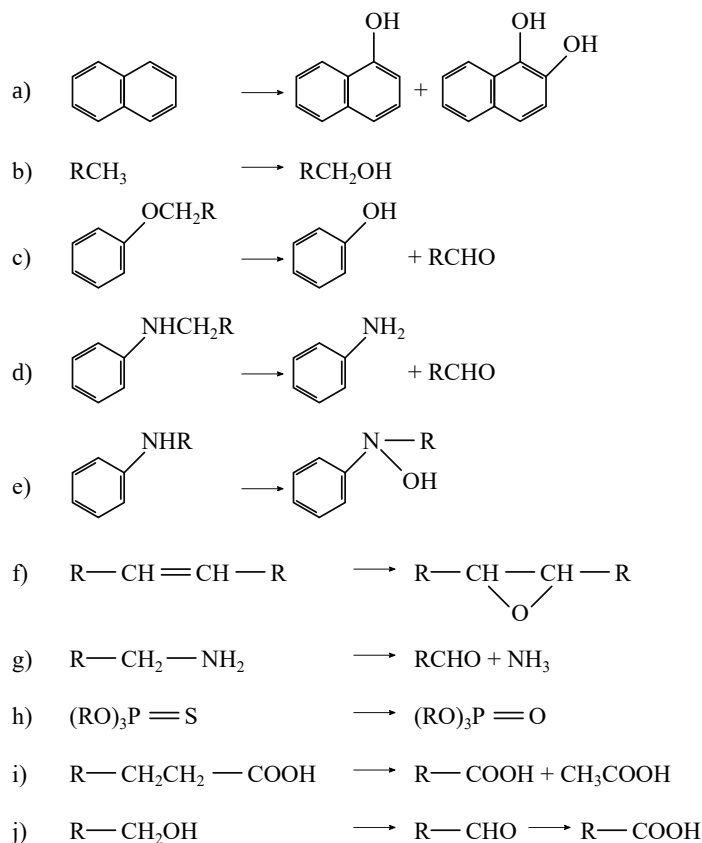
A szerves anyag más szerves vegyületekké alakul át (például fermentációval), amelynek során különböző hatású és tartózkodási idejű köztitermékek keletkeznek. A köztitermékek enzimkatalizált hidrolízissel, oxidációval, redukcióval jöhetnek létre. A szerves mikroszennyezők körében ez a lebontás viszonylag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

A szerves anyag kemometabolikus (biotranszformációs) átalakuláson megy keresztül. Így azok az 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 szervesetlen 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 lebomlás 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), dezalkilezés (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.

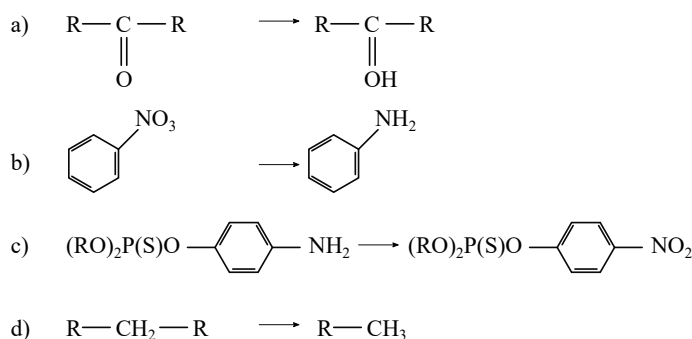
A ritkábban előforduló redukzív lebomlás egyes reakciói (2.15. ábra):

- ketonok redukciója,
- nitrovegyületek redukciója,
- dehalogénezés.

