

A halogénezett szénhidrogének alkalmazása a hűtés-, valamint az oltástechnikában, környezetkárosító hatásuk, törekvések a káros hatások megszüntetésére

A gödöllői Szent István Egyetem Környezetvédelmi karán másoddiplomás képzés keretében írt szakdolgozatot a téma átfogó jellege miatt egyfajta jegyzetpótlóként használható. Aki a kérdéskör aktuális ismereteiből kíván meríteni jó helyre klikkelt.

TARTALOMJEGYZÉK

Bevezetés	5 -
I. <u>Az élő bolygó, a Föld</u>	6 -
I.1 <u>A Föld komplexitása</u>	6 -
I.2 <u>A globális felmelegedés</u>	7 -
I.2.1 <u>A légkör összetételének és függőleges rétegződésének vázlata</u>	7 -
I.2.2 <u>A globális felmelegedés dióhéjban</u>	8 -
I.3 <u>Az ózonpajzs</u>	13 -
I.3.1 <u>Az ozonoszféra és az ózonciklus</u>	13 -
II. <u>A halogénezett szénhidrogének megjelenésének történelmi háttere</u>	16 -
II.1 <u>A hűtőtechnika történelme</u>	16 -
II.1.1 <u>A hűtés megjelenésének igénye</u>	16 -
II.1.2 <u>A modern hűtőgépek felfedezése</u>	17 -
II.1.3 <u>A hűtőközegek történelme</u>	17 -
II.2 <u>A tűzoltás történelme</u>	18 -
II.2.1 <u>A tűzoltás szükségességének megjelenése</u>	18 -
II.2.2 <u>Az első lépések egy új oltóanyag keresésére</u>	19 -
III. <u>A halogének hatása az ózonpajzusra</u>	21 -
IV. <u>Törvényi szabályozások</u>	24 -
V. <u>A szabályozás utáni állapot</u>	26 -
V.1 <u>Hűtőközegek területén</u>	26 -
V.1.1 <u>A jelenleg gyakrabban alkalmazott hűtőközegek összetételének ismertetése</u> ...	27 -
V.1.2 <u>A hűtőtechnikában várhatóan alkalmazásba kerülő hűtőközegek</u>	27 -
V.2 <u>A tűzoltó anyagok területén</u>	29 -
V.2.1 <u>A szabályozott anyagok</u>	29 -
V.2.2 <u>Az adatszolgáltatásba bevont, de nem szabályozott anyagok</u>	29 -
V.2.3 <u>A törvényi szabályozás alá még nem tartozó egyéb anyagok</u>	29 -
V.2.3.1 <u>Kezdeti kísérletek, a fluorojodokarbonok, mint halonhelyettesítők</u>	31 -
V.2.3.1.1 <u>Megnevezések</u>	33 -
V.2.3.1.2 <u>Fizikai tulajdonságok</u>	34 -
V.2.3.1.3 <u>Tűzoltási képesség</u>	34 -
V.2.3.1.4 <u>Ígéretes keverékek a hidrofluorokarbonokkal</u>	36 -
V.2.3.1.5 <u>Környezetre ható tulajdonságok</u>	37 -
V.2.3.1.6 <u>Korábbi rendszerek anyagaival való kompatibilitás</u>	38 -
V.2.3.1.7 <u>Gyárthatóság és ár</u>	39 -

V.2.3.1.8	<u>Toxicitás és hőstabilitás</u>	- 39 -
V.2.3.1.9	<u>A jodofluorokarbonok egyéb felhasználása</u>	- 39 -
V.2.3.1.10	<u>Következtetések, ajánlások</u>	- 39 -
V.2.3.1.11	<u>A CF₃I biológiai hatásainak vizsgálata</u>	- 40 -
V.2.3.1.11.1	<u>Bemutató</u>	- 40 -
V.2.3.1.11.2	<u>A toxicitási tanulmányok összegzése</u>	- 40 -
V.2.3.2	<u>Az új generáció első tagja, a NOVEC 1230</u>	- 47 -
V.2.3.2.1	<u>A NOVEC 1230 fizikai tulajdonságai</u>	- 48 -
V.2.3.2.2	<u>Tűzoltási képesség, kezelhetőség</u>	- 50 -
V.2.3.2.3	<u>Fotokémiai tulajdonságok</u>	- 50 -
V.2.3.2.4	<u>Diagramok a NOVEC 1230 alkalmazását jellemző értékekről</u>	- 51 -
VI.	<u>Az elkövetkezendő kutatások lehetséges célvegyületcsoportjai</u>	- 54 -
VI.1	<u>Jódtartalmú alkánok</u>	- 57 -
VI.2	<u>Jódtartalmú alkének</u>	- 60 -
VI.3	<u>Brómtartalmú alkének</u>	- 61 -
VI.4	<u>Brómtartalmú éterek</u>	- 63 -
VI.5	<u>Fluor tartalmú aldehidek és ketonok</u>	- 66 -
VI.6	<u>Fluoroalkil aminok</u>	- 68 -
VI.7	<u>Foszfor tartalmú savak és észterek</u>	- 70 -
VII.	<u>Összefoglalás</u>	- 72 -
X.	<u>Felhasznált irodalom</u>	- 74 -
XI.	<u>Függelék</u>	- 82 -
XI.1	<u>Definíciók és rövidítések</u>	- 82 -
XI.2	<u>Diagramok, táblázatok, magyarázatok</u>	- 85 -

Bevezetés

Diplomamunkám témáját a korábban az oltástechnikában, valamint a hűtőtechnikában használatos igen elterjedt, több évtizeden keresztül alkalmazott anyagok környezetkárosító hatásának – *elsődlegesen az ózonréteg bontásának* - előtérbe kerülése tette aktuálissá.

A freonok ózonkárosító hatását már az ötvenes években feltételezték. Az előbb említett anyagok egyre intenzívebb gyártása és szélesebb körű alkalmazása a földre érkező sugárzások arányának, így a sugárzási mérleg megváltoztatásával, a nyolcvanas évekre már érzékelhető változásokat okozott környezetünkben, leginkább időjárásunkban megfigyelhetően.

Tekintve az oltó- és hűtőközegekben felhasznált halogén vegyületek ózonnal való agresszivitását és a hosszú atmoszférikus élettartamát, égető szükségletté vált az ilyen jellegű közegek, anyagok felhasználásának, gyártásának szabályozása és korlátozása. A probléma azonban az, hogy a technikai fejlődéssel párhuzamosan egyre több hűtőközegré, oltó- és tisztító anyagra <stb.> van szükség. A fejlett országok a fenti akadályok megszüntetése érdekében intenzív kutatás-fejlesztésbe kezdtek. A feladat hatalmas és nemes, mivel a hagyományos oltóanyagok, hűtőközegek felhasználási területüknek megfelelően kiváló mutatókkal rendelkeznek. Ez alól csak a környezetkárosító hatásuk volt kivétel. A kutatások célja először kézenfekvően a kiváltásra megérett vegyületek szerkezeti képletéhez és összetételéhez hasonló vegyületek képességeinek és tulajdonságainak vizsgálatában jelentkezett, ami a környezetkímélőbb tulajdonság elérése mellett járulékos hatásként lecsökkent oltási teljesítménnyel járt együtt. Emiatt a kutatások tovább folytatódnak. Jelenleg is több anyag van forgalomban, sok közülük alkalmazási időkorláttal. Egyes anyagok a közelmúltban nagy reményekkel kecsegtettek, mára azonban már kiderültek alkalmazási korlátaik. Mit hoz a jövő? Milyen tulajdonságokkal rendelkezik napjaink legígéretesebb oltóanyaga?

A fenti kérdésekre keresve a választ, diplomamunkám keretein belül előzetesen bemutatom Földünk légkörének jelentőségét, sérülékenységét, továbbá megvizsgálom a halogénezett szénhidrogének megjelenésének körülményeit, kezdeti alkalmazását. A fő részben a kérdéses anyagok tűzoltás-technika általi adaptálását, a továbbfejlesztéseket, a jogszabályok miatt kikényszerített anyag típus-változásokat, a jelent és a lehetséges közeljövőt mutatom be.

I. Az élő bolygó, a Föld

I.1 A Föld komplexitása

A Földünkön létrejött változatos, különböző helyeken fellelhető életformák a Föld sokszínű arcának köszönhetően alakultak ki. Nagyléptékű csoportosítás során beszélhetünk a szilárd kéregről, a *litoszféráról*, a Föld vizeiről, a *hidroszféráról*, a Földet körbevevő *atmoszféráról*, a Földet borító jégkéregről, a *krioszféráról*, a Földön található élő rendszerekről, a *bioszféráról* (1. ábra).



1. ábra - A Föld szférái

Az ember a bioszférának csak egy kis része, élete a többi szférában végbemenő eseményektől alapvetően függ. Erre a komplex rendszerre a legnagyobb hatást a légkör képes gyakorolni. Az életünk a Földet borító gázrétegnek köszönhető. A légkör a Föld ablaka és védőpajzsa is egyben, amely nem egynemű anyag, hanem különböző gázok, aeroszolok, és vízgőz keveréke, rendszere, amely nagyrészt a szférák kölcsönhatásaként alakult ki. Kis térfogatot vizsgálva homogén gázkeverék, teljes terjedelmére nézve azonban inhomogén. Az összetétel kialakulásában, a rendszer fenntartásában a Napé a döntő szerep. A légkör, mivel erős kölcsönhatásban van a többi közzeggel, térrel, az emberi beavatkozások hatására - összetételének kismértékű módosulása esetén is - a szférákra kihatva olyan globális változásokat okoz, amely bizonyos fajok életfeltételeinek módosulásában, beszűkülésében, drasztikusabb esetben megszűnésében jelentkezik. A légkörön belüli kedvezőtlen változásokat három jelen-

tős csoportba lehet foglalni. A legjelentősebb káros hatás a légkör legnagyobb részét érintő globális felmelegedés (GW), a második az ozonoszféra ózontartalmának csökkenése (OD), a harmadik pedig a troposzférában^{*lásd: I.2.1 résznél} lezajló időjárási változások (CWC^{*Függelék}). Közülük csak az első kettő hatással foglalkozom, mivel megítélésem szerint, annak ellenére, hogy az utoljára említett hatás is igen nagy jelentőségű, az ebben viszonylagosan hirtelen jelleggel bekövetkezett változások jórészt csak a globális felmelegedés következményei.

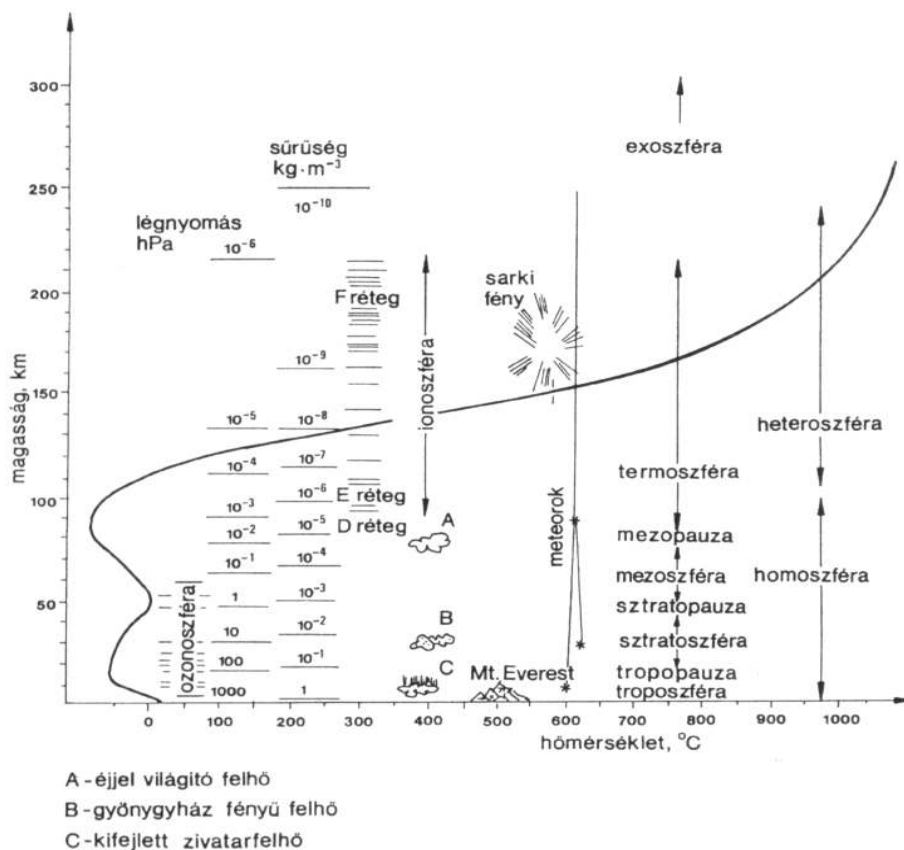
I.2 A globális felmelegedés

Mielőtt rátérnék a globális felmelegedés és az ózonszűkülés problémájára, fontosnak tartom, hogy a hatások helyének és kialakulásának megértése érdekében említést tegyek a légkör függőleges rétegződéséről.

I.2.1 A légkör összetételének és függőleges rétegződésének vázlata

A légkört alapvetően a levegő alapgázai alkotják, 78% N₂; 21% O₂; valamint 1% egyéb összetevők (1. táblázat), döntően nemesgázok. Az alapgázok aránya 80 km magasságig tekinthető állandónak. Ezért ezt a réteget homoszféranak nevezzük. A fentebb levő réteg a heteroszféra. Jelentősebb mennyiségű vendéggázoknak a vízgőzt <=4%, a széndioxidot ~0,03% és az igen kis mennyiségben jelenlevő ózont tekintjük. Szerepe a jelenlegi pozitív tartományú földközeli hőmérséklet kialakulásában és az UV sugárzás^{*Függelék} megszűrésében van. A légkörben a hőmérséklet vertikális változása szerint, a hőmérsékleti gradiensek változása alapján, öt tartományt különböztünk meg (2. ábra). Ezek a troposzféra, sztratoszféra, mezoszféra, termoszféra, exoszféra. Az élőlények számára a talaj közeli **troposzféra** a legfontosabb. Ez a réteg lényeges fizikai tulajdonságokat nyer a Föld felszínétől. Itt található meg a levegő tömegének mintegy háromnegyed része. Jellemzője – ahogy az egész légkörnek is – az alaki deformáltság. Átlagos vastagsága, ami természetesen az időszakoktól is függ, az egyenlítőknél 18 km, míg a sarkokon 8 km. A **sztratoszféra** számunkra a benne megtalálható ózonréteg, az **ozonoszféra** miatt fontos számunkra. Itt történik az élő szervezetek számára leginkább káros sugárzások kiszűrése.

Az **ionoszféra** jellemzője, hogy benne a molekulák ionokká válnak. Az ionoszférában található a **termoszféra**, ahol 200 km-es magasságban a hőmérséklet megközelítheti az 1000°C-t.



2. ábra - A légkör rétegződése

1.2.2 A globális felmelegedés dióhéjban

A földi atmoszféra átlagos hőmérsékletének fenntartásáért egy összetett sugárzási folyamat a felelős. A Naptól az energia látható és ultraibolya sugárzás formájában érkezik a Földre, aminek egy bizonyos részét elnyeli a levegő, a másik része infravörös sugárzásként a talajfelszínről visszaverődik. A levegő nagy részét felépítő, 99%-át kitevő nitrogénnek és oxigénnek nincs különösebb hatása a Föld energiaháztartására. Mind a Naptól származó (látható és a közepső infravörös tartományba tartozó fény – a Nap sugárzásának döntő hányada), mind a Föld által a közepső infrából átkonvertált és kibocsátott hosszuhullámú sugárzás lényegében akadálytalanul áthatol a nitrogén-oxigén légkörön. Ha csak ezek a gázok alkotnák a Föld légkörét, akkor a felszínhez közeli léghőmérséklet a jelenlegi átlagos 15°C-nál 33°C-al lenne alacsonyabb, azaz -18°C-os lenne. A levegőben kis koncentrációban előforduló anyagok – mint normál esetben a szén-dioxid - a sugárzási energia átvitelében játszott szerepük miatt hozzák létre a meglévő magasabb egyensúlyi hőmérsékletet. Ezeket a gázokat az általuk kiváltott hatás miatt *üvegházgázoknak* nevezték

el. Az üvegházgázok jellemző tulajdonsága, hogy a Nap felől érkező rövidhullámú sugarakat maradéktalanul átengedik, de a talajról visszavert hosszuhullámú sugárzás tovahaladását akadályozzák. A hosszuhullámú sugárzást kinetikus energiává alakítják, amelyen a többi, viszonylag jelentős távolságú környezetben elhelyezkedő gázmolekula is gyorsan osztozik. A hosszuhullámú sugárzás csak egy kisebb része tud kilépni a világűrbe, a másik részét ezek a gázok (szén-dioxid, vízpára, halogének, metán, nitrogén-oxidok ^{*Függelék 1-2 ábra}) elnyelik, ezáltal csapdába ejtik a hőt, így alulról melegítik a légkört.

A koncentrációt is figyelembe véve a szén-dioxid a legfontosabb üvegházhatású gáz. Eddig még nem sorolták be a szennyező anyagok körébe, mivel a természetben eredetileg megtalálható volt, természetes körülmények között az élőlények közül elsősorban a fauna termeli, a növényzet pedig inkább fogyasztja. A manapság egyre nagyobb mértéket öltő mesterséges termelése az emberi lét és a fejlődés velejárója. Az iparosodás előtt légköri szintje 280 ppm volt, szemben a jelenlegi, kb. 350 ppm-es értékkel. A fokozott üvegházhatás létrejöttében betöltött szerepe alapján a szennyező anyagok közé történő besorolása túlzott mértékű előállítás miatt megfontolandó.

A gázok tartózkodási idejének hatása a felmelegedésre:

Az üvegházhatású gázok légkörben való tartózkodási ideje jelentős mértékben hat a felmelegedésre. A háborítatlan földi élet – tekintsük ezt időben az emberiség középkoráig - az üvegházhatású gázokkal mintegy szimbiózisban, egyensúlyban volt – beleértve a vulkánok által kibocsátott, valamint a villámlások hatására képződött üvegházhatású gázokat is. Ezt a kényes egyensúlyt tulajdonképpen háromféleképp boríthatjuk fel. Az egyik az, hogy megnöveljük a természetben amúgy is előforduló üvegházhatású gázok **mennyiségét** (1. táblázat), a másik az, hogy olyan mesterséges anyagokat juttatunk a légkörbe, amelyek mennyisége habár legyen kicsi, de az **ODP értékük** jóval magasabb a széndioxidénál, vagy pedig **tartózkodási idejük** nagyon hosszú. Ilyen szennyező anyagokból a relatív növekedés üteme a legkorábbi „tisztá oltóanyagok” és „biztonsági hűtőközegek”, a freonok ^{*Függelék} esetén a legnagyobb. Ezek az anyagok a hosszuhullámú sugárzást sokkal hatékonyabban abszorbeálják, mint a többi gáz, így rövid időn belül ugrásszerű felmelegedést okoznak Földünk felületén és a légkörben. A klór-fluor szénhidrogének mintegy

20%-ban vesznek részt az üvegházhatás létrejöttében. Noha koncentrációjuk kisebb, mint a szén-dioxidé, fajlagos hatásuk azokénál sokkal nagyobb (*ha a CO₂ egységnyi tömegének 1 egységnyi a hőelnyelése, akkor egyes CFC-ké^{*Függelék} 3100-6400 egység*). A CFC-k szerepére az is felhívja a figyelmet, hogy egy sugárzási ablakot zárnak le: a víz ugyanis a 7 µm-nél rövidebb hullámokat, a CO₂ a 12 µm-nél hosszabbakat, a CFC-k pedig a közbeeső hullámhossz-tartományú sugárzást nyelik el.

Megnevezés	Vegyjel	Térfogat (%)	ppm	Tartózkodási idő τ
<i>Állandó összetevők</i>				
nitrogén	N ₂	78,084		10 ⁶ év
oxigén	O ₂	20,947		5·10 ³ év
argon	Ar	0,934		∞
neon	Ne		18,18	∞
hélium	He		5,24	∞
kripton	Kr		1,14	∞
xenon	Xe		0,08	∞
<i>Változó összetevők</i>				
szén-dioxid	CO ₂		354	15 év
metán	CH ₄		1,7	2 év
hidrogén	H ₂		0,5	6,5 év
dinitrogén-oxid	N ₂ O		0,31	8,5 év
ózon	O ₃		0,04	2 év
<i>Erősen változó</i>				
vízgőz	H ₂ O	0 – 4	0,4 – 40 000	10 nap
szén-monoxid	CO		0,01– 0,2	100 nap
nitrogén-dioxid	NO ₂		0 – 0,03	6 nap
ammónia	NH ₃		0 – 0,02	7 nap
kén-dioxid	SO ₂		0 – 0,003	4 nap
hidrogén-szulfid	H ₂ S		0 – 0,003	4 nap

1. táblázat - A levegő legfontosabb összetevői

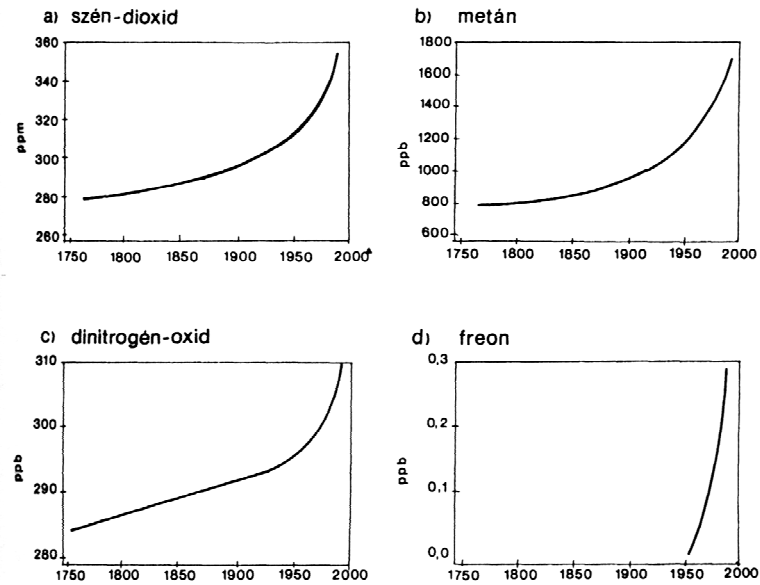
Következmények:

Századunkra az emberi tevékenység megbontotta a finom egyensúlyt és marandó nyomot hagyott a légkör összetételén. Olyan korábban soha nem tapasztalt anyagok jelentek meg a légkörben, amelyek egy része kimondottan káros hatású a sugárzásátvitelben. E gázok mennyisége hatványozottan növekszik a technikai civilizáció fejlődésével és hatásuk a kibocsátásuk teljes leállításával sem szűnik meg, szabályozástechnikai nyelven szólva a rendszer holtidős tagjaként viselkedik. A földfelszíni levegő átlaghőmérséklete mintegy 0,6°C-al emelkedett az 1900-as évek

elejétől, ami már az aktuális időjárásunkra is drasztikus hatást gyakorol. A jelenlegi prognosztizálható fejlődésen alapuló időjárási modellek kivetítése a jövőbeni időjárás becslésére azt sugallják, hogy 2100-ig az átlagos hőmérséklet 1-3,5° C-al is megemelkedhet, ami azt jelenti, hogy értéke nagyobb lesz, mint az elmúlt 10.000 év bármely évének hőmérséklete. A modell-számításokat általában úgy végzik el, hogy a többi gáz üvegházhatását is szén-dioxid egységben fejezik ki, és meghatározott CO₂ szintnövekedést feltételeznek. Így pl. szokásos eljárás, hogy a modellt a CO₂-szint megkétszereződésének feltételezésével futtatják. Ez, a világgazdaság jelenlegi trendjeit tekintve, feltehetően századunk folyamán bekövetkezik. E számítások eredményei szerint a közepes szélességeken 3-5°C hőmérséklet-növekedés valószínű. A troposzférában végbemenő melegedést a sztratoszféra lehülése kíséri, mivel ebbe a rétegbe kevesebb hőenergia jut. A jégtakaró részleges elolvadása miatt a talaj közelében a melegedés maximuma a földrajzi sarkok környezetében a téli hónapokban várható, azaz csökken az Egyenlítő és a sarkok közötti hőmérsékletkülönbség. A jéggel borított felszín albedója ^{*Függelék} ugyanis jóval nagyobb, mint a csupasz felszíné, így a jég megolvadása tovább erősíti a melegedést. A háromdimenziós modellekkel végzett számítások azt is kimutatták, hogy a közepes szélességi fokokon fekvő szárazföldeken a nyári felmelegedés különösen erős lesz.

