

Magyar

Kémiai Folyóirat

Kémiai Közlemények

125. ÉVFOLYAM, 2019

2

A Magyar Kémikusok Egyesülete tudományos folyóirata
A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztályának közleményei
Magyar Kémiai folyóirat 125. évfolyam, 2. szám 45-96. oldal, 2019

Útmutatás szerzőknek

A Magyar Kémiai Folyóirat fő feladata egyrészt a magyar kémiai szaknyelv folyamatos ápolása, s a kémiai tudomány fejlődéséhez, az aktuális tudományos újításokhoz alkalmazása, egyidejűleg a minél teljesebb körű szakmai információ-csere késedelem nélkül biztosítása, s az, hogy magas szakmai színvonalon tegye hozzáférhetővé az érdeklődők számára a hazai és külföldön élő magyar kémikusok kiemelkedő tudományos kutatási eredményeit, sikereit és mutassa be a kémiai tudományok világszerte bekövetkező fejlődését, változását, a kémia legfrissebb vívmányait, alkalmazásait, az érdeklődés gyújtópontjába kerülő területeit, másrészt, hogy segítséget nyújtson következő kémikus nemzedékeknek a kémiai tudomány anyanyelven való megismeréséhez, a kémiai ismeretek, fogalmak szakmailag helyes és pontos magyar nyelvű kifejezéseinek megtanulásához.

A Magyar Kémiai Folyóirat negyedévenként jelenik meg. Eredeti magyarnyelvű közleményeket – az alább megadott, szigorúan korlátozott terjedelemben, a nemzetközi tudományos folyóiratok átlagos színvonalát elérő munkák esetén – jelentet meg, előnybe részesítve fiatal kutatók első önálló közleményeit. Összefoglaló cikkeket közöl (felkérés alapján) hazai kiemelkedő teljesítményű kutatóműhelyek hosszabb idő alatt elért eredményeiről, hazai nemzetközi konferenciákról, a nemzetközi érdeklődés gyújtópontjába került kutatási területekről, bemutatva a friss eredményeket, fejlődési irányokat, s ha van, a hazai hozzájárulást, külföldön élő, sikeres magyar származású vegyész-kutatók munkájáról, a szomszédos országokban, határainkon kívül működő magyar kémikusok közzétételre érdemes tudományos eredményeiről. Helyet kapnak a folyóiratban könyvismertetések, kémiai és rokontárgyú kiadványokról. Külön rovatként közli a korábban már a Magyar Kémiai Folyóirat-ba beolvadt Kémiai Közlemények profiljából átvéve akadémiai székfoglalók, MTA doktora címért megvédett értekezések és PhD-dolgozatok összefoglalóit és akadémiai fórumokon elhangzott egyes előadások rövidített változatát. Idegen nyelven már közzétett cikkek másod-közlését a folyóirat nem vállalja. Terjedelem túllépést csak a szerkesztőbizottság hozzájárulásával, a többlet terjedelem megváltása ellenében fogad el.

Az egyes közlemény-fajták térítésmentesen, szerkesztőbizottsági hozzájárulás nélkül kitölthető terjedelme (nyomtatott oldalak):

1. Összefoglaló közlemények a) jelentős, aktuális kutatási terület legújabb nemzetközi eredményeiről: max. 8 + 1 oldal angol nyelvű kivonat, b) kiemelkedő hazai kutatóhelyek újabb eredményeiről, ill. c) külföldön alkotó magyar származású kiemelkedő elismertségű kutatók munkásságáról: max. 6 + 1 oldal angol nyelvű kivonat.

2. Eredeti közlemények: új tudományos eredményeket bemutató, lektorált magyar nyelvű közlemények: max. 4 + 1 oldal angol nyelvű kivonat. Előnyt élveznek fiatal kutatók (pl. kiemelkedő PhD értekezések összefoglalója) és határon túli magyar kutatók munkái.

3. A "Kémiai Közlemények" rovatban a) Akadémiai székfoglaló előadások rövidítve és b) MTA Doktora védések anyagának összefoglalói: max. 4-4, továbbá c) a Szerk. Bizottság, vagy az MTA Kémiai Tud. Osztálya által kiválasztott és az Osztály szervezésében elhangzott előadás összefoglalója: max. 2 oldal + féloldalas angol nyelvű kivonat.

4. Könyvismertetés: max. fél oldal.

A megadott maximális terjedelemtől esetenként a Szerkesztő Bizottság - a költség-többlet szerző általi megtérítése ellenében - hozzájárulhat.

A papír-alakú bírálatokat a következő címre kérjük eljuttatni: 1111 Budapest, Szent Gellért tér 4, BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék, Szerves Kémia Csoport, Huszthy Péter szerkesztő.

Az ELTE címet (ebben a formában: Magyar Kémiai Folyóirat, főszerkesztő, c/o ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 1528 Budapest 112., Pf. 32.) csak akkor használják, ha kimondottan a főszerkesztőnek szóló levélről van szó (pl. reklamáció - mondjuk elfogult bírálat, plágium, etc. esetében).

Az irodalmi hivatkozásoknál a DOI számokat is kérjük feltüntetni.

A kézirat elkészítését segítő mintafájlt, valamint a részletes formai követelményeket a folyóirat honlapján találja meg:

<http://www.mkf.mke.org.hu>

Magyar Kémiai Folyóirat

HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

és

MTA Kémiai Közlemények

A Magyar Kémikusok Egyesületének lapja

Megindította Than Károly 1895-ben

Főszerkesztő: Sohár Pál**A szerkesztőbizottság tagjai:**Baranyai András, Felinger Attila, Gelencsér András,
Keglevich György, Szilágyi László, Wölfling János**Szerkesztő:** Huszthy Péter**Vendégszerkesztők:** Salma Imre és Zsigrainé Vasánits Anikó**Technikai szerkesztő:** Molnár István**TARTALOMJEGYZÉK**

Papp Sándor, Salma Imre, Zsigrainé Vasánits Anikó:
Környezetkémiai kutatások az életminőség javítása
érdekében.
Előszó 47

KÖZLEMÉNYEK

Dékány Imre: Környezet és kémia: határterületek
és határfelületek 49

*Heltai György, Horváth Márk, Fekete Ilona, Halász
Gábor, Kovács Katalin, Takács Anita:* Potenciálisan
toxikus elemek mobilitásának jellemzése a
talaj/víz/üledék/légkör rendszerben 53

Simonné Sarkadi Livia: Élelmiszer előállítás,
élelmiszer- biztonság és a fenntartható környezet
kapcsolata 59

*Salma Imre, Németh Zoltán, Varga Veronika,
Weidinger Tamás:* Légköri nukleáció és
következményei 64

Bélteky Péter, Rónavári Andrea, Kónya Zoltán:
Nanotechnológia a környezettudományban –
nanorészecskék kölcsönhatása a környezettel 70

CONTENTS

Sándor Papp, Imre Salma, Anikó Zsigrainé Vasánits:
Environmental chemistry research for improving
quality of life
Preface 47

PAPERS

Imre Dékány: Environment and Chemistry: Borders
and Interfaces 49

*György Heltai, Márk Horváth, Ilona Fekete, Gábor
Halász, Katalin Kovács, Anita Takács:* Characterization
of environmental mobility of potentially toxic elements
in the soil/water/sediment/atmosphere system 53

Livia Simonné Sarkadi: Food production, food safety
and the relationship between a sustainable
environment 59

*Imre Salma, Zoltán Németh, Veronika Varga, Tamás
Weidinger:* Atmospheric nucleation and its
consequences 64

Péter Bélteky, Andrea Rónavári, Zoltán Kónya:
Nanotechnology in environmental science – the
interactions of nanoparticles with the environment 70

<i>M. Nagy Noémi, Kónya József: Környezeti radioaktivitás</i>	75	<i>Noémi M. Nagy, József Kónya: Environmental radioactivity</i>	75
<i>Janovák László, Deák Ágota, Mérai László, Tallósy Szabolcs Péter, Dékány Imre: Öntisztuló felületek alkalmazása szerves anyagok eliminálására, ill. biológiai rendszerek ártalmatlanítására</i>	83	<i>László Janovák, Ágota Deák, László Mérai, Szabolcs Péter Tallósy, Imre Dékány: Photoreactive hybrid layers with dual self-cleaning and photocatalytic properties for elimination of surface bacteria</i>	83
<i>Mika László Tamás, Náráy-Szabó Gábor: Konzervatív evolúció a zöld kémiában</i>	91	<i>László Tamás Mika, Gábor Náráy-Szabó: Conservative evolution in green chemistry</i>	91

Előszó: környezetkémiai kutatások az életminőség javítása érdekében

PAPP Sándor^{a,*}, SALMA Imre^b és ZSIGRAINÉ VASANITS Anikó^b

^aPE Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék, Egyetem u. 10., 8200 Veszprém, Magyarország

^bELTE Kémiai Intézet, Pázmány Péter stny. 1/A, 1117 Budapest, Magyarország

A civilizációs struktúrák úgynevezett hármas nagyrendszerként határozhatók meg, amelynek egyik eleme a társadalom (szocioszféra) a maga értékészletével, érdektagságával, intézményeivel, politikai, jogi, garanciális rendszereivel. A másik elem a gazdasági-technológiai rendszerek, objektumok összessége (techno-ökonoszféra), tehát az emberi aktivitás nyomán kialakult művi világ (második valóság), a harmadik részrendszer pedig a természet (ökoszféra) – első valóság, teremtett világ –, mely magában foglalja a három természeti elemet (föld, víz, levegő) és az élőszervezetek bennük található összességét.

Az egyes részrendszerek közötti kapcsolatok mechanizmusa a következő: a technoszféra működése során a természeti rendszerekből nyersanyagokat és energiahordozókat vonnak ki, ezekből árucikkeket és szolgáltatásokat állítanak elő, amelyeket a társadalom elfogyaszt, illetve igénybe vesz, s ezen folyamat közben környezetterhelés (termelési, illetve fogyasztási hulladékok) jön létre.

A 20. század második felére az ember anyagcseréje természeti környezetével eddig még soha nem volt mértékűvé változott. A civilizációs fejlődés hosszú szakaszában a technoszféra mint rendszer méreteit tekintve nem volt összevethető az ökoszférával, azaz a technikai növekedés nyersanyag- és energiaigényének kielégíthetősége gyakorlatilag korlátlanul látszott, másfelől a termelési és fogyasztási hulladékot az ökoszféra képes volt maradéktalanul tolerálni. Napjainkban a nyersanyag- és energiaforrások végességét, továbbá a környezet hulladéktűrő képességét illetően bizonyos korlátok egyre határozottabban kirajzolódnak.

Kémiai ismereteink döntő többsége a techno-ökonoszféra igényeiből kiindulva született meg, s művi laboratóriumokban főként olyan anyagok szintéziséhez és tulajdonságainak vizsgálatához kapcsolódik, amelyek természeti körülmények között nem jönnek létre. Az eddigiekben viszonylag kevesebb szó esett természeti környezetünk kémiai jellegéről, s arról is, hogy a nyersanyagok és energiahordozók kitermelésével, továbbá hulladékok visszajuttatásával annak spontán kémiai folyamatait, a kémiai elemek biogeokémiai körforgását – lokálisan, regionálisan vagy globálisan – milyen mértékben befolyásoljuk.

A környezeti kémia relative fiatal tudománya ezekre a kérdésekre keresi a választ. Az a hihetetlen mértékű

aktivitás, amely az emberiséget a 20. század második felének kezdete óta jellemzi, fejlődésének új dimenziókat adott. Ehhez szem előtt kell tartanunk, hogy a kutatások eredményeként eddig sok millió kémiai vegyületet állítottak elő és jellemeztek. A világ vegyipara pedig évenként sok százmillió tonna vegyi anyagot termel. Ezek jó része ún. természetidegen vegyület. A bányászati tevékenységek, valamint más, természetátalakító munkák során lelőhelyeikről évente igen nagy mennyiségben mozdítunk el szerves és szervetlen anyagokat. A nagyvárosokban – viszonylag kis és behatárolt területen – hatalmas mennyiségű hulladék keletkezik. Ily módon a civilizációs társadalmak igen nagy számban és mennyiségben juttatnak kémiai anyagokat a környezetbe, amelyek a természeti környezet anyagforgalmába és kémiai reakcióiba bekapcsolódva, azokat jelentősen módosíthatják.

A környezeti kémia több kémiai diszciplína sajátos csomópontját képezi, és egyben tükrözi a természet és a társadalom korunkban megnyilvánuló viszonyának alapvető aspektusait. A maga módján egyfajta természetfilozófia, melynek társadalomfilozófiai vonatkozásai kézenfekvőek. Az emberi aktivitás az elmúlt évtizedekben számos biogeokémiai körfolyamat jelentős meggyorsítását idézte elő (pl. biológiai esszenciális kémiai elemek) és új ökológiai kérdéseket fogalmazott meg. Ezen kérdések közül többre a kémia alapvető törvényszerűségeinek ismeretében választ adhatunk. Ám ennek kapcsán figyelemmel kell lennünk arra, hogy a természeti környezetben, mint „globális reakcióterben” lejátszódó kémiai folyamatok rendszerint sokkal összetettebbek és más dinamikájúak, mint a szokásos művi laboratóriumokban vagy a kémiai technológiákban célirányosan végrehajtott anyagátalakulással járó kémiai reakciók. A természeti környezetben olyan reakciókról van szó, amelyek nyitott rendszerben mennek végbe, ahol többnyire nagyon sok reakciópartnerrel kell számolnunk, és amelyekben kémiai, fizikai és biológiai folyamatok kapcsolódnak össze.

Ezeknek a kémiai összefüggéseknek az ismerete az emberiség előtt álló ökológiai problémák megoldásához döntő módon hozzájárulhat. A probléma tárgyilagos bemutatása, korunk gyakran ebben a tekintetben is hiszterizált légkörében, rendkívül fontos; súlyponti kérdések: a természeti környezetben lejátszódó kémiai folyamatok termodinamikai és kinetikai alapjai, a reakciómechanizmusokkal összefüggő ismeretek, továbbá

* e-mail: papp.sandor.36@gmail.com

az antropogén beavatkozás természetes ökoszisztémákra gyakorolt hatásának kémiai következményei.

A környezatkémiai kutatások – az elmondottak szerint – meghatározó szerepet játszanak a társadalmak életminőségének materiális tényezői tekintetében. Ezek – szükséges fogyasztást szem előtt tartva és nem tekintve a presztízs-, illetve a zabolátlan fogyasztást – a következők: tiszta levegő, iható víz, ehető élelem, elegendő ruházat, megfelelő lakhatás. A kapcsolat magyarázatra aligha szorul. Ám az életminőségnek vannak spirituális tényezői is: filozófia/tudomány, művészetek, zene, irodalom, vallás. Az európai kultúrkörben az első utalást erre a Bibliában olvashatjuk (Mt. 4,4). De a szakrális mellett a profán utalásokat is ismerhetjük a Maslow-féle ún. motivációs piramistól kezdve az irodalmi példákig bezárólag. A piramis alján a létfenntartáshoz kapcsolódó szükségletek helyezkednek el. Felfelé haladva a biztonsági, majd a szociális szükségletek találhatók. Ezt az elismerés iránti szükséglet követi, a csúcson pedig az önmegvalósítás szükséglete áll. A szükségletek hierarchikusak, előbb az alacsonyabb szinteket kell kielégíteni, hogy a magasabb szintűek működésbe léphessenek. (Bár ennek az „éhező tudós és művész” vagy a valamilyen magasabb cél érdekében „éhségstrájkot” folytató személy példája ellentmondani látszik.) De ideidézhetjük Ady Endre sorait is: „Éhe kenyérnek, éhe a Szónak, éhe a Szépnek hajt titeket” (Csák Máté földjén). (Azt valamennyien ismerjük, hogy a versben felvázolt vízió mivé lett, de ezért legkevésbé a költőt terheli felelősség.)

Látjuk tehát, hogy az ember és a környezet kapcsolatrendszerre meglehetősen összetett. A kémiai vonatkozások tudományos megismerését és megértését szolgálja az MTA Környezeti Kémiai Munkabizottság. A

szervezet főbb céljai: áttekinteni és megvitatni a környezeti kémia újabb, hazai tudományos eredményeit, a szakterület fejlődését, a fontosabb nemzetközi tendenciákat és a közös kutatási irányokat, erősíteni a multi-diszciplináris együttműködést, valamint lehetőséget adni szakmai műhelyek bemutatkozására, továbbá az akadémiai és ipari/szabályozási területen dolgozó kollégák találkozására. Jelen különszámban azoknak az előadásoknak az írásos változatát mutatjuk be, amelyek az MTA Kémiai Tudományok Osztálya és a Környezeti Kémiai Munkabizottsága által közösen megrendezett, *Környezatkémiai kutatások az életminőség javítása érdekében* című előadói ülésen hangzottak el a Magyar Tudomány Ünnepe rendezvénysorozat keretében 2017. november 8-án.

Talán nem eretnek gondolat az az óhajtás sem, hogy gyümölcsöző lehetne a jövőben egy olyan előadás-sorozat, ahol a materiális, illetve spirituális tényezőkkel kapcsolatos ismeretek letéteményesei egymást kérdezhetnék, egymásnak válaszolhatnának. Szervezőként és helyszíniként ehhez a Magyar Tudományos Akadémiánál méltóbbat aligha találhatnánk. Az esemény kapcsán válasz születhetne arra az elmúlt évtizedekben mellőzött kérdésre, mi az ember, mi az emberi létfeladat? Biztonságra vagy bizalomra vágyunk, személy és közösség, szeretet és jog, ember és a történelem, ember és a hagyomány...

Mennyivel több és étellelibb ez a csokor, mint a kedélytelen, száraz, pozitívista vélemény: az ember termelési és fogyasztási tényező!

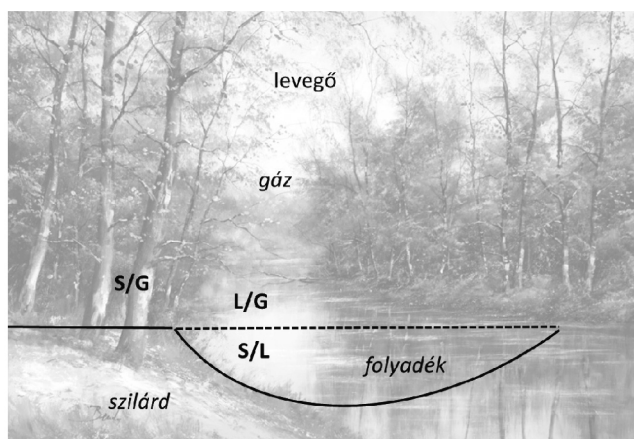
Környezet és kémia: határterületek és határfelületek

DÉKÁNY Imre*

Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, 6720 Szeged, Aradi v.t.1., Magyarország

1. Bevezetés

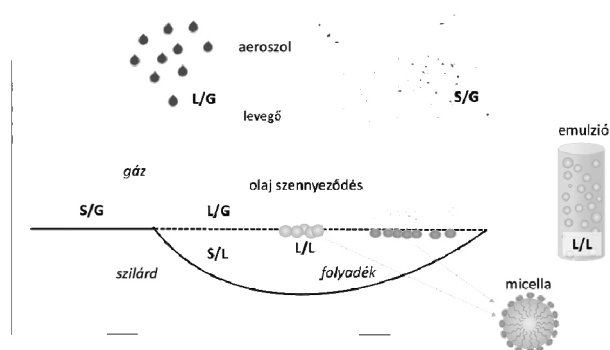
Természetes környezetünket vizsgálva feltűnik számunkra, hogy a különböző felületek találkozása (szilárd/folyadék/gáz) számtalan példát találhatunk^{1,2}. Így első közelítésben vizsgáljuk meg egy folyó partját, ahol a mederben lévő víz számos oldott anyagot tartalmaz amely érintkezik a meder szilárd anyagával, ahol a legkülönbözőbb ásványfeleségek fordulnak elő. De ez a szilárd talajfelszín találkozik a levegővel, ahol a megfelelő és az adott kontinens sajátosságaira jellemző növényzet található és tekintettel a folyómederben lévő természetes vízre, a víz környezetében magas páratartalommal jelen vannak a levegő gázfázisában azok a folyadék cseppek, amelyekben számos oldott anyag, különböző molekulák fordulhatnak elő (1. ábra).



1. ábra. A határfelületek megjeleníthetők Benda Zoltán: „Folyóparti nyugalom” című festményén.

A folyadék elpárolgása következtében természetesen kialakulnak nagyobb légköri magasságokban a megfelelő felhők, amelyekből visszakapjuk a csapadékot egy kondenzációs folyamat során. Ezen felhők szerkezete a gázban/levegőben szétoszlott vízcseppeket jelentik, amelyeket aeroszoloknak is nevezhetünk. Ugyanakkor számolni kell azzal, hogy a folyómederben lévő víz találkozik az esetlegesen odakerülő szerves folyadékokkal, növényi olajokkal, esetleg szénhidrogén származékokkal, amelyek bejuthatnak a talaj pórusos szerkezetébe és onnan beszivároghatnak a folyómederben lévő vízbe. Ebben az esetben viszont folyadék-folyadék határfelület kialakulásával kell számolni, ami egyenletesen eloszlott szerves folyadékcseppeket jelent a vizes fázisban. Abban az esetben, ha a környezet pl. mosószerekkel szennyeződik, vagy a mosószerek diffundálnak a talaj kapillárisaiba, akkor

a szerves folyadék cseppek diszpergálódhatnak (szolubilizálódhatnak) a vizes fázisban és micellákat képeznek². További szerves anyagmennyiségnek az élővízbe való bejutása az emulziók képződéséhez vezethetnek, amennyiben megfelelő mennyiségű mosószert (felületaktív anyag) áll rendelkezésünkre (2. ábra).



2. ábra. A különböző halmazállapotú anyagok határfelületi érintkezése új diszperz rendszerek keletkezését jelenti a környezetünkben.

A fentiek figyelembe vételével tehát meg van a lehetőségünk arra, hogy szisztematikusan vizsgálni tudjuk a környezetünkben keletkező diszperz rendszerek tulajdonságait a különböző fázisok találkozási folytán kialakuló határfelületek csoportosítása szerint^{2,3}. A határfelületi rétegek képződése a fázisok közötti molekuláris kölcsönhatások eredménye, amely erők a határrétegben - az erőter inhomogén és anizotróp jellege miatt - a molekulák feldúsulását jelenti. A képződött adszorpciós réteg (határfelületi fázis) jellemzése a határfelületi termodinamikai potenciál függvényekkel kvantitatíve megadható. Itt meg kell jegyezni azt, hogy a rétegek molekuláris rendezettségét és szerkezetét a belső fázis tulajdonságai (pl. koncentrációja, kémiai potenciálja) határozzák meg³. Ez a technológia számára azt jelenti, hogy a képződött diszperz rendszerek kinetikai állapotát a belső (tömbi) fázis tulajdonságainak célszerű megválasztásával szabályozhatjuk.

2. Folyadék-gáz és szilárd-gáz határfelületek

Amennyiben a levegőben – mint gázfázisban – folyadékcseppeket diszpergálunk vagy kondenzációs folyamatok során a telített vízgőzből folyadékcseppek keletkeznek, aeroszolokhoz jutunk. Természetesen a rendszert tovább bonyolítja az, hogy a levegőben lévő porszemcsék – amelyek a nanométeres tartománytól akár a több száz mikrométeres tartományig terjednek – a levegő áramlásának

* e-mail: i.dekany@chem.u-szeged.hu

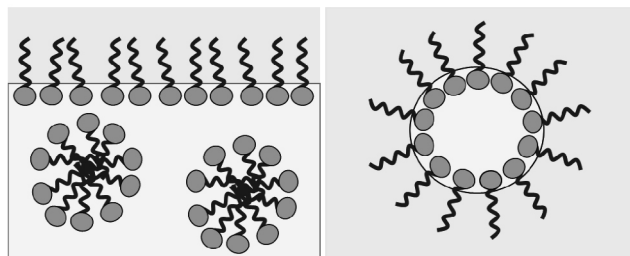
következtében újabb határfelület típus alakul ki, ez pedig a szilárd-gáz határfelület. Ennek következtében azzal is számolni kell, hogy úgy a szilárd porszemcsék felületén, mint a talajt alkotó komponensek (szilikátok, agyagásványok stb.) felületén adszorpciós folyamatokkal kell számolni, amelyeket a határfelületi fizikai kémiában megadott összefüggések ismeretében kvantitatív módon írhatunk le és ezen összefüggések ismeretében előre ki tudjuk számítani azokat az anyagmennyiségeket, amelyeket a szilárd anyag megköt és ezek a megkötött anyagok a környezetre káros anyagok is lehetnek. Ebből a szempontból tehát fontos annak ismerete, hogy előre meghatározzuk a környezetvédelmi technológiákban azokat a technológiai paramétereket, amelyek ismeretében akár az aeroszolok megkötése, a levegő tisztítása és a talajok kármentesítése megtörténhet.

A folyómederbe érve közvetlen példát látunk a szilárd-folyadék határfelületek megjelenésére, ahol pl. a vizes fázisban lévő oldott anyagok a folyómedret alkotó pórusos szerkezetű talajkomponensekkel érintkeznek. A szilárd-folyadék határfelületi adszorpció ismerete tehát fontos a talajban, ill. a folyadékmederben megkötött anyagmennyiségek meghatározása vonatkozásában, vagyis ebben az esetben is az adszorpciós izotermák ismeretében számításokat végezhetünk a környezetvédelmi technológiák pontosításához. Mivel első közelítésben vizes közegből történő adszorpció a legfontosabb számunkra, lényeges, hogy az oldatban lévő különböző elektrolit komponensek (nátrium-, kalcium-, magnézium sók) milyen módon kötődhetnek a szilárd-folyadék határfelületen. Talán a legfontosabbak az egyszerű fizikai adszorpciós folyamatok mellett az ioncsere folyamatok. Ennek következtében pl. jelentős mennyiségű környezetre káros nehézfém ionok kötődnek meg a talajokban, ill. a folyómederben. Abban az esetben, ha a folyóba mosószerek, gyógyszermolekulák kerülnek, ezek adszorpciójával is számolni kell, amelyek veszélyeztetik a környezetünket, tekintettel arra, hogy az adszorpciós folyamatok során jelentős mennyiségű káros anyag dúsulhat fel a szilárd adszorbens felületi rétegében.

2.1 Folyadék-folyadék határfelület

A vizes fázis érintkezhet vízzel nem elegyedő szerves folyadékokkal (szénhidrogének, növényi olajok, zsírok), amelyek ugyan nem tudnak elegyedni a jelentős polaritás különbség miatt a vizes fázissal, de tekintettel arra, hogy szennyező anyagként a környezetbe kerülő mosószerek jelen vannak, a kolloidkémiai jól ismert emulzióképződési folyamatok jöhetnek létre, amelyek következtében folyadék-folyadék határfelületi emulziós rendszerek keletkeznek. Ezen folyamatoknak jelentősége a környezetvédelem mellett a kőolaj kitermelésben van, tekintettel arra, hogy a kőolaj fontos energiahordozó és vegyipari alapanyag is. Az olajos fázis folyadékba juttatása során – amely nagyon veszélyes a környezetre – ún. szolubilizációs folyamatokban a szerves molekulák a tenzid micellákba záródhatnak be. Ezek mérete néhány nanométertől néhány száz nanométerig terjedhet. A veszély abban rejlik, hogy ezek a részecskék már mikroszkóp alatt sem láthatók, jelenlétük csak fényszórásmérésekkel

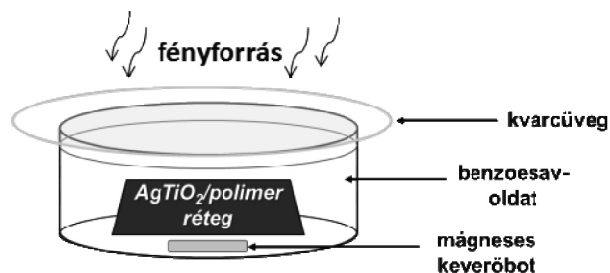
igazolható. Vagyis a szolubilizációs folyamatban a mindennapi életvitelben nem észlelhető „vizes fázisban való oldódás” történik, amely számos veszélyes anyag élővízbe, ill. ivóvízbe való bevitelét jelentheti. Tekintettel ezen szerves szennyezők igen alacsony koncentrációjára (néhány ppm) csak precíz analitikai módszerek birtokában lehetséges ezek kimutatása (3. ábra).



3. ábra. A tenzid és gömbmicellák vizes és szerves közegben.

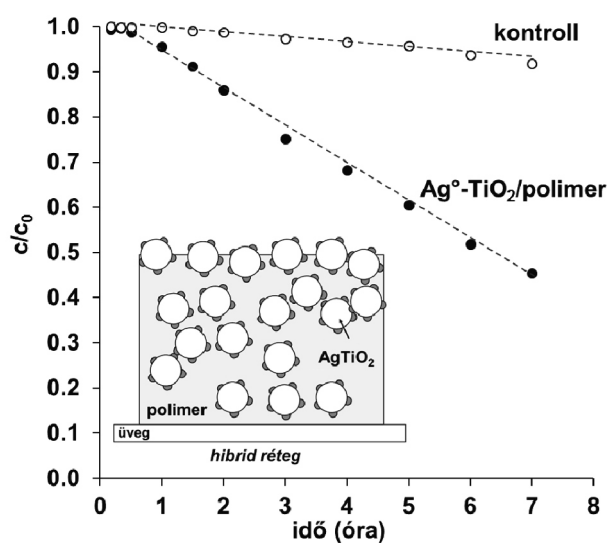
3. A környezetvédelmi technológiák alkalmazása a szennyezések eltávolítása céljából

A környezetvédelmi technológiák irodalma rendkívül szerteágazó és az elmúlt évszázadban számos technológiát dolgoztak ki a vegyészek és a mérnökök, tekintettel arra, hogy a környezet tisztasága alapvető számunkra. Ezért a hagyományos környezet tisztítási eljárásokkal ezen bevezetőben nem tudunk foglalkozni, csupán a szilárd-folyadék ill. a szilárd-gáz határfelületen alkalmazható tisztítási technológiák vonatkozásában szeretnénk bemutatni a fotokatalitikus tisztítás elvét, amely lényegében a határfelületi fizikai-kémia egyik alkalmazási lehetősége a napenergia felhasználásával a környezetvédelmi technológiában ^{4,5}.



4. ábra. A fotokatalitikus bontáshoz alkalmazott kísérleti berendezés.

Ezen folyamatok közül a 4. ábrán bemutatott fotoreaktor működtetésével javasolunk levegő ill. folyadék tisztítási technológiákat. A fotokatalitikus működtetés lényege abban áll, hogy a szilárd-gáz határfelületen ill. a szilárd-folyadék határfelületen a napfény energiájával működtetünk olyan fotokatalizátorokat, amelyek felületén az adszorpciós rétegükben megkötött szennyezés oxidálódik és pl. a szerves molekulák teljes mineralizálódása végbe megy, amely szénhidrogén vegyületek esetében a szén-dioxid végtermék keletkezését jelenti ⁶⁻⁸. Az 5. ábrán példát láthatunk egy nanoezüst részecskével módosított titán-dioxid-polimer-hibrid (Ag-TiO₂) film felszínén lebontható szerves molekulák fotokatalitikus lebontására, amelyen láthatjuk, hogy a besugárzási idő előre haladásával a szilárd-folyadék határfelületen megkötött szerves molekulák mineralizálódnak.



5. ábra. Szerves molekulák fotokatalitikus bontása vizes oldatban Ag-TiO₂/polimer hibrid fotokatalizátor rétegen.

Hivatkozások

- Ostwald, Wo. Die Welt der vern?chlassigten Dimensionen. Verlag von Steinkopf, Dresden und Leipzig **1916**.
- Buzágh, A. Kolloidika I. II/2 Akadémiai Kiadó. **1946**, Budapest.
- Schay, G. Surface and Colloid Science, Matijevic, E. (ed) Wiley, London **1969**, 2, 155.
- Veres, Á.; Rica, T.; Janovák, L.; Dömök, M.; Buzás, N.; Zöllmer, V.; Seemann, T.; Richardt, A.; Dékány, I. *Catal. Today* **2012**, 181, 156–162., <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.05.028>
- Tallósy, S. P. Ph.D. Dissertation, University of Szeged, 2016.
- Veres, Á.; Ménesi, J.; Juhász, Á.; Berkesi, O.; Ábrahám, N.; Bohus, G.; Oszkó, A.; Pótári, G.; Buzás, N.; Janovák, L.; Dékány, I. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, 292, 207–217. <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3063-1>
- Tallósy, S. P.; Janovák, L.; Nagy, E.; Deák, Á.; Juhász, Á.; Csapó, E.; Buzás, N.; Dékány, I. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 371, 139–150., <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.202>
- Tallósy, S. P.; Janovák, L.; Ménesi, J.; Nagy, E.; Juhász, Á.; Dékány, I. *J. Adv. Oxid. Technol.* **2014**, 17, 9–16., <https://doi.org/10.1515/jaots-2014-0101>

Environment and Chemistry: Borders and Interfaces

1. Introduction

Looking at our natural environment, it is apparent that there are numerous examples of different surface contact (solid / liquid / gas)^{1,2}. Thus, in a first approximation, we investigate a river bank where the water in the basin contains a number of dissolved substances which are in contact with the solid material of the bedrock where the most diverse minerals occur. But this solid surfaces where there is a suitable vegetation typical of the given continent contact with the air and in view of the natural water in the river bed, there are small droplets in the gas phase of the air with high humidity in which different molecules are solved (Fig. 1). Due to the evaporation of the liquid, naturally, at the higher atmospheric heights, the appropriate clouds are formed from which the precipitate is recovered during a condensation process. These clouds are composed of water droplets dispersed in the air which can also be called aerosols (Fig. 2). At the same time, it must be borne in mind that water in the river bed meets with potentially exiting organic liquids, vegetable oils, or hydrocarbon derivatives that can penetrate into the porous structure of the soil and infiltrate the water in the river bed. In this case, however, organic liquid droplets are uniformly dispersed in the aqueous phase forming liquid-liquid interface. In case the environment is contaminated, for example, with detergents, which diffuse into the soil's capillaries; organic liquid droplets may be soluble (solubilized) in the aqueous phase and form micelles². Intake of other organic matter into the living water may lead to the formation of emulsions when there is a sufficient amount of detergent (surfactant) available (Fig. 3). In the light of these processes, it is easy to see that all types of colloidal dispersion systems can easily and spontaneously

form in our environment (Fig. 2)^{2,3}. The interfacial layer formation results molecular interactions between the phases, which means forces the molecules enrichment – because of the field is inhomogeneous and anisotropic- at the boundary layer. The characterization of the resulting adsorption layer (interfacial layer) is possible by the interfacial thermodynamic potential functions quantitatively. It should be noted that the structure and the molecular orientation of the layers are determined by the structure and properties of the interfacial phase (eg. concentration, chemical potential)^{2,3}. This means that for the technology to the kinetic stability of the formed disperse systems can be controlled by the interior (bulk) phase properties.

2. Liquid gas and solid-gas interfaces

If liquid droplets are dispersed in the air as a gas phase or liquid condensation processes produce saturated water vapour, aerosols are obtained. Of course, the system is further complicated by the fact that airborne dust particles, ranging from nanometers to hundreds of nanometers in size, cause a new interface type, the solid-gas interface. Consequently, it is necessary to calculate with adsorption processes on the surfaces of solid dust particles as well as on soil components (silicates, clay minerals, etc.), which can be quantitatively described in the context of the interfacial physical chemistry. We can calculate the adsorbed amount on the solid material harmful to the environment. From this point of view, it is important to know the parameters of soil-gas interface in advance to use them in environmental technologies, which can result in aerosol binding, air purification and in soil purification.

3. Use of environmental technologies to remove impurities

The environmental technologies are extremely diverse, and in the last century a number of technologies have been developed by chemists and engineers, given that the purity of the environment is fundamental to us. Therefore, we can not discuss the conventional environment purification procedures in this introduction, solely for solid-liquid we would like to present the principle of photocatalytic purification, which is essentially an application of interfacial physical chemistry with the use of solar energy in

environmental technologies, for purification technologies applicable to the solid-gas interface. For waste water purification technologies we can use this type of photoreactors as shown in **Figure 4**^{4,5}. The essence of photocatalytic operation is that the solid-gas interface and on the solid-liquid interface, the catalysts are operated by the sunlight energy. The oxidation of the pollutants occurred in the adsorption interfacial layer for total mineralization of organic molecules (**Fig. 5**), which, in the case of hydrocarbon compounds, means the formation of carbon dioxide as the end product⁶⁻⁸.

