

Miskolci Egyetem

Anyag- és Vegyészmérnöki Kar



SZAKDOLGOZAT

Söjtöry Barbara

2024.

Miskolci Egyetem
Anyag- és Vegyészmérnöki Kar

**Poliuretán Kompozitok Energetikai Hasznosítása Során Képződő
Toxikus Komponensek Azonosítása és DNS-kölcsönhatásaik
Vizsgálata**

Készítette: Söjtöry Barbara

Konzulensek: Dr. Mentés Dóra
Dr. Fiser Béla

Miskolc

2024.

Igazolás

Alulírott **Söjtöry Barbara** (Neptun kód: **RXG185**, született: **Miskolc, 2002.03.24.**) igazolom, és büntetőjogi felelősségem tudatában kijelentem, hogy a leadott szakdolgozat a saját munkám.

Miskolc, 2024.12. 02.

Söjtöry Barbara, hallgató

Az igazolást átvettem.

Miskolc,

Prof. Dr. Viskolcz Béla, intézetigazgató

A szerzői jogok részleges átadásáról szóló nyilatkozat

Alulírott **Söjtöry Barbara** (Neptunkód: **RXG185** szül.hely: **Miskolc, 2002. év 03. hónap 24. nap**) ezúton nyilatkozom, hogy a dolgozat nem tartalmaz a tudományos etikát, valamint vállalatok és intézmények érdekeit sértő bizalmas információkat. Dolgozatom az Egyetemi Könyvtár részére mind elektronikus-, mind nyomtatott formában átadható, és annak tartalma a Szerző nevének és a Dolgozat címének feltüntetésével nyilvános tárhelyre feltölthető.

Miskolc, 2024.12. 02.

Söjtöry Barbara, hallgató

Az igazolást átvettem.

Miskolc,

Prof. Dr. Viskolcz Béla, intézetigazgató



MISKOLCI
EGYETEM

ANYAG- ÉS VEGYÉSZMÉRNÖKI KAR
KÉMIAI INTÉZET

Szakedolgozat feladatkiírás

Söjtöry Barbara Vegyész-mérnök BSc nappali tagozatos hallgató részére

Dolgozat címe:

Poliuretán Kompozitok Energetikai Hasznosítása Során Képződő Toxikus Komponensek Azonosítása és DNS-kölcsönhatásaik Vizsgálata

Elvégzendő feladatok:

- Mutassa be a poliuretán kompozitokat és a policiklikus aromás szénhidrogéneket (PAH)
- Állítson össze a dolgozat témájához kapcsolódó szakirodalmi összefoglalót
- Vizsgálja a poliuretán kompozitok energetikai hasznosíthatóságát és a folyamat során képződő PAH-okat
- Vizsgálja a megfelelően választott PAH-ok DNS-sel kialakított kölcsönhatásait
- Mutassa be a mérési eredményei alapján levonható következtetéseket

A Szakedolgozat leadási határideje: 2024. december 2.

A Szakedolgozat terjedelme: minimum 40, maximum 50 A/4 oldal

Belső konzulens: Dr. Mentés Dóra (FIEK, tudományos munkatárs)
Fiser Béla (ME, KI, docens)

Miskolc, 2024. április 22.

Prof. Dr. Viskolcz Béla
intézetigazgató

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni konzulenseim, Dr. Fiser Béla és Dr. Mentés Dóra támogatását és segítségét a munkám során. Köszönöm továbbá Prof. Dr. Viskolcz Béla Intézetigazgató Úrnak, illetve Dr. Kovács Helga Intézetigazgató Hölgynek, amiért biztosították a kutatásom megvalósításához a Kémia Intézet, illetve az Energia-, Kerámia- és Polimertechnológiai Intézet felszereltségét. Végül, de nem utolsó sorban köszönöm Dr. Muránszky Gábor, a Kémia Intézet docensének a gázkromatográfiás mérésekben nyújtott rengeteg segítségét.

Tartalom

1. ABSZTRAKT	8
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	9
2.1. ÉGETÉSBŐL EREDŐ LEVEGŐSZENNYEZÉS	9
2.2. POLICIKLIKUS AROMÁS VEGYÜLETEK KÉPZŐDÉSI MECHANIZMUSA	10
2.3. CÉLKITŰZÉS.....	15
3. KÍSÉRLETEK, MÉRÉSEK	16
3.1. POLIURETÁN HAB MINTÁK ELŐKÉSZÍTÉSE.....	16
3.2. A KÍSÉRLETEK SORÁN ALKALMAZOTT MÉRŐRENDSZER	17
3.3. FÜSTGÁZ EMISSZIÓS TÉNYEZŐK SZÁMÍTÁSA	19
3.4. A SZILÁRD SZENNYEZŐDÉSEK PAH TARTALMÁNAK VIZSGÁLATA	20
3.5. PAH MOLEKULÁK TOXICITÁSÁNAK VIZSGÁLATA SZÁMÍTÓGÉPES MÓDSZEREKKEL.....	21
4. EREDMÉNYEK, KÖVETKEZTETÉSEK	25
4.1. FÜSTGÁZ EMISSZIÓS EREDMÉNYEK	25
4.2. ÉGÉS SORÁN KELETKEZETT PAH MOLEKULÁK.....	30
4.3. DOKKOLÁS EREDMÉNYEI	37
5. ÖSSZEFOGLALÁS	41

1. Absztrakt

A poliuretán egy, az iparban széleskörűen alkalmazott műanyag. Felhasználása jelentős hulladék mennyiséghez vezethet, amelynek elsődleges újrahasznosítási módszere az égetéssel történő ártalmatlanítás. Az égetés során keletkező füstgáz CO, CO₂, SO₂ és NO_x szennyezőanyagot tartalmaz. Munkám során az alap recept szerint készített referencia mintákon túl vizsgáltam a minták öregítésének, illetve CaCO₃ és CaCl₂ adalékanyagok hozzáadásának hatását is. A komponensek emisszióját gázelemző készülék segítségével mértem. Azt találtam, hogy az öregítés jelentősen rontja az emissziót, a vizsgált adalékanyagok hozzáadásával viszont jelentős javulás érhető el. Az alacsonyabb hőmérsékleteken a CaCO₃, a magasabbakon pedig a CaCl₂ bizonyult hatásosabbnak. Az égetés során szilárd szennyezőanyagok is keletkeznek, amelyek egyik fő komponense a policiklikus aromás szénhidrogének (PAH-ok), amelyek általában szerves anyagok nem teljes égése során keletkeznek, mérgező molekulák, amelyek jelen vannak a környezetben. Az emberi egészségre és más élő szervezetekre gyakorolt káros hatásuk a tudományos közösség érdeklődését is felkeltette. Ismert, hogy a DNS-sel való kölcsönhatásuk és reakciójuk által okozott mutagén hatásuk közvetlenül rákot okoz. Bár a PAH-oknak sokféle típusa létezik, az Egyesült Államok Környezetvédelmi Hivatala 16 molekulát választott ki az összes hatásának leírására, ezeket ún. „parent PAH” vagy szülő PAH-oknak nevezzük. A PAH molekulák emisszióját gázkromatográfiás módszer segítségével vizsgáltam. Az adalékanyagok segítségével sikerült a nagy molekulatömegű PAH molekulák emisszióját visszaszorítani, amikről az irodalomban fellelhető információk és a számítógépes vizsgálatok azt mutatták, hogy potenciálisan a legmérgezőbb szerkezetek. Annak érdekében, hogy jobban megértssem, hogyan lépnek kölcsönhatásba a PAH-molekulák a DNS-sel, molekuláris dokkolást alkalmaztam. Miután észrevettem, hogy az US EPA által kiválasztott PAH-ok mindegyike síkbeli, 11 térbeli PAH-molekulát is kiválasztottam annak érdekében, hogy lássam ez a tulajdonság hogyan befolyásolja a kölcsönhatási képességüket. Az eredmények azt mutatták, hogy a kiválasztott DNS-sel a legerősebb kölcsönhatást kialakító síkbeli PAH-molekulák a dibenz[a,h]antracén és az indeno[1,2,3,3-cd]pirén voltak, (mindkettő 8,9 kcal/mol) és potenciálisan ezért a legmérgezőbbek. A legjobban illeszkedő térbeli PAH-molekula a benzo(a)perilén, volt (-8,7 kcal/mol).

2. Irodalmi áttekintés

A környezetszennyezés az egész világon hatalmas problémát jelent[1]. Káros hatásait nem csak a körülöttünk lévő élővilágban, de az emberekben is megfigyelhetjük[2]. A szennyező anyagok keletkezhetnek természeti katasztrófákból, mint vulkánkitörések és erdőtüzek, vagy származhatnak emberi ipari és háztartási tevékenységből[2], [3]. Ezek hatással lehetnek a vízre, földre és levegőre.

A legtöbb esetben a levegőszennyezés láthatatlan számunkra. Következménye viszont annál veszélyesebb; növelheti a rákos megbetegedések, légzési problémák és születési rendellenességek kockázatát, valamint károsíthatja az idegrendszert is[4]. A negatív kockázatot olyan mérgező molekulák okozzák, mint a dioxin, a benzol, a hidrogén-klorid vagy a szénhidrogének, de a leggyakoribb szennyezőanyagok közé tartoznak a CO, NO_x, SO_x, és a policiklikus aromás szénhidrogének is[4], [5].

2.1. Égetésből eredő levegőszennyezés

Az ember okozta levegőszennyezés leginkább az iparból, mezőgazdaságból és a közlekedésből származik[6]. Nagy problémát jelenthetnek viszont ezen kívül a háztartásokban használt tüzelőberendezések is; Zauli-Sajani és munkatársai [7] a PM_{2,5} (particulate matter – szilárd részecske) csökkentését, mely jelentős részben PAH-okat is tartalmaz, a biomassza égetésének csökkentésének tulajdonították. A tanulmányukban vizsgált európai városok 56%-ában a légszennyezés elsődleges forrása a lakossági égetési tevékenységek.

Ennek egyik oka, a hagyományos szilárd tüzelőanyagok égetése mellett a kommunális hulladék égetése. Bár tiltott, mégis számos szilárd tüzelésű berendezéssel rendelkező háztartás szeméttől való megszabadulásának egyik módja, legfőképpen azokon a helyeken, ahol a hulladék elszállítása nem megoldott és/vagy a háztartásban élők szegénységéből fakadóan a hulladékok égetésével próbálnak spórolni[5], [8].

A hulladék égetése viszont nem csak a lakosság körében, de az iparban is elterjedt megoldás, ahol az égetést szigorú szabályozások mellett és folyamatos hatósági ellenőrzéssel végzik.

A műanyagok égetése során számos káros vegyület kerül a levegőbe, amik már az előbbieken említett következményeket vonzzák maguk után[9]. Ennek ellenére közel 70 millió tonna műanyag kerül elégetésre évente az iparban[10]. Az egyik ilyen műanyag a poliuretán (PU), melyet sokoldalúsága miatt, széles körben

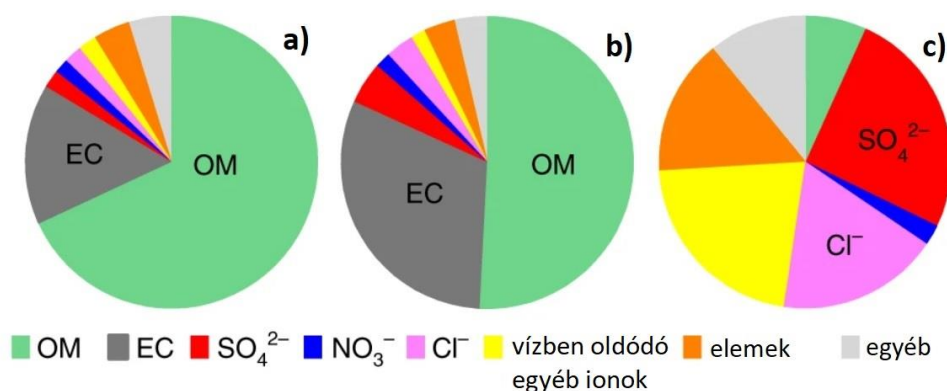
alkalmazzák. A sokoldalúsága abból fakad, hogy a tulajdonságai könnyen változtathatóak különböző adalékanyagokkal, nyersanyagok módosításával, ezzel vonzóvá téve magát rengeteg, a mindennapi életünkben megtalálható iparágnak[11].

A PU különböző formában jelentős mennyiségű hulladékot is termel, amelynek csak 29,7%-át hasznosítják újra, 39,5%-át energetikai hasznosítási folyamatok révén nyerik vissza, míg a hulladéklerakóba történő elhelyezés sajnos sok országban az első számú választás, az összes hulladék 30,8%-ával[12]. Tehát a PU elsődleges hulladék újrahasznosítási módszere az égetéssel történő ártalmatlanítás. Az égetés során jelentős mennyiségű PAH keletkezik.

2.2. Policiklikus aromás vegyületek képződési mechanizmusa

A policiklikus aromás szénhidrogének (PAH-ok) az Amerikai Környezetvédelmi Hivatal (U.S. EPA) által osztályozott veszélyes vegyületek hosszú listájának részét képezik[4]. Ezek a molekulák különböző szerves anyagok, például olaj, fa, biomassza vagy gáz elégetésekor keletkeznek[13]. Nagy hatással vannak az emberi egészségre, a szem és légutak irritációját, májrendellenességeket, bőrirritációt okozhatnak[13].

Az égetés során keletkező szilárd részecskék szerves (VOC, PAH, BC) és szervetlen komponenseket is tartalmaznak[14]. A biomassza égetés során a szerves karbon (OC) és a fekete karbon (BC) az összes PM-kibocsátás 50-70%-át, a szervetlen elemek (pl. kálium, klór, kalcium) pedig a 10%-át tették ki [15]. Egy másik kutatás a BC és OC kibocsátására kisebb értékeket kapott, viszont a műanyag és a fóliás csomagolóanyagok külön égetésével az OC és EC kibocsátása 60% felé növekedett [16].



1. ábra: A háztartási széntüzelésből (a), a háztartási biomassza-tüzelésből (b) és a széntüzelésű erőművekből (c) származó PM_{2.5} kémiai összetétele[5], [17].

A lakossági tüzelésből származó PM2.5 kibocsátásban nagyobb számban találhatóak meg a karbon tartalmú anyagok - különösen a PAH-ok -, a széntüzelésű erőművek esetén pedig főként a fémkibocsátás a jelentős [17]. Emiatt jelentősen több nagy toxicitású vegyületet találhatunk a lakossági tüzelésből származó PAH-ok esetében (**1. ábra**).

A negatív egészségügyi hatások okozóinak a PAH-okat és a fémeket tekintik [18], [19]. A kibocsátott szilárd PAH-ok 95%-a kisebb átmérővel rendelkezik, mint 3 μm [20], [21], [22], [23]. Egyik fő veszélyük a rákkeltő és mutagén jellegük [24]. A Nemzetközi Rákkutató Ügynökség (IARC) a rákkeltő hatás bizonyított mértéke alapján a következő kategóriákba sorolta a PAH-okat: emberre rákkeltő (1. csoport); valószínűleg rákkeltő az emberre (2A csoport); lehetséges, hogy rákkeltő az emberre nézve (2B csoport)[25]. A PAH-ok redox-aktív komponensek azonosították, amelyek az emberi szervezet redox egyensúlyának eltolódását okozhatják, amivel gyulladáshoz vezethetnek [27]. A hulladék szabad téri égetése gyulladáshoz vezethet, károsítva a szív- és érrendszert [28]. A PAH-ok felelősek lehetnek még olyan megbetegedésekért is, mint a tüdő szerkezeti károsodása és a tüdőfunkció csökkenése [29].

A policiklikus aromás szénhidrogének (PAH-ok) a két vagy több kondenzált aromás gyűrűt tartalmazó szerves vegyületek, melyek származhatnak természetes vagy antropogén forrásból[30]. Jelentős mennyiségük azonban C-tartalmú anyagok tökéletlen égetéséből ered, mint például gépjármű kibocsátásából, szilárd tüzelésből vagy hulladékégetésből[31].

