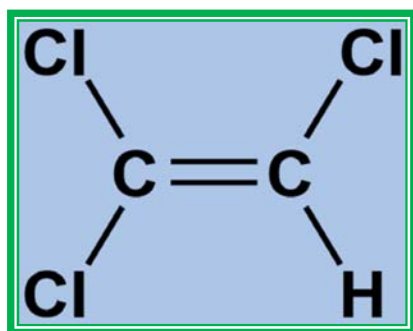


## 1. alprogram: Klórozott szénhidrogének oxidációja

2011. szeptember 28-án az Amerikai Egyesült Államok Környezetvédelmi ügynöksége közel két évtizedes eljárás lezárásaként rákkeltő anyagnak minősítette a triklór-etilént ( $C_2Cl_3H$ , TCE). Emiatt az Amerikai Egyesült Államok 761 ipari telephelyén (úgynevezett Superfund területeken) kell majd új biztonsági rendszabályokat bevezetni a korábbi évtizedek során felhalmozott veszélyes hulladékok megsemmisítése során. A vegyület elterjedtségét jól mutatja, hogy kb. 70 különböző kereskedelmi néven forgalmazzák, ezeket mutatja be a táblázat. A TCE John Travolta mellett főszereplő volt az 1998-ban bemutatott, *Zavaros vizeken* című amerikai mozifilmnek is (eredeti angol címe 'A Civil Action')

etén, triklór- (9CI)	Flock Flip	Trichloran
etilén, triklór- (8CI)	Fluate	Trichloren
acetilén triklorid	Gemalgene	triklóretilén
Algylen	Germalgen	triklóretén
Anamenth	Gemalgene	1,1,2-triklóretén
Benzinol	Lanadin	1,1,2-triklóretilén
Blacosolv	Lethurin	1,2,2-triklóretilén
Blancosolv	Narcogen	triklóretilén (CAN)
Cecolene	Narkogen	Tri-Clene
Chlorilen	Narkosoid	Trielene
1-klór-2,2-diklóretilén	Nialk	Trielin
Chlorylea	Perm-A-Chlor	Trieline
Chlorylen	Perm-a-Clor	Triklone
Chorylen	Petzinol	Trilen
Circosolv	Philex	Trilene
Crawhaspol	TCE	Triline
Densinfluat	Threthylen	Trimar
1,1-diklór-2-klóretilén	Threthylene	Triol
Dow-Tri	Trethylen	Tri-plus
Dukeron	Trethylene	Vestrol
etinil triklorid	Tri	Vitran
etilén triklorid	Triad	Fleck-Flip
etilén, 1,1,2-triklór-	Trial	Westrosol



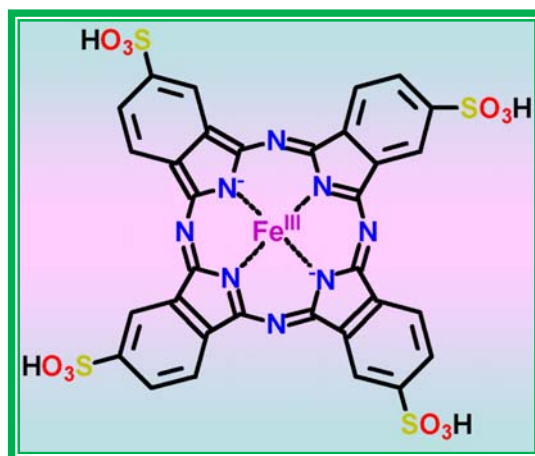
A TCE, amelynek képlete az ábrán látható, Európában is jelentős környezetvédelmi problémákat okoz, ezért a TÁMOP-4.2.2/08/1-2008-0012 pályázat keretében horvát, lengyel, magyar és szerb tudósokból álló nemzetközi kutatócsoportunk a TCE és kisebb hangsúllyal más klórozott szerves vegyületek oxidatív lebontási lehetőségeit vizsgálta két éven át. Az oxidatív lebontáshoz igyekeztünk környezetbarát oxidálószerkeket keresni, amelyekből nem keletkeznek potenciálisan ártalmas melléktermékek. Így elsősorban a hidrogén-peroxid, ózon és peroxomonoszulfát-ion lehetséges felhasználására koncentráltunk.

Igazoltuk, hogy a hidrogén-peroxid katalizátor nélkül nem oxidálja a TCE-t. A peroxomonoszulfát-ion (Oxon) csak hosszabb idő alatt, de már segédanyag hozzáadása nélkül reagál a TCE-vel, s az első keletkező termék a hangyasav (HCOOH). A folyamat időbeli lefutása összetett, a kinetikai görbék autokatalitikus jellegűek. Autokatalitikus részecskeként a klór/hipoklórossav/klorit ion rendszert azonosítottuk, ennek reakció közbeni hozzáadása nagy sebességnövekedést eredményezett. Sztöchiometrikus mennyiségű nátrium-hipoklorit használatával is sikerült semleges közegben másodpercek alatt véghezvinni az oxidációs reakciót. Így arra a meglepő következtetésre jutottunk, hogy a triklór-etilén klórmentesítésének egy lehetséges útja a klórral való oxidáció.

A hidrogén-peroxidos oxidációhoz megfelelő katalizátorokat találtunk. Savas közegben a vanádium(V) megfelelőnek bizonyult a folyamat elősegítésére. A reakciót kinetikai szempontból részletesen jellemeztük a reaktánskoncentrációk és a pH változtatásával. A mechanizmus értelmezésére modellt javasoltunk, amelynek központi eleme egy független

mérésekből is ismert vanádium(V)-peroxo komplex képződése. A modell kinetikai eredményeinket jól értelmezi.