Potenciálisan toxikus elemek mobilitásának jellemzése a talaj/víz/üledék/légkör rendszerben

HELTAI György*, HORVÁTH Márk, FEKETE Ilona, HALÁSZ Gábor, KOVÁCS Katalin és TAKÁCS Anita

Szent István Egyetem, Környezettudományi Intézet, Kémia Tanszék, Páter Károly utca 1., 2100 Gödöllő, Magyarország

1. Bevezetés: A kémiai elemek szerepe a biogeokémiai körfolyamatokban, elemi speciesz és speciáció, speciációs elemzés, frakcionálás

A XX. század második felében az urbanizáció és a termelő ágazatok globális felgyorsulása soha nem látott mértékben megterhelte a földi életet meghatározó biogeokémiai körfolyamatokat, s ez új kihívásokat hozott a kémiai elemek biológiai és környezeti szerepének értékelésében, a környezetszennyezés megelőzésében, a szennyezett területek remediációjának tervezésében és kontrollálásában. Potenciálisan toxikus elemnek (PTE) kell tekintenünk mindazon elemeket, amelyeknek megjelenése az ökoszisztémában bizonyos koncentráció felett az élőlényekre toxikus hatást gyakorol. Az egyes kémiai elemek biológiai hozzáférhetőségét és szerepét, toxikus, vagy nutritív^{1,2} hatását elsősorban az adott elem azonosítható kémiai megjelenési formája és koncentrációja határozza meg az adott természeti közegben, amelyet összhangban az IUPAC bizottságainak 2000-ben megjelent ajánlásaival a továbbiakban elemi speciesznek nevezünk. Az elemi speciesz meghatározására irányuló tevékenységet ennek értelmében nevezzük speciációs analízisnek, a speciáció kifejezés alatt pedig az adott elem mennyiségi megoszlását értjük az adott rendszerben meghatározható összes speciesz között¹. A PTE-k humán- és ökotoxikológiai hatásának értékelése biológiai tesztekkel lehetséges, ezek kifejlesztése új követelményeket jelentett az analitikai módszerek számára, s elvezetett a speciációs analitikai kémia kifejlődéséhez, amely előfeltétele annak, hogy a környezeti rendszerekben megjelenő toxikus elemi specieszek által okozott környezeti kockázatokat értékelni tudjunk^{1,3,4}. A speciációs analitikai eljárások alkalmazásakor a mintavétel és a minta előkészítés folyamán meg kell őrizni az elemek eredeti kémiai megjelenési formáját és megfelelő módszereket kell alkalmaznunk az egyes elemi specieszek elválasztására az analitikai detektálás előtt. A biológiai kockázat teljes értékelése megkövetelné a rendszerben jelenlévő összes kémiai elem teljes speciációját, amely azonban a környezeti minták (kőzet, üledék, talaj, ülepedő por, bányászati hulladék, szennyvíziszap, biológiai anyagok, stb.) komplex szerkezete miatt gyakorlatilag megoldhatatlan feladat, s általában nem is célszerű. Ezért a környezeti kockázat-elemzésben első lépésként általában a szennyező PTE-tartalom környezeti mobilitás szerinti frakcionálását¹ alkalmazzuk, s ennek eredményei alapján végezhetjük el a toxikológiai szempontból indokolt speciációs elemzéseket. A frakcionálási eljárások során az egyes elemek környezeti mobilitását

különböző kötésformáik eltérő oldhatósága alapján becsülhetjük, növekvő agresszivitású oldószerek szekvenciális alkalmazásával^{5,6,7}. Míg a talajok tápanyagszolgáltató-képességének jellemzésére szolgáló agrokémiai vizsgálatok során az eredeti minta részleteihez adjuk hozzá a különböző oldószereket, addig a környezeti kémiában egymást követő lépésekben végezzük a kioldásokat ugyanazon mintával, az egyes lépések között fázisválasztásokat végezve. A fentieket összegezve elmondhatjuk, hogy a nagyobb területeket érintő PTE-szennyezések feltérképezése és kármentesítése során a következő stratégiát követhetjük:

- 1.) Az összes oldatba vihető PTE készletek meghatározása a szilárd mintákban (talaj, üledék, kőzet és hulladék), amely általában királyvízes, vagy salétromsav-hidrogénperoxidos feltárással történik.
- 2.) Az oldatba vihető PTE-készletek frakcionálása szekvens extrakciós eljárásokkal.
- 3.) A toxikus elemi specieszek célzott meghatározása az első két lépés során kiválasztott szennyező elemek esetében. (Pb, Cr(VI), As(III), As(V), dimetil-higany, stb.)

2. A speciációs analitikai és a frakcionálási eljárások metodikai problémái

A speciációs analitikai és frakcionálási eljárások kidolgozása során a következő feladatokat kell megoldani:

2.1. Megfelelő elemanalitikai módszer megválasztása a minták típusa (szilárd, folyadék, gáz) alapján

A kimutatási képesség, a szelektivitás, a meghatározható koncentráció tartomány, a robusztusság és költségesség szempontjait figyelembe véve az alábbi, főleg spektrokémiai módszerek alkalmazásával találkozhatunk az irodalomban és a környezetanalitikai gyakorlatban: induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria (ICP-OES), induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS), mikrohullámmal indukált plazma optikai emissziós spektrometria (MIP-OES), mikrohullámmal indukált plazma tömegspektrometria (MIP-MS), láng-atomizációs atomabszorpciós spektrometria (FAAS), grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria (GF-AAS), röntgen fluoreszcens spektrometria (XRFS), röntgen abszorpciós spektrometriai módszerek (EXAFS, XANES), lézerindukált plazma spektrometria (LIBS), spektrofotometriás módszerek (UV-VIS, FT-IR).

* Tel.:00-36-30-222-5701 ; fax: 00-36-28-410-804; e-mail: heltai.gyorgy@mkk.szie.hu

2.2. Az elemi specieszek elválasztására alkalmas elválasztási módszer megválasztása és az elválasztási módszer összekapcsolása az elemanalitikai módszerrel

Ma ezekre a célokra főleg gázkromatográfiás (GC) és folyadékkromatográfiás (HPLC) módszereket alkalmaznak elemanalitikai módszerekkel összekapcsolva az anyagáramokat illesztő interface kialakításával, vagy tömegspektrométerrel (MS) integráltan épített eszközöket (GC-MS, HPLC-MS).

2.3. A frakcionálásra alkalmas kioldási műveleti séma kialakítása

Az egy lépéses kioldási műveletekkel általában a biogeokémiai kölcsönhatások modellezésére törekszünk (pl. mállási folyamatok, gyökéren keresztüli növényi felvétel), míg a többlépéses szekvenciális extrakcióval a környezetben különböző körülmények között mobilizálható, s így biológiailag hozzáférhető PTE készleteket modellezzük. Az első hétlépéses szekvenciális extrakciós eljárást Tessier dolgozta ki vízi üledékek nehézfém-tartalom mobilizálódásának jellemzésére⁷, a vízben oldott fémionok és a szilárd környezeti fázis (kőzet, talaj, üledék) közötti lehetséges kölcsönhatásokra alapozva. Az eredeti Tessier féle sémából számos 5-8-lépéses szekvens extrakciós módszert fejlesztettek ki, amelyek során a minta eredeti kémiai struktúráit (kémiai szerkezeti formáit) fokozatosan feloldják, illetve lebontják^{7,8,9,10,11}. A teljes időszükséglete ezeknek az eljárásoknak 5-7 nap, amelyet az egyes lépésekben alkalmazott rázatással segített kioldási lépésekben a heterogén egyensúlyok beállási ideje megkövetel. 1993-ban az EU Community Bureau of Reference (BCR) ajánlott egy 3(+1) lépéses egyszerűsített sémát⁸, azonban még ez is meglehetősen idő- és munkai igényes. Ebben a vízoldható, a gyengén adszorbeált és kicserélhető, továbbá a karbonátokban kötött fémek frakcióját az első lépésben együttesen extrahálják ecetsav reagens alkalmazásával, ezt követően a redukálható vas- és mangán oxidokhoz kötött frakciót határozzuk meg hidroxil-amminnal történt redukció után majd harmadik lépésben hidrogén-peroxiddal történő oxidáció után a szerves anyagokhoz kötött és a szulfid formában jelenlévő fém-frakciókat oldjuk ki. A (+1) lépésben királyvízzel, vagy salétromsav/hidrogénperoxidos mikrohullámú feltárással kaphatjuk meg az u.n. reziduális frakciót. A szekvens kioldási eljárásokkal egyazon szilárd mintából különböző oldószer-matrixokban kapjuk meg az elemek frakcióit, ezért itt külön figyelmet kell fordítani az alkalmazott (általában spektrokémiai) elemanalitikai módszerek mátrixillesztéses kalibrációjára különösen multielemes spektrokémiai elemdetektálás esetén¹².

A hazai tudományos iskolák kutatói számos területen jelentősen hozzájárultak a fenti stratégia kialakulásához az alábbiak szerint:

- 1./ Fodor Péter, Dernovits Mihály, Abrankó László: As-, Se-speciáció élelmiszerekben.
- 2./ Posta József: Cr-speciáció vízanalitikában.
- 3./ Győri Zoltán, Kovács Béla, Prokisch József, Széles Éva: Se-speciáció talajban, növényben.
- 4./ Záray Gyula, Mihucz Viktor: As-speciáció ivóvízben.
- 5./ Heltai György, Fehér Balázs, Horváth Márk: Cr-speciáció felszíni vizekben.
- 6./ Osán János, Török Szabina: szilárd Cr- és As-oxidok speciációja.
- 7./ Hlavay József, Polyák Klára: szekvens kioldás.
- 8./ Heltai György, Percsich Kálmán, Horváth Márk, Fekete Ilona: frakcionálás szekvens extrakcióval üledékek, talajok, ülepedő porok és komposztok.

Ezeket az eredményeket MTA doktori és PhD értekezések sorozata, továbbá nemzetközi szinten is jelentős mértékű publikációs aktivitás dokumentálja. A különböző területeken alkalmazható speciációs analitikai és frakcionálási módszerek kiválasztásához, s az ezekhez szorosan kapcsolódó törvényi szabályozáshoz és szabványosításhoz ma rendkívül nagy segítséget jelent a 2002-ben alapított European Virtual Institute for Speciation Analysis (EVISA) honlapján elérhető tudásbázis és szakirodalom-gyűjtemény⁴. A PTE-szennyezések értékelésében és következményeik felszámolásában nagy szerepet játszik a vizsgálati módszerek szabványosítása. Az élelmiszerbiztonság és környezetbiztonság hazai és nemzetközi gyakorlatában ma már egyre nagyobb számban találkozhatunk szabványosított speciációs analitikai módszerek alkalmazásával. A talaj/víz/üledék rendszer PTE-szennyezéseinek vizsgálatára alkalmazott frakcionálási módszerek szabványosítása azonban számos nehézséggel jár¹³. A speciációs analitikai és a frakcionálási eljárásokkal kapcsolatos metodikai kérdéseket és kutatási eredményeket a Magyar Kémikusok Lapjában 2016-ban már részletesen ismertettük¹⁴, ezért az 1. táblázatban a részletek mellőzésével foglaltuk össze, hogy a fentiekben ismertetett három stratégiai elemzési cél teljesítése során a gyakorlatban milyen minta-előkészítési és elemanalitikai módszereket alkalmazhatunk. Ezt követően a Gödöllő-Isaszeg közötti tórendszer példáján keresztül mutatjuk be e stratégia gyakorlati alkalmazását a tórendszerben bekövetkezett PTE-szennyezés értékelése és a remediációs folyamat követése során¹⁵.

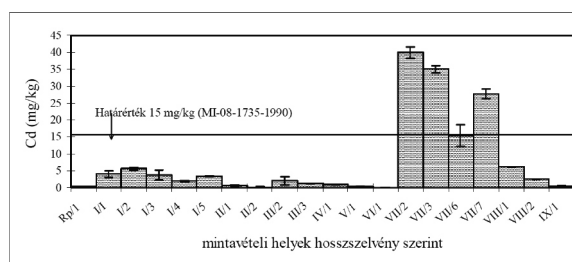
1. Táblázat. PTE-szennyezések feltérképezése és kármentesítés ellenőrzése során alkalmazható módszerek

STRATÉGIAI CÉL	MINTA-ELŐKÉSZÍTÉS	ELEMZÉSI MÓDSZER
A TELJES PTE-KONCENTRÁCIÓ MEGHATÁROZÁSA: a kémiai formától függetlenül kőzetekben, talajokban, üledékekben, szálló- és ülepedő porokban, hulladékokban, stb.	SZILÁRD MINTA KÉSZÍTÉS: aprítás, adalékolás, homogenizálás, pasztillázás.	DCP-OES, XRFS, LIBS Multieleemes szilárdpróbás módszerek. Kalibrálás mátrix modellezéssel, validálás tanúsított anyagmintákkal.
	TELJES FELTÁRÁS: lúgos ömlesztéssel, vagy hidrogén-fluoriddal SZERVES MÁTRIX RONCSOLÁSA: HNO ₃ /H ₂ O ₂ elegyével, vagy királyvízzel.	ICP-OES, ICP-MS, MIP-OES, MIP-MS, FAAS, GF-AAS Oldatos módszerek multieleemes, vagy szekvens monoelemes lehetőségekkel. Kalibrálás mátrix-illesztéssel, vagy standard addícióval. Validálás tanúsított anyagmintákkal.
A PTE-TARTALOM FRAKCIONÁLÁSA a biológiai hozzáférhetőség, vagy a vízi környezetben történő mobilizálódás lehetőségei útjai szerint: talajokban, üledékekben, szálló- és ülepedő porokban, hulladékokban, komposztokban, stb.	EGYLÉPÉSEK EXTRAKCIÓK vízzel, vagy a biológiai felvehetőséget, illetve a geokémiai és környezeti hatásokat modellező oldószerekkel. SZEKVENNS EXTRAKCIÓ növekvő agresszivitású oldószerek (reagensek) egymást követő alkalmazásával (Tessier, BCR) áztatásos-ráztatással, vagy folyamatos áramlású rendszerekben.	ICP-OES, ICP-MS, MIP-OES, MIP-MS, FAAS, GF-AAS Oldatos módszerek multieleemes, vagy szekvens monoelemes lehetőségekkel. Kalibrálás mátrix-illesztéssel, vagy standard addícióval. Validálás tanúsított anyagmintákkal.
A KIMUTATHATÓ ELEMÉK SPECIÁCIÓJA, azaz mennyiségi megoszlásának meghatározása az összes jelenlévő fizikai-kémiai megjelenési forma (speciesz) között. A teljes speciáció ritkán indokolt, többnyire az ökotoxikológiai, vagy humán toxikológiai szempontból kiemelt kockázatot jelentő specieszek (pl. Cr(VI), metil-higany) meghatározása a cél a geológia, a környezet- és élelmiszer biztonság területén.	EREDETI ÁLLAPOTÚ SPECIESZEK KINYERÉSE kémiai, vagy biokémiai extrakcióval, vagy megfelelő elválasztási módszerrel. Az előkészítés eredménye többnyire az eredeti állapotú specieszeket tartalmazó oldat.	UV-VIS, FT-IR Spektrofotometriás azonosítás és meghatározás elválasztás nélkül az eredeti specieszeket tartalmazó oldatból. HPLC→csatolás→(MS), (ICP-OES), (ICP- MS), (MIP-OES), (MIP-MS), (FAAS), (GF- AAS) GC→csatolás→(MS), (ICP-OES), (ICP- MS), (MIP-OES), (MIP-MS)
	SZILÁRD, VAGY FOLYADÉKMINTÁK KÖZVETLEN VIZSGÁLATA	EXAFS, XANES röntgen abszorpciós spektroszkópia GAMMA SPEKTROMETRIA, NEUTRON AKTIVÁCIÓS ANALÍZIS Radiokémiai és nukleáris analitikai módszerek.

3. Esettanulmány: A PTE-szennyezés környezeti mobilitásának értékelése a Gödöllő-Isaszeg tórendszerben (1995-2015)

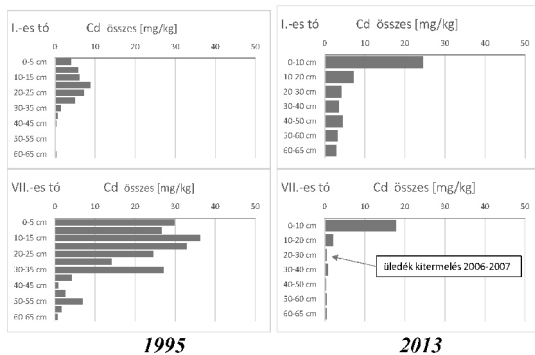
A Gödöllő-Isaszeg között a Rákos-patakkal párhuzamosan elhelyezkedő, kilenc egységből álló tófüzér egyes tavaiiban az 1990-es évektől egyre fokozódó mértékben jelentkeztek környezeti problémák, mivel a terület negatív vízmérlege miatt egyes egységeken a vízpótlásra egyre nagyobb mértékben igénybe vették Gödöllő város tisztított szennyvizét (I.-tó), illetve a tómenti gépgyár csapadékvíz elvezetését (VII.-tó). A területén két időszakban vettünk víz-, üledék- és talajmintákat a PTE-akkumuláció mértékének és mobilitásának jellemzésére és a revitalizációs tevékenységek támogatására. 1995-1997 között a teljes tórendszerben feltérképeztük a tározótérben felhalmozódott üledék felső 10 cm vastagságú rétegéből merített üledékmintákból HNO₃/H₂O₂-feltárás után az összes oldható elemtartalmakat ICP-OES módszerrel. A mért

elemek (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Zn, V) felhalmozódását az egyes tavakban többváltozós statisztikai módszerekkel értékelve megállapítottuk, hogy az I.-tóban kommunális eredetű, míg a VII.-tóban ipari eredetű PTE-akkumuláció mutatható ki. Ezt szemlélteti az 1. ábra, amelyen az üledék Cd-koncentrációját ábrázoltuk a vízkormányzási irány szerint az egyes tavakban.

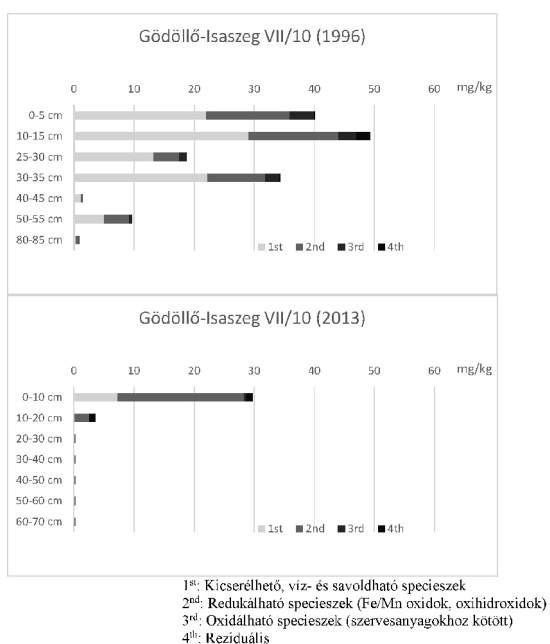


1. Ábra. Az összes oldható Cd koncentráció változása az üledék felső rétegében az egyes tavakban

Ezt követően a képlékeny üledékből pisztonos mintavételezés a felhalmozódási pontokon oszlopmintákat vettünk. Ezeket 5 cm vastagságú rétegekre osztva meghatároztuk az összes oldható PTE-tartalom mélységi eloszlását ICP-OES módszerrel, majd elvégeztük a PTE-tartalom frakcionálását a BCR-ajánlás szerint. A rétegek γ -spektrometriás vizsgálatával meghatároztuk az üledékben kimutatható radionuklidok aktivitás koncentrációját is. Az oszlop-mintavételt 2013-ban újra elvégeztük, s megismételtük a PTE-tartalom mélységi eloszlásának meghatározását és frakcionálását, továbbá a γ -spektrometriás vizsgálatot is¹⁶. A megismételt vizsgálat lehetővé tette a PTE-szennyezés hosszútávú változásának értékelését, s a területen időközben végzett remediációs tevékenység hatásának értékelését. A 2. ábrán ismét a Cd példáján mutatjuk be, hogy míg az I.-tóban gyakorlatilag nem változott az összes oldható Cd-koncentrációk nagyságrendje, addig a VII.-tóban jelentős csökkenés tapasztalható a 2006-ban végzett víz leeresztés és üledék kitermelés eredményeképpen a 2013-ban vett mintákon. A 3. ábrán mutatjuk be a VII.-tóból vett üledékminta Cd-frakcionálásának eredményeit. Látható, hogy a lecsapolás és üledék-eltávolítás után a felső rétegben a levegővel való érintkezés oxidatív hatása miatt jelentős mennyiségű Cd maradt vissza az Fe- és Mn-oxidokhoz kötött frakcióban, rontva az ilyen típusú üledék eltávolítás hatását.

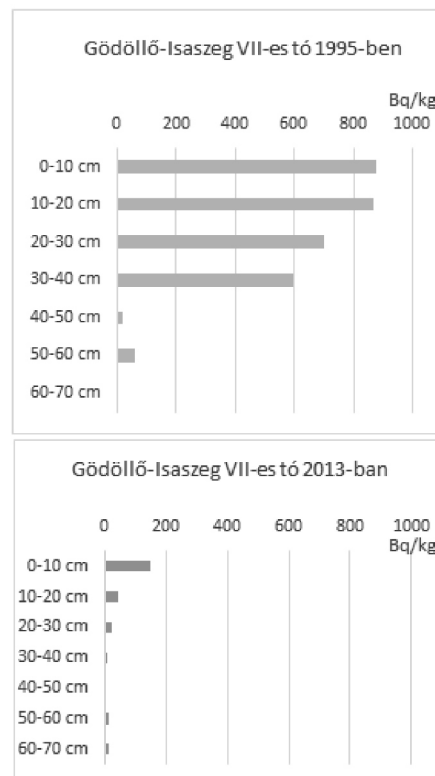


2. Ábra. Az összes oldható Cd-koncentráció mélységi eloszlása az I.- és a VII.-tő üledékében 1995-ben és 2013-ban.



3. Ábra. A Cd-frakcionálásának eredményei a VII.-tő üledékrétegeiben.

1995-ben a γ -spektrometriás vizsgálatok során az üledékrétegben jól detektálható volt az 1986-ban történt csernobili reaktor balesetből származó ^{137}Cs izotóp felhalmozódása az üledék felső 30-40 cm vastagságú rétegében. A ^{137}Cs aktivitás koncentrációja a 2013-ban megismételt vizsgálat során hasonló mélységi eloszlást mutatott, azonban az aktivitás csökkenése nagyobb mértékű volt, mint a radioaktív bomlás sebességéből számítható érték. Ez a jelenség valószínűleg a vízcserre következtében történt kioldódással magyarázható (4. ábra).



4. Ábra. A ^{137}Cs aktivitás koncentrációja a VII.-tő üledékrétegeiben 1995-ben és 2013-ban.

Összegezve az eredményeket megállapítható, hogy a PTE-szennyezés hosszútávú átalakulása a vázolt stratégiával becsülhető és a törendszemben végzett remediáció eredménye is értékelhető. Megállapítható, hogy a PTE-szennyezés hosszútávú változása elsősorban az I. BCR-frakció (gyengén adszorbeált, kicserélhető, karbonátok) mobilizációjának és vízcserével történő transzportjának tulajdonítható. A változások időskálájának meghatározásában az adott területen jól használható a csernobili reaktor balesetből származó radionuklidok aktivitásának nyomon követése. A BCR szekvens extrakció időszakonkénti megismétlése alkalmas eszköz a PTE-szennyezések környezeti mobilitásának értékelésére, s így ajánlható az ilyen területeken folytatott remediáció, illetve rekultiváció eredményességének követésére. A szennyező PTE specicszek azonban a BCR szekvens extrakcióval nem nyerhetők ki intakt formában, ezért az extraktumok nem alkalmasak az eredeti toxikus specicszek azonosítására és ökotoxikológiai tesztek elvégzésére. E célra elsősorban a vízoldható frakciók kinyerésére alkalmas extrakciós eljárások ajánlhatók. A vizsgált törendszemben e célra jó eredménnyel alkalmaztuk az általunk kidolgozott

szuperkritikus extraktorban szuperkritikus CO₂ és szubkritikus H₂O oldószerekkel és ezek elegyével megvalósítható folytonos áramlású szekvens extrakciót^{17,18,19,20}. E módszer eredményesen alkalmaztuk gravitációsan ülepedő porok PTE-tartalmának frakcionálására is²¹.

Hivatkozások

1. Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.G., Muntau H., Van Leeuwen H.P., Lobinski R., Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1453–1470., <https://doi.org/10.1351/pac200072081453>
2. Heltai Gy., Fülek Gy., Soil analysis and nutrition capacity. *Microchemical Journal* **1992**, *46*, 4-19., [https://doi.org/10.1016/0026-265X\(92\)90018-X](https://doi.org/10.1016/0026-265X(92)90018-X)
3. Gunn A.M., Winnard D.A. and Hunt D.T.E., Trace metal speciation in sediment and soils. In: Kramer J.R. and Allen H.E. (eds.), *Metal speciation: Theory, analysis and application*, Lewis Publications, Boca Raton, Florida, **1988.**, ISBN 0873711408 9780873711401
4. www.speciation.net
5. Caroli, S.: *Elemental speciation in bioorganic chemistry*, Wiley, New York, **1996.**, ISBN 0-471-57641-7
6. Kersten M., Förstner M., Speciation of trace metals in sediments and combustion waste. In: Ure A.M., Davidson C.M. (eds.): *Chemical speciation in the environment*, Blackie Academic and Professional, London **1995**, p. 237., <https://doi.org/10.1080/02757549508037695>
7. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **1979**, *51*, 844-851., <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
8. Ure A.M., Quevauviller Ph., Muntau H., Griepink B., Speciation of heavy-metals in soils and sediments — an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission-of-the-European-Communities, *Int. J. Envir. Anal. Chem.* **1993**, *51*, 135-151. <https://doi.org/10.1080/03067319308027619>
9. Quevauviller P., Rauret G., López-Sánchez J.F., Rubio R., Ure A., Muntau H., Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Sci. Total Environ.* **1997**, *205*, 223-234. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00205-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00205-2)
10. López-Sánchez J.F., Sahuquillo A., Fiedler H.D., Rubio R., Rauret G., Muntau H., Quevauviller Ph., CRM 601, A stable material for its extractable content of heavy metals, *Analyst* **1998**, *123*, 1675-1677., <https://doi.org/10.1039/a802720j>
11. Gleyzes C., Tellier S., Astruc M., Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends Anal. Chem.* **2002**, *21*, 451-467., [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00603-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00603-9)
12. Heltai Gy., Fekete I., Halász G., Kovács K., Horváth M., Takács A., Boros N., Györi Z., Mult-elemental inductively coupled plasma – optical emission spectroscopic calibration problems for sequential extraction procedure of fractionation of heavy metal content from aquatic sediments. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry* **2015**, *43*, 7-14., <https://doi.org/10.1515/hjic-2015-0002>
13. Bacon J.M., Davidson C.M., Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst* **2008**, *133*, 25–46. <https://doi.org/10.1039/B711896A>
14. Heltai Gy., Fekete I., Gémesi Z., Percsich K., Flórián K., Tarr Zs., Environmental evaluation of a local lake chain affected by wastewater by means of spectrochemical analytical methods. *Microchem. J.* **1998**, *59*, 125-135. <https://doi.org/10.1006/mchj.1998.1574>
15. Heltai Gy., Györi Z., Fekete I., Halász G., Kovács K., Takács A., Boros N., Horváth M., Longterm study of transformation of potentially toxic element pollution in soil/water/sediment system by means of fractionation with sequential extraction procedures., *Microchem. J.* **2018**, *136*, 85-93. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.01.026>
16. Heltai Gy., Percsich K., Fekete I., Barabás B., Józsa T., Speciation of waste water sediments. *Microchem. J.* **2000**, *67*, 43-51. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00095-3](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00095-3)
17. Heltai Gy., Fehér B., Percsich K., Barabás B., Fekete I., Application of sequential extraction with supercritical CO₂, subcritical H₂O, and an H₂O/CO₂ mixture for estimation of environmentally mobile heavy metal fractions in sediments, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *373*, 863–866., <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1388-6>
18. Heltai Gy., Percsich K., Halász G., Jung K., Fekete I., Estimation of ecotoxicological potential of contaminated sediments based on a sequential extraction procedure with supercritical CO₂ and subcritical H₂O solvents. *Microchem. J.* **2005**, *79*, 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.05.007>
19. Heltai G., Chemical interpretation of a new sequential extraction scheme based on supercritical CO₂ and subcritical H₂O solvents, *Bulletin of the Szent István University* **2005**, 107-122.
20. Heltai G., Remeteiová D., Horváth M., Széles É., Halász G., Fekete I. and Flórián K., Various fractionation procedures in study of heavy metals mobility in the environment. *Ecological Chemistry and Engineering* **2011**, *18(1)*, 55-65.

Köszönetnyilvánítás

A közleményben ismertetett kutatásokat az OTKA 108558 pályázat támogatta.

Characterization of environmental mobility of potentially toxic elements in the soil/water/sediment/atmosphere system

First part of the paper gives a short review on development of methodologies applicable for characterization of environmental mobility and bioavailability of potentially toxic elements (PTE) in environmental systems. The nomenclature for elemental species, speciation, speciation analysis and fractionation is used according to recommendation of IUPAC Committees¹ published in 2000. Following this the strategy for mapping and remediation control of PTE contamination is defined:

- i) The determination of total soluble PTE content of solid environmental samples (soils, sediments and aerial dusts);
- ii) The fractionation of total soluble PTE content by sequential extraction procedures;

- iii) Determination of toxic elemental species (e.g. Cr(VI), As(III), etc.) selected on the basis of two previous step.

Second part deals with the methodological problems of speciation analysis and PTE-fractionation by sequential extraction procedures. It involves the selection of appropriate element specific detection methods, the selection of appropriate separation methods for different species and elaboration of sequential extraction scheme fitting to the strategic aims defined above. These are summarized in following table, referring to the achievements of Hungarian Schools in this field and a methodological review published earlier in Hungarian¹⁴.

STRATEGIC AIMS	SAMPLE PREPARATION	ANALYTICAL METHOD
DETERMINATION OF TOTAL OR TOTAL SOLUBLE PTE-CONTENT: in rocks, soils, sediments, aerosols, solid wastes, composts.	SOLID SAMPLE PREPARATION: grinding, admixture, homogenization, pastille.	DCP-OES, XRFs, LIBS: Multielemental solid probe methods. Calibration with matrix modelling, validation with CRM samples.
	TOTAL DIGESTION with alkaline smelting or with hydrogen-fluorid DIDESTION OF ORGANIC MATRIX in HNO ₃ /H ₂ O ₂ mixture or in aqua regia.	ICP-OES, ICP-MS, MIP-OES, MIP-MS, FAAS, GF-AAS Sequential monoelemental or simultan multielemental methods for solution analysis. Calibration with matrix matching or with standard addition, validation with CRM samples.
FRACTIONATION OF PTE-CONTENT: in rocks, soils, sediments, aerosols, solid wastes, composts according to biological availability or according to pathways of mobilization in aquatic environment.	SINGLE STEP EXTRACTIONS: with water or with solvents modelling the biological uptake or geochemical/environmental processes. SEQUENTIAL EXTRACTION PROCEDURES: sequential application of reagent-solvents with increasing aggressivity (Tessier→ BCR) in batch leaching or continuous flow systems.	ICP-OES, ICP-MS, MIP-OES, MIP-MS, FAAS, GF-AAS Sequential monoelemental or simultan multielemental methods for solution analysis. Calibration with matrix matching or with standard addition, validation with CRM samples.
SPECIATION OF DETECTABLE PTEs: determination of quantitative distribution of the elements between their identifiable chemical species in the system. The complete speciation of all detected elements is seldom necessary, mainly the primary risky species like Cr(VI) or methyl-mercury are determined.	EXTRACTION OF INTACT SPECIES: by chemical or biochemical separation methods.	UV-VIS, FT-IR Spectrophotometric identification and quantitation without separation.
		HPLC→hyphenation→(MS), (ICP-OES), (ICP-MS), (MIP-OES), (MIP-MS), (FAAS), (GF-AAS)
		GC→hyphenation→(MS), (ICP-OES), (ICP-MS), (MIP-OES), (MIP-MS)
DIRECT ANALYSIS OF SOLID OR LIQUID SAMPLES		EXAFS, XANES
		X-ray absorption spectroscopy
		GAMMA SPECTROMETRY, NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS Radiochemical analytical methods.

In third part of the paper a summary is given of a case study reporting the application of the above strategy in longterm study of transformation of potentially toxic element pollution in soil/water/sediment system in the lake system between Gödöllő and Isaszeg^{15,16}. In the accumulated sediment layer the vertical and horizontal mapping of total

soluble PTE content was performed during twenty years connected with the fractionation PTE content in the sediment layers. The BCR sequential extraction^{8,9,10} procedure showed a much potential for tracking the long-term fate of PTE contamination and reflected well the results of remediation activity performed meantime.

Élelmiszer előállítás, élelmiszerbiztonság és a fenntartható környezet kapcsolata

SIMONNÉ SARKADI Livia

Szent István Egyetem, Élelmiszerkémiai és Táplálkozástudományi Tanszék, 1118 Budapest, Somlói út 14-16.

1. Bevezetés

Az életminőséget befolyásoló tényezők talán egyik legfontosabbika a helyes táplálkozás, amely a szervezet működése számára szükséges alapvető komponensek biztosítása mellett, élvezeti értékkel növeli a jólétérzést, ami pszichológiai szempontból is fontos tényezője életminőségünk megítélésének. Az elfogyasztott élelmiszer minősége szoros összefüggésben van egészségünk megóvásával.

Az ehhez kapcsolódóan az élelmiszerbiztonságot (ami magában foglalja a mikrobiológiai, kémiai és fizikai szennyezőktől való mentességet), az egész élelmiszerláncban az elsődleges termeléstől a fogyasztóig, azaz a „termőföldtől az asztalig” átfogó szemlélettel kell biztosítani.

Élelmiszer-minőség és -biztonság fogalmát jogszabályok rögzítik.

Az **élelmiszerminőség** az élelmiszer azon tulajdonságainak összessége, amely biztosítja a jogszabályokban előírt és a fogyasztók által elvárt követelmények kielégítését (FAO/WHO Codex Alimentarius).

Az élelmiszerekről szóló 2003. évi LXXXII. Törvény 2. §-a szerint: az élelmiszer-biztonság annak biztosítása a termelés, az élelmiszer-előállítás, a tárolás és forgalomba hozatal teljes folyamatában, hogy az élelmiszer nem veszélyezteti a fogyasztó egészségét, ha azt a rendeltetési célnak megfelelően készíti el és fogyasztja.

Az élelmiszerek biztonságossága fölött számos nemzetközi és hazai szervezet őrökdi.

2. Nemzetközi háttér

Az ENSZ élelmiszer-biztonságban érdekelt nemzetközi szervezetei az Élelmezési és Mezőgazdasági Szervezet (FAO, 1945), az Egészségügyi Világszervezet (WHO, 1948), valamint 1963 óta, a FAO/WHO Codex Alimentarius Commission (Élelmiszerkönyv Bizottság).

Az Európai Unió 2000-ben jelentette meg az ún. „Fehér Könyvet” az élelmiszer-biztonságról (White Paper on Food Safety, COM, 1999/719), amely lefektette az Unió élelmiszerbiztonsági és táplálkozási politikájának alapelveit. Az élelmiszertörvénykezés (élelmiszerjog) általános szabályaira vonatkozó 178/2002/EK rendeletet az Unió ún. Élelmiszertörvénye kötelező formában is megjelenítette.

Az EU a 2002-ben megjelent a 178/2002/EK rendelettel, független intézményként létrehozta az Európai Élelmiszer-biztonsági Hatóságot (EFSA, European Food Safety Authority), melynek elsődleges feladata az élelmiszerek fogyasztásával kapcsolatos egészségügyi kockázatok becslése volt. Ugyanezen rendelet alapján az Európai Unió létrehozta az élelmiszerekre és a takarmányokra vonatkozó gyors Veszélyjelző Rendszert is (RASFF, Rapid Alert System for Food and Feed). A rendszeren keresztül jelentik a tagállamok a Bizottságnak az élelmiszerekből és takarmányokból származó, az emberi egészséget közvetve vagy közvetlenül érintő veszélyt.

3. Hazai háttér. Az élelmiszer-biztonságban érdekelt hazai szervezetek

1997-ben alakult meg az Élelmiszerbiztonsági Tanácsadó Testület (2000-ben értékelte először Magyarország élelmiszerbiztonsági helyzetét és **2004 elején**, az uniós csatlakozásunkat megelőzően **készítette el az első Nemzeti Élelmiszerbiztonsági Programot**, amely azonban nem kapott politikai támogatást (nem került az Országgyűlés elé), így nem vált hivatalossá.

A nemzetközi együttműködés elősegítése érdekében a kormány 66/2003 sz. rendeletével **létrehozták a Magyar Élelmiszer-biztonsági Hivatalt**. A Magyar Élelmiszer-biztonsági Hivatal (MÉBiH) 2007-től az Európai Élelmiszer-biztonsági Hivatal hivatalosan kijelölt nemzeti „focal” pontja (nemzeti kapcsolattartó pont, fókuszpont), 2008-tól a FAO/WHO Codex Alimentarius nemzeti kontaktpontja. Ami **2012-től** a 22/2012 (II.29.) kormányrendelet döntése értelmében **Nemzeti Élelmiszerlánc-biztonsági Hivatal (NÉBiH) néven működik** (a Mezőgazdasági Szakigazgatási Hivatalba beolvadva).