A több mint száz létező különböző PAH molekulából a U.S. EPA 16 vegyületet emelt ki egészségügyi kockázataik alapján (Hiba! A hivatkozási forrás nem található.)([32]. A PAH-okat tovább lehet csoportosítani toxicitásuk, gyakoriságuk és aszerint, hogy milyen halmazállapotban fordulnak elő.

A U.S.-EPA feltételezte, hogy minden rákkeltő PAH ugyanolyan hatással van a környezetre, mint a benzo(a)pirén[33]. Bevezették a toxicitási egyenértéktényezőt (TEF), és ennek alapján a vegyületeket két csoportra osztották, és toxikus egyenértéktényezőket rendeltek hozzájuk: rákkeltő (1) és nem rákkeltő (0). Mivel önmagában a benzo(a)pirén rákkeltő potenciálja az összes rákkeltő aktivitás 49,6 és 76,3%-a között van, ezért ezt a vegyületet használták referencia vegyületként[34], [35].

Későbbi vizsgálatok alapján Nisbet és Lagoy [33] a különböző policiklikus aromás vegyületek környezetre gyakorolt hatásaira új osztályozást hozott létre, amely már pontosabban meghatározza a vegyületek toxicitását. Bár az egyes policiklikus aromás vegyületek egészségre

gyakorolt hatásai nem mindig hasonlóak, a kiválasztott 16 fő policiklusos aromás vegyület egészségügyi szempontból egy kockázati csoportba tartozik[36].

1. táblázat: Toxicitási egyenértékűező és a PAH-ok gyűrűszáma

PAH	TEF		Gyűrűk száma
	EPA (1984)	Nisbet és Lagoy (1992)	
Naftalin (Nap)	0	0.001	2
Acenaftilén (AcPy)	0	0.001	3
Acenaftén (Acp)	0	0.001	3
Fluorén (Flu)	0	0.001	3
Fenantrén (PhA)	0	0.001	3
Antracén (Ant)	0	0.01	3
Fluorantén (FluA)	0	0.001	4
Pirén (PyR)	0	0.001	4
Benzo(a)antracén (BaA)	1	0.1	4
Krizén (Chr)	1	0.01	4
Benzo(b)fluorantén (BbF)	1	0.1	5
Benzo(a)pirén (BaP)	1	1	5
Indeno(1,2,3-cd)pirén (InP)	1	0.1	6
Dibenzo(ah)antracén (DbA)	1	1	5
Benzo(ghi)perilén (BghiP)	0	0.01	6

A PAH-ok gáz és szilárd halmazállapotban is megtalálhatók a légkörben. A PAH-csoport legkisebb tagja a naftalin, ami kétgyűrűs vegyület és normál hőmérsékleten gázként van jelen. A három- és ötgyűrűs PAH-ok gázként vagy részecskéként fordulnak elő a levegőben, az öt

vagy több gyűrűvel rendelkező PAH-ok pedig általában szilárd anyagok [37]. A gázfázisú vegyületek oldhatóságuk miatt általában csapadékkal ürülnek ki a légkörből, míg a szilárd fázisú vegyületek más, a légkörben megtalálható részecskékhez kapcsolódnak. A helyi emissziós forrásokon kívül a PAH-ok egyik helyről a másikra a szilárd részecskék segítségével szállítódnak[38]. A hőtermelésre szánt égetés esetén leginkább a szilárd fázisú PAH-ok dominálnak [39].

A PAH-ok keletkezése a tüzelőanyag elégetése során a termokémiai képződés és az oxidációs bomlás együttes eredménye [40]. A tüzelőanyagból formálódott PAH két forrásból eredhet [41]:

- az eredetileg a tüzelőanyagban csapdába esett PAH-ok felszabadulásából;
- a PAH-prekurzorokból történő kémiai átalakulásból.

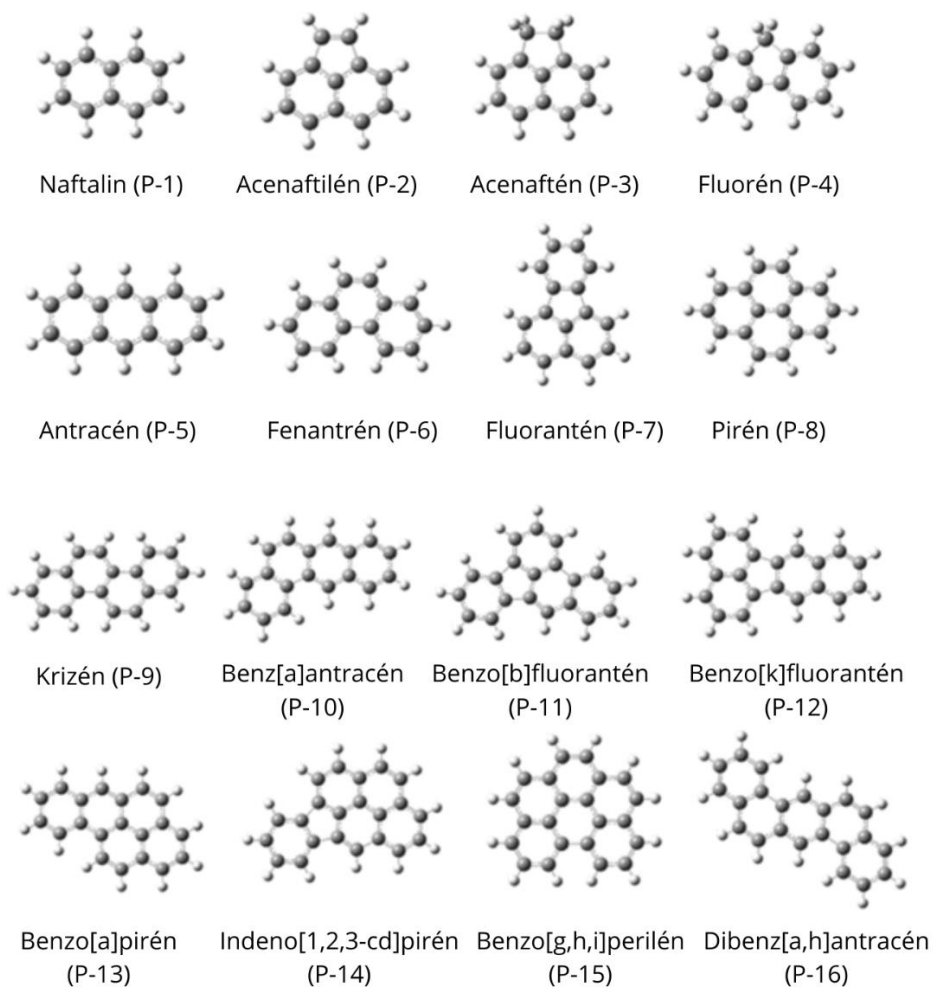
Állatokon végzett laboratóriumi kutatások arról számoltak be, hogy bizonyos PAH-ok megnövelték a különböző típusú rákos megbetegedések előfordulását (tüdő-, hólyag-, máj- és gyomorrák)[42]. Több kutatás is foglalkozott a problémával, amik mutagén hatásuk tényezőit kívánták vizsgálni. Rájöttek, hogy az alakjuk miatt (a DNS nukleotidokhoz hasonló) a DNS-sel való kölcsönhatásuk mutációkhoz és közvetlenül rákos elváltozásokhoz vezethetnek[43].

A tény, hogy a PAH-ok képesek a DNS-hez kötődni mutagén potenciáljuk bizonyítékának tekintik[44]. Ezek a PAH-DNS adduktok kulcsszerepet játszanak a kémiai karcinogenezisben[44]. Az addíció a reaktív metabolitjaik kovalens kötődésének eredménye[45].

Az U.S. EPA 16 kiemelt fontosságú PAH-ot azonosított, amelyeket szülő PAH-oknak neveznek. Ezek különböző rákkeltő potenciállal rendelkeznek[46].

A szülő PAH-ok 2-6 gyűrűből állnak össze és nem tartalmaznak alkil-oldalláncokat. A kutatók eddig úgy vélték, hogy ezek a molekulák tulajdonságaikkal képviselik az összes PAH-ot[46].

Szülő (síkbeli) PAHok



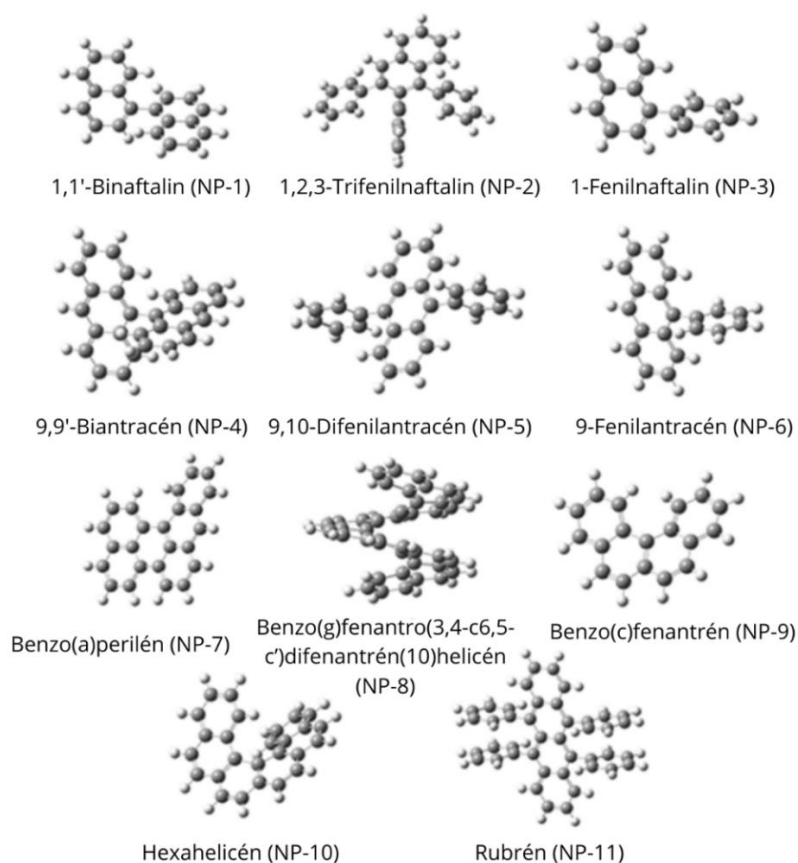
2. ábra.: A vizsgált síkbeli policiklusos aromás szénhidrogének (PAH-ok) kémiai szerkezete. Az Amerikai Környezetvédelmi Hivatal (U.S. EPA) által kiválasztott 16 úgynevezett szülő PAH vegyület. Minden PAH-molekulához egy kódot rendeltem, amely egy betűt (P – planáris/síkbeli) és egy számot tartalmaz.

2.3. Célkitűzés

A kutatás során vizsgálni szerettem volna a poliuretán égetése során keletkező káros anyagokat, leginkább a policiklikus aromás szénhidrogéneket, illetve a PAH-ok és az emberi DNS kölcsönhatását.

Annak érdekében, hogy nagyobb képet kaphassunk a PU égetésből származó PAH-ok hatásáról, nem csak a kísérletek során keletkezett, hanem mind a 16 szülő PAH-ot vizsgáltam. Mivel ezek mindegyike sík, gyűrűs molekula, úgy döntöttem, hogy megvizsgálom további 11 nem sík PAH molekulát is (**3. ábra**), hogy felderítsem a planaritás hatását a DNS-sel való potenciális kölcsönhatásokra.

Térbeli PAHok



3. ábra: A vizsgált 11 térbeli policiklusos aromás szénhidrogének (PAH-ok) kémiai szerkezete. Minden PAH-molekulához egy kódot rendeltem, amely két betűből (NP - nem planáris/térbeli) és egy számból áll.

Számos tanulmány kimutatta, hogy az égetés során jelenlévő alkáli- és alkáliföldfémvegyületek és sók csökkenthetik a korom, és ezáltal a PAH-képződést is[47], [48].

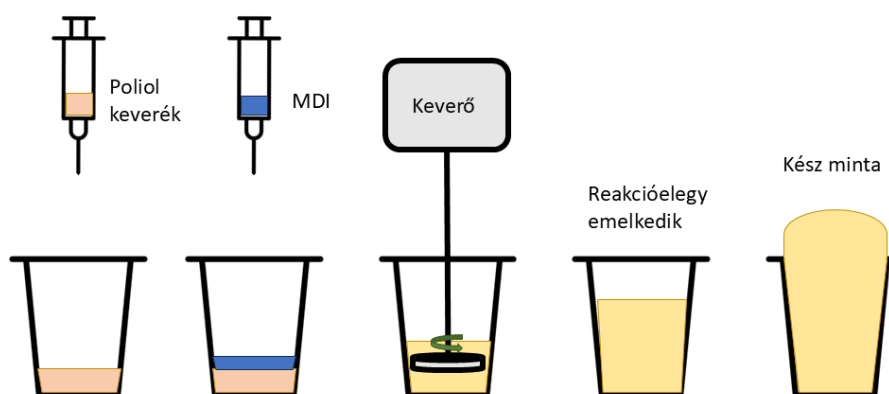
Éppen ezért a kutatás során megvizsgáltuk az adalékanyagként alkalmazott CaCO_3 és CaCl_2 , valamint a hőmérséklet hatását az égés során keletkező és emittálódó füstgáz-komponens koncentrációkra (CO_2 , CO , NO_x , SO_2).

3. Kísérletek, mérések

3.1. Poliuretán hab minták előkészítése

A habminták elkészítéséhez a FOAMAT 285 habminősítő rendszer lett használva (4. ábra). A poliuretán (PU) habokat polioli, izocianát és egy habképzőanyag, például víz keverésével állítják elő[49]. Az izocianát és a víz reakciója szén-dioxidot képez, ami buborékok kialakulását eredményezi, az izocianát és polioli közötti térhálósodási reakció pedig a hab megszilárdulásáért felelős[49].

A gyártás alapjául egy MDI-izomer (Ongronat TR 4040, Wanhua-BorsodChem) és egy poliéter típusú formulázott polioli (Ongropur FFP-303, Wanhua-BorsodChem) szolgáltat[14]. A katalizátorok és egyéb adalékanyagok, mint a habképző anyag (víz) és felületaktív anyagok előzetesen egy alap polioli (Alcupol F2831, Repsol) már bekeverésre kerültek[14].



4. ábra: A PU hab minták készítésének egyszerűsített ábrája[14].

Az égetési kísérletek során a habokat kétféle adalék hozzáadásával is vizsgáltam. Az egyik adalékanyag a CaCO_3 , amit gyakran használnak töltő- és erősítőanyagként különböző poliuretán termékekben[50], a másik pedig a CaCl_2 , ami poliuretánhoz adva leginkább a

gyógyászatban használatos[51]. Az adalékanyagok hozzáadásával elsődleges célom az volt, hogy megvizsgáljam azok hatását az égetés során emittálódott gáz- és szilárd halmazállapotú légszennyezők koncentrációjára.

A minták egy másik jellemzője volt a frissesség (**5. ábra**). A friss minták a készítés után rövid időn belül (kb. 10 nap) fel lettek használva az égetési kísérletekben. Az öregített mintákkal a hosszabb használatnak kitett habok különbözőségeit vizsgáltam. Ehhez száraz öregítés lett alkalmazva, amely során a habot először 22 órára 140°C-os szárítókemencébe kell helyezni, ezt követően pedig 2 órára 23°C-os, 50% páratartalommal rendelkező helyiségbe tenni.