A hidrogén-peroxidos és a peroxomonoszulfátionos TCE-oxidációt kísérleteink tanúsága szerint az ábrán bemutatott vízoldható vas<sup>III</sup>-ftalocianin jelentősen katalizálja, ezért részletesen vizsgáltuk ezen molekula és az oxidálószer (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> és HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>) közötti reakció kinetikáját. Ez előfeltétele mindenféle katalitikus mechanizmusvizsgálatnak. Savas és semleges közegben minden esetben legalább három egymástól kevéssé elkülönülő lépésben zajlik le a folyamat, a megjelenő



detektálható köztitermékek a vas<sup>III</sup>-ftalocianin oxidált formái, ezek közül kettőben az eredeti vegyület aromás elektronrendszere ép marad. Az első lépés elsőrendűnek bizonyult mind a vas<sup>III</sup>-ftalocianinra, mind a HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>-ra nézve. *Electrospray* ionizációs tömegspektrometriai adatok alapján sikerült azonosítani egy vas-oxo típusú köztiterméket és a ftalocianin váz felhasadása révén a folyamatban keletkező néhány terméket is. Sikerült igazolni, hogy a folyamat elején a katalizátor oxohidas dimer formájában van jelen. Kimutattuk, hogy ennek a dimerizációs reakciónak az egyensúlyi állandóját nagyon erősen befolyásolja idegen elektrolit jelenléte. A dimerizációs folyamat kinetikai vizsgálatát elvégeztük.

Az ózon és TCE között sztöchiometrikus, viszonylag gyors reakció lezajlását tapasztaltuk, amelynek időtartama 1-5 perc. A végeredményként keletkező kloridion mennyisége a hibahatárokon belül megegyezik a felhasznált ózon mennyiségével, más sztöchiometriai vizsgálatok is a reaktánsok 1:1 arányát igazolták. A folyamat elsőrendű mindkét reaktására nézve. A módszer hátránya az ózon mérgező, és oldhatósága vízben nem elegendően nagy a problémamentes gyakorlati felhasználáshoz.

A TCE-ről <sup>1</sup>H NMR-kísérletek kimutatták, hogy lúgos közegben izotópcserereakcióba lép a víz hidrogénjével. A legvalószínűbb mechanizmus szerint az olefin proton viszonylag erős C-H sav, így kellően lúgos közegben (0,1 M NaOH) az izotópcserereakció deprotonálódást követő deuterálódás révén játszódik le. A deuterálódás folyamatának időfüggését NMR-kinetikai mérésekkel részletesen megvizsgáltuk. TCE-t használva viszonylag kicsi NaOD-koncentráció (0,01 M) esetében is egy-két óra alatt lejátszódik az izotópcserereakció, amely elsőrendű a triklóretilénre és az OD<sup>-</sup>-ra nézve. Analóg vizsgálatokat transz-1,2-diklóretilénnel, cisz-1,2-diklóretilénnel és 1,1-diklóretilénnel is végeztünk. Az előbbi két molekula esetében nagyobb NaOD-koncentráció (1 M) esetében az izotópcserereakció jól követhető, s az olefinre nézve elsőrendű, az OD<sup>-</sup>-ra nézve viszont kevert első és másodrendű. Mindez jól összhangban van azzal, hogy ezek a molekulák két protont tartalmaznak, így két pK-val jellemezhetők, vagyis a kinetikailag aktív forma mind az egyszeresen, mind a kétszeresen deprotonált ion lehet. Az 1,1-diklóretilén esetében nagyon nagy NaOD-koncentráció (2 M) esetében is csak igen csekély mértékű izotópcsereret tapasztaltunk. Az eredmények értelmezésére modellt dolgoztunk ki, amelyet kvantumkémiailag számolásokkal is alátámasztottunk.

A TCE-t a peroxodiszulfátion ( $S_2O_8^{2-}$ ) igen lassan, napok alatt oxidálja. Ezüst(I)-gyel a folyamat katalizálható, ennek hátránya az, hogy a reakcióban keletkező kloridion csapadékot képez a katalizátorral. Egyéb fémionok katalitikus hatását is vizsgáltuk az oxidációra. Vas(II)- és réz(II) esetében nem sikerült egyértelmű bizonyítékot szerezni a katalízisre. A mangán(II)-nek valószínűleg van katalitikus hatása a folyamatra, de a reakció így is tíz-tizenöt órát vesz igénybe, s valószínűsíthető az is, hogy nem csupán a peroxodiszulfátion, hanem az oldott oxigén is a reaktánsok között szerepel ebben az esetben.

Sztöchiometriai és kinetikai vizsgálatokat végeztünk kálium-permanganát oxidálószer használatával is, ameyl TCE-vel jó közelítéssel a következő egyenlet szerint reagál:



A kinetikai mérések egyértelműen a folyamat autokatalitikus jellegét igazolták.

A cérium(IV) és a TCE közötti reakció meglepően lassú, eddigi vizsgálataink során nem sikerült igazolni, hogy nagy konverzióig lejártszódna. Ugyanez érvényes a TCE és a hexakloroiridát(IV) komplex közötti folyamatra.

A TCE-t lúgos közegben az ozmium-tetroxid néhány óra alatt oxidálja, a piridin valószínűleg katalizálja a folyamatot. A perjodátion önmagában nem reagál TCE-vel, de ozmium-tetroxid jelenlétében hatása van az ozmium-tetroxid és a TCE közötti reakcióra. Az ozmium-tetroxid és a TCE között lezajló reakció kinetikáját részletesen tanulmányoztuk stopped-flow módszerrel, UV-látható detektálással. A folyamat három lépésből áll, amelyből az első időskálája elkülönül a másodiktól és harmadiktól. Az első lépés a TCE és az ozmium-tetroxid közötti komplexképződési reakció, amely ozmium-tetroxidra nézve elsőrendű, a TCE-re nézve nulladrendű. Ez a sebességi egyenlet azt valószínűsíti, hogy a sebesség-meghatározó lépésben az ozmium-tetroxid egyfajta belső átrendeződése történik meg, s ezt követi egy gyorsabb folyamatban az olefinnel való kölcsönhatás. A komplexképződést követő két lépés valószínűleg a redoxireakcióhoz köthető hozzá. A lassabb lépés kétexponenciális illesztésből származó pszeudo-elsőrendű sebességi állandója telítési jellegű görbe szerint függ a TCE koncentrációjától, a gyorsabb lépésnél a sebességi állandó nem függ oldatbeli koncentrációktól. Ez összhangban van azzal, hogy a gyorsabb lépés az első folyamatban keletkező komplex bomlása, a lassabb pedig az ebben a reakcióban keletkező köztitermék további reakciója TCE-vel. A reakciósor tisztázáshoz cisz-1,2-diklóretilénnel és trnsz-1,2-diklóretilénnel is végeztünk kísérletek. Ezek eredménye kvalitatív szempontból nagyon hasonló a TCE-vel végzett kísérletek tapasztalataihoz.