A Magyar Tudományos Akadémia is stratégiai fontosságúnak tekinti az élelmiszerbiztonságot, így **2008-ban** létrehozta a **Környezettudományi Elnöki Bizottsága Élelmiszertudományi Albizottságát**.

2010-ben megjelent az “Élelmezés-biztonság – A magyar élelmiszer-gazdaság, a vidékfejlesztés és az élelmiszer-biztonság stratégiai alapjai” című MTA köztestületi program, valamint 2011-ben kiadásra került az „Élelmiszerbiztonság: tények, tendenciák, teendők. A Magyar Tudományos Akadémia és a Magyar Élelmiszer-biztonsági Hivatal tanulmánya az Új Nemzeti Élelmiszerbiztonsági Program megvalósításához” címmel az MTA és a MÉBiH közös tanulmánya.

* e-mail: sarkadi@mail.bme.hu

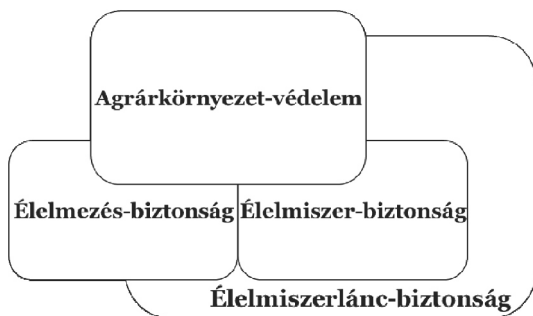
Ezt követően elkészült az élelmiszerlánc-biztonság jövőjét **10 évre meghatározó stratégiai program (2013-2022).**

Az Élelmiszerlánc-biztonsági Stratégia két fontos célterületen, négy stratégiai célt és 11 programot határozott meg.

- 2 pillérre alapozva
 - Élelmiszerlánc-biztonsági tudásmenedzsment
 - Élelmiszerlánc-kockázatok kezelése
- 4 stratégiai cél mentén
 - a) Tudáscentrum kiépítése és működtetése
 - b) Tudáshálózat kialakítása és innováció
 - c) Ismert kockázatok felügyelete
 - d) Ismeretlen veszélyek és elfogadhatatlan mértékű kockázatok kezelése
- 11 tematikus program megvalósításával történik.
 - a1) Egységes információ management
 - a2) Átlátható kockázatelemzés bevezetése
 - a3) Laboratóriumi rendszer újrászervezése
 - b1) Tudáshálózat alapjainak kiépítése
 - b2) Modern oktatás, képzés
 - b3) Partnerség a kutatásban, innovációban
 - b4) Élénk közkapcsolatok
 - c1) Széleskörű kockázat csökkentés
 - c2) Hiteles és erős hatóság
 - d1) Sikeres küzdelem a visszaélések ellen
 - d2) Kritikus infrastruktúrák védelme

4. Az agrárgazdaság fenntartható fejlődése

Az élelmiszerlánc-biztonság, az élelmiszer-biztonság, az ételmezés-biztonság és az agrárkörnyezet-védelem szoros kapcsolatban van egymással (1. ábra).



1. Ábra. Az élelmiszerlánc-biztonság, az élelmiszer-biztonság, az ételmezés-biztonság és az agrárkörnyezet-védelem viszonya

A hagyományos megközelítésben az ételmezés-biztonság (food security) arra összpontosít, hogy legyen megfelelő mennyiségű élelmiszer, az élelmiszer-biztonság (food safety) pedig arra, hogy ez az élelmiszer biztonságos is legyen. Az élelmiszerlánc-biztonság az egész láncra vonatkozik, a benne zajló folyamatokra, az előállított, kezelt termékekre, így értelemszerűen magába foglalja az élelmiszer-biztonságot teljes egészében, illetve az ételmezés-biztonság és az agrárkörnyezet-védelem bizonyos területeit is.

Az élelmiszer alapanyag előállításában kulcsfontosságú agrárgazdaság fenntartható fejlesztése az ENSz Ételmezési és Mezőgazdasági Szervezete (FAO) megfogalmazása szerint: *a természeti erőforrások megőrzésére, az azokkal*

való gazdálkodásra és a jelenlegi termelési technológiák olyan megváltoztatására irányuló törekvés intézményes megvalósítása, amely lehetővé teszi az emberiség jelenlegi és jövőbeli generációi élelmiszer és egyéb igényeinek harmonikus kielégítését. Az agrárgazdaság fenntartható termelési alapjainak biztosítását, az élelmiszeripar megbízható nyersanyagellátását, változó környezeti feltételek között kell megvalósítani.

5. Élelmiszer-biztonságot befolyásoló tényezők

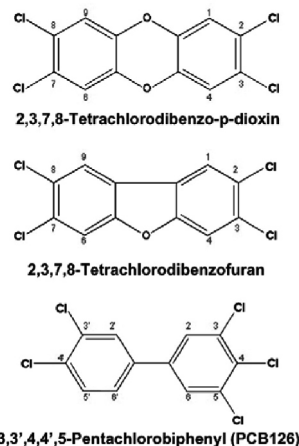
5.1. Globális környezeti és éghajlati változások

Magyarországon az elmúlt 30 évben a tavaszi középhőmérséklet 1,75 °C fokkal, a nyári 2 °C fokkal nőtt. Az előrejelzések további felmelegedést jósolnak. A csapadék mennyisége nem mutat jelentős változást, eloszlása azonban időben nagyon változékonnyá vált. Az előrejelzés is további kedvezőtlen változásokat jósol. A változó klíma következményeként új állat- és növénybetegségek, új élelmiszer-károsítók, új gyomnövények jelennek meg, ami mikotoxinokat termelő penészgombák elterjedéséhez is vezethet. A szárazság és az árvizek termények megsemmisülését és élelmiszerhiányt okoznak.

5.2. A környezet elszennyeződése

Környezetünk fokozódó elszennyeződése következtében, a vízben, talajban és levegőben előforduló, egészségkárosító anyagok megjelennek az élelmiszerekben. A környezeti, ipari szennyeződés élelmiszerláncba kerülésének **riasztó példái** a húsok és a guargumi dioxinos szennyeződése, vagy a tengeri halak higany és arzén szennyezettsége.

A dioxinok (a poliklórozott dibenzo-para-dioxinok és a dibenzofuránok közös neve, 2. ábra) májkárosító vegyi anyagok, a múlt század hatvanas éveiben jelentek meg az ipari termékekben. Jellemzőik: stabil, **zsírban oldódó, a táplálékláncan keresztül feldúsuló, az emberi zsírszövetben raktározódó, a placentán átjutó és a tejjel kiválasztódó vegyületek.** A növényi táplálékok kisebb, az állati eredetű élelmi anyagok nagyobb mértékben tartalmaznak dioxint.



2. Ábra. Dioxinok szerkezete

5.3. A mezőgazdasági technológiák változása

A népesség elegendő mennyiségű élelmiszerrel történő ellátása, az „élelmezés-biztonság (food security)” fenntartása szükségessé teszi az **intenzív növénytermesztést és a tömeges állattartást**. Ennek során elkerülhetetlen a növényvédő-szerek, talajjavító szerek, műtrágyák, állatgyógyszerek és hozamfokozók alkalmazása, melyek szennyezhetik a környezetet, az élővizeket és **az élelmiszerekben szermaradványokat eredményezhetnek**.

5.4. Élelmiszeripari technológiák megváltozása

A megváltozott fogyasztói igények kielégítésére, valamint a technikai fejlődés automatikus következményeként az élelmiszeripari műveletek folyamatosan változnak. A változások élelmiszerbiztonsági következményei **pontosan az újszerűség miatt nem minden esetben ítélték meg** előre, pl. nanotechnológia, az intelligens csomagolóanyagok, és egyéb technológiai fejlesztések hosszú távú hatásai esetében.

5.5. Az életmód változása

Az egészséges táplálkozásra irányuló törekvés eredményeképp egyre fokozódik a friss, kevésbé feldolgozott élelmiszerek fogyasztása iránti igény. **Ez az igény sok esetben a táplálkozási előnyök, és az élelmiszerbiztonsági kockázatok ütközéséhez vezet**. A nyers növényi részek (csírák, magvak, levelek) növekvő fogyasztása növeli a mikrobiális veszélyeztetettséget. Az ökológiai (bio) termelés a mikotoxin-szennyezés előtérbe kerülésével járhat.

5.6. Nemzetközi élelmiszerkereskedelem kiterjedése

Az áruk és személyek nagymértékű és -távolságokra való mozgása hozzájárul a kórokozók világméretű terjedéséhez.

5.7. Élelmiszerhamisítások és csalások elterjedése

Az élelmiszerbiztonságra jelentős veszélyt jelentenek a hamisítások és csalások, melyek nem csak az élelmiszerekre, hanem az élelmiszerláncba bekerülő egyéb legális és illegális anyagokra (növényvédő-szerek, állatgyógyszerek, hormonok) és kísérő dokumentumaikra is kiterjednek.

Az utóbbi idők **egyik legsúlyosabb esete a melaminnal hamisított** kínai takarmányok és élelmiszerek (gyermektápszer) következtében állatok ezrei pusztultak el, több százezer gyermek betegedett meg, és ezek a termékek a világ nagy részére eljutottak.

A főként műanyag- és műtrágyagyártáshoz használt, nagy nitrogén-tartalmú vegyületet az utóbbi időben, több esetben is a látszólagos fehérjetartalom növelésére használták. Az élelmiszer összetevőkben a fehérjetartalom meghatározásának alapvető módszere a Kjeldahl módszer, ahol a mért nitrogéntartalomból egy szorzófaktor segítségével meghatározható a fehérje mennyisége (nyersfehérje tartalom). Az esemény kapcsán az Unió által meghatározott melamin

határérték 2,5 mg/kg, a tolerálható napi melamin bevitel (TDI) 0,5 mg/ttkg/nap.

6. EU tagországokban működő, az élelmiszerekre és a takarmányokra vonatkozó gyorsvészjelző rendszer adatai (RASFF: Rapid Alert System for Food and Feed)

Az elsőszámú élelmiszer-biztonsági kockázati tényezőnek a mikrobiológiai ágensek (745 esetben patogén mikrobákat mutattak ki), mikotoxinok (495 esetben fordult elő mikotoxin szennyezés), a növényvédő szer-maradékok (405 esetben találtak), kémiai és fizikai szennyezők számítanak, illetve ezek következtében kialakuló fertőzések és mérgezések megjelenése. Heringfilékben nagy mennyiségű hisztamin találtak.

7. Saját kutatási területek

Kutató csoportommal két fő területen vagyunk érintettek az élelmiszerlánc-biztonsági stratégia megvalósításában.

7.1. A klímaváltozás okozta negatív hatások csökkentése a növénytermesztésben, a szélsőséges hatásokat jobban tűrő haszonnövények (szárazságtűrő) nemesítésével.

Több mint két évtizede kapcsolódtunk be a növényi stressztűrés (gabonafélék) molekuláris és genetikai összefüggéseinek felderítésével kapcsolatos kutatásokba az MTA Mezőgazdasági Kutatóintézetében (Martonvásár). Szűkebb szakterületemhez kapcsolódóan a szabad aminosav- és a poliamin-tartalomban bekövetkező változásokat jellemeztük a különböző abiotikus stressz (hideg, só, szárazság) hatására. A növényfiziológiai kutatások eredményei hozzájárulnak a környezeti stressztűrő búzafajták előállításához. Számos publikációt jelentettünk meg eredményeinkről, melyek közül a legjelentősebbek a következő forrásokban olvashatók (Simon Sarkadi et al. 2005, 2007; Kovács et al. 2011, Boldizsár et al. 2013, Gulyás et al. 2017).

7.2. Az élelmiszerek minőségének és biztonságának növelése, élelmiszerek természetes eredetű intoleranciát okozó komponenseinek csökkentése és az élelmiszerek biogén amin tartalmának csökkentése.

Az élelmiszeripari technológia során keletkező átalakulási termékek közül, az élelmiszerbiztonságot érintő kutatási területem a biogén aminosavakkal kapcsolatosak. A biogén aminosavak élelmiszerekben a feldolgozás és tárolás során a bakteriális tevékenység következtében keletkeznek. E területet érintő fontosabb publikációik a következők: Halász et al. 1994; Simon Sarkadi et al. 1995; Csomos et al. 2002; Simon Sarkadi 2009; Simon Sarkadi et al. 2012; Simon Sarkadi 2017.

Az Európai Élelmiszer-biztonsági Hivatal (EFSA) 2011-ben jelentette meg az egész Európára kiterjedő felmérés eredményét, amihez kutatócsoportom kb. 3000 adattal járult hozzá az élelmiszerek biogén amin tartalmára vonatkozó adatbázis létrehozásához.

8. Összefoglalás

A társadalomnak minden intézkedést meg kell tenni az élelmiszer-biztonságot befolyásoló szennyeződések és környezeti hatások feltárása, csökkentése és az új szennyeződések megelőzése érdekében.

Mіндеzt csak társadalmi összefogással, összehangoltan, az élelmiszerbiztonsági ismeretek növelése révén, a tudományos kutatások hatékony támogatásával és eredményeinek szélesebb körű felhasználásával lehet elérni.

Hivatkozások

1. Simon Sarkadi, L., Kocsy, G., Várhegyi, Á., Galiba, G., Ronde, J.A. de. *J. Agricultural Food Chemistry* **2005**, *53*, 7512-7517., <https://doi.org/10.1021/jf0505401>
2. Simon Sarkadi, L., Kocsy G., Sebestyén Z., Galiba G. *Environmental and Experimental Botany* **2007**, *60*, 193-201., <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2006.10.002>
3. Kovács, Z., Simon Sarkadi, L., Sovány, Cs., Kirsch, K., Galiba, G., Kocsy, G. *Plant Science* **2011**, *180*, 61-68., <https://doi.org/10.1100/2012/216521>
4. Boldizsár, Á., Simon-Sarkadi, L., Szirtes, K., Soltész, A., Szalai, G., Keyster, M., Ludidi, N., Galiba, G., Kocsy, G. *Journal of Plant Physiology* **2013**, *170*, 1020-1027., <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2013.02.006>
5. Gulyás, Z., Simon-Sarkadi, L., Badics, E., Novák, A., Mednyánszky, Z., Szalai, G., Galiba, G., Kocsy, G. *Physiologia Plantarum* **2017**, *159*(3), 264-276., <https://doi.org/10.1111/ppl.12510>

Az élelmiszerlánc kihívásaira hatékony megoldást csak a tudomány eszközeinek következetes és megfelelő időbeni alkalmazásával lehet találni. Az egyetemi és hatósági összefogás érdekében 2016. novemberében együttműködési megállapodást kötött a NÉBIH és a Szent István Egyetem Élelmiszertudományi Kara. A megállapodás célja az Élelmiszerlánc-biztonsági Kockázatkezelési Kihelyezett Tanszék létrehozása, valamint a magyar élelmiszerlánc-biztonság védelme és fejlesztése a termőföldtől az asztalig. A Hivatal szakemberei így bekapcsolódhatnak az állatorvos-képzés mellett az élelmiszermérnökök, biomérnökök és a táplálkozástudományi szakemberek képzésébe is.

6. Halász, A., Baráth, Á., Simon Sarkadi, L., Holzapfel, W.H. *Trends in Food Science and Technology* **1994**, *5*, 42-49., [https://doi.org/10.1016/0924-2244\(94\)90070-1](https://doi.org/10.1016/0924-2244(94)90070-1)
7. Simon-Sarkadi, L., Holzapfel, W. H. *Z. Lebensmittel Untersuchung und Forschung* **1995**, *200*, 261-265., <https://doi.org/10.1007/BF01187516>
8. Csomos, E., Heberger, K., Simon-Sarkadi, L. *J. Agricultural Food Chemistry* **2002**, *50* (13), 3768-3774., <https://doi.org/10.1021/jf011699a>
9. Simon-Sarkadi, L. In: Process-Induced Food Toxicants. Occurrence, Formation, Mitigation, and Health Risks Eds. R. H. Stadler and D. R. Lineback, Whily, USA **2009**, pp. 321-361.
10. Simon-Sarkadi, L., Pásztor-Huszár, K., Dalmadi, I., Kiskó, G. *Food Research International* **2012**, *47*, 380-384., <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.10.029>
11. Simon-Sarkadi, L. Fermented Foods in Health and Disease Prevention. Eds J. Frias, C. Martinez-Villaluenga, and E. Peñas. Elsevier Academic Press **2017**, pp. 625-651., <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802309-9.00027-3>

Food production, food safety and the relationship between a sustainable environment

One of the most important aspects of quality factors affecting the quality of life is the good nutrition which providing essential components for the body functioning as well as increases the wellbeing. The quality of the food consumed is closely related to the preservation of our health. Food safety (which includes exemptions from microbiological, chemical and physical pollutants) must be ensured throughout the food chain from primary production to consumer, "from farm to table". The food quality and safety is regulated by strict legislation. There are many international and national organizations that are in charge of food safety.

The main International Organizations are: the Food and Agriculture Organization of the United Nations (founded in 1945); the World Health Organization (founded in 1948); and the Codex Alimentarius Commission (founded in 1963). In 2000, the European Union announced the White Paper on Food Safety, COM (1999/719), which laid the foundations of the EU's food security and nutrition policy. In 2002, the EU introduced through Regulation (EC) No 178/2002 an independent institution for the European Food Safety Authorities (EFSA), whose primary task was to estimate the health risks associated with the consumption of foodstuffs. The European Union has also set up a Rapid Alert System

for Food and Feed (RASFF). The Member States shall report to the Commission, through the system, a threat to foods and feeds directly or indirectly affecting human health

The main National Organizations responsible for food safety are: the National Food Chain Safety Office (NEBIH) which is the integrated food safety authority of Hungary. From 2012 NEBIH is responsible for the control of the whole food chain from farm to fork, including soil protection, agricultural production, forestry, food processing, retail and catering. Besides this, the most significant suppliers of the food chain are also registered by NEBIH.

The Hungarian Academy of Sciences also considers food safety as strategic, and in 2008 created the Food Science Subcommittee of the Environmental Science Presidium. Hungarian Academy of Sciences and the National Food Chain Safety Office published a joint study on "New National Food Safety Program" in 2011. Next, a strategic program defining the future of food chain security for 10 years was completed. The *Food Chain Safety Strategy 2013-2022* defines two target areas, four strategic objectives, and eleven programs to achieve the main goal – increasing food chain safety.

Two target areas:

- Food chain safety knowledge management
- Control of food chain risks

Four strategic objectives:

- a) Establishing and operating the knowledge centre
- b) Developing a knowledge network and innovation
- c) Control of food chain risks
- d) Control of unknown hazards and unacceptable risks

Eleven programs:

- a1) Global information management
- a2) Introducing transparent risk analysis
- a3) Reorganization of the laboratory network
- b1) Building the basis of the knowledge network
- b2) Modern education and training
- b3) Partnerships in research and innovation
- b4) Active public relations
- c1) Extensive risk reduction
- c2) Strong and credible authority
- c3) Successful fight against abuse
- c4) Protection of critical infrastructures

Food chain security, food safety, food security and agri-environmental protection are closely linked. The main factors affecting food safety are: global environmental and climatic changes, pollution of the environment, changes in agricultural technologies, changes in food technology, change of lifestyle, expansion of international food trade and food counterfeiting and fraud spread.

With my research team, we are involved in the implementation of the food chain security strategy in two main areas:

We have been involved in research into the molecular and genetic relationships of plant stress tolerance (cereals) for more than two decades with the Agricultural Research Institute of the Hungarian Academy of Sciences (Martonvásár). Changes in free amino acid and polyamine content in cereals were characterized under various abiotic stresses (cold, salt, drought). The results contribute to the production of stress-tolerant wheat varieties. We have published a number of publications about our results, the most significant of which are listed in the following sources (Simon Sarkadi et al., 2005, Kovács et al. 2011, Boldizsár et al., 2013, Gulyás et al., 2017).

Our research area for quality and safety of food is related to biogenic amines. Biogenic amines are produced in foodstuffs during processing and storage as a result of bacterial activity. Important publications in this area are: Halász et al. 1994; Simon Sarkadi et al. 1995; Csomos et al. 2002; Simon Sarkadi 2009; Simon Sarkadi et al. 2012; Simon Sarkadi 2017.

In conclusion the society must take all measures to detect, reduce and prevent contaminants and environmental impacts that affect food safety. This can only be achieved through social cohesion, in a coordinated manner, through the enhancement of food safety, through the effective support of scientific research. An effective solution to the challenges of the food chain can only be found in the consistent and timely application of the tools of science. In November 2016, NEBIH and the Faculty of Food Sciences of Szent István University signed a cooperation agreement. The purpose of the agreement is to establish the Department of Food Chain Safety Risk Management. The specialists of the Office can join the training of veterinary surgeons, food engineers, bioengineers and nutrition specialists.

Légekori nukleáció és következményei

SALMA Imre^{a,*}, NÉMETH Zoltán^a, VARGA Veronika^a és WEIDINGER Tamás^b

^aELTE Kémiai Intézet, Pázmány Péter stny. 1/A, 1117 Budapest, Magyarország

^bELTE Meteorológiai Tanszék, Pázmány Péter stny. 1/A, 1117 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A Budapest Aeroszol Kutató és Oktató Platform (BpART, <http://salma.web.elte.hu/BpArt>) 5. éve sikeresen működik.¹ Fő céljai között szerepel a levegőkörnyezetre vonatkozó tudományos ismeretek megszerzése és bővítése. A kutatási irányok az aeroszol keletkezését, kémiai és fizikai tulajdonságait, illetve folyamatait, valamint az egészségügyi, éghajlati és környezeti hatásait egyaránt magukba foglalják. A BpART az ELTE Kémiai Intézetének önálló kutatólaboratóriumává vált, és bekapcsolódott a klímaadaptív és fenntartható hazai mezőgazdaságot szolgáló, multidiszciplináris kutatóműhely (AGROMO) munkájába is. Emellett helyszíniül szolgál nemzetközi tudományos együttműködések számára. Az elért eredményeknek sajátos alkalmazása a Budapest levegőminőségére vonatkozó háttér-információk és értékelések készítése az érintett, fővárosi referensek/döntést előkészítők számára. Az elmúlt évek egyik legfontosabb kutatási témájává a légekori nukleáció és következményeinek tanulmányozása vált. Jelen beszámolóban ezen, szűkebb területen elért, újabb tudományos eredményeinket és következtetéseinket foglaljuk össze tömören.

2. Légekori nukleáció

A légekori nukleáció olyan elsődrendű fázisátalakulás, amely során légnemű anyagokból (pl. SO₂, illékony szerves vegyületek, VOC) fotokémiai oxidációt követően kisebb gőznyomású, kondenzációra képes gőzök keletkeznek (pl. H₂SO₄, extrém kis illékonyaságú VOC-k), amelyek a légekörben jelenlévő más anyagokkal (pl. H₂O, NH₃) új, szilárd vagy folyékony fázist – azaz aeroszol rendszert – eredményeznek.² A nukleáción kívül más folyamatokban is keletkezhetnek részecskék, például magas hőmérsékletű emissziós folyamatokban (gépjárművek kipufogógáza vagy háztartási tüzelés). Ezek tipikus terméke a korom aeroszol vagy a kátránygömb. Az aprózódásból (pl. szélerezózióból vagy tengeri permettel) keletkező részecskék száma elhanyagolható az előző csoportokhoz képest. Nagyon fontos különbség, hogy az elsődleges részecskék a forrásban történő kondenzációs folyamatok miatt általában nagyobbak a nukleációs részecskékénél. Az újonnan formálódó, nukleációs részecskék mérete mintegy 2 nm,³ míg az elsődleges részecskék mérete 20–100 nm körüli.⁴

A légekori nukleációt eleinte tisztább, távoli vagy erdő környezetekben figyelték meg, és azt gondolták, hogy a szennyezett, például városi levegőben kis valószínűséggel

valószínűleg csak meg.⁵ Később bebizonyosodott, hogy a folyamatot a kondenzációra képes gőzök forrásainak és nyelőinek aránya vezérli, így nagy nyelő értéknel (pl. szennyezett levegő) is lehetséges, ha a források erőssége még nagyobb.

2.1. Mechanizmus

Gázmolekulák véletlenszerű ütközésével különféle molekulaklaszterek jönnek létre a légekörben. Ezek a klaszterek egy idő után szétesnek. A klasztereket alkotó molekulák közötti kémiai kölcsönhatások bizonyos esetekben azonban megnövelik a klaszterek élettartamát, ami túltelítettség esetén stabilis részecskékhez vezethet. Ha a molekulaklaszter mérete ugyanis elér egy kritikus méretet (1.7±0.5 nm)³, akkor energetikai és kinetikai szempontból is lehetővé és előnyössé válik a klaszter spontán növekedése. Ezáltal a homogén fázisból új, diszpergált formában megjelenő, heterogén fázis, vagyis új aeroszol részecskék keletkeznek. A fázisátalakulást követően a részecskék – tekintettel a meglévő túltelítettségre – kondenzációval tovább növekedhetnek. A folyamat elején a növekedési sebességet a részecske és a molekulák közötti ütközések határozzák meg, míg később a folyamat hajtóereje a molekuláris diffúzió lesz, és a növekedés lelassul.

Kezdetben úgy gondolták, hogy a kénsavmolekula jelenléte elengedhetetlen az új részecske-képződéshez a keveredési határrétegben jellemző koncentráció- és hőmérsékleti viszonyok között, és a kénsav-ammónia-vízgőz ternális nukleáció tűnt valószínűnek.⁶ Később ködkamra kísérletekben kimutatták, hogy az említett rendszer nem elégséges a légekörben megfigyelt keletkezési sebességek értelmezéséhez, és más alkotók (pl. aminok)⁷ hozzájárulása is szükséges, amelyek akár négy nagyságrenddel is megnövelik a nukleáció sebességét. Sikertelt továbbá meghatározni a biogén (főleg növényi) eredetű VOC-k oxidációs termékeinek szerepét, illetve ezen oxidált termékeket azonosították a légekörben frissen nukleálódott részecskékben.⁸ Kimutatták továbbá, hogy a biogén eredetű gázok (pl. -pinén) oxidációs termékei – amelyeket nagymértékben oxidálódott molekuláknak (HOM-nak, highly oxygenated molecules) nevezünk – képesek új részecskéket létrehozni kénsav nélkül is.⁷ Az újabb elképzelések^{9,10} szerint a részecskék növekedésében kezdetben – a Kelvin-hatásnak köszönhetően – csak a kevésbé illékony HOM-ok játszanak szerepet, míg a részecskeméret növekedésével az illékonyabb HOM-ok is jelentőssé válnak. Az új aeroszol részecskék keletkezésére

* Tel.: +1 372–26–15; E-mail: salma@chem.elte.hu

több folyamat és a helyi meteorológiai helyzet is hatással van. Kedvező feltételek például az elővegyületek nagy koncentrációja, az erős napsugárzás és kis relatív páratartalom, illetve ha kicsi a rendelkezésre álló felület a versengő kondenzációs nyelő számára.

2.2. Jelentőség

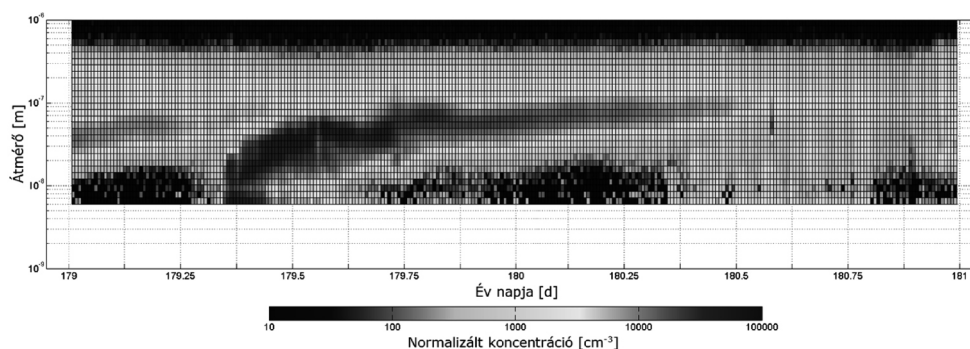
Légköri nukleációt szinte minden jelentős környezetben megfigyeltek a troposzférában.¹¹ A nukleáció eredményezi az aeroszol részecskék számának döntő részét a globális légkörben.¹² Ezen túlmenően, az így keletkezett aeroszol részecskék növekedésével felhőkondenzációs magvak (Cloud Condensation Nuclei, CCN) jönnek létre, amelyek elengedhetetlen szereplői a felhőcseppek kialakulásának.¹³ Tiszta levegőben csak több száz százalékos túltelítettségél alakul ki felhőcsepp, ám ilyen körülmények a légkörben még a felhők belsejében sem léteznek. Felhőkondenzációs magvak jelenlétében már sokkal kisebb mértékű vízgőz túltelítettség is elegendő a felhőcseppek képződéséhez. A Föld légkörében globálisan és átlagosan lényegében állandónak tekinthető a vízgőz mennyisége, viszont az aeroszol részecskeszám-koncentráció változhat. Ha kevesebb részecske van a légkörben, akkor általában kevesebb számú, de nagyobb méretű cseppek keletkeznek, amelyek kevésbé szórják a napsugárzást. Szennyezettebb levegőben az azonos mennyiségű vízpára több részecskére kondenzálódik, így nagyobb számú, de kisebb méretű csepp keletkezik. Ezek összefüggésben nagyobb, így nagyobb mértékben szórják a napfényt. Az ilyen felhőknek nagyobb az albedója, és légköri tartózkodási idejük is megnő. Sőt, nagyobb CCN koncentráció esetén előfordul, hogy a felhőcseppek nem tudnak elég nagyra nőni ahhoz, hogy csapadékként távozzanak a légkörből. Az aeroszol részecskék tehát a csapadékképződésben is szerepet játszanak. A kevesebb csapadékmennyiség és az egyenetlen csapadékeloszlás súlyos természeti, gazdasági és mezőgazdasági károkat okozhat. A CCN-ek mintegy fele légköri nukleációból származik,¹³ ami az aeroszol képződést összekapcsolja az éghajlatváltozás témakörével. Az éghajlati modellek legnagyobb egyedi bizonytalanságát jelenleg a felhőkhöz kapcsolódó ismeretek hiánya jelenti.

Az emberi szervezet leginkább a tüdőn keresztül érintkezik a környezettel. Az oldható aeroszol részecskék kiülepedésük után elveszítik eredeti alakjukat és fizikai tulajdonságaikat. Az általuk kiváltott biológiai választ tömegük és kémiai

összetételük határozza meg leginkább. Az oldhatatlan részecskék azonban a depozíció után is megtartják alakjukat és fizikai tulajdonságaikat, esetükben felületi tulajdonságaik és számuk határozza meg a biológiai választ. Oldhatatlan részecskék tisztulása a tüdőből hónapokig, évekig is eltarthat. Az utóbbi években kimutatták, hogy az ultrafinom (UF) részecskék ($d < 100$ nm) többlet egészségügyi hatással rendelkeznek a hasonló kémiai összetételű, finom és durva részecskékhez képest. Ennek oka a kis méret, a nagy részecskeszám-koncentráció és a nagy fajlagos felület, ami nagyobb biológiai aktivitást eredményezhet.¹⁴ A nanorészecskék ($d < 10$ nm) kedvezőtlen hatása nem csak a tüdőben, hanem azon kívül is érvényesülhet, mert a hidrofób/lipofil entitások a tüdő hámján átjutva transzlokálódhatnak más szervekbe (pl. máj, központi idegrendszer), és ott fejthetik ki hatásukat.¹⁵

3. Módszerek

A légköri nukleáció tanulmányozása a részecskeszám méreteloszlás folyamatos, hosszú időn keresztül végzett mérésével megvalósítható.¹⁶ A méréseket az aeroszol részecskék differenciális elektromos mozgékonyaságán alapuló, részecskeméret szeparátorral (Differential Mobility Particle Sizer, DMPS) végezzük.¹⁷ A módszerrel a 6–1000 nm átmérőjű részecskék méreteloszlását mérjük 30 csatornában, körülbelül 8 perc időfelbontással. (1. ábra) A mérés 7. éve nappal és éjjel munkanapokon és munkaszüneti napokon zajlanak. A teljes mérési évek a következők voltak: 1.: 2008. 11. 03–2009. 11. 02., 2.: 2012. 01. 19–2013. 01. 18., 3.: 2013. 11. 13–2014. 11. 12., 4.: 2014. 11. 13–2015. 11. 12., 5.: 2015. 11. 13–2016. 11. 12. és 6.: 2017. 01. 28–2018. 01. 27. A 2. mérési évet egy városközeli háttérhelyen (Csillebércen) valósítottuk meg, míg a többi mérés a belvárosban történt. A napok mérési lefedettsége éves szinten rendre a következő volt: 95%, 95%, 99%, 95%, 73% és 99%. A méréseket azóta is folytatjuk. A kialakult, hosszú adatsor teszi lehetővé a levegőkémiai ismeretek megszerzését kiterjedt kiértékelési és modellezési számítások segítségével, amelyek az újrészecske-képződés azonosítását, az előfordulási gyakoriság meghatározását, a keletkezési és növekedési sebességek, időparaméterek kiszámolását, a fő nyelők és a nukleációs erősségi tényező megállapítását, valamint a koncentrációk, illetve a méreteloszlások és a források közötti kapcsolatrendszer feltárását foglalják magukba.



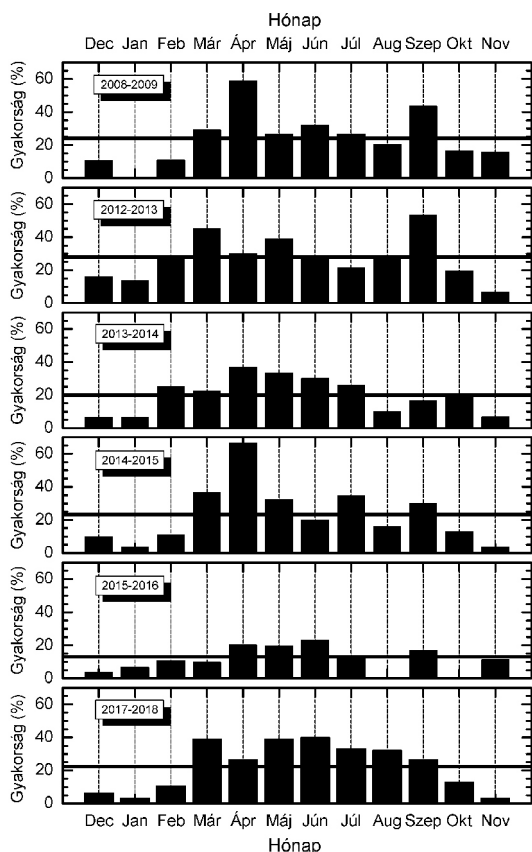
1. Ábra. A légköri nukleáció és részecske növekedés által létrehozott tipikus banángörbe Budapesten.

4. Eredmények és következtetések

Az aeroszol részecskék éves medián koncentrációja $11,5 \times 10^3$; $9,7 \times 10^3$; $9,3 \times 10^3$; $7,3 \times 10^3$ és $10,6 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ volt az említett, 5 év során a belvárosban, míg a városközei háttérkörnyezetben $3,9 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ medián értéket kaptunk. A részecskék közel 85%-a az UF méretfrakcióba tartozott a belvárosban.

4.1. Gyakoriság

A nukleáció előfordulásának gyakoriságát a 2. ábrán tüntettük fel. Az éves gyakoriság 13,0% és 28% között változott 22% középértékkel. Ez azt jelenti, hogy éves skálán minden 4–5. napon történik nukleáció Budapesten. A különbségeket az évek közötti, elsősorban meteorológiai változékonyság okozta. A havi eloszlás hasonló menetet mutatott mindegyik évben. Az új részecske-képződésnek januárban abszolút minimuma, augusztusban lokális minimuma, míg márciusban vagy áprilisban abszolút maximuma, illetve szeptemberben lokális maximuma volt. Ennek magyarázata multifaktoriális okokra vezethető vissza, amelyek közül kiemelhető a biogén emisszió hatása, ami az élő természet éves ciklusához kapcsolódik.



2. Ábra. A légtér nukleáció havi relatív gyakoriságának eloszlása Budapesten az egyes mérési években.

