

Egyéb ipari kemikáliák

Poliklórozott bifenilek

A PCB-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 [93]. A PCB-vegyületeket az USA-ban 1929-től kezdték gyártani, egészen az 1979-es betiltásukig. Alkalmazásukat világszinten 2001-től tiltotta meg a Stockholmi Egyezmény [116]. Néhány kivételtől eltekintve a PCB-ket 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 PCB-k fizikai-kémiai tulajdonságai

A poliklórozott bifenilek (PCBs) több klórt tartalmazó szerves vegyületek, amelyekben a klóratomok egy bifenil alapvázhhoz kapcsolódnak. A bifenil ($C_{12}H_{10}$) két benzolgyűrű összekapcsolódásából létrejött aromás váz. A csoport egyes tagjai egymástól az alapváz hidrogénatomjait helyettesítő klóratomok számában, illetve ezen klóratomok elhelyezkedésében különböznek egymástól, vagyis kongener vegyületek. 209 lehetséges PCB-kongener létezik, az egy helyen klórozott monoklór-bifeniltől a teljesen klórozott, tíz klóratomot tartalmazó deklór-bifenilig. A PCB-k általános képlete: $C_{12}H_{10-x}Cl_x$ [119]. A hidrogént helyettesítő klóratomok egymáshoz viszonyított elhelyezkedése az orto-, meta- és parahelyzetben lehetséges. Ennek megfelelően változik a különböző PCB-molekulák toxicitása [120].

A PCB-ket gyakran két csoportra osztják: dioxinszerű és nem dioxinszerű vegyületek [74].

A dioxinszerű kongenerek vagy más néven nem orthohelyzetű, illetve koplánáris (síkszerű) csoport tagjai meglehetősen merev szerkezetűek, mivel a két fenilgyűrű ugyanabban a síkban helyezkedik el, és klóratomjaik nem orthohelyzetűek. Így szerkezetük és a tulajdonságaik is hasonlóak a poliklórozott-dibenzo-dioxinokhoz (PCDD-khez) és a poliklórozott-dibenzo-furánokhoz (PCDF-khez), amelyekről részletesebben a 9. fejezetben, az égési melléktermékek részben olvashatunk [121, 122]. 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 [120].

A nem dioxinszerű **PCB**-k váza nem egy síkban fekszik, klóratomjaik pedig orthohelyzetűek. Tulajdonságaik nem hasonlítanak a dioxinszerű vegyületekéhez, neurotoxikus és immunotoxikus hatásokat okozhatnak, de csak magas koncentráció esetében. Alacsony toxicitásuk miatt a nemzetközi szabályozások kevésbé érintik ezt a vegyületcsoportot [123].

1. A **PCB**-k brómanalógiái a polibrómozott bifenilek (**PBBs**), amelyeknek szintén problémás a környezetben való megjelenésük a toxicitásuk miatt [124].
2. A **PCB**-ket a bifenil klórozásával (a benzolgyűrűk hidrogénatomjainak klórszubsztitúciójával) állítják elő, ezért több kongener keverékei [125].

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_{ow}) nagyon kicsi, ezért a logaritmizált értéket használják a jellemzésükre ($\log K_{ow}$), 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 [126].

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, ellenállók 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 [65, 125].

A **PCB**-ket 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 [126].

Előfordulásuk és sorsuk a környezetben

A **PCB**-k használata a híradástechnika és az elektromosság teljes elterjedésével vált mindennaposá. A 1920-as, 30-as években kezdték nagy mennyiségben ipari technológiák segítségével előállítani a **PCB**-ket Aroclor, Clophen, Fenclor, Keneclor fantázia néven a különböző országokban [120].

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-ket perzisztens szerves szennyezőknek tekintjük.

A WHO és az 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 másolópapírokban, ragasztókban, tűzálló anyagokban és műanyagokban) való alkalmazásukat. 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 hulladékegetés, acélgyártás, széntüzelésű erőművek, fém-újrafeldolgozás) jöhetnek szóba [120].

Ezenkívül a PCB-k a klórtartalmú ipari hulladékokkal, régi elektromos berendezések szemétté juttatásával, papírgyártási hulladékokkal, gyomirtókkal, szennyvíziszapokkal és az illegális hulladékegetésekkel 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 (LC-PCB, *low-chlorinated PCB*), négy vagy kevesebb klóratomot tartalmaz. A nagyobb mértékben klórozott (HC-PCB, *higher chlorinated 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 kb. 200 ng/testtömegkilogram/nap. Ez Magyarországon mintegy 150 ng/ttkg/nap [114]. Emberekben a májban és a zsírszövetben akkumulálódik, mennyisége az életkor előrehaladtával nő [127]. 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 [114]. A PCB-k második bejutási módja a levegő, különösen a nagyvárosok levegője [128]. Ilyen módon elsősorban a LC-PCB-k jutnak az emberi szervezetbe. PCB-t tartalmazhat azoknak az épületeknek a levegője, amelyek építésekor PCB-t tartalmazó anyagokat használtak, valamint jelenleg is forgalomban vannak olyan festékek, amelyek a gyártás során véletlenszerűen, melléktermékként tartalmazzák a PCB-ket [128]. 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 [129].