## 2. alprogram: Klórozott szénhidrogének dehalogénezése redukzív módszerekkel

A szén-klór kötés redukciós eljárásokkal is hasítható, azaz egy környezetszennyező klórozott vegyület ilyen módon is megsemmisíthető. A redukció jelenthet hidrogénnel történő reakciót, de más redukálószer, például elemi vas is használható. Az alprogram keretében mindkét megközelítést alkalmaztuk.

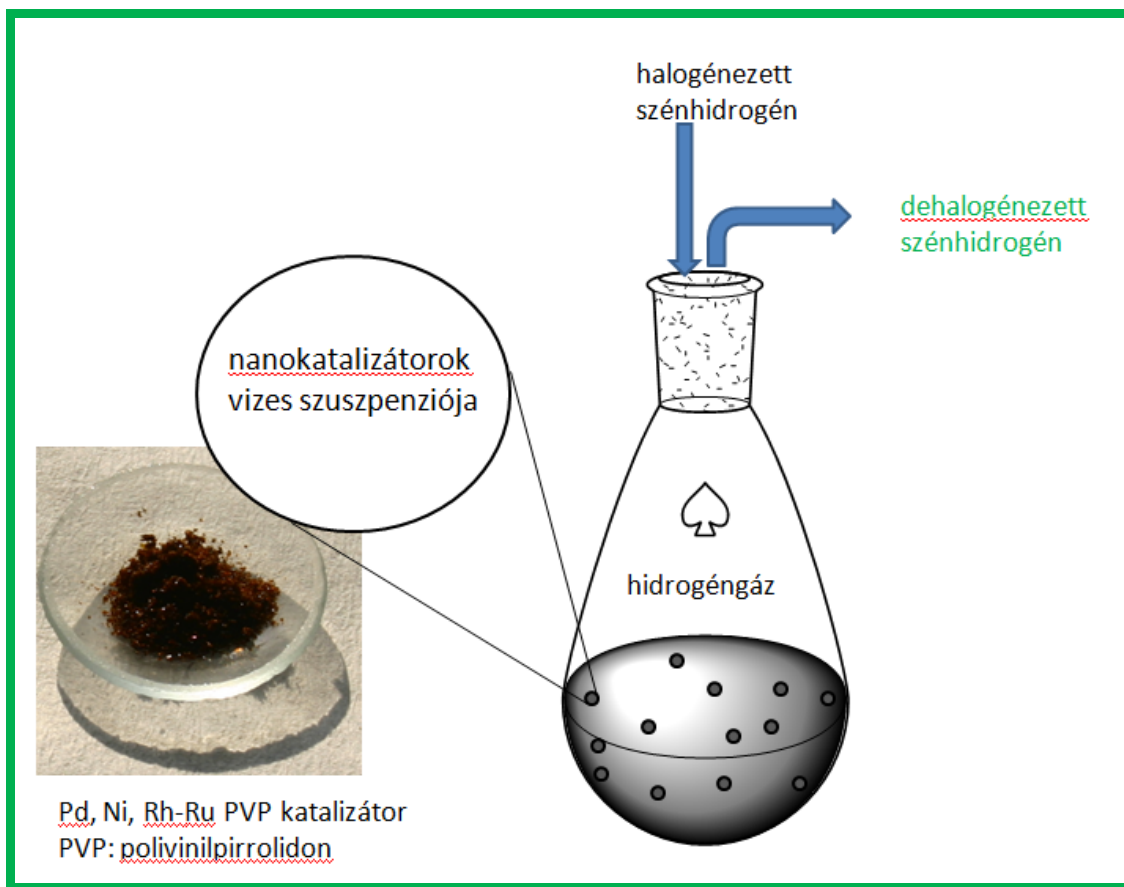
A szennyezett vizekben abszolút mennyiségben igen kevés klórozott szénhidrogén van, bár ezek környezeti hatása így is nagyon nagy. A hidrogénnel végzett redukció előnye, hogy a terméként képződő kis mennyiségű sósav a természetben nem jelent káros szennyezést. Más oldalról viszont gondot jelent az, hogy a hidrogén csak ún. katalizátorok hatására reagál. Ezek a katalizátorok oldódhatnak a vizes közegben (és ekkor homogén katalízisről beszélünk) vagy szilárd állapotban a felületükön fejtik ki hatásukat (heterogén katalízis). A hidrogénezés révén történő dehalogénezés (hidrodehalogénezés) legfontosabb feladata aktív, stabilis, környezetbarát katalizátorok kifejlesztése.

Az alprogram keretében több irányban is elindultunk, mind homogén, mind heterogén katalizátorok kifejlesztése érdekében. Bár vizsgálataink egy jelentős része tudományosan új és érdekes eredményeket hozott, az eredeti célkitűzés szempontjából a stabilizált fémkolloidokkal, ezek közül is a nanoméretű palládium katalizátorral végzett hidrodehalogénezést tekinthetjük legfontosabbnak.