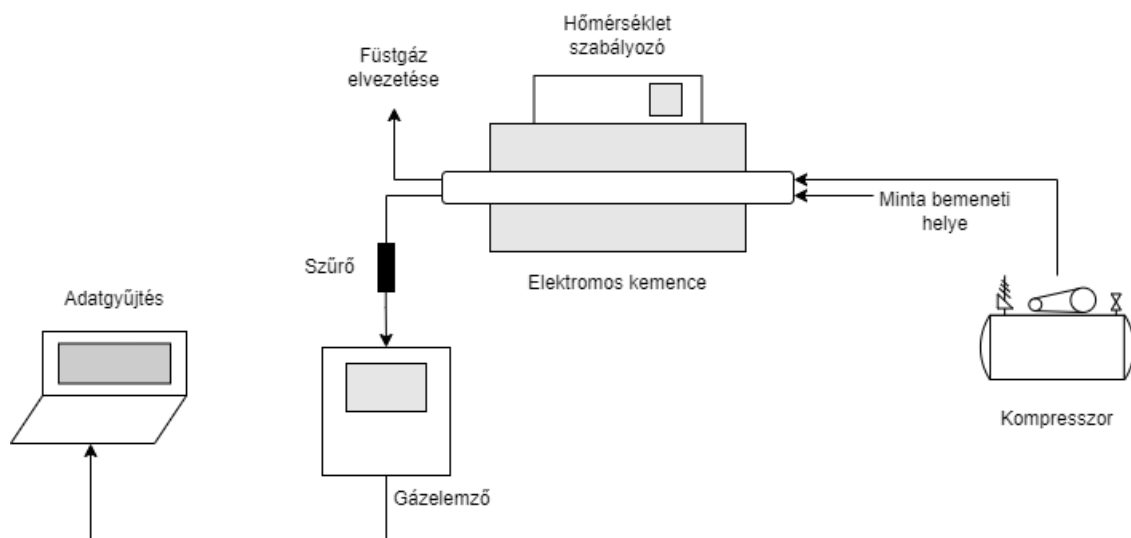
5. ábra: Friss (bal) és öregített (jobb) PU hab minta.

3.2. A kísérletek során alkalmazott mérőrendszer

Az intézet laborjában az égési kísérleteket egy elektromos csökemencében végeztem (**6. ábra**). A kemencébe a mintát vízszintesen lehet behelyezni egy kvarccsővön keresztül. Található még rajta egy hőmérséklet szabályozó, ami fenntartja a beállított hőmérsékletet. Az állandó hőmérséklet lehetővé teszi, hogy könnyebben megfigyelhessük az összefüggést a hőmérséklet és a keletkező szennyezőanyagok mennyisége között. A berendezéshez tartozott még egy kompresszor és egy áramlás szabályozó is. A levegőt 180 dm³/h állandó sebességgel áramoltattuk. A mintákat a cső jobb végén helyeztem a kemencébe. A szilárd égés termékeket a cső másik végén lévő kvarcszálalás szűrőn fogtuk fel, a folyamatból származó gázok koncentrációját pedig egy szintén itt található Horiba PG 250 gázelemző készülék mérte.

Ez utóbbi egy hordozható kéménygáz-elemző készülék, ami a vizsgált komponenseket különböző mérési elvekkel azonosítja[52]. A NO_x detektálására az analízátor kemilumineszcens módszert alkalmaz, aminek során a NO az ózonnal reakcióba lépve fényt bocsájt ki, ami mérhető[53]. A SO_2 , CO és CO_2 komponenseket nem diszperzív infravörös (NDIR) abszorpciós módszerrel elemzik. Itt az infravörös fényt átvezetik a gázmintán, és a különböző gázoknak megfelelő hullámhosszúságú abszorpciót érzékelik[54].

Az oxigén méréséhez a készülék galvánelemet használ. A negatív elektródnál a vékony filmrétegen keresztül oxigén szivárog át, aminek a mennyisége arányos az elektronáram által keltett áram nagyságával. Tehát az áram mérésével megkapható az oxigénkoncentráció[55].



6. ábra: Az égetési kísérletek elvégzéséhez alkalmazott mérőrendszer.

A laboratóriumi méretű égetési kísérletek esetén az alkalmazott tüzelési beállításokat minden egyes anyag esetében a 2. táblázat tartalmazza. A reprodukálhatóság érdekében minden egyes kísérleti beállítás esetén 4 égetési kísérlet elvégzésére került sor (összesen 240 minta).

2. táblázat: Az alkalmazott tüzelési beállítások.

Anyag típusa	Alkalmazott hőmérséklet [°C]					
	650	700	750	800	850	900
Friss hab	+	+	+	+	+	+
Friss hab – 5% CaCO ₃	+	+	+	+	+	+
Friss hab – 10% CaCO ₃	+	+	+	+	+	+
Friss hab – 5% CaCl ₂	+	+	+	+	+	+
Friss hab – 10% CaCl ₂	+	+	+	+	+	+
Öregített hab	+	+	+	+	+	+
Öregített hab – 5% CaCO ₃	+	+	+	+	+	+
Öregített hab – 10% CaCO ₃	+	+	+	+	+	+
Öregített hab – 5% CaCl ₂	+	+	+	+	+	+
Öregített hab – 10% CaCl ₂	+	+	+	+	+	+

3.3. Füstgáz emissziós tényezők számítása

A gázelemző készülék 5 másodpercenként mérte a NO_x, SO₂, CO, CO₂ és O₂ gázok koncentrációját. Ahhoz, hogy a kapott adatokat értelmezni tudjuk, előbb ki kell jelölnünk, hol történtek a mérések. Ezt legjobban a CO koncentrációjának változásából láthatjuk – ahol ebben nagy ugrás van, ott történt meg egy minta égetése.

A gázelemző a NO_x, SO₂ és CO koncentrációját ppm-ben, a CO₂ és O₂ koncentrációját pedig V/V %-ban adja meg. Ezeket a komponensek moláris tömege és moláris térfogata alapján mg/m³-ra számoljuk át. Ez a következőképpen történik (a CO példáján):

$$\text{CO} \left[\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right] = \text{CO}[\text{ppm}] \cdot A \quad (1)$$

ahol az A együttható normál körülmények között 1 ppm-ben lévő mg/m³ gáz mennyiségét jelenti. Az értéke különböző gázok esetén eltérő, számítása:

$$A = \frac{M}{V} \quad (2)$$

ahol:

- M: komponens moláris tömege [g/mol]
- V: 1 mol normál állapotú gáz térfogata (22,41 dm³)

Ezen adatok segítségével számolható a gázok emissziós tényezője, ami azt mutatja meg, hogy az adott tömegű elégetett mintából mekkora tömegű szennyezőanyag keletkezett.

Az emissziós tényező számolása:

$$W_z = \frac{Q_{\text{kemence}} \cdot C_{z,\text{átlag}} \cdot t}{m_{\text{minta}}} \quad (3)$$

ahol:

- Q_{kemence} : égési levegő áramlási sebessége [m³/s]
- $C_{z,\text{átlag}}$: z komponens kibocsátási koncentrációjának átlaga [mg/m³]
- t: mintavétel ideje [s]
- m_{minta} : a behelyezett minta tömege [g]

Az emissziós tényezők minden minta esetében ki lettek számolva.

3.4. A szilárd szennyeződések PAH tartalmának vizsgálata

Az égetési kísérletek során keletkezett, szűrőn felfogott PAH molekulákat egy Agilent 7890A típusú gázkromatográf segítségével detektáltuk, ami Agilent 5975C típusú tömegszelektív detektorral lett felszerelve. A mérések során használt vivőgáz hélium volt.

A gázkromatográfal végzett mérések előtt a mintákat elő kellett készítenünk. Ehhez először 10 µl deuterált PAH kísérő standart oldatot (20 ng/µl) adtunk hozzá. Száradás után a mintákat kémcsőbe helyeztünk, és 10 ml n-pentánt adtunk hozzájuk, majd 30 percig ultrahangos fürdőbe helyeztük. Ezután kb. 1 ml-re töményítettük az oldatokat nitrogén áram segítségével. A keletkezett oldatokhoz 10 µl benzofenon belső standard oldatot (20 ng/µl) adtunk.

A mintákat a gázkromatográf által készített SIM (single ion monitoring) kromatogrammok alapján értékeltük ki.

3.5. PAH molekulák toxicitásának vizsgálata számítógépes módszerekkel

A PAH molekulák toxicitásának vizsgálatához a DNS-sel való kölcsönhatásukat vizsgáltuk meg, amihez molekuláris dokkolást alkalmaztunk.

A molekuláris dokkolás egy olyan módszer, amely segít a makromolekulák, például fehérjék vagy enzimek ligandumokkal való kölcsönhatásának értékelésében. Képes megtalálni a ligandum preferált helyzetét a makromolekulán belül. A preferált hely felhasználható a kötési affinitás előrejelzésére. A molekuláris dokkolás két kulcsfontosságú információja a geometria és az energia[56].

A dokkolási számítások elvégzéséhez számos szoftver áll rendelkezésre. Ezek közül ebben a dolgozatban az AutoDock Vina programot használtam, amelynek segítségével számos lehetséges makromolekula-ligandum komplex állítható elő, és a kiszámított energia értékek alapján rangsorolni lehet őket[57]. A legalacsonyabb dokkolási pontszámmal (energiával) rendelkező komplex lesz a legstabilabb.

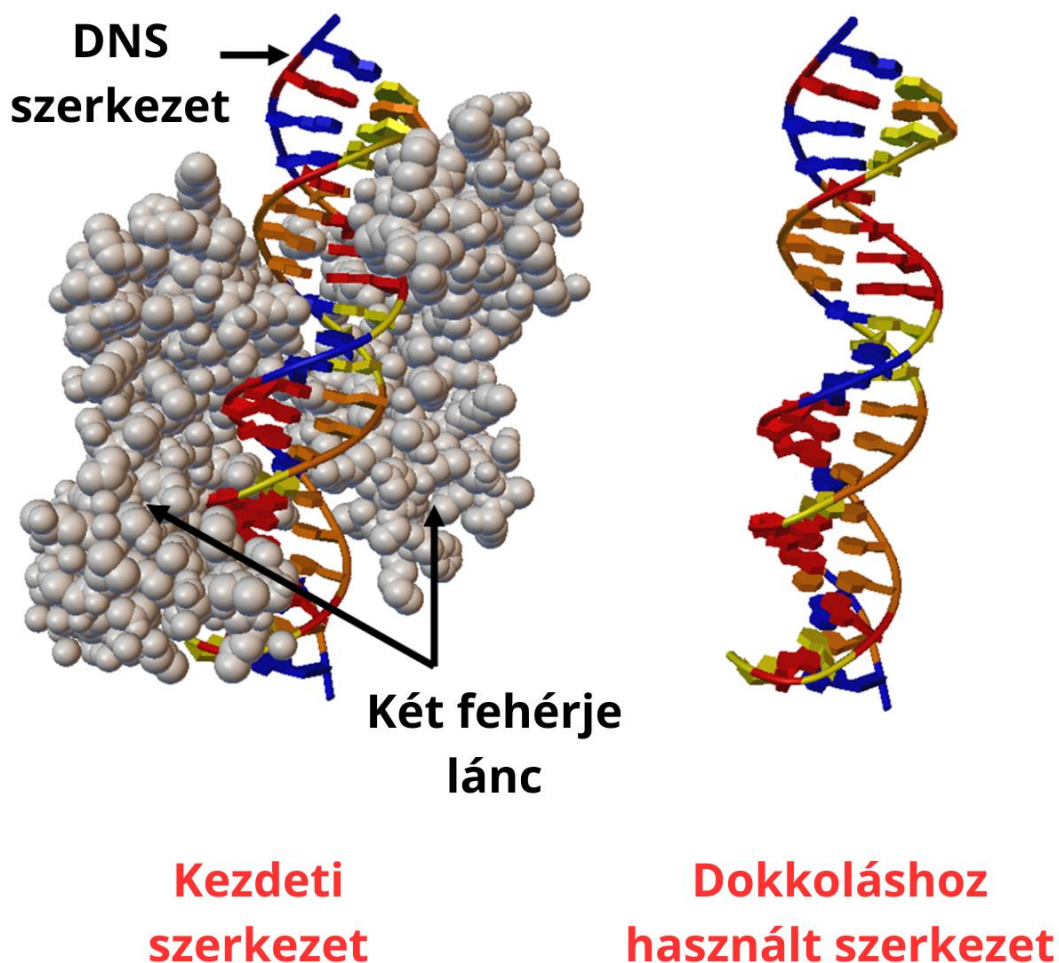
Ahhoz, hogy a PAH-ok emberi egészségre gyakorolt hatását vizsgálni tudjam, ki kellett választanom egy emberi DNS-szerkezet részletet (RCSB Protein Data Base)[58].

A dokkolási folyamat megkezdése előtt viszont számos előzetes előkészítési lépést kell elvégezni.

Először is, preparálni kell a DNS és a ligandum szerkezetét. Ezután meg kell határozni a keresési terület paramétereit a DNS-struktúrában. Mivel a dokkolást a számítógép parancsok sorozatával végzi, ajánlott egy konfigurációs fájl létrehozása is.

I. A DNS-szerkezet előkészítése:

A számítások során használt DNS-szerkezet az RCSB Protein Data Base oldalán érhető el, az 1HF0 PDB azonosító alatt (7. **ábra**)[60]. A DNS-szerkezet röntgendiffrakciós módszerrel lett meghatározva[61].



7. ábra: A DNS-szerkezet az eredetileg kötött két fehérjelánccal (balra) és a dokkoláshoz használt szerkezet (jobbra).

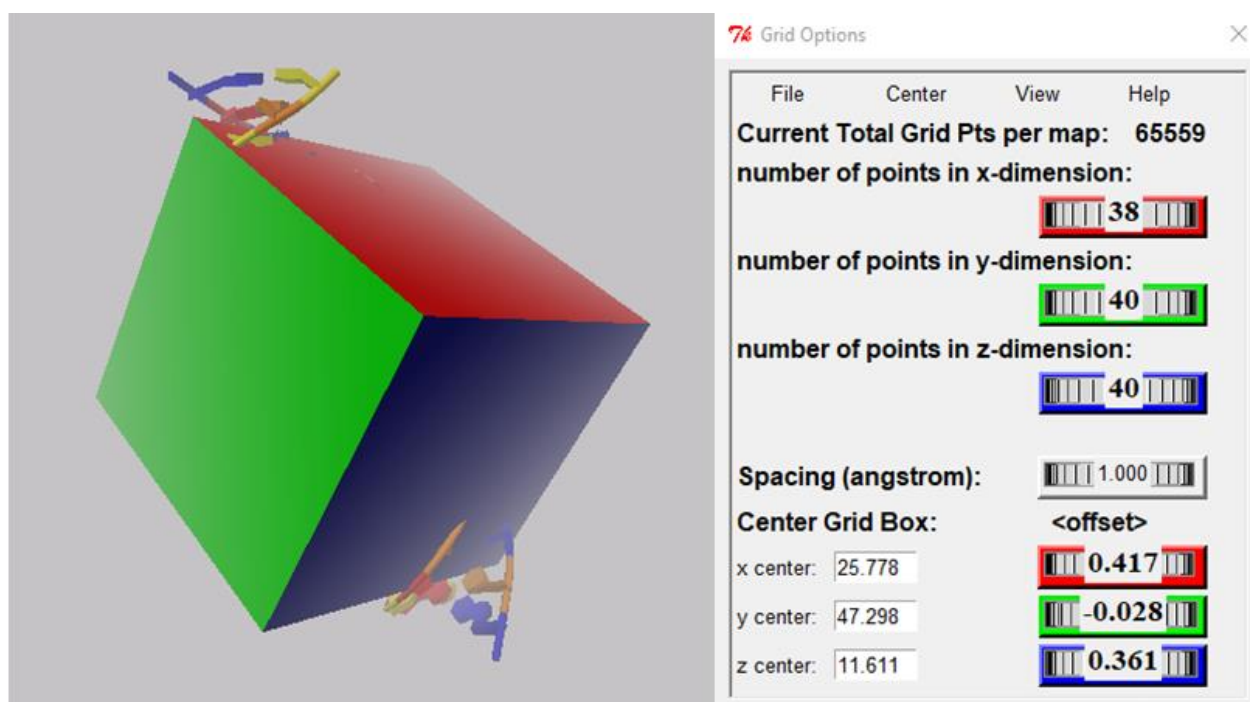
A DNS-szerkezetet eredetileg két fehérjelánc veszi körül. Ezek a dokkolás szempontjából feleslegesek, mivel csak a DNS-szerkezettel való kölcsönhatásokra összpontosítunk, ezért a vízmolekulákhoz hasonlóan eltávolítottam őket (7.ábra). Ezt követően hozzáadtam a poláris hidrogéneket a nehézatomokhoz, és a fájlt a dokkoláshoz használatos pdbqt fájlként mentettük el.