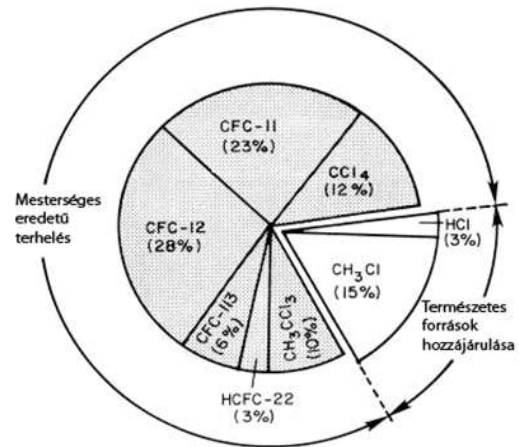
A hőmérsékleti mező módosulása befolyásolni fogja az általános légközrést és a párolgást, következésképpen a csapadék eloszlását. A modellek azt valószínűsítik, hogy a csapadék mennyisége a növekvő párolgás miatt a sarkok közelében és a tropikus vidékeken egész évben nagyobb lesz, mint napjainkban. A közepes szélességeken viszont nyáron kevesebb csapadék várható, ami kedvezőtlen lesz a mezőgazdaság és a vízgazdálkodás szempontjából (Magyarország ilyen területen fekszik). Az éghajlati változások a környezetet is jelentősen átalakítják. A jégtakaró olvadása miatt emelkedni fog a tengerek szintje. Az üvegházhatású gázok emissziójának legvalószínűbb alakulása esetén (3. ábra) a modellek szerint 2100-ban a tengerszint 35-65 cm-rel lesz magasabb, mint jelenleg. Ez a világ számos részén a parti területek elöntését, illetve számos csendes-óceáni sziget víz alá kerülését eredményezi.

A globális felmelegedés az ökoszisztémák életét is befolyásolja, tekintve, hogy életük alakulása a helyi éghajlati tényezők függvénye. Így pl. 1°C hőmérséklet-emelkedés az egyes növények számára kedvező életteret 100-150 km-rel északabbra tolja.



3. ábra - A természetes és mesterséges üvegházhatású gázok mennyiségének növekedése

A magasabb szén-dioxid szint növeli a fotoszintézis hatékonyságát, de ez a hatás csak a többi tényező (pl. vízellátottság) kedvező változása esetén érvényesülhet. Ráadásul a növények légzési sebessége érzékenyebb a meledésre, mint a fotoszintézis, ami tovább fokozza a CO₂-kibocsátást. A metántermelő baktériumok aktivitása szintén a hőmérséklet függvénye: magasabb hőmérsékleten elsősorban a magasabb szélességeken (tundrák) termelnek több metánt. Magasabb hőmérsékleten továbbá, a nitrogén-ciklus felgyorsulása miatt, a talaj több dinitrogén-oxidot bocsát a levegőbe. Mindez azt jelenti, hogy a globális felmelegedés a pozitív visszacsatolás során tovább fogja nö-



4. ábra - A klór tartalmú természetes és mesterséges üvegházgázok aránya

velni az üvegházhatású gázok emisszióját.

A 3. ábrán feltüntetett diagramok az üvegházhatású gázok légkörben való növekedésének tendenciáját, míg a 4. ábra a klór tartalmú természetes és mesterséges eredetű üvegházhatású gázok a légkörben lévő összmenyiségükhöz viszonyított arányát mutatja be.

A globális felmelegedés hatása, összefoglalás

A jelenlegi, az ember számára kedvező légköri összetétel és éghajlat megőrzése nyilvánvaló érdekünk. Ehhez azonban az üvegházhatású gázok antropogén kibocsátásának jelentős mértékű csökkentésére lenne szükség. Becslések szerint, a széndioxid emissziót 60 %-kal kellene csökkentenünk ahhoz, hogy légköri koncentrációja a jelenlegi szinten maradjon. Nyilvánvaló, hogy ilyen cél csak komoly nemzetközi összefogással lenne elérhető. Ennek gátló tényezői a szükségszerű fejlődés, a profitérdekeltség és az ezt kiszolgáló politika. A CO₂-kibocsátás hathatós szabályozására a következő évtizedben sincs világméretű szinten esély.

I.3 Az ózonpajzs ^{*Függelék}

I.3.1 Az ozonoszféra és az ózonciklus

10-45 km-es magasságban helyezkedik el az ozonoszféra, amin belül a maximális ózonkoncentráció 18-20 km-es magasságban található. Az ozonoszférában a napsugárzás hatására az oxigénmolekulák egy része atomos oxigénre bomlik (az elnyelés 320 nm-től a rövidebb hullámhosszak irányába történik):



N = tetszőleges semleges anyag, rendszerint nitrogén.

Az ózon ^{*Függelék} termodinamikai szempontból nem stabil, kötési energiája kicsi (101 kJ·mol⁻¹, 1180 nm), a közeli infravörös tartománytól kezdve bármilyen fény hatására elbomlik:



Annak ellenére, hogy a légkörben az ózon a gázok egymilliomod részénél is ki-

sebb mennyiségben van jelen, a sztratoszférikus ózonréteg jelenléte kiemelten fontos számunkra, mivel az ultraibolya sugárzásnak jelentős hányadát a légkörben található ózon szűri meg, megakadályozva ezáltal, hogy e veszélyes sugárzás -170 nm alatti rész- nagymértékben jusson a földfelszínre.

Az ózonnak kétféle módon is szerepe van az UV-sugárzás megszüntetésében. Egyrészt az ózonképző folyamatokhoz extrém UV-sugárzás kell, s emiatt e tartomány energiája felemészti az "ózongyártásban", másrészt a keletkező ózon abszorbeálja az UV-B-sugárzás döntő hányadát.

Az ózon keletkezésének megértéséhez kísérjük figyelemmel egy UV nyaláb útját. A Föld légkörébe érve az UV hamarosan elkezd ionizálni, s ezért gyengül. Az oxigénmolekula a 242 nm-nél rövidebb hullámhosszú UV-sugárzás hatására disszociál, azaz két oxigénatomra bomlik. Ez a folyamat nagyobb magasságokban is lejátszódik ugyan, de ahogy lefelé haladva az oxigénmolekulák koncentrációja nő, egyre intenzívebbé válik. A sztratoszférában már elegendően nagyszámú egyéb molekula van jelen ahhoz, hogy segítségükkel ún. "háromas ütközési reakcióval" az atomos oxigénből ózon keletkezzen. Az "ütköző részecske" szerepét leginkább nitrogén- vagy oxigénmolekulák töltik be. Az így létrejövő ózon egy része különböző folyamatokban újra elbomlik (5. ábra).

A hatvanas években végzett reakciókinetikai vizsgálatok azonban kimutatták, hogy a (3) és a (4) folyamatok sebessége jóval kisebb, mint azt régebben gondolták. Ebből az következik, hogy az ózon elbomlásában más reakciók - következésképpen az oxigénen kívül más anyagok - is részt vesznek. Először azt feltételezték, hogy ózon-bontást a vízgőzből származó OH szabad gyökök indítják el. Később azonban kiderült, hogy a mechanizmus, ami elsősorban az alsó sztratoszférában zajlik, csak kevésbé hatékony: az O₃ molekulák mintegy 20%-át képes csak kivonni a levegőből.

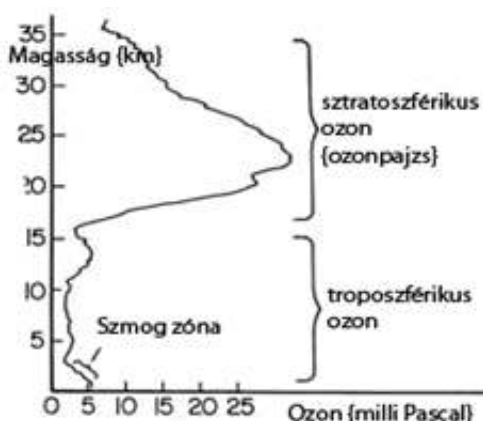
A hetvenes évek elején végzett kutatások kiderítették, hogy az ózon jelentős részét nitrogén-oxid molekulák vonják ki a levegőből, amelyek a talajeredetű dinitrogén-oxidból keletkeznek. A felszínen kibocsátott N₂O molekulák a sztratoszférába jutva fotokémiai elbomlanak, és NO molekulákat hoznak létre. Az NO az ózonnal egyesül, míg a keletkező NO₂ az atomos oxigént vonja ki a levegőből:





Ezek az eredmények azért is érdekesek, mivel először vetették fel annak lehetőségét, hogy az emberi tevékenység módosíthatja a természetes ózonciklust.

Ha UV-nyalábunk légköri útját tovább figyeljük, azt tapasztaljuk, hogy az alsó sztratoszférában már gyakorlatilag eltűnik, ennél alacsonyabb magasságokba már nem jut el. Ugyanis mire ideér, a különböző folyamatokban összes energiája felémesztődik.



- az atmoszférikus ózon 90%-át tartalmazza
- szerepe: elsődleges UV pajzsként viselkedik
- hosszútávú csökkenése várható
- tavasszal ózonlyuk az északi sarkon
- tavasszal ózonvesztesétség a déli sarkon

- az atmoszférikus ózon 10%-át tartalmazza
- embereken és növényzeten kifejtett toxikus hatás
- növekvő mennyiség

5. ábra - Az ózon magasság szerinti eloszlása

Az ózonciklus szabályozásában természetes körülmények között nagyrészt a nitrogénoxid, valamint a halogének – *tengerek, erdőtüzek* – is szerepet játszanak.

Környezeti hatások:

Az elvékonyodó ózonréteg a globális felmelegedés jelenségével ellentétben első sorban nem környezetünk időjárására, hanem az élő szervezetekre van jelentős hatással. Ennek köszönhetően megnő a bőr- és szemrákos esetek száma, csökkentheti egyes mezőgazdasági növények terméshozamát és a felszíni vizekben élő fitoplankton mennyiségét. Csökken a vízi környezetben petékkel szaporodó békák száma, gyengül az emberek, állatok immunrendszere.

II. A halogénezett szénhidrogének megjelenésének történelmi háttere

A környezetet károsító anyagok megjelenése az emberiség kőkorszakból való kiemelkedése után kezdődik, s a technikai fejlődéssel egyre inkább előtérbe kerül. Az a tevékenység, amikor az ember az élő környezetből anyagokat, vegyületeket vesz ki, feldolgoz, s szállít egyik helyről a másikra, az még a természetes eloszlásában környezetére veszélytelen, vagy hasznos anyagok esetében is, más helyen koncentrálnak új környezetükben káros anyagként, hatásként jelenhetnek meg.

Az emberiség igényeinek egyre fokozottabb bővülése a technikai forradalom beindulásával jár, ami az igények megvalósulásának lehetséges eszköze. A bányászatnak, iparnak, vegyiparnak és kereskedelemnek köszönhetően először jelennek meg a jelentős, lokális környezetszennyezések. Habár a diplomamunka tárgyát képező halogénezett szénhidrogéneket nagyon sok területen használják még fel – tisztítóiparban; oldószerként vegyiparban, gyógyszerészetben; nyomtatott áramkörök, fémek zsírtalanításához; mezőgazdasági kártevők irtására, távoltartására; műanyag habok készítéséhez; spray-k hajtóanyagaként <stb.> - a témakör kimeríthetetlen terjedelme miatt csak érintőlegesen a hűtőközegek és részletesebben az oltóanyagok kérdéskörét vizsgálom.

II.1 A hűtőtechnika történelme

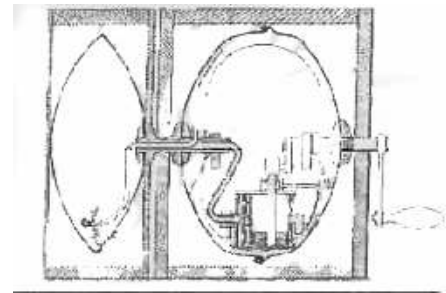
II.1.1 A hűtés megjelenésének igénye

Napjainkban a hűtés és mélyhűtés lehetősége már természetes az emberiség számára, nélküle megenni nagyon nehezen tudnánk. Mielőtt a mechanikai hűtési rendszert felfedezték volna, hosszú időn keresztül az emberek az ételeiket, az ételekhez szükséges nyersanyagokat földbeásott vermekben, fakéreggel, szalmával, náddal letakart jéggel, hóval tartották hűtve, amit akár helyből, akár a hegyekből hoztak le (Kis volumenben Magyarországon az 1970-es évekig alkalmazták!). Az élelmiszerek tudatos hűtéséről az első írásos bizonyítékok Nagy Sándorhoz vezetnek. A hadvezér az indiai Petro város ostrománál 30 nagy vermet ásott és töltött meg jéggel, abban tárolták a hadsereg élelmiszerekészletét. A forró éghajlati öveken a jéggel való hűtésre nem volt lehetőség. Itt a lábasjószágot lábon kellett tartani a szállításig, illetve a felhasználásig. A további tartósítást a sózás, illetve a kiszáritás jelentette. A zöldségeket ilyen helyeken - a rothadás megelőzése érdekében- azon-

nal kellett fogyasztani. A népesség növekedésével és fejlődésével a fáradságos, részint helyhez kötött, tulajdonképpen szakaszos hűtési eljárások helyett megjelenik egy művi, folyamatos hűtési lehetőség kifejlesztésének igénye.

II.1.2 A modern hűtőgépek felfedezése

A mesterséges hűtés lehetőségét William Cullen mutatta be a Glasgow-i egyetemen 1748-ban. 1805-ben, egy amerikai felfedező, Oliver Evans építette meg az első hűtőgépet (6. ábra). 1834-ben Jacob Perkins épített közhasználatra tervezett hűtőket. Itt már teljesértékűen alkalmazta a gőz és a kompressziós fázist. 1844-ben egy amerikai doktor, John Gorrie, Oliver Evans terveire alapozva épített egy olyan jégkészítőt, amely a környezeti levegőt hűtötte le sárgalázás betegei számára. 1876-ban egy német mérnök, Carl von Linden szabványosította a hűtési eljárásához nélkülözhetetlen gázcseppfolyósítási eljárást.



6. ábra - Az első hűtőgép

A hűtőgép elnevezés 1800-ból egy amerikai, marylandi mérnöktől, Thomas Moore-tól származik, aki ez idő tájt úgy szállított vajat Marylandból Washington D.C.-be, hogy egy nyúlszörrel bevont fa csőbe, ami egy fém konténert vett körbe, jeget rakott (*mai elnevezése „Jég-Boksza”-ra, hűtőtáskára változott*).

Európában az első abszorpciós hűtőszekrényt a svédországi Electrolux készítette 1925-ben, az első kompresszoros hűtőszekrényt a Bosch gyártotta 1933-ban.

Magyarországon 1935-ben az akkori Weiss Manfred cégnél az Electrolux-tól importált abszorpciós aggregáttal gyártottak villamos háztartási hűtőszekrényt. Az első hazai gyártású villamos háztartási hűtőszekrényt 1958-ban készítette a Jászberényi Hűtőgépgyár.

II.1.3 A hűtőközegek történelme

Az 1800-1928 közötti években sokfajta hűtőközeget alkalmaztak, változó eredménnyel. Legelterjedtebbek az SO₂; CO₂; kemogén (*petróleum, gázolaj, éter keveréke 1866*); a toxikus NH₃; metil-klorid és így tovább. Számos súlyos baleset történt az 1920-as években, amikor a hűtőközegeként használt metil-klorid kilyukasztotta a tárolótartályokat és vezetékeket. Ezután három amerikai vállalat közös kutatásba

kezdett, aminek eredményeként előállították a **freont**. Az USA-ban a felfedezés után pár évvel már általánosan alkalmazták az otthoni hűtőkészülékekben is (*Magyarországon ez a folyamat az 1950-es évek vége, de még inkább a hatvanas évek közepére tehető!*).

Az 1930-as években kifejlesztett **CFC-k***^{Függelék}, a "kemény freonok" (*köztük a klasszikus **R12**, diklór-difluor-metán*), forradalmasították a hűtő- és klímatechnikai ipart. A korábban használt hűtőanyagokhoz képest ezek a vegyületek rendkívüli tulajdonságokkal rendelkeznek: jó hűtőképességük mellett stabilak (alacsony korróziós- és reakciókészséggel rendelkeznek), nem mérgezőek és nem gyúlékonyak. Annak idején "biztonsági" hűtőközegeknek nevezték őket.

Meg kell jegyezni azt, hogy a kutatók a freon előállítását követően két-három évtizeddel már rájönnek arra, hogy a kloro-fluorkarbonok az egész földön veszélyeztetetiek az akkor még szinte sértetlen ózonpajzsot. Ez a távolinak tűnő, akkori időben még közvetlenül jelen nem lévő, ilyenképp elméletinek felfogható veszélyeztető hatás eltörpült a technikai fejlődés nyújtotta távlatok, valamint a szoba jöhető környelmi szempontok mellett.

II.2 A tűzoltás történelme

II.2.1 A tűzoltás szükségességének megjelenése

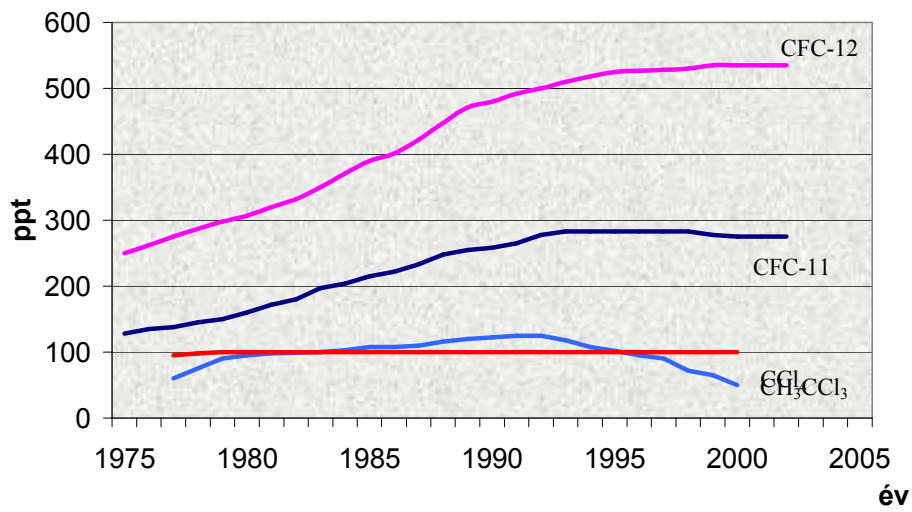
A tűz használata ugrásszerű fejlődést hozott az emberiség életében, s egyben biztosította a technikai civilizáció kifejlődését. A villámsújtotta fákból nyert és őrzött tüzek idejében az oltástechnika kimerült a lángok csapkodásában, valamint az első oltóanyag alkalmazásában, a por tűzre való szórásában. Az intenzív, önmagát gerjesztő technikai fejlődés később maga után vonta az egyre nagyobb közösségek, városok kialakulását, aminek következményeként egyre több, valamint kiterjedésében jelentősebb „civilizációs” tüzek keletkeztek. Ennek következményeként igényként jelentkezik a tüzek megelőzése, megfékezése. Ekkortájt elterjedt oltóanyagként használták a vizet. Jelentősége széleskörű hozzáférhetőségében, viszonylag könnyű alkalmazhatóságában, továbbá nagy fajhőjében nyilvánult meg. Az elektromosság, az egyre finomabb technológiák, specializálódott gyártási eljárások megszüntették a víz egyeduralkodó jellegét, így új oltóanyagok alkalmazására támadt igény.

II.2.2 Az első lépések egy új oltóanyag keresésére

A kutatók az új oltóanyag megtalálását elsőként nem a költséges kísérletezésekkel, hanem a már az erre az időre megszerzett tapasztalatokból kiindulva, a tűz égéséhez szükséges feltételek ismeretéből, az akkori technológiákban meglévő anyagok alkalmasságának vizsgálatával kezdték. Az alkalmazott „kutatások” a már sikeresen alkalmazott hűtőközegek irányában folytatódtak. Így az 1900-as évek előtt a halon-104-et, a széntetrakloridot, majd az 1930-as években továbbra is a hűtő- és klimatechnikai iparban kifejlesztett anyagok, a CFC-k felé fordultak. A CFC-k az oltástechnikában is megjelentek (CFCl_3 ; CF_2Cl_2). Ezek az anyagok a fizikai hatások mellett a tűz égését elsősorban kémiai hatásmechanizmus (gyökös rekombináció) segítségével szakítják meg, ami jelentősen kisebb mennyiségű anyagfelhasználásban nyilvánul meg.