A PCB-k mind természetes, mind antropogén mechanizmus hatására hidroxilálódnak (OH-PCB) az élő szervezetek metabolizmusa során, az atmoszférában található reaktív hidrogéngyökök hatására, vagy a szennyvíztisztítóknál zajló átalakulások során.

Az atmoszférában a gáz fázisban található PCB-k reakcióba lépnek a hidroxilgyökökkel, aminek 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 alacsonyabban klórozott kongénerek 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 szövetébe a PCB-k hidrofóbicitásuk miatt elsősorban a levegőből, kiülepedéssel jutnak, az Aroclorral kezelt földben termesztett növények szövetéből is kimutatható PCB. A PCB-k metabolizmusát a növényekben is a citokróm P450 rendszer, vagy egyéb oxidatív enzimek végzik (I. fázis), amelynek eredményeként mono- és dihidroxilált metabolitok keletkeznek. Ezeknek a hidroxilált metabolitoknak a konjugációját transzferázok végzik szulfonsavakkal, glükuronsavval vagy glutationnal (II. fázis), amelyet a sejtvakuólumon keresztüli kiválasztódás vagy a növény szervezetébe történő beépítés követ (III. fázis).

A mikrobák is metabolizálják a PCB-ket. A HC-PCB-k deklórozását anaerob baktériumok végzik, míg az LC-PCB-k aerob oxidatív lebontását a *Pseudomonas*, *Burkholderia*, *Comamonas*, *Bacillus* és *Rhodococcus* baktériumoknál mutatták ki [127].

A HC-PCB-k viszonylag rezisztensek a biotranszformációs reakciókkal szemben, 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 vészsérumban, azonban gyors eltűnésük is alátámasztja az alacsony klórozottság miatti érzékenységet a biotranszformációra. A magasabb rendű szervezetekben a PCB-k metabolizmusát elsősorban a máj citokróm P450 monooxigenáz rendszere végzi. Intermediér metabolitok is képződnek egyes PCB-k 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 [130], valamint a sejtlégzés gátlását, reaktív oxigéngyökök képzését, endokrin rendszert befolyásoló hatásukat is kimutatták [127]. 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. [128]. 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-ket egyre többen új szennyezőnek tekintik. A környezetben először 1978-ban írták le északi elterjedésű madarakban (lummákban) és kúpos fókákban, azóta számos élő szövetben, vizekben és üledékben is detektáltak OH-PCB-ket.

Az OH-PCB-k az alapmolekulához (PCB) képest kevésbé illékonyak és vízzeloldékonyabbak, 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) kongénerek. 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 fenilek) szennyezett rizsolaj fogyasztása okozott megbetegedéseket, alacsony születési súlyt, klórakné (heveny bőrkütés), illetve túlzott pigmentációt figyeltek meg, különösen újszülötteknél a kb. 4000 érintett vizsgálatát követően [131].

A nem dioxinszerű **PCB**-knek nincs dioxinszerű hatása, bár egyes tagjai szintén mérgezők lehetnek. Hatásaik közül kimutattak neurotoxikus hatást, amely viselkedésváltozást és csökkent katekolamin- (neurotransmitter) szintet okoz az agyban, hatással van az inzulintermelésre, valamint **EDC**-hatást is kimutattak, például ösztrogénszerű aktivitást a **PCB**-knél és metabolitjuknál. Bár a hatásmechanizmusok nem egyértelműek, visszavezethetők a hidroximetabolitokra [125].

A **PCB**-k negatívan befolyásolják a fitoplanktonpopulációkat, aminek potenciális hatása lehet az óceáni táplálékhálózatokra, az oxigéntermelésre és a szén-dioxid megkötésére.

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. A jelenlegi kutatások alapján alacsony **PCB**-expozíció nem okoz egészségkárosodást, magasabb, illetve hosszú távú **PCB**-expozíciónál idegrendszeri károsodás, krónikus légcsőgyulladás, klórakné fordulhat elő, illetve potenciálisan rákot okozhat, elsősorban máj- és veserákot [114, 132].

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**-bioakkumulációt (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 [133]. 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 utódot nem hozott világra, amely jelenség egybevág azokkal a megfigyelésekkel, amelyek szerint a **PCB** meddőséget okoz [134].