Ha palládium-kloridot etilalkoholos oldatban forralunk akkor fém palládium válik ki. Ha ezt a reakciót poli(vinil-pirrolidon) (PVP) jelenlétében végezzük, a képződő palládium szemcsék mérete 40-70 nanométer lesz. A PVP olcsó és környezetbarát vegyület, a gyógyászatban is gyakran alkalmazott segédanyag. Az így létrehozott nanoméretű palládium katalizátor fajlagos felülete igen nagy, ami hozzájárul a nagy katalitikus aktivitáshoz. A katalizátor vízben diszpergálható és hidrogén alatt aktívan dehalogénezi a klór-benzolt és benzil-kloridot,



amiket a vizsgálatainkban modellanyagul választottunk. Hasonló katalizátorokat állítottunk elő nikkell, ródium és ruténium fémtartalommal is. Ezek katalizátorok további fejlesztésre érdemesnek mutatkoztak.



### Klórozott szénhidrogénnel szennyezett víz hidrodehalogénezésének elve nanoméretű, PVP-vel stabilizált fémkatalizátorok alkalmazásával

A gyakorlati alkalmazás során a palládium-tartalmú katalizátorok vizes diszperzióinak alkalmazása nem előnyös, ezért egy speciális eljárással olyan üvegszerű anyagokat készítettünk, melyek magukba zárják a nanoméretű palládium szemcséket és például reaktor oszlopba töltve is alkalmazhatók.

Egy másik kutatási irány keretében vizsgáltuk az elemi vas felhasználását szerves halogénszarmazékok lebontására. Az régen ismert, hogy a finom eloszlású vas reagál a klórozott szénhidrogénnel; a feladat ezen a téren abban áll, hogy a kolloidális méretű vasat megóvjuk a levegőn történő oxidációtól és az aggregálódástól. Saját vizsgálataink azt mutatták, hogy megfelelő ciklodextrin-szarmazékok alkalmazása javítja a vaskolloid stabilitását és növeli a szerves halogénszarmazékokkal lejátszódó reakció sebességét. A ciklodextrin egy sokoldalú felhasználást nyert speciális szénhidrát, aminek az ára ma már olyan tartományban van, hogy nagyobb tételekben történő felhasználását is érdemes mérlegelni, ezért ennek a kutatási iránynak a folytatása is indokoltnak látszik.

### 3. alprogram: Fémkomplexek katalízise környezetkémiai oxidációkban

A környezet a kémikus szemével nézve egy nagyon furcsa „lombik”. Aki már látott vegyészt dolgozni észrevehette, hogy mihelyt valamit beleönt a lombikjába, hogy kémiai reakciót idézzen elő, rögtön összekeveri a lombik eredeti tartalmával. A környezet azért sajátos „reakció edény” ilyen szempontból, mert nem lehet összekeverni, ha vegyszert juttatunk bele. Ez előnyös is lehet, mert a szennyezés nem keveredik el gyorsan, így még kijavíthatjuk az elkövetett hibát, de hátrányos is, mert a környezet egyik védekezése az ember környezetszennyezése ellen, a keverés, azaz a felhígítás lehetne, mint ahogyan a cianid szennyezés esetén ez történt.



*Növényvédő szer kiszórása az intenzív mezőgazdaság céljaira*

A kémikus beavatkozása a környezetben nem lehet más, mint lényege, azaz vegyszert juttat a környezetbe. Ennek célja többféle lehet:

- Kártevő rovarok és növények irtása
- A termésmennyiség növelése
- Hulladék eltüntetése
- Káros vegyi anyag ártalmatlanná tétele

Az utóbbi esetben vegyszerrel küzdünk korábbi vegyi szennyezés ellen. Egy szennyező kémiai átalakítása a legtöbbször annak oxidációja vagy redukciója lehet. A XXI. században már működő „in situ” vegyi technológiák léteznek.

A környezetben előidézett kémiai reakciók legfontosabb követelményei a következők:

- A bejuttatott reaktáns(ok) nem lehet(nek) szennyezők, nem alakulhat(nak) szennyező anyaggá.
- Az általa kiváltott reakció nem eredményezhet szennyező anyagot.
- Természetesen elemi követelmény, hogy a célzott szennyező anyagot eltávolítsa.



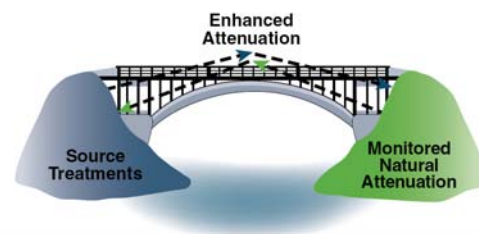
*Szennyezés „in situ” kémiai eltávolítása*

Általános az a vélekedés a mindennapi sajtóban, hogy az ember szennyez, amikor „vegyi anyagot”, vagy „kémiai vegyületet” juttat a környezetbe. Természetesen ezek a megállapítások az elemi természettudományos ismeretek hiányából adódnak, hiszen a víz is vegyi anyag és kémiai vegyület, de nem esünk pánikba, ha a környezetbe jut, hacsak ezt nem árvíz, vagy felhőszakadás formájában teszi. De ezeknek a víz kémiai összetételéhez nem sok köze van. Az ember alapvetően kétféle módon szennyezi a környezetet. A leggyakrabban olyan anyagokat juttat a környezetbe, amik eredetileg is ott voltak. Ilyen például a vörös iszap, ami semmi olyan anyagot nem tartalmaz, ami ne lenne a környezetben, vagy széndioxid. A gond az, hogy az előzőleg jól eloszolva jelenlévő anyagokat összegyűjti és koncentrálva helyezi el és ezzel károsíthatja a környezetet. A másik az, hogy olyan anyagokat juttat a környezetbe, ami addig nem volt ott, mert az ember állította elő. Ebben elsősorban a szerves vegyipar és a gyógyszeripar „jeleskedik”. Ezeknek az anyagoknak az előállításába az ember sok energiát fektet és gyógyszer, festék, oldószer, élelmiszer adalék lehet, ami a környezetbe is bekerülhet. Manapság már a szigorodott környezetvédelmi előírások miatt a fajlagos ipari szennyezés lényegesen csökkent, de a termelés volumenének általános növekedése miatt a veszély nem csökkent lényegesen.