A további kutatások hatására kifejlesztették a **halon***^{Függelék} oltóanyagokat, amik az 1211 (CF_2BrCl , $\text{ODP}^{\text{Függelék}} 10$) és 1301 (CF_3Br , $\text{ODP} 3$) formában voltak a legelterjedtebbek (*Az egyes csoportba tartozó anyagok 1986-os 2%-nyi gyártása 23%-al vette ki a részét az ODP küszöböl*) (7. ábra). Az első általában a hordozható készülékekben (területi tűz oltásához), míg az utóbbi a helyhez kötött oltóberendezésekben (térfogati tűzoltáshoz) volt megtalálható. A halon gázok kiváló tűzoltó tulajdonságokkal rendelkeznek, mert rendkívül intenzíven oltják a különféle típusú tüzeket, kímélik a tárgyakat és értékes berendezéseket, oltás közben szennyeződést nem okoznak, villamos szigetelőképességüknél fogva elektromos tüzeknél is alkalmazhatók, stabilak (alacsony korróziós- és reakciókészséggel rendelkeznek) és nem mérgezőek. Egyszóval a korábbi freonok összes tulajdonságával rendelkeztek, sőt még egy picit túl is tettek rajta. Ennek köszönhetően ezek az anyagok századunk második felében világszerte elterjedtek. Magyarországon 1974 óta alkalmazzák elsősorban tűzvédelmi célokra. Kiváló tűzoltási tulajdonságai – kis oltóanyag-szükséglete, valamint az oltási gyorsasága – miatt használták múzeumokban, film-archívumokban, számítógép- és vezérlőtermekben, rádió- és tv-stúdiókban, járműveken, és mindenütt, ahol értékes elektronikai, műszaki és haditechnikai berendezések, eszközök találhatóak. Mégsem válhattak ideális tűzoltó anyaggá, idővel ugyanis köztudomásúvá vált, hogy bróm tartalmuk miatt 20-150-szeres ODP értékekkel rendelkeznek a CFC-khez képest.

Ózoncsökkentő anyagok atmoszférikus koncentrációja



7. ábra - Az ózonmennyiséget csökkentő anyagok atmoszférikus koncentrációja

III. A halogének hatása az ózonpajzsra

A kémiaiilag inert, halogénezett szénhidrogének, az emberi létet figyelembe véve, csak a közelmúltban jelentek meg a légkörben, koncentrációjuk viszonylag alacsony, a CFC-11 esetében 0,26 ppb, míg a CFC-12 esetében 0,53 ppb (7. ábra). Mivel a troposzférában **stabilak**, kisebb mértékű kibocsátás esetén is felhalmozódnak, lassú keveredéssel, bomlás nélkül kerülnek a sztratoszférába, s azáltal, hogy belépnek az ott zajló fotokémiai folyamatokba, elősegítik az ózon bomlását, ez pedig ózonlyuk keletkezéséhez vezet.

Jelenleg az antropogén hatások a sarkok fölött a tavaszi hónapokban a legjelentősebbek, amikor a magas földrajzi szélességeken természetes körülmények között az év folyamán az ózontartalom maximális.

A vizsgálatok kimutatták, hogy a sztratoszférában a freon molekulák (CFC-11, R-11) az ultraibolya sugárzás következtében szétesnek, és klóratomokat hoznak létre:



A keletkező klór már szabadon tud reagálni az ózonmolekulával, elpusztítva azt, és a következő körfolyamatot indítja el:



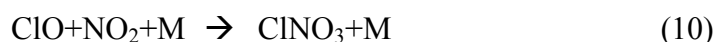
A keletkezett klórmonoxid reagál az egyatomos oxigénnel:



A klóratom megint rendelkezésre áll, és indul a folyamat előlről.

A kutatók csak később jöttek rá, hogy klór természetes úton is kerül a sztratoszférába, elsősorban óceáni eredetű metil-klorid (CH_3Cl) formájában. A metilklorid viszonylag alacsony koncentrációjából (a tropopauza környezetében ppb nagyságrendű) következik, hogy zavartalan körülmények között a klór ózombontó hatása kisebb, mint a nitrogén-oxidoké (az N_2O koncentrációja a tropopauzánál kerekén három nagyságrenddel nagyobb, mint a metil-kloridé).

Az (5) és (6), illetve (8) és (9) reakciók elvileg végtelenszer végbemennek, mivel a kiindulási anyagok mindig újratermelődnek. Más, viszonylag lassúbb folyamatok azonban az ózon ciklusa szempontjából aktív anyagokat kivonják a levegőből és azokat lényegében hatástalan, ún. "rezervoár" vegyületekké alakítják át:





A rezervoár vegyületek lassú diffúzióval a troposzférába kerülnek, majd nedves ülepedéssel elhagyják a légkört.

A nyolcvanas évek elején azt hitték, hogy a sztratoszferikus ózon keletkezését és felbomlását már kielégítően ismerik. A fotokémiai-légáramlási modellek látszólag azt is lehetővé tették, hogy kiszámítsuk az emberi tevékenység sztratoszferikus következményeit. A modellekkel végzett számítások egyebek mellett kimutatták, hogy a freonok hatását tekintve nincs különbség a két félgömb között. A számított ózonsökkenések mindkét félgömb fölött valamelyest növekedtek a sarkok irányában. A tavaszi hónapokra például a modellek a nyolcvanas évekre a közepes szélességek fölött kb. 1%-os antropogén ózonsökkenést jeleztek, ami elég jól megegyezett a megfigyelésekkel. A csökkenés mértéke a sarkok környezetében elérte a 4-5%-ot.

Ezeket az eredményeket azonban az Antarktisz fölötti "ózonlyuk" felfedezése teljes mértékben kérdésessé tette. Az ózonlyukat angol kutatók (*Farman és munkatársai*) fedezték fel. Talajon elhelyezett spektrofotométerek segítségével kimutatták, hogy az Antarktisz fölött egy vertikális légoszlopban lévő teljes ózon mennyisége 1958 és 1984 között a tavaszi hónapokban kb. 40%-kal csökkent. Ezt a csökkenést később az amerikai műholdas mérések is megerősítették. A légköri megfigyelések azt is kimutatták, hogy a tavaszi ózonsökkenés elsősorban az alsó sztratoszférában (15-20 km) jelentős: itt csaknem eléri a 100%-ot. Ilyen alkalmakkor a levegőben alacsony a vízgőz, a nitrogén-oxidok, a salétromsav- és a sósavgőz koncentrációja. Ugyanakkor magas a klór atomok és a klór-dioxid molekulák légköri szintje.

Az ózonlyuk keletkezésére a következő magyarázat adható. Az Antarktisz fölötti sztratoszférában a téli hónapokban hatalmas légörvény helyezkedik el, amely meggátolja a déli pólus fölötti levegő horizontális keveredését. Az örvényen belül alacsony a hőmérséklet, mintegy 196°K, így a vízgőzből jégkristályok keletkeznek. Alacsony hőmérsékleten a jégkristályok elnyelik a rezervoár gázokat, így a klór-nitrátot (ClNO₃) és a sósavat. Ezek a jégkristályban klórrá, illetve salétromsavvá alakulnak át:



A salétromsav a jégkristályban marad, míg a Cl₂ gáz felszabadul. Tavasszal,

amikor megjelenik a napsugárzás a Cl_2 fotolízisével klóratomok keletkeznek, amelyek megindítják a (8) reakciót. Késő tavasszal, amikor a légörvény megszűnik, ismét visszaáll a "normális" állapot. A folyamat hatékonysága a hőmérséklet és a klórt tartalmazó vegyületek koncentrációjától függ. A kutatók által elvégzett különböző vizsgálatok egyértelműen kimutatták, hogy az Antarktisz fölötti levegőben megfigyelt magas klór-koncentráció a freonokból származik.

IV. Törvényi szabályozások

A kutatók, ráébredve arra, hogy az emberiség fejlődésének ára van, s ez az ár annál nagyobb, minél hanyagabbak vagyunk, a fenti káros hatások kifejlődési ütemének csökkentésére jogszabályokat alkottak. Nélkülözve a teljesség igényét, időrendben az alábbi szabályzók születtek:

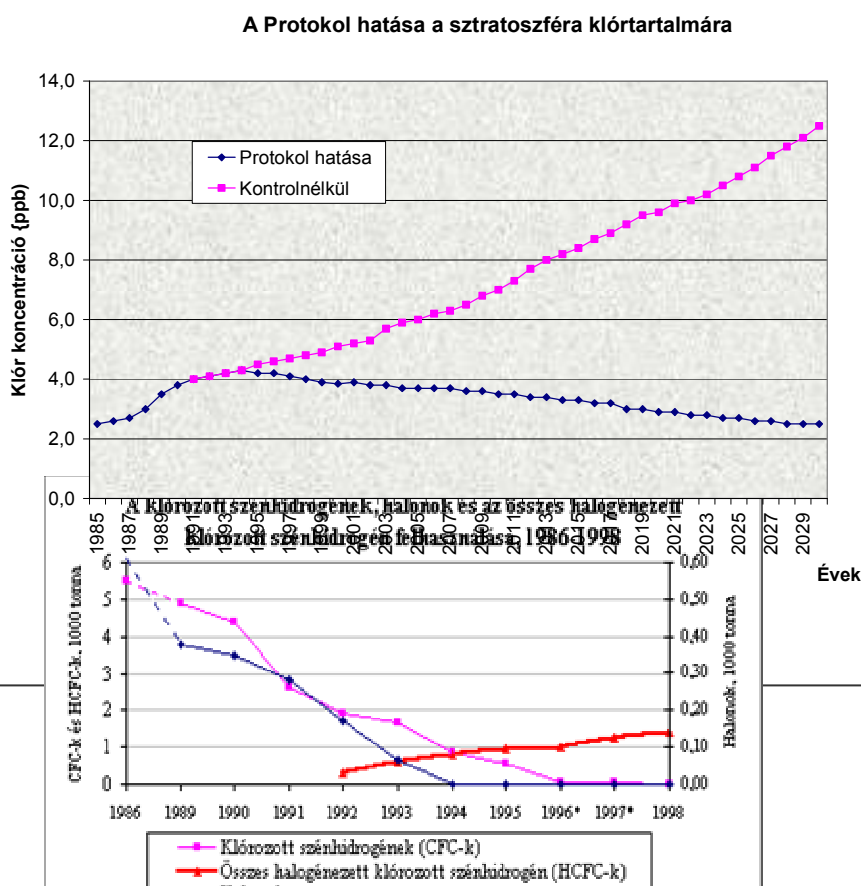
- **Bécsi Egyezmény** az ózonpajzs védelméről, 1985-ben
- **Montreali Egyezmény**, Kanada (35/1990 (II.29.) MT rendelet), 1987. szeptember 16. Ez az egyezmény része az UN Környezetvédelmi Programjának. Ebben kezdeti célként tűzték ki az ózonréteget pusztító kémiai anyagok kibocsátásának ellenőrzését, majd későbbiekben a globális kibocsátás kiküszöbölését. A veszélyesnek ítélt anyagokról lista készült, melyben a gyárthatósági és felhasználási határidőket is rögzítették (lásd pld: www.worldbank.org/montrealprotocol). A tiltott anyagok gyártását a fejlett országokban 1993-ig kellett, míg a fejlődő országokban 2010-ig kell befejezni.
- **Londoni Egyezmény 1990-ben** nem hoz áttörő, jelentős változást.
- A következő nagyobb lépés a **Kyotoi Egyezmény** volt, 1997. december 10-én. Ebben a szerződő felek elkötelezték magukat a globális felmelegedést okozó gázok kibocsátásának egyfajta különleges csökkentésében. Ez az egyezmény erőteljesen érintette a tűzvédelemmel foglalkozó ipari szektort a CO₂ és a HFC-k területén.
- Egy új szabályozás, a **2037/2000 EC** lépett életbe 2000. október 1-vel. Deklarálja, hogy új halont nem lehet felhasználni létező rendszerek, készülékek feltöltésére, valamint 1301/1211 típusú visszanyert halont csak 2002. december 31-ig lehet felhasználni töltés céljából, továbbá a halonos tűzoltó rendszereket 2003. december 31-ig a szolgálatból ki kell vonni.
- Az Európai Unióhoz való csatlakozásunkkor a 2037/2000/EK rendelet Magyarországon is teljes egészében hatályba lépett. Magyarországon a 94/2003. (VII.2.) kormányrendelet mintegy átmenetet képzett a 2037/2000/EK európai parlamenti és tanácsi rendelethez és tartalmazza azokat a követelményeket is, amelyek a halonnal tevékenykedők képesítésére és felszereltségére vonatkoznak, továbbá tartalmazza mindazokat az előírásokat, amelyek a halon-kezelési, -gazdálkodási stratégia megvalósításához szükségesek. A Montreali Jegyző-

könyv keretében korábban **átmeneti helyettesítő anyagnak** nevezték az előző szabályozott ózonkárosító anyagokhoz képest sokkal kisebb ózombontó képességű részlegesen klórozott-fluorozott szénhidrogéneket (**HCFC**-ket ^{*Függelék}), de ezekre is kiterjesztették a korlátozást (8. ábra).

Az Európai Unió a Montreali Jegyzőkönyvhöz képest szigorúbban szabályozta ezeket a vegyületeket: gyártásukat csak 2010-ig engedélyezi és felhasználásukat 2004-től lényegében ilyenekkel működő hűtőberendezések szervizelésére korlátozza, és csak kivételként engedélyezi halon helyettesítésére, kiváltására, kizárólag a kritikus alkalmazási helyeken (pld.: honvédség, légi közlekedés) (9. ábra).

9. ábra – A protokoll hatása a sztratoszféra klórtartalmára

8. ábra – A klórozott szénhidrogének, halonok és az összes halogénezett klórozott szénhidrogén felhasználása, 1986 – 1998



V. A szabályozás utáni állapot

V.1 Hűtőközegek területén

2004-ben a Somogy megyei Katasztrófavédelmi Igazgatóság szakmai felügyeleti alárendeltségébe tartozó tűzoltóságok bevonásával témavizsgálat keretén belül elemeztük a hűtőházak tűzvédelmi helyzetét (2. táblázat). Figyelmünk a hűtőházakban alkalmazott hűtőközegekre is kiterjedt. Azt tapasztaltuk, hogy a tulajdonságaiból adódóan a legnagyobb mennyiségben alkalmazott NH₃ mellett az R-22 és az R-404a hűtőközegek fordultak elő.

Tűzoltóság	Hűtőházak	Befogadó képeség {t}	Alapterület {m ² }	Hűtőkö- zeg	Rendszer- ben	Tartály- ban {t}	Megjegyzés
Siófok	Halker Kft. Balatonboglár	552	395	R-404	x		
	Hús-Hús Kft. Balatonlelle	50	112	R-404	x		
Mencs	Vadfeldolgozó, Öreglak	450	525	R-404	x		
	Lénia Trade, Vése	50	300	R-22	x		
	Danon Kft 13. Mencs	30	110+30	NH ₃		14,3	ULO/N2/43,4
	MM Gasztró Nagyker kft	5-30	<500	R22/R404	x		
	Priváthús kft	5-30	<500	R22/R404	x		
Kaposvár	Finomságok Kft.	5-30	<500	R22/R404	x		
	Kaffka Kft	5-30	<500	R22/R404	x		
	Gubek és Tsa. Kft.	5-30	<500	R22/R404	x		
	Zalabaromfi Kft.	5-30	<500	R22/R404	x		
	Kaposeuro Kft.	5-30	<500	R22/R404	x		
	KOMETA '99 Kft.	2000		NH ₃		40	
	Hegedüs Hűtőház	2000	750	R22	x		0,3
Nagyatád	Kertax Kft. Hűtőház	280	800	R-404	x		0,2
	Hűtőház Tarany	200	300	R-404	x		0,1
	Hűtőház Ötvöskőnyi	100	200	R-407	x		0,05
	Hűtőház Segesd	850	1500	NH ₃ /R22	x	3	0,25
	Barcs	Drávatej	90	160	NH ₃		5

2. táblázat - Hűtőközegek

V.1.1 A jelenleg gyakrabban alkalmazott hűtőközegek összetételének ismertetése

R-22 (klór-difluór-metán): HCFC gáz, 95%-kal kevésbé rombolja az ózonréteget, mint a CFC-k (*R12*). 1996-tól a gyártást már limitálják, de 2003-ban még a hűtők 80-85%-a még ilyenrel került megtöltésre. A hűtőgyártást 2010-ig folytatják ilyen közeggel. Az R-22 gyártását terv szerint 2020-ig fejezik be. A hűtőgépeket a visszanyert készletekből szervizelik. Jelenlegi ára hasonló az R12 árához, viszont nyilvánvalóan emelkedni fog az alkalmazási határidő közeledtével, hogy véglegesen kiszorítsák a gyártásból.

R-404a (kb. 44% pentafluor-etán, 52% 1,1,1-trifluor-etán továbbá 1,1,1,2 tetrafluór-etán azeotrop keveréke) HFC gáz, az R22-től eltérően már klórt sem tartalmaz. A hűtési kapacitása 11%-al nagyobb, fajlagos energiafelhasználása viszont csak 1%-al haladja meg az R-22-ét. Ennek következtében a komprimációs időszükséglet 81%-ra módosul (bővebben: www.suva.dupont.com). Külön elvárás lehet szintetikus kenőanyagok használata az olcsó olaj helyett.

R407B hűtőgáz (difluor-metán, pentafluor-etán és 1,1,1,2-tetrafluor-etán azeotrop keveréke kb. 10% difluor-metánnal és 70% pentafluor-etánnal).

R407C hűtőgáz (difluor-metán, pentafluor-etán és 1,1,1,2-tetrafluor-etán azeotrop keveréke kb. 23% difluor-metánnal és 25% pentafluor-etánnal).

V.1.2 A hűtőtechnikában várhatóan alkalmazásba kerülő hűtőközegek

A hűtőtechnika területén a fejlesztés ma két fő irányból kapja az ösztönzést. Az egyik a környezetvédelem, a hűtőközegek gyártására vonatkozó tiltó-korlátozó intézkedések, a másik a vásárlói, felhasználói igények változása, köztük az energiafogyasztás költségeinek csökkentése iránti igény. Ezekhez járulnak még a gyártó- és kereskedőcsoportok, lobbyk érdekei, valamint az időnként megváltozó biztonsági előírások is. Az ösztönzők közül kétségtelenül a hűtőközegek környezetkárosító hatása a legfontosabb, mert a törvény erejével is változtatásokra kényszerít. A Montreali Egyezményhez csatlakozott államokban 2004. áprilisától már a regenerált „kemény” freonok, köztük a közkedvelt R-12 sem használhatók fel hivatalosan. Az ún. „lágymű freonok” gyártásának fokozatos megszüntetéséről a 94/2003 sz. hazai kormányrendelet intézkedett. Ebbe a csoportba tartozik a klímaberendezésekben általánosan használt R22 hűtőközeg is. Az említett rendeletek értelmében az R-22-vel

töltött új klímaberendezéseket 2003. szeptembere óta nem szabad forgalomba hozni. Gyártásuk 2010-ben, folyamatos csökkentés után meg fog szűnni, és 2016-tól az R12 és társai sorsára jutnak. Ettől a rendeletről azonban már igen sok, főleg dél-európai állam húzódozik, mert nagyon sok gépet, elsősorban klímaberendezést kellene a jövőben R-22-ről valamely teljesen klórmentes hűtőközegre átállítaniuk, továbbá mert a délvidéki nyári csúcshőmérsékleteken nem lehet a most használható klórmentes hűtőközegekre történő átállítással az egyfokozatú mélyhűtő gépeket üzemeltetni.

Újabban felerősödtek azok a hangok is, amelyek szerint még a „klórmentes freonok” – köztük a gépjárműiparban ma szinte általánosan használt R134a – sem szalonképesek. Üvegházhatást növelő képességük (a „GWP”^{*Függelék}) ugyanis esetenként több 1000-szerese a CO₂-énak, és így emissziójuk jelentősen hozzájárul a globális felmelegedéshez.

A jövőt illetően így az a tendencia látszik körvonalazódni, hogy nem betiltani kell a környezetet károsító hűtőközegeket, hanem meg kell akadályozni kijutásukat a környezetbe. A hűtőberendezések fejlesztésének legfőbb mai irányvonala már ennek megfelelő: a hűtőberendezést minél tömörebbre, „hermetikusra” kell kialakítani, a berendezések hűtőközeg-töltete pedig a lehető legkisebb legyen. (Ha mégis szokik, kevés szokjon.) Az előrejelzések szerint Európában 2010-re az összes klórmentes-közeg emisszió mintegy felét az R134a-val működő „járműklímák” fogják okozni. Ennek az a fő oka, hogy a motorról hajtott „nyitott” kompresszorok tengelytömítése, a flexibilis vezetékek diffúziós szivárgása, az általában elől elhelyezkedő kondenzátor sérülékenysége, a rezgések stb. miatt a hűtőközeg elszökésének valószínűsége itt sokkal nagyobb, mint a helyhez kötött, jól hermetizálható hűtőberendezéseknél.

Már elkészült az EU-ban az „F-gáz törvény”- tervezet is, amely a csak fluort tartalmazó (innen az „F”), klórmentes hűtőközegek korlátozására vonatkozna. Ha azonban még a klórmentes szénhidrogén-származékokat és keverékeiket is teljesen betiltanák, bizonyos feladatok ellátására nem állna rendelkezésre egyetlen „biztonsági” hűtőközeg sem.

A legfontosabb módszereket egyes szabványok már kötelező jellegű biztonsági előírásokként is tartalmazzák.

V.2 A tűzoltó anyagok területén

A hűtőközegek témavizsgálata mellett a beépített tűzoltóeszközök helyzetéről is felmérést végeztünk. Sajnos a megye fejletlenségének, gazdasági helyzetének köszönhetően csak az APEH-nél, korábban a MATÁV RLL-es konténereknél voltak NAFS-III tartalmú oltóanyaggal szerelt beépített automatikus tűzoltó berendezések. A MATÁV az üvegszálás optikai hírközlés megjelenésének hatására az összes oltóberendezést leszerelte, mivel a rendszerben tartására semmilyen jogszabály nem kötelezte.

Tekintve, hogy a szervesanyagokkal működő automata oltóberendezések számos helyen – múzeumok, irattárak, könyvtárak, vezetési pontok, repülőipar stb. – nélkülözhetetlenek, valamint az oltóberendezések a foglalkozási körömben eső munka egy jelentős szeletét képviselik, így az alábbiakban megvizsgálom a felhasználható anyagok továbbfejlesztési lehetőségét.

V.2.1 A szabályozott anyagok

A tiltott és a felhasználható anyagok tekintetében legjobb útmutatást a 94/2003 (VII.2.) Korm. Rendelet 1. sz. melléklete adja. (A táblázat csatolását a rendelet terjedelme, illetve mindenki számára történő elérhetősége miatt mellőzöm.)

V.2.2 Az adatszolgáltatásba bevont, de nem szabályozott anyagok

A *HFC-k* részlegesen fluorozott szénhidrogének, amelyek szabályozott anyagok helyettesítésére alkalmasak; klórt és brómot nem tartalmaznak, ezért ózonlebontó képességük 0, üvegházhatásuk azonban jelentős.