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

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

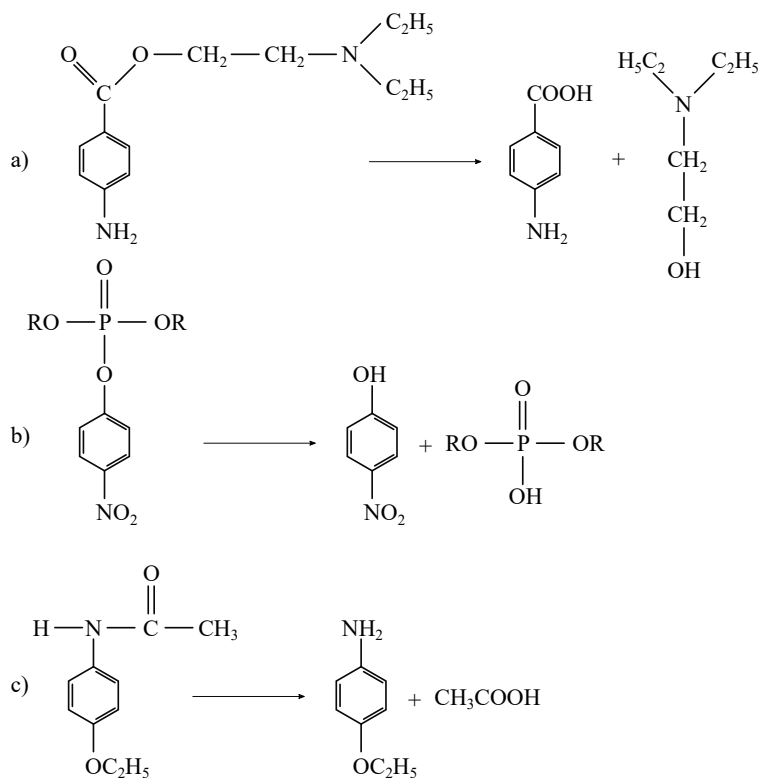
Szerves mikroszennyezők enzimkatalizált redukciójának néhány példája. Ketonok redukciója (a), nitrovegyületek redukciója (b), dehalogénezés (c) ([6] alapján átszerkesztve)

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 vízdoldhatóságuk), így a reakció során detoxifikáció következhet be. Ezen folyamatra példa a szervesetlen 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 funkciós csoportok (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

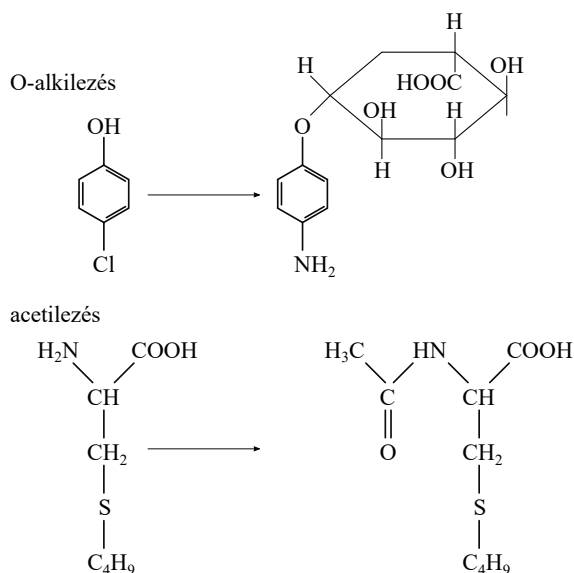
függ [25]. Ezért a 2.5 táblázatban közölt adatokat fenntartással kell kezelni, hiszen a környezeti feltételek jelentősen befolyásolják a lebomlás sebességét.



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 vízdoldhatóság, 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 vegyület-csoportot 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 enzimkatalizált 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

- Widmer S. Mikroverunreinigungen. Zürich: Univerzität Zürich; 2015.
- Faigl F, Kollár L, Kotschy A, Szepes L. Szerves fémvegyületek kémiája. Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó; 2001.
- Atkins PW. Fizikai kémia I. Egyensúly. Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó; 2002.
- Mátrai I. Vízisztítási alapfolyamatok. In: Vadkerti E, szerkesztő. Vízszerezés, Vízisztítás. Baja: Nemzeti Közszerológati 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-elmelet.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
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
13. Salamon E. Egyes komponensek eltávolítási mechanizmusai. In: Vadkerti E, szerkesztő. Vízszerzés, víztisztítás. Baja: Nemzeti Közszerződési Egyetem Vízstudományi 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-tömeg-spektrométer kapcsolt rendszerrel. Szakdolgozat. Budapest: ELTE; 2007.
19. Náráy-Szabó G, szerkesztő. Kémia. Budapest: Akadémiai Kiadó; 2016.
20. Padisák 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 Közszerződési Egyetem Vízstudományi 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.