*Az ipari termelés környezetszennyező hatása*

A legjobb környezetvédelem az, ha nem szennyezünk. Ez nem mindig volt tudott dolog, így a korai iparosításból, vagy a mezőgazdaság kemizálásából eredő környezetszennyezés hosszú évtizedek alatt történt, és eredményeivel ma kell megküzdenünk. Az első lépés a szennyezés felderítése, helyének körülhatárolása, majd a környezeti hatás megvizsgálása. Ha az anyag nem különösebben veszélyes, akkor legjobb az, hogy figyeljük, és nem teszünk semmit, azaz hagyjuk, hogy a természet saját „immunrendszere” megszüntesse a szennyezést, arra kell csak vigyáznunk, hogy az ne jusson olyan helyre, ahol mérgezhetsz. Ezt a technológiát szép angol mozaikszóval jelölik: MNA (Monitored Natural Attenuation) Ha a terjedés veszélye fennáll, akkor közbe kell avatkozni a szennyezés mértékének megfelelő eszközt választva. Ha a szennyezést gyorsan el kell hárítani, mert az továbbterjedhet jelentős károkat okozva, akkor rendszerint kémiai módszereket vetünk be. A két lehetőség között a hidat



*A szennyezés elhelyezkedésétől függ, hogy milyen módszert alkalmazunk. A figyelés és kémiai reakciók között hidat képeznek az egyéb eljárások*

Ilyen eset fordulhat elő, ha a környezetbe klórozott szénhidrogének kerülnek. Ezek lehetnek bonyolult szerves vegyületek, növény védőszer vagy gyógyszer bomlástermékei, vagy a nagyobb mennyiségben használt egyszerű szerves vegyületek, amelyek oldószerek vagy oldószer maradékok. A Debreceni Egyetem Kémiai és Biológiai és Ökológiai Intézetében az



utóbbi probléma vizsgálatára alakult kémikusokból és biológusokból egy interdiszciplináris kutatócsoport, hazai és külföldi résztvevőkkel. Az anyagi bázist a TÁMOP-4.2.2-08/1-2008-0012 pályázat és TEVA Magyarország Zrt. támogatása biztosította. A cél a klórozott szénhidrogének kémiai és biológiai megsemmisítéshez felhasználható kémiai és biológiai folyamatok kutatása volt.

A koordinációs kémiai csoport ilyen kémiai reakciók kutatását végezte. Modell szennyezőként az látható triklór-etilént alkalmaztuk. Ez a vegyület a legnagyobb szennyező, mert a többi rokonvegyülete is ezzé alakul az idő előrehaladtával. Az Egyesült Államok környezetvédelmi hatósága (EPA) most nyilvánította potenciális rákkeltő anyagból rákkeltő anyaggá.

A kiválasztott oxidálószer a hidrogén-peroxid volt, mert ez aktív oxigént és vizet eredményez.

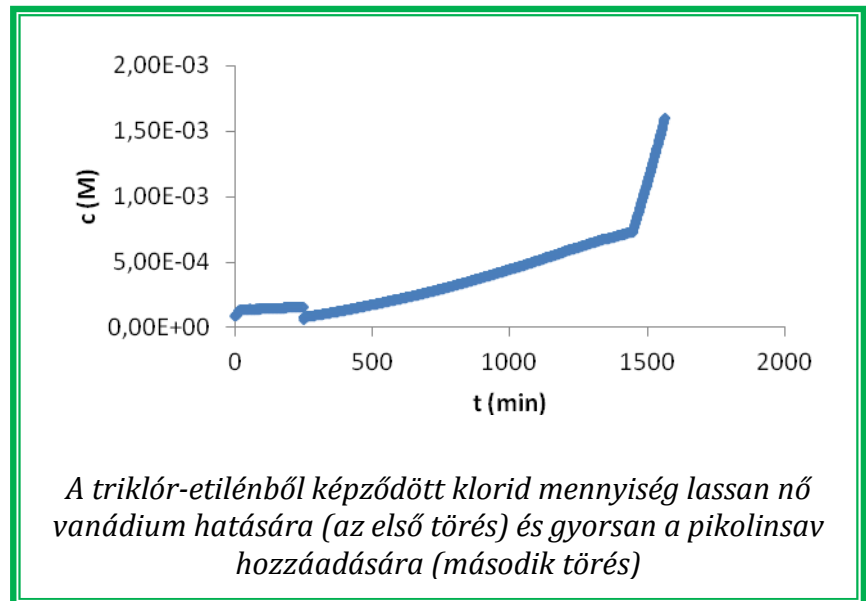


Gyakorlatban is használják, mivel elérhető áron megvásárolható. Megállapítottuk, hogy a reakciónak mennie kell, azonban azt is, hogy igen lassú. Ekkor katalizátort kell alkalmazni, amelyekre hasonló követelmények érvényesek, mint az oxidálószerre, azaz nem lehet a környezetre ártalmas, nem alakulhat át ártalmas anyaggá és természetesen gyorsítania kell a reakciót.

