

Égési melléktermékek

Az égési melléktermékek a szénalapú 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 ún. környezetben perzisztens szabad gyökök (EPFR, *environmentally persistent free radicals*).

A legjelentősebb szervesszennyező-csoportok

Jelen jegyzetben csak a legjelentősebb szervesszennyező-csoportokra, a policiklusos aromás szénhidrogénekre (*PAH, polycyclic aromatic hydrocarbons*) 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:

- poliklórozott dibenzo-p-dioxinok (PCDD, chlorinated dibenzo-p-dioxins),
- poliklórozott dibenzofuránok (PCDF, chlorinated dibenzofurans),
- dioxinszerű bifenilek (DL-PCB-k, dioxin-like PCB; lásd 10. fejezet) [105].

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 szeméttégetés, szén, olaj, fa tüzelése, de a természetes erdőtüzek során szintén keletkeznek. A cigaretta füstje is tartalmaz dioxint, illetve a papírgyártás során a klórral történő fehérítés 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

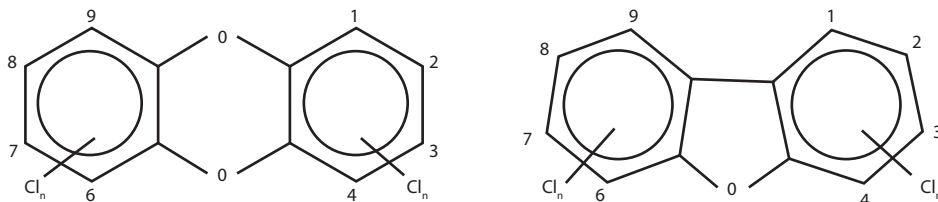
tökéletlen égése során keletkezik. Perzisztens szerves szennyezők, amelyek károsak a környezetre és az egészségre. A legintenzívebben tanulmányozott PAH-k a 7,12-dimetilbenzo-antracén (DMBA) és a benzo[a]pirén (BaP).

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 kapcsolja össze. Minden egyes kongénerben a hidrogénatomokat 1–8 klóratom helyettesíti (6. 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).



6. ábra: A dioxinok és furánok általános szerkezete [106]

A dioxinokhoz hasonló kémiai felépítésű és szintén toxikus vegyületek a dioxinszerű poliklórozott bifenilek (DL-PCB-k). 12 DL-PCB-t ismerünk, amelyekben a hidrogénatomot 1–10 klóratom cserélheti ki.

A dioxinok és furánok főként olyan égéskor 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 szabadgyökök, a természetes katalizátorok, a klórvegyületek jelenléte és a hőmérséklet [105].

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 találhatók, nem tartalmaznak heteroatomot, és nem hordoznak szubsztituenseket.

A PAH-vegyületek hidrofób, nem poláros molekulák. Vízoldékonyságuk, hidrofóbicitásuk függ a molekulasúlyuktól. Ezen tulajdonságok eltérései miatt az egyes PAH-vegyületekre különböző redoxpotenciál, illékonyság, perzisztencia és toxicitás jellemző.

Sorsuk a környezetben

Dioxinok

A PCDD/F-ek fő jellemzője, hogy nagyon perzisztensek, hosszú távú atmoszférikus áramlásra és bioakkumulációra képesek, valamint toxikusak az emberre és az állatokra.

A PCDD/F-ek természetes és antropogén forrásból is a környezetbe juthatnak. A természetben lejátszódó komplex kémiai folyamatok során is kerülhetnek PCDD/F-ek a környezetbe, például vulkáni kitörések, erdőtüzek során, azonban a környezeti dioxinok legjelentősebb része antropogén eredetű [106, 107]. A környezetben detektálható PCDD/F-ek mennyisége jelentősen növekedett a vegyipar fejlődésével, koncentrációjuk az 1960–70-es években volt a legmagasabb, azóta csökkenő tendenciát mutat [108]. Az antropogén források közül a hulladékegetés, tüzelés és az ipar a legjelentősebb. Antropogén források közé soroljuk az ún. környezeti raktárokat, mint például az ipari szeméttelpeket. A garéi hulladéklerakóból kijutó dioxin 8 hektáron szennyezte a talajvizet [49]. Ezek alatt olyan közegeket értünk, amelyekben a dioxinok és furánok felhalmozódtak és ahonnan visszajuthatnak a környezetbe, például talaj, üledék, víz, bióta stb. [106].

A dioxinok és furánok gázok vagy folyadék formájában kerülnek a környezetbe. A gázállapotú 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 degradációja történhet abiotikus és biotikus úton. Az abiotikus mechanizmusok közül a fotokémiai átalakulást érdemes megemlíteni. A fotólízis függ a klórozás mértékétől, a klóratom helyétől a bifenilgyűrűn, valamint a közegtől [109]. A nagyobb arányban klórozott bifenileknél gyorsabban lejátszódik a fotólízis, mint a kisebb mértékben klórozottaknál. A fotólízist tekintik a PCDD/F- és PCB-vegyületek egyik legjelentősebb környezeti eltávolítási módjának. A huminsavak és a lebegő anyagok gyorsítják a DL-PCB-k fotodegradációját [109]. A termikus lebontás a dioxinok teljes lebontását okozza, ehhez azonban 700 °C feletti hőmérsékletre van szükség, ez alatt toxikusabb kongénerek, például TCDD képződhet. A termikus lebontást ipari hulladékegetésnél alkalmazzák a hulladék biztonságos megsemmisítéséhez [109].