II. A ligandum-szerkezetek előkészítése:

A DNS-t követően a ligandum-szerkezeteket is elő kell készítenünk. A 16 síkbeli szülő PAH molekulát egy korábbi tanulmányból választottuk ki[62]. A nem síkbeli szerkezetek esetén, a molekulák geometriáját közvetlenül a PubChem[59] adatbázisból töltöttük le. A ligandumok geometriáit tartalmazó fájlokat szintén pdbqt fájlként mentettem el.

III. Keresési terület meghatározása:

Az előkészítések után meg kell határozni a keresési terület geometriáját, ezt írja le az úgynevezett „grid box” (8. ábra). A grid box egy kocka alakú térfogatot határoz meg, ahol a dokkolási keresés történik. Az enzimekkel vagy fehérjékkel ellentétben a DNS-nek nincs konkrét aktív helye, ahová a dokkolási keresést összpontosítani kell, ezért azt úgy alakítottam ki, hogy a DNS-láncok nagy részét magába foglalja. Ez úgy irányítja a szoftvert, hogy a keresést szinte a teljes DNS részletre végezze el.



8. ábra: A keresési terület koordinátái (grid box).

Ebben a lépésben a keresési térhez tartozó 3D koordináta-rendszerben egy kockához hasonló alakzat paramétereit kell meghatározni. Ehhez az x, y és z tengelyeken meghatároztam a doboz méreteit. Ezután meg kell adni a doboz középpontjának koordinátáit.

A távolságokat angströmben adjuk meg, s ennek megfelelően a doboz méretei x dimenzióban 38, az y- és z-dimenzióban egyaránt 40. A doboz középpontjának x koordinátája 25,778 (Å), y koordinátája 47,298 (Å), z koordinátája pedig 11,611 (Å).

IV. A konfigurációs fájl létrehozása:

Az össze korábban tárgyalt paramétert egy konfigurációs fájlban foglaljuk össze, amelyben a receptor és a ligandum pdbqt fájljait is definiáljuk.

A fájl felépítése a következő:

- Definiáljuk a receptor (DNS) és a ligandum (PAH) fájlokat.
- Megadjuk a kimeneti fájl nevét.
- Meghatározzuk a keresési terület geometriáját.
- Opcionálisan hozzáadható egy ún. „kimerítő paraméter”, amely meghatározza, hogy a szoftver mennyire ragaszkodik a megfelelő pozíció megtalálásához egy ligandum esetében.

V. **Dokkolás:**

Mivel az Autodock Vina szoftver nem rendelkezik végrehajtó felülettel, a parancssoron keresztül kell futtatni.

Először meg kell határozni az előkészített fehérje (ebben az esetben DNS) és ligandum pdbqt fájlok helyét.

Ezután a Vina szoftvert a merevlemezen található végrehajtó fájl megkeresésével lehet futtatni. Ugyanebben a parancssorban meg kell adni a konfigurációs fájl, valamint a log fájl nevét. Az ENTER billentyű lenyomásával elindulhat a dokkolás.

Ezt a dokkolási műveletet 27 ligandummal megismételtem. A dokkolási számítások végén a dokkolás energetikáját tartalmazó kimeneti pdbqt fájlok és log fájlok jöttek létre.

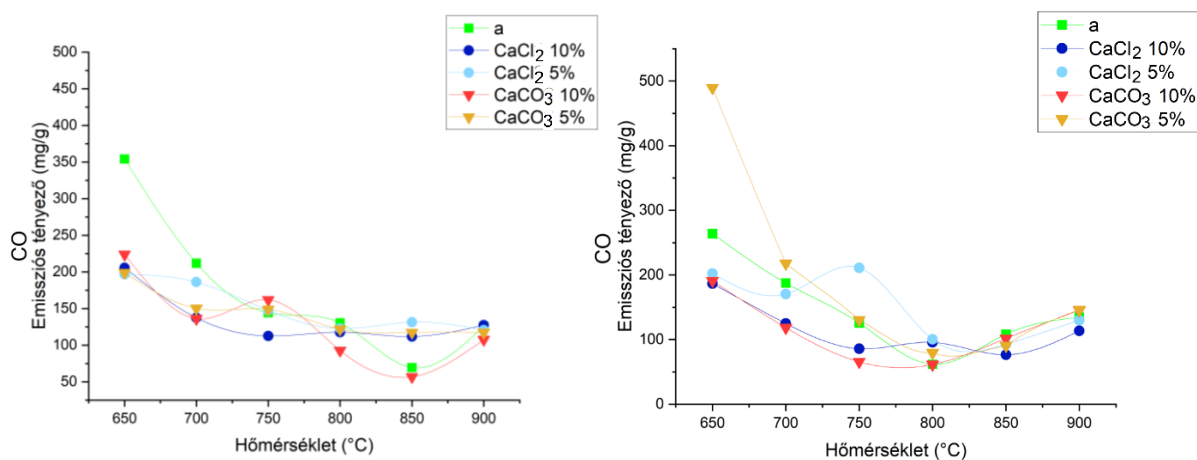
Sikeres dokkolás után a szoftver minden PAH számára generálja az összes lehetséges pozíciót. Ezek közül a legalacsonyabb dokkolási pontszámmal rendelkező pozíciót vesszük figyelembe és használjuk fel az elemzésben.

4. Eredmények, következtetések

4.1. Füstgáz emissziós eredmények

A friss referencia minták esetében megfigyelhetjük, hogy a CO emissziós értéke a hőmérséklet növekedésével csökken (9.ábra). Az adalékanyagok változóan hatottak az emisszióra, CO emissziós tényező csökkentő hatásuk az alacsonyabb hőmérsékleteken (650°C és 700°C) érvényesült a legjobban.

I. CO emissziós tényező



9. ábra: CO emissziós eredmények a friss (bal), illetve öregített (jobb) minták esetén a különböző hőmérsékleteken. A mintákhoz adott adalékok különböző formákkal és színekkel lettek jelölve (zöld négyzet - alap recept/referencia, piros háromszög – 10 % CaCO₃, narancssárga háromszög – 5% CaCO₃, sötétkék kör – 10% CaCl₂, világoskék kör – 5% CaCl₂).

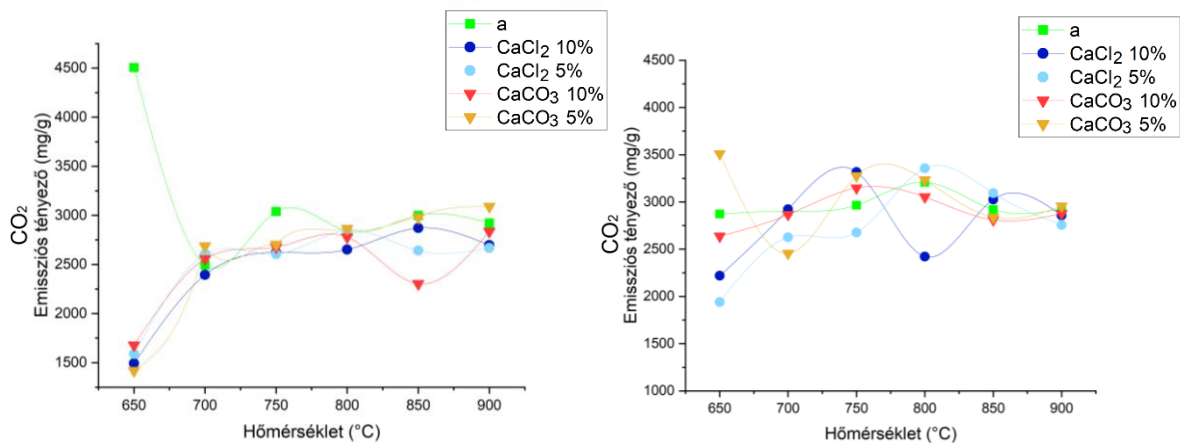
Az adalékanyagok emisszió csökkentése az alacsonyabb hőmérsékleteken következett be. A CaCl₂-dal adalékolt minták emissziója általában magasabb volt, mint a CaCO₃-tal adalékolt mintáké. A 10%-os adalékolt minták emissziója általában alacsonyabb volt.

Az öregített minták esetében is megfigyelhető az emisszió csökkenése a hőmérséklet növekedésével. A referencia, illetve adalékolt minták CO emissziós tényező értéke hasonló ütemben változott. Az öregített minták esetében is igaz, hogy az adalékolt minták esetében a CaCl₂-t tartalmazó minták emissziója magasabb, illetve a 10% adalékanyag tartalmú minták emissziója általában a legalacsonyabb.

A CO emisszió mértéke a friss és öregített minták esetében hasonló.

II. CO₂ emissziós tényező

A friss minták esetében 650°C-on az adalékolt minták emissziója harmada a referencia mintáénak (10.ábra). Az ezen a hőmérsékleten mért emissziós értékek kiúgróan magasak a referencia minta esetében, illetve alacsonyak az adalék anyagok esetén a további hőmérsékletekhez képest. A 700-900 °C-on mért emissziós értékek esetén kisebb mértékű növekedés tapasztalható, általában az adalékolt minták emissziós értéke kisebb.

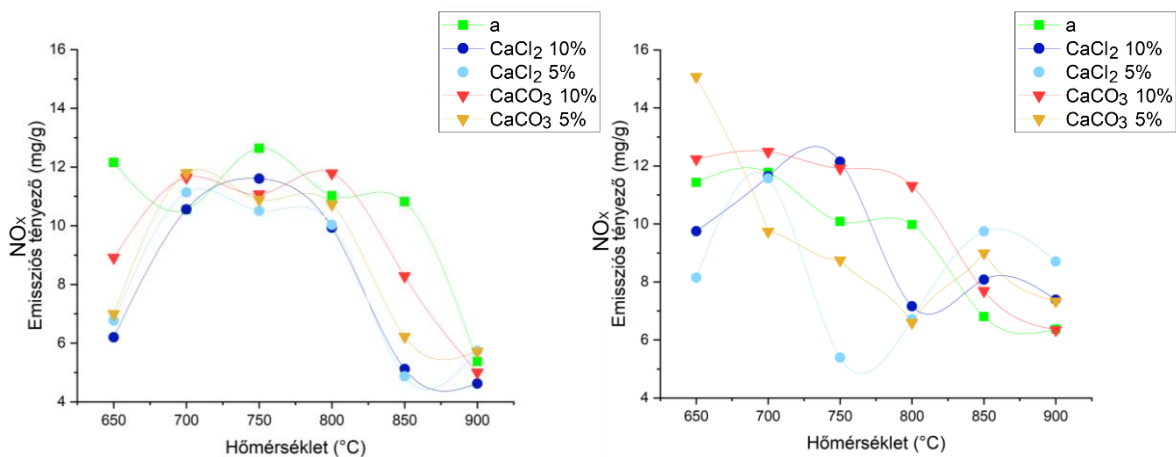


10. ábra: CO₂ emissziós eredmények a friss (bal), illetve öregített (jobb) minták esetén a különböző hőmérsékleteken. A mintákhoz adott adalékok különböző formákkal és színekkel lettek jelölve (zöld négyzet - alap recept/referencia, piros háromszög – 10 % CaCO₃, narancssárga háromszög – 5% CaCO₃, sötétkék kör – 10% CaCl₂, világoskék kör – 5% CaCl₂).

Az öregített minták emissziója között már nagyobb különbségek láthatóak egy hőmérsékleten belül, a hőmérséklet növekedésével ezek a különbségek jelentősen lecsökkennek. A hőmérséklet és a hozzáadott adalékanyagok hatása ebben az esetben nem egyértelmű. Változó az is, hogy melyik adalékanyag, illetve melyik százalékos összetétel okozza az alacsonyabb emissziót.

III. NO_x emissziós tényező

Az NO_x kibocsátás a hőmérséklet növekedésével először nő, majd az optimum hőmérsékletet elérve csökken (11.ábra). 650, 750 és 850 °C-on az adalékanyagokkal ellátott minták emissziója alacsonyabb, mint a referencia anyagé. A CaCl₂ tartalmú minták emissziója általában alacsonyabb. Változó, hogy az 5%-os és 10%-os minták közül melyik eredményez alacsonyabb emissziót.



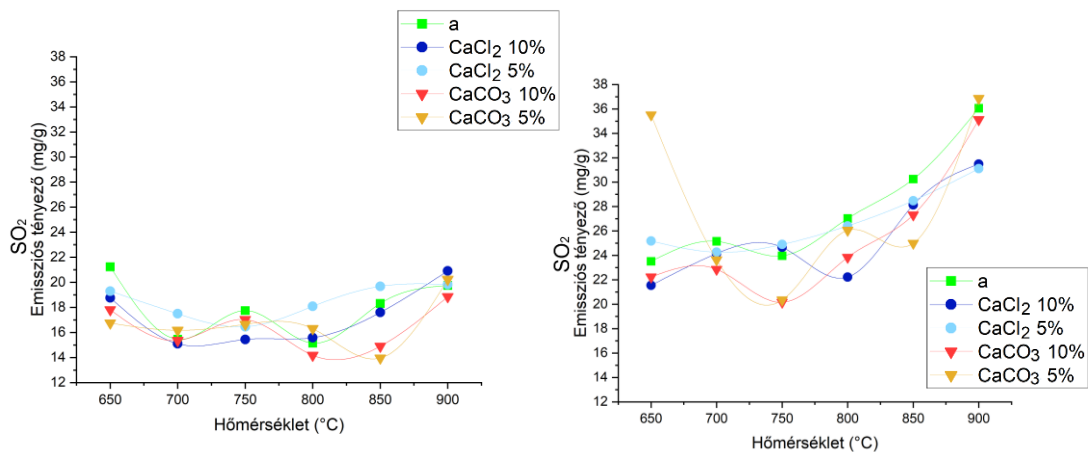
11. ábra: NO_x emissziós eredmények a friss (bal), illetve öregített (jobb) minták esetén a különböző hőmérsékleteken. A mintákhoz adott adalékok különböző formákkal és színekkel lettek jelölve (zöld négyzet - alap recept/referencia, piros háromszög – 10 % CaCO₃, narancssárga háromszög – 5% CaCO₃, sötétkék kör – 10% CaCl₂, világoskék kör – 5% CaCl₂).

Amíg a friss referencia minták esetén az optimum hőmérsékletig általában növekedett, azt követően pedig csökkent az NO_x emissziós tényező értéke, addig az öregített referencia minták esetén az NO_x emissziós tényező értéke csökkentő tendenciát mutat. 700-850 °C-on az 5%-os adalékolt minták emissziója lényegesen kisebb. 850-900 °C-on pedig a referencia minták emissziója lett a legalacsonyabb.

Az öregített minták égetése általában magasabb emisszióval járt, mint a friss mintáké.

IV. SO₂ emissziós tényező

A hőmérséklet növekedésével a minták emissziója általában először csökken, majd ismét nő (12. ábra). A CaCO₃ tartalmú minták tudták a legkisebb emissziókat eredményezni. Két esetben (650 és 750 °C-on) az adalékolt minták jelentősen csökkentették az emissziót, a többi esetben viszont a referencia minták emissziója volt alacsonyabb.