Biszfenolok

A biszfenolokat sok tanulmány helytelenül műanyaglágyítóként tartja számon, valójában nem lágyítóként, hanem a műanyaggyártás alapanyagaként (illetve adalékanyagként) használják. A biszfenolok gyártása már 1891-ben megkezdődött, és 1936-ban már leírták mint szintetikus ösztrogén. Bár gyógyszerként nem került piacra, az 1950-es évek elején elkezdték használatát epoxigyanták gyártása során, majd 1957-ben a polikarbonátgyártásban [135]. Az 1970-es évre már az USA szinte minden iparágában, közvetve vagy közvetlenül jelen voltak az epoxigyanták, például konzervek belső borításán, fogtömésekben, padlóborításokban, hőpapírokbán, 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, égisgátló anyagokban, 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**-vegyületekhez 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 a szerkezetük alapja a difenil-metán, amelyhez különböző funkciós csoportok, illetve heteroatomok kapcsolódhatnak, ezeket nevezzük biszfenolhomológoknak. 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 szénvázban heteroatomot tartalmazó biszfenolok közül a legismertebb a biszfenol-S (**BPS**), kémiai nevén a bisz(4-hidroxifenol)-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 [136].

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. [137]

A **BPA** szemet, bőrt és légutakat irritáló hatású, bőrön keresztül felszívódni képes, fehér színű, szilárd anyag. Olvadáspontja 160 °C körüli, vízben való oldhatósága csekély. 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. 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 [138]. A legújabb tanulmányok szerint azonban a **BPS**-nek is egészségkárosító hatása van.

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 epoxigyanták 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 rágszálása kisgyermekek 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 ivóvízvezetékéből 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 rágszálók és az ember BPA-metabolizmusa kissé eltér, a metabolizmus eredményeképpen a rágszálóknál 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 vészérumból, anyatejből, vizeletből, magzatvérből, valamint köldökzsinórvérből is [137].

Hatásuk

A BPA-ra a halak tűnnek a legérzékenyebbek. Vizsgálatok kimutatták az endokrin rendszert károsító hatását halakon, vízi gerincteleneken, kétéltűeken és hüllőkön, olyan BPA-szint mellett, amely alacsonyabb a szükséges akut toxicitás kialakulásához [137]. Az USA-ban végzett vizsgálatokban a vizsgált személyek 90%-ánál kimutatható volt BPA a vizeletben [139].

A BPA-nak ismerten 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 ellentmondások 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-érrendszeri betegségek,
- megváltozott májműködés,
- elhízás,
- oxidatív stressz és gyulladás,
- megváltozott génkifejeződés.

A BPA-expozíció terhesség során növeli a spontán vetélést, a csökkent születési súlyt és a gyermekori elhízás kockázatát, azonban nem találtak összefüggést a BPA és a mellrák kialakulása között [139, 140]. 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 [139].

Az EDC-hatáshoz szükséges koncentrációról eltérnek az adatok, de a vizsgálatok többsége 1 µg/l és 1mg/l közé teszi [137].

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 [139]. 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.

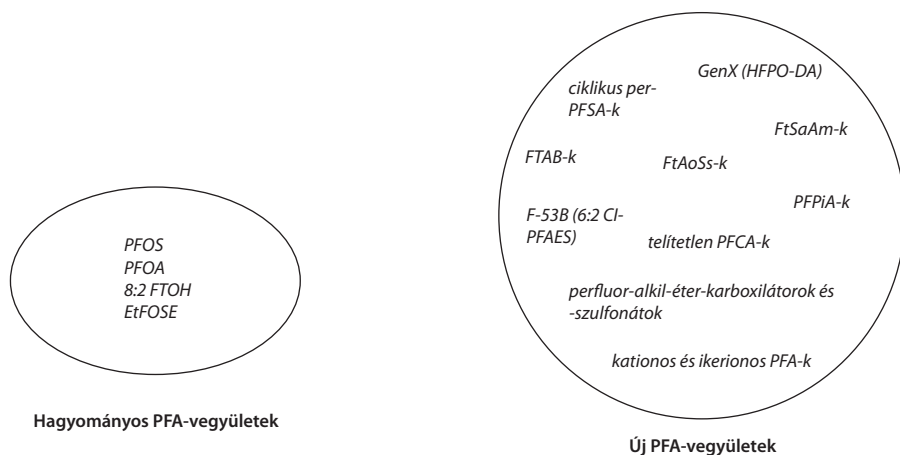
Per- és polifluorozott alkilvegyületek

A PFC rövidítést a korábbi gyakorlatban két eltérő, de rokon vegyületcsoportra is használták, a perfluorozott kémiai anyagokra (PFC, *perfluorinated chemicals*), valamint a perfluorkarbonra (PFC, *perfluorocarbon*) 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 [141].

A per- és polifluorozott alkilvegyületek szintetikus vegyületek, közéjük tartozik többek között a perfluor-oktánsav (PFOA), a perfluor-oktán szulfonát (PFOS), illetve a GenX [az ammónium 2,3,3,3-tetrafluor-2- (heptafluorpropoxi)-propanát márkaneve] és számos egyéb kémikália. 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. A két legnagyobb mennyiségben gyártott PFOA- és PFOS-vegyület rendkívül perzisztens mind a környezetben, mind az emberi szervezetben, és káros hatásúak az emberi egészségre [93]. Ez a két vegyület 2009-ben felkerült a Stockholmi Egyezmény perzisztens szerves szennyezők listájára. Kiküszöbölésükre kezdtek el ún. helyettesítő PFA-vegyületeket gyártani, mint például a GenX-et, amelyről még nagyon kevés információval rendelkezünk. Kb. 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 [142]. Több mint 4700 **PFA**-vegyület létezik, számuk folyamatosan növekszik, ahogy az ipar újabb per- és polifluorozott vegyületet fejleszt ki [143].