Mikrobiális degradációt is kimutattak a dioxinok és DL-PCB-k esetében. Mono- és diklórozott PCDD/F-eket és DL-PCB-ket oxigéngazdag környezetben a mikrobák képesek bontani, azonban ez 90%-ban kometabolizmussal történik, jellemzően a PCDD/F-ek és DL-PCB-k nem szolgálnak szén- és energiaforrásként a mikroorganizmusok számára [109]. Az öt vagy több klóratomot tartalmazó vegyületek ellenállnak az aerob mikroorganizmusoknak. Anaerob körülmények között is történik PCDD/F-transzformáció, például redukzív dehalogénezés, 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-ek 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-ek és DL-PCB-k teljes degradációját egymást követő anaerob és aerob biodegradációval el lehet érni [109], ennek ellenére a környezetbe kikerült PCDD/F-ek 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 [108], egyértelmű összefüggést találtak az Agent Orange-expozíció, valamint a lágyszöveti szarkóma, a non-Hodgkin limfóma, a krónikus limfocitás leukémia, a Hodgkin limfóma és a klórakne kialakulása között [110].

A dioxin bioakkumulálódik az élőlényekben (például a fitoplanktonban), és biomagnifikációra is képes [111]. 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 helyezett 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 sokszorosan 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 [112].

Káros hatásuk miatt a PAH-vegyületek környezeti jelenléte komoly aggodalomra ad okot, ezért komoly erőfeszítéseket tesznek remediációjukra. A PAH-vegyületek megtalálhatók cigarettafüstben, élelmiszerekben, hulladéokban, kimutatták üledékből és a légkör részecskéiben (PM, *particulate matter*) [113].

Az égési melléktermékek közül 16 PAH-vegyületet tart számon az USA Környezetvédelmi Hivatala (EPA), amelyek közül a benzo[a]pirén a legpotensebb karcinogén. Vízben kevésbé oldékonyak és erősen lipofilek. A környezetben nehezen bomlanak le, jellemző rájuk a biomagnifikáció. Az erősen szennyezett levegőjű ipari centrumok közelében termesztett 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]pirént tartalom csak néhány µg/kg, míg a füstaromával készült élelmiszerekben még ennél is jelentősen kevesebb, kb. századrésze [114]. Bőrön, légutakon, illetve az emésztőrendszeren keresztül jutnak be a szervezetbe. A szervezetbe jutott PAH metabolizise során toxikus átalakulási melléktermékek keletkezhetnek.

Hatásuk

Dioxinok és dioxinszerű PCB-k

A dioxinok, furánok és **DL-PCB**-k hatásainak vizsgálata additív hatást igazolt, vagyis az együtt előforduló poliklórozott vegyületek hatása összeadódik.

A dioxinok mutagének, karcinogének, immunotoxikus és teratogén hatásúak mind az alacsony, mind a magasabb rendű szervezetek számára [105]. Idegrendszeri károsodást, embrió-mortalitást, májtoxicitást okoznak, megzavarják a hormonrendszert [108]. A legújabb állatkísérletek és dioxinszennyezésnek kitett humánpopulációk vizsgálatai arra utalnak, hogy a dioxin epigenetikai változásokat is okozhat, például a spermiumok fejlődése során. A dioxintoxicitás legérzékenyebb végpontja a spermiumszám csökkenése [115].

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 [116]. A **PAH**-vegyületek toxicitása abban nyilvánul meg, hogy a sejtmembránok és az azokhoz kapcsolódó enzimszisztemek normális működését gátolják. Az immunrendszerre kifejtett hatásai közül az immunrendszer fejlődésére, a humorális (ellenanyag-termeléshez kötött) immunitásra és a gazdaszervezet ellenálló képességére kifejtett hatásokról vannak adatok [117].

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 [117]. A DMBA a dízel kipufogók gázában, grillezett húsban, dohányfüstben és a túlmelegített étolajban is megtalálható. A DMBA több mechanizmuson keresztül növeli a mellrák kialakulásának az esélyét. Lipofil tulajdonsága miatt akkumulálódik, és perzisztál az emlő zsírszövetében, így az emlő epitéliuma nagyobb expozíciónak van kitéve [117].

A nyersolaj haváriászerű 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 kb. 500 ezer m³ nyersolaj jutott az óceánba, amely 112 ezer km² vízfelszínt borított be [118]. Az olaj toxikus volt számos élőlény, például plankton, gerinctelenek, halak, madarak és tengeri emlősök számára. Csökkent növekedést és szaporodást, egészségromlást, különböző betegségek (tüdő, mellékvese) előfordulásának megnövekedését és mortalitást tapasztaltak [118]. A toxikus hatások csak egy részéért felelősek a **PAH**-vegyületek, az olaj terjedésének kontrollálására használt diszpergálószer, illetve az olajban található nehézfémek, és az olaj fizikai-kémiai tulajdonságai (például hogy a madarak röpképességét okozza) is fontos szerepet játszottak a megfigyelt káros hatásokban.

Fejezetzáró kérdések

1. Hogyan keletkeznek az égési melléktermékek?
2. Melyek az égési melléktermékek főbb csoportjai?
3. Milyen vegyületcsoport a PAH, mi a fő forrásuk?
4. Mi a PAH-vegyületek sorsa a környezetben?
5. Mi a PAH-vegyületek egészségügyi hatása?
6. Mik a dioxinok, forrásuk és sorsuk a környezetben?
7. Mik a dioxinok egészségügyi hatásai?