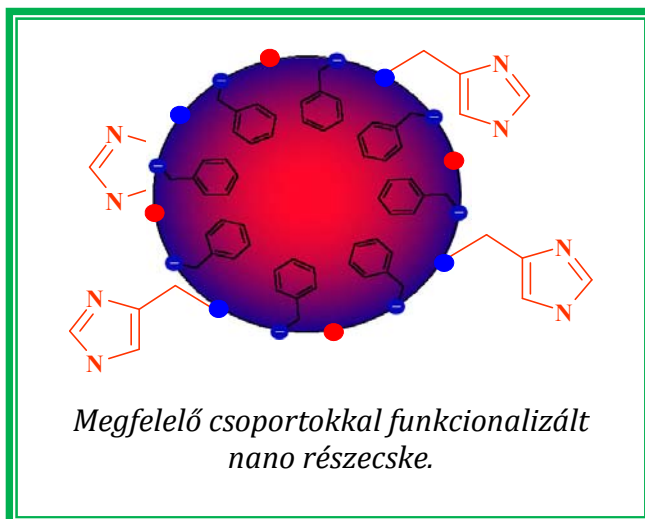
Tapasztalataink szerint, a hatékony katalizátorok általában fémionok, azaz a fémek oldható vegyületei. A hidrogén-peroxid esetében a XIX sz. végén felfedezett Fenton-reakció az, amit használnak illetve kísérleteznek vele. Ebben az esetben a katalizátor a vas (II) azaz a  $Fe^{2+}$ -ion. Természetesen ez csak a laboratóriumban igaz, hiszen a természetes környezetben, vízben és talajban ez az ion így nem fordul elő. Nagyon sok vizsgálat van a vas komplexei (ezek a természetes környezet szerves és szervetlen kismolekuláival alkotott oldható vegyületek) esetében illetve a talajban előforduló vas-oxidok és hidroxidok esetén. Az általános tapasztalat az, hogy a reakció többé-kevésbé kontrollálhatatlan, illetve a hidrogén-peroxid elbomlik szinte minden talajkomponensen. Ez azt jelenti, hogy a laboratóriumi vizsgálatok e reakciótípus természetére nézve nagyon fontosak.

A mi csoportunk a vashoz hasonló igen jó oxidációs katalizátor fém a vanádium tulajdonságait vizsgálta meg. Megállapítottuk, hogy a természetben előforduló kis szerves molekulák, almasav, borostyánkősav, borkősav és a citromsav vanádium komplexei oxidálják a triklór-etilént. A reakciók valószínűleg gyökös mechanizmuson alapulnak, mert a hidrogén-peroxid nagy feleslege a klorid ionok képződését lassította, azaz a keletkezett reaktív gyökök inkább a hidrogén-peroxid feleslegével reagáltak. A termékek közül kimutattuk a hangyasavat, amely már nem mérgező és a talajban biológiai úton lebomlik.

Részletes vizsgálatokat egy nitrogéntartalmú komplex a pikolinsav esetében végeztünk, és azt találtuk, hogy a reakció autokatalitikus és szintén hangyasavat termel, de valószínűsítettünk egy foszgénen (mérgező, de nagyon gyorsan bomlik) keresztüli reakció utat. Érdekes módon, ez a reakció jól ment hidrogén-peroxid feleslegében is, azaz a vanádium-pikolinsav



katalizátor alkalmazásakor az un. „kannibál” reakciók kisebb mértékben indultak be. A reakció sebességét elvileg meg lehet növelni nanorészecskék alkalmazásával, amelyeket megfelelően funkcionálizálhatunk.



Az ábrán egy olyan makromolekulát láthatunk, amelyben hidrofób (triklór-etilént) vonzó benzil csoportok vannak és vanádiumot és hidrogén-peroxidot kötő csoportok vannak.

A fémionok által katalizált kémiai oxidáció alkalmazása, mint minden kémiai beavatkozás igen nagy körültekintést igényel. A fémionok több más folyamat katalizátorai is lehetnek, ezért alapos kutatásnak kell megelőzni az

alkalmazást. A következő szempontokat kell figyelembe venni:

- El kell dönteni, hogy kell-e a kémiai beavatkozás
- Világosan meg kell fogalmazni, mit akarunk elérni, mik az elvárások
- Hogyan kell értékelni az eredményt, milyen módszerekkel

Ezzel párhuzamosan alaposan meg kell fontolni a költségeket is. Azt mondhatjuk, hogy a kémiai beavatkozás nem eredményez ivóvíz minőséget, hanem csak egy első lépés lehet, általában egy biológiai módszerrel kombinálva juthatunk jó megoldáshoz.

#### **4. alprogram: SPME dúsítási eljárások kidolgozása klórozott szénhidrogének GC-MS módszerrel történő meghatározására**

A CHEMIKUT projekt a TEVA Gyógyszergyár Zrt. szoros együttműködésével abból a célból jött létre, hogy megoldást találjon a gyógyszergyár környékén a szennyezett talajvízből a klórozott szénhidrogének eltávolítására. A Dr. Posta József által vezetett Analitikai Csoport olyan mennyiségi analízisre alkalmas módszer kifejlesztését vállalta, amely segítségével a klórozott szénhidrogén szennyezők a talajvízből a szennyezés-mentesítés előtt és után is pontosan meghatározhatók.

Ahhoz, hogy a talajvízben nagyon kis koncentrációban visszamaradó szennyezőket is megbízhatóan, pontosan meg tudjuk határozni, a szennyezők dúsítására van szükség. Az elmúlt évtizedben egy új minta-előkészítési, dúsítási technika, a szilárd fázisú mikroextrakció (Solid Phase Mikroextraction, SPME) indult fejlődésnek a gázkromatográfiás (GC) elemzések számára. A szilárd fázisú mikroextrakció egy olyan minta-előkészítési, dúsítási eljárás, ahol a meghatározni kívánt komponens gőzét egy vékony kvarcszálra felvitt réteg felületén kötöttük meg. A kvarcszálát ezután a gázkromatográfba helyezve felhevítettük. A szennyező anyagok ekkor a felületről elpárologtak, és a gázkromatográf (GC) a különböző szennyezőket szétválogatta, és a hozzá kapcsolt nagy érzékenyséű tömegspektrometriás (MS) detektor egyenként megmérte azok koncentrációját.

A módszert az OMFI (Országos Munkahigiénés és Foglalkozás-egészségügyi Intézet) környezetanalitikai laboratóriumában Dr. Garay Ferenc segítségével teszteltük, majd a saját GC-MS készülékünkön állítottuk be. Méréseink sikeréhez tanácsaival hozzájárult Dr. Mester Zoltán, a kanadai „Institute for National Measurement Standards” intézet kutatója, aki ebben a témában az SPME módszer feltalálójával is jelentetett meg közös közleményt.