A leggyakrabban használatos HFC-vegyületek és ezek keverékei pl.:

HFC-23 = CHF₃; HFC-32 = CH₂F₂; HFC-125 = C₂HF₅; HFC-134a = C₂H₂F₄;

HFC-143a = CF₃CH₃; HFC-152a = C₂H₄F₂; HFC-227 = C₃HF₇;

HFC-236 = C₃H₂F₆; HFC-245 = C₃H₃F₅; HFC-365 = C₄H₅F₅)

V.2.3 A törvényi szabályozás alá még nem tartozó egyéb anyagok

Az 1970-80-as évek sikeranyagának éráját követően, a környezetromboló halongyártás befejezésével új oltóanyagok előállítására volt igény. Azonban sajnos az elméleti kívánalmak nem estek egybe a realitásokkal, amit a 3. táblázatban tüntettem fel:

Tulajdonságok	Elvárások	Realitás
Oltási hatékonyság	Hatásosabb a halonnál	Kevésbé hatásos, mint a halon
Ár	Kevésbé drágább, mint a halon	Még drágább, mint a halon
Környezeti hatás	0 ózonlebontó képesség	Teljesítve
Biztonság	Biztonságosabb, mint a halon	Teljesítve

3. táblázat – Elméleti kívánalmak és realitások

A fejlesztések korai stádiumában a cégek rengeteg időt és pénzt költöttek, mégsem értek el komoly kereskedelmi sikereket. A kutatások irányát befolyásolta Montreali Egyezmény (ODP korlátozás), majd később a Kiotói Egyezmény (GWP és ALT korlátozás). A környezetünk sürgető védelme mellett egyéb érdekek is megfogalmazódtak az előbbi két és az ezt követő egyezményekben, amik lehetőséget nyitottak a káros anyagok gyártási és felhasználási idejének prolongálására. A helyettesítő anyagok gyártásában először a már jelentősen lecsökkent ODP-jű anyagok jelentek meg. Ezek az anyagok viszont nagy GWP és ALT értékekkel rendelkeztek. Nem lehetett belenyugodni az elért eredményekbe, amelyek amúgy is kompromisszumon alapultak. A fejlesztéseket tovább kellett folytatni.

Általános név	Kereskedelmi név	Kémiai összetétel	ODP	GWP 100 évre	GWP 500 évre	ALT Év	Csoport
Halon 1301	BTM	CF ₃ Br	10	6900	2700	65	Halon
HCFC-22	FE-12	CHClF ₂	0,05	1900	590	11,8	HCFC
HCFC-123	FE-23	CHCl ₂ CF ₃	0,02	120	36	1,4	HCFC
HCFC-124	FE-24	CHClFCF ₃	0,02	620	190	6,1	HCFC*+
HCFC-Blend-A	NAFS-III (HCFC-22,124,123)	CHClF ₂ +CHClFCF ₃ +CHCl ₂ CF ₃ +C ₁₀ H ₁₆	<0,05	<1900	<590	<11,8	HCFC-Bld.*
HCFC-Blend-B	Halotron I (HCFC-123)	CHCl ₂ CF ₃ +CF ₄ + argon	~0,02	>120	>36	>1,4	HCFC-Bld.+
HFC-23	FE-13	CHF ₃	0	14800	11900	243	HFC*
HFC-125	FE-25	CF ₃ CHF ₂	0	3800	1200	32,6	HFC*
HFC-227ea	FM-200	CF ₃ CHFCF ₃	0	3800	1300	36,5	HFC*+
HFC-236fa	FE-36	CF ₃ CH ₂ CF ₃	0	9400	7300	226	HFC*+
FC-2-1-8	CEA-308	CF ₃ CF ₂ CF ₃	0	8600	12400	2600	PFC*
FC-3-1-10	CEA-410	C ₄ F ₁₀	0	8600	12400	2600	PFC*
FIC-131I	Trijodid	CF ₃ I	0,0001	<1	<<1	0,005	FIC*
FK-5-1-12	Novoc- 1230	CF ₃ CF ₂ C(O)CF(CF ₃) ₂	0	1	<<1	0,014	PFK
IG-01	Argotec	A	-	-	-	-	I.gáz
IG-100	NN-100	N ₂	-	-	-	-	I.gáz
IG-55	Argonite	N ₂ +A	-	-	-	-	I.gáz kev.
IG-541	Inergen	N ₂ +A+CO ₂	-	1	0,2	15	I.gáz kev.

4. táblázat – A napjainkban használt anyagok összetétele és környezetterhelő hatásai

(Csoport oszlopban: *: bépített rendszerekben;
+: a kézi tűzoltó eszközökben való alkalmazási lehetőséget jelölik)

A fenti anyagokon kívül számos más új anyaggal is találkozhatunk. Ezek az egyedi vegyületek mellett, egyre többször keverék anyagok, amelyek tulajdonságai sokszor nem csak egyszerűen, hanem szinergikusan^{*Függelék} tevődnek össze. Használatos például a HFC-227ea és nátrium-bikarbonát keveréke, amely 95 t% HFC-227ea-t, és 5 t% nátrium-bikarbonátot tartalmaz. A nátrium-bikarbonát adalék szerepet játszik a lángok gyors leverésében, a lángok hatására felszabaduló hidrogén-fluorid megkötésében. Az USA hadserege harcjárműveinek küzdőterében alkalmazták halon helyettesítésére. Az alkalmazás során több mint 40%-os teljesítménynövekedést tapasztaltak. A másik anyag az Envirogel néven ismert, HFC-236fa 40 t%-os és ammónium-polifoszfát 60 t%-os keveréke. Az ammónium-polifoszfát szerepe az, hogy megnöveli a halogénezett szénhidrogén tűzelfojtó képességét, továbbá szintén részt vesz az égés során keletkező hidrogénfluorid megkötésében, semlegesítésében.

A következőkben a jelenkori kutatások legfrissebb gyümölcseként már a gyakorlati alkalmazásokban is használatos TRIJODID-ot és a NOVEC 1230-at mutatom be. A TRIJODID ismertetése során – *mivel e terület a felhasználók, valamint a tűzoltásban résztvevők részére kevésbé ismert* – részletesen kitérek a halogénezett szénhidrogének legfontosabb egészségügyi kihatásainak vizsgálataira is.

V.2.3.1 Kezdeti kísérletek, a fluorojodokarbonok, mint halonhelyettesítők

A tűzoltó anyagok gyártóit, forgalmazóit a Montreali konferencia meggyőzte arról, hogy az 1211-es kézi oltókban, valamint a 1301 rendszerekben alkalmazott halon kiváltására hasonló tulajdonságú, de az ózonréteget kevésbé roncsoló gázok előállítására van szükség. A fenti vegyületek létfontosságú tulajdonságait azonban továbbra is szükséges megőrizni, úgymint: a halonokéval összemérhető oltási teljesítmény, az alacsony toxicitás, a tiszta, maradék nélküli elpárolgás, és az alacsony környezetet terhelő hatás kifejtése. Az 1993-ban végzett intenzív kísérletek tárgyául a fluorojodokarbonok (FIC-k) ígéretes csoportját választották ki. Az FIC egy olyan molekula, amely fluort, jódot és szént tartalmaz; más variációban a FIC-k tartalmazhatnak hidrogént is. Az FIC-k nagyon hatásos oltóanyagok, némely esetben még a halonoknál is hatásosabbnak mutatkoztak. Lássuk a csoport legfontosabb fizikai tulajdonságait, a tűzoltási képességet, a toxicitást, a hőstabilitást, a környezeti hatásokat, az

ózonlebotó képességet (ODP~0), a rövid földi és atmoszferikus élettartamot, és elhanyagolható globális felmelegítő képességet, az anyagkompatibilitást, a gyárthatóságot és a költségeket. A fejezetben belül a HFC-kkel történő reménykeltő keverékekről is tesztek említést. Az 5. táblázatban néhány adatot tüntetnek fel a Halon 1211, 1301, valamint a 2402-ről (mint referencia-anyagok) továbbá a versenyképes FIC-kről és az erre vonatkozó szervesetlen anyagokról (HI és I₂).

V.2.3.1.1 Megnevezések

IUPAC MEGNEVEZÉS	Másik elnevezés	Szerkezeti képlet	Összevont képlet	CFC szám	CAS szám
REFERENCIA ANYAGOK					
bromodifluoro-klormetán	Halon 1211	CBrClF ₂	CBrClF ₂	12B1	353-59-3
bromotrifluoro-metán	Halon 1301	CF ₃ Br	CF ₃ Br	13I1	75-63-8
1,2-dibromo-1,1,2,2-tetrafluoro-metán	Halon 2402 Freon 114B2	CBrF ₂ CBrF ₂	CBr ₂ F ₄	114B2	124-73-2
„VERSENYZŐK”					
trifluoro-jodometán	trifluoro-metiljodid	CF ₃ I	CF ₃ I	13I1	2314-97-8
	jodotrifluoro-metán				
pentafluoro-jodoetán	jodopentafluoro-etán	CF ₃ CF ₂ I	C ₂ F ₅ I	115I1	354-64-3
	jodoperfluoroetán				
	perfluoroetil jodid				
Difluoro-jodometán	jododifluorometán	CHF ₂ I	CHF ₂ I	22I1	1493-03-4
1,1,2,2-tetrafluoro-1-jodoetán	jodo-1,1,2,2-tetrafluoroetán	CF ₂ ICHF ₂	C ₂ HF ₄ I	124aI1	3831-49-0
1,1,1,2,3,3,3-heptafluoro-2-jodopropán	2-jodoperfluoropropán	CF ₃ CFICF ₃	C ₃ F ₇ I	217I1	677-69-0
	perfluoroizopropil jodid				
1,1,2,2,3,3,3-heptafluoro-1-jodopropán	1-jodoperfluoropropán	CF ₃ CF ₂ CF ₂ I	C ₃ F ₇ I	22I1	1493-03-4
	perfluoropropil jodid				
	heptafluoro-1-jodopropán				
	perfluoro- <i>n</i> -propil jodid				
Fluorójodometán	jodofluorometán	CH ₂ FI	CH ₂ FI	31I1	373-53-5
1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluoro-1-jodobután	perfluorójodobután	CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₂ I	C ₄ F ₉ I	319I1	423-39-2
	nonafluorobutil jodid				
	jodoperfluorobután				
	perfluorobutil jodid				
	perfluoro- <i>n</i> -butil jodid				
Difluoro-dijodometán	dijododifluorometán	CF ₂ I ₂	CF ₂ I ₂	12I2	1184-76-5
1-jodo-dodecafluoro-pentán	perfluoro- <i>n</i> pentyl jodid	CF ₃ (CF ₂) ₄ I	C ₅ F ₁₁ I	4-1-11-I2	638-79-9
tridecafluoro-1-jodohexán	perfluoro- <i>n</i> hexil jodid	CF ₃ (CF ₂) ₅ I	C ₆ F ₁₃ I	5-1-13-I2	355-43-1
RELEVÁNS SZERVETLEN VEGYÜLETEK					
Jódsav	hidrogén jodid	HI	HI		10034-85-2
Jód		I ₂	I ₂		7553-56-2

5. táblázat - A referencia anyagok, fluorójodokarbonok, és az ide tartozó szerves vegyületek megnevezése, képlete és egyéb azonosítói

V.2.3.1.2 Fizikai tulajdonságok:

A fontos tulajdonságok számunkra az alacsony forráspont, gőznyomás, a gőz nagy hőkapacitása, a vaporizációs hőmérséklet, a sűrűség, a viszkozitás. A szobakerülő anyagok forráspontja -80°C és -10°C között van (I. kategória – elárasztásos, térfogati tűzoltó rendszerek). Kibocsátva ezek azonnali gázhal-mazállapotba kerülnek, míg azok, amelyeknek a forráspontja -10°C és 90°C között van (II. Kategória – területi tüzek oltására alkalmas kézi tűzoltó eszközök, anyagok), folyadék formában bocsáthatók ki, később gázosodnak. Az újabb, már kompromisszumos elvek szerint, az I. kategóriába tartozó anyagok optimális forráspontja a -70°C és -30°C közötti hőmérséklet-intervallumba tartozik, azért, hogy nagy nyomás alkalmazása nélkül is nagyon gyors kijuttatást érjünk el költségtakarékos megoldásaként. A II. kategóriájú anyagok optimális forráspontja 10°C és 50°C közé tehető, ami hatásos folyadék alakú kijuttatást, valamint gyors láng-letörést biztosít (6. táblázat).

V.2.3.1.3 Tűzoltási képesség

A tűzoltóanyagok működhetnek fizikai alapon (a hő eltávolításán keresztül) és / vagy kémiai úton (megszakítva az égés gyökös láncreakcióját). A halonok rendelkeznek a tűz kioltásának hatékony képességével, ami egyaránt magába foglalja a fizikai és kémiai mechanizmusokat (SHEINSON et al. 1989; WALTERS et al. 1989).

A fizikai mechanizmus a molekulák vibrációs gerjesztése során vonja el a hőt, elsődlegesen a gőzzé vált hűtőközeg által. A fizikai oltás hatásosságának biztosításához nagy hőkapacitás kívánatos. Általános értelemben, minél nagyobb a molekula, annál nagyobb a hőkapacitása és a fizikai oltáshoz történő hozzájárulása.

A kémiai mechanizmus magába foglalja az égéshez szükséges gyökképződések gátlását. A brómatom jelenléte alapvetően hozzájárul a kémiai tűzoltáshoz. A jódatomok a brómatomok kioltási hatékonyságának 70% -ával érnek fel, a klór hatása ebben a folyamatban viszont elhanyagolható.

Az USA hadserege jelentősen kiveszi a szerepét az oltóanyagok fejlesztésében is. Egy jelenlegi teszt szerint, egy modell tank motorházában végzett tűzoltási kísérlet azt mutatja, hogy amikor egy normál halon 1301 palackot kicserél-

ték egy CF₃I anyagot tartalmazó palackra, a tüzet sikeresen eloltották 1.27 kg CF₃I-vel, 38 bar-on (McCORMICK 1993). Az eredmény nagyban a kijuttatási nyomástól függött. A vizsgálatok eredménye három dologról árulkodik:

1. Megfelelő kijuttatással a CF₃I egy nagyon hatásos oltószer, még a standard cup burner teszteken ^{*Függelék} alapuló becsléseket is jelentősen felülmúlja, ami azt jelezte előre, hogy tömeg szempontjából 40%-al több anyagra van szükség, mint a halon 1301-ből.
2. A CF₃I-t jóval nehezebb kijuttatni, mint a Halon 1301-t, mivel jóval kisebb az illékonyága,
3. és az alacsonyabb illékonyág miatt közel azeotrópos keveréket alkot a HFC hajtótöltetekkel, ami viszont előnyös abban, hogy elkerüljük a nagynyomású rendszerek kialakításának szükségességét.

A szelepek és a nyomás optimalizálása azonban alapvetően szükséges.

FORMULA	TÖMEG	Fp. °C ^a	Foly. sűr.g/ml	Cup B. teszt % ^b	REL. töm.	REL. Térf.
REFERENCIA ANYAGOK						
CBrClF ₂ (Halon 1211)	165.37	-4	1.85	3,2	1.00 ^c	1.00 ^c
CF ₃ Br (Halon 1301)	148.91	-58	1.50	2,9	1.00 ^d	1.00 ^d
CBrF ₂ CBrF ₂ (Halon 2402)	259.82	47,3	2,16	2,1	0.82 ^c	1.11 ^c
„VERSENYZŐK”						
CF ₃ I	195.91	-22.5	2.36	3.0	1.36 ^d	0.87 ^d
CF ₃ CF ₂ I	245.92	12	2.085	2,1	0.98 ^c	0.96 ^c
CHF ₂ I	177.92	-21,6	3,24			
CF ₂ ICHF ₂	227.93	39,4				
		41-42				
CF ₃ CFICF ₃	295.93	38, 40	2.099	3,2	1.79 ^c	1.74 ^c
CF ₃ CF ₂ CF ₂ I	295.93	40, 41	2,06	3.0	1.68 ^c	1.66 ^c
CH ₂ FI	159.93	53,4	2.37			
CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₂ I	345.94	67, 68	2,01			
CF ₂ I ₂	303.81	80				
CF ₃ (CF ₂) ₄ I	395.95	94	2,05			
CF ₃ (CF ₂) ₅ I	445.95	117	2,05	2,5	2.11 ^c	2.10 ^c
VEGYÜLETEK						
HI	127.91	127	1.701			
I ₂	253.81	184	4,93			
^a A fizikai tulajdonságoknál a több forráspont érték az eltérő szerkezetű izomerekből adódik.						
^b A heptán tüzekre vonatkozóan						
^c Halon 1211- re vonatkoztatva.						
^d Halon 1301- re vonatkoztatva.						

6. táblázat - A referencia anyagok, fluorjodokarbonok, és az ide tartozó szervesetlen vegyületek fizikai tulajdonságai és tűzoltási hatásossága

V.2.3.1.4 Ígéretes keverékek a hidrofluorokarbonokkal

Az anyagok keverését gondosan kell megállapítani, mivel a komponensek megfelelő kiválasztásával a legtöbb tulajdonság, úgymint forráspont, gőznyomás, toxicitás és hatékonyság a kívánt értékeknek megfelelően módosítható, az így előállított keverék szinergikus kioltási hatást is mutathat. Ilyen szinergikus hatás azért történhet, mivel az egyik anyag elsődlegesen kémiaiilag, a másik anyag pedig elsődlegesen fizikailag viselkedik. Az azeotrópos keverékek különösen azért vonzóak, mert nem változtatják meg a párolgás összetételét, vagy magát a kezelési eljárást, és sokkal inkább megjósolható tulajdonságaik vannak, mint más keverékeknek.

Az 1993-tól napjainkig terjedő időszakban, a HFC-k legkiválóbb adalékanyagaként az FIC-k jöhettek számításba. A keverékek ésszerű tűzoltási képességgel, könnyű hozzáférhetőséggel, alacsony toxicitással és árral rendelkeznek. A perfluorokarbonok (PFC), habár nagyon hatásos tűzoltó anyagok és a toxicitást tekintve szinte ártalmatlanok, mégis kevésbé vonzóak a globális felmelegítési tulajdonságuk miatt. A fluoréterek hasonló tűzoltási képességekről tanúskodnak, mint a HFC-k, de manapság még nem terjedtek el, drága előállításuk, valamint világszerte csak igen kevés toxicitási kísérletet végeztek el. Problémát jelenthet még az alacsony hőstabilitásuk is.

Az FIC-k égési termékei nagyon hasonlóak a halonokhoz, azzal a kivétellel, hogy HI keletkezik HBr helyett. Habár az irodalomban virtuálisan nincs mennyiségi adat a HI toxicitásáról, tulajdonságai nagyon hasonlóak a HBr-hoz és toxikus hatásuk is hasonlóan várható el. Mind a HI és a HBr erős savak, irritálják a szöveteket. A HI hosszabb idejű egészségügyi hatása kisebb lehet a HBr-étől, mivel az emberi test a I-ot hatásosan használja fel és üríti ki. Ezzel ellentétben az emberi test nem metabolizálja a bromidot.

Hő hatására bekövetkező disszociáció történik akkor, amikor a hő által okozott molekulavibráció hatására addig nyúlnak a molekula gyengébb kötése, amíg a molekula szét nem esik. A szén és jód közötti kötés gyengébb, mint a szén és bróm közötti kötés erőssége, ezért a FIC-ok a hőmérsékletre nézett stabilitásuk kisebb, mint a BFC-knak. A jellegzetes C-Br kötéserősség $2,51-2,93 \cdot 10^5$ J/mól között van, míg a C-I kötéserősségek $2,1-2,51 \cdot 10^5$ J/mól közöttiek. A C-I kötési erő a CF_3I -ban $2,26 \cdot 10^5$ J/mól, összehasonlítva C-Br kötési

erővel a CF_3Br -ban, $2,64 \cdot 10^5$ J/mól (ERREDE 1960) A gyengébb kötőerő nagyobb reaktivitást jelent.

Habár általában a jód tartalmú komponensek reaktívabbak, toxikusabbak és kémiaiilag kevésbé stabilak, mint a bróm tartalmúak, egy jóddal kötött szénatomhoz kapcsolt fluoratom jelenléte megnöveli a jódkötés stabilitását, és jelentősen csökkenti a toxicitást is. A jóddal kötött szénatomhoz kapcsolt erős elektronvonzású fluoratom jelenléte a jodokarbonok mindkét alább említett általános reakciómechanizmus végbemenetelét gátolják.

Számtalan teszt sorozatban végrehajtott kísérletek azt mutatják, hogy a CF_3I molekula stabil akkor is, ha fémekkel kerül kapcsolatba, egészen 170°C -ig (RAKESTRAW 1963). Egy további gyakorlati adalék a stabilitás megítéléséhez az, hogy a legtöbb FIC a forgalmazóktól közvetlenül megvásárolható és tárolható bármilyen elővigyázatossági intézkedés – mint például hűtés – megtevétele nélkül.

V.2.3.1.5 Környezetre ható tulajdonságok

Annak érdekében, hogy egy alternatív oltógáznál elérjük az ODP~0 tulajdonságot, háromfajta megközelítést kell tennünk.

1. Ne tartalmazzon ózon-csökkentő elemeket;
2. legalább egy gyengén kötött hidrogénatomot tartalmazzon a molekula;
3. a troposzférában előforduló hullámhosszúságú UV sugarat jó hatásfokkal kell abszorbeálnia annak érdekében, hogy fotolitikus disszociációja megtörténhessen.

A CF_3I fotolitikus élettartama a metiljodid fotolitikus élettartama alapján becsülhető meg. A CH_3I és a CF_3I C-I kötése erőssége virtuálisan azonos, és a CF_3I -nek nagyobb fotolitikus keresztmetszetének kell lenni a hidrogének fluorral történő helyettesítése miatt, így a CF_3I élettartamát rövidebbnek tetelezhetjük fel, mint a CH_3I -ét. A metiljodid élettartama 5 napra tehető tengerszint magasságában. (CHAMEIDES & DAVIS 1980; RASMUSSEN et al. 1982). A CF_3I -ből tengerszinten keletkezett töredékek, gyökök elérhetik az atmoszférát. Az atmoszférában történő 90 napos, hagyományosan átlagos utazási időből és a fotolitikus élettartamból meghatározható, hogy a töredékek túlélési esélye ke-

vesebb, mint $1/e^8$, ami 0.00000001 vagy százalékban kifejezve 0.000001% (az utazási idő több mint tizennyolcszorosa a fotolitikus élettartamnak). Az előbbi konzervatív becslést számos ok miatt használják. Először is, a CF_3I nagyobb elektronsűrűségének nagyobb fotolitikus keresztmetszetet kell biztosítania, mint a CH_3I -nak, ezzel még gyorsabb fotolízishez jutunk. Másodszor, mert a napsugár intenzitása növekszik a magassággal, a fotolitikus élettartam pedig úgy csökken, ahogy a molekula emelkedik. Harmadszor pedig, az utazási idő lehet, hogy inkább eléri a hat hónapot, vagy akár a két évet is, mint a két hónapot. Ha az átlagos fotolitikus élettartam 3 nap, és az utazási idő egy év, akkor a sztratoszférát elérő töredékek mennyisége $1/e(365/3)=1 \times 10^{-53}$. Ezért a sztratoszférikus ózon számára bármilyen reakció végbemenetelének valószínűsége elhanyagolható. Az ilyen jódionok soha nem érik el mérhető mennyiségben a sztratoszférát.