4.2. Dinamikai tulajdonságok

Nukleáció következtében a 6 nm átmérőjű részecskék keletkezési sebessége a belvárosban $0,81$ és $24 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ között változott $5,6 \pm 3,8 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ középértékkel és szórással, míg a kapcsolódó értékek a városközei háttérkörnyezetben rendre

$0,48$ – $5,6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ és $2,2 \pm 1,3 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ voltak. A 10 nm átmérőjű részecskék közepes növekedési sebessége és szórása $7,6 \pm 2,9 \text{ nm h}^{-1}$ volt a belvárosban, és $5,2 \pm 1,4 \text{ nm h}^{-1}$ a város közei háttérben. A folyamat tipikusan $9:57 \pm 1:26 \text{ UTC}+1$ órakor kezdődött a belvárosban, és kb. 1 órával korábban indult a városi háttérhelyen. A belvárosban megtalálható légtér kémiai anyagok azonos mértékben járultak hozzá a részecskék keletkezéséhez és a növekedéséhez, míg a városi háttérben lévő szennyezések jobban segítik a növekedést, mint a keletkezést. Eredményeinket más közép-európai városok adataival együtt is értelmeztük.¹⁸

4.3. Következmények

A statisztikai módszerek, a növekedési görbék vizsgálata, a visszaszámolt légcella trajektóriák és a koincidencia analízis együttesen azt mutatják, hogy 1) a légtér nukleáció horizontális kiterjedése összemérhető a Kárpát-medence méretével,¹⁹ 2) a nukleáció térben koherens módon jön létre egy konzisztens, nagyobb méretű légtér jelenleg megnyilvánulásaként.²⁰ Mindez nem jelenti azonban azt, hogy a nukleáció azonos időben jelentkezik mindenhol és térben azonos (izotróp) módon valósul meg, mert a folyamat feltételeinek meglétét rendszeres vagy véletlen változások jelentősen módosíthatják vagy megszüntethetik azt (pl. a túltelítettség keresztül). Meghatároztuk továbbá, hogy nukleációs napokon – amikor kisebb a kondenzációs nyelők, tehát viszonylag tiszta a levegő – a részecskék száma kétszeresére nő a nukleáció következtében a korábbihoz képest, míg szennyezettebb napokon kisebb valószínűséggel történik nukleáció.²¹ Mindez a napi átlagos részecskeszám- koncentrációk kisebb változékonyságát eredményezi, ami teljesen eltér a részecskék tömeg-koncentrációjának időváltozásától. Az aeroszol részecskék közel 28%-át eredményezi a légtér nukleáció a belvárosban hosszabb (legalább éves) időskálán, míg a külvárosban a járuléka elérheti a 34%-ot.²² Mindez azt mutatja, hogy a jelenség meglehetősen nagy relevanciával rendelkezik nemcsak az éghajlat szempontjából – beleértve a városklíma alakulását –, de fontos következménye van a városlakók egészségére is. Kísérletileg meghatározott aeroszol tulajdonságok és sztochasztikus matematikai tüdőmodell segítségével megbecsültük, hogy a belélegzett részecskék számának közel fele kiüledik a légzőszervekben.²³ Az arány kevéssé függ a városi környezettől és a fizikai igénybevételtől. A kiüledett részecskék több, mint fele az acináris (a légcsereit lebonyolító) tüdőrégióba kerül, és az arányuk 50%-ról 75%-ra nő a fizikai igénybevétellel. Ezek az értékek meglehetősen nagyok a részecskék által képviselt tömeg tüdőbeli kiüledésével (legfeljebb mintegy 15%) összehasonlítva. Legnagyobb felületi kiüledési sebesség a mellkason kívüli részben (például az orrban) alakul ki. Mindez egyrészt különleges kockázatot jelent a szaglószervek sajátosságai miatt, másrészt azonban jelentős potenciált teremt a központi idegrendszer nanométer méretű részecskékből álló inhalációs gyógyszerekkel történő kezelésére.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunkát a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (a K116788 és a PD124283 szerződések alapján), valamint a Széchenyi 2020 program, Magyarország Kormánya és az Európai Regionális Fejlesztési Alap (GINOP-2.3.2-15-2016-00028 és GINOP-2.3.2.15-2016-00055 szerződések alapján) támogatta.

Hivatkozások

- Salma, I., Németh, Z., Weidinger, T., Kovács, B., Kristóf, G. *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, *16*, 7837–7851, <https://doi.org/10.5194/acp-16-7837-2016>
- Kulmala, M., Riipinen, I., Sipilä, M., Manninen, H. E., Petäjä, T., Junninen, H., Dal Maso, M., Mordas, G., Mirme, A., Vana, M., Hirsikko, A., Laakso, L., Harrison, R. M., Hanson, I., Leung, C., Lehtinen, K. E. J., Kerminen, V.-M. *Science* **2007**, *318*, 89–92, <https://doi.org/10.1126/science.1144124>
- Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P. P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin III, R. L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Bäck, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurtén, T., Johnston, M. V., Smith, J. N., Ehn, M., Mentel, T. F., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M., Worsnop, D. R. *Science* **2013**, *339*, 943–946, <https://doi.org/10.1126/science.1227385>
- Shi, J. P., Harrison, R. M. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 3730–3736, <https://doi.org/10.1021/es9811871>
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., McMurry, P. J. *Aerosol Sci.* **2004**, *35*, 143–176, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2003.10.003>
- Kirkby, J., Curtius, J., Almeida, J., Dunne, E., Duplissy, J., Ehrhart, S., Franchin, A., Gagne, S., Ickes, L., Kürten, A., Kupc, A., Metzger, A., Riccobono, F., Rondo, L., Schobesberger, S., Tsagkogeorgas, G., Wimmer, D., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Dommen, J., Downard, A., Ehn, M., Flagan, R. C., Haider, S., Hansel, A., Hauser, D., Jud, W., Junninen, H., Kreissl, F., Kvashin, A., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Lima, J., Lovejoy, E. R., Makhmutov, V., Mathot, S., Mikkilä, J., Minginette, P., Mogo, S., Nieminen, T., Onnela, A., Pereira, P., Petäjä, T., Schnitzhofer, R., Seinfeld, J. H., Sipilä, M., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tome, A., Vanhanen, J., Viisanen, Y., Vrtala, A., Wagner, P. E., Walther, H., Weingartner, E., Wex, H., Winkler, P. M., Carslaw, K. S., Worsnop, D. R., Baltensperger, U., Kulmala, M. *Nature* **2011**, *476*, 429–433, <https://doi.org/10.1038/nature10343>
- Almeida, J., Schobesberger, S., Kürten, A., Ortega, I. K., Kupiainen-Maatta, O., Praplan, A. P., Adamov, A., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Dommen, J., Donahue, N. M., Downard, A., Dunne, E., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R. C., Franchin, A., Guida, R., Hakala, J., Hansel, A., Heinritzi, M., Henschel, H., Jokinen, T., Junninen, H., Kajos, M., Kangasluoma, J., Keskinen, H., Kupc, A., Kurten, T., Kvashin, A. N., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Leiminger, M., Leppä, J., Loukonen, V., Makhmutov, V., Mathot, S., McGrath, M. J., Nieminen, T., Olenius, T., Onnela, A., Petäjä, T., Riccobono, F., Riipinen, I., Rissanen, M., Rondo, L., Ruuskanen, T., Santos, F. D., Sarnela, N., Schallhart, S., Schnitzhofer, R., Seinfeld, J. H., Simon, M., Sipilä, M., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tome, A., Tröstl, J., Tsagkogeorgas, G., Vaattovaara, P., Viisanen, Y., Virtanen, A., Vrtala, A., Wagner, P. E., Weingartner, E., Wex, H., Williamson, C., Wimmer, D., Ye, P. L., Yli-Juuti, T., Carslaw, K. S., Kulmala, M., Curtius, J., Baltensperger, U., Worsnop, D. R., Vehkamäki, H., Kirkby, J. *Nature* **2013**, *502*, 359–363, <https://doi.org/10.1038/nature12663>
- Riccobono, F., Schobesberger, S., Scott, C. E., Dommen, J., Ortega, I. K., Rondo, L., Almeida, J., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Downard, A., Dunne, E. M., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R. C., Franchin, A., Hansel, A., Junninen, H., Kajos, M., Keskinen, H., Kupc, A., Kürten, A., Kvashin, A. N., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Mathot, S., Nieminen, T., Onnela, A., Petäjä, T., Praplan, A. P., Santos, F. D., Schallhart, S., Seinfeld, J. H., Sipilä, M., Spracklen, D. V., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tome, A., Tsagkogeorgas, G., Vaattovaara, P., Viisanen, Y., Vrtala, A., Wagner, P. E., Weingartner, E., Wex, H., Wimmer, D., Carslaw, K. S., Curtius, J., Donahue, N. M., Kirkby, J., Kulmala, M., Worsnop, D. R., Baltensperger, U. *Science* **2014**, *344*, 717–721, <https://doi.org/10.1126/science.1243527>
- Bianchi, F., Tröstl, J., Junninen, H., Frege, C., Henne, S., Hoyle, C. R., Molteni, U., Herrmann, E., Adamov, A., Bukowiecki, N., Chen, X., Duplissy, J., Gysel, M., Hutterli, M., Kangasluoma, J., Kontkanen, J., Kürten, A., Manninen, H. E., Münch, S., Peräkylä, O., Petäjä, T., Rondo, L., Williamson, C., Weingartner, E., Curtius, J., Worsnop, D. R., Kulmala, M., Dommen, J., Baltensperger, U. *Science* **2016**, *352*, 1109–1112, <https://doi.org/10.1126/science.aad5456>
- Tröstl, J., Chuang, W. K., Gordon, H., Heinritzi, M., Yan, C., Molteni, U., Ahlm, L., Frege, C., Bianchi, F., Wagner, R., Simon, M., Lehtipalo, K., Williamson, C., Craven, J. S., Duplissy, J., Adamov, A., Almeida, J., Bernhammer, A.-K., Breitenlechner, M., Brilke, S., Dias, A., Ehrhart, S., Flagan, R. C., Franchin, A., Fuchs, C., Guida, R., Gysel, M., Hansel, A., Hoyle, C. R., Jokinen, T., Junninen, H., Kangasluoma, J., Keskinen, H., Kim, J., Krapf, M., Kürten, A., Laaksonen, A., Lawler, M., Leiminger, M., Mathot, S., Möhler, O., Nieminen, T., Onnela, A., Petäjä, T., Piel, F. M., Miettinen, P., Rissanen, M. P., Rondo, L., Sarnela, N., Schobesberger, S., Sengupta, K., Sipilä, M., Smith, J. N., Steiner, G., Tomč, A., Virtanen, A., Wagner, A. C., Weingartner, E., Wimmer, D., Winkler, P. M., Ye, P., Carslaw, K. S., Curtius, J., Dommen, J., Kirkby, J., Kulmala, M., Riipinen, I., Worsnop, D. R., Donahue, N. M., Baltensperger, U. *Nature* **2016**, *533*, 527–531, <https://doi.org/10.1038/nature18271>
- Nieminen, T., Kerminen, V.-M., Petäjä, T., Manninen, H. E., Aalto, P. P., Arshinov, M., Asmi, E., Baltensperger, U., Beukes, J. P., Collins, D., Harrison, R. M., Henzing, B., Hooda, R., Hu, M., Hörrak, U., Kivekäs, N., Komsaare, K., Krejčí, R., Laakso, L., Laaksonen, A., Leaitch, R., Lihavainen, H., Mihalopoulos, N., Németh, Z., O'Dowd, C., Salma, I., Sellegri, K., Svenningsson, B., Swietlicki, E., Tunved, P., Ulevicius, V., Vakkari, V., Vana, M., Virtanen, A., Wiedensohler, A., Kulmala, M. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **2018**, *18*, 14737–14756, <https://doi.org/10.5194/acp-18-14737-2018>
- Spracklen, D. V., Carslaw, K. S., Merikanto, J., Mann, G. W., Reddington, C. L., Pickering, S., Ogren, J. A., Andrews, E., Baltensperger, U., Weingartner, E., Boy, M., Kulmala, M., Laakso, L., Lihavainen, H., Kivekas, N., Komppula, M., Mihalopoulos, N., Kouvarakis, G., Jennings, S. G., O'Dowd, C., Birmili, W., Wiedensohler, A., Weller, R., Gras, J., Laj, P., Sellegri, K., Bonn, B., Krejčí, R., Laaksonen, A., Hamed, A., Minikin, A., Harrison, R. M., Talbot, R., Sun, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 5631–5648, <https://doi.org/10.5194/acp-6-5631-2006>
- Merikanto, J., Spracklen, D. V., Mann, G. W., Pickering, S. J., Carslaw, K. S. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9*, 8601–8616, <https://doi.org/10.5194/acp-9-8601-2009>

14. Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J. *Environ. Health Perspect.*, **2005**, *113*, 823–839, <https://doi.org/10.1289/ehp.7339>
15. Braakhuis, H. M., Park, M. V., Gosens, I., De Jong, W. H., Cassee, F. R. *Part. Fibre Toxicol.* **2014**, *11*:18, <https://doi.org/10.1186/1743-8977-11-18>
16. Kulmala, M., Petäjä, T., Nieminen, T., Sipilä, M., Manninen, H. E., Lehtipalo, K., Dal Maso, M., Aalto, P. P., Junninen, H., Paasonen, P., Riipinen, I., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M. *Nat. Protoc.*, **2012**, *7*, 1651–1667, <https://doi.org/10.1038/nprot.2012.091>
17. Salma, I., Borsós, T., Weidinger, T., Aalto, P., Hussein, T., Dal Maso, M., Kulmala, M., *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, *11*, 1339–1353, <https://doi.org/10.5194/acp-11-1339-2011>
18. Németh, Z., Rosati, B., Zíková, N., Salma, I., Bozó, L., Dameto de España, C., Schwarz, J., Ždímal, V., Wonaschütz, A. *Atmos. Environ.* **2018**, *178*, 191–197, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.01.035>
19. Németh, Z., Salma, I. *Atmos. Chem. Phys.* **2014**, *14*, 8841–8848, <https://doi.org/10.5194/acp-14-8841-2014>
20. Salma, I., Németh, Z., Kerminen, V.-M., Aalto, P., Nieminen, T., Weidinger, T., Molnár, Á., Imre, K., Kulmala, M. *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, *16*, 8715–8728, <https://doi.org/10.5194/acp-16-8715-2016>
21. Salma, I., Borsós, T., Németh, Z., Weidinger, T., Aalto, P., Kulmala, M. *Atmos. Environ.* **2014**, *92*, 154–161, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.04.020>
22. Salma, I., Varga, V., Németh, Z. *Atmos. Chem. Phys.* **2017**, *17*, 15007–15017, <https://doi.org/10.5194/acp-17-15007-2017>
23. Salma, I., Fűri, P., Németh, Z., Farkas, Á., Balásházy, I., Hofmann, W., Farkas, Á. *Atmos. Environ.* **2015**, *104*, 39–49, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.060>

Atmospheric nucleation and its consequences

New aerosol particle formation (NPF) and consecutive particle growth processes in the atmosphere were first identified in clean environments, and their occurrence frequency and contribution to particle number concentrations were later found to be substantial in the global troposphere. Particles originating from these processes affect the Earth's radiation balance mainly by acting as cloud condensation nuclei (CCN), and their contribution to the total number of CCN can be up to 50% or even more. Recently, NPF has been proved to be common in polluted environments, including large cities as well.

Particle number size distributions were measured by a Differential Mobility Particle Sizer (DMPS) in the diameter range of 6–1000 nm with a time resolution of ca. 8 min for several years. The measurements were carried out in the city centre for 5 years, and in the near-city background of Budapest for 1 year. The median total particle number concentrations were 11.5×10^3 , 9.7×10^3 , 9.3×10^3 , 7.3×10^3 and 10.6×10^3 cm^{-3} in the city centre for 5 years, respectively. They showed slightly decreasing tendency during the years except the last year. The ultrafine (UF) ratio had a similar, decreasing tendency pattern, resulted by the alteration of new particle formation frequency and the fluctuation of other anthropogenic sources. In the near-city background, the median total particle number concentration was 3.9×10^3 cm^{-3} , and the UF contribution to the total concentration was 66% due to the lower traffic and local emission sources. The annual mean nucleation frequencies were 24%, 20%, 23%, 13%, and 23% for the 5 years in the city centre, and 27% in the near-city background. The mean occurrence of NPF was the highest in spring and high in autumn, which is in line with previous measurements in urban environments. It was caused by favourable meteorological conditions as well. The annual global maximum of NPF occurrence coincided with the lowest monthly mean RH values during 3 out of the 5 years. The spring peak was associated with the first month in the year which had higher mean temperature than the annual mean temperature. Formation rate at a particle diameter of 6 nm varied from 0.81 to 24 $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ with a mean and standard

deviation (SD) of $5.6 \pm 3.8 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ in the city centre, while the same properties for the near-city background were 0.48–5.6 $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, and $2.2 \pm 1.3 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectively. The mean particle growth rate with SDs for 10-nm particles were $7.6 \pm 2.9 \text{ nm h}^{-1}$ in the city centre, and $5.2 \pm 1.4 \text{ nm h}^{-1}$ in the near city background. The mean starting time of the nucleation and its SD were $9:57 \pm 1:26 \text{ UTC}+1$, and it was delayed by about 1 hour with respect to the near-city background. These data revealed some similarities and differences in the NPF process itself between the city centre and near-city background atmospheric environments.

We investigate further the effect of regional NPF on urban aerosol load under well-defined atmospheric conditions. The Carpathian Basin, the largest orogenic basin in Europe, represents an excellent opportunity for exploring these interactions. We revealed that NPF seen in a central large city of the basin (Budapest) and its regional background occur in a consistent and spatially coherent way as a result of a joint atmospheric phenomenon taking place over large horizontal scales. We found that NPF events at the urban site are usually delayed by 1 hour relative to the rural site or even inhibited above a critical condensational sink level.

The effects of NPF and particle diameter growth process as a single source on atmospheric particle number concentrations were evaluated and quantified on the basis of long-term experimental data sets obtained from particle number size distribution measurements. Nucleation strength factors separately for a nucleation day and for a general day were derived for seasons and full years. The former characteristics represents the concentration increment of UF particles specifically on nucleation days with respect to accumulation mode (regional background) concentration (particles with equivalent diameters of 100–1000 nm; $N_{100-1000}$) due solely to nucleation process. The latter factor expresses the contribution of nucleation to particle numbers on general days, thus it represents a longer time interval such as season or year. The nucleation source had the largest effect on the concentrations around noon and early afternoon as expected. During this time interval, it became the major source of

particles in the near-city background. Nucleation increased the daily mean concentrations on nucleation days by mean factors of 2.3 and 1.58 in the near-city background and city centre, respectively. Its effect was the largest in winter, which was explained with the substantially lower $N_{100-1000}$ levels on nucleation days than that on non-nucleation days. On an annual time scale, 34% of the UF particles were generated by nucleation in the near-city background, while NPF produced 28% of UF particles in the city centre. The differences among the annual mean values, and among the corresponding seasonal mean values were likely caused by the variability in controlling factors from year to year. The shares determined imply that NPF is a non-negligible or substantial source of particles in near-city background environments and even in city centres, where the vehicular road emissions usually prevail.

Realistic median particle number size distributions were utilized to derive the deposition of inhaled particles within airway generations of an adult woman by a stochastic lung deposition model for sleeping, sitting, light and heavy exercise breathing conditions. Deposition fractions in the respiratory tract were considerable and constant for all physical activities with a mean of 56%. The mean deposition fraction in the acinar region averaged for the urban locations increased monotonically with physical activity from 14.7% for sleeping to 34% for heavy exercise. The largest contribution of the acinar deposition to the lung deposition was 75%. The deposition rates in the lung were larger than in the extra-thoracic region, and the deposition rate in the lung was increasingly realised in the acinar region by physical activity. It was the extra-thoracic region that received the largest surface density deposition rates; its loading was higher by 3 orders of magnitude than for the lung.

Nanotechnológia a környezettudományban – nanorészecskék kölcsönhatása a környezettel

BÉLTEKY Péter^a, RÓNAVÁRI Andrea^{a,b} és KÓNYA Zoltán^{a,c,*}

^aSZTE TTIK, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.

^bSZTE TTIK, Biokémiai és Molekuláris Biológiai Tanszék, 6726 Szeged, Középfasor 52.

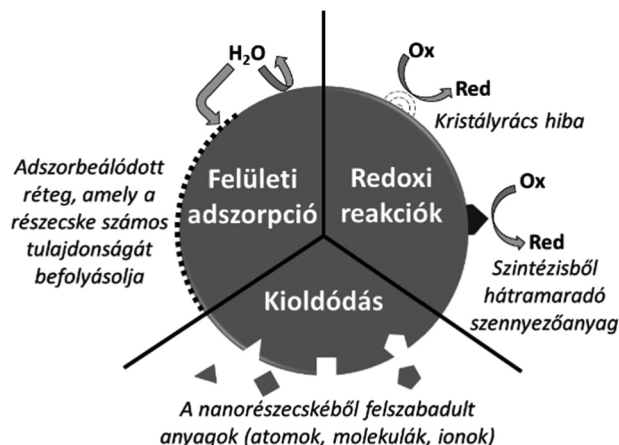
^cMTA-SZTE Reakciókinetikai és Felületkémiai Kutatócsoport, 6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.

1. Bevezetés

A nanotechnológia napjaink egyik legjelentősebb kutatási ágazata, ami az ipari fejlesztések során is egyre nagyobb jelentőséggel bír; az évente előállított nanoméretű anyagok mennyisége a kilotonnás nagyságrendbe tehető és becslések szerint globális értékük 2018 végére elérheti a 4,4 billió USD-t^{1,2}. A különböző tulajdonságú nanoanyagok felhasználása kiterjed az élet majdnem minden területére, az ipari beruházásoktól a gyógyászati megoldásokon át egészen a mindennapi használati tárgyainkig. A széleskörű alkalmazásukat figyelembe véve könnyen belátható, hogy ezen anyagok könnyen kikerülhetnek, és ki is kerülnek a környezetbe. Számos tanulmány egyetért abban³⁻⁸, hogy a környezetbe kikerülő, különböző jellemzőkkel rendelkező nanoanyagok kapcsán lehetségesen fellépő toxikus és környezetszennyező hatások miatt további, az előállításukhoz és felhasználásukhoz kapcsolódó átfogó kutatások, teljes életciklus analízisek szükségesek. Továbbá ezen felmérések eredményei alapján szabályozások válhatnak szükségessé. Azonban ezen vizsgálatok egyelőre nem megoldottak a lehetséges fellépő folyamatok nagyfokú összetettsége miatt. A környezeti hatások értelmezésének nehézsége elsősorban abban rejlik, hogy ezek túlnyomó része nemcsak a primer nanoanyagok közvetlen hatásainak tudhatók be, hanem a környezet és a nanoanyagok között kialakuló speciális határfelületen lejátszódó folyamatokat is figyelembe kell venni.

A probléma mélyebb tárgyalásához először tisztáznunk kell, mit is értünk környezet alatt; ebben az értekezésben környezet alatt a körülöttünk lévő természetet és az élő szervezeteket együttesen értjük, melyek állandó kölcsönhatásban vannak. Einsteint idézve: „a környezet az minden, ami nem én vagyok”, ami esetünkben egy nagyon találó megközelítés, hiszen a nanoanyagok számos, és nagyon összetett kapcsolatokat képesek kialakítani megannyi a környezetben fellelhető vegyületcsoporttal. Csak néhány példát említve, ameddig bizonyos elektronikai és optikai felhasználások esetén a változásokat ténylegesen a felhasznált nanorészecskék natív képességeinek tulajdoníthatjuk, addig a katalitikus és biológiai folyamatok kapcsán a részecske-határfelületen végbemenő változások minden esetben meghatározóak.

A méretcsökkenésnek köszönhetően kialakuló kristályrács-hibák és a szintézisekből visszamaradó szennyeződések képesek katalitikus és oxidációs-redukciós (redoxi) folyamatok aktív helyeként funkcionálni (1. ábra). Az így keletkező szabadgyökök olyan láncreakciókhoz vezethetnek, amik nagymértékben hozzájárulnak az oxidatív stresszhez, ezzel nagy károkat okozva a környezet minden szintjén⁴. Folyadékokban, bizonyos esetekben a nanorészecskéket felépítő atomok vagy molekulák képesek beleoldódni a közegbe; az ezüst nanorészecskék egyik legelterjedtebben elfogadott hatásmechanizmusa például a felületről felszabaduló és hatásukat kifejtő ezüst ionokon alapul⁹.



1. Ábra A nanoanyagok környezettel történő kölcsönhatásainak főbb mechanizmusai (felületi adszorpció, redoxi folyamatok és kioldódás).

Környezeti szempontból viszont a részecskefelületen lejátszódó adszorpciós folyamatok bírnak talán a legnagyobb jelentőséggel, hiszen mindamellett, hogy meghatározzák a nanoanyagok kolloidális stabilitását, aggregációs viselkedésüket, vagy akár reakciókészségüket is^{4, 10}, az adszorbeálódó biomolekulák azt is nagymértékben befolyásolják, hogy a környezet hogyan viselkedik a nanoméretű objektumokkal szemben. A következőkben ezeknek a folyamatoknak a jelentőségét szeretnénk bemutatni.

* Tel.: +36 62 544-620; fax: +36 62 544-619; e-mail: konya@chem.u-szeged.hu

2. Nanorészecskék az élő szervezetekben

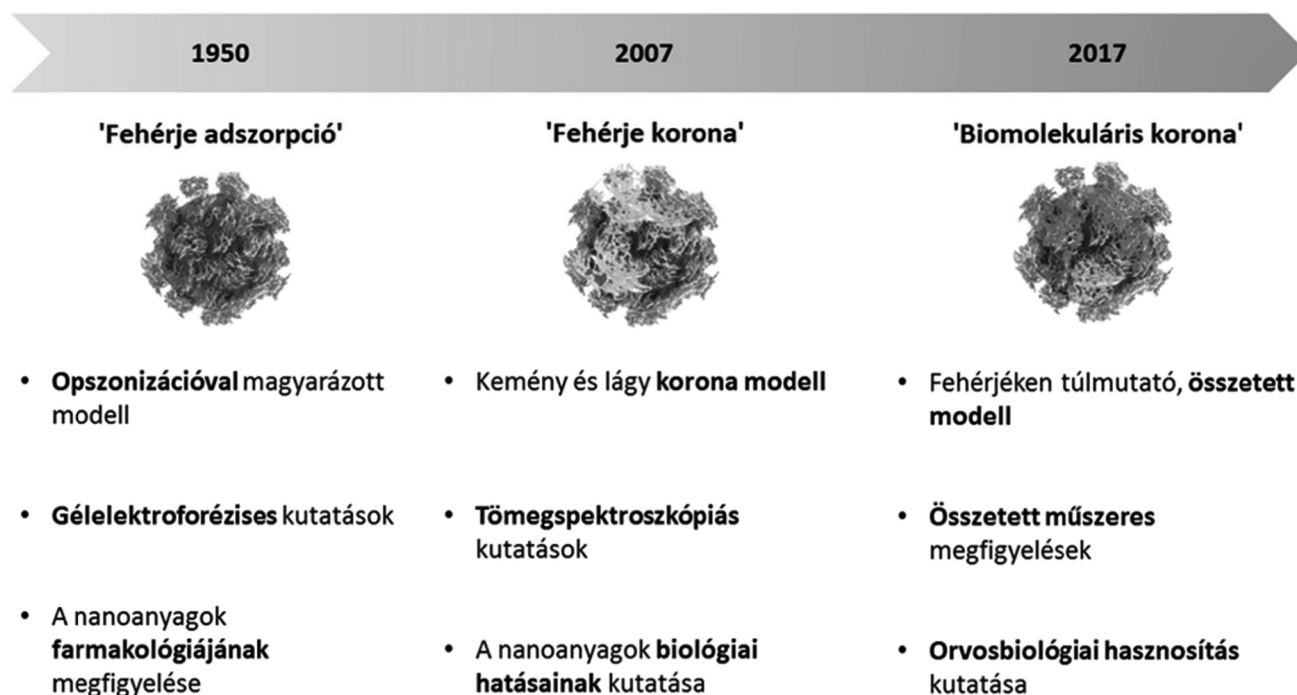
A nanomedicina a nanotechnológia humán gyógyászatban történő felhasználását jelenti, ami egyre nagyobb teret hódít a tudományos kutatásokban¹¹⁻¹³. Ez az új terápiai ágazat egy napon képes lehet eddig gyógyíthatatlan betegségek diagnosztikájára és kezelésére új hatóanyagok és célzott gyógyszerzállító-eszközök létrehozásával¹⁴. Az élő szervezetek fluidumaiban jelenlévő bio-molekulánanorészecske kölcsönhatások viszont egy újfajta szemléletmódot igényelnek a hagyományos farmakokinetikai megközelítésekhez képest¹⁵.

Az a megfigyelés, amely szerint a szervezet fehérjei képesek ráadszorbeálódni a nanorészecskék felszínére nem új keletű. A témához kapcsolódó első megfigyelések az 50-es, 60-as években jelentek meg^{16,17}. Ezek a kutatások főként gélelektroforézist felhasználó fehérje adszorpció alapuló vizsgálatok voltak és arra irányultak, hogy az intravénásan beadagolt nanorészecskék véráramban töltött keringési idejét meghosszabbítsák¹⁸. Az eredmények, habár a mai napig nagy jelentőséggel bírnak, nem mutattak túl a fehérjék adszorpciójának jelenségén, amit az opszonizációval analóg módon magyaráztak. Opszonizációnak nevezzük az immunrendszer azon stratégiáját, aminek során a szervezet úgynevezett opszonin molekulák (például antigének) segítségével megjelöli a patogén anyagokat a megfelelő karakterisztikus epitóp helyeken, ezáltal serkentve a makrofág sejteket, hogy az általuk megjelölt objektumokat kebelezzék be.

A 2000-es évek során ez az elképzelés a fehérje korona elméletté nőtte ki magát, főként a nagy áteresztőképességű tömegspektrometriai kutatásoknak köszönhetően¹⁸. A

fehérje korona modell legjelentősebb és egyben legmegosztóbb megfigyelése a kemény (hard) és lágy (soft) koronák létezése volt. A szerkezetükkel kapcsolatban a legtöbb értekezés egyetértett abban, hogy a kemény korona az egy olyan kompakt képződmény, ami nagy affinitással kapcsolódó fehérjéket tartalmaz a nanorészecskék felületére adszorbeálódva, amíg a lágy korona egy lazább, nagyobb méretű és dinamikusan változó szerkezet, amiben a fehérje-fehérje kölcsönhatások sokkal nagyobb jelentőségűek, mint a kemény korona esetében, ahol a részecske-fehérje kapcsolatok dominálnak. Azonban a koronák közötti összefüggésekről az elméletek már nem voltak egységesek; egyes kutatások szerint a nanoanyagok biológiai közeggel történő érintkezésekor először lágy korona alakul ki, ami az idő előrehaladtával válik kemény koronává¹⁵, más szerzők szerint pedig ezek a mag-héj szerkezetként egymás mellett létező és megfelelő eszközökkel függetlenül vizsgálható rendszerek¹⁹.

A legfrissebb kutatási eredmények alapján napjainkban felismerték, hogy a koronák kialakulásában nem csak fehérjék, hanem egyéb biomolekulák (például lipidek, aminosavak, cukrok, hormonok és metabolitok) is aktívan részt vesznek, emiatt célszerű a pár évvel ezelőtti fehérje korona elnevezést biomolekuláris koronára módosítani (2. ábra)¹⁸. Fontos megfigyelés továbbá az is, hogy a biomolekuláris koronák kialakulása egyfajta biológiai identitást kölcsönöz a szervezetbe kerülő nanorészecskének és ez a karakterisztikus tulajdonság az, ami eldönti, hogy a szervezet elsődlegesen milyen válaszreakciókkal reagál a megjelenésükre. A legújabb kutatások ezen kölcsönhatások molekuláris szintű megfigyelésére és megértésére irányulnak, kémiai és biológiai eszközöket egyaránt felhasználva.



2. Ábra A nanorészecske korona elmélet fejlődése: a kezdeti, 60-as évekbeli fehérjék adszorpciójához kapcsolódó kutatásoktól a fehérje korona majd a legújabb biomolekuláris korona elmélet tanulmányozásáig. Felsorolva a kutatások fő céljai és eszközei¹⁸.

A Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén az elmúlt években ezen érdekes kutatási témához kapcsolódóan vizsgáltuk különböző fém nanorészecskék élő szervezetekkel való kölcsönhatását. Munkánk céljával különböző zöld, környezetbarát redukálószerrel segítségével ezüst nanorészecskék előállítását, valamint kémiai és biológiai rendszerekben való viselkedésük átfogó, összehasonlító tanulmányozását tűztük ki.

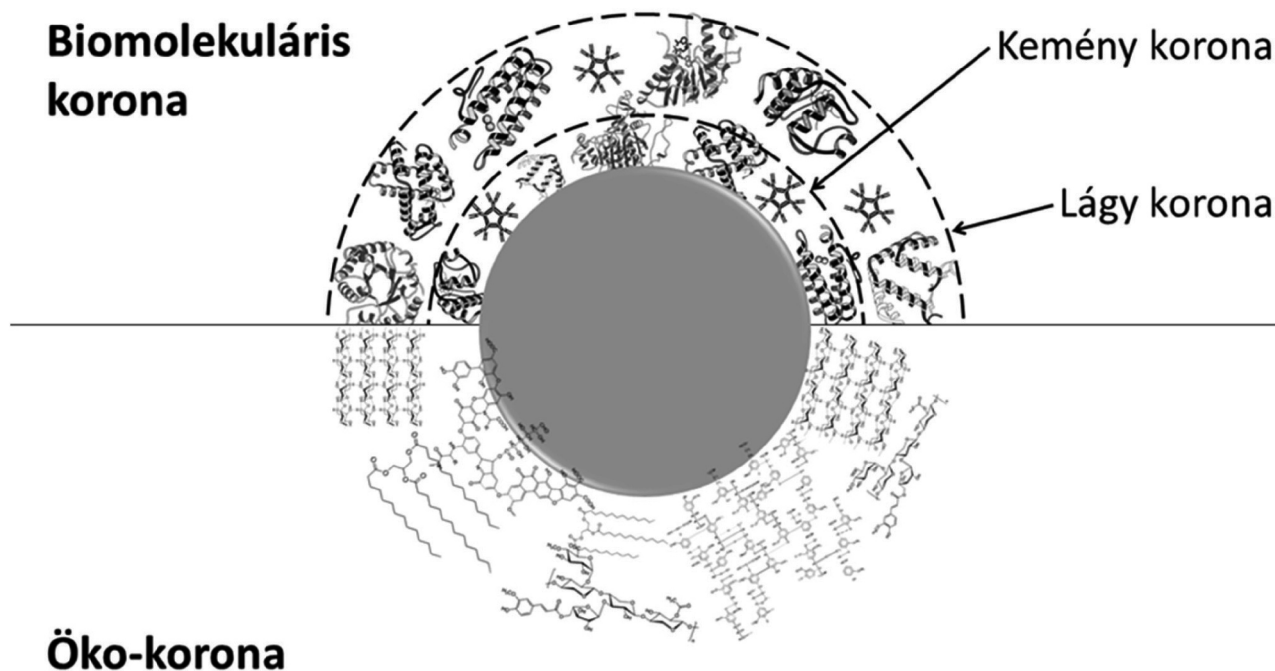
A kutatómunka során sikeresen állítottunk elő kávé és zöld tea kivonattal is nanoezüst részecskéket, amelyeknek elvégeztük komplex kémiai és biológiai vizsgálatát²⁰. A kapott eredményeink alapján mindkét ezüst nanorészecske hatékonyan bizonyult a tesztelt mikrobák ellen, habár a zöld teával előállított ezüst nanorészecskék (GT-AgNP) minden esetben jelentősen nagyobb toxikus hatást fejtettek ki a vizsgált baktérium és gomba törzsekre, mint a kávéval előállított ezüst nanorészecskék (C-AgNP). A szakirodalomban elfogadott ténnyel szemben, meglepő módon minden vizsgálatunk során azt tapasztaltuk, hogy a nagyobb részecskemérettel rendelkező GT-AgNP részecskék toxikusabbnak mutatkoztak a C-AgNP részecskékhez képest. Induktív csatolású plazma tömegspektrometriai méréseink alapján valószínűsítettük, hogy ez a jelenség annak köszönhető, hogy a C-AgNP részecskéket körülvevő stabilizáló mátrix (biomolekuláris korona) miatt 3,5-ször kevesebb ezüstion tudott felszabadulni a C-AgNP részecskék felszínéről, és emiatt kisebb a C-AgNP nanorészecskék toxicitása. Mivel ezen nanorészecskék hatékonyan pusztították az összes tesztelt mikrobát, viszont az emlős sejtekre nézve biokompatibilisabbak, így további ígéretes felhasználásukat elősegítő vizsgálatok elvégzése mellett számos érv szól.

Hasonló megfigyeléseket tettünk *Phaffia rhodozyma* élesztőgomba segítségével előállított fém nanorészecskék esetében az élő szervezetek és nanorészecskék kölcsönhatásának tanulmányozása során. Közel azonos méretű és koncentrációjú ezüst nanorészecskék eltérő toxicitással rendelkeztek a kávé és zöld tea kivonattal készült ezüst nanorészecskékhez képest ugyanazon vizsgált élesztőgombákra²¹.

Az elvégzett kísérleteink eredményei alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy az ezüst nanorészecskék előállítási módja és a részecskék felszínén kialakult biomolekuláris korona jellege jelentősen meghatározta a kapott nanorészecskék kémiai és biológiai jellemzőit. A jövőben ezen nanorészecske-élő szervezet kapcsolatokról szerzett ismeretek orvosi biológiai hasznosítása nyújthat választ olyan problémák megoldására, mint például a célzott gyógyszeradagolás és diagnosztika¹⁸, ezért további ilyen jellegű kutatások megvalósítása mellett számottevő érvek sorakoznak.