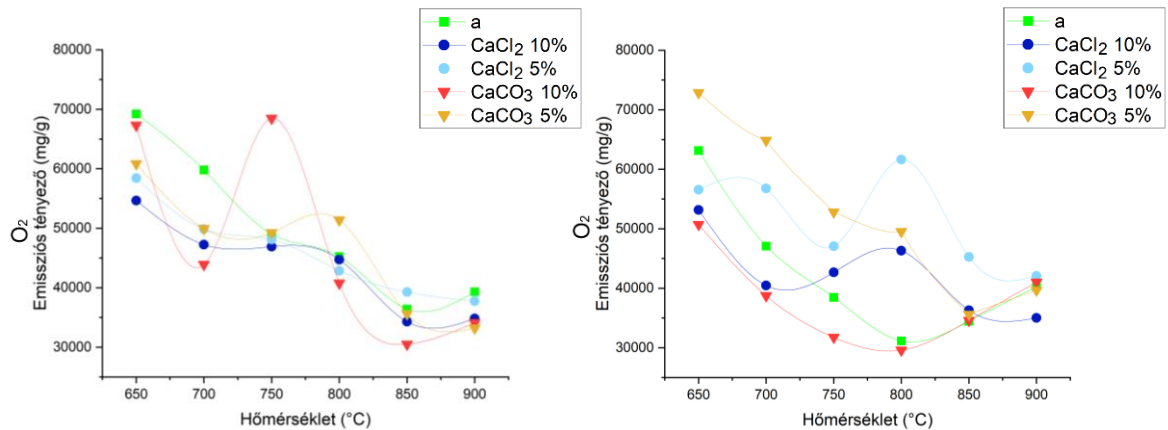
12. ábra: SO₂ emissziós eredmények a friss (bal), illetve öregített (jobb) minták esetén a különböző hőmérsékleteken. A mintákhoz adott adalékok különböző formákkal és színekkel lettek jelölve (zöld négyzet - alap recept/referencia, piros háromszög – 10 % CaCO₃, narancssárga háromszög – 5% CaCO₃, sötétkék kör – 10% CaCl₂, világoskék kör – 5% CaCl₂).

A legtöbb esetben az adalékanyagok csökkentették az emissziót. Inkább a CaCO₃-tal adalékolt minták emissziója volt alacsonyabb, a magasabb hőmérsékleteken viszont a CaCl₂-dal adalékolt minták is jelentősen csökkentették az emissziót. A SO₂ kibocsátás a hőmérséklet növekedésével nő.

Az öregített minták emissziója jelentősen magasabb volt a friss mintáknál.

V. O₂ emissziós tényező

Az O₂ emissziója a hőmérséklet növekedésével csökken (**13.ábra**). Az adalékanyaggal ellátott minták emissziója általában alacsonyabb, mint a referencia mintáké, azon belül is a 10%-os adalékolt mintáké. Ez alól egy kivétel volt, 750 °C-on a 10%-os CaCO₃-tal adalékolt minta emissziója.



13. ábra: O₂ emissziós eredmények a friss (bal), illetve az öregített (jobb) minták esetén a különböző hőmérsékleteken. A mintákhoz adott adalékok különböző formákkal és színekkel lettek jelölve (zöld négyzet - alap recept/referencia, piros háromszög – 10 % CaCO₃, narancssárga háromszög – 5% CaCO₃, sötétkék kör – 10% CaCl₂, világoskék kör – 5% CaCl₂).

Az öregített minták esetében is csökken az emisszió a hőmérséklet növekedésével. Az 5%-os adalékolt minták emissziója a legtöbb esetben nagyobb volt. A legalacsonyabb emissziót a 10%-os CaCO₃-os minták eredményezték.

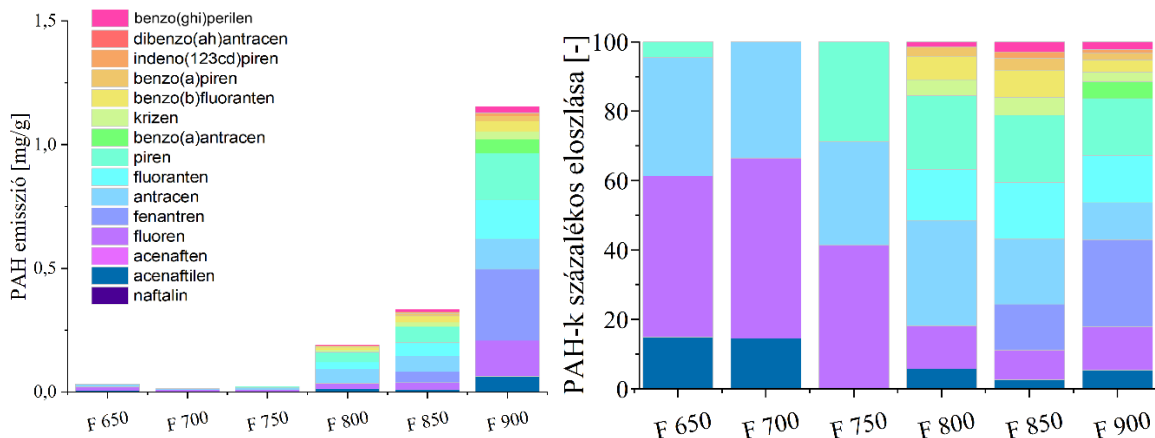
A tüztér hőmérséklet növekedésével a CO és O₂ emissziós tényező csökken, ami az égési feltételek kedvezőbbé válását jelzi.

Az eredmények segítségével az alábbi két következtetéseket vonhatjuk le[63], [64], [65], [66].

- I. **CaCl₂ adagolásával** a keletkező füstgázban csökken a SO₂ és CO₂ koncentrációja. Hátránya viszont, hogy hozzáadásával kloridtartalmú szennyezők jelennek meg, illetve megnőhet a szerves szilárd részecskék mennyisége is. Jelenléte hatással lehet a CO₂, illetve a CO arányára, hiszen megváltoztatja az égési hőmérsékletet és az oxidációs környezetet.
- II. **CaCO₃ adagolásával** a keletkező füstgázban megnő a CO₂ koncentrációja, viszont csökkenti a SO₂ koncentrációját. Ebben az esetben is megnőhet a szerves szilárd részecskék mennyisége. Mérsékli a NO_x képződést, de növelheti a CO kibocsátást a tüztér hőmérséklet csökkenése miatt.

4.2. Égés során keletkezett PAH molekulák

Referencia minták

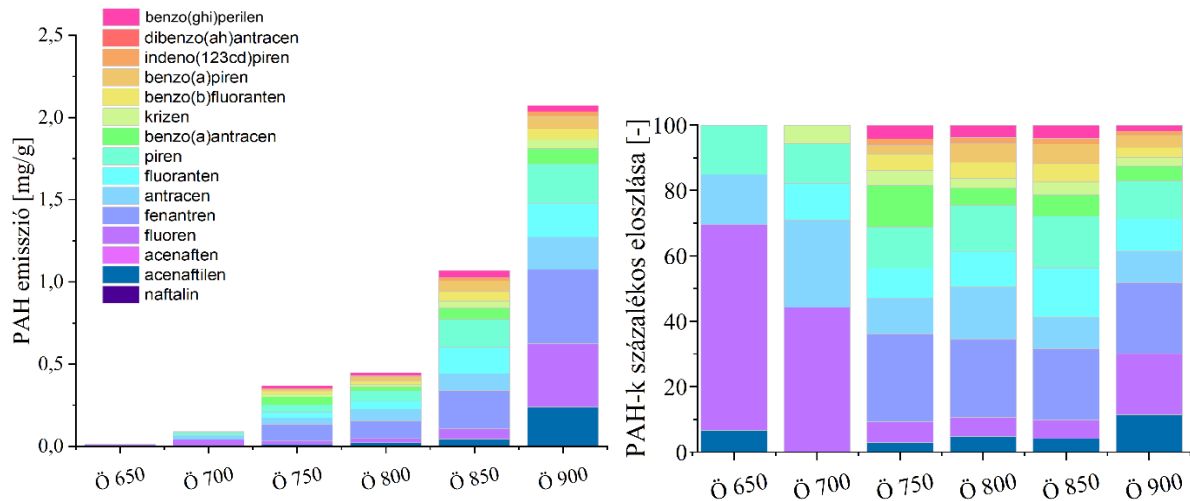


14. ábra: A friss referencia minták PAH emissziója a vizsgát hőmérsékleteken. A bal oldali ábrán a PAH-ok koncentrációja, a jobb oldali ábrán pedig a százalékos eloszlásuk látható. A különböző színek a különböző PAH molekulákat jelölik.

Az alacsonyabb hőmérsékleteken a friss referencia minták PAH emissziós értéke rendkívül alacsony, a hőmérséklet növekedésével viszont ez az érték növekedni kezd (14. ábra). A legmagasabb hőmérsékleten, 900°C-on már jelentősebb PAH emissziós tényező figyelhető meg.

650-750°C-on csupán 4 PAH molekula emissziója látható, ezek a piren, antracén, fluoren és acenaftilén. 800°C-tól már a legtöbb vizsgált PAH molekula emittál. A friss minták esetében

650 és 750°C között a legnagyobb emissziós értékeket a fenantrén és pirén esetében mértem, viszont jelentős a fluorén, antracén és fluorantén emissziós tényező értéke is.



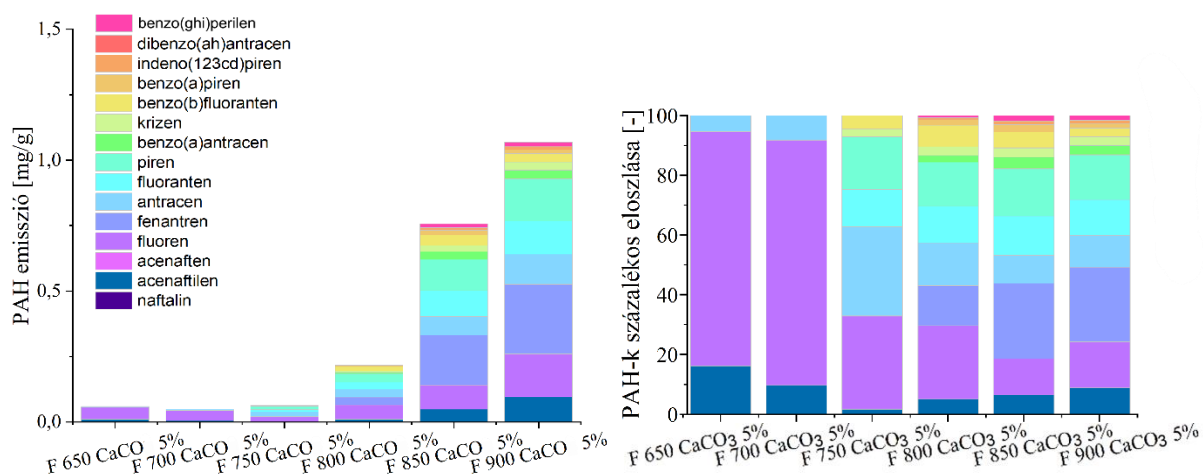
15. ábra: Az öregített referencia minták PAH emissziója a vizsgált hőmérsékleteken. A bal oldali ábrán a PAH-ok koncentrációja, a jobb oldali ábrán pedig a százalékos eloszlásuk látható. A különböző színek a különböző PAH molekulákat jelölik.

Az öregített minták égetéséből származó PAH-ok emissziója nagyobb a friss mintákénál, a hőmérséklet növekedésével az emisszió is folyamatosan növekszik (**15. ábra**). 650°C-on itt is a pirén, antracén, fluorén és acenaftilén emittál, itt viszont már kisebb hőmérsékleten, 750°C-tól látható a legtöbb PAH vegyület emissziója.

Alacsonyabb hőmérsékleten (<700 °C) legnagyobb emissziós értékeket a fenantrén, az antracén és a pirén esetében mértem, de 750 °C-tól kezdve jelentős a nagyobb molekula tömeggel rendelkező PAH-ok emissziója is, mint például benzo(a)antracéné.

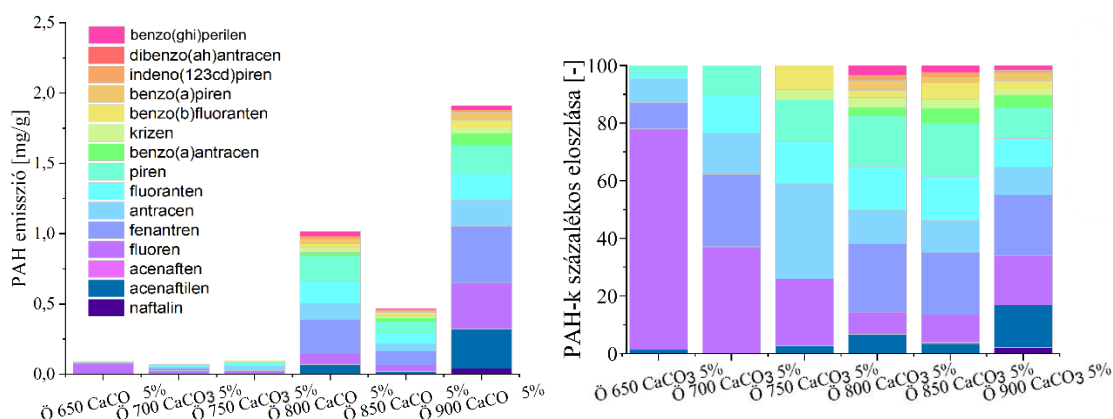
Tehát az öregített PUR hab égetése esetén a PAH-ok kibocsátása eltolódik a több gyűrűvel rendelkező PAH-ok felé.

CaCO₃ – 5% adalékanyagú minták



16. ábra: A friss 5%-os CaCO₃ adalékanyaggal ellátott minták PAH emissziója a vizsgát hőmérsékleteken. A bal oldali ábrán a PAH-ok koncentrációja, a jobb oldali ábrán pedig a százalékos eloszlásuk látható. A különböző színek a különböző PAH molekulákat jelölik.

Az 5%-nyi CaCO₃-tal adalékolt friss minták PAH emissziója hasonló a referencia mintákéhoz (16. ábra). 650-700°C-on itt csak három féle PAH vegyület emittál, az acenaftilén, fluoren és antracén. A referencia mintáktól ellentétben itt már 750°C-on is emittálnak nagyobb molekulatömegű PAH-ok, azonban a 3 gyűrűvel rendelkező PAH-ok részaránya még mindig jelentős marad. Az 5%-nyi CaCO₃ az égetésből keletkező PAH-ok kibocsátását a kevesebb gyűrűvel rendelkező PAH-ok felé tolja el.

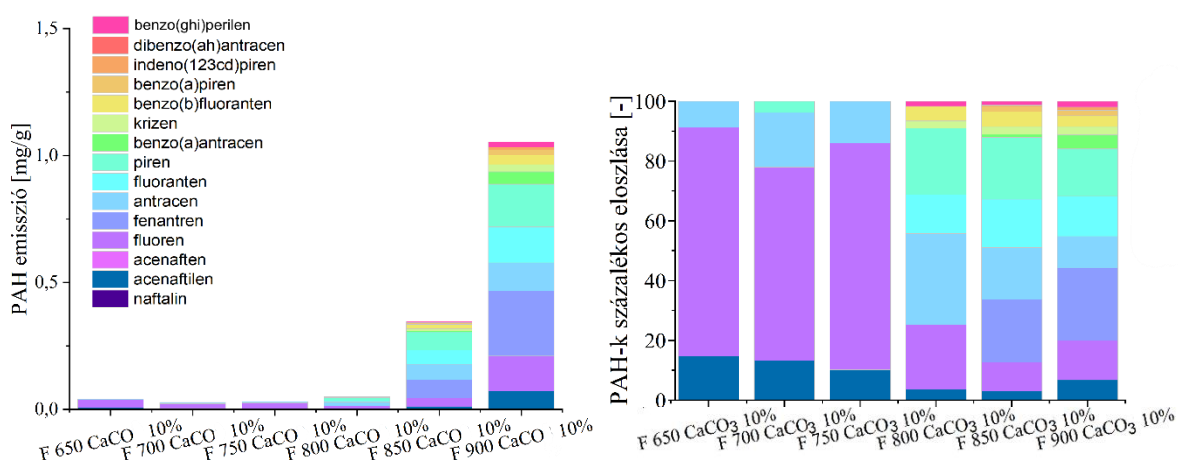


17. ábra: Az öregített 5%-os CaCO₃ adalékanyaggal ellátott minták PAH emissziója a vizsgát hőmérsékleteken. A bal oldali ábrán a PAH-ok koncentrációja, a jobb oldali ábrán pedig a százalékos eloszlásuk látható. A különböző színek a különböző PAH molekulákat jelölik.