A troposzférikus (tengerszinti, föld feletti) ózon az egyik legveszélyesebb összetevője a szmognak. Amikor egy szmoghoz 0,1 ppm koncentrációban adtak jódot, akkor a kutatók azt tapasztalták, hogy a troposzférikus ózon szintje lecsökkent (CHAMEIDES & DAVIS 1980; *Iodine May Be Smog Weapon* 1962; HAMILTON et al. 1963). A szemtesztek egy sorozata azt mutatta, hogy a jódozott atmoszféra kevésbé irritálta a szemet, mint a hagyományos kontrol atmoszféra. Ezért feltételezhetjük, hogy az FIC-k és kibocsátásuk javítja a városi levegő minőségét, így jó hatással lehetnek a környezetünkre úgy, hogy elpusztítják a rossz troposzférikus ózont, és érintetlenül hagyják a jó sztratoszférikus ózont.

V.2.3.1.6 Korábbi rendszerek anyagaival való kompatibilitás

Az ideális kompatibilitás az egyik legfontosabb szempont az új anyagoknál. Ezek az anyagok lehetnek a tömítések, (pld: neoprén, polykloroprén, Buna-N-akrilnitril, butadién) és az elosztó vezetékek fém anyaga (réz, acél, rozsdamentes acél). A korábbi jelentős számú vizsgálatok szerint egyik anyag sem korrózív, illetve nem rendelkezik a tömítésekre veszélyes oldási képességgel. A CF_3I nem reagál az alumíniummal, cinkkel és magnéziummal, vagy ólommal, talliummal képzett alumínium ötvözetekkel, egészen $170^\circ C$ -ig (RAKESTRAW 1963).

V.2.3.1.7 Gyárthatóság és ár

Ebben az időben (1993), az FIC-k csak a kutatásokhoz szükséges mennyiségben voltak elérhetők, az árak körülbelül megegyezett a szintén kutatási célra rendelhető HFC-134a árával (\$1/g). A gyártás kibővülésével az árak megközelítőleg a 30-ad részére csökkentek, jelenlegi árak 12-18 \$/kg körül van. Az FIC-k relatíve egyszerű molekulák, és számos szintetikus út áll rendelkezésre létrehozásukhoz.

V.2.3.1.8 Toxicitás és hőstabilitás

Az FIC-k tartalmaznak egy láncvégi jodofluoro-csoportot (-CF₂I). Ha a jód-atom az elsőrendű szénatomon^{*Függelék} van, a C-I kötés erősebb, mintha a jód-atom a másodrendű, vagy harmadrendű atomon lenne. Azáltal, hogy van kettő (vagy, mint a CF₃I esetében három) fluoratom ugyanazon a szénatomon, mint a jód, a C-I kötés tovább erősödik és a reakció gátolt lesz.

V.2.3.1.9 A jodofluorokarbonok egyéb felhasználása

Az FIC-k potenciális felhasználása nem korlátozódik a tűzoltó anyagokra. Az FIC-k éghetetlen tulajdonsággal ruházhatják fel a hűtőközegeket, oldószerket, habosító anyagokat, hidraulikai folyadékokat és az aerosol meghajtó gázokat. Például CF₃I és HIC-152a keveréke alkalmazható a régi R-12 hűtőközegeknek nem éghető, drop-in^{*Függelék} jellegű cseréjére, anélkül, hogy olajcserére lenne szükség. Ilyen csere elvégzése után egy hűtőszekrény 1500 órás folyamatos üzemeltetése után sem tapasztaltak meghibásodást, továbbá megállapították, hogy az R-12 hűtőközeggel megegyező, illetve valamivel jobb energiahatékonyságot mutatott.

V.2.3.1.10 Következtetések, ajánlások

A fent említett FIC-k közül több rendkívül hatékony, tiszta tűzoltóanyag elhanyagolható környezeti hatással és nagy a valószínűsége annak, hogy elfogadható a toxicitásuk, hőstabilitásuk, és anyag-kompatibilitásuk. A korábban említettek, valamint az elvégzett biológia kísérletek alapján bátran használhatóak kiemelkedő képességű blendek előállítására.

V.2.3.1.11 A CF₃I biológiai hatásainak vizsgálata

V.2.3.1.11.1 Bemutató

A trifluoriodometánt (CF₃I) halonhelyettesítő anyagnak javasolták a tüzelőanyagok körében. A CF₃I-vel kapcsolatban számos kísérletet, beleértve az akut és szubkrónikus belégzési toxicitást, szívritmus zavart, szaporítási toxicitást, és mutagenitásra vonatkozó kutatásokat végeztek el. Továbbá foglalkoztak még kitettségi becsléssel, amely az anyag javasolt alkalmazási módjain alapult, pszichológiai és gyógyszerkinetikai modelleket felhasználva megbecsülték a kitettség idején vérbe kerülő CF₃I szintjét. A kutatások eredménye az ezt követően felsorolt részben kerül ismertetésre, annak érdekében, hogy minél jobb közelítő becslést nyerjünk a CF₃I alkalmazásának lehetséges kockázatairól.

V.2.3.1.11.2 A toxicitási tanulmányok összefoglalása

Akut toxicitás

Az CF₃I akut toxicitását Ledbetter és Dodd jellemezte (LEDBETTER 1993, 1994; DODD et al. 1997). Ledbetter 1993-ban egy olyan kísérletet folytatott, ahol 10-es patkánycsoportok (5-5 nőstény) 12,7% CF₃I gőznek voltak kitéve orron keresztüli belégzéssel egyszer 15 percen keresztül, két kontrol patkány (egy hím és egy nőstény) mellett. 14 nap megfigyelés után a patkányokat felboncolták. A kísérlet alatt a klinikai tüneteket azonnal feljegyezték ott, ahol nyálképződés mutatkozott (*mindegyik állat esetében, nagymértékű 2 hímnél*), és egy hím patkány esetében száj körüli elszíneződést is tapasztaltak. Ezek átmeneti tünetek voltak, és egy órával a kitettséget követően meg is szűntek. Klinikai tüneteket nem észleltek a kontroll patkányok esetében. Nem volt a kezelés következményeként beálló testsúlyváltozás, sőt a boncolás sem állapított meg patológiai elváltozást.

A következő kísérletnél 1994-ben Ledbetter hasonló kísérleti körülmények között, 24,2% és 28,8% CF₃I dózist alkalmazott. Az összes nőstény és a hímek közül 2 patkány a magasabb koncentrációt tartalmazó csoportban elpusztult, míg az alacsonyabb koncentrációt jelentő csoportban csak egy hím pusztult el. A túlélő állatok a vizsgálati csőből való eltávolítás után remegtek, görcseik voltak, habár ez a jelenség szintén átmeneti jellegű volt. A testsúlygyarapodás a 14 napos vizsgálati periódus alatt normális volt, az általános boncolásnál csak ket-

tő hím és egy nőtény patkány esetében találtak vörös tüdőt az alacsonyabb dózisnak kitett csoportból. A magasabb dózisnak kitett csoportból vörös tüdőt egy, nagyobb kiterjedésű vörös hólyagosodást pedig két hím patkány esetében jeleztek. A szerzők megállapították, hogy az LC₅₀ valószínűleg e két kitettségi koncentráció között van.

Ledbetter még számos hasonló kísérletet vezetett le, ahol hasonló csoportokat 10%, 12,8%, 20% és 32,2% CF₃I gőzkoncentrációnak tettek ki 4 órán keresztül, teljes testi inhalációval. A nagykoncentrációjú csoportban az összes patkány elpusztult a kezdeti inhalációtól számított 20 percen belül, bár a szerzők megjegyezték azt, hogy a tesztanyag kis koncentrációban HF-al volt szennyeződve (*ez viszont a tűzoltás közbeni állapot kialakulását véletlenül jól modellezi!*), ezért a második expozíciónál HF szűrőt használtak (20% CF₃I). Habár ekkor nem detektáltak HF-ot a vizsgálati kamrában, az összes patkány elpusztult 20 percen belül. A teszt tovább folytatódott új patkányokkal, 10% és 12,8% koncentrációjú CF₃I alkalmazásával. A kísérlet alatt elhullást nem tapasztaltak, habár a patkányok mindegyike elájult. Az általános boncolásnál kiderült, hogy a 32,2%-os koncentrációjú csoportban az összes patkány tüdeje sötétvörössé és puffadtá vált. A 20%-osoknál a tüdők szintén puffadtak voltak, de már nem voltak sötétvörösek. A szerzők úgy magyarázták, hogy a különbség a HF koncentrációnak tulajdonítható. A vizsgálat két hetében a 10%- és a 12,8%-os csoportoknál nem találtak a normálistól eltérő értéket a testsúlynövekedésben. A kórboncoláskor a 12,8%-os csoporton belül két hím patkány esetében találtak vörös tüdőt.

Kinkead 1994-ben egy másik akut inhalációs toxicitási tanulmányt végzett, és publikált egy cikket Dodd-al közösen (DODD et al. 1997). Ebben a tanulmányban egy 30 fős csoport hím patkányt tettek ki 0%, 0,5% és 1% CF₃I-nek, 4 órás, csak orron keresztüli inhalációval. A csoportokból 10 patkányt azonnal, 10-et 3, és 10-et 14 nap után boncoltak fel. A 14 napos vizsgálati periódusban sem elhullás, sem bármilyen más jel nem utalt toxikus hatásra.

Szívérzékenyítő képesség - Cardiac Sensitization Potential (CS^{*Függelék})

A CF₃I szívérzékenyítő képességének becslését Kenny végezte el 1995-ben,

Dodd és Vinegar publikálta (DODD & VINEGAR 1998). A CF₃I szívérzékenyítő hatásának tanulmányát három részre osztották és levezetését a Reinhardt és vállalata által korábban elvégzett (1971) tapasztalati eljárásaira alapozták. Többször, a kísérlet 17 percen keresztül tartott. Kutyákat alkalmaztak úgy, hogy a kutyák először 2 percen keresztül kaptak egy „kihívási” dózist adrenalinból, majd ezt követte a tesztanyag alkalmazása a hetedik percben, ezután a kutyák egy második adag adrenalin kaptak a 12. percben, és végül a 17. percben megszüntették a tesztanyagnak történő kitettséget. A kísérlet első lépcsőjében azt vizsgálták, hogy a kutyák különböző mennyiségű adrenalin hatására milyen változásokon mennek át. Az első lépcsőben pozitív jellegű válasznak tartották a szív ritmusának megemelkedését, amit ennek csökkenése, majd a T-hullám magasságának növekedése követett az EKG-n (* Függelék). A kísérletezők úgy döntöttek, hogy a kutyákon alkalmazott adrenalin dózis 1. lépcsőben tapasztalt eredményeit alkalmazzák a 2. és a 3. lépcsőben is. A kísérleti eljárás pozitív kontrolljaként a tanulmány 2. lépcsője szolgált. A második lépcsőben két vadászkutyát tettek ki CFC-11-nek.

A pozitív eredményt a szívkamra többgócú szétterjedésű külső aktivitásának, vagy szívkamra fibrillációnak tulajdonították. A tanulmány harmadik lépcsőjébe az első lépcsőben felhasznált 9 kutya részére a tesztanyagok koncentrációjának (CF₃I és C₃F₇) emelése tartozott bele. Azt tapasztalták, hogy 7 kutya az adrenalinra adott válaszok alapján 4 csoportra osztható: egy 1 µg/kg-, egy 4 µg/kg-, egy 8 µg/kg-, és egy 12 µg/kg-os csoportra. *(A jelentésben később felüntetett okok miatt két kutyát kizártak a tesztből.)* A második lépcsőben két kutyát választottak ki a CFC-11-es expozícióra. Az egyik (12 µg/kg adrenalin kaptak) pozitív választ adott a 2% CFC-11-re, és elpusztult. A második kutya nem volt kitéve CFC-11-nek. A harmadik lépcsőben a maradék 6 kutyát növekvő koncentrációjú CF₃I expozíciónak tették ki. Ezek 0,1%, 0,2%, 0,4%, 1,0% voltak. Mindegyik kutya negatív eredményt adott, amikor 0,1% és 0,2% CF₃I hatásának tették ki őket. Az egyik kutya 0,4%-os CF₃I-koncentráció behatásakor mutatott pozitív eredményt és szívkamrai fibrillációban elpusztult, és a másik 1,0%-os behatásakor mutatott pozitív eredményt és pusztult el szívkamrai fibrillációban.

A CF₃I- tanulmányban megfigyelt eredmények hasonlítottak a Freon 11 és a

Halon 1211 szívérzékenyítő képességének vizsgálatai során észleltekhez. A CF₃I szívérzékenyítő képességének vizsgálatán alapuló LOAEL^{*Függelék} értéke 0,4%-ban került megállapításra. Hasonlóan, a Freon 11 szívérzékenyítő képességének vizsgálatainál a LOAEL 0,35%, és a Halon 1211 szívérzékenyítő képességének vizsgálatainál a LOAEL 1,0%. Nagyon fontos megjegyezni azt, hogy mindhárom kutya, amelyik kimúlt a CF₃I szívérzékenyítő képesség-tanulmányának készítése során (egyik kutya a CFC-11, a második kutya a 0,4% CF₃I, és egy harmadik 1.0% CF₃I) a legnagyobb mennyiségű adrenalin kaptak (12 µg/kg, 8 µg/kg és 8 µg/kg külön-külön). A cikk vizsgálatából kitűnik, hogy a legnagyobb mennyiségű adrenalin egy olyannyira érzékeny vizsgálatot biztosított, amely a valóságban csak kis valószínűséggel fordulhat elő. A Skaggs értékelésében megjegyezte, hogy csak 5 µg/kg dózisu adrenalin használtak azokban a tanulmányokban, ahol a Halon 1211 szívérzékenyítő képességének vizsgálatát végezték. Azt állapítja meg, "ha nagyobb dózisu epinephrin-t használnának fel a Halon tanulmányoknál, akkor az alacsonyabb LOAEL szintet eredményezett volna a Halon 1211 esetében." Ellenben, ha a CF₃I szívérzékenyítő képességét vizsgáló tanulmányban kisebb adag adrenalin használtak volna, akkor valószínűnek tűnik, hogy a CF₃I-hoz tartozó LOAEL magasabb lett volna.

A CFC-113 teszteredményei példaként szolgálhatnak, hogy a kutyák szívérzékenyítő képesség-tesztjének érzékenységet abból a célból írták le, hogy azonosítsák azokat az anyagokat, amelyek kardiális aritmiát válthatnak ki. A tanulmányban megállapították, hogy a CFC-113 kardiális aritmiát kiváltó legalacsonyabb koncentrációja 0,5% egy epinephrinnel terhelt kutya esetében.

Ennél a kísérletsorozatnál meg kell említeni azt a tényt, hogy a kutyák alkalmazása során a tipikus epinephrin-felhasználás szintje 8 µg/kg, ami körülbelül 10-szer nagyobb, mint a humán stresszes megfigyelések során mért endogén kibocsátási szint (REINHARDT et al. 1971).

Amíg csak fatális kardiális aritmia volt megfigyelhető azoknál a kutyáknál, amelyek legalább 0,4% CF₃I koncentrációnak voltak kitéve, amikor 8 µg/kg epinephrint használtak „külső” stressznövelő anyagként (KENNY et al. 1995), viszont nem volt kardiális hatás azoknál a kutyáknál, amelyeket csak 2,5% CF₃I-vel terheltek epinephrin nélkül, és csak tachycardia^{*Függelék} volt megfi-

gyelhető 5%-os kitettségnél. (ICF/HUNTINGDON 1998). Ezért úgy tűnik, hogy a kísérlethez epinephrinnel kezelt kutyák a humán kardiális érzékenység megállapításához modellként történő használata egy biztonsági faktort hordoz magában, melynek értéke 10.

Következésképpen ez egy jó példa a CF₃I-vel végzett szívérzékenyítő képességi kísérletek NOAEL^{*Függelék} értékéhez, 0,2%, és egy nyilvánvaló LOAEL-hez, 0,4%. Ezekon az adatokon alapulva a 2.000 ppm egy felső határ, ami a CF₃I-hez javasolt. Amíg további tanulmányok nem finomítják ezeket a becsléseket, addig valószínűtlen, hogy gyökeresen átdolgoznák a CF₃I tűzoltó anyagként való használatának vizsgálatokból meghatározott elfogadhatósági értékeit.

A biológiai vizsgálatok közé tartoztak a karcinogenitás és mutagenitás, a thyroid hormonok, a reprodukciós toxicitás vizsgálatok is. Ezeknek a vizsgálatoknak az érzékenysége megítélésem szerint nem elegendő, ami abból az antagonisztikus ellentétből adódik, hogy a szervezetekben történő fent említett rendellenességek kialakulása igen kis koncentrációk fokozatos hatására, vagy viszonylag nagyobb dózisok ismétlődő terhelése következtében, így mindkét esetben jelentős időt igényelve alakul ki. Viszont a fenti kísérletek időbeni rövidsége képtelen helyesen modellezni, így létrehozni a szervezet működésében létrejövő kóros elváltozásokat. A kísérletek során elért csekélyszámú minimális változások, illetve ezek hiánya nem lehetnek bizonyítékai a vizsgált vegyületek erre a területre vonatkozó ártalmatlanságának.

Lehetséges expozíciós utak

Az expozíciós utak egy lehetséges vázlatát leírták a Pacific Scientific dokumentumban (SKAGGS 1996). Általánosan, ezek a forgatókönyvek ismételt, alacsony szintű kitettséget tételeznek fel, ami lehet a gyártás eredménye, szállítás és töltés, valamint a tűzoltó-rendszer karbantartása, szerelése és nagyjavítása, továbbá a kis gyakoriságú nagy koncentrációjú terhelés a tűzoltásból, az oltóanyag véletlen eleresztéséből, valamint az oltóanyag-tároló palackok véletlen kiömlése következtében. Számos kísérlet történt a különböző alkalmazási módok során előforduló, kialakult CF₃I ppm koncentrációjának becslésére, ami felléphet például különböző nagyságú terek elárasztásos oltásánál. Ilyen

kísérleteket vezettek le például egy F-15 hajtómű gondolájánál véletlen eleresztést szimulálva. Azoknál a kísérleteknél, amik a kézi tűzoltóeszközök alkalmazása során kialakuló CF₃I maximális koncentrációjának meghatározására irányultak, 10.000 ppm-től (1%) 30.000 ppm-ig (3%), és az első 30 perc átlagos koncentrációját 1040 ppm-től (0,1%) 4678 ppm-ig (0,5%) állapították meg. A csúcs és az átlagos koncentráció is a rendelkezésre álló tér nagyságától függ, a padlótól mért magasságtól, és a kibocsátott CF₃I mennyiségétől (1,13 kg - 5,90 kg). Hasonlóképpen az F-15-ös repülőgép hajtóműjének gondolájában történő 4,08 kg-nyi CF₃I kibocsátásából eredően az elérhető csúcskoncentráció 9.000 ppm -től (0,9%) 70.000 ppm-ig (7%) tehető, ami szintén a hely és a mérőegység padlótól való magasságának függvénye (70.000 ppm érték a hajtómű-gondolában fejmagasságban volt).

Vinegar és munkatársai (VINEGAR & JEPSON 1997) kiszámították a vérben megtalálható várható koncentrációt, felhasználva az F-15 hajtómű-gondolájában véletlen kibocsátás alapján mért adatokat, továbbá két kereskedelmi ügynök bemutatóján bekövetkező eseményt, amikor a két ügynök 1,25 liter tiszta CF₃I-t lélegzett be. A fenti körülmények közti expozíciót 6 µg/ml és 40 µg/ml közé tette az első esetben, az előadás esetében pedig 2.000 µg/ml-re becsülte. Megbecsülték a vérben található koncentrációt 5 perc, 4.000 ppm (0,4%, ez a CF₃I jelzett LOAEL-je) CF₃I-kitettséggel hatására 19 µg/ml-re is. Világosan kiderül mindkét esetből, hogy a CF₃I a vérben okozhat olyan koncentrációt, ami felülmúlja a 19 µg/ml szintet, a CF₃I becsült LOAEL értékét. Egy kísérlet, ami megmérte a vénás és az artériás vér CFC-11 és CFC-12 koncentrációját vadászkutyákban, 28,6 µg/ml illetve 35,3 µg/ml koncentrációt állapított meg. A szívérzékenyítő képesség LOAEL koncentrációja 0,5% illetve 5,0%. Figyelemre méltó, hogy artériás koncentrációjuk azonos, annak ellenére, hogy a különbség tízszeres az expozíciós koncentrációban. Ezek az adatok azt sugallják, hogy a CFC-11 és CFC-12 LOAEL koncentrációja az oldhatósági faktoroktól függhet, és a szívérzékenységhez vezető vérben lévő küszöbkoncentráció hasonló lehet sok anyag esetében.

Az előadási bemutatóra vonatkozó vizsgálat adatai különbségeket mutathatnak a szívérzékenységre való hajlamban az emberek és kutyák között, csakúgy, mint ahogy különbségek lehetnek a CF₃I-re adott válaszban eltérő kondíció és

stressz esetében is. Még pontosabban, az ügynökök viszonylag nagy adag CF₃I-t lélegeztek be, feltehetően egy alacsony stressz-értékű szituációban, ami összefüggésben van az alacsony adrenalin-szinttel, és így nyilvánvalóan nem szenvedtek el súlyos következményeket. A kutyák viszont sokkal kevesebb CF₃I-t lélegeztek be, de a bejuttatott adrenalin-dózis éppenhogy csak az adrenalin kiváltotta aritmia küszöbszintje alatt volt, aminek eredményeképpen végzetes szívkamra fibrilláció jött létre. **Ez a két forgatókönyv illusztrálja a stressz fontosságát és az adrenalin részvételét az ártalmas kardiális válszokban.** A CFC-12 szívérzékenyítő képességét vizsgáló két különböző tanulmány esetében is hasonló különbségek mutatkoztak a reakcióban: az egyikben a stressz hatására keletkezett endogén epinephrin jelenléte (MULLIN et al. 1972), a másikban pedig a 8 µg/kg exogén epinephrin jelenléte (REINHARDT et al. 1971). A CF₃I tűzoltó-anyagként való felhasználása javasolt, ilyenkor a lehetséges expozíció legvalószínűbben a stresszesebb szituációk során történik.