A hagyományos és új **PFA**-anyagokat a 7. ábra foglalja össze.



7. ábra: A hagyományos és az aggodalomra okot adó per- és polifluorozott alkilezett vegyületek [142]

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 [144].

A *perfluorozott alkilvegyületek* szénlánc (farki rész) kettő vagy több szénatomból áll, amelyhez töltéssel rendelkező feji rész csatlakozik. A töltéssel rendelkező csoportok rendszerint karboxilsavak vagy szulfonsavak.

A perfluorozott vegyületek két jelentős csoportja a *perfluor-alkilsavak* (**PFAA**, *perfluoralkyl acids*) és a *perfluor-alkán szulfonamidok* (**FASA**, *perfluoroalkane sulfonamides*). 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 (**PFCA**, *perfluoroalkyl carboxylic acids*) és sói, amelyek a fluorotelomer alkohol lebomlása során is keletkeznek. A környezetben leggyakrabban detektált **PFCA** a **PFOA**. A másik fontos **PFAA**-csoport a perfluor-alkán szulfonsavak (**PFSA**) és sói, amelyek közé a környezetben gyakran detektálható **PFOS** tartozik. A **FASA**-vegyületek, mint például a perfluor-oktán szulfonamid szintén lebomlási végtermékek, így a környezetben perzisztálnak, leggyakoribb képviselőjük a **PFOS**.

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 [144]. A szén-hidrogén kötés

a molekulát érzékennyé teszi a degradációra, emiatt számos polifluorozott molekula, amely perfluoralkil-csoportot tartalmaz, perfluorozott vegyületté bomlik.

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), a fluorotelomer szulfonsavak (FTSA), valamint a fluorotelomer karboxisavak (FTCA).

Sorsuk a környezetben

A PFA-vegyületek gyakran megtalálhatók a környezetben, még a sarkvidéki mélytengerekben is [3]. A vízi környezet mellett a PFOA- és PFOS-vegyületeket rendszeresen kimutatták háztartási porszívókban 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 karboxilsav prekursorai, amelyek számos kozmetikai termékben előfordulnak, valamint folttasztító 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 [145]. Számos PFA-vegyület 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 [146].

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 [143]. Rendszeresen detektálják humán biomonitoring vizsgálatokban [147]. 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 új generációs 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 (USEPA) 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 [148]. Az ivóvíz eredetű PFA potenciális veszélyét vizsgáló tanulmány eredményei alapján azt a következtetést vonták le, hogy az átlagos csapvíz fogyasztása nem jelent kockázatot [148]. Az USA Környezetvédelmi Hivatala a PFOS- és PFOA-vegyületekre határértéket javasol az ivóvízben (70 ng/l maximum összes koncentráció) [142].

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 [143, 147].

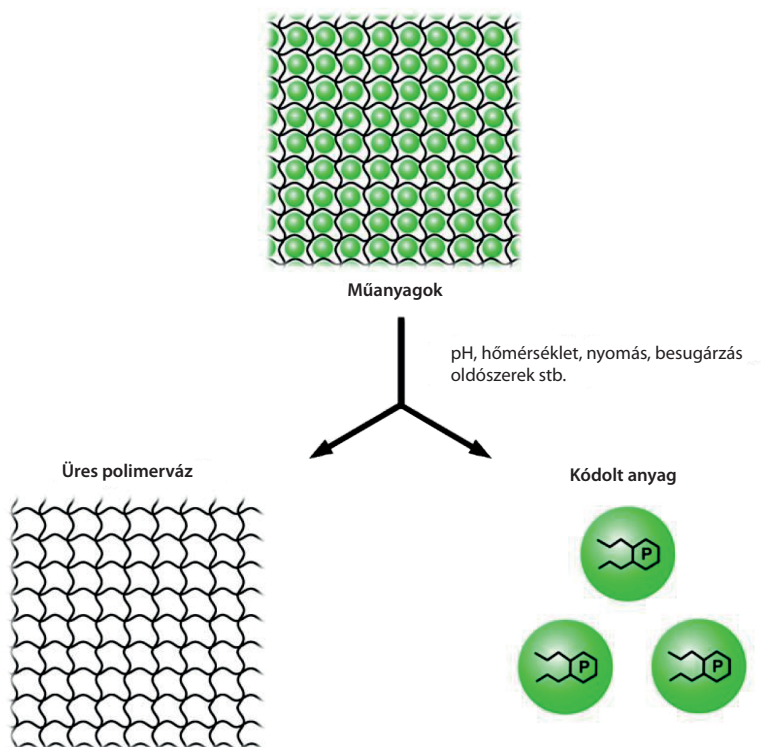
A perfluorkarbonok esetében nem találtak olyan összefüggést, amely humán kockázatot jelentene. Ettől függetlenül az antropogén hatásra környezetbe kerülő üvegházhatású gázok közül a legpotensebb és legtovább megmaradók közé tartoznak [143].