Az öregített minták esetében az alacsonyabb hőmérsékleteken történő égetés során 5 típusú PAH emittál, a referencia mintáktól ellentétben itt 650°C-on már a pirén is megfigyelhető (17. ábra). A nagy molekulatömegű PAH-ok emissziója viszont már csak később, 800°C-tól jelenik meg. 850°C-on az emisszió alacsonyabb, mint 800°C-on, megtörve az eddigi tendenciát. Az emisszió itt is nagyobb a friss mintákéhoz képest. Az öreg minták esetén is kis mértékben, de a mintához adagolt 5%-nyi CaCO₃ a kevesebb gyűrűvel rendelkező PAH-ok képződését segíti elő.

A legnagyobb emissziókat a fenantrén, fluorén és acenaftilén esetében mértem.

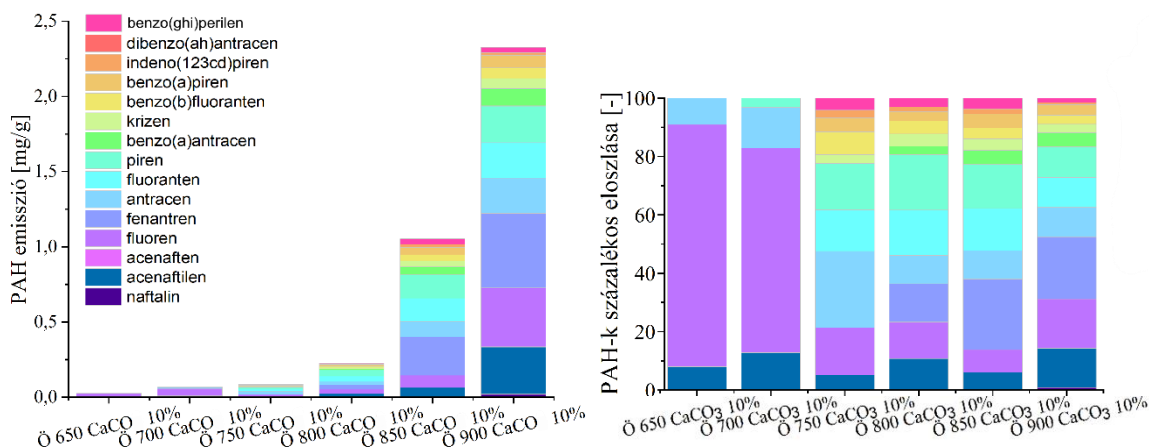
CaCO₃ – 10% adalékanyagú minták



18. ábra: A friss 10%-os CaCO₃ adalékanyaggal ellátott minták PAH emissziója a vizsgált hőmérsékleteken. A bal oldali ábrán a PAH-ok koncentrációja, a jobb oldali ábrán pedig a százalékos eloszlásuk látható. A különböző színek a különböző PAH molekulákat jelölik.

A 10%-nyi CaCO₃ adalékolt friss minták égetéséből származó PAH-ok emissziója egészen 800°C-ig alacsony, az adalékanyag jelentősen csökkentette (18. ábra). 650°C-on csak 3 PAH molekula emittál, a fluorén, acenaftilén és antracén. 850-900°C-on itt is magasabb az emisszió a referencia mintákhoz hasonlóan. A nagy molekulatömegű PAH-ok emissziója a referencia mintákétól alacsonyabb. Magasabb hőmérsékleten a legnagyobb emissziót a fenantrén és pirén esetében mértem. A 10%-nyi CaCO₃ jelen esetben is a kisebb molekulatömegű PAH-ok képződését segítette elő.

A legnagyobb emissziót a fenantrén és pirén esetében mértem.

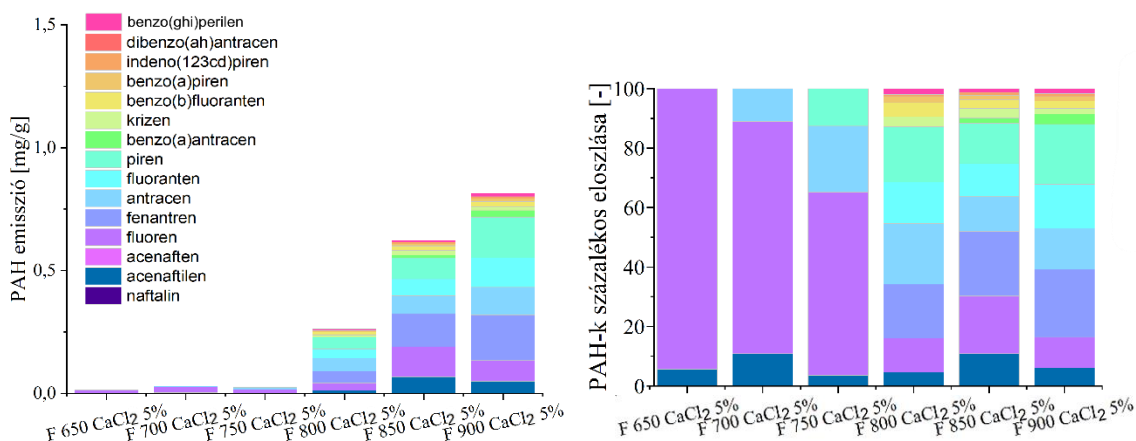


19. ábra: Az öregített 10%-os CaCO₃ adalékanyaggal ellátott minták PAH emissziója a vizsgát hőmérsékleteken. A bal oldali ábrán a PAH-ok koncentrációja, a jobb oldali ábrán pedig a százalékos eloszlásuk látható. A különböző színek a különböző PAH molekulákat jelölik.

Az öregített minták égetéséből származó PAH-ok emissziója a hőmérséklet növekedésével növekszik (19. ábra). Az emisszió a friss mintákéhoz képest magasabb. 800°C-ig a PAH emisszió jelentősen lecsökkent, a magasabb hőmérsékletek emissziója viszont közel azonos a referencia mintákéhoz. 650°C-on 3 molekula, a fluorén, acenaftilén és az antracén emittál. A nagy molekulatömegű PAH-ok emissziója már 750°C-on elkezdődik.

A legnagyobb emissziókat a fenantren, fluoren és acenaftilén esetében mértem, de jelentős a pirén, fluorantén és antracén emissziója is. A PAH-ok kibocsátása ebben az esetben is a kevesebb gyűrűvel rendelkező PAH-ok képződése felé tolódott el.

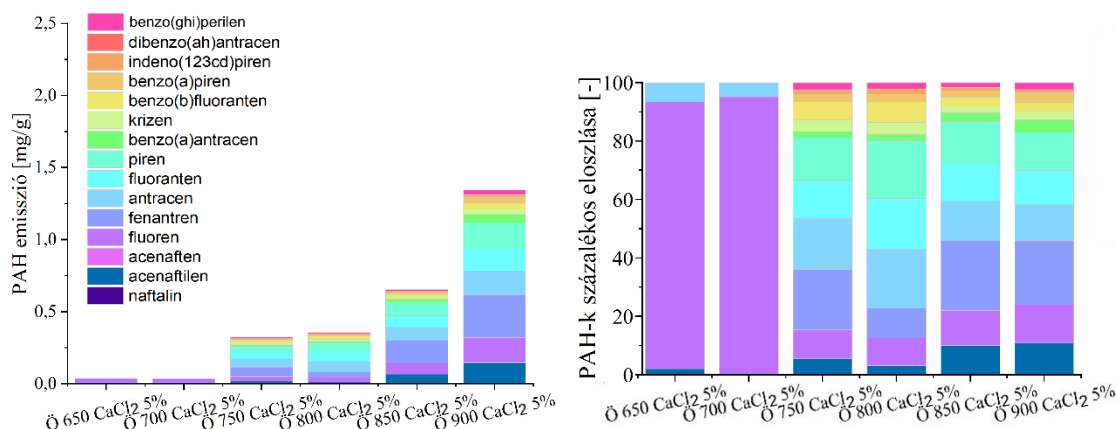
CaCl₂ – 5% adalékanyagú minták



20. ábra: A friss 5%-os CaCl₂ adalékanyaggal ellátott minták PAH emissziója a vizsgát hőmérsékleteken. A bal oldali ábrán a PAH-ok koncentrációja, a jobb oldali ábrán pedig a százalékos eloszlásuk látható. A különböző színek a különböző PAH molekulákat jelölik.

Az 5%-nyi CaCl_2 adalékolt friss minták esetében 650°C -on történő égetés során csupán két PAH molekula, a fluorén és az acenaftilén emittál (20. ábra). Az emisszió itt már a magasabb hőmérsékleteken is lényegesen alacsonyabb. A nagy molekulatömegű PAH-ok 800°C -tól figyelhetőek meg.

A legmagasabb emissziókat a pirén és a fenantrén esetében mértem. A CaCl_2 adalék, hasonlóan a CaCO_3 -hoz, a kisebb molekulatömegű PAH-ok képződését segítette elő.

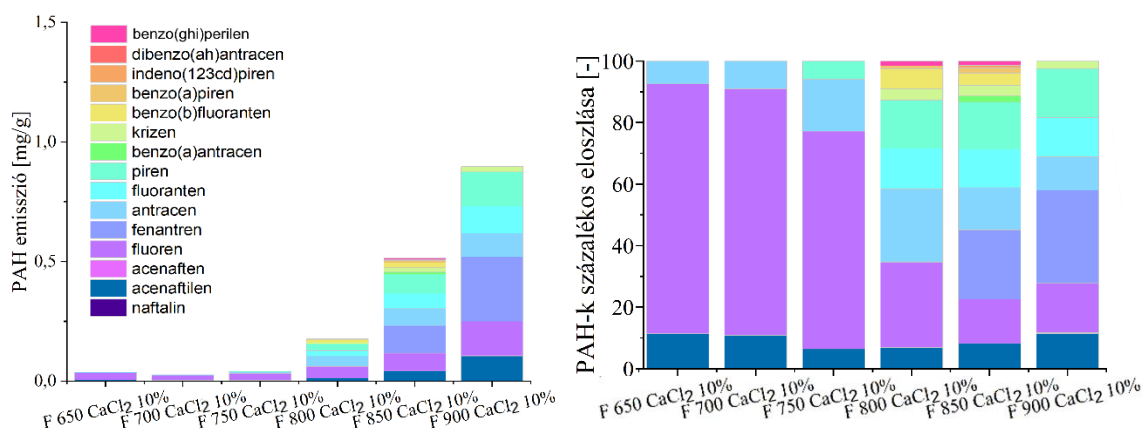


21. ábra: Az öregített 5%-os CaCl_2 adalékanyaggal ellátott minták PAH emissziója a vizsgát hőmérsékleteken. A bal oldali ábrán a PAH-ok koncentrációja, a jobb oldali ábrán pedig a százalékos eloszlásuk látható. A különböző színek a különböző PAH molekulákat jelölik

Az öregített minták égetéséből származó PAH emisszió ebben az esetben is magasabb a friss mintáknál (21. ábra). 650°C -on 3 PAH, a fluorén, antracén és acenaftilén emittál. Az emisszió a hőmérséklet növekedésével növekszik, a nagy molekulatömegű PAH molekulák már 750°C -tól megjelennek. Az emisszió a referencia mintákhoz képest alacsonyabb.

A legnagyobb emissziókat itt is a pirén és a fenantrén esetében mértem, de jelentős a fluorantén, antracén, fluorén és acenaftilén emissziója is. A CaCl_2 PAH csökkentő hatása nem csak a kevesebb gyűrűvel rendelkező PAH molekulák képződésében, hanem a teljes PAH mennyiség csökkenésében is megfigyelhető.

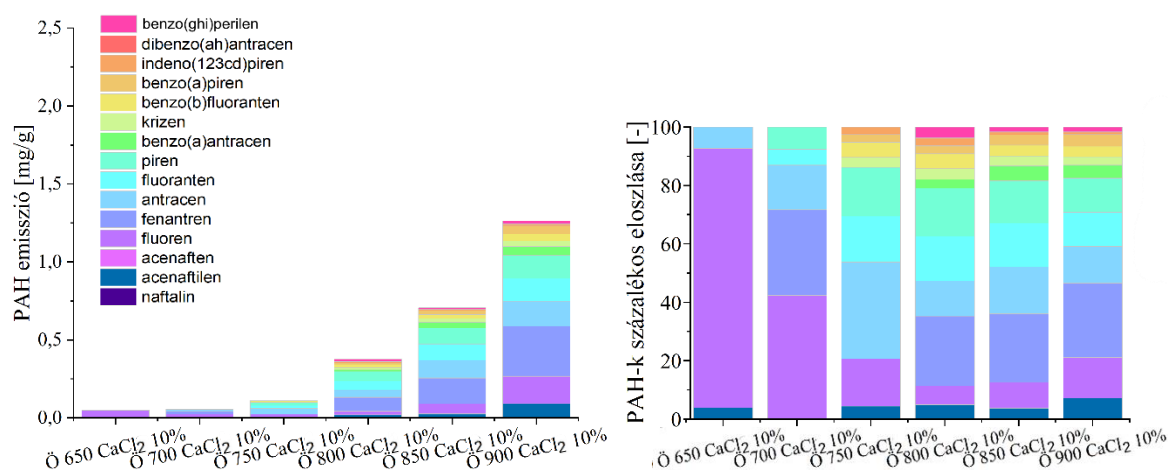
CaCl₂ – 10% adalékanyagú minták



22. ábra: A friss 10%-os CaCl₂ adalékanyaggal ellátott minták PAH emissziója a vizsgát hőmérsékleteken. A bal oldali ábrán a PAH-ok koncentrációja, a jobb oldali ábrán pedig a százalékos eloszlásuk látható. A különböző színek a különböző PAH molekulákat jelölik.

A 10%-nyi CaCl₂-dal adalékolt friss minták 650°C-on történő égetése során csak 3 PAH molekulát, fluorént, acenaftilént és antracént emittálnak. Az emisszió 750°C-ig rendkívül alacsony, a nagyobb molekulatömegű PAH-ok emissziója csak 800°C-on kezdődik meg, 900°C-on viszont ezek emissziója jelentősen visszaszorul.

A legnagyobb emissziókat itt a fenantren és piren esetén mértem, jelentős még a fluoren, acenaftilen, fluorantén és antracén emisszió is.



23. ábra: Az öregített 10%-os CaCl₂ adalékanyaggal ellátott minták PAH emissziója a vizsgát hőmérsékleteken. A bal oldali ábrán a PAH-ok koncentrációja, a jobb oldali ábrán pedig a százalékos eloszlásuk látható. A különböző színek a különböző PAH molekulákat jelölik.