Következtetések

A CF₃I toxicitása általában alacsony szintű, hiszen az akut és szubkronikus toxicitás csak viszonylag magas koncentrációknál következik be (*1%-os vagy nagyobb koncentráció során*). A LOAEL érték viszont sokkal alacsonyabb, mint a Halon 1301 szívérzékenyítő képességének küszöbe, a CF₃I toxicitása úgy tűnik, hasonló azokhoz az egyéb anyagokhoz, amelyeket már biztonságosan használtak a múltban, mint a Halon 1211 és a CFC-11.

A CF₃I-nal kapcsolatban szubkronikus toxicitást figyeltek meg, ami magába foglalja a thyroid hormon hatását, a genotoxicitásra és a reprodukivitásra vonatkozó korlátolt értékű vizsgálati eredményeket. Habár ebben a vonatkozásban ennek csak a hosszú idejű, szokványos expozíciókra kellene helytállóan lennie, mint például a kémiai vegyület, anyag gyártása. Ebben a helyzetben a személyi védőfelszerelések és más munkahelyi előírások alkalmazhatóak a káros hatások minimalizálására. Erre vonatkozóan a CF₃I foglalkozási AEL értéke 150 ppm, egy 8 órás idővel súlyozott átlag szerint, 2.000 ppm lehetséges csúcskoncentráció mellett javasolt.

Arra vonatkozóan, hogy a CF₃I toxicitása hatással van tűzoltó anyagként való lehetséges elfogadhatóságára, a CF₃I potenciális alkalmazhatósága három

csoportba sorolható: gyártással, nemzetközi kibocsátással, előre nem látható – automatikus vagy véletlen – kibocsátással kapcsolatos expozíció. A gyártás során fellépő CF₃I expozíció összehasonlítva más, jelenleg gyártott illékony halogénezett szénhidrogénekkal, nem különösebben jelentős, és nincs különösebb okunk arra, hogy feltételezzük, hogy az ipari higiénia-gyakorlat képtelen lenne megfelelően megvédeni a munkásokat. A CF₃I különböző alkalmazási módjai során, szándékolt kibocsátás esetében, mint például kézi tűzoltókészülék használata esetén, az oltást kiemelt óvatossággal, odafigyeléssel kell végezni, tekintettel a lehetséges szívérzékenyítő hatására. A múltban, a halon 1211 oltóanyag alkalmazása során – kézi tűzoltás – történt halálos kimenetelű kardiális esemény, pedig a felhasználók több esetben bizonyos mértékű személyes védelemmel is rendelkeztek. A tűzelfojtó képesség és a lehetséges szívérzékenyítés a kockázatkezelés alapvető aspektusának tűnik, és ez nem egy új elgondolás. Különböző anyagok lehetnek kívánatosak a különféle alkalmazásokban. Mindenesetre nincs okunk, hogy a CF₃I-t toxicitása miatt ki kellene zárni bármely alkalmazásból.

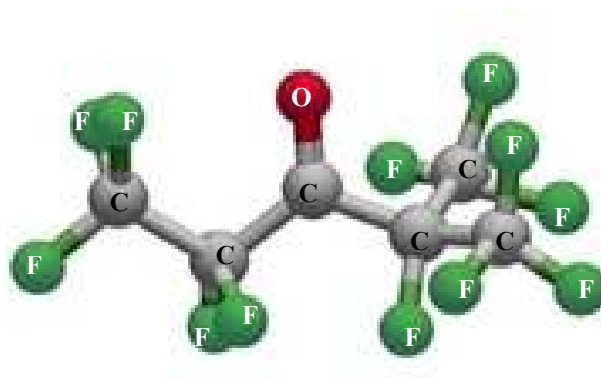
A harmadik, a legproblematikusabb expozíciós kategória a CF₃I tűzelfojtóanyagkénti, automatikus kibocsátására vonatkozik. Ezen a területen, méginkább mint a többin, lényeges, hogy a lehetséges alkalmazások körülményeit külön-külön fontoljuk meg. A kockázatelemzési technikákat, mint a hibafa analízis, mindennaposan alkalmazni kell a fejlesztés alatt, hogy megbizonyosodjunk a különböző technikai megoldások megbízhatóságáról. Az nyilvánvalónak tűnik, hogy a döntést leginkább a rendszer szintjén kell meghozni, hiszen a konkrét elemzés itt végezhető el.

V.2.3.2 Az új generáció első tagja, a NOVEC 1230

A halon utáni, elárasztásos rendszerekben már sokfajta tűzoltó anyagot próbáltak ki. Jellemzőjük egyaránt a megfelelően lecsökkentett sztratoszférikus ózonbontó képesség volt. A globális felmelegedésben szerepet játszó GWP indexük már közel sem mutatott ilyen jó értéket.

A fejlett országok kutatásai a 90-es években már teljes erőbedobással zajlottak, mégis a szóba jöhető kísérleti anyagok nagy számának, valamint a már szabad utat kapó anyagok egészségügyi bevizsgálásának időigénye miatt a IV. generációs anyagok első képviselőjéhez a 2000-es évek elején értek csak el. Ez a 3M cég által gyártott NOVEC 1230 fantázianevű oltóanyag volt, amely egy fluor-keeton:

(1,1,1,2,2,4,5,5,5-NONAFLUORO -4- (TRIFLUORO- METIL) -3 PENTANON), amelynek háromdimenziós térbeli képe a 10. ábrán látható.



10. ábra – A NOVEC 1230 háromdimenziós térbeli képe

V.2.3.2.1 A NOVEC 1230 fizikai tulajdonságai

A NOVEC 1230 folyadék halmazállapotú, tiszta, színtelen, kis szaghatású oltóanyag, amelynek környezetvédelmi profilja, toxicitási jellemzői és tűzoltási teljesítménye a HFC-k és PFC-k, mint halon helyettesítők, megbízható alternatívájává teszik. A „tisza oltóanyagok” közül is a legtisztább oltóanyag elismerést nyerte el. A szerkezeti kialakítása és összetétele mellett, köszönhetően a nagyon alacsony atmoszférikus élettartamának is, nulla ODP és igen alacsony GWP értékkel rendelkeznek. További figyelemreméltó előnyei közé kell sorolni azt, hogy az alkalmazási koncentrációja – *a tűz eloltásához biztosan elegendő mennyiség* – jóval a NOAL értéke alatt marad. Mind az inhalációs, mind a szívérzékenyítő hatás LC₅₀ és NOAEL koncentrációja is nagyobb 10% v/v-nál (7. táblázat).

Tulajdonságok	Novec 1230	Halon 1301	HFC-125	HFC-227ea	Inert gáz	CO ₂
---------------	------------	------------	---------	-----------	-----------	-----------------

Ózoncsökkentő potenciál {ODP} ^{*1}	0	12	0	0	0	0
Globális felmelegítési potenciál {GWP} ^{*2}	1	6900	3400	3500	0	1
Várható atmoszférikus élettartam	0,014	65	29	33	>10 ⁶	15
Forráspont (°C)	49,2	-57,8	-48,5	-16,4	-196	alacsony hőmérsékleten szublimál
Felhasználási koncentráció	10%	5%	8,7-12,1%	7,5-8,7%	38-40%	30-75%
NOAEL/LOAEL ^{*3}	10,0/10,0	5,0/7,5	7,5/10,0	9,0/10,5	43,0/52,0	nem alkalmazható
Biztonsági sáv	67-150%	0	0	3-20%	7-13%	Felhasználási koncentrációnál halálos
*1 World Meteorological Organization (WMO) 1998						
*2 Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2001 Method 100 year 1TH						
*3 A halokarbonok szívérzékenyítő hatása / széndioxid oxigénkiszorító hatása						

7. táblázat – A NOVEC 1230 főbb tulajdonságainak összehasonlító táblázata

Az oltáshoz kisebb mennyiségben felhasznált anyag tovább csökkenti a környezetterhelő hatásokat (*Gondoljunk arra, ha bárhova is, akár csak inert anyagot is juttatunk ki, az is terhelést jelent, például egy mocsarat homokkal feltöltünk!*).

Fizikai jellemzői lehetővé teszik, hogy tervezéstől függően, az anyag egyaránt alkalmazható legyen térfogati és felületi tüzek oltására is (8. táblázat).

Jellemző fizikai tulajdonságok	Novec 1230 folyadék
Kémiai képlet	CF ₃ CF ₂ C(O)CF(CF ₃) ₂
Molekulasúly	316,04
Forráspont (1 bar)	49,2 °C
Fagyáspont	-108,0 °C
Folyadéksűrűség	1,60 g/ml
Gázsűrűség (1 bar)	0,0136 g/ml
Gáztérfogat (1 bar)	0,0733m ³ /kg
Folyadék fajhő	1,103 Kj/kg°C
Gáz fajhő (1 bar)	0,891 Kj/kg°C
Párolgási hő (forráspont)	88,0 Kj/kg°C
Folyadék viszkozitása 0°C/25°C	0,56/0,39 centistokes
Vízben való oldhatóság	<0,001 s%
Gőznyomás	0,404 bar
Relatív Dielektromos állandó 1 bar (N ₂ =1)	2,3
Kritikus hőmérséklet	168,7 °C

Kritikus nyomás	18,65 bar
Kritikus térfogat	494,5 cc/mol
Kritikus sűrűség	639,1 kg/m ³

8. táblázat – A NOVEC 1230 jellemző fizikai tulajdonságai

V.2.3.2.2 Tűzoltási képesség, kezelhetőség

Oltási mechanizmusa különbözik a halon oltási mechanizmusától. Míg a halon elsődlegesen kémiaiilag fejt ki hatását (80%-ban az égési láncreakció inhibíció, 20%-ban fizikai hatás), addig a magasabb forráspontjának köszönhetően a hűtési képessége kerül előtérbe.

Az oltóanyagot már sikeresen alkalmazzák beépített oltóberendezésekben. Különösen olyan területeken említhetők számottevő előnyei, ahol emberek tartózkodnak, ez az oltóanyag ugyanis az inert gázokkal ellentétben nem az oxigén-kiszorítás elvén hat, így az embereket nem fenyegeti a fulladás veszélye, és ráadásul nem mérgező. A magas forráspontú folyadék előnye, hogy túlnyomásos tartályok helyett hordókban és szállítólapokon szállítható. A folyadék halmazállapot előnye, hogy ha a túlnyomás alá helyezés után az oltókészülékben vagy a rendszerben szivárgás fordul elő, a N₂ könnyen szellőztethető és a vegyszer felfogható a tartály tömítések javítása közben is. A gáz halmazállapotú oltóanyagok ilyen esetben elvesznének. Ezzel szemben a folyadék önthető, alacsony viszkozitású és könnyen kezelhető. Könnyen szivattyúzható kézzel vagy elektromos szivattyúval is. A viszonylag alacsony hidraulikus ellenállás mellett, amely szintén hozzájárul a rendszerek költségének csökkentéséhez, további előnyük az alacsony elektromos vezetőképesség.

A Novec 1230 folyadék, állagánál fogva használható „folyatásos” adalékként (pl. kézi tűzoltókészüléknél) vagy teljes elárasztásos oltóanyagként helyhez kötött, beépített rendszerekben (KOVÁCS 2004).

V.2.3.2.3 Fotokémiai tulajdonságok

Az atmoszférában nem reagál a OH gyökökkel, de szerkezeti integritását UV sugárzás hatására rövid időn belül elveszti. A NOVEC 1230 folyadék UV elnyelési maximuma kisebb, mint 306 nm. Mivel a vegyület jelentős abszorbanciát mutat 300 nm-nél, fotolízis hatására az anyagmennyiség nagy részének csökkenése az atmoszféra alsó rétegeiben végbemegy. Az anyag abszorpciós viselkedési tulajdonságai az

acetaldehid tulajdonságaihoz hasonló. A vegyületcsoport atmoszférikus élettartama 5 nap körül van. A jelenlegi laboratóriumi kísérletek azt mutatják, hogy a NOVEC 1230 atmoszférikus élettartama tapasztalati hibán belül azonos az acetaldehidével. A szétesés során – *hasonlóan más fluorozott vegyületekhez* – fluorozott alkil gyökök keletkeznek. A képződött gyökök vizsgálatának eredményeként az atmoszférikus tanulmányok megállapítják, hogy e gyökök nincsenek hatással az atmoszférikus ózonrétegre. Ha figyelembe vesszük a NOVEC 1230 folyadék IR befogási keresztmetszetét, valamint Pinnock és munkatársai vizsgálatainál meghatározott „azonnali sugárzási erőt”, amely számítások szerint $0,50 \text{ Wm}^2\text{ppbv}$, tehát jelentősen kisebb, mint a többi üvegházhatású gázoké, megállapíthatjuk, hogy a 100 évre vonatkoztatott GWP, valamint az ODP értéknek is alacsonynak kell lenni. Számos tanulmányban bizonyítják ezeket az értékeket, azaz $\text{ODP}=0$, $\text{GWP}=1$. (PINNOCK et al. 1995)

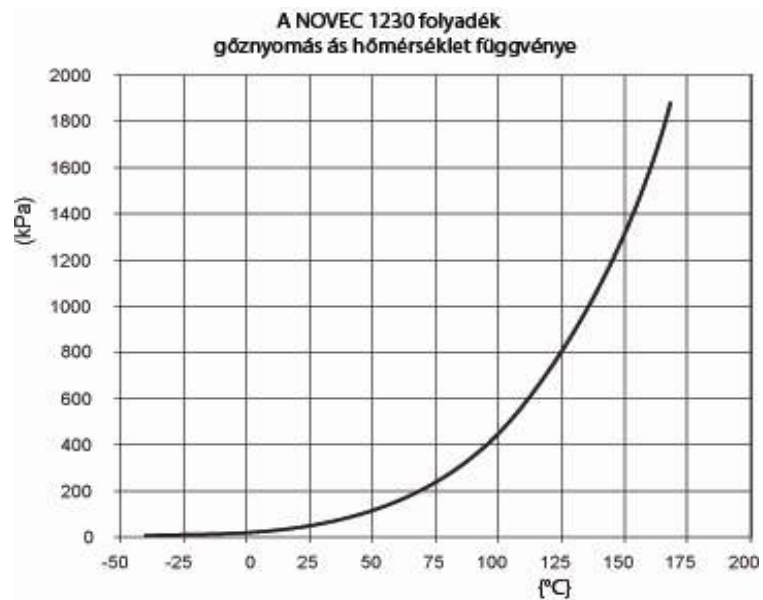
V.2.3.2.4 Diagramok a NOVEC 1230 alkalmazását jellemző értékekről

A következő diagram a Novec 1230 folyadék más anyagoktól való eltérő tulajdonságát mutatja. Nagy hőmérsékletű határok között, a magas forráspontú Novec 1230 folyadék, amikor a tároló palackokban nitrogén gáz segítségével extranyomás alá kerül, ezen a tárolási nyomáson nem változik meg jelentősen, mint az alacsony forráspontú anyagok. A Novec 1230 maximális töltéssűrűsége 1,8-szor nagyobb az alacsonyabb forráspontú gázoknál, $-40 - +80^\circ\text{C}$ hőmérséklettartományban. Ez a tulajdonság nagyon fontos azoknál az alkalmazásoknál, amelyeknél szélsőségesebb hőmérsékleti határok között kell megőrizni a rendszer működőképességét.

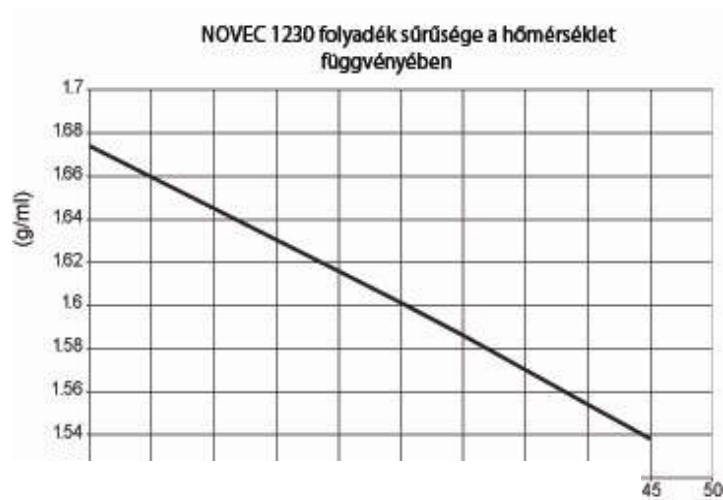
A legtöbb alkalmazásban azonban nincs szükség ilyen szélsőséges körülményekre. Az alábbi diagram bemutatja, hogy a Novec 1230 folyadék a tervezett oltási koncentrációk határain túl is képes gőzzé alakulni, akár nagyon alacsony környezeti hőmérsékleten is, annak ellenére, hogy saját maga egy magas forráspontú folyadék. Az alábbi ábrákon a felhasználási koncentráció-hőmérséklet diagramm mellett bemutatom a gőznyomás és a sűrűség változásának hőmérséklettől való függését is. A 11 – 14. ábrákból kedvező feltételű tárolásra, valamint a kijuttatás megfelelő módjára és a megfelelő oltási koncentráció kialakulására következtethetünk.



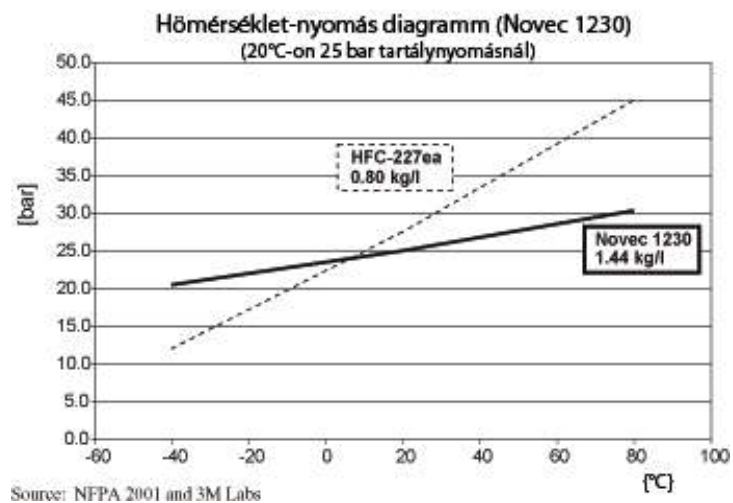
11. ábra – A NOVEC 1230 felhasználási koncentrációjának határai



12. ábra – NOVEC 1230 a hőmérséklet és a gőznyomás függvénye



14. ábra – A NOVEC 1230 hőmérséklet – nyomás diagramja



13. ábra – A NOVEC 1230 folyadék sűrűsége a hőmérséklet függvényében

VI. Az elkövetkezendő kutatások lehetséges célvegyületcsoportjai

1994-ben az iparosodott országok befejezték a halon gyártását. Az oltóanyag tűzoltási képességének köszönhetően egy nehezen pótolható őrzt hagyott maga után. Korábban az oltóanyagok fejlesztése az előzetesen alkalmazott oltóanyagok szerkezeti képletéhez közeli anyagok keresésével zajlott. Az USA Védelmi Hivatala (DoD) gyökeresen új kutatási módszert vezetett be a következő generációs tűzoltóanyagok fejlesztésében, amelyeket elsősorban repülőgépekhez, harcászati rendszerekhez és eszközökhöz terveztek alkalmazni. A kutatásokat a DoD a Stratégiai Környezeti Kutatások és Fejlesztések Programja neve alatt finanszírozta. A létrehozott Technikai Koordináló Bizottság újraértékelte a világ vegyiparának eddigi elért eredményeit, módszeresen végighaladtak az összes elképzelhető vegyületcsoporton, megállapították azt, hogy melyek azok a családok, amelyeket érdemes tovább vizsgálni. A jelölt családok vizsgálatainál időrendbeli sorrendet állítottak fel.

Célul tűzték ki olyan vegyületek előállítását, amelyek a környezetre nézve minél kevesebb káros hatást fejtenek ki, vagyis zero ODP-vel és GWP-vel rendelkeznek, atmoszférikus élettartamuk maximálisan hónap nagyságrendűre tehető, és bármelyfajta jövőbeni káros hatása elhanyagolható. Az előbbieket párosulnak a jó fotolízis, hidrolízis készséggel, továbbá az esőhöz való jó tapadási hajlammal. Egyéb lényeges tulajdonságok a következők:

- Az égéstermékek toxicitási potenciálja elegendően alacsony ahhoz, hogy egy rövid expozíció során ne okozzon gyógyíthatatlan sérülést
- Az oltóanyag, vagy ennek mellékterméke ne okozzon komoly elváltozásokat a repülőgépek szerkezeti anyagában
- A forráspontja elegendően magas legyen ahhoz, hogy a tűzoltáshoz szükséges koncentráció 5% legyen -40°C -nál, ami megfelel a repülőgépeknél tűzoltáshoz alkalmazott minimális hőmérsékletnek. Ez a forráspont 25°C . Ahhoz, hogy az anyag még kisebb koncentrációban legyen képes az oltásra, a forráspontot kell emelni. 3%-os megkívánt oltási koncentrációhoz 35°C -os forráspont szükséges, habár ez nem egy abszolút kritérium, mivel az anyag hőfoka a tároló konténerben megemelhető a hajtómű üzemelése során. A forráspont lehet akár 75°C is, ha a tűzoltás egy 22°C hőmérsékletű környezetben történik.

Megjegyzés: Az azeotrópos keverékek arra szolgálnak, hogy az egyik adalék csökkentse a másik komponens káros környezeti hatásait, vagy javítsa annak kedvező tulajdonságát. Tudni kell azonban azt, hogy az azeotróp keverékek csak egy kis hőmérsékleti és nyomáshatár közelében tartják meg tulajdonságaikat. A repülések során, széles hőmérsékleti intervallumokban azt tapasztalták, hogy ezek a kedvező tulajdonságok nem voltak fenntarthatók sem a tároló konténerben, sem pedig a ki-juttatás során. A kioltáshoz szükséges koncentrációsint is rövidebb ideig állt fenn a technikai dokumentációban megadottnál. Ezen anyagok nem alkalmazhatók jelentős környezeti hőmérsékletváltozásnál.

A vizsgálatok módszeresen végighaladtak a periódusos rendszer fő csoportjaiban megtalálható elemeken, mint szóba jöhető funkciós csoportokon. Egyaránt megvizsgálták a szilárd, folyadék, és gáz halmazállapotú anyagokat is. Ebben a részben csak a folyadék-halmazállapotú (a kiemelten ígéretes anyagok közül esetleg a gáz-halmazállapotú), eredménnyel kecsegtető halogénezett vegyületcsoportok, illetve vegyületek ismertetésével foglalkozom.