Lágyítók

A lágyítók olyan vegyületek, amelyek az anyagok rugalmasságát növelik. Előfordulásuk: műanyag termékek, csomagolóanyagok, epoxigyanták, 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 [149]. 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 [150]. A ftalátok kioldódásának sematikus rajzát a 8. ábra mutatja be [151]. Oldószerként és denaturálószerként, valamint filmképző anyagként is alkalmazzák, továbbá kozmetikumok készítésénél is felhasználják [152].

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 (dietil-hexil-ftalát), DnOP (dioktil-ftalát), DINP (diiznonil-ftalát) és DIDP (diizodecil-ftalát).

A legjobban szabályozott ftalát a dietil-hexil-ftalát (DEHP, *diethylhexyl phthalate*), amelyet főként a PVC-termékek lágyítására használnak, koncentrációja nem érheti el a 8 µg/l-t ivóvízben [103], de más ftalátok is szabályozás alá kerültek az EU-ban, amelyek a DEHP, DBP, BBP, DINP és DIDP.



8. ábra: A ftalátok migrációja a műanyagokból a környezetbe [151]

A nagy molekulásúlyú ftalátok (például DINP, DIDP, DOP, DEHP) adják az Európában használt ftalátok 80%-át. Ezeket a REACH rendelet is szabályozza. 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 [152]. Potenciális rákkeltő hatásuk miatt nem használhatók játékok, gyermekek számára készült termékek, kozmetikumok és orvosi eszközök gyártásánál [152].

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.

A reakcióban részt vevő alkoholok lehetnek C_1 (metanol) és C_{13} közöttiek, amelyek észterképzéssel kapcsolódnak a ftalát anhidridhez egyenes láncként (például di-tridecyl-ftalát) vagy néhány elágazással (például di-ciklohexil-ftalát). Egyes ftalátokban az egyik (butil-ciklohexil-ftalát) vagy mindkét (di-ciklohexil-ftalát) oldallánc tartalmaz ciklohexilcsoportot. Molekulásúlyuk a legrövidebb dimetil-ftaláttól (194,18 Da) a leghosszabb di-tridecyl-ftalátig (530,82 Da) változik. Azokat

a ftalátokat tekintjük alacsony molekulásúynak, amelyek észter oldalláncai 1–4 szénatomból állnak. A nagy molekulásúyak észter oldalláncai 5 vagy több szénatomból épülnek fel [153].

A ftalátoknak különböző sztereoizomerei léteznek különböző királis központú oldallánccal, például az etilelágazás a 2-etilhexanol oldalláncon a DEHP-t királis molekulává teszi három lehetséges izomerrel: RR, SS és RS. 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 [154].

Sorsuk a környezetben

A ftalátok rendkívül széles körben használt lágyítószerkezetek, csak 2011-ben 8 millió tonnát gyártottak a ftalátokat tartalmazó termékekből [155], 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 [156]. Bár az eredményeket nem közölték 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 [152]. 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 földről lefolyó vizekkel.

A ftalátok aromás szerkezete csökkenti a szennyvíztisztítóokban a lebontásuk hatékonyságát, így a felszíni vizekbe juthatnak.

A DEHP-t megtalálták felszíni és felszín alatti vizekben, valamint ivóvízből is kimutatták literenként néhány mikrogramm koncentrációban. Szennyezett felszíni és felszín alatti vizekből egyes helyeken több száz µg/l koncentrációt is detektáltak [103].

A ftalátok elsősorban ftalátot tartalmazó élelmiszer és víz fogyasztásával kerülnek az emberi szervezetbe, de belégzéssel 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 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.

Hatásuk

A ftalátok toxikusak több élőlényre. Rágcsálóknál 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 [152]. 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 a máj szövettani elváltozásait találták, 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 [103].

A ftalátokat az asztma kialakulásával is összefüggésbe hozták. Epidemiológiai és egyéb tanulmányok kimutatták, hogy a ftalátok részt vesznek a légutak strukturális változásában (például mirigymegnagyobbodás, megnövekedett simaizomtömeg, epitélium megváltozása stb.), amely asztma esetében is megfigyelhető elváltozás [152]. 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 [152].

A ftalátok alternatívájaként használt trimellitsavról még kevés irodalmi adat áll rendelkezésre, de úgy tűnik, hogy a ftalátoknál kevésbé toxikus [157].