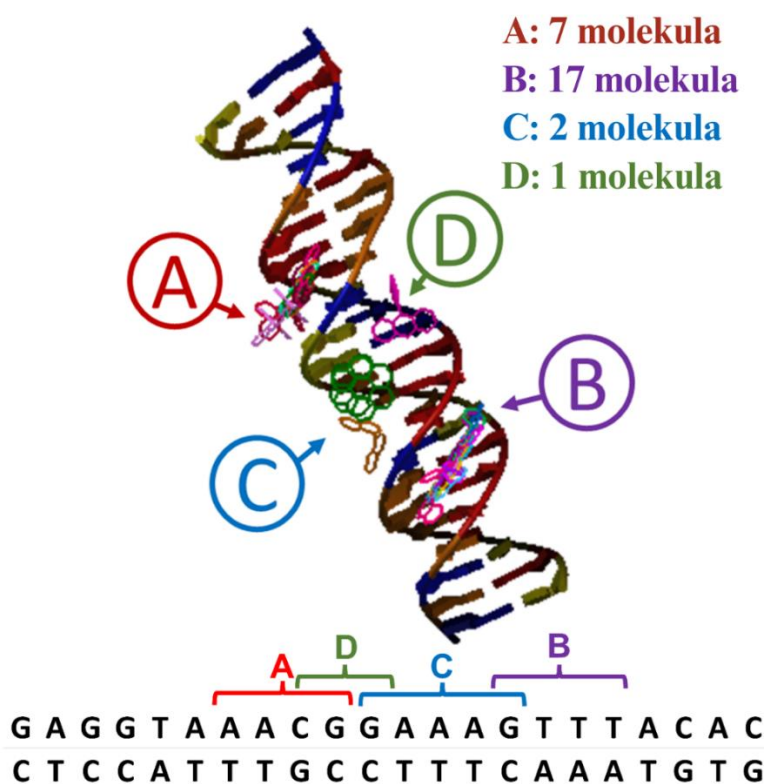
Az öregített minták PAH emissziója kis mértékben nagyobb a friss mintákétól. 650°C-on itt is ugyanaz a 3 PAH vegyület emittál, a nagyobb molekulatömegű PAH-ok emissziója viszont a referencia mintákhoz hasonlóan már 750°C-on megkezdődik, az emisszió itt viszont lényegesen alacsonyabb.

A legnagyobb emissziókat a fenantrén, fluorén, antracén, fluorantén és pirén esetében mértem. A CaCl₂ PAH csökkentő hatása nem csak a kevesebb gyűrűvel rendelkező PAH molekulák képződésében, hanem a teljes PAH mennyiség csökkenésében is megfigyelhető.

4.3. Dokkolás eredményei

A dokkolási eredmények az Autodock Tools szoftver segítségével vizualizálhatók, amely lehetővé teszi a DNS szerkezet és a dokkolt PAH-ok egymáshoz képesti elhelyezkedésének megjelenítését, valamint a síkbeli és térbeli PAH-ok legjobban illeszkedő helyének együttes elemzését.

Összesen négy olyan hely van, ahol a molekulák feldúsulnak, ezeket a helyeket „A”, „B”, „C” és „D”-vel jelöltem (24. ábra).



24. ábra: A vizsgált policiklikus aromás szénhidrogének (PAH-ok) legjobban illeszkedő pozíciói a 22 nukleotid hosszú emberi DNS-szekvencia körül (PDB azonosító: 1HF0)

Mind a síkbeli, mind a térbeli molekulák számára a *B* volt a legkedvezőbb pozíció. 27 molekulából 17 került oda (9 síkbeli és 5 térbeli). A következő legjobban illeszkedő pozíció az *A*, 7 szerkezettel (4 síkbeli és 3 térbeli molekula). 2 térbeli molekula került a *C*, míg csak egy térbeli PAH preferálta a *D* pozíciót.

A síkbeli, szülő PAH molekulák kizárólag az *A* és *B* pozícióban helyezkedtek el. Általában mindig a *B* pozícióhoz kapcsolódtak, kivéve a P-8, P-9, P-10 és P-13 molekulákat.

A térbeli molekulák sokkal jobban szétszóródtak, és mind a négy pozícióba megtalálhatóak voltak, azonban ezek a molekulák is túlnyomórészt a *B* helyhez kapcsolódtak, kivéve az NP-2, NP-9 és NP-11-et, amelyek az *A* helyhez kapcsolódtak, míg az NP-1 és NP-8 a *C* helyet, az NP-4 pedig a *D* helyet preferálta.

Az eredmények arra utalnak, hogy a legpreferáltabb helyek a *B* és az *A*, de mivel a térbeli molekulák a DNS szerkezet más régióival (*C* és *D*) is kölcsönhatásba léphetnek, ezek a helyek is fontosak lehetnek. A dokkolási pontszámokat és a DNS-szerkezeten legjobban illeszkedő pozíciókat az alábbi táblázat tartalmazza.

3. táblázat: A dokkolási energiák eredményei és a PAH-ok által preferált illeszkedési pozíciók. A legstabilabb molekulákat piros színnel, az égetési vizsgálatok során legnagyobb emissziót adó molekulákat pedig kék színnel jelöltük.

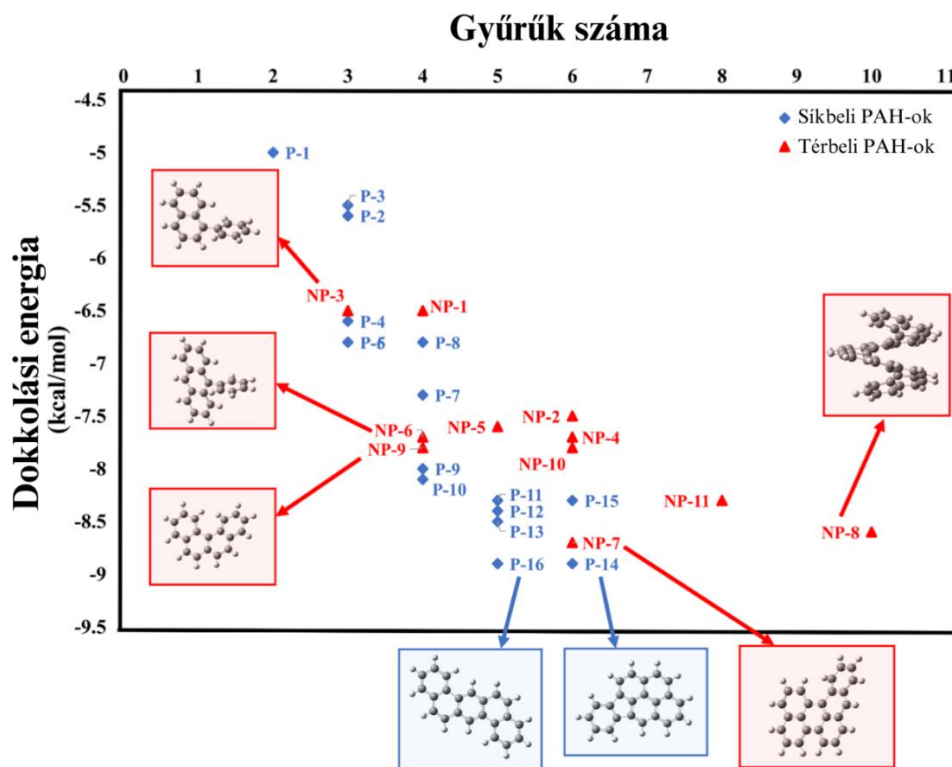
PAH molekula neve	Kódja	Gyűrűinek száma	Elhelyezkedés	Dokkolási energia (kcal/mol)
Naftalin	P-1	2	B	-5.0
Acenaftilén	P-2	3	B	-5.6
Acenaftén	P-3	3	B	-5.5
Fluorén	P-4	3	B	-6.6
Antracén	P-5	3	B	-6.8
Fenantrén	P-6	3	B	-6.8
Fluorantén	P-7	4	B	-7.3
Pirén	P-8	4	A	-6.8
Krizén	P-9	4	A	-8.0
Benz[a]antracén	P-10	4	A	-8.1
Benzo[b]fluorantén	P-11	5	B	-8.3
Benzo[k]fluorantén	P-12	5	B	-8.4
Benzo[a]pirén	P-13	5	A	-8.5
Indeno[1,2,3-cd]pirén	P-14	6	B	-8.9
Benzo[g,h,i]perilén	P-15	6	B	-8.3
Dibenz[a,h]antracén	P-16	5	B	-8.9
1,1'-Binaftalin	NP-1	4	C	-6.5
1,2,3-Trifenilnaftalin	NP-2	6	A	-7.5
1-Fenilnaftalin	NP-3	3	B	-6.5
9,9'-Biantracén	NP-4	6	D	-7.7

9,10-Difenilantracén	NP-5	5	B	-7.6
9-Fenilantracén	NP-6	4	B	-7.7
Benzo(a)perilén	NP-7	6	B	-8.7
Benzo(g)fenantro(3,4-c6,5-c')difenantrén(10)helicén	NP-8	10	C	-8.6
Benzo[c]fenantrén	NP-9	4	A	-7.8
Hexahelicén	NP-10	6	B	-7.8
Rubrén	NP-11	8	A	-8.3

Megfigyelhető, hogy a DNS-szerkezethez legjobban illeszkedő molekulák a két síkbeli indeno[1,2,3-cd]pirén (P-14) és a dibenz[a,h]antracén (P-16), valamint a térbeli szerkezetű benzo(a)perilén (NP-7) -8,9 kcal/mol, -8,9 kcal/mol, illetve -8,7 kcal/mol dokkolási pontszámmal (**3. táblázat**).

Érdeemes megfigyelni azt is, hogy ez a három molekula mind a *B* pozíciót részesíti előnyben, és hogy majdnem ugyanannyi gyűrűből állnak (a P-14 és az NP-7 hat gyűrűt tartalmaz, míg a P-16 öt gyűrűt).

Emiatt az feltételezhető, hogy a molekulában lévő gyűrűk száma és a dokkolási energia között összefüggés van (**25. ábra**).



25. ábra: A vizsgált PAH-ok dokkolási energiái az őket alkotó gyűrűk számának függvényében ábrázolva.

A **25. ábrán** jól látható, hogy a dokkolási pontszám a gyűrűk számának növekedésével csökken, mind a síkbeli, mind a térbeli molekulák esetében, ami egyre stabilabb komplexeket eredményez. Ez a tendencia viszont a térbeli molekulák esetében néhány kivételt mutat. A legstabilabb térbeli komplex (NP-7) 6 gyűrűvel rendelkezik, dokkolási pontszáma -8,7 kcal/mol. Ez a molekula sokkal kisebb, mint a legnagyobb vizsgált molekula (NP-8), ami 10 gyűrűvel rendelkezik, dokkolási pontszáma -8,6 kcal/mol.

Ez alapján azt is megállapíthatjuk, hogy a térbeli elhelyezkedés jelentős különbséget jelent az azonos számú gyűrűt tartalmazó molekulák között. Az esetek többségében a planáris PAH-ok kötődése preferáltabb, mint a térbeliéké. Ez alól kivételek az NP-3, NP-6, NP-9 és NP-7. Ennek oka, hogy ezek a molekulák vagy sík részekkel rendelkeznek (NP-3 és NP-6 három gyűrűs sík oldallal), vagy a szerkezet teljes alakjában nagyon enyhe a torzió (NP-7 és NP-9). Az NP-8 megerősíti ezt az elméletet, ami a legnagyobb molekula a rendszerben. Mindkét csoportban ennek a molekulának van a legnagyobb torziója, ami spirális alakot eredményez, és dokkolási pontszáma mindössze -8,6 kcal/mol, ami jelentősen kevesebb, mint ami egy 10 gyűrűt tartalmazó molekulától elvárható.

Ezek az eredmények arra utalnak, hogy a molekula térbeli kiterjedése nagyobb hatással van a stabilitásra, és minél kevésbé torz a szerkezet, annál jobban kölcsönhatásba lép a DNS-sel.

Az azonos számú gyűrűvel rendelkező molekulák dokkolási pontszámait is különbséget mutatnak, függetlenül a molekula térbeli helyzetétől. Ez azonban nem csak a geometria hatásának köszönhető, hiszen az azonos számú gyűrűvel rendelkező molekulák nem feltétlenül rendelkeznek azonos számú és természetű atomokkal.

Az is kiderült, hogy bár egyes molekuláknak lehet, hogy pontosan ugyanolyan dokkolási pontszámuk van, nem azonos a gyűrűk és az atomok száma sem. Ilyen jelenségre példa a P-14 és P-16 síkbeli molekulák.

5. Összefoglalás

A poliuretán égetése során keletkező füstgázban a hőmérséklet növekedésével a CO és O₂ emissziója általában csökkent, ami az égés hatékonyságának javulását mutatja. A NO_x kibocsátása a hőmérséklet növekedésével csökken a magas hőmérsékletű oxidációs folyamatoknak köszönhetően. A SO₂ általában a hőmérséklet emelkedésével először csökken, majd növekszik, ami az anyagszerkezet és oxidációs folyamatok összetett hatásait jelzi. Általánosságban elmondható, hogy az adalékanyagok leginkább az alacsonyabb hőmérsékleten fejtették ki emisszió csökkentő hatásukat. A 10%-os koncentrációjú minták a legtöbb esetben alacsonyabb emissziót eredményeztek, mint az 5%-os minták. A CO és SO₂ esetében inkább a CaCO₃, még a CO₂ és NO_x esetében a CaCl₂ adalék viszonyult hatásosabbnak. Az öregített minták emissziója általában magasabb.

A PAH molekulák emissziója esetében azt láthatjuk, hogy az alacsonyabb hőmérsékleteken főleg a kisebb molekulatömegű PAH-ok emittálnak, a magasabb hőmérsékleteken viszont már a nagyobb molekulatömegű PAH-ok is megjelennek, az emisszió növekszik. Az öregített minták emissziója általában magasabb, illetve már alacsonyabb hőmérsékleten emittálnak nagyobb molekulatömegű PAH molekulákat. Az adalékanyagok esetében a CaCO₃ bár kis mértékben csökkenti az emittált molekulák mennyiségét, a PAH emisszió hasonló a referencia mintákhoz képest. A 10%-os koncentráció jobb eredményeket ért el, mint az 5%-os. A CaCl₂ adalékanyag esetén már 5%-os koncentrációban jelentősen emisszió csökkenést tapasztalhatunk. 10%-os koncentrációban itt értük el a legalacsonyabb emissziós eredményeket az összes mintához képest, különösen jól gátolta a nagy molekulatömegű PAH-ok képződését magas hőmérsékleteken is.

A legnagyobb emissziójú molekulák a fenantrén, pirén, fluorén és acenaftilén, de érdemes megemlíteni az antracént és a fluorantént is.

A PAH-ok és a DNS kölcsönhatásánál megállapítottam, hogy a két legkedvezőbb molekula az indeno[1,2,3-cd]pirén (P 14) és a dibenz[a,h]antracén (P 16), -8,9 kcal/mol dokkolási pontszámmal. Feltételezhető, hogy ezek a molekulák a leginkább karcinogén molekulák az összes vizsgált szerkezet közül. A harmadik a rangsorban egy térbeli szerkezet, a benzo(a)perilén (NP-7), amely dokkolási pontszáma 8,7 kcal/mol. A dokkolás rávilágított, hogy a potenciális karcinogén hatás a PAH-ok méretének növekedésével és a molekulák planaritásával is növekszik. Az eredmények azt mutatták, hogy a legtöbb molekula (sík és

térbeli) két régiót (A és B pozíció) preferál a kiválasztott emberi DNS szerkezetéhez való kötődéshez.

A poliuretán égetése során leginkább a kisebb molekulatömegű PAH-ok emittáltak, ezek közül a legmagasabb dokkolási energiával a fluorantén rendelkezik, amely $-7,3$ kcal/mol. A magasabb hőmérsékleteken viszont megjelennek már a nagy molekulatömegű PAH molekulák is, amik jelentősebb kockázatot jelenthetnek az egészségre. Az adalékanyagok hozzáadásával leginkább ezen molekulák emittálását sikerült visszaszorítanunk, illetve magasabb hőmérsékletekre eltolnunk.