Az SPME módszer pontos beállítása, optimalítása után a debreceni TEVA Gyógyszergyár Zrt. területén található figyelő-kutakból a magyar szabványoknak megfelelően mintákat vettünk és a fentebb leírt SPME dúsítással és GC-MS méréssel meghatároztuk a szerves szennyezőket. A mérési eredmények alapján éter, észter, keton, alkohol és szerves oldószer maradványok mellett az elemzett mintákban különböző klórozott szénhidrogén származékokat találtunk. Utóbbiak közül a triklór-etilén (TCE) volt a legjelentősebb.

Az SPME dúsítás optimális körülményeinek kiválasztása után a gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC-MS) módszerével a triklór-etilénnek az a legkisebb koncentrációja, amit még ki tudtunk mutatni: 50 ng/L volt. A nanogramm (ng) a gramm egy milliárdod része.

**Egy hétköznapi hasonlattal élve, az 50 ng/L azt jelenti, mintha egy csepp triklór-etilént adnánk egy verseny úszómedence 2500 m<sup>3</sup>-es vizéhez. A kidolgozott módszerünkkel ebben a vízben már ki tudnánk mutatni a triklór-etilént.**



A Mikrobiológiai Csoport a szennyezett talajvizet klórozott szénhidrogént fogyasztó baktériumtenyésztéssel kezelte. A kezelés után az Analitikai Csoport feladata az volt, hogy meghatározza a vízben a le nem bontott triklór-etilén koncentrációját. A kidolgozott módszerünk segítségével megállapítottuk, hogy a baktériumtenyésztés igen hatékonyan távolította el a triklór-etilént. A kezelés után a víz triklór-etilén tartalma a hatóságilag megengedett koncentrációnak az egy tizede volt.

Összefoglalásként elmondhatjuk, hogy az általunk kidolgozott SPME dúsítással összekötött GC-MS módszer kiválóan alkalmas nyomnyi mennyiségű klórozott szénhidrogének megbízható meghatározására. Munkánk során kiválasztottuk a legalkalmasabb SPME szállítást, optimalizáltuk az SPME módszert és a kapcsolódó GC-MS módszert modell rendszerek segítségével. A triklór-etilén kimutatási határa 50 ng/L, a relatív szórás pedig 7 % alatt van. Az elért eredményeinket Brazíliában egy nemzetközi konferencián poszter publikáció formájában mutattuk be, ahonnan a szakmai zsűri döntése alapján poszter különdíjjal tértünk haza.

## **5. alprogram: Klórozott szénhidrogének lebontása mikrobiológiai eljárással**

A talajszennyeződés fő okozói az ipari termelő folyamatok. A XXI. században a gyárak a legszigorúbb törvényi előírásokat betartva állítják elő termékeiket, de 50-100 évvel ezelőtt még sokkal megengedőbb szabályok voltak irányadók. A sejtbiológia és a toxikológia fejlődésével sok kemikáliáról derült ki, hogy mérgező, káros hatással van a környezetre és az élőlényekre.

A halogénezett (jellemzően klórozott) szénhidrogének (pl. triklór-etilén, TCE) a legelterjedtebb szennyezők közé tartoznak. Megtalálhatóak gyógyászati készítményekben, kozmetikumokban, tisztítószerekben, alkalmazzák hőcserélő rendszerekben, az elektronikai és

a vegyiparban. A halogén atom jelenléte csökkenti a vízdékonyságot, így a biológiai hozzáférhetőség csökken, növelve ezzel a táplálékláncban történő felhalmozódásukat és elősegítve a vegyület talajszemcsékhez történő kötődését. Az emberi szervezetben a halogén szubsztituens jelenléte növeli az adott molekula toxicitását és mutagén hatását.

Azon technológiai folyamatokat, melyek élőlényeket (elsősorban baktériumokat és mikroszkópikus gombákat) vagy sejtalkotókat alkalmaznak olyan anyagok lebontására, melyek fizikai és kémiai úton csak nagyon nehezen közömbösíthetők, biológiai degradációnak nevezzük. Az eredeti környezet biodegradációs folyamatok útján történő helyreállítása a bioremediáció. A legintenzívebb bioremediációs stratégia, az ún. bioaugmentáció során speciális degradációs kémiai reakciók kivitelezésére képes, laboratóriumban kifejlesztett mikroorganizmusokat juttatunk a szennyezés környezetébe.

A TCE degradációjának kritikus lépése tehát a szén-klór kötés felhasítása, amire az ún. dehalogénező mikrobák képesek. A szakirodalom alapján ilyen a *Pseudomonas putida* F1 baktériumtörzs, mely genetikailag alkalmas a monoaromás szénhidrogének (benzol, toluol, etil-benzol, xilolok), ill. a halogénezett szénhidrogének (pl. TCE) degradációjára. Előbbieket szén- és energiaforrásként hasznosítja, utóbbiakat az ún. ko-metabolizmus eredményeként degradálja. Ez azt jelenti, hogy az aromás szénhidrogéneket bontó enzimek széles szubsztrát-specifitása miatt a halogénezett vegyületek is „beleesnek a szórásba”; ugyan a baktériumnak praktikusán semmi haszna nincs lebontásukból, de megfelelő elsődleges (primer) szubsztrátum jelenlétében mégis megszabadítanak minket a káros vegyületektől, így a TCE-től is.

A TCE ko-metabolikus degradációját *P. putida* F1-ben leghatékonyabban a toluollal lehet kiváltani, mely maga is toxikus, vagyis a környezetbe nem juttatható ki. Munkánk legfontosabb eredménye az volt, hogy a toluolt kiváltottuk egy olyan környezetbarát induktórral, melynek jelenlétében minden fontos biológiai paraméter (sejtnövekedés, TCE-bontó enzimrendszer megjelenése, és maga a TCE-degradáció rátája) jobb lett, vagy változatlan maradt. A kezünkben van tehát egy laboratóriumi léptékű aerob bakteriális biotechnológia a TCE degradációjára, mely nem tartalmaz a környezetre nézve káros komponenseket, viszonylag olcsó és robusztus, vagyis valószínűleg terepen, valós körülmények között is alkalmazható.