Nem foglalkoztam a már minden oldalról tanulmányozott alkáli fémekkel, a tűzoltásra alkalmatlan alkáli földfémekkel, a HFC-kel, PFC-kel, HCFC-kel, illetve a valamilyen szempontból nem megfelelő tulajdonságú anyagokkal, amelyek vázlatosan a 9. táblázatban találhatók.

Csoport megnevezés	Ok
Bármely klórt tartalmazó szerves vegyület	ODP potenciál
Alkinek	Instabilitás, toxicitás, gyárthatóság
Aromások	Nagy molekula, toxicitás, égéstáplálás
Nitritek, nitrátok és nitrózó vegyületek	Toxicitás, gyulladás és robbanásveszély
Kénvegyületek 4,6 koordinációs számmal	Minden tulajdonság szerint alkalmatlan
Foszfinok	Toxicitás, gyúlékonyság, illékonyság
Foszforvegyületek 5 koordinációs számmal	Toxicitás, instabilitás, anyagkompatibilitás
Szilicum tartalmú anyagok	HF, HCl felszabadulás vízzel, TMS gyúlékony
A periódusos rendszer fennmaradó anyagai	Különbféle okok miatt

9. táblázat – Egy- vagy több kedvezőtlen tulajdonsággal rendelkező csoportok
Az USA Kereskedelmi Minisztériuma, a Technológiai Kabinet, valamint a Nemzeti Szabványosítási és Technológiai Intézet szakemberei által összeállított techni-

kai közleményben megjelölik a továbbvizsgálódásra érdemes csoportokat. A kiválasztást a tűzoltási képesség, a toxicitási-, a szerkezeti és védendő anyagokkal való kompatibilitási-, a fontosabb fizikai tulajdonságok, valamint a környezeti hatások alapján állapítják meg.

A 10. táblázatban összefoglaltam azokat a vegyületcsoportokat, amelyek további vizsgálata a halont helyettesítő anyagok körében pozitív eredményt hozhat.

Kémiai csoportok	Javaslatok 2001		
	Kiemelt fontosságú	További tanulmányozás szükséges	Gyors vizsgálat szükséges
Jód tartalmú alkánok		X	
Jód tartalmú alkének		X	
Bróm tartalmú alkének	X		
Jód tartalmú éterek			X
Bróm tartalmú éterek		X	
Bróm tartalmú alkoholok			X
Fluor tartalmú aldehidek és ketonok		X	
Nitrilek			X
Fluor és brómfluor alkilaminok	X		
Brómfluor szulfidok			X
Szulfoxidok			X
Foszfor tartalmú savak és észterek	X		
Foszfornitril <i>Toxicitás!*</i>		X	
Foszfor-halidok <i>Toxicitás, korrozivitás!</i>		X	
Réz tartalmú elegyek			X
Mangán tartalmú elegyek	X		
Vas tartalmú elegyek		X	
Ón tartalmú elegyek	X		

10. táblázat –Potenciális halonhelyettesítő oltóanyag-csoportok

Megjegyzés: A szürkével jelölt táblázati részben foglalt csoportokról kialakított álláspont olyan vegyületek futólagos vizsgálatából erednek, amelyek vagy halogéneket nem tartalmaznak, vagy szerves anyag tartalommal (szénnel) nem rendelkeznek, így tárgyalásuk a diplomamunka kereteibe nem férnek be.

**A foszfornitrilnek vegyületcsoportja igen ígéretes a Cup Burner tesztek eredményét tekintve (0,3%(!) heptánra), azonban ezen ígéretes, egyedülálló adatot az erős toxicitás értékek lerontják. Napjaink kutatásainak jelentős része erre az anyagfajára és a toxicitásának csökkentésére irányul.*

A lehetséges halonhelyettesítők ismertetése: Részletesen csak a potenciálisan jó eredménnyel kecsegtető családokat (A fenti táblázat szerinti kiemelt fontosságú, illetve további tanulmányozás szükséges oszlopok) mutatom be.

VI.1 Jódtartalmú alkánok

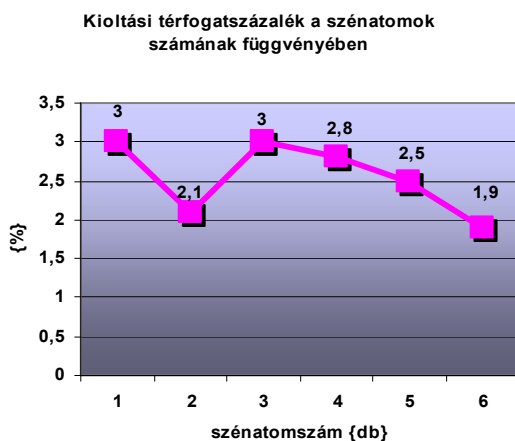
Az alkil jodidok gyúlékonyak, és magas forrásponttal rendelkeznek, így nem megfelelőek a halon 1301 helyettesítésére. A másik véglet az egy vagy két jód kivételével teljesen fluorozott alkánok csoportja.

– Tűzelnyomó képesség:

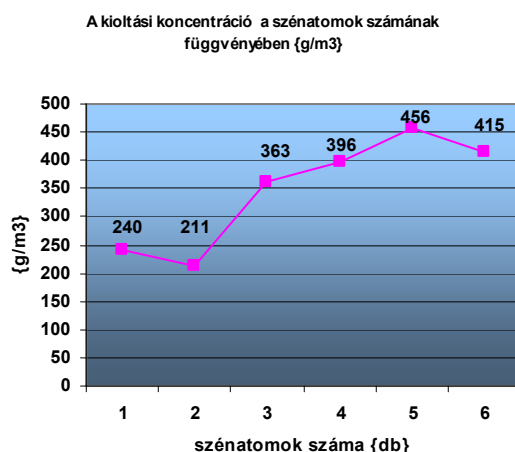
A 11. táblázat bemutatja a halon, valamint a különböző perfluorizált jodokarbonok egy nem standardizált cup burner teszt során normál heptánra vonatkozó kioltási koncentrációit (MOORE et al. 1996). Referenciául a halon 1301 normál heptánra vonatkozó NFPA által végrehajtott standard cup burner mérések alapján a térfogat és tömeg frakció 3.4% és 207 g/m³ (TAPSCOTT 1999). Általánosan megállapítható, hogy a lánchosszúság növekedésével a térfogatszázalék csökken, de az oltáshoz szükséges tömegarány nő (15-16. ábra).

Képlet	Kioltási térfogatarány (%)	Kioltási tömegarány (g/cm ³)
CF ₃ Br	2.9	177
CF ₃ I	3.0	240
C ₂ F ₅ I	2.1	211
C ₃ F ₇ I	3.0	363
C ₄ F ₉ I	2.8	396
C ₆ F ₁₃ I	2.5	456
C ₈ F ₁₇ I	1.9	415
C ₄ F ₈ I ₂	2.1	390

11. táblázat – A perfluorizált jodokarbonok tűzelnyomó képessége



16. ábra - Kioltási térfogatszázalék a szénatomok számának függvényében



15. ábra – Kioltási koncentráció a szénatomok számának függvényében

– Toxicitás:

A csoport legegyszerűbb anyaga a CF_3I , a legillékonyabb és nagyon alacsony a szívérzékenyítő hatása (LOAEL), ami térfogatszázalékban kifejezve 0,4%, habár a négyórás patkánytesztekben tapasztaltak szerint az ALC (Approximate Lethal Concentration – közel halálos koncentráció, ami tulajdonképpen megegyezik a félhalálos koncentrációval, az LC_{50} -nel) értéke sokkal nagyobb. A vizsgálatok alapján függvény szerint bekövetkező toxicitás növekedést, vagy csökkenést nem lehet megállapítani. Például a perfluor-propil jodid ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$) 2 órás egértesztek szerint 3,3% LC_{50} értékkel (TAPSCOTT et al. 1995), ugyanakkor a 2-jodo-2(trifluor-metil)-1,1,1,3,3,4,4,4-oktafluorbután ($\text{CF}_3\text{C}(\text{CF}_3)\text{ICF}_2\text{CF}_3$) 1 órás egérteszt alapján 0,005% LC_{50} értékkel bír (PROBST et al. 1987). Az elsőként említett vegyület relatíve magas LC_{50} értéke ellenére, nagyon alacsony szintű szív érzékenyítő hatással rendelkezik, LOAEL 0,1% (TAPSCOTT et al. 1995). A részlegesen fluorozott fluoro-jodokarbonok toxikus hatásait lényegesen kisebbnek tapasztalták.

– Anyagokkal való kompatibilitás:

A vegyületcsoport a halon 1301-nél kicsivel kedvezőtlenebb hatásokat mutat. Erőteljessé válik viszont a korróziót okozó képessége víz esetében. Ez a korróziót kiváltó hajlam növekedés a többi halogén esetében kevésbé valószínű. Természetesen előszeretettel reagál szerves polimerekkel és elasztomerekkel, melyeken dagadást, illetve degradációt okoz. Ezért a szükséges tömítéseket körültekintően kell kiválasztani (MCKENNA et al. 1995).

– **Fizikai tulajdonságok:**

A jódmennyiség növekedésével a forráspont is növekszik, viszont az illékonyság csökken. Az illékonyság tovább csökken, ha a fluort hidrogénnel cserélik le. A forráspont is csökkenésnek indul, ha valamennyi, vagy majdnem valamennyi fluoratomot hidrogénnel helyettesítünk. A legfontosabb az, hogy a jodidok forráspontja hozzávetőlegesen 35°C-kal magasabb, mint a bromidoké (12. táblázat).

Képlet	FP {°C}	OP{°C}	ΔH_v {kJ/mol}
CF ₃ I	-22,5	-110	22,0
CHF ₂ I	21,6	-122	
CH ₂ FI	53,5		
CH ₃ I	42,5	-66,1	27,97
CF ₂ I ₂	80		
CHF ₂ I ₂	100,3	34,5	
C ₂ F ₅ I	12		
CF ₃ CH ₂ I	55		
CHF ₂ CF ₂ I	39,4		
C ₃ F ₇ I	41,2	-95,3	28
C ₄ F ₉ I	67		

12. táblázat – A fluorojodokarbonok fizikai tulajdonságai

– **Atmoszférikus hatások:**

A jodokarbonok erőteljesen hajlamosak a fotolitikus bomlásra, ami nagyon rövid atmoszférikus életet eredményez. A CF₃I atmoszférikus időtartama kevesebb, mint egy nap (SOLOMON et al. 1994). A CFC-11-re becsült ODP potenciálja, pedig 0,008, de még valószínűbben 0,0001.

– **Átfogó értékelés:**

A jodidok hatásos tűzelnemő képességű vegyületek, minimális légköri hatásokkal. Ez idáig az egyetlen vegyület a CF₃I, ami alacsony toxicitással rendelkezik és elfogadható tulajdonságainak köszönhetően a tűzoltásba is szerepet, kaphat, annak ellenére, hogy emberi tartózkodásra szolgáló helyeken nem alkalmazható. Ebbe a csoportba tartozó anyagok közül számos még nem kutatott anyag rendelkezhet kiemelkedő tűzoltási és akár toxicitási mutatókkal is, habár az azonosítás ára olyan magas lehet, hogy a kutatásokat hátráltatja, vagy meg-

akadályozza (például: 1 toxicitási vizsgálat költsége \$70.000).

VI.2 Jód tartalmú alkének

A jód tartalmú alkének csoportja két funkcióval is rendelkezik. Mindkét funkció a kisebb stabilitáshoz járul hozzá. A C-I kötés elég gyenge, és a C-C kettőskötés elég reaktív. A jódot tartalmazó alkének továbbá hajlamosak a hidrolízisre is.

– Tűz elnyomó képesség:

A vizsgálatot végzők legjobb tudása szerint, még nem végeztek kísérleteket a jodo-alkéneken. A kettős kötések hatása a tűzoltási képességre bizonytalan, habár tudott az, hogy némely magasan halogénezett, alacsony molekulású alkén gyúlékony (CHATTAWAY et al. 1998).

– Toxicitás:

Nem rendelkezünk publikált adatokkal. Az alacsony stabilitásnak és az alkilizáció lehetőségének köszönhetően, a jodoalkének valószínűleg jóval kevésbé toxikusak, mint bármely halokarbon ami ebben a tanulmányban megfontolásra kerül.

– Anyagokkal való kompatibilitás:

Az anyagokkal való kompatibilitás a csökkentett stabilitásnak, továbbá a hidrolízist követő HI vegyület kialakulásának köszönhetően a jódot tartalmazó alkénekre határozandó meg.

– Fizikai tulajdonságok:

Az illékonyság valószínűleg alacsonyabb, mint a brómozott alkéneké. A legegyszerűbb jodoalkén, a vinil-jodid forráspontja 56°C, 40°C-al magasabb, mint az összehasonlításként választott bróm tartalmú alkéneké. A fluorozás lejjebb tudja csökkenteni ezt az értéket.

– Atmoszférikus hatások:

Feltételezhető a gyors fotolízis, valamint az atmoszférikus OH gyökök támadása az erre érzékeny kettőskötésekre. A jódot tartalmazó alkének feltételezhetően rendkívül alacsony élettartammal, közel zéró GWP-vel és ODP értékkel rendelkeznek.

– **Átfogó értékelés:**

Ezen vegyületsoportokról, úgy, mint lehetséges tűzoltó anyagokról még abszolút nem készültek vizsgálatok, illetve átfogó tanulmányok. Az áttekintő jellegű vizsgálatokat a vegyületek lehetséges instabilitási és kedvezőtlen toxicitási tulajdonságai ellenére is javasoltak.

VI.3 Brómtartalmú alkének

– **Tűzelnyomó képesség:**

Számos oltási kísérletet végeztek el a bróm-fluor-alkéneken, és a hidro-bromo-fluro-alkéneken. A következő táblázatban feltüntetett normál heptánnal végzett cup burner értékek több forrásból származnak (NYDEN et al. 2000; MATHER & TAPSCOTT 2000; MOORE et al. 1996; HAMINS et al. 1994). A legtöbb vegyület térfogati alapon legalább annyira alacsony értékű kioltási koncentrációval rendelkezik, mint a halon 1301. Úgy tűnik, hogy a helyettesített etilén jelentősen szegényesebb kioltási tulajdonsággal rendelkezik, mint a nagyobb molekulájú nehéz anyagok (13. táblázat). A kettőskötés hatása a tűzoltási képességre bizonytalan, habár jól ismert, hogy a magasan halogénezett, alacsonyabb molekulású alkének, mint például $\text{CF}_2=\text{CFBr}$, gyúlékonyak (CHATTAWAY 1998). A jelenlegi, még nem publikált nagyszámú munkák jelzik, hogy a $\text{CH}_2=\text{CBrCF}_3$ magasan felülmúlja a HFC-227ea értékeit, sőt újonnan kifejlesztett diszperziós rendszerekben felülmúlja a halon 1301 tűzoltási képességeit (GRIGG 2000).

Brómtartalmú alkének	Kioltási térfogati koncentráció {%
$\text{CHBr}=\text{CHCF}_3$	3,5
$\text{CH}_2=\text{CHCBrF}_2$	4,5
$\text{CH}_2=\text{CBrCF}_3$	2,6
$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CBrF}_2$	3,5
$\text{CH}_2=\text{CHCClFCBrF}_2$	4,5
$\text{CH}_2=\text{CBrCF}_2\text{CF}_3$	3,8
$\text{CBrF}=\text{CF}_2$	6,3
$\text{CHBr}=\text{CF}_2$	6,0
$\text{CH}_2=\text{CBrCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$	3,7
$\text{CH}_2=\text{CBrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	3,3
$\text{CH}_2=\text{CBr}(\text{OCF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$	3,8
$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHBr}$	2,6
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHBr}$	3,1

13. táblázat – Brómtartalmú alkének kioltási térfogati koncentrációja

– **Toxicitás:**

Korlátozott számú akut inhalációs toxicitási tesztek csak korlátozott számban hajtottak végre a hidro-bromo-fluoro-alkéneken, aminek eredményeit a 14. táblázat mutatja be (MATHER & TAPSCOTT 2000). A tesztek 30 percen keresztül, 10 patkány (5 hím, 5 nőstény) felhasználásával végezték, 5%-os volumetrikus koncentráció mellett. A kísérleti állatokat, az expozíciót követően további 2 óráig megfigyelés alá helyezték és hasonlóan az általam korábban a jód-trifluorometánnál leírtak szerint, feláldozták, és felboncolták. A vegyületek sokkal alacsonyabb toxicitási képességet mutattak, mint amit vártak tőlük. Viszont néhány más hidro-bromo-fluoro-alkéneken végzett vizsgálatoknál, a kromoszóma aberrációs tesztek (MARIA DONNER 2000), és az AMES tesztek ^{*Függelék} (MATHER & TAPSCOTT 2000) során negatív eredményeket tapasztaltak.

Bromo-alkének	Elhullások	Boncolási eredmények
$\text{CH}_2=\text{CBrCF}_3$	0	normális szervek
$\text{CHBr}=\text{CHCF}_3$	0	normális szervek
$\text{CH}_2=\text{CHCBrF}_2$	7	tüdőmárványosodás
$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CBrF}_2$	0	normális szervek
$\text{CH}_2=\text{CBrCF}_2\text{CF}_3$	0	tüdőmárványosodás
$\text{CH}_2=\text{CBrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1	tüdőmárványosodás
$\text{CH}_2=\text{CBrCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$	10	tüdőmárványosodási jelek

14. táblázat – Brómtartalmú alkének toxicitási teszteredményei

– **Anyagokkal való kompatibilitás:**

A brómot tartalmazó alkének általában sokkal reakcióképesebbek, mint a többi ideillő alkének, mégis alkalmas szerkezeti anyagok megválasztásával a probléma megoldható.

– **Fizikai tulajdonságok:**

A névből adódóan legalább két szénatomot kell tartalmazniuk, de a jó tűzoltási képességhez legalább 3 vagy magasabb szénatom számú, brómtartalmú vegyületek szükségesek. Ezek a szerkezetek nagyobb molekulásúak és kisebb illékonyaságúak, mint az egyéb halogénezett szénhidrogéncsaládok. Jelenleg az

oltóképességre nézve tesztelt anyagok közül a legalacsonyabb forráspontú a 2-bromo-3,3,3-trifluorpropén, $\text{CH}_2=\text{CBrCF}_3$, amelynek forráspontja 34°C . A teljesen halogenizált propén, a $\text{CF}_2=\text{CFBrF}_2$ 28°C -os forrásponttal rendelkezik, ami a szénatomok számára egy alsó határértéket reprezentál, azaz 3 vagy több szénatomszámot igényel. A párolgáshő-értékek szempontjából e csoport képviselőjének csak néhány tagját tesztelték. A csoportra jellemző párolgáshő 30 kJ/mol körül tendál.

– **Atmoszférikus hatások:**

A jelenlegi, még nem publikált munkák (GANN 2001) bizonyítják, hogy az ALT, ODP, GWP értékek nagyon alacsonyak a brómtartalmú alkéneknél.

– **Átfogó értékelés:**

Habár az alacsony illékonysági értékek erőteljesen befolyásolják az alkalmazhatósági ablak nagyságát, a brómtartalmú alkének valószínűleg az eddig felfedezett vegyületek közül a leginkább ígéretes anyagok, ezért a csoport szélesebb körű vizsgálata teljes mértékben garantált. Lehetséges, hogy alkalmazásuk a területi tüzek oltási alkalmazásainál hoz nagyobb sikereket.

VI.4 Brómtartalmú éterek

Ezek a vegyületek C-O-C csoportot tartalmaznak, amely a vegyület reaktivitásához járul hozzá a troposzférában.

– **Tűzelnyomó képesség:**

Kézenfekvő, hogy a vegyületcsoport brómozása csökkenti az éterek gyúlékonyságát. Két tanulmány készült csak a hidro-bromo-fluor-éterek (HBFE) tűzelfojtó képességével kapcsolatban. A telítetlen $\text{CH}_2=\text{CBr}(\text{OCF}_3)\text{CF}_3$ 3,8%-os cup burner kioltási koncentrációval rendelkezik (MATHER & TAPSCOTT 2000). A $\text{CH}_3\text{-O-CF}_2\text{CHBrF}$ 4,2%-os, heptánra vonatkozó cup burner teszteredménnyel bír. Ezek a kioltási koncentrációk viszonylag nagyoknak tűnnek, tekintve a brómtartalmat, valamint a relatíve nagy molekulasúlyt is, amely a hűtési fizikai folyamatokban játszik szerepet. A $\text{CBrF}_2\text{-O-CF}_2\text{CHClF}$ hidro-bromo-fluoro-étert egy olyan referencia vegyületnek tekintették, aminek tanulmányozták a tűzelfoj-

tó képességét.

– **Toxicitás:**

Korlátolt mennyiségű toxicitási adat érhető el a HBFE-ről, ezért sokkal több adat szükséges, hogy megfelelően ítélhessük meg a család a toxicitási tolerabilitását. A CH₃-O-CF₂CHBrF-ről megállapították, hogy ez egy jó érzéstelenítő 2,5%-os térfogati koncentrációnál (SPEERS et al. 1972). A CBrF₂CF₂-O-CH₃ a kétórás, egerekkel végzett tesztorozat alatt 0,84%-os LC₅₀ értéket mutatott (BAUSUM 1997). A CHFBrCF₂CH₂-O-CH₃ legalacsonyabb érzéstelenítési koncentrációja 0,8%, a minimális halálozási értéke 1,5% (BAGNALL et al. 1978). A CHF₂-O-CF₂CHBrF vegyületet jó altatónak találták 1,9% koncentrációnál (TERREL et al. 1972), míg a CH₃-O-CF(CF₃)CBrF₂-t 5%-nál.

– **Anyagokkal való kompatibilitás:**

Nincs elérhető kísérleti adat a HBFE-ről, habár feltételezhető, hogy a kompatibilitásuk jobb, mint a hidro-bromo-fluoro-alkéneké, és alig rosszabb, mint a HBFC-ké.