Égészátlók

Az égészátlók (FR, *flame retardants*) olyan kémiai anyagok, amelyeket éghető termékekbe tesznek (például elektronikus készülékek, textíliák, műanyagok) annak érdekében, hogy csökkentsék a kigyulladás kockázatát [39]. Bár az égészátlók életmentők lehetnek, és fontosak a károk, veszteségek csökkentésében, több vegyületről kimutatták, hogy perzisztensek, toxikusak és károsak a környezetre és az emberi szervezetre [93]. Jelenleg 175 vegyületet, illetve vegyülethozortot tartanak számon égészátló tulajdonsággal. Három fő csoportjuk van, amelyet kémiai összetételük alapján határoztak meg:

- szervetlen,
- szerves halogénezett (brómozott, klórozott),
- szervesfoszfát-tartalmú égészátlók.

Évente kb. 2 millió tonna égészátlót gyártanak, 2006-ban Európában 465 ezer tonnát használtak, amelynek 10%-át a brómozott égészátlók (BFR, *brominated flame retardant*), 20%-át a szerves foszfát égészátlók teszik ki, e két vegyülethozort 85%-át a textiliparban használják fel [158]. A klasszikus égészátlók, a többszörösen brómozott difenil-éterek (PBDE, *polybrominated diphenyl ethers*) 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 égészátlók betiltását követően alternatív vegyületek, az ún. új brómozott égészátlók (NBFR, *novel brominated flame retardants*) használata terjedt el. Ma már ezeket is az új szennyezők közé sorolják, toxikus hatásuk miatt [39].

Az égésgátlók fizikai-kémiai tulajdonságai

A brómot és klórt tartalmazó égésgátlókat halogénezett égésgátlóknak is nevezzük. Kb. 75 brómozott és kevesebb klórozott égésgátlót ismerünk. Hatásmechanizmusuk alapja, hogy a tűz-zónában gátolják a gyökreakciókat. Folyadék, por és pellet formájában is előfordulnak [159]. 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%-áig klórozott.

A foszfortartalmú égésgátlókat (PFR, *phosphorus-containing flame retardants*) gépészetben használt műanyagoknál, poliuretán haboknál, hőre keményedő anyagoknál, borításoknál, textileknél alkalmazzák. 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 [158].

Sorsuk a környezetben

A brómozott égésgátlókból magas hőmérsékleten brómgyök szabadul fel, amely csökkenti az égés sebességét és a tűz terjedését [160]. A polibrómozott difenil-éterek (PBDE) a gyártás során emisszióval, 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 találhatók meg vízben oldott formában. Emiatt kevés tanulmány áll rendelkezésre mennyiségükről a folyóvizekben.

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 BDE-181 és BDE-183 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 [39]. 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**-k kivonása megtörtént, amelyek mennyisége már nem emelkedik, illetve csökkennő tendenciát mutat, emellett számos új, nem **PBDE**-vegyületet is kimutattak az Északi-sarkvidéken [39].

Az **OPFR**-vegyületek gyakran kémiaiilag nem kötődnek a kezelt anyaghoz (bútorok, textilbevonatok, **PVC**-műanyagok, poliuretán habok, síkosítók, hidraulikai folyadékok stb.), így könnyen kikerülnek a környezetbe volatilizációval, abrúzióval vagy kioldódással [161]. Jelenlétük a sarkkörökon 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 féléletidejük van.

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-butoxietil-foszfát), **TCIPP** (trisz-1-kloroizopropil-foszfát), **TCEP** (trisz-2-kloroetil-foszfát) és **TNBP** (trisz-n-butil-foszfát). Európában viszonylag kevés tanulmány áll rendelkezésre az **OPFR**-vegyületek mennyiségéről szennyvizekben, azonban egy átfogó európai vizsgálatban a 10 vizsgált **OPFR** mind kimutatható volt a 90 vizsgált szennyvíztisztító kifolyásában. A maximumkoncentrációk 71 ng/l (**TCEP**) és 43 ezer ng/l (**TBOEP**) között változtak [158].

A szennyvíztisztítás során a biológiai és kémiai lebomlás, valamint a folyadék/szilárd fázis elválasztása során csökken az **OPFR**-vegyületek koncentrációja, ami arra utal, hogy ezek a vegyületek biológiai és kémiai úton lebomlanak a szennyvíztisztítás során. Ezzel szemben a klórozott szerves foszfát égésgátlók (**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 környezet számára.

Hatásuk a környezetre és az egészségre

A **PBFR**-vegyületek karcinogén tulajdonságát feltételezik, állatkísérletek igazolták karcinogén hatásukat 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 [160, 162].

Nanoanyagok

A nanotechnológia folyamatosan növekvő iparág, a szén nanocsövek és a grafén (szénatomok hatszöges kristályrácsa, amely egyetlen atom vastag) felfedezése, valamint a nanoméretű részecskékben rejlő potenciálok megértése hatalmas lendületet adott a nanotechnológiának. A nanoanyagok (NM, *nanomaterial*) 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 nm – 100 nm-es tartományban van. [...] a fullerének, a grafén-pelyhek és az egyfalú szén nanocsövek, amelyek egy vagy több külső dimenziója 1 nm alatti, nanoanyagnak tekintendők” [163].