triklór-etilén

## 6. alprogram: A klórozott szénhidrogének toxicitásának és perniciozításának vizsgálata

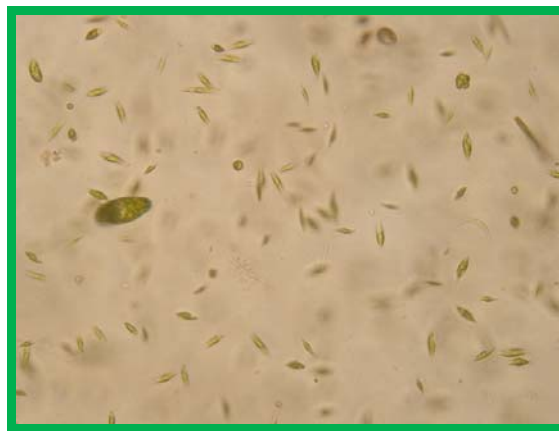
A vízi élővilág és a kémiai anyagok kölcsönhatásában a legkritikusabbak azok a kapcsolatok, amikor a kémiai anyagok az élőlények élettevékenységére negatív hatással vannak. Ezen hatások legközismertebb megközelítési lehetősége a veszélyeztetettségi (perniciozítás) illetve mérgezettségi állapot (toxicitás) vizsgálata. A biológiai teszt (Bioassay, Ökotoxikológiai teszt) olyan módszer, amely valamilyen populáció, élőlény, vagy izolált szerv élettani, biológiai reakciói segítségével igyekszik számszerű adatokhoz jutni valamely anyag vagy környezeti tényező károsító hatásának mértékéről.

A tetraklórétán, a tetraklór-etilén és a triklór-etilén a legkülönbözőbb iparágak által széles körben használt, kismolekulájú klórozott szénhidrogének. Napjainkban több esetben mutattak ki nagyobb mértékű klórozott szénhidrogén szennyezést a talajban, talajvízben az ipari hulladékká vált kismolekulájú klórozott szénhidrogének nem megfelelő tárolása következtében. A talajvízmozgások eredményeként e szennyezőanyagok felszíni vizekben való megjelenésének kockázata jelentős. A felszíni vizekbe kerülő klórozott szénhidrogének sorsa kevésbé ismert; vízoldhatóságuk egymástól jelentősen eltér, általánosságban kicsi, továbbá ezek az anyagok gyorsan párolognak. Mindezek ellenére, a víznél nagyobb sűrűségük miatt nem mozgó víztérben a vízfénkre süllyednek, ahonnan folyamatosan a víztestbe kerülve károsíthatják a vízi szervezeteket.

A klórozott szénhidrogének vízi ökoszisztémában megfigyelhető hatásai nem ismeretlenek, azonban – különösen a planktonikus, fotoszintetizáló („termelő”) szervezetek szempontjából – még sok a megválaszolatlan kérdés. A *Synechococcus elongatus* cianobaktériummal, mint közismert modellszervezettel végzett vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy mindhárom klórozott szénhidrogén csökkent a sejtszám gyarapodás mértékét. A legerősebb gátlást a tetraklórétánnal kezelt tenyészet esetében volt tapasztalható: a sejtszám 12 óra után 42%-al volt alacsonyabb, mint a kezeletlen (kontroll) tenyészetben. A tetraklór-etilén enyhébb gátlást okozott, a sejtszám 31%-al volt alacsonyabb 12 óra elteltével. Az eredmények azt mutatják,

hogy a triklóretilén a legkevésbé toxikus: a sejtszám a 12. órában mindössze 18%-al volt alacsonyabb, mint a kontroll tenyészetben. A triklóretánnal kezelt tenyészetek növekedése a 24-28. órára regenerálódott, míg a tetraklór-származékokkal kezelt tenyészetek növekedésében alig, vagy nem következett be javulás. Az enzimológiai vizsgálatok eredményei azt mutatják, hogy a gerincesek sejtjeiben kimutatott oxidatív stressz a vizsgált cianobaktériumban is megfigyelhető klórozott szénhidrogének hatására.

A kérdéses vegyületek hatását valódi tóban megfigyelhető viszonyokat modellező rendszerben tanulmányozva azt tapasztaltuk, hogy a tetraklór-származékokkal kezelt edényekben szignifikánsan kevesebb alga egyed volt megfigyelhető, mint a többi esetben. Hasonló eredmények voltak megfigyelhetők a klorofill tartalom változásának vizsgálata során is.



**Fitoplankton minta fénymikroszkópos képe (400 × nagyítás)**

A megfigyelt fajok száma is csökkent a kezelések hatására, különösen a tetraklór-származékok esetében. A kezelés hatására csaknem teljesen eltűnt a vizsgált fitoplankton együttesből néhány zöldalga faj (*Monoraphidium*, *Oocystis*, *Pediastrum*), a sárgásmoszatok közül a *Kephyrion* nemzetség, az egybarázdás moszatok és a *Limnothrix* cianobaktérium. Az eredmények alapján elmondható, hogy a klórozott szénhidrogének hatása természetes rendszerekben nagymértékben függ a fitoplankton együttesek összetételétől. A *Trachelomonas* ostoros moszatok és a *Cyclotella* kovaalga fajok száma csökkent ugyan a kezelések hatására, de mindvégig jelen voltak a kísérlet időtartama alatt. Bizonyos zöldalgák és kovaalgák szintén nem mutattak nagy érzékenységet. Ezzel szemben a szűrő táplálkozású szervezetek fontos táplálékai, mint az egybarázdás moszatok, bizonyos zöldalga fajok (*Monoraphidium*, *Oocystis*, *Pediastrum*) szinte teljesen eltűntek a kezelések hatására.

A klórozott szénhidrogén szennyezők tehát kedvezőtlen hatással vannak a fitoplankton együttesek összetételére, jelentősen csökkenthetik a fajok számát, felborítva ezzel a víztér ökológiai egyensúlyát - a szennyezések lehetőségének csökkentése, a meglévő szennyezések felszámolása tehát kiemelkedően fontos feladat.