3. Nanorészecskék a természetben

A nanorészecskék kiterjedt ipari, mezőgazdasági és lakossági felhasználásai miatt számos módon kikerülhetnek a természetbe. Közvetlenül felhasználják őket például a kármentesítési munkálatok során, de indirekt módon is kijuthatnak a gyártás, szállítás, tárolás és felhasználás közben vagy akár a nanoanyagokat tartalmazó fogyasztói termékek hulladékként történő elhelyezésekor is^{22, 23}.



3. **Ábra** A biomolekuláris korona (fehérjék, lipidek, aminosavak, cukrok, hormonok és metabolitok) és öko-korona (alkotóelemei lehetnek fehérjék, poliszacharidok, zsírok/olajok, nukleinsavak és egyéb szervesetlen alapú vegyületek) modellek sematikus ábrája.

Az eddigiek alapján belátható, hogy a természet nagymértékű diverzitása megannyi lehetőséget kínál a nanoméretű képződmények átférfálására. Ezen a területen a legjobbban kutatott folyamatok a szulfidizáció, és a már említett kioldódási és (foto)redoxi folyamatok, valamint az aggregáció^{1, 4, 24, 25}.

Kutatásaink során mi is vizsgáltuk a természetbe kikerülő nanoanyagok hatását^{26, 27}. Egyik tanulmányunkban beszámoltunk a környezeti remediációban leggyakrabban alkalmazott vas nanorészecskék előállításától függő környezeti hatásáról. Megfigyeltük, hogy a vas szintézis során felhasznált kiindulási vas-sók és redukálószeres nemcsak a kialakult nanorészecske reaktivitását és morfológiáját határozzák meg, hanem befolyásolják a vas részecskék anaerob baktériumokra gyakorolt hatását, azaz a biológiai aktivitását is. Ennek következtében elmondható, hogy a környezeti kármentesítés során a remediáció hatékonyságának fokozása érdekében a megfelelő vas nanorészecske körülmény kiválasztása javasolt.

Emellett az újabb kutatások rávilágítottak arra, hogy az élő szervezeteknél leírt biomolekuláris korona analógiaként lehetőségünk van definiálni az úgynevezett öko-koronát is. Az öko-korona túlnyomórészt természetes szerves anyagokból, vagy olyan egyéb szerves és szervetlen vegyületekből épülnek fel, amelyeket a természetben előforduló baktériumok, gombák és algák választanak ki;

ezeket a szakirodalom extracelluláris polimer vegyületekként (EPS) tart számon²⁴. Az EPS-ek kémiaiag fehérjék, poliszacharodok, zsírok/olajok, nukleinsavak és egyéb szervetlen alapú vegyületek keverékei. Öko-korona alkotó lehet például a cellulóz, hemicellulóz, valamint különböző cserav és huminsav származékok is, amiket Pulido-Reyes és munkatársainak elképzelését folytatva²⁴ a 3. ábra is szemléltet, amin a biomolekuláris és öko-korona összehasonlítása látható.

4. Összefoglalás

Az irodalmi adatokat és eredményeinket összegezve elmondható, hogy változatos tulajdonságú, specifikus célokra felhasználható nanorészecskék különböző módszerekkel akár ipari méretben is előállíthatóak. Azonban a szintézis körülményei jelentősen befolyásolhatják a nanorészecskék kémiai jellemzőit és biológiai aktivitását, ezért az előállított nanorészecskék fizikai, kémiai és biológiai jellemzőinek teljes körű azonosítása a felhasználás előtt mindenképpen javasolt. Továbbá a környezeti hatások értelmezéséhez elengedhetetlen a környezet és a nanoanyagok között kialakuló speciális határfelületen lejátszódó folyamatok pontosabb megismerése és komplex értelmezése annak érdekében, hogy a megszerzett ismertekből szabályozható, biztonságosan alkalmazható aktív eszközöket és technológiákat formálhassunk.

Hivatkozások

1. Klaine, S. J.; Alvarez, P. J. J.; Batley, G. E.; Fernandes, T. F.; Handy, R. D.; Lyon, D. Y.; Mahendra, S.; McLaughlin, M. J.; Lead, J. R., *Environ. Toxicol. Chem.* **2008**, *27* (9), 1825., <https://doi.org/10.1897/08-090.1>
2. Flynn, H. Nanotechnology Update: Corporations Up Their Spending as Revenues for Nano-Enabled Products Increase; Boston, MA, USA, 2013.
3. Colvin, V. L., *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21* (10), 1166–1170., <https://doi.org/10.1038/nbt875>
4. Nel, A., *Science* (80-.). **2006**, *311* (5761), 622–627., <https://doi.org/10.1126/science.1114397>
5. Bakalova, T.; Louda, P., *Geophys. Res. Abstr. EGU Gen. Assem.* **2014**, *16*, 2014–6816.
6. Tyshenko, M. G.; Krewski, D., *Int. J. Nanotechnol.* **2008**, *5* (1), 143., <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62747-6.00010-5>
7. Hallock, M. F.; Greenley, P.; DiBerardinis, L.; Kallin, D., *J. Chem. Heal. Saf.* **2009**, *16* (1), 16–23., <https://doi.org/10.1016/j.jchas.2008.04.001>
8. Ray, P. C.; Yu, H.; Fu, P. P., *J. Environ. Sci. Heal. Part C* **2009**, *27* (1), 1–35., <https://doi.org/10.1080/10590500802708267>
9. Glover, R. D.; Miller, J. M.; Hutchison, J. E., *ACS Nano* **2011**, *5* (11), 8950–8957., <https://doi.org/10.1021/nn2031319>
10. Badawy, A. M. El; Luxton, T. P.; Silva, R. G.; Scheckel, K. G.; Suidan, M. T.; Tolaymat, T. M., *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (4), 1260–1266., <https://doi.org/10.1021/es902240k>
11. Gupta, A. Sen., *Nanomedicine* **2011**, *7* (6), 763–779., <https://doi.org/10.1016/j.nano.2011.04.001>
12. Yacoby, I.; Benhar, *Nanomedicine* **2008**, *3* (3), 329–341., <https://doi.org/10.2217/17435889.3.3.329>
13. Mirza, A. Z.; Siddiqui, F., *Int. Nano Lett.* **2014**, *4* (1), 94., <https://doi.org/10.1007/s40089-014-0094-7>
14. Medina-Sánchez, M.; Xu, H.; Schmidt, O. G., *Ther. Deliv.* **2018**, *9* (4), 303–316., <https://doi.org/10.4155/tde-2017-0113>
15. Riviere, J. E.; Scoglio, C. M.; Sahneh, F. D.; Monteiro-Riviere, N. A., *Comput. Sci. Discov.* **2013**, *6* (1), 014005., <https://doi.org/10.1088/1749-4699/6/1/014005>
16. Bangham, A. D.; Pethica, B. A.; Seaman, G. V., *Biochem. J.* **1958**, *69* (1), 12–19., <https://doi.org/10.1042/bj0690012>
17. Vroman, L., *Nature* **1962**, *196* (4853), 476–477., <https://doi.org/10.1038/196476a0>
18. Hadjidemetriou, M.; Kostarelou, K., *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12* (4), 288–290., <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.61>
19. Lundqvist, M.; Stigler, J.; Elia, G.; Lynch, I.; Cedervall, T.; Dawson, K. A., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, *105* (38), 14265–14270., <https://doi.org/10.1073/pnas.0805135105>
20. Rónavári, A.; Kovács, D.; Igaz, N.; Vágvolgyi, C.; Boros, I.; Kónya, Z.; Pfeiffer, I.; Kiricsi, M., *Int. J. Nanomedicine* **2017**, *Volume 12*, 871–883., <https://doi.org/10.2147/IJN.S122842>
21. Rónavári, A.; Igaz, N.; Gopisetty, M. K.; Szerencsés, B.; Kovács, D.; Papp, C.; Vágvolgyi, C.; Boros, I. M.; Kónya, Z.; Kiricsi, M.; et al., *Int. J. Nanomedicine* **2018**, *13*, 695–703., <https://doi.org/10.2147/IJN.S152010>
22. Karn, B.; Kuiken, T.; Otto, M., *Environ. Health Perspect.* **2009**, *117* (12), 1813–1831., <https://doi.org/10.1289/ehp.0900793>
23. Linkov, I.; Satterstrom, F. K.; Monica, J. C. J.; Foss, S., *Nanotechnol. Law Bus.* **2009**, *6*.
24. Pulido-Reyes, G.; Leganes, F.; Fernández-Piñas, F.; Rosal, R., *Environ. Toxicol. Chem.* **2017**, *36* (12), 3181–3193., <https://doi.org/10.1002/etc.3924>
25. Lowry, G. V.; Gregory, K. B.; Apte, S. C.; Lead, J. R., *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (13), 6893–6899., <https://doi.org/10.1021/es300839e>
26. Kozma, G.; Rónavári, A.; Kónya, Z.; Kukovecz, Á., *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (1), 291–297., <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01185>
27. Rónavári, A.; Balázs, M.; Tolmács, P.; Molnár, C.; Kiss, I.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z., *Water Res.* **2016**, *95*, 165–173., <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.019>

Nanotechnology in environmental science – the interactions of nanoparticles with the environment

Nowadays, nanotechnology is one of the most impactful research fields that results in its growing importance in industrial advancements as well; the amount of nanoparticles produced in a year is in the scale of kilotons and their global value is estimated to reach \$4.4 trillion by the end of 2018^{1,2}. With the ever-increasing scope and scale of nanoparticle applications it is inevitable for these materials to reach and interact with the environment. The scientific community agrees^{3–8} that due to the unforeseeable consequences of nanotoxicity, more research and if required, even restrictions might be necessary to counteract the possible risks. The task at hand is extremely challenging, since it is not enough to only consider the native properties of certain nanomaterials; the surface interactions between a nanosized object and the surrounding environment offer a variety of different reactions that often result in a completely new and foreign entity from the viewpoint of the environment.

For the sake of this discussion we decided to split the term environment into two distinct categories: living organisms and the nature that surrounds us. The main types of possible surface interactions are illustrated on figure 1, with surface adsorption being the main focus of this work, since it offers the most unique and complex results that affect environmental responses^{4, 10}.

In the last few decades the interest in nanomedicine has been growing considerably. Many seek the solutions for problems like targeted drug delivery and advanced diagnostic techniques with the tools in the disposal of nanotechnology^{11–13}. In order to effectively utilize nanoparticles in this field, we must understand what happens when these materials are administered into the body. The first reports of surface adsorption interactions between proteins and nanoparticles were reported in the 50s and 60s^{16, 17}. This relatively simple model has evolved into a quite complex phenomena we now call biomolecular corona¹⁸. This intricate system is made up of proteins, lipids, amino acids, saccharides hormones and metabolites and gives a sort of biological identity to the novel particles while also affect their aggregation behavior, thus their pharmacokinetics¹⁵.

Recently, interactions between several metal nanoparticles and living organisms have been investigated at the

Department of Applied and Environmental Chemistry at the University of Szeged. The aims of our work were to develop environmentally benign methods for the preparation of silver nanoparticles, coupled with their in-depth characterization, as well as to analyze their behavior and their overall effects on chemical and biological systems. We successfully produced silver nanoparticles using *Phaffia Rhodozyma*, coffee and green tea extracts; moreover, based on our comprehensive screening, we delineated major differences in the biological activity of our samples.

As for nature, similar processes must be understood in order to best utilize them in remediation purposes, but also to fully understand their possibly hazardous properties that could result in ground, water or air contaminations^{22,23}. During our research, we also investigated the effects of naturally occurring nanomaterials^{26, 27}. In one of our studies, we reported about the synthesis dependent environmental impact of iron nanoparticles most often used in environmental remediation.

In the light of recent publications²⁴ an interesting new approach has been proposed. Since extracellular polymeric substances (EPS) secreted by microbes can act similarly to biomolecules in living organisms, a model of the so called eco-corona can be described analogous to the biomolecular corona approach that has been described earlier. This advance can lead to interesting new perspectives and a newfound understanding of the behavior of nanomaterials in nature.

Concluding the current state of the literature with our own findings, it can be stated that the eco-friendly, green synthesis of nanoparticles can be realized even on the industrial scale. However, the circumstances of preparation method significantly modify the activity of the obtained nanoparticles in living systems, a thorough characterization of their physical, chemical and biological properties must mandatorily precede their large-scale applications. Furthermore, in order to create new, controllable and safe tools and technologies it is essential to fully understand the environmental effects, and that means we must utilize our acquired knowledge in investigating and explaining the interactions on the special surface between nanomaterials and their environment.

Környezeti radioaktivitás

M. NAGY Noémi* és KÓNYA József

Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, Imre Lajos Izotóplaboratórium, Egyetem tér 1. 4032 Debrecen, Magyarország

1. Bevezetés

A 19. századra a természettudományos felfedezések nagyon tetszetős képet alakítottak ki az anyagról, melyet jól kifejeznek a Lavoisier, Dalton és Avogadro által felismert törvények. Ezek szerint az elemi tulajdonságok hordozói az atomok, az anyag örökéletű, megváltoztathatatlan részecskéi, ugyanannak a kémiai elemnek az atomjai pedig alakra és tömegre nézve egymással teljesen azonosak. Ugyanebben az időben ismerték fel a termodinamika alaptörvényeit, melyek közül az I. főtétel az energia megmaradásán alapult.

Ezt a képet tette kétségessé Henry Becquerel felfedezése¹. Megfigyelték, hogy a röntgensugárzás keltésénél az antikatód mögötti térben foszforeszcencia sugárzás lép fel. Becquerel azt vizsgálta, hogy a jelenség megfordítható-e, vagyis a foszforeszcencia-sugárzást kísérő-e röntgensugárzás. Ultraibolya sugárzás hatására foszforeszkáló dikálium-uranilszulfátot napfényre tett ki, fekete papírba csomagolta, majd fényképezőlemezre helyezte és feketedése alapján következtetett a röntgensugárzás jelenlétére. Úgy tűnt, kísérlete pozitív eredménnyel járt, további vizsgálatok során azonban arra a megállapításra jutott, hogy felesleges a sötét előzetesen fényel megvilágítani, mivel a feketedést okozó sugárzás nem röntgensugárzás, hanem az uránsó sajátosága. A Curie-házaspár, Pierre Curie és Maria Sklodowska, tórium-vegyületeknél hasonló sugárzást tapasztaltak. Megállapították, hogy az urán- és a tórium-vegyületek ércei nagyobb mértékben sugároznak, mint a tiszta urán- és tórium-vegyületek. Uránércből kinyertek két sugárzó elemet, a polóniumot és a rádiumot². Rutherford 1889-ben felismerte az α - és a β -sugárzást. Rutherford és Soddy 1903-ban magyarázatot adtak a sugárzó anyagok természetére, azaz kimondták, hogy bizonyos atomok radioaktív sugárzás kibocsátása közben spontán átalakulnak.

A Curie-házaspár a periódusos rendszeren két lyukat „foldozott be”. A későbbi kutatások során azonban egyre több új radioaktív elemet fedeztek fel, amelyek kémiai tulajdonságaikban hasonlítottak egymásra, ill. a periódusos rendszer már ismert stabil elemeire, csak radioaktív tulajdonságaikban voltak eltérőek. Így a periódusos rendszer azonos helyére kellett volna kerülniük, ami természetesen az akkori szemlélet szerint elképzelhetetlen volt.

Ezek a kutatások és maga az új tudományág az említett tetszetős anyagképpel rendkívül erős ellentmondásban voltak. Az ellentmondások egy részét Einstein oldotta fel, amikor kimondta, hogy a tömeg és az energia az anyag két megjelenési formája és felállította az ekvivalencia elvet:

$$E = mc^2 \quad (1)$$

ahol E az energiaváltozást, m a tömegváltozást és c a fénysebességet jelenti.

Az ellentmondások másik részét Soddy oldotta fel, amikor bevezette az izotópia fogalmát, és ezzel elvetette a daltoni atomelméletnek azon megállapítását, hogy az elemek minden atomja teljesen azonos.

Fontos kiemelni, hogy **Bequerel** felfedezte a radioaktivitást, tehát **egy korábban is létező, természetes jelenséget ismert fel. A radioaktív sugárzás a Föld története, az evolúció során mindig jelen volt, ahogy ma is. A természetes radioaktív izotópok a lito-, hidro-, atmo- és bioszférában egyaránt jelen vannak.**

Mit adhatott és adhat ez a tudományág a tudomány egészének, illetve milyen gyakorlati feladatok megoldásában segített és segíthet?

Egyrészt megalapozta a modern anyagszerkezeti kutatásokat és anyagszemléletet, melynek következtében új tudományterületek alakulhattak ki. Másrészt lehetővé vált bizonyos jelenségek magyarázata. Ezek közül az Univerzum kialakulását, illetve az elemek keletkezésének természet-tudományos magyarázatát emeljük ki. A XX. század első felében anyagszerkezeti, nukleáris és részecskékutatásokért 42 fizikai, kémiai, ill. orvosi Nobel díjat ítéltek oda³.

A legfontosabb gyakorlati alkalmazások a nukleáris energiatermelés, a nukleáris medicina és a környezettudomány.

2. Természetes radioaktív izotópok³

Mintegy 40 elemnek van természetes radioaktív izotópja, illetve a technéciumnak, a proméciumnak, valamint a 83-nál nagyobb rendszámú elemeknek csak radioaktív izotópjai vannak. Ezeket a következő csoportokba sorolhatjuk:

1. A 83-nál nagyobb rendszámú elemek nuklidjai a három természetes radioaktív bomlási sor (^{238}U , ^{235}U és ^{232}Th bomlási sorai) tagjai. Ezek közül a jelentősebbek a ^{226}Ra és leányeleme, a ^{222}Rn , a lágy β -sugárzó ^{210}Pb , a β -sugárzó ^{210}Bi , az α -sugárzó ^{210}Po , valamint a tórium bomlási sor rövid életű tagja, a ^{220}Rn .
2. A Föld kialakulása óta jelenlevő, nagyon hosszú életű radioaktív magok, amelyek egy lépésben stabil magokra bomlanak, mint pl. ^{40}K , ^{50}V , ^{87}Rb , ^{113}Cd , ^{115}In , ^{123}Te , ^{138}La , ^{144}Nd , $^{147,148}\text{Sm}$, ^{152}Gd , ^{156}Dy , ^{174}Hf , ^{176}Lu , ^{186}Os , ^{187}Re , ^{190}Pt . Ezeket nukleogenezis, vagy primordiális izotópoknak nevezzük.

* Tel/fax: +36-52-512-900/22263, nagy.noemi@science.unideb.hu

3. Azok a természetes radioaktív magok, melyek a légkörben jelenlevő nem radioaktív magok (főleg nitrogén, oxigén és argon) és a kozmikus sugárzás magreakcióiban keletkeznek. Ilyenek a ^3H , $^{7,10}\text{Be}$, ^{14}C , ^{22}Na , ^{26}Al , $^{32,33}\text{P}$, ^{35}S , ^{36}Cl , ^{39}Ar . Ezeket kozmogén radionuklidoknak hívjuk.

3. Természetes radioaktív izotópok felhasználása

A mesterséges radioaktív izotópok előállításának elterjedését, azaz először a gyorsítók, majd az atomreaktorok alkalmazásáig minden kutatási és gyakorlati célra a természetes radionuklidokat használták. Mára jelentőségük csökkent, azonban a következő tudományterületeken ma is egyedülálló információkat adnak.

3.1. Földtörténeti és történeti korok meghatározása

A radioaktív módszerekkel végzett kormeghatározások alapján a Föld korát kb. 4,6 milliárd évre, a szilárd kéreg korát kb. 3,6 milliárd évre becsülik. A következőkben ismertetjük azokat a legfontosabb módszereket, amelyeken ezek a becslések alapulnak.

3.1.1. Kormeghatározás ólomizotópok aránya alapján

A radioaktív bomlási sorokat felhasználhatjuk kőzetek korának meghatározására. Ehhez feltételezzük, hogy a kőzet keletkezésekor csak a bomlási sor kiindulási izotópjai keletkeztek, a bomlási sor végét jelző ólomizotópok csak ezután képződhetnek. A jelenlevő ólomizotópok mennyiségét tehát a kőzet keletkezése óta eltelt idő határozza meg. A kormeghatározásra lehetőséget ad az ólom és az urán arányának mérése, ez azonban a két elem meglehetősen eltérő kémiai, geokémiai tulajdonságai miatt bizonytalaná teszi a meghatározott kort. Pontosabb eredményt ad, ha figyelembe vesszük a természetes urán izotópösszetételét, azaz azt a megfigyelést, hogy manapság a természetben az urán 235-ös és 238-as tömegszámú izotópjai 1:139 arányban fordulnak elő. A két uránizotóp bomlási sorának stabil ólomizotópjainak (207-es és 206-os tömegszámok) arányából az uránizotópok bomlássebességi állandóinak ismeretében következtethetünk a kőzet korára. A meghatározás előnye az, hogy még akkor is helyes eredményt ad, ha az idők során a kőzetből az ólom kimosódott, mivel az ólomizotópok aránya, ha az izotópeffektustól eltekintünk, ettől nem változik.

3.1.2. Kormeghatározás héliumkoncentráció alapján

A ^{238}U -izotóp bomlási sorában nyolc, a ^{235}U -izotóp bomlási sorában hét, a ^{232}Th -izotóp bomlási sorában pedig hat alfa-bomlás fordul elő. Mivel az alfa-sugárzás hélium atommagokból áll, a kőzetekben felgyűlt hélium gáz mennyiségéből következtetni tudunk a kőzet keletkezése óta eltelt időre. A módszer természetesen csak akkor ad helyes eredményt, ha a kőzet az eltelt idő alatt végig megtartotta a hélium gázt, az onnan nem tudott kiszabadulni. 1 g uránból 1 év alatt $1,195 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$, 1 g tóriumtól pedig $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$ hélium keletkezik. A módszer alkalmazásához tehát ki kellett dolgozni a kis mennyiségű gáz mennyiségi meghatározását.

3.1.3. Kormeghatározás az urán hasadása alapján

Az urán spontán hasadásánál különböző xenonizotópok keletkeznek ($^{129, 131, 132, 133, 136}\text{Xe}$), melyek felgyülemlett mennyiségéből az uránércet tartalmazó kőzetek kora meghatározható. A szilikátos kőzetekben levő urán a spontán hasadáson kívül a kozmikus sugárzás neutronjai hatására is hasad. A hasadványok csillag alakzatban roncsolják a szilikátok szerkezetét. A roncsolt göcök hidrogén-fluoriddal előhívhatók és mikroszkóppal megszámlálhatók. A nyomok számából a kőzet korára lehet következtetni.

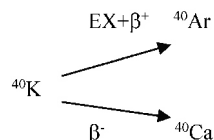
3.1.4. Üledékek kormeghatározása ^{210}Pb -izotóp aktivitása alapján

Az ^{238}U bomlási sorának viszonylag hosszú felezési idejű tagjai a ^{226}Ra és ^{210}Pb (1620 és 21,6 év). A kettő közötti tagok felezési ideje viszonylag rövid, így kb. 200 év alatt szekuláris egyensúly alakul ki a ^{226}Ra és ^{210}Pb között. 200 évnél idősebb kőzetekben, illetve a belőlük keletkezett üledékekben a ^{210}Pb radioaktivitása állandó.

Az ennél fiatalabb üledékekben ehhez képest megnövekszik a ^{210}Pb aktivitása, mivel a ^{226}Ra leányeleme, a ^{222}Rn gáz halmazállapotú, és egy része kiszökik az atmoszférába. Ott bomlása természetesen ugyanúgy folytatódik, és szilárd halmazállapotú leányeleme, az ^{210}Pb kimosódik a levegőből és bekerül a friss üledékbe. Az aktivitásnövekményből következtethetünk az üledék korára⁴.

3.1.5. Kormeghatározás argonkoncentráció alapján

A ^{40}Ar -izotóp keletkezésének egyetlen forrása a ^{40}K -izotóp elágazó bomlása:



Amennyiben a keletkezett argon gáz a kőzetből nem tud kiszabadulni, akkor a felgyűlt argon mennyiségéből a ^{40}K bomlási állandójának ismeretében kiszámítható kőzet kora. A ^{40}K bomlásánál a keletkező ^{40}Ca -t nem használják, mivel a ^{40}Ca -izotóp keletkezésének más forrása is lehet.

3.1.6. Kormeghatározás ^{87}Rb - ^{87}Sr anya-leányelem pár alapján

A hosszú felezési idejű ($4,88 \cdot 10^{10}$ év) ^{87}Rb -ból béta-sugárzás kibocsátása közben ^{87}Sr keletkezik. A $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -arányból történő kormeghatározás (3.1.5. fejezet) azonban itt közvetlenül nem alkalmazható, mivel a ^{87}Sr -izotóp nem csak a ^{87}Rb bomlásából keletkezik, hanem a kőzetek képződése során is jelen volt. Mivel ezt a kezdeti mennyiséget közvetlenül nem ismerjük, a mérések során a ^{86}Sr mennyiségét, vagyis a stronciumizotópok arányát is meg kell határozni. A ^{86}Sr stabilis izotóp, mennyisége a Föld története során nem változott. Ha azonos genetikájú kőzetekben vagy ásványokban meg tudjuk határozni a ^{86}Sr , ^{87}Sr és ^{87}Rb mennyiségét, és a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ arányát ábrázoljuk a $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ arányának függvényében, egyenest kapunk. A kőzet kora az egyenes meredekségéből számítható⁵.

3.1.7. Történelmi korok meghatározása ^{14}C -izotóp alapján

Libby fedezte fel, hogy a szén radioaktív formája, a ^{14}C -izotóp, a természetben a légköri nitrogénből keletkezik a kozmikus sugárzás által keltett neutronok hatására a $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ magreakcióban. Amennyiben az idők folyamán a kozmikus sugárzás által keltett neutronok fluxusa nem változik, akkor a keletkezés és a bomlás együttes hatására a légkör ^{14}C -koncentrációja állandó értéket ér el. Az élő szervezetek folytonos anyagcserében vannak a légköri szén-dioxiddal, tehát szervezetükben a ^{14}C -koncentráció, azaz a $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparány ugyanakkora. Ha azonban az élőlény elpusztul, megszűnik az anyagcsere, csak a ^{14}C radioaktív bomlása játszódik le. A ^{14}C -izotóp koncentrációja, és így aktivitása ettől kezdve folyamatosan csökken. A pillanatnyi $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ arányból az élőlény elhalása óta eltelt idő határozható meg. A ^{14}C felezési idejére hagyományosan 5570 évet használnak (a valódi, később pontosabban meghatározott felezési idő 5736 év). Ez azt jelenti, hogy az ezres nagyságrendtől kb. 35 000 évig végezhető kormeghatározás.

Ha a kozmikus sugárzás által keltett neutronfluxus az időben változik, akkor bizonyos korrekciókra van szükség. Ugyanakkor ismert korú minták $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ arányából a kozmikus sugárzás intenzitásának változása is becsülhető.

A levegőben levő nitrogénből a kozmikus neutronok hatására trícium is keletkezik az alábbi magreakciókban: $^{14}\text{N}(n,3\ ^4\text{He})\text{T}$ és $^{14}\text{N}(n,\text{T})^{12}\text{C}$. A tríciumizotópra ugyanazok az elvek lennének igazak, mint a ^{14}C -izotópra. A trícium felezési ideje 12,35 év, tehát elvileg alkalmas lenne tíz-nyolcvan év nagyságrendű korok (pl. palackozott borok) korának meghatározására. A légköri atomrobbantások azonban a légköri trícium-koncentrációt oly mértékben megzavarták, hogy az ily módon történő kormeghatározás gyakorlatilag nem lehetséges.

3.2. Egyéb földtudományi alkalmazások

3.2.1. Rádiumizotópok arányának felhasználása az óceánok keveredési folyamatainak vizsgálatában

A különböző bomlási sorokban keletkező rádiumizotópok, az ún. rádium-kvartett (Ra-223 (U-235 bomlási sorból Ra-224 és Ra-228 (Th-232 bomlási sorából), Ra-226 (az U-238 bomlási sorából)) aktivitásának változását nyomjelzőként használják az óceánok keveredési folyamatainak vizsgálatára. Különböző felezési idejük miatt különböző időskálájú változások figyelhetők meg. Tanulmányozhatók az óceánok szélein bekerülő anyagok keveredési folyamatai, a felső és alsó óceáni rétegek keveredése, a parti keveredések, a tengerfenék alatti vizeknek az óceánban levő nyomelemek (fémek) és tápanyagok anyagmérlegére gyakorolt hatása, valamint azok a víz-kőzet kölcsönhatások, melyek mobilizálják az U- és a Th-sorok radionuklidjait⁶.

3.2.2. Radonizotópok arányának felhasználása

A radonizotópok (^{222}Rn a ^{238}U , ^{220}Rn a ^{232}Th bomlási sorából) koncentrációja/aktivitása alapján az atmoszférában, a hidroszférában és a litoszférában lejátszódó különböző környezeti folyamatokat vizsgálhatunk. Tanulmányozhatjuk a légtömegek eredetét, mozgásirányát, a légköri aeroszolk kimosódását, a felhőcseppek keletkezését, ami befolyásolja a radonizotópok eloszlását. A radonizotópok eloszlása a felszíni vizek és az áramlások, folyók érintkezésének mértékétől is függ. Mivel az áramlásokban és folyóvizekben a radon tartózkodási ideje viszonylag rövid, ezek a kölcsönhatások a víztestek radon-tartalmának csökkenését okozzák. A radonizotópok a tektonikus és vulkáni aktivitás potenciális nyomjelzői, felhasználhatók a remediáció és hulladéklerakók monitorozására, valamint felszíni szén-dioxid fluxus becslésére is⁷.

4. Mesterséges radioaktív izotópok

4.1. Nukleáris hulladékok keletkezése és csoportosítása³

A mesterséges radioaktív izotópok keletkezésével járó munkák egyik legfontosabb környezetvédelmi problémája a radioaktív hulladék biztonságos kezelése és tárolása. Radioaktív hulladékok nukleáris medicinában, az ipari alkalmazásokban és kutatólaboratóriumokban is keletkeznek, fő forrásuk azonban a nukleáris energiatermelés. Atomreaktorokban radioaktív izotópok a következő módon keletkezhetnek:

1. az ^{235}U hasadásának ((n,f) magreakciójának) termékeiként
2. az ^{238}U (n,) reakciójában transzurán elemek (neptúnium, plutónium, amerícium és kevés kúrium)
3. az atomreaktorok szerkezeti anyagainak és környezetének (n,) reakcióiban (^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{41}Ar , ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{65}Zn , ^{110}Ag).

Radioaktív hulladék keletkezik az atomreaktorok fűtőelemeinek előállításánál, illetve a kiegészítő fűtőelemek feldolgozása (reprocessálás) során is.

Az említett tevékenységek során gondosan ügyelnek arra, hogy a környezetbe jutó radioaktív izotópok mennyisége a lehető legkisebb legyen. Ezzel szemben a nukleáris fegyverkísérletek és bombák bevetése (Hirosima és Nagaszaki, 1945. augusztus) során jelentős mennyiségű radioaktív izotóp került ki. Egy 1000 tonnás hagyományos trinitro-toluol (TNT) bombával egyenértékű atombomba robbanása során 48,5 g hasadási termék kerül az atmoszférába. Ez a tömeg nem tűnik soknak, azonban ennek radioaktivitása igen magas: $3,7 \times 10^{21}$ Bq. Mivel a hasadványok jelentős része rövid felezési idejű, ez az aktivitás 24 óra alatt $5,9 \times 10^{16}$ Bq-re csökken. A sztratoszférába került radionuklidok hét év felezési idővel hullanak ki a föld felszínére.

A hosszú idejű radioaktív szennyezés nyilvánvalóan a hosszú idejű radioaktív izotóptól származik. S legfontosabbak a ^{14}C , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{95}Nb , ^{106}Ru , ^{106}Rh , ^{140}Ba , ^{140}La , ^{144}Ce , ^{144}Pr , és Pu . 1963-ig $1,2 \times 10^{16}$ Bq (kb. 400 kg) ^{239}Pu került az atmoszférába. Az Egyesült Állomok, a Szovjetunió és az Egyesült Királyság 1963-ban megkötötte az Atomcsend Egyezmény, mely megtiltja a nukleáris fegyverkísérleteket az atmoszférában, víz alatt és a világűrben egyaránt. Az egyezményhez számos ország csatlakozott, több, atomfegyverrel rendelkező ország azonban nem. Az Egyezménynek köszönhetően 1963 óta az atmoszféra radioaktivitása az 1961 és 1965 közötti maximumhoz képest jelentősen csökkent. Jelentősebb mennyiségű radioaktív anyag került a környezetbe a csernobili és a fukusimai reaktorbalesetek során.

Az ^{235}U hasadása során, függetlenül attól, hogy az nukleáris fegyverkísérletben vagy atomerőműben történik, kb. 300-féle hasadvány keletkezik közel azonos összetételben. A hasadványok között sok radioaktív izotópot találunk. Mivel a hasadványokban a neutronok száma túl sok a protonok számához képest, ezek az izotópok negatív béta-bomlással bomlanak, amelyet gyakran gamma-sugárzás kibocsátása kísér. Az ^{235}U hasadása során felszabaduló 200 MeV energiából kb. 14 MeV, azaz a teljes felszabaduló energia mintegy 7 %-a ezeknek a béta- ill. gamma-sugárzó izotópoknak az energiájaként van jelen, és csak időben elhúzódva, a radioaktív bomlások során jelenik meg.

Az 1. ábrán a periódusos rendszerben mutatjuk be azokat az elemeket, amelyeknek a nukleáris erőművekben radioaktív izotópjai keletkeznek. Látható, hogy ötven olyan elem van, amely a radioaktív hulladékokban előfordul. Ezek az elemek, illetve radioaktív izotópjai természetesen nem önmagukban vannak jelen a hulladékban, hanem inaktív szerkezeti, technológiai anyagokkal, munkaeszközökkel (fém alkatrészek, cellulóz- és szénhidrogén alapú szerves anyagok, stb.) együtt. A nukleáris hulladék kémiai összetétele tehát meglehetősen bonyolult.

1. Ábra. Atomreaktorokban keletkező radioaktív izotópok: sötétszürke – hasadási termékek, világosszürke – transzurán elemek, közép szürke – a szerkezeti anyagokból és a környezetből keletkező radioaktív izotópok

A nukleáris hulladékokat halmazállapotuk szerint is megkülönböztetjük. A fűtőelemekben levő urán-dioxidot az atomreaktorokban tokozott formában helyezik el, amely elvileg hermetikusan zár. Reális esetben azonban a burkolat mindig tartalmaz mikro- és makro-repedéseket, amelyeken keresztül a gáz halmazállapotú hasadási termékek kiszökhetnek. A gáz halmazállapotú hasadványok egy része (^{85}Kr -, ^{133}Xe -, ^{135}Xe -izotópok) az atmoszférába kerül. A gáz halmazállapotú jódok illetve jódvegyületeket aktív szénrel szűrik. A különböző felezési idejű jódizotópok relatív aktivitása felvilágosítással szolgál a burkolat mikro- és makro-repedéseiről. A gáz halmazállapotú hasadványokon kívül a szerkezeti anyagok és a környezet magreakcióival keletkező trícium és ^{14}C szintén kikerül az atmoszférába. A kikerülő radioaktivitást kiegészítve kibocsátással, égetéssel, ill. kondenzációval csökkentik. Szabályos üzemmenet mellett a környezetbe csak ezek a radionuklidok kerülnek.

Ha az atomreaktorok moderátora és/vagy hűtőközege víz vagy nehézvíz, akkor abba a fűtőelemek burkolatának repedésein keresztül vízben oldódó hasadási termékek (pl. ^{137}Cs -, ^{134}Cs -, stroncium- és jódizotópok ionjai) kerülnek. Ezért a vizet ioncserével folyamatosan tisztítják.

A radioaktív hulladékokat aktivitásuk alapján osztályozzák, országonként némileg eltérő módon. Az alapvető csoportok a következők:

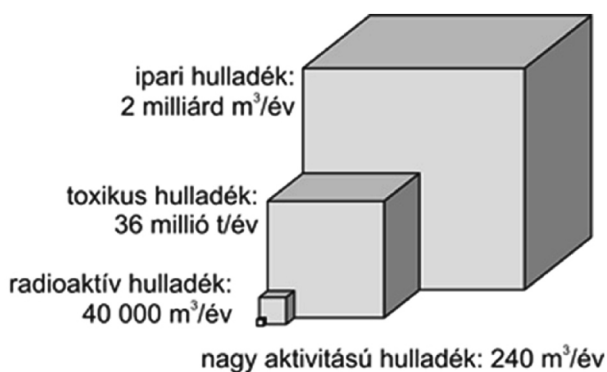
- Kis aktivitású hulladékok: ide tartoznak például a radioaktív munkahelyeken keletkezett hulladékok (szennyezett eszközök, munkaruhák, laboratóriumi edények, stb.).

- Közepes aktivitású hulladékok, amelyek nagyobb aktivitásuk miatt már gyakran sugárvédelmet igényelnek. Az atomreaktorokban víztisztításra használt ioncserélő gyanták, szűrők, iszapok, egyéb technológiai hulladékok sorolhatók ide. Normális működési körülmények között ezek a hulladékok hasadványokat, a szerkezeti anyagokból és a környezetből keletkező radioaktív izotópokat tartalmaznak. A transzurán elemek koncentrációja kicsi.