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 kontrasztanyagnak MRI során. Gyógyszerek célzott beviteléhez is használnak nanorészecskéket.

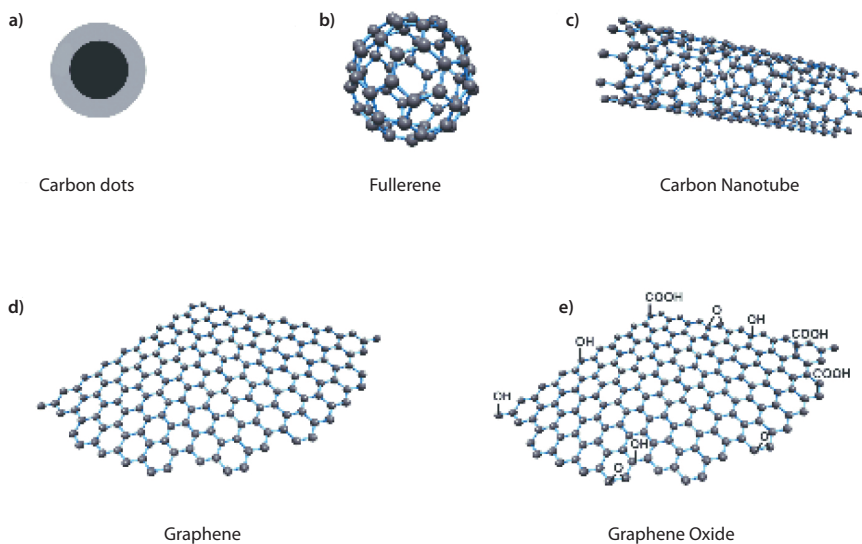
A mesterséges nanoanyagok (ENM, *engineered nanomaterials*) fontosabb csoportjai [164]:

1. fullerének (nanoszerkezetű szénmódosulatok),
2. nanocsövek,
3. kvantumpontok (félvezető nanokristályok),
4. nanoporok (fémoxidok).

A *fullerének* páros számú szénatomokból álló, üreges gömbszerű, ellipszis alakú vagy csöves szerkezetű molekulák (9. 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 [164, 165]. A fullerének alapját a *grafén* képezi, amely egyetlen atom vastagságú háló, a grafénben a szénatomok a méhsejtekhez hasonló kristályrácsban helyezkednek el. A *szén nanocsövek* (CNTs, *carbon nanotubes*) 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. ábra). 2–10 nanométer átmérőjűek (5–10 atom), jellemzően CdSe-, ZnS- vagy CdTe-vegyületek, de az EU-ban a kadmiummentes kvantumpontokat lehet csak használni [164].

A *nanoporok* közé tartozó *szilícium-dioxid*-porból (SiO_2) 2012-ig közel 1,5 millió tonnát gyártottak, így a harmadik legnagyobb mennyiségben termelt nanoanyag [166]. 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 [167].



9. ábra: Mesterséges nanoanyagok [168]

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 nanométerbe [169]:

- nanorészecskék, mindhárom külső mérete a nanométerben található;
- nanoszálak, két külső dimenziója van a nanométerben: 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 [170]:

- nanokompozit, szilárd anyag, amely legalább egy fizikailag vagy kémiaiilag megkülönböztetett nanométerű komponenst tartalmaz;
- a nanocsöveknek folyékony vagy szilárd mátrixa van gázfázissal töltve, ahol a gázzal kitöltött üreg nanométerű;
- nanoporózus anyag, olyan szilárd anyag, amely nanométerű pórusokat (nanopórusokat) tartalmaz;
- nanokristályos anyag, nanométerű kristályszemcséket tartalmaz.

Más forrásokban a nanoporózus anyagokat és a nanocsöveket néha nanoszerkezeteknek nevezik, mivel csak az üregek, és nem maguk az anyagok nanométerűek. Noha az ISO meghatározása csak a kerek nanoobjektumokat tekinti nanorészecskéknek, egyes források minden formához használják a nanorészecske kifejezést [171].

A nanorészecskék a klasszikus kolloidika rendszerezése alapján az ún. finom kolloidoknak felelnek meg. A nanoanyagok fizikai (például olvadáspont, vezetőképesség, felületi feszültség, hidrofób-hidrofil jelleg, mágnesezhetőség) és kémiai (például reakciókészség, oldhatóság, oldó-

dási 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 (ún. proteinkorona) alakul ki, és ez mint egy komplex anyagi rendszer vesz részt a további folyamatokban [172].

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 (például liposzómás C-vitamin) jelentősek az orvoslásban. A szén nanocsövek és a kémiai felépítésükben azokkal rokon grafén nanorétegek különleges transzportsajátságaik révén kerülhetnek az elektronikai ipar érdeklődésének középpontjába [173].

A nanorészecskék alakja általában közel gömbszerű, aminek 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 [173].