Irodalomjegyzék

- [1] S. Negi, S. Batoye, K. Singh, és J. S. Waraich, *New Frontiers of Nanomaterials in Environmental Science “Environmental Pollution, Its Causes and Impact on Ecosystem”*. 2021.
- [2] „Air pollution”. Elérés: 2024. november 16. [Online]. Elérhető: <https://www.who.int/health-topics/air-pollution>
- [3] I. Manisalidis, E. Stavropoulou, A. Stavropoulos, és E. Bezirtzoglou, „Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review”, *Front. Public Health*, köt. 8, febr. 2020, doi: 10.3389/fpubh.2020.00014.
- [4] W. M. Sweileh, S. W. Al-Jabi, S. H. Zyoud, és A. F. Sawalha, „Outdoor air pollution and respiratory health: a bibliometric analysis of publications in peer-reviewed journals (1900 – 2017)”, *Multidiscip. Respir. Med.*, köt. 13, sz. 1, o. 15, jún. 2018, doi: 10.1186/s40248-018-0128-5.
- [5] D. Mentés, „Hulladékokból származó légszennyező anyagok vizsgálata laboratóriumi és lakossági tüzelőberendezésekben”, 2023. [Online]. Elérhető: <http://193.6.1.94:9080/?docId=43887>
- [6] „A levegőszennyezés jelentése és következményei globálisan”. Elérés: 2024. november 16. [Online]. Elérhető: <https://hu.met.com/hu/mind-the-fyouture/mindthefyouture/levegoszennyezés>
- [7] S. Zauli-Sajani és mtsai., „Reducing biomass burning is key to decrease PM2.5 exposure in European cities”, *Sci. Rep.*, köt. 14, sz. 1, o. 10210, máj. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-60946-2.
- [8] „Burning plastic can affect air quality, public health (Environmental Factor, August 2022)”, National Institute of Environmental Health Sciences. Elérés: 2024. november 16. [Online]. Elérhető: <https://factor.niehs.nih.gov/2022/8/science-highlights/burning-plastic>
- [9] „The Toxic Truth: Why Burning Plastic Waste Is a Health and Environmental Disaster”, Plastics For Change. Elérés: 2024. november 16. [Online]. Elérhető: <https://www.plasticsforchange.org/blog/can-plastic-waste-be-disposed-of-by-burning>
- [10] „New report reveals alarming amount of plastic burned worldwide”. Elérés: 2024. november 16. [Online]. Elérhető: <https://inhabitat.com/new-report-reveals-70-million-metric-tons-of-plastic-burned-worldwide-each-year/>
- [11] A. Das és P. Mahanwar, „A brief discussion on advances in polyurethane applications”, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, köt. 3, sz. 3, o. 93–101, júl. 2020, doi: 10.1016/j.aiepr.2020.07.002.
- [12] „Recycling and Disposal Methods for Polyurethane Wastes: A Review”. Elérés: 2024. november 16. [Online]. Elérhető: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation?paperid=92730>
- [13] S. Manzetti, „Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment: Environmental Fate and Transformation”, *Polycycl. Aromat. Compd.*, köt. 33, sz. 4, o. 311–330, aug. 2013, doi: 10.1080/10406638.2013.781042.
- [14] E. Hornyák-Mester, M. Varga, L. M. Sörös-Tölly, D. Mentés, és et al., „Comparative analysis of thermal degradation effects on traditional and low-emission flexible polyurethane foams”, *EXPRESS Polym. Lett.*, köt. 18(10):964-975, doi: 10.3144/expresspolymlett.2024.74.
- [15] I. C. Yadav és N. L. Devi, „Biomass Burning, Regional Air Quality, and Climate Change”, köt. *Encyclopedia of Environmental Health*, o. 386–391, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-409548-9.11022-X.
- [16] T. Jayarathne és et al., „Nepal Ambient Monitoring and Source Testing Experiment (NAMaSTE): Emissions of particulate matter from wood-and dung-fueled cooking fires,

- garbage and crop residue burning, brick kilns, and other sources”, *Atmos Chem Phys*, köt. 18, sz. 3, o. 2259–2286, 2018, doi: 10.5194/ACP-18-2259-2018.
- [17] D. Wu, H. Zheng, és et al., „Toxic potency-adjusted control of air pollution for solid fuel combustion”, *Nat Energy*, köt. 7, sz. 2, o. 194–202, 2022.
- [18] L. Jin és mtsai., „Contributions of City-Specific Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) to Differential In Vitro Oxidative Stress and Toxicity Implications between Beijing and Guangzhou of China”, *Environ. Sci. Technol.*, köt. 53, sz. 5, o. 2881–2891, márc. 2019, doi: 10.1021/acs.est.9b00449.
- [19] „Hazardous components and health effects of atmospheric aerosol particles: reactive oxygen species, soot, polycyclic aromatic compounds and allergenic proteins”, *Free Radic Res*, köt. 46, sz. 8, o. 927–939, 2012, doi: 10.3109/10715762.2012.663084.
- [20] „Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere - ScienceDirect”. Elérés: 2024. november 28. [Online]. Elérhető: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653591900621>
- [21] G. Shen és mtsai., „Emission and Size Distribution of Particle-bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Residential Wood Combustion”, *Biomass Bioenergy*, köt. 55, o. 141–147, aug. 2014, doi: 10.1016/j.biombioe.2013.01.031.
- [22] K. Kakimoto, H. Nagayoshi, és et al., „Size Distribution of Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particles”, *Arch Env. Contam Toxicol*, köt. 72, sz. 1, o. 58–64, 2017, doi: 10.1007/s00244-016-0327-z.
- [23] „Gas–particle phase partitioning and particle size distribution of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in haze”, *Environ. Pollut.*, köt. 231, o. 1601–1608, 2017, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2017.09.066.
- [24] U. E. N. C. for E. Assessment, „Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at urban settings in Pakistan: Spatial variations, sources and health risks”. Elérés: 2024. november 28. [Online]. Elérhető: https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference_id/7662717
- [25] „IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans”. Elérés: 2024. november 28. [Online]. Elérhető: <https://monographs.iarc.who.int>
- [26] E. F. C. Simões, A. S. Almeida, A. C. Duarte, és R. M. B. O. Duarte, „Assessing reactive oxygen and nitrogen species in atmospheric and aquatic environments: Analytical challenges and opportunities”, *TrAC Trends Anal. Chem.*, köt. 135, o. 116149, 2021, doi: 10.1016/J.TRAC.2020.116149.
- [27] M. Sklorz és et al., „Concentration of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Oxygen Free Radical Formation from Urban Particulate Matter”, *J. Toxicol. Environ. Health*, köt. 70, sz. 21, o. 1866–1869, 2007, doi: 10.1080/15287390701457654.
- [28] J. Wang és mtsai., „Source profiles of PM_{2.5} emitted from four typical open burning sources and its cytotoxicity to vascular smooth muscle cells”, *Sci. Total Environ.*, köt. 715, o. 136949, máj. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136949.
- [29] Q. Zhu és mtsai., „Impaired lung function related to microenvironmental exposure to PAHs mixture in PM_{2.5}: A repeated measurement study”, *Atmospheric Pollut. Res.*, köt. 13, sz. 1, o. 101273, jan. 2022, doi: 10.1016/j.apr.2021.101273.
- [30] M. Huang és Penning, „Processing Contaminants: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)”, *Encycl. Food Saf.*, köt. 2, o. 416–423, 2014, doi: 10.1016/B978-0-12-378612-8.00212-2.
- [31] J. Nriagu, *Encyclopedia of Environmental Health*, köt. 2nd ed. Michigan: Elsevier. 2019.
- [32] J. T. Andersson és C. Achten, „Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes”, *Polycycl. Aromat. Compd.*, köt. 35, sz. 2–4, o. 330–354, márc. 2015, doi: 10.1080/10406638.2014.991042.

- [33] „Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) - ScienceDirect”. Elérés: 2024. november 28. [Online]. Elérhető: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S027323009290009X>
- [34] G.-C. Fang, K.-F. Chang, C. Lu, és H. Bai, „Toxic equivalency factors study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Taichung City, Taiwan”, *Toxicol. Ind. Health*, köt. 18, sz. 6, o. 279–288, júl. 2002, doi: 10.1191/0748233702th151oa.
- [35] „Polycyclic aromatic hydrocarbons study and toxic equivalency factor (TEFs) in Tehran, IRAN”, *Env. Monit Assess*, köt. 143, o. 303–311, 2008, doi: 10.1007/s10661-007-9983-9.
- [36] M. Mumtaz és J. George, „Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons”, 1995.
- [37] M. Ghassemi, P. K. Andersen, A. Ghassemi, és R. R. Chianelli, „Hazardous Waste from Fossil Fuels”, *Encycl. Energy*, o. 119–131.
- [38] „Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in fog–rain events - Journal of Environmental Monitoring (RSC Publishing)”. Elérés: 2024. november 28. [Online]. Elérhető: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/em/c1em10543d>
- [39] T. Y. Li, M. Y. Xie, L. J. Bao, C. C. Wu, és E. Y. Zeng, „Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from primitive e-waste recycling: Particle size dependence and potential health risk”, *Sci. Total Environ.*, köt. 781, o. 146814, 2021, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2021.146814.
- [40] L. Xu, J. Yu, G. Wan, és L. Sun, „Emission characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from used mineral oil combustion”, *Fuel*, köt. 304, o. 121357, 2021, doi: 10.1016/J.FUEL.2021.121357.
- [41] A. M. Mastral és M. S. Callén, „A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions from Energy Generation”, *Environ. Sci. Technol.*, köt. 34, sz. 15, o. 3051–3057, 2000, doi: 10.1021/ES001028D.
- [42] B. G. Loganathan és P. K. S. Lam, *Global Contamination Trends of Persistent Organic Chemicals*. 2011. [Online]. Elérhető: <https://doi.org/10.1201/b11098>
- [43] L. K. Siddens és mtsai., „Polycyclic aromatic hydrocarbons as skin carcinogens: comparison of benzo[a]pyrene, dibenzo[def,p]chrysene and three environmental mixtures in the FVB/N mouse”, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, köt. 264, sz. 3, o. 377–386, 2012, doi: 10.1016/j.taap.2012.08.014.
- [44] S. A. Wise, L. C. Sander, és M. M. Schantz, „Analytical Methods for Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) — A Historical Perspective on the 16 U.S. EPA Priority Pollutant PAHs”, *Polycycl. Aromat. Compd.*, köt. 35, sz. 2–4, o. 187–247, márc. 2015, doi: 10.1080/10406638.2014.970291.
- [45] B. Ewa és M.-Š. Danuta, „Polycyclic aromatic hydrocarbons and PAH-related DNA adducts”, *J. Appl. Genet.*, köt. 58, sz. 3, o. 321, 0 2016, doi: 10.1007/s13353-016-0380-3.
- [46] S. Billet és mtsai., „Genotoxic potential of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-coated onto airborne Particulate Matter (PM2.5) in human lung epithelial A549 cells”, *Cancer Lett.*, köt. 270, sz. 1, o. 144–155, okt. 2008, doi: 10.1016/j.canlet.2008.04.044.
- [47] R. Yuan, S. Yu, és Y. Shen, „Pyrolysis and combustion kinetics of lignocellulosic biomass pellets with calcium-rich wastes from agro-forestry residues”, *Waste Manag.*, köt. 87, o. 86–96, márc. 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.02.009.
- [48] E. E. Kwon, T. Lee, Y. S. Ok, D. C. W. Tsang, C. Park, és J. Lee, „Effects of calcium carbonate on pyrolysis of sewage sludge”, *Energy*, köt. 153, o. 726–731, jún. 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.04.100.
- [49] C. Raimbult, P. Laure, G. François, S. Boyer, M. Vincent, és et al., „Foaming parameter identification of polyurethane using FOAMAT® device”. *Polymer Engineering and Science*, 2021.

- [50] J. Donate-Robles és J. M. Martín-Martínez, „Addition of precipitated calcium carbonate filler to thermoplastic polyurethane adhesives”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, köt. 31, sz. 8, o. 795–804, dec. 2011, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2011.07.008.
- [51] R. Nirmala, K. T. Nam, R. Navamathavan, S.-J. Park, és H. Y. Kim, „Hydroxyapatite Mineralization on the Calcium Chloride Blended Polyurethane Nanofiber via Biomimetic Method”, *Nanoscale Res. Lett.*, köt. 6, sz. 1, o. 2, 2010, doi: 10.1007/s11671-010-9737-4.
- [52] „Measuring Principles”. Elérés: 2024. november 17. [Online]. Elérhető: <https://www.horiba.com/int/process-and-environmental/measuring-principles/>
- [53] „Chemiluminescence Method”. Elérés: 2024. november 17. [Online]. Elérhető: <https://www.horiba.com/int/process-and-environmental/measuring-principles/chemiluminescence/>
- [54] „NDIR: Non-Dispersive Infrared Absorption”. Elérés: 2024. november 17. [Online]. Elérhető: <https://www.horiba.com/int/process-and-environmental/measuring-principles/ndir/home/>
- [55] „Electrochemical Cell Method - Galvanic Cell Type | HORIBA”. Elérés: 2024. november 17. [Online]. Elérhető: <https://www.horiba.com/int/process-and-environmental/measuring-principles/oxygen/galvanic-cell/>
- [56] T. Rengarajan, P. Rajendran, N. Nandakumar, B. Lokeshkumar, P. Rajendran, és I. Nishigaki, „Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer”, *Asian Pac. J. Trop. Biomed.*, köt. 5, sz. 3, o. 182–189, márc. 2015, doi: 10.1016/S2221-1691(15)30003-4.
- [57] Z. Liu és mtsai., „Application of molecular docking for the degradation of organic pollutants in the environmental remediation: A review”, *Chemosphere*, köt. 203, o. 139–150, júl. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.179.
- [58] R. P. D. Bank, „RCSB PDB: Homepage”. Elérés: 2024. november 17. [Online]. Elérhető: <https://www.rcsb.org/>
- [59] PubChem, „PubChem”. Elérés: 2024. november 17. [Online]. Elérhető: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- [60] A. Reményi és mtsai., „Differential dimer activities of the transcription factor Oct-1 by DNA-induced interface swapping”, *Mol. Cell*, köt. 8, sz. 3, o. 569–580, szept. 2001, doi: 10.1016/s1097-2765(01)00336-7.
- [61] „Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development - ScienceDirect”. Elérés: 2024. november 17. [Online]. Elérhető: https://www.sciencedirect.com.translate.google.com/science/article/abs/pii/B9780128179093000108?_x_tr_sl=en&_x_tr_tl=hu&_x_tr_hl=hu&_x_tr_pto=sc
- [62] E. Reizer, B. Viskolcz, és B. Fiser, „Formation and growth mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons: A mini-review”, *Chemosphere*, köt. 291, o. 132793, márc. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132793.
- [63] W. Zacharczuk, A. Andruszkiewicz, A. Tatarek, A. Alahmer, és S. Alsaqoor, „Effect of Ca-based additives on the capture of SO₂ during combustion of pulverized lignite”, *Energy*, köt. 231, o. 120988, szept. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2021.120988.
- [64] D. Obracaj, T. Vu Tien, M. Korzec, és K. Piergies, „Effect of calcium chloride solution on the spontaneous combustion of coal using Olpiński method”, *Fuel*, köt. 339, o. 126903, máj. 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2022.126903.
- [65] C. Liu és mtsai., „Silica-assisted pyro-hydrolysis of CaCl₂ waste for the recovery of hydrochloric acid (HCl): Reaction pathways with the evolution of Ca(OH)Cl intermediate by experimental investigation and DFT modelling”, *J. Hazard. Mater.*, köt. 439, o. 129620, okt. 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.129620.

- [66] D. Neshumayev, M. Baqain, és A. Konist, „The emissions of NO_x, SO₂, CO and decomposition of carbonates during oxyfuel combustion of low heating value semicoke in CFB pilot facility”, *Fuel*, köt. 375, o. 132563, nov. 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2024.132563.