A kis és közepes aktivitású hulladékokat gyakran együtt kezelik.

- Nagy aktivitású hulladékok: az atomreaktorok belsejében keletkeznek, ami gyakorlatilag a kiégett fűtőelemeket jelenti. Ezen kívül a reprocesszáló üzemek szintén termelnek nagy aktivitású hulladékot. Ezen hulladékok radioaktivitása és hőtermelése nagy, ezért sugárvédelmet és hűtést igényelnek. A hűtést levegővel vagy vízzel telt medencékben való tárolással érik el. A nagy aktivitású hulladékokat kb. 50 évig ilyen körülmények között tárolják.

A nukleáris hulladékok mennyiségét az egyéb ipari hulladékokkal összehasonlítva a 2. ábrán mutatjuk be. A kockák mérete a keletkezett hulladék térfogatával arányos, így az ábra jól kifejezi, hogy a nukleáris energiatermelés hulladéktermelése kicsi.



2. Ábra. Az Európai Unióban keletkező hulladékok éves mennyisége (forrás: <http://www.matud.iif.hu/07jan/07.html>)

4.2. Nukleáris hulladékok kezelése, elhelyezése³

4.2.1. Kis és közepes aktivitású hulladékok kezelése és tárolása

A kis és közepes aktivitású hulladékokat föld alatti tárolókban helyezik el. Ezeknek a tárolóknak biztosítaniuk kell, hogy a radioaktív hulladék százezer éven keresztül ne érintkezessen a bioszférával. Ehhez olyan geológiai képződményeket választanak, melyekben a vízben jól oldódó anyagok millió éveken keresztül akkumulálódtak. Ilyenek a sóbányák, az agyagkőzetek, a gránit, a tufa. A földtani képződmények belsejében mérnöki gátakat is kialakítanak. A nukleáris hulladékot rozsdamentes acél vagy vasbeton konténerekbe teszik, amelyeket a mérnöki gátrendszer belsejében helyeznek el. Csak szilárd hulladékot tárolnak, a folyékony hulladékokat cementtel vagy bitumennel szilárdítják. A konténerek közötti réseket szintén cementtel töltik ki. A mérnöki és a természetes földtani gátaknak külön-külön is biztosítaniuk kell a százezer éves izolációt a bioszférától.

A kis és közepes aktivitású radioaktív hulladék közel 100 %-ban harminc évnél rövidebb felezési idejű ¹³⁷Cs- és ⁹⁰Sr-izotópot tartalmaz. Ez szakmailag értelmezhetetlen és indokolatlan. A hosszú időt a nukleáris energiatermeléssel kapcsolatos társadalmi nyomás kényszerítette ki.

A hulladéklerakók helyének kiválasztásánál sok szempontot figyelembe kell venni. Ezek például a földtani környezet hidrológiai tulajdonságai, a mérnöki gátrendszer korróziója és eróziója, a radionuklidok kimosódása és migrációja a földtani környezetben. Ezen túlmenően a mikrobiológiai aktivitást, a radiolízis hatásait szintén számításba kell venni.

A kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékok főleg a nukleáris energiatermelés, kisebb mennyiségben az izotóplaboratóriumok technológiai hulladékait (ruházat, papír, fa, ioncserélő gyanták, műanyagok, szennyezett eszközök, berendezések, stb.) tartalmazzák. Ezeknek az anyagoknak a korróziója és mikrobiológiai degradációja során gáz halmazállapotú anyagok szabadulnak fel. A korrózió hidrogéngázt termel, a mikrobiológiai tevékenység pedig a redox-viszonyoktól függően szén-dioxidra vagy metánná alakítja át a hulladékban levő szerves anyagokat (ruházat, papír, fa, ioncserélő gyanták, műanyagok, stb.). A szén-dioxid képződése kisebb jelentőségű, mivel a föld alatti tárolókban az anaerób körülmények dominálnak. A

gázfejlődésnek kedvezőtlen hatásai lehetnek a tárolás során. A növekvő nyomás a környezetbe nyomhatja a radioaktív gázokat és oldatokat. A cementezett környezetben azonban az oldatok pH-ja 12 fölött van, ami egyaránt gátolja a konténerek korrózióját és a mikrobiológiai aktivitást, ezzel csökkentve a gázfejlődés ütemét.

A víz radiolízise szintén gáztermeléssel jár, ennek mértéke azonban a kis és közepes aktivitású hulladékok esetén elhanyagolható.

4.2.2. Nagy aktivitású hulladékok kezelése és tárolása

Amint azt már említettük, a nagy aktivitású radioaktív hulladékot, nevezetesen a kiegészített fűtőelemeket sugárvédelem és hűtés mellett 50 évig átmeneti tárolókban helyezik el, majd ezután kerülhetnek végleges föld alatti tárolóhelyre. A kiegészített fűtőelemek hasadványokat és transzurán elemeket tartalmaznak. A végleges tárolás előtt a fűtőelemeket különböző módon kezelhetik, és egyre inkább másodlagos nyersanyagként tekintik, mivel az energiatermeléshez szükséges ²³⁵U-tartalma nagyobb, mint a természetes uránnak, valamint további hasadó anyagot (plutónium) is tartalmaz. Ezeknek a kezeléseknak a célja

- a béta- és gamma-sugárzás energiájának hasznosítása, tehát további energia termelése
- újabb hasadóanyag (pl. plutónium) kinyerése
- a nagy aktivitású hulladékok tárolásával összefüggő veszélyforrások és a költségek csökkentése
- a nukleáris energiatermelés teljes fűtőanyagciklusának költségcsökkentése
- értékes melléktermékek (pl. hasadványok) kinyerése, amelyeket egyéb területeken (pl. a nukleáris medicinában) használhatunk fel.

A nagy aktivitású nukleáris hulladékok kezelésének egyik lehetősége a reprocessálás. Ez olyan kémiai eljárás, melynek során a kiegészített fűtőelemeket feloldják, majd a hasadványokat, az uránt és a transzurán elemeket elkülönítik. Ilyen módon a nagy aktivitású hulladék kb. 97 % újra felhasználható. A reprocessálás során közvetlenül csak a gáz halmazállapotú radionuklidok kerülnek a környezetbe, hasonlóan az atomreaktorok üzemszerű kibocsátásához.

Az újrahasonosítás mellett a reprocessálás során lehetőség van arra is, hogy a rövidebb és a hosszabb felezési idejű izotópokat elkülönítsék. Ezzel a nagy aktivitású hulladék mennyisége és aktivitása egyaránt jelentősen csökkenthető, ami kevesebb tárolókapacitást igényel.

A nagy aktivitású hulladék kezelésének másik lehetősége lehet a kiegészített fűtőelemekben levő hasadványok átalakítása rövidebb felezési idejű izotóppokká. Az eljárást transzmutációnak nevezik. Ehhez a hasadványokat sóoldatokban oldják, majd nagy neutronfluxussal bombázzák. A neutronokat spallációs reakcióval, azaz nehéz elemek (Pb, Bi, Hg) nagy energiájú protonokkal (>800MeV) történő bombázásával állítják elő. A nagy energiájú protonokat lineáris gyorsítóknál termelik. A neutronok reagálnak a hasadványok atommagjaival; hasadási, neutronbefogási magreakciók történnek, amelyeket béta-bomlások követnek. Végeredményben rövidebb felezési idejű, esetleg stabil izotópok keletkeznek. A folyamat energia-felszabadulással jár; a termelő energiának kb. 20 % szükséges a protonokat előállító lineáris gyorsító működtetéséhez, a többi egyéb

célokra hasznosítható, így a nukleáris energiatermelés gazdaságosabbá tehető. A kiégett fűtőelemek transzmutációja azonban még csak kísérleti stádiumban van, valószínűleg még hosszú időt kell várunk a megvalósításra.

A kiégett fűtőelemek kezelésétől függetlenül, több-kevesebb nagy aktivitású nukleáris hulladék mindig keletkezik, amelyet végleges tárolóban kell elhelyezni. Egyetlen reális lehetőségnek a föld alatti tárolás tűnik, jelenleg azonban még egyetlen olyan föld alatti tároló sem üzemel, amelyben nagy aktivitású radioaktív hulladékot helyeztek volna el. Több országban folynak kutatások ilyen tároló építése céljából. Az első tároló elkészülése 2025 körül várható. Az elképzelések szerint a nagy aktivitású hulladékot rozsdamentes acél konténerekben helyeznék el, amelyet bentonit agyagkőzet (mérnöki gát) és alkalmas természetes földtani közeg venne körül.

4.3. A földtani képződmények és a radioaktív izotópok kölcsönhatásai

A nukleáris hulladék föld alatti tárolása esetén mindig figyelembe veszik annak lehetőségét, hogy az izotópok a földtani környezetbe kerülhetnek és ott migrálhatnak. A migrációt alapvetően befolyásolják a hidrológiai folyamatok: a víz mozgási sebességét tekintik a vízzeloldható radionuklidok maximális migrációsebességének. Ez a sebesség azonban jelentősen csökken, ha a radionuklid szorbeálódhat a földtani képződmények, kőzetek és talajok felületén. A szorpciót a nuklidok kémiai formái, főként azok töltése befolyásolja. A földtani képződményekre jellemző körülmények között mutatót kémiai formáik alapján a radionuklidokat a következőképpen csoportosíthatjuk:

- Kationok (pl. $^{134,137}\text{Cs}^+$, $^{41}\text{Ca}^{2+}$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{54}\text{Mn}^{2+}$, $^{55}\text{Fe}^{3+}$, $^{58,60}\text{Co}^{2+}$, $^{59,63}\text{Ni}^{2+}$)
- urán és transzurán elemek (U-, Np-, Pu-, Am-izotópok), alapvetően (komplex) kationok
- anionok (pl. $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -izotópok, mint pertechnetátionok (TcO_4^-), ^{14}C -izotóp mint karbonát (CO_3^{2-}), $^{36}\text{Cl}^-$, $^{129}\text{I}^-$)
- semleges specicszek (pl. ^3H -izotóp mint víz, fém $^{110\text{m}}\text{Ag}$).

A migráció a tároló kőzetben történik: agyagkőzetben (főleg bentonitban), gránitban, oxidokban és egyéb ásványokban (karbonátokban, szulfátokban, stb.). Mivel ezeknek a kőzeteknek és a talajoknak a felületi töltése földtani körülmények között (pH, redoxviszonyok) jellemzően negatív, a kationok általában megkötődnek azokon, az anionok viszont nem. A céziumion ezen kívül beépülhet a kristályrácsban levő üregekbe, tehát megkötődése irreverzibilis. A többi kation reverzibilisen kötődik meg. Az átmenetifémek és a transzurán elemek kationjainak szorpcióját hidrolízisük befolyásolja. A transzurán elemek gyakran képeznek kolloidokat. A kationok, a cézium kivételével, komplexeket is képezhetnek, ami növeli a migráció sebességét. Ezen kívül a kicsapódási, redoxfolyamatok, valamint a mikrobiológiai aktivitás is befolyásolja a kémiai formákat, következőképpen a szorpció mértékét és a migráció sebességét.

A semleges specicszek migrációja függ azok kémiai tulajdonságaitól. A semleges, tríciumot tartalmazó vízmolekula nyilvánvalóan együtt mozog a közegben levő vízzel (az izotópeffektus elhanyagolható).

5. A környezeti radioaktivitás összetevői

Amint azt a korábbiakban tárgyaltuk, a környezeti radioaktivitást a természetes és mesterséges források összessége adja. A természetes források okozzák azt a sugárzási hátteret, amely az evolúció során mindig jelen volt, az emberiség kialakulása ennek jelenlétében történt, ehhez nyilvánvalóan alkalmazkodtunk. Minden egyéb sugárterhelést ehhez az értékhez viszonyítva értékelhetünk korrekten. A környezeti sugárzás összetevőt, dózist az 1. táblázatban foglaljuk össze.

Az 1. táblázatból látható, hogy a természetes háttérdózszt a kozmikus sugárzás és a természetes radionuklidok adják. Mindkét forrás külső sugárterheléssel hat az élő szervezetekre, illetve az anyagcsere révén a szervezetekbe került izotópok belső sugárterhelésként jelentkeznek.

Ehhez járul az a természetes dózis, amelynek megjelenése az ember életében antropogén tevékenységhez köthető. Például az ásványi nyersanyagok (szén, földgáz, foszfátok) kibányászása során felszínre kerülő radioaktivitás természetes jellegű, de sugárterhelést föld alatti állapotában nem, csak kibányászása után okoz.

1. táblázat: A környezeti háttérdózis átlagos értéke a Földön

Forrás	mSv/év		
	külső	belső	összes
Kozmikus sugárzás			
Töltött részecskék	0,28		0,38
Neutronok	0,10		
Kozmogén radionuklidok, pl. ^{14}C			
		0,015	0,015
Primordiális radionuklidok			
^{40}K	0,12	0,18	0,30
^{87}Rb		0,06	0,06
^{238}U és leányelemei	0,1	0,12	0,14
^{232}Th és leányelemei	0,14		
^{222}Rn és leányelemei		1,1	1,1
^{220}Rn és leányelemei		0,1	0,1
Természetes háttérdózis			
	0,74	1,58	2,36
Természetes, de emberi tevékenységhez kötött dózis			
Szénérőművek			1,8
Repülőutak			
Földgáz (^{222}Rn)			
Építőanyagok (^{222}Rn)			
Mesterséges			
Diagnosztikus orvosi besugárzások			0,45
Radioaktív hullás			0,04

Ugyancsak természetes eredetű a ^{222}Rn , amely építőanyagainkkal kerül a házak falába és a zárt terekben (házakban, de barlangokban is) megüledve növeli a sugárterhelést. Ehhez járul az a tény, hogy bomlástermékei szilárd halmazállapotúak, így a tüdőben lerakódva belső sugárterhelést okoznak. A repülőutakon a kozmikus sugárzás növeli meg a külső sugárterhelést. **A mesterséges radioaktivitástól, vagyis az atomfegyver-kísérletekből, a nukleáris energiatermelésből a környezetbe került izotópoktól származó járulék a természetes háttérsugárzásnak** (beleértve az antropogén tevékenységhez kötött járulékot is) **kb. 1 %-a. A radioaktív hulladékokkal kapcsolatos fejezetben bemutatott eljárásoknak mind az a célja, hogy ennek mértéke ne növekedjen.**

Összefoglalás

Bequerel 1896-ban fedezte fel, hogy bizonyos atomok spontán, minden külső behatás nélkül nagy energiájú részecskéket és elektromágneses sugárzást bocsátanak ki. Ezt a jelenséget hívjuk radioaktív bomlásnak, és ma már tudjuk, hogy az átalakulás során új atommagok keletkeznek. Felfedezése indította el az anyagszerkezeti kutatásokat, illetve számos gyakorlati alkalmazási lehetőséget nyújtott. A legjelentősebbek a nukleáris energiatermelés és a nukleáris medicina.

A természetes radioaktív izotópok az ^{238}U , ^{235}U és a ^{232}Th természetes bomlási sorainak tagjai, a Föld keletkezésével egyidős, hosszú felezési idejű ún. primordiális izotópok, illetve a levegőben levő atomok és a kozmikus sugárzás hatására folyamatosan keletkező ún. kozmogén radionuklidok. A mesterséges radioaktív izotópok előállításának elterjedéséig a természetes radionuklidokat számos kutatási és gyakorlati célra használták. Manapság az ólomizotópok aránya, héliumkoncentráció, az urán hasadási termékei, ^{210}Pb -izotóp aktivitása, $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$, $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ izotóparányok alapján földtörténeti és ^{14}C aktivitása alapján történeti korokat határoznak meg. Ezen túl a rádiumizotópok (rádium-kvartett) aktivitásának mérését az óceánok keveredési folyamatainak vizsgálatában alkalmazzák. A radonizotópok aktivitása alapján légtömegek mozgását, hidrogeológiai folyamatokat vizsgálnak.

Mesterséges radioaktív izotópok legnagyobb mennyiségben az atomfegyver-kísérletek során kerültek a környezetbe. Az atomenergia ipar (atomerőművek, fűtőelemek előállítása és kiégett fűtőelemek feldolgozása) szintén termel radioaktív

izotópokat, melyek közül a gáz halmazállapotúak egy része kerül kibocsátásra. A szilárd állapotú nukleáris hulladékokat aktivitásuk szerint osztályozzák. A kis és közepes aktivitású hulladékokat föld alatti tárolókban helyezik el. A tároló környezetének természetes földtani gátja, illetve a kialakított mérnöki gátak biztosítják, hogy a hulladék lebomlásáig ne kerüljön kapcsolatba a bioszférával. A nagy aktivitású hulladékot, azaz a kiégett fűtőelemeket egyre inkább másodlagos nyersanyagnak tekintik. Így a végleges tárolás előtt feldolgozhatják, reprocessálhatják, így csak ennek hulladéka kerülne föld alatti tárolóba. Az első tároló elkészülése 2025 körül várható.

A környezeti radioaktív dózis tehát a természetes és mesterséges forrásokból származik, melyek aránya kb. 100:1. A természetes forrásokhoz az evolúció során az élő szervezetek adaptálódtak. A feladat a mesterséges források hozzájárulását továbbra is a jelenlegi kb. 1 %-os szinten tartani.

Köszönetnyilvánítás

A közlemény a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal – NKFIH 120265. számú pályázata, valamint a GINOP-2.3.2-15-2016-00008 számú projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Hivatkozások

1. Bequerel, H. *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris* **1986** 122, 501-503.
2. Curie, M. *Comptes rendus Acad. Sci. Paris* **1898** 126, 1101-1103.
3. Kónya, J., Nagy, N.M., *Nuclear and Radiochemistry*, Elsevier, **2012.**, 2nd edition: **2018.**, ISBN: 9780128136447, ISBN: 9780128136430
4. Landis, J.D., Renshaw, C. E., Kaste, J. M. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2016** 180, 109–125., <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.02.013>
5. Kullerud, K. 2003 Kullerud, K. **2003.** <http://ansatte.uit.no/kku000/webgeology/webgeology_files/english/rbsr.html> (letöltve 2017.01.03.)
6. Charette, M.A., Scholten, J.C. *Marine Chemistry* **2008** 109, 185–187., <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.04.001>
7. Poncela, L.S.Q., Fernandez, C.S., Merino I.F., Jose I. Gutierrez Villanueva, J.L.G., and Diez, A.G. *Acta Geophysica* **2013** 61, 848-858., <https://doi.org/10.2478/s11600-013-0119-z>

Environmental radioactivity

In the end of the 19th century, the discoveries signed by Lavoisier, Dalton and Avogadro, namely the law of conservation of mass, the atomic theory and the definition of mole as a unit of the chemical quantity, led to a plausible model of matter. This model was built on the principles of Dalton's atomic theory, the basic laws of thermodynamics and the term of mole. This model of the matter has been challenged when it was discovered that the same element can have radioactive and stable forms. In 1896, Becquerel discovered that some atoms spontaneously irradiate particles and electromagnetic radiation. This phenomenon is called radioactive decay. Nowadays, it is known that the radioactive decay includes the transformation of atomic nuclei. The discovery of radioactivity initiated the studies of the structure of material, and provided many practical applications. Nuclear energy production and medicine are mentioned as most significant.

It is important to note that Becquerel discovered a natural phenomenon, being present during the whole life of the earth and evolution. Natural radionuclides are present in all geological spheres, namely in atmosphere, hydrosphere, and lithosphere, and even in biosphere.

Natural radioactive isotopes are the members of the natural decay series of ^{238}U , ^{235}U , and ^{232}Th , their long-lived members including radium, radon, lead, bismuth, polonium isotopes; primordial isotopes with the same age as Earth such as ^{40}K , ^{50}V , ^{87}Rb , and the cosmogenic radionuclides continuously producing in the nuclear reactions of the components in the air with cosmic radiation such as ^3H , $^{7,10}\text{B}$ and ^{14}C . Before the wide-spread production of artificial radionuclides, these natural radioactive isotopes were applied for many scientific and practical purposes. Recently, the natural radioactive isotopes are used for the determination of geological and historical ages, using the radioactive decay law, that is the kinetics of decay. The most important methods for geological aging are based on the ratio of lead isotopes produced from the different isotopes of uranium, helium concentration formed from alpha particles during the decomposition of the members of the natural decay series, fission products of uranium, activity of ^{210}Pb , the member of ^{238}U series. In addition, primordial nuclides, namely the ratios of $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$, $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ as well as the cosmogenic radionuclide, namely the activity of ^{14}C , respectively, are used for the determination of geologic and historic ages. Moreover, the mixing processes of the oceans are studied using the activity of radium isotopes (radium quartet). Air mass trajectories and hydrogeological processes are examined by radon isotopes.

Artificial radioactive isotopes were emitted into the environment in the nuclear weapon tests. The nuclear energy industry (power plants, the production and reprocessing of fuel) also produces radioactive isotopes.

The most significant nuclear reactions are: the fission reaction (n,f) of ^{235}U , the fuel of nuclear reactors; (n,) of ^{238}U resulting in transuranium elements (neptunium, plutonium, americium and some curium); and the (n,) reactions of structural material and environment of nuclear reactors resulting in many radioactive isotopes (e.g., ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{41}Ar , ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{65}Zn , ^{110}Ag).

A part of the gaseous radioactive products are emitted into the air. The solid nuclear wastes are classified on the basis of activities. Low and intermediate level nuclear waste is deposited in geological disposals. The natural geological barrier surrounding the disposals and engineering barriers isolate the nuclear waste from the biosphere as long as the total decomposition. The geological disposals are selected on the basis of the geological and hydrological properties, the corrosion and erosion of the engineering barrier system, the leaching and migration of radionuclides under geological conditions, the effects of radiolysis and microbiological activity.

The high activity nuclear waste that is the spent fuel is considered as secondary raw material. Before the final disposal, it can be reprocessed and only the waste of this process is deposited in geological disposal. The first disposal will be expected to operate in 2025.

The aims of treatment of spent fuel elements before the final disposal are: to utilize the energy of the beta and gamma decay; to produce additional fuel material (e.g. plutonium); to decrease risk and cost associated with the storage of the high-level nuclear waste; to decrease the cost of the fuel cycle of the nuclear energy production; to gain valuable by-products, e.g. fission products which can be used in other fields.

From environmental points of view, the migration of radionuclides in lithosphere has a significant role. The migration rate is highly influenced by the interaction of radionuclides and the geological formations (minerals, rocks, soils). The hydrological properties of the environment and the charge of the radionuclides and their chemical species are the dominant factors.

The environmental radioactive dose consists of the natural and artificial components, the ratio of which is cca. 100:1. Living organisms were adapted to the natural radioactivity during evolution. The task is to keep the recent 1 % of the artificial environmental radioactivity.

Öntisztuló felületek alkalmazása szerves anyagok eliminálására, ill. biológiai rendszerek ártalmatlanítására

JANOVÁK László*, DEÁK Ágota, MÉRAI László, TALLÓSY Szabolcs Péter és DÉKÁNY Imre

Szegedi Tudományegyetem, Interdiszciplináris Kiválósági Központ, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, Rerrich Béla t. 1., 6720, Szeged, Magyarország

1. Bevezetés

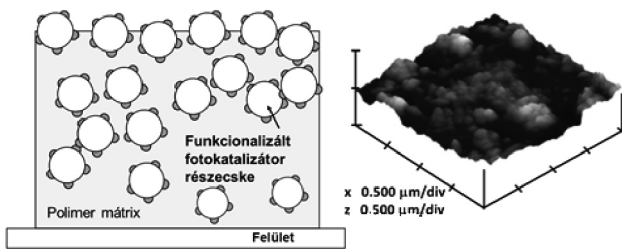
A különböző humán patogén mikroorganizmusok és azok közül is a nozokomiális fertőzéseket okozó baktériumok évtizedek óta jelentős és egyre fokozódó közegészségügyi, terápiás és gazdasági problémát jelentenek. Ezek a mikroorganizmusok egyes esetekben súlyos morbiditással és mortalitással járó betegségeket okoznak, és amennyiben megfelelő kezelés hiányában rezisztencia alakul ki az antibiotikumok és kezelési módszerek ellen a kórházi bennfekvési idő növekszik az antibiotikum felhasználás és ellátás költségével együtt, nem beszélve a limitált kórházi ágyakról¹. A kórházi környezet kedvez a multirezisztens baktériumok kialakulásának, szelektálódásának, terjedésük állandó forrása és rezervoárja². A multirezisztens kórokozók által kiváltott fertőzések jelentősége igen nagy, tekintettel a súlyosabb kórformákra, a szűkülő terápiás lehetőségekre, a rosszabb gyógyulási esélyekre és a rendkívül költséges terápiás eljárásokra³. Az Európai Betegségmegelőzési és Járványügyi Központ szakembereinek becslései szerint az Európai Unió 27 tagállama és 498 millió lakosa körében évente hozzávetőleg 4,5 millió nozokomiális fertőzés fordult elő, melyek éves halálozása 37000 körüli és további százezres nagyságrendű haláleset függ össze olyan betegségekkel, amelyet a páciensek egészségügyi intézményekben kaptak el⁴. Ezek a számok, illetve a kezelésekhöz tartozó gazdasági terhelés indokolja egy jól kialakított és megfontolt prevenció program kialakítását, amelybe beletartozik a betegszobák, műtők és várók megfelelő fertőtlenítése is⁵. Erre számos módszer alakult ki az utóbbi évtizedekben, ezek között szerepelnek a különböző vegyszerekkel illetve germicid lámpákkal történő eljárások⁶. A tisztítószerek alkalmazási területe a padlótól és falaktól a felületeken át az eszközökig és műszerekig terjed, a fertőtlenítő hatás mellett a tisztító képesség és a környezetvédelmi szempontok is fontos szerepet játszanak. A fertőtlenítő eljárások történhetnek fizikai úton, kémiai úton vagy ezek kombinálásával. Fizikai fertőtlenítés történhet főzéssel, gőzöléssel, vagy az UV tartományban emittáló fényforrás segítségével. Kémiai fertőtlenítés körébe tartoznak a vegyszerrel történő fertőtlenítési módszerek, illetve fertőtleníthetünk még gázzal és különböző aeroszolokkal is. A felületek fertőtlenítése fertőzés szempontjából frekvenciált területen leggyakrabban vegyszerekkel és UV-fénnyel történik, ezek előnyei a gyors antimikrobás hatás, viszont a leárnyékolts területeken a mikroorganizmusok tovább képesek szaporodni⁷. Ma már tudjuk, hogy a vegyszerekkel történő fertőtlenítés káros a környezetre és az emberre egyaránt, az UV-fény pedig szövetkárosító hatású, így ártalmas az emberi szervezetre is⁸.

2. Fotokatalitikus elven működő kompozit alapú bevonatok alkalmazása felületek tisztítására

Az előző fejezetben felsorolt eljárások mellett ma már új technológiákat is használnak annak érdekében, hogy a fertőtlenítés folyamata sokkal hatékonyabb legyen azon felül, hogy az emberi szervezetre nincs káros hatással⁹. Az egyik ilyen innovatív és egyre inkább elterjedő megoldás a (foto)reaktív nanorészecskékkel történő felületi mikrobiális csíraszám csökkentés. A nanorészecskékkel történő fertőtlenítés lényege, hogy az antimikrobás hatású részecskék a méretüknél fogva kapcsolatba kerülnek a mikroorganizmusokkal, vagy behatolnak a mikroorganizmusok sejtfalán, sejtmembránján keresztül és ott kifejtve hatásukat elpusztítják a baktériumok, vírusok és gombák széles spektrumát¹⁰. Régóta ismert az is, hogy a félvezető alapú fotokatalizátor anyagok (pl. TiO_2 , vagy ZnO) jelenlétében megfelelő hullámhosszúságú fény bevilágítás mellett erőteljesen oxidáló reagensek, pl. hidroxilgyökök (OH) és szuper-oxidion (O_2^-), valamint hidrogén peroxid (H_2O_2) képződik¹¹. Ezek a reaktív specíesek megfelelően nagy oxidációs potenciállal bírnak ahhoz¹², hogy a fotokatalizátor részecskék felületén adszorbeálódott szerves anyagokat fotooxidálják¹³. A fotokatalizátor részecskék e tulajdonságát kihasználhatjuk arra is, hogy a képződött reaktív gyökök segítségével a felületen adszorbeálódott mikroorganizmusokat elimináljuk, azaz a mikrobiális aktivitást csökkentjük. A folyamat minősítésére ma már számos mérési módszer és szabványosított eljárás áll rendelkezésre^{14, 15}.

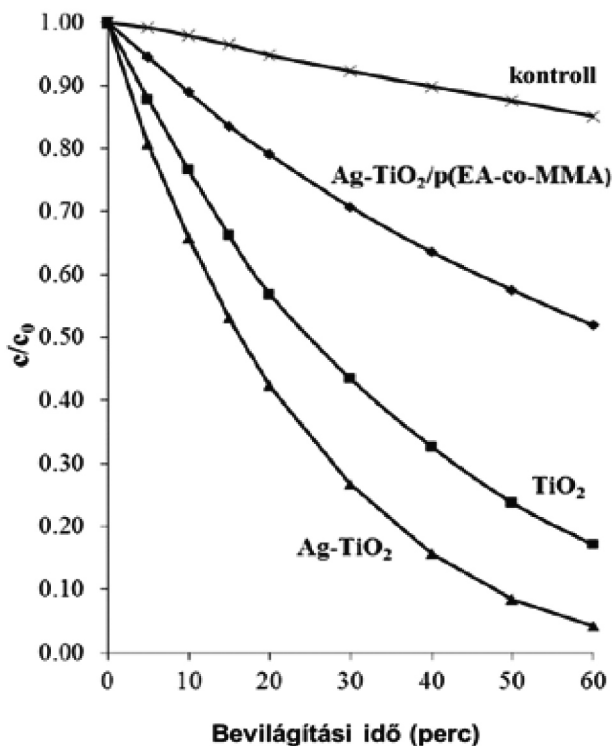
A fotokatalizátor részecskék gyakorlati alkalmazásának szempontjából fontos a felületen rögzíteni a katalizátor-részecskéket, hogy ezáltal azok alkalmazását minél inkább elősegítsük (1. ábra). Erre alkalmasak lehetnek különböző szerves, vagy szervetlen rögzítő anyagok¹⁶. A legjobb mechanikai tulajdonságokkal rendelkező kompozit filmeket polimer kötőanyagok alkalmazása mellett sikerült előállítanunk és fotokatalitikus mérésekkel igazoltuk, hogy polimerrel immobilizált fotokatalizátor részecskéknek kb. 50%-al csökken ugyan a fotokatalitikus határfoka, a tiszta fotokatalizátor filmhez képest, de a kompozit réteg még így is jelentős fotokatalitikus aktivitással bír (2. ábra)¹⁷.

* Tel.: +36-62-343-012; e-mail: janovakl@chem.u-szeged.hu

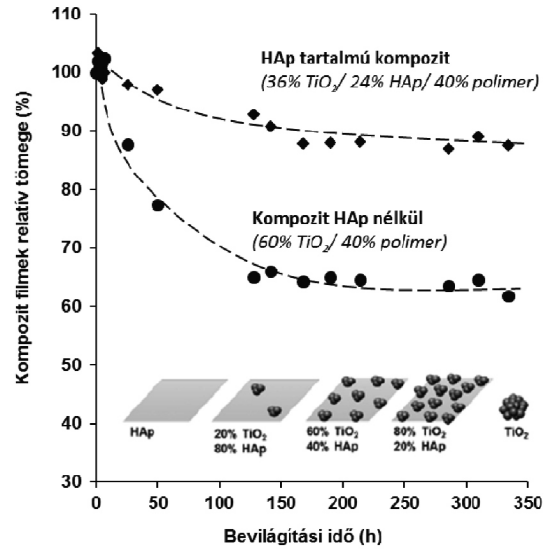


1. Ábra. A polimer kötőanyaggal immobilizált fotokatalizátor részecskék által képzett kompozit vékonyréteg sematikus ábrája, ill. a film felületének atomerő mikroszkópos felvétele.

2017-es dolgozatunkban bemutattuk, hogy ha a TiO_2 nanorészecskéket hidroxiapatit (HAp) lamellákon rögzítjük, akkor a szerves HAp lamellák „távtartóként” funkcionálva megakadályozzák a direkt kontaktust a TiO_2 fotokatalizátor részecskék és a polimer mátrix között és ezáltal a HAp tartalmú kompozit réteg fotodegradációja 75%-al csökkenthető volt a lamellákat nem tartalmazó TiO_2 /polimer kompozitához képest (3. ábra)¹⁸. Sőt, szerkezetvizsgálati módszerekkel azt is igazoltuk, hogy a HAp mikrolamellák felületén a TiO_2 nanorészecskék egyenesen oszlanak el, nem képeznek aggregátumokat, ezáltal nő a fotokatalizátor hozzáférhetősége, mely nagyobb fotokatalitikus és antibakteriális hatásfokot eredményezett a HAp-ot nem tartalmazó kompozit réteghez képest¹⁸.



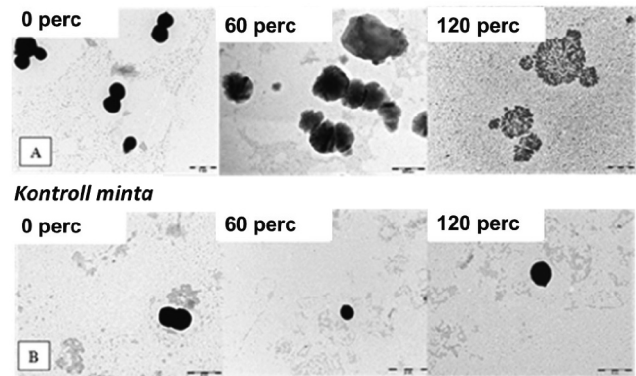
2. Ábra. Etanol tesztmolekula ($c_0=0.36$ mM) relatív koncentrációjának csökkenése a P25 TiO_2 ill., plazmonikus Ag- TiO_2 fotokatalizátor rétegen, valamint az Ag- TiO_2 /poli(etil- akrilát- ko- metil- metakrilát) alapú kompozit rétegen (60% fotokatalizátor tartalom) A mérések 405 nm-en emittáló (kék) LED fényforrás alkalmazás mellett történtek.



3. ábra. A hidroxiapatit (HAp) tartalom hatása a TiO_2 fotokatalizátor részecskéket tartalmazó polimer alapú kompozit rétegek gravimetriásan meghatározott tömegére a bevilágítási idő függvényében. A HAp lamellák jelenlétében a polimer nemkívánatos fotodegradációja jelentősen lecsökkent.

A polimer kötőanyag alkalmazása mellett kialakított fotoreaktív rétegek antimikrobiális tulajdonságát különböző szabványosított módszerek alkalmazásával igazoltuk dolgozatainkban¹⁷⁻²⁰. A fotokatalizátorok baktériumokra gyakorolt destruktív hatását a bakteriális sejtfalat alkotó és a sejtfal stabilitásáért jelentős mértékben felelős peptidoglikán (murein) réteg esetében is bemutattuk (4. ábra)²⁰.

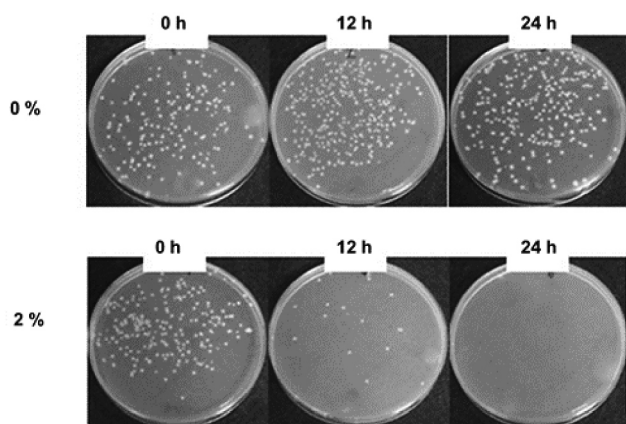
Fotokatalizátor jelenlétében



4. Ábra. *Staphylococcus aureus* baktériumok izolált peptidoglikán rétegének szerkezetváltozása LED fényforrással történő bevilágítás ($\lambda_{\text{max}}=405$ nm) hatására fotokatalizátor jelenlétében (felső sor), ill. fotokatalizátor nélkül (alsó sor)

A mérések során a bakteriális sejtfalkomponens szerkezetét és Ag- TiO_2 plazmonikus fotokatalizátor hatására bekövetkező degradációját transzmissziós elektronmikroszkópos felvételekkel (TEM) igazoltuk: a Gram-pozitív *Staphylococcus aureus* baktériumok peptidoglikán rétege már a bevilágítás 60. percében degradáció jeleit mutatta, majd a 120 perces bevilágítása követően a vizsgált szuszpenzióban a *Staphylococcus aureus* sacculusok esetében teljes degradáció, a sacculusok dezintegrálódása figyelhető meg.