A nanorészecskék felülete általában elektromosan nem semleges (töltött). Különösen igaz ez a szerves nanorészecskékre, 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 [173].

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 [173].

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 orvosi diagnosztikai képalkotási eljárások során jelzőanyagként történik [173].

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,
- élelmiszer,
- 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 NO_2 , SO_2), nehézfémek (például réz, ólom, higany, kadmium), valamint biológiailag aktív anyagok (például PAH, peszticidek, mikroorganizmusok, fehérjék, nukleotidok, perzisztens szerves anyagok) megkötésére [167]. Mindezen folyamatok eredményeként újabb szennyező anyagok jönnek létre, például a fullerén aggregátumok (nC_{60}) 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) enzimikus 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 [174].

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 [167].

A nanorészecskék felszíni tulajdonságaik 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 Ajdary és munkatársainak [175] 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 egyensúlyzavarát okozza;
- a membránfehérjék strukturális változását okozza és megzavarja a sejtmembránon keresztül, valamint a sejten belüli transzportfolyamatokat is;
- megzavarja a sejtek, szövetek és szervek normál metabolizmusát, ezáltal aktiválja a gyulladást közvetítő anyagok szintézisét.

Üzemanyag-adalékok

Az üzemanyag-adalékok növelik az üzemanyagok oktánszámát és korróziógátlóként vagy sítóként is funkcionálnak, így lehetővé teszik nagyobb kompressziós arány használatát, ami nagyobb hatékonyságot és erőt eredményez. Az üzemanyag-adalékok több mint ötszáz vegyületet foglalnak magukba, 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 [167]. Az MTBE-t 15% térfogatarányban adagolják az üzemanyaghoz, növeli az oktánszámot, amely az égés hatékonyságát növeli, és csökkenti a szén-monoxid és egyéb káros anyag kibocsátását [4]. Az MTBE szintelen, kellemetlen szagú és ízű folyadék korlátozott vízdékonysággal (4 g / 100 g 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 talajrézecskekhez, viszonylag mobilis vegyületnek tekinthető. Kanadában vizsgálták ivóvízben. 250 felszín alatti vízbázisból ki tudták mutatni 5–3400 µg/l koncentrációban, a minták 60%-a 20 µg/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 veserákot mutattak ki MTBE-expozíció hatására, azonban ez a hatásmechanizmus emberben nem releváns. A vizsgálatok sem megerősíteni, sem egyértelműen kizárni nem tudták az MTBE humán karcinogén hatását, így további vizsgálatok szükségesek ennek a kérdésnek az eldöntésére [176]. MTBE-expozíció hatására oxidatív károsodást mutattak ki, állatkísérleteknél cinkhiányt és oxidatív stresszt okozott [177].

Fejezetzáró kérdések

1. Hol alkalmazzák a poliklórozott bifenileket, mit tud a szabályozásukról?
2. Hogyan jutnak a **PCB**-k a környezetbe?
3. Mi a **PCB**-k sorsa a környezetben?
4. Melyek a **PCB**-k egészségkárosító hatásai?
5. Hol alkalmazzák a biszfenolokat, mit tud a szabályozásukról?
6. Hogyan jutnak a biszfenolok a környezetbe?
7. Mi a biszfenolok sorsa a környezetben?
8. Melyek a biszfenolok egészségkárosító hatásai?
9. Melyek a ftalátok egészségkárosító hatásai?
10. Mik azok a per- és polifluorozott alkilvegyületek (**PFC**)?
11. Hol alkalmazzák a **PFC**-ket, mit tud a szabályozásukról?
12. Hogyan jutnak a **PFC**-k a környezetbe?
13. Mi a **PFC**-k sorsa a környezetben?
14. Melyek a **PFC**-k egészségkárosító hatásai?
15. Mik azok a lágyító anyagok, hol alkalmazzák ezeket az anyagokat?
16. Mik azok a ftalátok, melyek a felhasználási területei?
17. Mit tud a ftalátok szabályozásáról?
18. Hogyan jutnak a ftalátok a környezetbe?
19. Mi a ftalátok sorsa a környezetben?
20. Mik azok az égésgátló anyagok, mit tud a szabályozásukról?
21. Hogyan jutnak az égésgátlók a környezetbe?
22. Mi az égésgátlók sorsa a környezetben?
23. Melyek az égésgátlók egészségkárosító hatásai?
24. Mik azok a nanoanyagok?
25. Hogyan lehet csoportosítani a nanoanyagokat?
26. Mi a nanoanyagok sorsa a környezetben?
27. Melyek a nanoanyagok környezeti és egészségkárosító hatásai?
28. Mik azok az üzemanyag-adalékok, miért alkalmazzák ezeket a vegyületeket?
29. Hol alkalmazzák az **MTBE**-t?
30. Hogyan jut az **MTBE** a környezetbe, mi a sorsa?
31. Melyek az **MTBE** egészségügyi vonatkozásai?