A bakteriális sejtfal degradációja révén ezek a fotokatalizátor részecskék tehát alkalmasak arra, hogy a kiindulási felületeinket antibakteriális tulajdonságokkal ruházzuk fel. Ennek igazolására olyan telítetlen poliészter gyanta felületeket dolgoztunk ki, melyek mindössze 2%-os antibakteriális adalékanyag tartalommal rendelkeztek és szabványosított²¹ módszerrel vizsgáltuk a felület antimikrobiális hatásfokát. A mikrobiológiai vizsgálatok alapján az állattenyésztésben jelenlévő és meglehetősen ellenálló *Enterococcus faecalis* baktériumok 100%- a elpusztult az antibakteriális tulajdonságokat mutató kompozit tesztfelületen (5. ábra), de az olyan baktériumok is, mint pl. az *Escherichia coli*, ill. a *Staphylococcus aureus*, melyek súlyos fertőzéseket vagy mérgezéseket okozhatnak, szintén 100%-os inaktiválódást mutattak a kompozit rétegeken (GINOP-2.1.7-15-2016-00142).

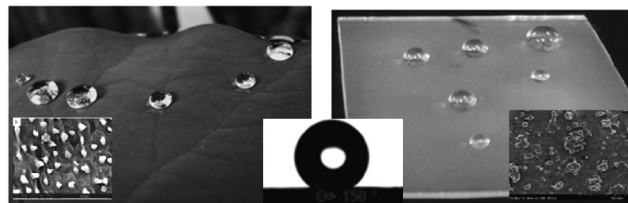


5. Ábra. *Enterococcus faecalis* baktériumok telepeinek fotói a kontroll (felső sor), ill. a 2%-nyi antibakteriális adalékanyag tartalmú poliészter alapú kompozitok (alsó sor) felületéről. Jól látszik, hogy az antibakteriális adalékanyag tartalmú kompozit felületén inaktiválódtak/ elpusztultak a baktériumok (alsó sor) a bevilágítás során.

3. Bio-inspirált lótusz-szerű szuperhidrofób bevonatok

A természet által kidolgozott technológiai megoldásokat az anyagtudományi kutatásokkal foglalkozó szakemberek mindinkább igyekeznek kihasználni úgy, hogy az így kidolgozott ún. bio- mimetikus, vagy bio- inspirált megoldások a legkülönbözőbb területeken alkalmazhatóak legyenek. Jól ismert például, hogy az öntisztuló tulajdonságokkal rendelkező lótuszvirág levelét és virágát a víz nem nedvesíti, olyan csepp képződik rajtuk, amely nem tapad meg a növények felületén, hanem leperget, sőt közben a növényen található szennyeződések is eltávolítja. Ennek mintájára a mesterségesen kialakított lótusz- szerű felületek is vízlepergető, öntisztuló tulajdonságokkal bírnak, ami azt jelenti, hogy a desztillált víz kontaktszöge (θ) a felületen meghaladja a 150° - os értéket (6. ábra). W. Barthlott és N. Ehler német botanikusok az 1970-es években végzett kutatásai alapján²², a növényi részeken lévő mikroszkopikus méretű felületi képletek szabályos mintázata teszi a leveleket nagymértékben vízlepergetővé, azaz szuperhidrofób tulajdonságúvá. A szakemberek azt is bemutatták, hogy a növény leveleinek finomszerkezete mind mikro-, mind nanoszinten érdességet mutat, ui. a 10-15 m-es felületi kiemelkedéseken nanoméretű gyanta

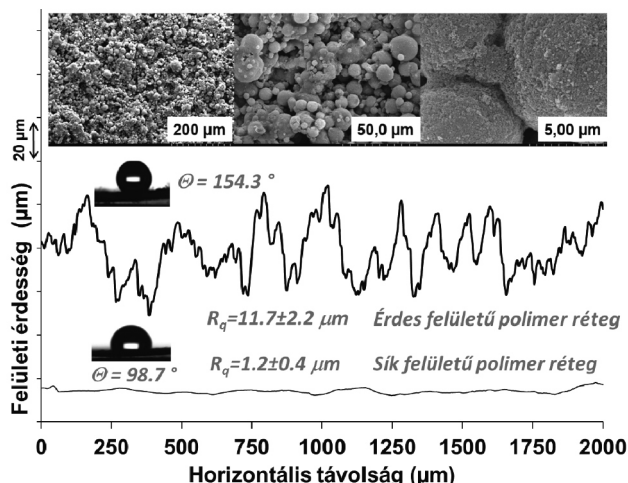
kristályok találhatóak. Így a témával foglalkozó szakemberek a legkülönbözőbb műszaki megoldásokkal igyekeznek leutánozni a lótuszlevél finom mikro-, ill. nanométeres skálán is tapasztalható fraktálszerű struktúráját²³.



6. Ábra. A természetes lótuszlevél (*Nelumbo nucifera*), ill. a mesterséges bevonat fotója a felületi vízecseppekkel ($>150^\circ$), ill. a rétegek hasonló finomszerkezetét, azaz érdességét bemutató pásztázó elektron-mikroszkópos felvételek.

Az extrém nedvesedési tulajdonságokat mutató szuperhidrofób felületek kialakításához tehát egy megfelelően kis felületi energiával rendelkező hidrofób sík felületnek kell növelni a felületi érdességét. Erre számos szintézismódszer alkalmas: a bonyolultabb nagyműszeres²⁴, vagy templát alapú technikák²⁵ mellett akár egyszerű porlasztásos úton²⁶ is ki tudunk alakítani szuperhidrofób felületeket tetszőleges méretben. Ez utóbbi esetben pl. úgy is eljárhatunk, hogy a hidrofób polimer felületi érdességét kis energiájú hidrofób szerves töltőanyagok alkalmazásával növeljük. A 7. ábrán azt láthatjuk, hogy a profilometriás mérések alapján a töltőanyag mentes, sík felületű perfluorodecyl-akrilát fluoropolimer réteg felületi érdessége $R_q = 1,2 \pm 0,4$ m volt és a hidrofób sík felület által megszabott peremszög $\theta = 98,7^\circ$ -nak adódott, mely jellemző érték a teflon- szerű bevonatokra²⁶. Azt is láthatjuk, hogy ha hidrofóbizált szilika töltőanyagot oszlattunk el a fluoropolimer rétegben, akkor annak felületi érdesség $R_q = 11,7 \pm 2,2$ m-re nőtt és ezzel párhuzamosan a kompozit filmre meghatározott kontaktszög $\theta = 154,3^\circ$ -nak adódott, azaz elértük a szuperhidrofób tartományt. A különböző nagyságú pásztázó- elektronmikroszkópos (SEM) felvételeken jól látható az előállított kompozit film mikro- és nano- szinten vett érdessége, ui. a rétegszintézis során a nanoméretű ($d =$ kb. 50 nm) szilika részecskék 5-40 m átmérőjű, azaz mikroméretű gömböket képeztek. Azaz – hasonlóan a természetes lótuszlevélhez- a mesterséges lótusz- szerű felület kétfajta skálán vett érdessége is biztosított a porlasztásos filmképzés során.

Azt is érdemes még megjegyezni, hogy a természetes lótuszlevél csak szuperhidrofób tulajdonságokkal rendelkezik, azaz a nagy felületi feszültséggel ($\gamma_v = \sim 72$ mN/m 25°C -on) rendelkező víz mellett a többi, kisebb felületi feszültséggel (< 30 mN/m) bíró apoláros folyadék jól nedvesíti a felületét. Ezzel szemben a mesterséges bevonatok esetében szuperoleofób tulajdonságok is elérhetők, azaz a réteget a kis felületi feszültségű apoláros folyadékok sem fogják nedvesíteni.



7. Ábra. A kiindulási sík felületű perfluorodecil-akrilát fluoropolimer réteg, ill. az érdesített fluoropolimer kompozit réteg profilometriás görbéi a rétegekre meghatározott érdesség- és peremszög értékekkel. A különböző nagyítású pásztázó- elektronmikroszkópos (SEM) felvételeken jól látható a kompozit film mikro- és nano- szinten vett érdessége is.

Ennek reprezentálására a 8. ábrán láthatjuk, hogy a kiindulási hidrofíli, nagy felületi energiával rendelkező rozsdamentes acél felület nedvesedési tulajdonságai alapvetően megváltoztak a szuperoleofób bevonat kialakítása után: a kezeletlen felületen a nyersolaj szétterült, jól nedvesítette azt, még a bevonattal ellátott acél felületen a hidrofób folyadék minimális nedvesedés mellett legördült a felületről.

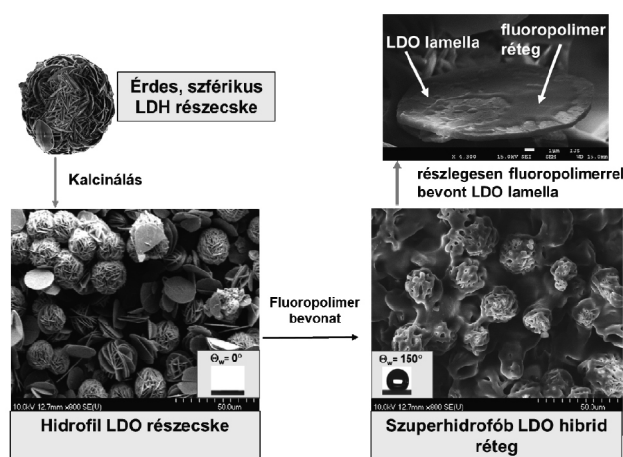


8. ábra. A szuperhidrofób és -oleofób bevonattal ellátott és a kiindulási rozsdamentes acél felületek nedvesedési tulajdonságai apoláros nyersolaj tesztfolyadék esetében

4. Kettős, szuperhidrofób és fotoreaktív tulajdonságokkal rendelkező vékonyrétegek

Az előző fejezetben bemutatottak alapján szuperhidrofób, vízlepergető felületek kialakításához egy kis felületi energiával rendelkező ún. teflon- szerű felületet kell megfelelő felületi érdességgel ellátni. Jelen fejezetben láthatjuk, hogy megfelelő szintézismódszerek és töltőanyagok megválasztásával kialakíthatóak olyan többfunkciós felületek, melyek egyszerre mutatnak szuperhidrofób és fotoreaktív tulajdonságokat. Ezzel a bevonatok előnyös tulajdonságai kombinálhatóak, ill.

kiterjeszhetjük azok felhasználási körét. A kettős, szuperhidrofób és fotoreaktív tulajdonságokat mutató felületek kialakításának elvi lehetőségét az adta, hogy 2015-ben munkacsoportunk sikeresen szintetizált egy olyan réteges- kettős hidroxid (LDH) alapú fotokatalizátor részecskét, mely speciális morfológiával rendelkezett: az LDH lamellák speciális, sugárirányú elrendeződésének köszönhetően a kialakult mikronos részecskék felülete strukturált, érdes jelleget mutatott (9. ábra)²⁷. Az LDH részecskék kihevíte után –köszönhetően a kiindulási LDH cink tartalmának- cink- oxid fázis is keletkezett, mely egy jól ismert félvezető fotokatalizátor, a részecskék gerjesztési küszöbenergiája 3,23 eV-nak adódott. A fotokatalizátor részecskék preparálását követően azokból vékonyrétegeket szintetizáltunk. Jól ismert azonban, hogy a „hagyományos” félvezető- oxid alapú fotokatalizátor részecskék bevilágítás hatására ún. szuperhidrofíli tulajdonságokat mutatnak, azaz a víz nagyon jól nedvesíti a felületüket, a mért kontaktszög közel nulla. Ezért a kiindulási hidrofíli fotokatalizátor részecskék által képzett vékonyréteg felületi energiáját csökkenteni kellett.

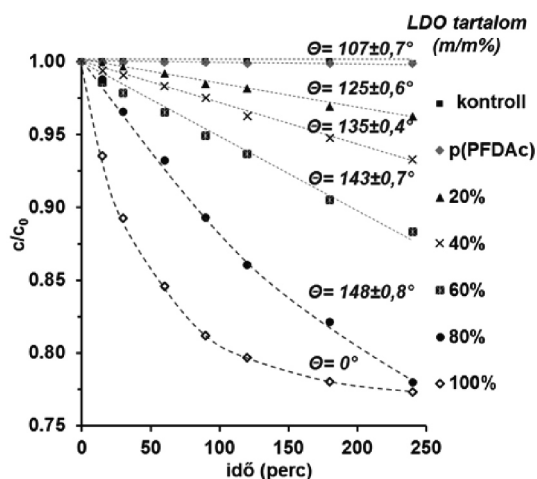


9. ábra. Az érdes felülettel rendelkező réteges- kettős oxid (LDO) mikro-részecskék által képzett film felületi energiájának csökkentése perfluorodecil-akrilát fluoropolimer alkalmazásával.

A kalcinálás után kapott, érdes felülettel rendelkező réteges- kettős oxid (LDO) fotokatalizátor részecskék felületi energiáját jelen esetben is fluoropolimer alkalmazásával csökkentettük, mely egyben a fotokatalizátor részecskék felületi immobilizációját is biztosította²⁶. A 9. ábrán láthatjuk, hogy a fluoropolimer részlegesen beborította a hidrofíli részecskék felületét, így végeredményben az érdes felület felületi energiájának csökkentése után a kialakított kompozit film szuperhidrofób tulajdonságokat mutatott, a szabad fotokatalizátor felszín pedig a kompozit réteg fotokatalitikus tulajdonságait biztosította.

A réteg fotokatalitikus határfelületen szilárd/ folyadék határfelületen igazoltuk is. A mérések kivitelezése során benzooesav tesztmolekula fotodegradációját spektrofotometriás mérésekkel követtük nyomon, UV-A fényforrás (max= 365 nm) alkalmazása mellett (10. ábra). Négy óra bevilágítási idő elteltével, a kiindulási polimer réteg nem mutatott fotokatalitikus aktivitást szemben az LDO fotokatalizátor

tartalmú kompozit rétegekkel. A 240 perces fotokatalitikus mérések során, a kiindulási 0,17 g/L-es benzooesav vizes oldat koncentrációja 24%-kal csökkent a 80% LDO tartalmú kompozit film ($A = 25 \text{ cm}^2$) esetében. Továbbá azt is láthatjuk, hogy a fotokatalizátor arányának növelésével a mért peremszög értékek szintén nőttek, mely a növekvő felületi érdességnek volt köszönhető. 80% fotokatalizátor tartalomnál a kompozit réteg már megfelelő érdességgel rendelkezett a szuperhidrofób hatás ($\theta = 148^\circ$) kialakulásához, így ennél az összetételnél kettős fotoreaktív és vízlepergető tulajdonságokat mutatott a vékonyréteg.

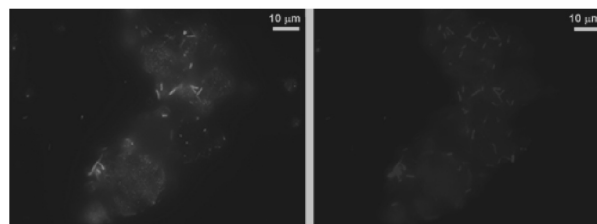


10. ábra. Vizes közegű benzooesav oldat (0.17 g/L) relatív koncentrációjának csökkenése a bevilágítási idő (UV-A fényforrás; $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) függvényében az egyre növekvő LDO fotokatalizátor tartalommal rendelkező 25 cm^2 -es kompozit filmekben.

A bemutatott bifunkcionális bevonat, ill. bevonatképző anyag alkalmazásával ötvözni lehet a kis energiájú folyadéklepergető felületek, ill. az öntisztuló és antibakteriális tulajdonságokkal rendelkező fotokatalitikus vékonyrétegek kedvező tulajdonságait. Azaz a vékonyrétegek egyszerre mutatnak szuperhidrofób és fotokatalitikus tulajdonságokat.

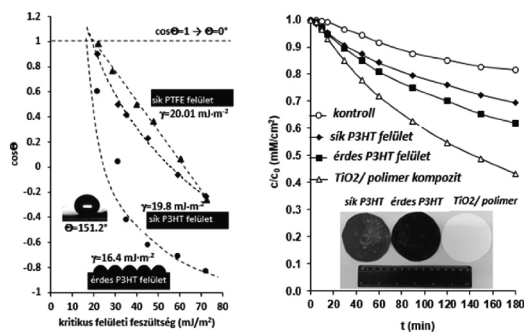
Ezek a kettős szuperhidrofób és fotokatalitikus tulajdonságokkal rendelkező hibrid vékonyrétegek az antimikrobiális felületek kialakítása terén is alkalmazhatóak. Jól ismert az irodalomban, hogy a felületen adszorbeálódott baktériumok többsége előnyben részesíti a nagy energiájú hidrofíl felületeket. Mikrobiológiai méréseink alapján a vizsgált *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* és *Escherichia coli* tesztbaktériumok bevilágítás hatására fotodegradációt szenvedtek a kompozit filmek fotokatalizátor részecskéinek felületén. A fentiekben láthattuk, hogy a kompozit rétegek heterogén felülettel rendelkeznek: a hidrofíl fotokatalizátor részecskék felülete részben hidrofób

fluoropolimerrel fedett. Mikrobiológiai tesztjeink alapján a *Pseudomonas aeruginosa* tesztbaktériumok a heterogén felszín hidrofíl fotokatalizátor részecskéin adszorbeálódtak elsősorban, a hidrofób polimer részekkel szemben. Egy speciális baktérium festési eljárással, ill. fluoreszcens mikroszkóp alkalmazásával különbséget tudunk tenni az élő és az inaktiválódott, elpusztult baktériumok között is, ui. a módszerből kifolyólag az élő baktériumok zöld színnel, még az inaktiválódott baktériumok piros színnel jelennek meg a mikroszkópos felvételen²⁰. A 11. ábrán azt is láthatjuk, hogy 120 perces bevilágítás hatására a fotokatalizátor részecskék felületén adszorbeálódott *Escherichia coli* tesztbaktériumok elpusztultak, azaz a bevonat antibakteriális tulajdonságokkal rendelkezik.



11. ábra A hibrid rétegek fotokatalizátor részecskéin adszorbeálódott *Escherichia coli* ATCC 29522 baktériumok fluoreszcens- mikroszkópos felvételei bevilágítás előtt, ill. 120 perces bevilágítást követően.

Az eddigiekben olyan vékonyrétegeket láthattunk, melyek legalább két komponensűek: a szervesetlen fotokatalizátor részecskék biztosítják a megfelelő felületi érdességet, ill. a fotokatalitikus tulajdonságokat, míg a hidrofób polimer felelős a kis felületi energiáért. Legújabb eredményeink alapján azonban elektromosan vezető polimerek alkalmazásával egykomponensű, monolitikus polimer filmek is kialakíthatóak a fenti tulajdonságok megőrzése mellett²⁸. Erre az adott lehetőséget, hogy a legújabb kutatások alapján ezek a polimerek fotokatalitikus tulajdonságokkal is rendelkeznek^{29,30}. 2018-as dolgozatunkban bemutattuk, hogy a poli(3-hexiltiofén) /P3HT/ vezető polimer oldat szolvatáltsági viszonyainak változtatásával a polimer oldatból, ill. diszperzióból készített polimer filmek érdessége szisztematikusan változtatható volt, mely hatással volt a filmek nedvesedési tulajdonságaira²⁸. A 12A. ábrán láthatjuk, hogy a sík P3HT filmre -Zisman módszer³¹ alapján meghatározott $19,8 \text{ mJ/m}^2$ -es felületi energia érték a polimer érdesítésével $16,4 \text{ mJ/m}^2$ -re volt csökkenthető, melyhez $\theta = 151,2^\circ$ -os peremszög, azaz szuperhidrofób nedvesedési tulajdonság tartozott. Az érdes és sík P3HT film szimulált napfény (LCS-100 solar simulator) bevilágítás hatására történő fotokatalitikus aktivitást pedig szilárd/ gáz határfelületen igazoltuk etanol tesztmolekula alkalmazása mellett (12B. ábra).



12. Ábra. Érdes és sík felülettel rendelkező poli(3-hexiltiofén) vezető polimer réteg felületi energiájának meghatározása Zisman módszerével, ill. etanol tesztmolekula ($c_0=0.36$ mM) koncentrációjának relatív csökkenése a bevilágítási idő függvényében a fotoreaktív rétegeken.

Hivatkozások

- Payne, D. J.; Gwynn, M. N.; Holmes, D. J.; Pompliano, D. L. *Nat. Rev. Drug Discov.* **2007**, *6*, 29–40., <https://doi.org/10.1038/nrd2201>
- Banerjee, S. N.; Emori, T. G.; Culver, D. H.; Gaynes, R. P.; Jarvis, W. R.; Horan, T. J.; Edwards, R.; Tolson, J.; Henderson, T.; Martone, W. J., *Am. J. Med.* **1991**, *91*, 86–89., [https://doi.org/10.1016/0002-9343\(91\)90349-3](https://doi.org/10.1016/0002-9343(91)90349-3)
- Muto, C. A.; Jernigan, J. A.; Ostrowsky, B. E.; Richet, H. M.; Jarvis, W. R.; Boyce, J. M.; Farr, B. M. *Infect. Control Hosp. Epidemiol.* **2003**, *24*, 362–386., <https://www.jstor.org/stable/10.1086/502213>
- Zarb, P.; Coignard, B.; Griseviciene, J.; Muller, A. *Euro Surveill.* **2012**, *17* (46), 203–16., <https://doi.org/10.2807/ese.17.46.20316-en>
- Barna, Z.; Kádár, M. *Ann. Ist. Super. Sanita* **2012**, *48*, 374–386., https://doi.org/10.4415/ANN_12_04_05
- Buonanno, M.; Randers-Pehrson, G. A.; Bigelow, W.; Trivedi, S.; Lowy, F. D.; Spohnitz, H. M.; Hammer, S. M.; Brenner, D. J. *PLoS One* **2013**, *8*, 76968., <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0138418>
- Arrage, A. A.; Phelps, T. J.; Benoit, R. E.; White, D. C. *Appl. Envir. Microbiol.* **1993**, *59*, 3545–3550.
- Basak, S. C.; Bertelsen, S.; Grunwald, G. D. *Toxicol. Lett.* **1995**, *79*, 239–250. [https://doi.org/10.1016/0378-4274\(95\)03375-U](https://doi.org/10.1016/0378-4274(95)03375-U)
- Arab, M. M.; Yadollahi, A.; Hosseini-Mazinani, M.; Bagheri, S. J. *Genet. Eng. Biotechnol.* **2014**, *12*, 103–110., <https://doi.org/10.1016/j.jgeb.2014.10.002>
- Mei, L.; Lu, Z.; Zhang, W.; Wu, Z.; Zhang, X.; Wang, Y.; Luo, Y.; Li, C.; Jia, Y. *Biomaterials* **2013**, *34*, 10328–10337., <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.09.045>
- Kikuchi, Y.; Sunada, K.; Iyoda, T.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *J. Photochem. Photobiol.* **1997**, *106*, 51–56. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00038-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00038-5)
- Huling, S.; Pivetz, B. **2006**, *USEPA Engineering Issue*, PA/600/R-06/72, 58 63
- Veres, Á.; Rica, T.; Janovák, L.; Dömök, M.; Buzás, N.; Zöllmer, V.; Seemann, T.; Richardt, A.; Dékány, I. *Catal. Today* **2012**, *181*, 156–162., <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.05.028>
- Tallósy, S. P. Ph.D. Dissertation, University of Szeged, 2016.
- ISO 27447 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for antibacterial activity of semiconducting photocatalytic materials. 2009
- Veres, Á.; Ménesi, J.; Juhász, Á.; Berkesi, O.; Ábrahám, N.; Bohus, G.; Oszkó, A.; Pótári, G.; Buzás, N.; Janovák, L.; Dékány, I. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *292*, 207–217., <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3063-1>
- Tallósy, S. P.; Janovák, L.; Nagy, E.; Deák, Á.; Juhász, Á.; Csapó, E.; Buzás, N.; Dékány, I. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *371*, 139–150., <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.202>
- Janovák, L.; Deák, Á.; Tallósy, S. P.; Sebők, D.; Csapó, E.; Bohinc, K.; Abram, A.; Pálinkó, I.; Dékány, I. *Surf. Coat. Technol.* **2017**, *326*, 316–326., <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.072>
- Tallósy, S. P.; Janovák, L.; Ménesi, J.; Nagy, E.; Juhász, Á.; Dékány, I. *J. Adv. Oxid. Technol.* **2014**, *17*, 9–16., ISSN: 12038407
- Tallósy, S. P.; Janovák, L.; Ménesi, J.; Nagy, E.; Juhász, Á.; Dékány, I.; Balázs, L.; Deme, I.; Buzás, N.; Dékány, I. *Environ. Sci. Poll. R.* **2014**, *21*, 1155–1167., <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2568-6>
- ISO 22196 Measurement of antibacterial activity on plastics and other non-porous surfaces 2011
- Barthlott, W.; Ehler, N., *Trop. Subtrop. Pflanzenwelt* **1977**, *19*, 105.
- Ming, W.; Wu, D.; van Benthem, R.; de With, G. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2298–2301., <https://doi.org/10.1021/nl0517363>
- Ta, V. D.; Dunn, A.; Wasley, T. J.; Li, J.; Kay, R. W.; Stringer, J.; Smith, P. J.; Esenturk, E.; Connaughton, C.; Shephard, J. D. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *365*, 153–159., <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.054>
- Feng, L.; Li, S.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Zhai, J.; Song, Y.; Liu, B.; Jiang, L.; Zhu, D. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1857–1860. <https://doi.org/10.1002/adma.200290020>
- Deák, Á.; Janovák, L.; Csapó, E.; Ungor, D.; Pálinkó, I.; Puskás, S.; Ördög, T.; Ricza, T.; Dékány, I. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *389*, 294–302., <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.127>
- Deák, Á.; Janovák, L.; Tallósy, S. P.; Bitó, T.; Sebők, D.; Buzás, N.; Pálinkó, I.; Dékány, I. *Langmuir* **2015**, *31*, 2019–2027., <https://doi.org/10.1021/la504096t>
- Janovák, L.; Demovics, Á.; Mérai, L.; Deák, Á.; Sebők, D.; Csapó, E.; Varga, A.; Dékány, I.; Janáky, C. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 650–653., <https://doi.org/10.1039/C7CC07671A>
- Ghosh, S.; Kouamé, N. A.; Ramos, L.; Remita, S.; Dazzi, A.; Deniset-Besseau, A.; Beaunier, P.; Goubard, F.; Aubert, P. H.; Remita, H. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 505–511., <https://doi.org/10.1038/nmat4220>
- Floresyona, D.; Goubard, F.; Aubert, P. H.; Lampre, I.; Mathurin, J.; Dazzi, A.; Ghosh, S.; Beaunier, P.; Brisset, F.; Remita, S.; Ramos, L.; Remita, H. *Appl. Catal. B-Environ.* **2017**, *209*, 23–32., <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.069>
- Zisman, W. A. *Adv. Chem. Ser.* **1964**, *43*, 1–8. <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch001>

Köszönetnyilvánítás

A cikkben bemutatott eredmények részben a GINOP-2.3.2-15-2016-00013 azonosító számú pályázati forrásokból kerültek finanszírozásra. Janovák László köszöni a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutatási Ösztöndíj Kuratóriumának támogatását, ill. Mérai László az Emberi Erőforrások Minisztériumának UNKP-17-2-I-SZTE-36 sorsszámú pályázatának támogatását.

A kutatást az Emberi Erőforrások Minisztériuma támogatta 20391-3/2018/FEKUSTRAT.

Photoreactive hybrid layers with dual self-cleaning and photocatalytic properties for elimination of surface bacteria

Interdisciplinary researches of nanotechnology and microbiology have become great interest to develop environmental applications against bacteria causing nosocomial infections¹⁻⁵. Nosocomial infections caused by multidrug-resistant microorganisms, such as methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA)⁴, *Acinetobacter baumannii*, and *Pseudomonas aeruginosa* can be observed frequently in hospital settings. These microorganisms are common pathogenic bacteria with a possible multidrug resistance by mutation^{6, 7} and they cause serious public health problems. The most serious concern with these types of bacteria is that some of them have become resistant to almost all antibiotics available at the present time and are able to cause serious disease. Methicillin resistant *Staphylococcus aureus* and multidrug resistant *Pseudomonas aeruginosa* can cause nosocomial infections and are responsible for postoperative infection. Interdisciplinary researches of nanotechnology and microbiology have become great interest to develop environmental applications against bacteria causing nosocomial infections⁸. Antimicrobial applications are able to inactivate bacteria, viruses and fungi on different surfaces, in water or in the air, so they can be the main actor of prevention in the health care facilities⁸. There are various techniques to develop antimicrobial surfaces, but only a few optimize the structure and the chemical properties⁶⁻⁸. These developed self-sterilizing surfaces can solve this problem, because they can inactivate a wide spectrum of microorganisms. The increasing application of nanoparticles as antimicrobials has been reviewed in industries, medicine, cosmetics, textiles, and food packaging⁵⁻⁸.

The first class of self-cleaning surfaces is the photocatalytic coatings, which can decompose organic materials chemically upon light exposure^{9, 10}. Photocatalysis is a photo-induced reaction, in which the photons excite the photocatalyst particles and the irradiated photocatalyst particles produce highly reactive oxygen species [such as superoxide radical ion ($O_2^{\cdot-}$), hydrogen peroxide (H_2O_2), or hydroxyl radical ($\cdot HO$), with high oxidation potential values^{11, 12}. Various semiconductor particles (e.g. TiO_2 or ZnO) irradiated with light of appropriate excitation wavelength show photocatalytic activity. For the purpose of practical applications, the attachment of catalyst particles onto support materials, such as glass, textile, paper, or ceramic tiles, is essential. Polymers are often used as photocatalyst matrices due to their flexibility, low weight, impact resistance, and low cost (Fig. 1.). The photocatalyst particles embedded into the polymer matrix can also preserve their photocatalytic activity beside the achieved adequate mechanical properties (Fig. 2.)¹³⁻¹⁷. However, in the case of polymer based photoreactive composite layer, the undesired photooxidation of the polymer matrix has to be avoided. In order to prevent the polymer photodegradation, hydroxyapatite (HAp) lamellae containing TiO_2 /polyacrylate photoreactive thin films were prepared, where the HAp microlamellae serve as inert spacer in the

TiO_2 /polymer hybrid material and prevent the direct contact of TiO_2 with organic polymer binder¹⁸. So the gravimetrically measured weight loss (i.e. the photooxidation of polymer) was 75% lower in the case of HAp containing composite film (Fig. 3.) Moreover, it was also presented that the obtained hybrid layer shows improved photocatalytic and antibacterial properties because the biocompatible and HAp microlamellae are potential candidates as support materials for the attached P25 TiO_2 photocatalyst NPs¹⁸. Functional surfaces with photocatalyst content can kill numerous microorganisms because of its photocatalytic properties and the strong photocatalytic activity of this hybrid thin films are reported in the literature^{17, 19, 20, 21}. Due to the appearance of reactive radicals, the photocatalyst particles can degrade many organic compounds and inactivate microorganisms via destroying the cell wall and their DNA, respectively. This destruction mechanism is due to breaking covalent bonds in peptidoglycan layer, which is mainly responsible for the stability of the cell wall in Gram-positive (GR+) and Gram-negative (GR-) bacteria (Fig. 4.)²⁰. The developed nanohybrid films have antibacterial properties even against *Enterococcus faecalis* (Fig. 5.), *Escherichia coli*, or antibiotic resistant *Staphylococcus aureus* bacteria^{17, 19, 20}.

The second class of self-cleaning surfaces is the superhydrophobic coatings. In recent years, superhydrophobic surfaces with water contact angle (θ) higher than 150° have received considerable attention due to their significant potential for practical applications. The well-known Lotus effect involves superhydrophobicity and self-cleaning properties. This property is the result of dual surface roughness in micro- and nanometer scales superimposed on a hydrophobic surface functionality, similar to the microscopic structure of lotus leaf surfaces (Fig. 6.)²². It is also well-known that much effort has been devoted to develop artificial superhydrophobic surfaces by mimicking the lotus leaf structure²³⁻²⁶. In general, in creating a potentially superhydrophobic surface, the low energy as well as the adequate roughness of the surface are crucial factors. The increase in the surface roughness of a slightly hydrophobic solid surface ($\theta > 90^\circ$) results in the significant increase in the contact angle ($\theta > 150^\circ$) (Fig. 7.). Surfaces that display contact angles greater than 150° for low surface tension liquids such as oils and alcohols are known as superoleophobic surfaces (Fig. 8.).

The advantageous properties of the low energy water repellent and the high energy photoreactive composite thin films can also be combined. In 2015 we have successfully synthesized photocatalytic layered double oxide (LDO) particles with structural rough surface on the micro- and nanoscale (Fig. 9.)²⁷. Moreover, due to the ~12 wt% ZnO content, the calcined LDO particles displayed photocatalytic properties on UV-A light irradiation (Fig. 10.). Furthermore, the surface energy of the rough surface LDO photocatalyst particles was lowered by using a low-energy fluoropolymer

binder material. As the result, the prepared hybrid rough surfaces displayed photocatalytic as well as superhydrophobic dual properties with antibacterial behaviors (Fig 11.)²⁶. The state-of-the-art bifunctional materials possessing superhydrophobic and photoreactive properties are semiconductor photocatalyst/organic polymer nanocomposites, however, these nanocomposite configurations bear considerable drawbacks. Recently, the photocatalytic activity of different conducting polymers [for example poly(diphenylbutadiyne) (PDPB), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), and P3HT was demonstrated under visible light irradiation without the assistance of sacrificial reagents or precious metal cocatalysts^{29, 30}. In 2018 we demonstrated the facile preparation of a monolithic, microstructured organic conjugated polymer (P3HT) film, with adjustable surface

roughness and visible light photoactivity²⁸. Zisman analysis³¹ was performed with a set of different liquids with increasing surface tension to quantify the non-wettability of the low-energy superhydrophobic P3HT surfaces. Fig. 12A presents the determined cosine value of contact angles as a function of liquid surface tensions. The dashed lines represent the best fits for the measured points and are extrapolated to intersect with the value of $\cos \theta_w = 1$ ($\theta_w \sim 0^\circ$). Most importantly, the increase of the surface roughness of the P3HT caused a massive decrease in the measured surface energy value (16.4 mJ m^{-2}). Beside the water-repellent superhydrophobic nature of the roughened polymer film, the photoactivity of the conducting polymer was also presented (Fig. 12B). Under simulated solar irradiation the P3HT films showed obvious photocatalytic activity.

Konzervatív evolúció a zöld kémiában

MIKA László Tamás^a és NÁRAY-SZABÓ Gábor^{b,*}

^a*Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3, Magyarország*

^b*Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem, 1117 Budapest, Pázmány Péter stny. 1A, Magyarország*

1. Bevezetés

A vegyi anyagok azonosítására szolgáló CAS regisztrációs szám ma már nagyobb, mint 133 millió. A regisztrált vegyületek döntő többsége száz éve még nem létezett közülük igen sok környezet- és/vagy egészségkárosító hatású. A vegyipar óriási mennyiségben állít elő az emberre és a környezetre veszélyes anyagokat, azonban a legnagyobb elővigyázatosság mellett is nehéz elkerülni, hogy ezek káros hatást fejtsenek ki a környezetre. Nem véletlen tehát, hogy a kémia megítélése az utca embere szemében igen negatív és az elvitathatatlan előnyöket az őt közvetlenül érintő károk láttán nem értékeli. A zöld kémia a kedvezőtlen hatások minél teljesebb kiküszöbölésének szándékával több mint egy évtizede alakult ki és célja a veszélyes anyagok keletkezésének, használatának és mennyiségének minimalizálása az új vegyipari termékek és a kémiai folyamatok tervezése során. Anastas és Warner húsz éve fektette le a zöld kémia alapelveit,¹ melyek segítik a vegyészt és a vegyészmérnököt, hogy környezettudatos tervezés és kivitelezés révén csökkentse a vegyipari termeléshez köthető mellékhatásokat.

A zöld kémia irányelvei tulajdonképpen konzervatív fordulatot jelentenek, felismerve, hogy „Semmi sem új a nap alatt” (Prédikátor 1,9). Kifejezik a konzervatív evolúció elvét,² mely szerint az univerzum fejlődése során csak azok a megoldások és szerkezetek voltak képesek fennmaradni, melyek szervesen ráépültek a bevált régiekre. Az elektron, a proton és a neutron közvetlenül az ősrobbanás után, mintegy 14 milliárd évvel ezelőtt alakult ki, de azóta is változatlan tulajdonságokkal maradt fenn az atomokban. Az aminosavak és a nukleotidok az élet molekuláinak (a fehérjéknek és a nukleinsavaknak) mással nem helyettesíthető alkotórészei, szerkezetük több milliárd éve változatlan. Hasonlóképpen stabil képződmény a sejt, az élőlények elemi építőköve, a gerincoszlop, a gerincesek csontvázának nélkülözhetetlen eleme, és a kerék, ami számtalan erőátviteli és szárazföldi mozgató szerkezet alapvető része.

Az anyagi termelő folyamatok környezeti hatásai a lehető legkisebbre csökkenthetők, ha utánozzuk az élő szervezetek körkörös kémiai folyamatait. Ezt az elvet követi az ipari metabolizmus, vagyis a hasonló fizikai folyamatok integrált rendszere. Ez a nyersanyagokat és az energiát emberi beavatkozással termékké és minimális mennyiségű hulladékká alakítja.³ Legújabb változata a körforgásos

gazdaság, mely az anyagi termelő ágazatokat a tartós termékek előállítására, a megújuló rendszerek működtetésére és a megújuló energia felhasználására tereli. Minimálisra csökkenti a mérgező anyagok mennyiségét, a hulladék lehető legnagyobb részét élő szervezetek számára hasznosítható tápanyaggá alakítja. Fontos vonása, hogy az ipari termékeket egész életciklusukra tervezi, így eleve figyelembe veszi a keletkező hulladékokat és legalább részben biztosítja azok újrahasznosítását.⁴ Az a cél, hogy csak ártalmatlan új vegyületek kerüljenek ki a természetes körforgásba.

Az alábbiakban párhuzamba állítjuk a zöld kémia Anastas és Warner által lefektetett néhány szabályát a konzervatív evolúció alapelveivel és kimutatjuk, hogy ezek megfeleltethetők egymásnak. A téma részletes kifejtését egy nagyobb lélegzetű közleményünkben végeztük el.⁵ Ezzel a cikkel is tisztelgünk Horváth István Tamás, a katalitikus – és a zöld kémia világhírű szaktekinetényének munkássága előtt, hatvanötödik születésnapja alkalmából.

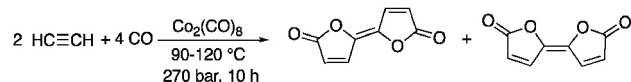
2. Atomhatékonyság

Az ipari metabolizmus kiváló példáját mutatja a zöld kémia második alapelve,¹ mely szerint úgy kell tervezni a szintéziseket, hogy a kiindulási anyagok lehető legnagyobb mértékben beépüljenek a végtermékekbe.⁶ Az atomhatékonyság jó mérőszáma a kívánt termék és az alkalmazott összes reagens tömegaránya. Ez 100% addíció és izomerizáció, mintegy 80% a legtöbb katalitikus reakció esetében, 50% a rezolválásnál, és csak 20% körül van szubsztitúciós reakciók esetében. Azt is figyelembe kell venni, hogy kémiai folyamatokban gyakran használnak különböző segédanyagokat annak érdekében, hogy elérjék a teljes atomhatékonyságot. Nyilvánvaló, hogy ezek sorsát követni kell a végtermék elkülönítése után is. A teljes folyamat környezeti hatásának becslésére széles körben használják a Sheldon-féle E-faktort, vagyis a hulladék és a kívánt termék tömegarányát.⁷ Az atomhatékonysággal együtt alkalmazva pontosabb képet kaphatunk egy kémiai folyamat környezetre gyakorolt hatásáról.

Nyilvánvaló, hogy a teljes atomhatékonyság jó példáit szolgáltatják az addíciós reakciók. Horváth és munkatársai már majdnem negyven évvel ezelőtt leírták a szén-monoxid és az acetilén konverzióját bifurándionokká (1. ábra).⁸ Ezek a vegyületek a műanyagipar fontos kiinduló anyagai. A kobalt-oktakarbonillal katalizált reakció atomhatékonysága

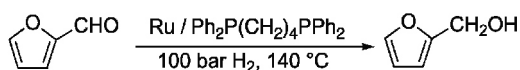
* Tel.: +36-20-480-5104; fax: +36-1-365-4023; e-mail: narayszabo@yahoo.com

100 %, azonban a kitermelés igen alacsony, csak 4-6 %. Kimutatták, hogy *tercier* trialkilfoszfinok és trialkilfoszfitok alkalmazásával, a foszforatomon lévő ligandumtól függően ez akár hetven százalékra növelhető. Acetilén és szén-monoxid reakciója esetében, $P(nBu)_3$ jelenlétében a kitermelés eléri a 72 %-ot.



1. Ábra. Szén-monoxid és az acetilén konverziója bifurándionokká.

Jó az atomhatékonysága a szelektív hidrogénezési reakcióknak is. Egy ipari szempontból fontos példa erre a furfural konverziója furfuralalkohollá.⁹ Ez folyadék vagy gázfázisban zajlik az erős mérgező rézkromit katalizátor jelenlétében. Számos kísérletet tettek egy másik, nem mérgező katalizátor kifejlesztésére, hogy csökkentsék a környezeti kockázatokat. Nemrég kimutatták, hogy a $Ru/Ph_2P(CH_2)_4PPh_2$ rendszer oldószer vagy segédanyag távollétében is az átalakítás aktív katalizátora, ezáltal egy környezeti szempontból barátságos reakciót nyitható meg (2. ábra). A katalizátor akár tizenkétszer is újrahasznosítható anélkül, hogy aktivitása csökkenne.¹⁰

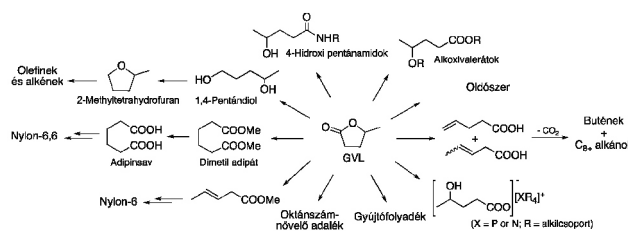


2. Ábra. Furfural szelektív konverziója furfuralalkohollá.

A műanyagipart sokan vádolják a környezet túlzott terhelésével. Termelése hatalmas, 2014-ben 300 millió tonnára rúgott, ezért különösen fontos, hogy a polimerizációs reakciók esetében megvalósul a száz százalékos atomhatékonyság. Jó példa az etilén vagy más olefin átmeneti fémmel katalizált polimerizációja, melynek kiemelt szerepe van a polimer-kémiában.

3. Biztonságos segédanyagok

A zöld kémia negyedik alapelve szerint a vegyipari termékeket úgy kell tervezni, hogy a lehető legjobban megmaradjon kívánt funkciójuk, ugyanakkor a lehető legkisebbre csökkenjen a környezetkárosító hatás.¹ Ez többek között úgy érhető el, hogy biztonságos segédanyagokat használunk. Ilyen például a környezetbarát α -valerolakton (GVL), melyből a 3. ábra szerint számos átmeneti termék állítható elő a vegyipar számára.¹¹ Előnyös vonása, hogy biomasszából is származtatható.¹² Ez a vegyület számos gyümölcs alkotórésze, gyakran használják élelmiszerekhez adalékanyagként. Széles hőmérséklet-tartományban folyadékállapotú, csekély a toxicitása, korlátlan mértékben elegyíthető vízzel, kicsi a gőznyomása és számos további előnyös tulajdonsága van. Vízzel és alkoholokkal nem alkot azeotrópos elegyet, ezért könnyen elválasztható tőlük. Előállítására több oldószermentes eljárást fejlesztettek ki.¹³



3. Ábra. α -valerolaktonból előállítható vegyipari termékek.

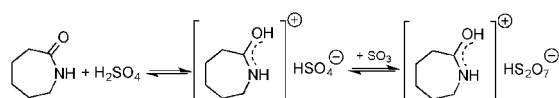
Másik biztonságos segédanyag a *dimetilkarbonát*, mely fontos szerepet játszik a vegyiparban. Kicsi a toxicitása, ezért nem veszélyes sem az emberre, sem más élőlényekre és nincs korróziós hatása. Megfelelő katalizátor alkalmazásával számos karbonilező, karboximetilező, metilező szer és más vegyipari intermedier, például foszgén, metoxi-karbonilklorid, demetilszulfát és különböző metilhalogenidek építhetők fel belőle.¹⁴

4. Biztonságos oldószerek

Az oldószerek számos kémiai reakció elválaszthatatlan részei, ezért érthető, hogy kifejlődött az „oldószeres kémiai gondolkodás”, mely számos előnyt kínál a laboratóriumi és ipari műveletek esetében egyaránt. Alkalmazásuk fontos többek között a hőmérséklet szabályozásában, a szilárd anyagok oldatba vitelében a reakció közös fázisának létrehozásában és a keverés megkönnyítésében. A reakciók nagy többsége csak folyadékfázisban játszódik le, így alkalmazásuk óriási mértékűt, amelyek eredményeképpen az ipari tevékenység sok illékony oldószert juttat a levegőbe. Az Európai Unió huszonnyolc tagállama hatmillió tonnát bocsát ki évente, ezek közül néhány komoly környezeti veszélyeket rejt magában. Ezért fogalmazták meg a zöld kémia ötödik alapelvét, mely szerint az oldószerek és más segédanyagok használatát – ha lehet – mellőzni kell.¹ Ha mégsem, lehetőleg ártalmatlan anyagokat kell használni oldószerként. Ezért fontos a hagyományos szerves oldószerek kiiktatása vagy helyettesítése környezetkímélő anyagokkal (melyek gőznyomása kicsi, toxicitásuk elhanyagolható és nem gyúlékonyak) nélkülözhetetlen része a tisztább vegyipari technológiák kifejlesztésének.

Nyilvánvaló, hogy az oldószermentes reakciófeltételek csak az oldószer, mint segédanyag teljes eliminációjával érhetőek el. Ha az egyik reagens a reakció körülményei között folyékony, mintegy „belső oldószer”-ként működhet. Ezekben az esetekben nem pontos az „oldószermentes” kifejezés, helyette a „külső oldószertől mentes” jelzőt javasolt használni. A közeg összetétele a reakció során folytonosan változik. Jó példa erre a levulinsav hidrogénezése 4-hidroxi-valeriánsavvá egy olyan katalizátor jelenlétében, mely *in situ*, a $Ru(acac)_3$ és $P(nBu)_3$ vagy $Ph_2P(CH_2)_4PPh_2$ ligandumokból keletkezik.¹⁵

Az *ionos folyadékok* is rengeteg kémiai átalakítás esetében alkalmazhatók alternatív reakcióközeg gyanánt. Igen kicsi a gőznyomásuk, jó oldószerek, megfelelő a termikus stabilitásuk, kémiai és fizikai tulajdonságaik könnyen szabályozhatók.^{16,17} Bár laboratóriumi körülmények között igen gyakran, ipari méretben csak ritkábban alkalmazzák ezeket. Horváth és munkatársai jöttek rá arra, hogy ionos folyadék keletkezik a ciklohexanon oxim -kaprolaktámmá való átrendeződési reakciója során, kénsav jelenlétében (4. ábra).¹⁸ Az átrendeződés kén-trioxid jelenlétében történik a termék és a kénsav alkotta ionos folyadékban. Ilyen módon ipari körülmények között valósul meg egy külső oldószertől mentes kémiai transzformáció. Az ionos folyadékok kémiaiájában elért eredményekről, jellemzésükről, előállításukról és alkalmazásairól részletesen olvashatunk egy nemrégiben megjelent összefoglalóban.¹⁶



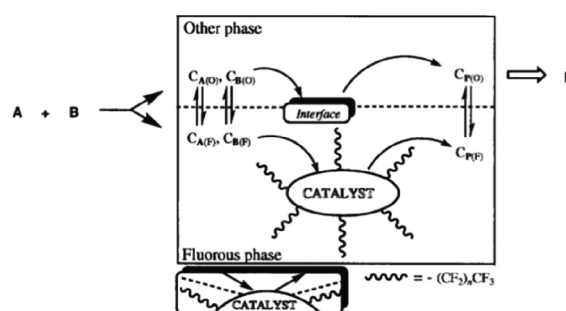
4. Ábra. -kaprolaktámium típusú ionos folyadékok keletkezése.

A *glicerin* könnyen elérhető, biológiailag könnyen lebontható, környezetkímélő oldószert, mely ipari méretekben keletkezik a természetes zsírsavak trigliceridekkel való átészterezése során. Toxicitása jóval kisebb, mint a metanolé vagy az etanolé. Miután egyre nő az igény a biodízel motorhajtóanyagok iránt, egyre nagyobb mennyiségben termelik. Mindazonáltal, oldószert minőségű glicerint jelentős energiaigényű tisztítási folyamat során lehet csak előállítani. Jérôme és munkatársai kimutatták, hogy a *p*-anizidin és a butirakrilát között végbemenő modellreakció 100 °C hőmérsékleten végrehajtható.¹⁹ Míg glicerinben a kitermelés 80%-os volt, hagyományos szerves oldószerekben, például toluolban, dimetilszulfoxidban vagy dimetilformamidban csak 5%-nál kisebb konverziót figyeltek meg.

A *fluoros oldószerek* (perfluorozott alkánok, dialkiléterek, trialkilaminok) extrém apoláris környezetet biztosítanak a reakciók számára. Szobahőmérsékleten alig keverednek közönséges szerves oldószerekkel (toluol, acetone, tetrahydrofuran, alkoholok). Következésképpen ezek a folyadékok könnyen képeznek kétfázisú rendszereket. A fluoros oldószert koncepciót először Horváth és Rábai vezették be, mint a vizes oldószert analógját, ezáltal kiemelve azt, hogy a kettőből az egyik fázis fluorozott szénhidrogénekben gazdagabb, mint a másik.²⁰ A kétfázisú fluoros rendszerek számos kémiai reakció esetében hasznosíthatók a katalizátor immobilizálására. Egy ilyen tipikus rendszer egy fluoros fázist tartalmaz valamely, ebben oldható katalizátorral, és egy másik, termékfázist, mely bármely, a fluoros fázisban csupán kismértékben oldódó szerves vagy szervetlen oldószert lehet. A legalkalmasabb fluoros molekuláriszkeleton lineáris vagy elágazó, nagy szénatomszámú perfluoroalkil láncok, melyek tartalmazhatnak heteroatomot. A módszer nagy teljesítőképességét olefinok hidrofornilezésénél mutatták ki először. A fluoros fázisban oldódó katalizátor-rendszer (Rh/P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]) kiválóan alkalmazható decén-1

hidrofornilezésére 100 °C hőmérsékleten, 11 bar szintézisgáz nyomáson. A keletkező aldehideket könnyen el lehet választani a fluoros katalizátortól. Kilenc reakció/elválasztás ciklus után a katalitikus ciklusszám több mint 35 000 volt, és mindössze 1,18 pm volt az undekánál egy móljára számított katalizátorvesztés. A kétfázisú fluoros rendszer sémáját az 5. ábrán láthatjuk.

Kiváló, környezetkímélő oldószerek a *szerves karbonátok* is melyek lehetnek aciklusosak (dimetil- vagy dietil-karbonát) és ciklusosak (propilén-karbonát), ezek számos kiváló fizikai és kémiai tulajdonsággal rendelkeznek. Kicsi a gőznyomásuk és a toxicitásuk, szagtalanok és biológiailag könnyen lebonthatók. Újabban fontos szerepet játszanak a kozmetikai iparban és gyakran használják őket, mint biztonságos oldószereket élelmiszerek és takarmányok előállításánál.



5. Ábra. Az A és B szubsztrátok katalitikus konverziója P terméké kétfázisú fluoros rendszerben. The American Association for the Advancement of Science (1994) engedélyével.

A *szuperkritikus szén-dioxid* gyakran használatos alternatív reakcióközeg. Olcsó és könnyen beszerezhető oldószert akár egymagában, akár másokkal (szénhidrogének, ionos folyadékok, fluoros oldószerek) kombinálva. A gáz fizikai tulajdonságainak következtében nem kell figyelembe venni a termék szennyeződését akkor, ha véletlenül kijut a környezetbe, de akkor sem, ha a szennyezés a termék végső elválasztásakor következik be. Ez teszi lehetővé a szuperkritikus szén-dioxid alkalmazását az élelmiszer és tápszeriparban vagy koffein kivonására a kávészemekből. Gyógyszeripari példa a racém ibuprofén elválasztása, mely (*R*)-(1)-feniletil-amin-nal való diasztereomer sóképződésen alapul. Ezt követi a gáz antioldószert módszerrel történő kicsapása, aminek során az (*S*)-ibuprofén 80%-os kitermelése is elérhető.²²

5. Megújuló alapanyagok

Jelenleg az emberiség energiaszükséglete, valamint a szén-alapú vegyszerek kb. 90%-a fosszilis forrásokból származnak. Nehéz megjósolni a nyersolaj, mint a vegyipar fő karbonforrása kimerülésének pontos időpontját, erről folyamatosan élénk vita folyik. 2014-ben a tartalékokat 1700 milliárd hordóra becsülték, ez mintegy 600 milliárddal több, mint a húsz évvel ezelőtti becslés. A tartalék több mint fele jelenleg a Közel-Keleten található.²³ Ennek ellenére, a szén-dioxid kibocsátás megfékezése érdekében kifejtett globális erőfeszítések arra készítették a kutatókat, hogy fordítsanak nagyobb figyelmet a szén-alapú nyersanyagok megújulókkal való helyettesítését célzó, innovatív eljárásokra. A vízi energia, a szél és a fotovoltaikus energia harminc éve jön szóba, mint reális alternatíva, a vegyipar

számára pedig a biomassza, mint a mindenütt könnyen fellelhető alapanyag jelentheti a megoldást. Nyilvánvaló ennek összefüggése a konzervatív evolúcióval: a kémiában felhalmozódó, hatalmas mennyiségű ismeret birtokában visszatérünk a természetes megoldásokhoz, melyek szervesen ráépülnek a régiekre. A zöld kémia hetedik alapelve ezt veszi figyelembe: ha csak lehet, megújuló alapanyagokból kell kiindulni a vegyipari folyamatok tervezése során.¹

Figyelembe véve a Föld növekvő népességét, a megfelelő nyersanyagforrások kiválasztása és kitermelése súlyos ellentmondásokhoz vezetett. Emiatt elmondhatjuk, hogy energia termelése és szénalapú vegyipari termékek előállítása biomasszából nem versenyképes. Másrészt, a biomassza iránti megnövekedett igény növeli a földhasználatot, melynek ma már szigorú korlátai vannak. Nyilvánvaló, hogy a megfelelő megoldás az lenne, ha lignocellulóban gazdag hulladékot használnánk fel, mert nincs lényeges különbség a primer biomassza alapú nyersanyagforrások és például az erdészetből vagy az élelmiszeriparból származó hulladék között. Ennek megfelelően igen intenzív kutatási tevékenység irányul a biomassza felhasználására hasznos vegyipari alapanyagok (üzemanyagok, szén alapú intermedierek) előállítására céljából. Ezek az úgynevezett „platform vegyületek” részben vagy egészben helyettesíthetik a jelenleg használt fosszilis alapú anyagokat. A lehetséges helyettesítőket szénhidrátokból lehet előállítani.²⁴

Bár a biomassza ideális alternatíva lenne, fenntartható hasznosítása attól függ, hogy lesz-e elég belőle ahhoz, hogy fedezze az egyre növekvő igényeket a nyersanyagok és vegyipari termékek iránt. A biomassza hasznosításának célszerű fejlesztését a fenntarthatóság Horváth és munkatársai által adott, új definíciója könnyíti meg.²⁵ Eszerint (1) az erőforrások (az energiát is beleértve) csak olyan ütemben használhatók fel, amilyen ütemben azok természetes úton pótolhatók; (2) a hulladékok termelődése nem lehet gyorsabb, mint ártalmatlanításuké. Ez az új megközelítés kifejezi az időbeli változást, a kinetikát és lehetőséget nyújt arra, hogy meghatározzuk a fenntarthatóság értékét egy adott vegyületre. Az üzemanyagok és a vegyipari alapanyagok fenntarthatóságának kvantitatív jellemzésére egy új mérőszámot vezettek be, ez az etanolekvivalens. A mérőszámot további szempontok figyelembe vételével továbbfejlesztették.²⁶

A biomassza komplex hasznosítására irányuló első közelítést leginkább a „biofinomító elv” néven nevezhetjük, mely oly módon integrálja az átalakítási folyamatokat az üzemanyagok, energia, hő és hasznosítható vegyületek előállítása céljából, hogy a kiindulási anyag valamennyi szénatomját hasznosítsa, vagyis a lehető legnagyobbra növelje az atomhatékonyságot. Sajnos, a lignocellulóz összetettsége miatt ezt csak részben lehet megvalósítani.

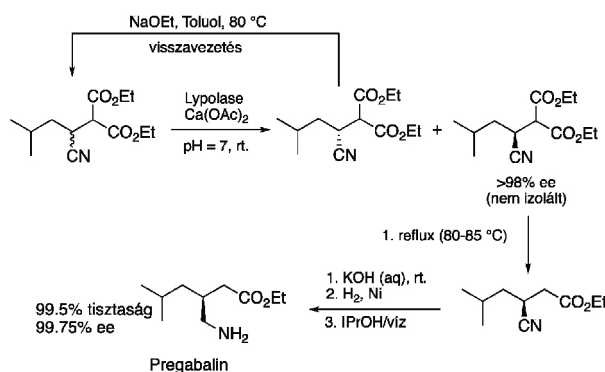
6. Katalízis

A zöld kémia kilencedik ajánlása szerint az átalakítások során a folyamatosan fogyó, sztöchiometriai reagensek helyett lehetőleg katalitikus reagenseket kell használni, melyek mennyisége a reakció során lényegében nem csökken.¹ Egy reakció szelektív felgyorsítása lehetővé teszi a melléktermékek mennyiségének csökkentését, a kémiai katalízis tehát tükrözi az ipari metabolizmus elveit. Az

átmeneti fémek részvételével zajló homogén katalízis révén igen sok kémiai átalakítás végezhető el. Az ilyen folyamatok környezeti szempontból előnyösebbek, mint heterogén fázisban végbemenő megfelelőik. Jól szabályozhatók, ezért szignifikánsan nagyobb a kemoszelektivitásuk, régió-szelektivitásuk és enantio-szelektivitásuk, enyhébb reakciókörülmények között játszódhatnak le. Mindazonáltal, nagy kihívást jelent a katalizátor elválasztása vagy újrafelhasználása, ami az utóbbi időkben jelentős kutatási aktivitást váltott ki. Számos vonzó megoldást fejlesztettek ki, ilyen például a bifázisos katalízis²⁷ vagy a homogén katalizátorok heterogénizálása.²⁸

A biokatalízis kiváló lehetőséget kínál egy vagy több királis centrummal rendelkező, biológiailag aktív vegyületek előállítására. Ezt ismerte fel néhány gyógyszergyár, mely integrálta ezt a zöld és fenntartható módszert a hagyományos gyógyszerkémiaiával. Nem kétséges, hogy a modern gyógyszeripar nem működhet biotechnológia nélkül. Miután nagyszámú enzimet, vagyis biológiai katalizátort ismerünk már hosszú ideje, a fehérje- és génmódosítási technikák révén optimizálható vagy javítható az ismert biokatalizátorok hatékonysága. Lehetőség nyílik arra, hogy új típusú biokatalitikus átalakításokban használjuk ezeket, melyek eddig a természetben ismeretlenek voltak. A biokatalitikus átalakításokról számos összefoglaló jelent meg, ezek közül csak a legújabbat idézzük.²⁹

A gyógyszeriparban a biokatalizátor alkalmazása lehetővé teszi a szintézislépések számának csökkentését, nagyobb tisztaság elérését, a kitermelés növelését. Erre egy példa a Pfizer által kifejlesztett eljárás a központi idegrendszerre ható, antiepileptikus gyógyszer, a Pregabalin [(S)-3-(aminometil)-5-metilhexánsav] szintézisére. Az eredeti, kereskedelmi célú szintézis egy Knoevenagel kondenzációval indul, melyet racém elegyhez vezető cianid reakció, hidrolízis, decarboxilezés és hidrogénezés követ. Klasszikus királis rezolválási technika alkalmazásával, (S)-(+)-mandulasavval képeztek diasztereomer sót, amit azután izopropilalkohol/víz elegyben kristályosítottak át. A tiszta terméket tetrahidrofurán/víz elegyből, többszöri átkristályosítással izolálták.³⁰ Az új megoldás a -ciano-diészter egyik észtercsoportjának enzimkatalizált hidrolízise, ami jelentősen csökkenti a melléktermékek mennyiségét és növeli a végtermék kitermelését (6. ábra).³¹ A reakció során felhasznált oldószer mennyisége alig több mint a tizedére csökkent.



6. Ábra. A Pregabalin enzimkatalitikus szintézise.

7. *In situ* analízis

Az *in situ* analízis, vagyis a reakciótermékek analízise a keletkezésük helyén egyike az élet alapvető folyamatainak. Például az élő sejtek DNS molekuláit folyamatosan támadják és károsítják külső behatások, mint az UV sugárzás, a rákkeltő anyagok, a szabad gyökök. A sejtsztódás, a DNS replikáció során a sejt felismeri és helyrehozza a bekövetkezett hibákat. A téma fotosságát nem lehet túlbecsülni, mert javító mechanizmusok nélkül nem lehetne élet. Nem csoda, hogy ezért a felfedezésért ítélték oda a 2015. évi kémiai Nobel díjat.³²

A biológiai evolúció során, évmilliók alatt pontos *in situ* analitikai folyamatok fejlődtek ki, melyek lehetővé teszik, hogy a szervezet nyomon kövesse a biokémiai átalakulásokat. Az ember által folytatott kutatások során azonban a kémiai átalakulások mechanizmusának jobb megértése, a melléktermékek mennyiségét csökkentő,

szelektív katalizátorok tervezése nagy kihívást jelent. Nem meglepő tehát, hogy a zöld kémia tizenegyedik alapelve azt mondja ki, hogy analitikai módszereket kell kifejleszteni, melyek lehetővé teszik, hogy a reakciót folyamatosan monitorozzák, ezzel lehetővé téve a veszélyes anyagok folyamatos, valós idejű megfigyelését és ellenőrzését.¹ Az *in situ* spektroszkópia kulcsszerepet játszik a reakciómechanizmusok felderítésében, valós időben képes jellemezni a reakciók mechanizmusát. Adott, a gyenge reakciókészséghez vezető speciesz jelenlétének igazolása vagy új intermedierek felfedezése jól ismert reakciók eltérő mechanizmusának felfedezéséhez is vezethet. Például, hosszú ideig feltételezték, hogy a formil kation [HCO]⁺ kulcsszerepet játszik a szén-monoxid savas közegben lejátszódo reakciói esetében. Jelenlétét először húsz éve mutatták ki infravörös és mágneses magrezonancia-spektroszkópia segítségével.

Hivatkozások

- Anastas, P., Warner, J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- Náray-Szabó, G. *CLCWeb: Comparative Literature and Culture* **2014**, 16.1, (letöltve 2018. április 3-án) <https://doi.org/10.7771/1481-4374.2316>
- Ayres, R.U., Simonis, U.K. (Eds.), *Industrial Metabolism: Restructuring for Sustainable Development*. United Nations University Press, Tokyo, **1994**.
- Pearce, D.W., Turner, R.K. *Economics of Natural Resources and the Environment*. Johns Hopkins University Press, Baltimore, **1989**.
- Mika, L., Náray-Szabó, G. *Green Chemistry*, 2018, *in press* <https://doi.org/10.1039/C8GC00514A>
- Trost, B.M. *Science*, **1991**, 254, 1471-1477., <https://doi.org/10.1126/science.1962206>
- Sheldon, R. A. *Chem. Ind. (London)*, **1992**, 903-906.
- Váradi, G., Horváth, I.T., Palágyi, J., Bak T., Pályi, G. *J. Mol. Catal.*, **1980**, 9, 457-460. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(80\)80038-1](https://doi.org/10.1016/0304-5102(80)80038-1)
- Mika, L.T., Cséfalvay E., Németh, Á. *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 505-613., <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00395>
- Tukacs, J.M., Bohus, M., Dibó G., Mika, L.T. *RSC Adv.*, **2017**, 7, 3331-3335., <https://doi.org/10.1039/C6RA24723G>
- Horváth, I.T., Mehdi, H., Fábos, V., Boda, L., Mika, L.T. *Green Chem.*, **2008**, 10, 238-242., <https://doi.org/10.1039/B712863K>
- Mehdi, H., Fábos, V., Tuba, R., Bodor, A., Mika, L.T., Horváth, I.T. *Top Catal*, **2008**, 48, 49-54., <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9047-6>
- Geilen, F.M.A., Engendahl, B., Harwardt, A., Marquardt, W., Klankermayer, J., Leitner, W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 5510-5514., <https://doi.org/10.1002/anie.201002060>
- L. pl. Selva, M., Perosa, A. *Green Chem.*, **2008**, 10, 457-464.
- Tukacs, J.M., Novák, M., Dibó, G., Mika, L.T. *Catal. Sci. Technol* **2014**, 4, 2908-2912., <https://doi.org/10.1039/C4CY00719K>
- Z. Lei, B. Chen, Y.-M. Koo and D. R. MacFarlane, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 6633-6635., <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00246>
- J. P. Hallett and T. Welton, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3508-3576., <https://doi.org/10.1021/cr1003248>
- V. Fábos, D. Lantos, A. Bodor, A.-M. Bálint, L. T. Mika, O. E. Sielcken, A. Cuiper and I. T. Horváth, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 189-192., <https://doi.org/10.1002/cssc.200700135>
- Y. Gu, J. Barrault, F. Jérôme, *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, 350, 2007-2012., <https://doi.org/10.1002/adsc.200800328>
- Horváth, I. T., Rábai, J., *Science*, **1994**, 266, 72-75., <https://doi.org/10.1126/science.266.5182.72>
- Zosel, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 702-709., <https://doi.org/10.1002/anie.197807021>
- Lőrincz, L., Bánsághi, G., Zsemeri, M., de Simón Brezmes, S., Szilágyi, I.N., Madarász, J., Sohajda T., Székely, E., *J. Supercritical Fluids*, **2016**, 118, 48-53., <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.07.021>
- BP Statistical Review of World Energy June 2017. <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf> (letöltve: 2018. április 17.)
- Mika, L. T., Cséfalvay, E., Németh Á. *Chem Rev.* **2018**, 118, 505-613., <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00395>
- Cséfalvay, E., Akien, G.R., Qi, L., Horváth, I.T., *Catalysis Today*, **2015**, 239, 50-55., <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.006>
- Horváth, I.T., Cséfalvay, E., Mika, L.T., Debreczeni, M., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5, 2734-2740., <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b03074>
- Cole-Hamilton, D.J., *Science* **2003**, 299, 1702-1706., <https://doi.org/10.1126/science.1081881>
- Collis, A.E.C., Horváth, I.T., *Catal. Sci. Technol.* **2011**, 1, 912-918., <https://doi.org/10.1039/c1cy00174d>
- Sheldon R.A., Woodley, J.M., *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 801-838., <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00203>
- Hoekstra, M.S., Sobieray, D.M., Schwindt, M.A., Mulhern, T.A., Grote, T.M., Huckabee, B.K., Hendrickson, V.S. Franklin, L.C., Granger E.J., Karrick, G.L., *Org. Process Res. Dev.*, **1997**, 1, 26-38., <https://doi.org/10.1021/op9600320>
- Martinez, C.A., Hu, S., Dumond, Y., Tao, J., Kelleher, P., Tully, L., *Org. Process Res. Dev.*, **2008**, 12, 392-398., <https://doi.org/10.1021/op7002248>
- De Rege, P.J.F., Gladysz, J.A., Horváth, I.T., *Science*, **1997**, 276, 776-779., <https://doi.org/10.1126/science.276.5313.776>

Conservative evolution in green chemistry

Chemists synthesized to date more than hundred million new compounds, most of which are alien to nature, thus the source of enormous pollution. As time passed, chemists became aware of potential risks and dangers. Green chemistry began as a list of necessary measures, to be followed in the laboratory, in order to avoid emission of harmful chemicals. In this paper we present foundations of green chemistry on the basis of two basic principles. Conservative evolution refers to the observation that throughout the history of the universe old constructs such as elementary particles, amino acids, or living cells remained conserved while the world evolved in its complexity. Industrial metabolism refers to the application of processes in industry, which are similar to biological metabolism. Concepts of green chemistry are discussed in the light of these principles, providing examples from recent chemical practice. First we treat atom economy. The manifestation of industrial metabolism can be exemplified by the second principle of Green Chemistry, i.e., synthetic methods should be designed to maximize the incorporation of all atoms used in the reaction into the final product, which allows minimization or even elimination of useless or harmful wastes. Atom economy is a metric of chemical transformations and it is able to classify a reaction as green. In most cases chemistry needs auxiliary substances to establish the conditions of a perfect atom economic reaction. As a result, the environmental aspects should be evaluated by the fate of these substances after isolation of the product. Safer chemicals are needed, therefore chemical products should be designed to affect their desired function while minimizing their toxicity. According to the fourth principle of green chemistry, chemicals should be designed to provide their desired function and minimizing their toxicity. One of the excellent examples of such chemicals is γ -valerolactone which was proposed as a sustainable liquid for the production carbon-based chemicals. Furthermore, the use of safer solvents should be emphasized. Solvents are essential parts of a number of chemical reactions and solvent friendly processes have been developed in several laboratories. These have many advantages in various operations including the simple regulation of temperature, moderation of exothermic reactions, dissolution of solids and facilitation of mixing. Millions of reactions can only operate in liquid media. As an outcome, the industrial activities involving solvents result in the release of volatile organic compounds including conventional solvents into the environment. Conventional organic solvents should be avoided their amount used in a reaction should be minimized. First of all, water, furthermore ionic liquids, glycerol, fluorinated solvents, organic carbonates and supercritical carbon dioxide belong to the safe solvent category. Ionic liquids attracted considerable attention as alternative reaction media for a large variety of chemical transformations, due to their extremely low vapor pressure, good solvating properties, reasonable thermal stability, and other properties. While a huge variety of ionic liquids are utilized in a small laboratory scale, their large scale application is relatively rare. Bioliquids involving biomass-based waste represent a novel replacement of conventional organic solvents in well-established chemical transformations. Although some of them such as ethanol are well-known reaction media, the characterization of new candidates, like γ -valerolactone and possible applications have come into focus and are subject of recent researches. A further alternative is the replacement of

fossil-based resources by renewable substitutes. Considering the exploding population of the Earth, the selection and consumption of appropriate resources have become a controversial issue due to the dramatically increased utilization of available resources. Thus, the production of energy and carbon based chemicals from biomass cannot compete either directly or indirectly with food or feed production. On the other hand, this issue involves the increasing demand of land use. Although biomass could be an ideal alternative, its sustainable utilization primarily depends on whether we can have enough resources to cover increasing needs of fuels and chemicals. A solution to the biomass problem could be the use of lignocellulose-rich wastes. A new definition of sustainability using fundamental evolutionary principles and natural mechanisms can be given. Thus, resources including energy should be used at a rate at which they can be replaced naturally and the generation of waste cannot be faster than the rate of their remediation. According to the ninth amendment of green chemistry, catalytic reagents should be used, the amount of which will not be reduced during various reactions. Catalysis is a further means for the reduction of harmful wastes. The transition metal-assisted homogeneous catalysis offers an efficient tool for the transformation of a variety of organic substrates over their heterogeneous counterparts. It has to be emphasized that they have significantly higher selectivity and work under milder operating conditions. The catalyst separation and even recycling have been a great challenge and subject of recent research area. To overcome the separation difficulties of homogeneous catalysts, several attractive solutions have been developed. Biocatalysis offers a solution for the industrial production of biologically active compounds with one or more chiral centers. This was recognized by pharmaceutical companies that have integrated green and sustainable methodology with traditional medicinal chemistry. At last, in situ analysis, one of the fundamental processes of life, can be utilized. In our body deoxyribonucleic acid is continuously attacked and damaged by external influence such as UV radiation and carcinogenic chemicals including free radicals. During cell division, it is replicated, however, the cell recognizes and corrects errors that occurred. In situ analysis can be introduced to make chemical processes clean. The application of in situ spectroscopy plays a key role in discovering the mechanism of reactions involving the characterization of intermediates in real time. Chemistry contributed a lot to technological evolution by inventing hundreds of millions of chemical reactions leading to new materials, which never existed before in the history of the Universe. New substances, if interacting with living systems in sufficient quantity, may be harmful or even poisonous, this is one of the reasons why chemistry has a wrong image in the public. Green chemistry strives to reduce, or even eliminate, the danger due to the appearance of novel materials in nature by following certain rules. These correspond to the principle of conservative evolution, namely that only those new constructs, emerging along the long history of the Universe, may survive, which are well anchored on already existing ones. Successful constructs survive even for billions of years, while materials or processes, which do not fit into natural order, disappear within a limited time.

A kiadvány a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült

Főszerkesztő: Sohár Pál

Szerkesztő: Huszthy Péter

Technikai szerkesztő: Molnár István

A szerkesztőség címe:

ELTE Kémiai Intézet, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány sétány 1A;
telefon: 372-2911, fax: 372-2592; e-mail: mkf@chem.elte.hu

Kiadó:

Magyar Kémikusok Egyesülete, 1015 Budapest, Hattyú u. 16. II/8.; Felelős kiadó: Androsits Beáta
telefon: 201-6883; e-mail: androsits@mke.org.hu

URL: <http://www.mke.org.hu>

Internetes változat: <http://www.mkf.mke.org.hu>

Nyomda:

Europrinting Kft., 1201 Budapest, Vágóhíd u. 55.; telefon: 287-8495, 96; fax: 287-8497

Felelős vezető: Endzsel Ernő

Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete

Előfizetési díj egy évre MKE tagoknak 1400,- forint, közületeknek 5000,- forint.

Közleményeink kivonatossan is csak a lapunkra való hivatkozással vehetők át.

Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.

A folyóiratot az MTMT indexeli, és a REAL archiválja.

Index: 25.540

HU ISSN 1418-9933