– **Fizikai tulajdonságok:**

A HBFE-k és a HFE-k különböző adatbázisokban ellenszolgáltatás ellenében érhetők el. Néhány jellemző vegyület adatait a 15. táblázatban mutatom be:

Szerkezet	HBFE Forráspont {°C}	HFE Forráspont {°C}
CH ₃ -O-CF=CBrF	67	
CH ₃ -O-CF=CBrF	59	
CH ₃ CH ₂ -O-CF ₂ CH ₂ Br	70	
CF ₃ -O-CH ₂ CH ₂ Br	78,5	
CH ₃ -O-CF ₂ CHBrF	88,8	37,2
CHFBrCF ₂ CH ₂ -O-CH ₃	125	66
CH ₃ CH ₂ -O-CF ₂ CHFBr	106	57
CH ₂ BrCH=CCCF ₂ -O-CH ₃	74	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -O-CF ₂ CHFBr	75,2	
CHF ₂ -O-CF ₂ CHFBr	73	28,5
CH ₃ -O-CF(CF ₃)CBrF ₂	80	
CH ₃ CH ₂ -O-CF ₂ CHBr ₂	65	
CBrF ₂ CF ₂ (CH ₂) ₄ -O-CH ₂ CH ₃	185,7	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -O-CF ₂ CHBr ₂	72,2	

$\text{CH}_2=\text{CBr}(\text{OCF}_3)\text{CF}_3$	75	
$\text{CF}_3\text{CHBrCH}_2\text{-O-CH}_2\text{CHBrCF}_3$	167	
$\text{CF}_3\text{CHBrCH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CHBrCF}_3$	195	
$\text{CH}_3\text{-O-CF}_2\text{CHBr}_2$	55,8	
$\text{CF}_3\text{CBrFCH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CBrFCF}_3$	92	
$\text{CH}_3\text{-O-CF}_2\text{CH}_2\text{Br}$	54,7	

15. táblázat – Brómfluoréterek és fluoréterek forráspontja

A $\text{CBrF}_2\text{-O-CF}_3$ forráspontja (nem egy HBFE) -30°C -ra becsült, ami elég alacsonynak tűnik. A HFE oszlopában feltüntetett 4 vegyületnek, ahol a brómot fluorral helyettesítettük, az átlagos forráspontja 52°C -al emelkedett meg. Mivel a $\text{CF}_3\text{-O-CF}_3$ -nak a forráspontja -59°C , a $\text{CBrF}_2\text{-O-CF}_3$ várható forráspontja -8°C . Hasonlóan a $\text{CH}_3\text{-O-CF}_3$ forráspontja $-24,2^\circ\text{C}$ és a $\text{CH}_3\text{-O-CBrF}_2$ becsült forráspontja 28°C . Három szénvegyületnek (például: $\text{CH}_3\text{-O-CF}_2\text{CHBr}_2$ $55,8^\circ\text{C}$) alig-alig elfogadható forráspontja van teljes elárasztásos oltóanyagként. A $\text{CBrF}_2\text{-O-CF}_2\text{CHClF}$, HBCFE anyag normál forrásponton becsült moláris párolgáshője $\Delta H_v=30,3$ kJ/mol (115 kJ/kg), és a gőzfázis hőkapacitása 175 J/molK (664 J/kgK) 25°C -on.

– **Atmoszférikus hatások:**

Ezeknek az anyagoknak alacsony atmoszférikus hatásuknak kell lenniük (NYDEN et al. 2000). Hidrogént tartalmaznia kell a vegyületeknek, hogy biztosítva legyen az atmoszférikus OH gyökök támadási helye, mivel a C-O-C lánc nem megfelelően poláros a természetes kimosódás biztosításához. Csak korlátozott számú tanulmányokat folytattak a bromo-éterek OH gyökökkel való reakciókinetikája terén (HUIE & NYDEN 2000). A $\text{CH}_3\text{-O-CF}_2\text{CHBrF}$ ALT-je 10-50 napra becsült (CHATTAWAY et al. 1998). Az ODP értékek pontos becsléséhez még túl kevés adat áll rendelkezésre, habár az előző élethosszaktól rövid ALT-re következtethetünk.

– **Átfogó értékelés:**

Ezek az anyagok valószínűleg megfelelőek, habár nem rendelkeznek kiemelkedő oltóképességgel. Így, mielőtt a kísérleteket tovább folytatnák, szükséges az atmoszférikus élettípus szélesebb körű meghatározása.

VI.5 Fluor tartalmú aldehidek és ketonok

Az aldehidek és ketonok az ábrán látható általános szerkezeti képlettel rendelkeznek:



Ha aldehidről beszélünk, akkor legalább az egyik alkán csoport hidrogénnel van helyettesítve. A ketonoknál a szénatomok közvetlenül kötődnek a karbonil csoport szénatomjához.

– **Tűzelnymó képesség:**

A csoport tűzelnymó képessége kevésbé ismert. A fő kivételt a dodekafluoro-2-metilpentán-3-on, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, amelynek propán cup burner tesztje heptánra vizsgált kioltása 3,5%-ot eredményezett, ami a halonok értékeit is felülmúlja (*3M NOVECTM 1230 Fire Protection Fluid 2001*). Ugyanakkor a hexafluoro-aceton 6% fölötti értékkel rendelkezik.

– **Toxicitás:**

Alacsony koncentrációnál az aldehid megtámadja a „nedves szerveket”, a szemet, a nyálkahártyákat. A nagyobb koncentráció a légzőszervben mélyre hatolva megtámadja a légzőjáratokat, és a tüdőt. A család legtöbb tagja mutagén tulajdonsággal rendelkezik, továbbá mindegyiknek érzéstelenítő hatása is van. A ketonok kevésbé toxikusak, de hatásukat tekintve narkotikumként, és neurotoxinokként viselkednek. A hexafluoro-aceton erős toxicitású, habár a $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ alacsony toxicitással rendelkezik. A 4 órás LC_{50} érték nagyobb, mint 10% és a szívérzékenyítő hatás NOAL értéke is 10%.

– **Anyagokkal való kompatibilitás:**

A karbonil csoportokat tartalmazó anyagok kétségtelenül sokkal korrozívabbak mint a HFC-k illetve a PFC-k. A teljesen fluorozott vegyületek

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ forráspontjukon sem mutatnak semmilyen reakciót egy sor fémmel (*3M NOVECTM 1230 Fire Protection Fluid 2001*). Néhány kísérleti eredmény rávilágított arra, hogy elasztomerekkel lehetséges reakció, viszont a tesztek az érintett kérdéskörben még korántsem fejeződtek be.

– **Fizikai tulajdonságok:**

A fluorozott aldehideknél és ketonoknál el kell kerülni azt, hogy a halogén atom az alfa szénatomra kerüljön. A szerkezeti követelmények előre jelzik a viszonylagosan nagy molekulasúlyt (HFC-k).

– **Atmoszférikus hatások:**

Az ODP követelmények nem jelentenek problémát a vegyületsoporra, habár a GWP értékek és az atmoszférikus stabilitás megfontolandó. A karbonil vegyületek hajlamosak fotolitikus bomlásra, és valószínűleg – oldhatóságukból adódóan – fizikailag is eltávolíthatók az atmoszférából. A reakció az OH szabadgyökökkel megkívánja a hidrogénatom jelenlétét a vegyületben. Az OH szabadgyökökkel való reakciókészség, valamint a fotolízis abszorpciós keresztmetszete azt jelzi, hogy az aldehideknek alacsony atmoszférikus élettartamúaknak kell lenni, ami néhány naptól hónapos időtartamig terjedhet (*Scientific Assessment of Ozone Depletion 1995*; *BALESTRA-GARCIA et al. 1991*). A halogénezett ketonoknál az ALT pár napra tehető, a halogén szubsztitúció azonban jelentősen megnöveli ezt az értéket. A fentiek miatt a teljesen halogénezett ketonoknak csak akkor lehet alacsony GWP-je, ha a fotolitikus élettartam elegendően rövid. Hatásos abszorpciós keresztmetszet nélkül a fotolízis nem tud végbemenni. A $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ ALT-je 3-5 nap, a 100 évre kivetített GWP értéke 1 (a CFC-11-hez viszonyítva).

– **Átfogó értékelés:**

Jelenleg a $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ vegyületnek nincs vetélytársa a csoportban. Intenzív kutatások eredményeként valószínűleg egynéhány megfelelő toxicitású és elfogadható környezeti tulajdonságokkal rendelkező teljesen fluorozott vetélytárs a csoportból megtalálható és előállítható lenne.

VI.6 Fluoroalkil aminok

Az aminok az NH_3 származékai. Az általános képletük $\text{NRR}'\text{R}''$, ahol legalább az egyik nitrogén szubsztituens egy alkil csoport. A többi lehet hidrogénatom is, de a toxicitásra nézve az egyetlen számbavehető csoport az, amelyik három alkilcsoportot tartalmaz. Hovatovább, hogy csökkentsük a toxicitást és a korrozivitást (a polaritás csökkentésével), továbbá csökkentsük a gyúlékonyságot, az alkil láncokat legalább parciálisan fluorizálnunk kell.

– **Tűzelnyomó képesség:**

A National Industrial Research Institute, Nagoya által végzett kutatások elsősorban a fluoroalkil aminok, mint tűzelfojtó anyagok, teljesen fluorizált származékaira fókuszáltak (TAKAHASHI et al. 1995). A brómmentes polifluoroalkilaminok (beleértve a $\text{N}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3$, $\text{N}(\text{CF}_3)_2(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{N}(\text{CF}_3)_2(\text{CF}_2\text{CHF}_2)$, $\text{N}(\text{CF}_3)_2(\text{CF}=\text{CF}_2)$) lángterjedés gátlásában játszott szerepét vizsgálták 9,5%-ot tartalmazó metán, 90,0% levegő és 0,5% inhibitor keverék lamináris égési sebességének vizsgálatánál, 298°K kezdeti hőmérsékleten és 101 kPa nyomáson. Az összes fluoro-alkilamin rosszabb tulajdonságokat mutatott, mint a CF_3Br , de sokkal hatásosabbak voltak, mint a HCF-227ea ($\text{CH}_3\text{CHF}\text{CF}_3$). Az elvégzett számítások rávilágítottak arra, hogy a gátlási hatás nem csak a fizikai hűtőhatásnak, hanem kémiai hatásoknak is köszönhető volt, amelyekben a fluorizált vegyületek az égési láncreakció-vivőket (H, O és OH gyökök) befogták és stabil HF-ot képeztek. A kísérletet végzők úgy találták, hogy a fluoroalkilaminok tűzgátlási hatékonysága nagyobb, mint a fluoroalkéneké, mivel a fluoralkilaminok a lángok hatására már alacsony lánghőmérsékleti értékek esetén is szétesnek reaktív fluoralkil gyökökké (TAKAHASHI et al. 1994). Mások már korábban bizonyították, hogy a CF_3 gyökök kémiai inhibitoroként viselkednek (SHEINSON & DRISCOLL 1989).

– **Toxicitás:**

Azok az aminok, amik legalább egy részlegesen fluorizált alkil csoporttal rendelkeznek, a legnagyobb valószínűséggel vehetők tűzoltásra alkalmas anyagokként számításba. A fluorizáció csökkenti, vagy teljesen megszünteti a kiindulási vegyület gyúlékonysági tulajdonságait, és a polaritás csökkenésének köszönhe-

tően, valószínűleg csökkenti a toxicitást is. Csak nagyon kevés toxicitási adatot publikáltak ezidáig (MISAKI & SEKIYA 1994). Az egérkísérletekből a 2,2,2-trifluoretilaminra, $(CF_3CH_2)NH_2$, meghatározott LC_{50} értéke $500mg/m^3$ (SAX & LEWIS 1989). Néhány genotoxicitási és citotoxicitási tesztet végeztek el kínai hörcsögök tüdőszövetének sejt kultúráival (YASUHARA et al. 1996).

– **Anyagokkal való kompatibilitás:**

A perfluorozott aminoknak kiváló anyagkompatibilitási mutatói vannak. Néhány nagy molekulású perfluoramint inert folyadékként használnak elektronikai teszteknel. A nagyon poláros, kevésbé fluorozott aminok a fémeket is megtámadják.

– **Fizikai tulajdonságok:**

A 16. táblázatban néhány fluorozott amin forráspontja és ΔH_v értéke található meg (MISAKI & SEKIYA 1994; ABE et al. 1996; PITTS et al. 1990; *Typical Properties of 3M Performance Fluids* 1994).

Vegyület	Forráspont {°C}	Vegyület	Moláris párolgáshő {kJ/mól}
$N(CF_3)_3$	-10	$N(CF_3)_3$	25,1
$(CF_3)_2NCH_3$	11-12	$N(C_4F_9)_3$	48
$(CF_3)_2NCF_2CF_3$	20,5	$N(C_5F_{11})_3$	55
$(CF_3)_2NCH_2CH_3$	33-34	$(C_3F_7)_2NC_6F_{12}N(C_3F_7)_2$	63
$(CF_3)_2NCH_2CH_3$	33,3	$N(CF_3)_2(CH_2CH_3)$	27
$(CF_3)_2NCH_2CF_3$	38		
$N(CF_3)(CF_2CF_3)_2$	46		
$(CF_3)_2NCH_2CF_2H$	50-52		
$(CH_3)_2NCH_2CF_3$	51,35		
$N(CF_2CF_3)_3$	70,3		

16. táblázat – Néhány fluorozott amin forráspontja és ΔH_v értéke

– **Atmoszférikus hatások:**

A fluoroaminok és a bromofluoroaminok atmoszférikus hatásainak becslése a hivatkozott szakirodalomban megtörtént. Például a $(CBrF_2)(CF_3)NCH_3$ becsült ALT-je 0,028 év (10 nap) és ODP értéke 0,006 (HEINONEN et al. 1996).

– **Átfogó értékelés:**

A fluoroaminok és a bromofluoroaminok kétségtelenül a legigéretesebb potenciális halonhelyettesítő anyagok a nitrogéntartalmú vegyületek közül.

VI.7 Foszfor tartalmú savak és észterek

A vegyületek között nagyon sok foszforsavval és észterrel találkozhatunk. Az első képviselőjük az egy foszfort tartalmazó oxosav, a foszforsav, OP(OH)_3 , majd a foszforosav OPH(OH)_2 , és végül a hipofoszforsav $\text{OPH}_2(\text{OH})$. A foszforsav három, $\text{O=P(OH)}_2\text{OR}$, O=P(OH)(OR)_2 , O=P(OR)_3 , foszfátésztert szolgáltat, míg a foszforosav kettő foszfonátésztert: O=PH(OH)(OR) , O=PH(OR)_2 . A foszfitok a hipotetikus foszforsavból, a P(OH)_3 -ből származtathatók le: $\text{P(OH)}_2\text{OR}$, P(OH)(OR)_2 .

– **Tűzelnyomó képesség:**

Jelentős mennyiségű tűzelfolytási tesztet hajtottak végre néhány észterrel és foszfort tartalmazó savval (KAISERMAN & TAPSCOTT 1996; TAPSCOTT et al. 1998). A Trimetil-foszfát, $\text{O=P(OCH}_3)_3$, sokkal kifejezettebb hatást mutat a lángsebességen, mint a Cl_2 és a Br_2 (LASK & WAGNER 1962). A foszfátészterek tűzoltó anyagként az érdeklődés középpontjába kerültek nagyon nehéz meggyújthatóságuk, valamint önkioltó hatásuk miatt. Moláris alapon a DMMP, a dimetil-metilfoszfát, $\text{O=P(CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ körülbelül 40-szer hatékonyabb, mint a nitrogén, és hozzávetőlegesen 4-szer hatásosabb a halon 1301-nél (MACDONALD et al. 1997). A kísérleteket végzők arra a következtetésre jutottak, hogy a foszfor tartalmú vegyületek sokkal hatásosabb láng inhibítorok, mint a CF_3Br , amely inhibíció a foszfor tartalomnak köszönhető (BABUSHOK & TSANG 1999). Habár a Cup Burner lángelfolytásban, a DMMP úgy tűnik, nem hatásosabb, mint a CO_2 tömegi alapon (LINTERIS 2001).

– **Toxicitás:**

A foszforsavak és észtereik toxicitása széles határok között változik. Mindamelett e vegyületek csoportja mérsékelten alacsony toxicitással rendelkezik, legalábbis azoknál a csoportoknál, amelyek nem tartalmaznak halogenizált

alkil csoportokat.

– **Anyagkompatibilitás:**

Hidrolízis hiányában relatíven jó anyagkompatibilitási tulajdonságokat mutatnak. A szabad sav megtámadja a fémeket.

– **Fizikai tulajdonságok:**

A foszforsavak és észterek sokszor elfogadhatatlanul alacsony illékonysággal rendelkeznek, a forráspontjuk is így magas. Néhány példát sorolok fel a 17. táblázatban (*CRC Handbook of Chemistry and Physics 1997*). Azt várhatjuk, hogy a fluorizáció valamennyire segít ebben a kérdésben: $P(OCH_2CF_3)_3$ 131°C-os forrásponttal rendelkezik, összehasonlítva a fluorizálatlan vegyülettel, aminek forráspontja 156,5°C. A további fluorizáció várhatóan tovább csökkentheti a forráspontot és növeli az illékonyságot.

Vegyület	Szerkezet	Forráspont {°C}
Dimetil metilfoszfonát	$O=P(CH_3)(OCH_3)_2$	181
Trimetil foszfit	$P(OCH_3)_3$	111,5
Dietil metilfoszfonát	$O=P(C_2H_5)(OCH_3)_2$	194
Dietil etilfoszfonát	$O=P(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$	198
Trietil foszfit	$P(OC_2H_5)_3$	157,9

17. táblázat – Foszfortartalmú savak és észterek szerkezete és forráspontja

– **Atmoszférikus hatások:**

Néhány foszfortartalmú vegyület képes csökkenteni az ózonréteget, ha feljut a sztratoszférába ($PO+O_3 \rightarrow PO_2+O_2$; $PO_2+O \rightarrow PO+O_2$). Sajnos a sztratoszférikus (troposzférikus) foszfor-eltávolítási reakciók viszonylagosan ismeretlenek, habár úgy tűnik, valószínűleg nem lehet semmilyen káros atmoszférikus hatásuk.

VII. Összefoglalás

Diplomamunkám célja a munkaadó szervezetem hatósági engedélyezési jogkörébe tartozó tűzoltó készülékeknél és rendszereknél alkalmazott kiváló oltási tulajdonságokkal rendelkező halogénezett szénhidrogének környezeti károsító hatásainak áttekintése, valamint új, környezetbarátabb anyagok előállítási lehetőségeinek bemutatása volt. Az új anyagok ismertetésénél egy esetben részletesen kitértem az egészségügyi károsító hatások vizsgálati módszerére is, mivel megítélésem szerint ezek, valamint az oltóanyagok egészségre kifejtett hatásai a NOAEL és a LOAEL értékeken kívül kevésbé közismertek.

A halogénezett szénhidrogének környezeti károsító hatásaiból kiindulva a kutatók az ODP és GWP értékek csökkentését tűzték ki elsődleges célnak. Ezt a célt elsősorban úgy lehet megvalósítani, ha alacsony ALT-jű anyagokat hozunk létre. Ezek az anyagok – alkének, észterek, éterek – a tűz, illetve a napfény hatására bomlékonyá válnak. Bomlás során összetételtől függő fragmentek, gyökök keletkeznek, melyek a természetüknek fogva agresszíveknek tekinthetők. Az így lecsökkentett alacsonyabb atmoszférikus élettartam igaz, hogy az ózonréteg bomlására pozitívan hat, viszont a földfelszín közelében bekövetkező bomlás során keletkező gyökök az élő szervezet számára potenciális rákkeltő anyagként jöhetnek számításba. Az oltáshoz alkalmazott viszonylagos alacsony koncentráció miatt, ez a kockázat azonban leginkább csak a beavatkozó állományt, vagy az oltóanyag kibocsátás ideje alatt, illetve után a helyszín közelében tartózkodó személyeket érintheti. Általános eljárás az, hogy a gázoltórendszereknél a helyszínen dolgozó alkalmazottakat egyéb, az oltóanyag-kibocsátást megelőzően figyelmeztető jelzés alkalmazásával, valamint a létesítmény, vagy termék elhagyásához szükséges idő biztosításával védik meg a káros hatásoktól. A halogénezett szénhidrogénekkel töltött oltórendszerek felhasználása a telepítési, karbantartási, újrafeltöltési költségeikből adódóan csak viszonylag szűkebb területen, jelentős értékeket védve, vagy például a nagy oltási teljesítmény, egyszerű kivitelezés miatt a repülés vagy haditechnikai eszközöknél terjedt el, illetve alkalmazzák. Bizonyos helyeken vízködös, aeroszolos vagy más oltási technológiával próbálják helyettesíteni.

A fejlett nyugati cégek a környezetkímélő oltóanyagok fejlesztésére meglehetősen nagy hangsúlyt fektetnek, azonban a jelenlegi kutatások eredményeit legalább 4 év időtartamban teljes titoktartás övezi, így csak a fejlesztések lehetséges irányának

távlatainak áttekintésével tudtam foglalkozni. Mi lehet a jelenleg is esetleg meglévő, de már a holnap oltóanyaga? Erre tippeket adni csak a jelentős anyagi támogatás mellett kísérleteket végzők lehetnek képesek. Más kérdés az, hogy mint az 1990-es években is a potenciális halonhelyettesítő anyagnak betudott CF₃I alkalmazási kísérletek során több szempontból is negatív tapasztalatokat eredményezett, és nem lett belőle átfogó halon kiváltó anyag. Éppen ezért tanulságként kell rögzíteni, hogy bármely gyártó cég hírverése egy vadonatúj, tökéletes oltóanyagról, nem jelent garanciát. Nem biztos, hogy az új anyag a legjobb anyag. Ezt először mindenre kiterjedő bevizsgálással bizonyítani is kell.

A diplomamunka keretein belül -megítélésem szerint- megfelelően bemutattam a cél vegyületcsoportok környezet- és egészségkárosító hatásait, valamint a kiváltásukra épülő kutatások lehetséges irányait. Ezzel remélhetőleg hasznos, átfogó képet tudok nyújtani minden érdeklődőnek, továbbá a felhasználóknak, esetenként a hasonló anyagok forgalmazásával, engedélyezésével foglalkozó személyek számára is.

Sárdi István t.ú. őrgy.

Szent István Egyetem

Mezőgazdaság- és Környezettudományi Kar

Talajtani és Agrokémiai Tanszék

VIII. Felhasznált irodalom

- ABE, T., HAYASHI, E., ONO, T., NISHIDA, M., FUKAYA, H., HAYAKAWA, Y., TERASAWA, N., INOMATA, T., AND TAKAHASHI, K. (1996): Development of Halon Replacements and Their Evaluation as Fire Extinguishers - in Development and Evaluation of Countermeasure Technologies for the Stratospheric Ozone Depletion, Mizuno, K., and Igarashi, M., editors, Environment Agency of Japan, pp. 187-189
- BABUSHOK, V., AND TSANG, W. (1999): Influence of Phosphorus-Containing Fire Suppressants on Flame Propagation - Proceedings, Third International Conference on Fire Research and Engineering, Chicago, Illinois, pp. 257-267
- BAGNALL, R. D., BELL, W., AND PEARSON, K. (1978): New Inhalation Anaesthetics: II. Fluorinated Methyl Propyl Ethers - Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 11, pp. 93-107
- BALESTRA-GARCIA, C., LE BRAS, G., POULET, G. AND MACLEOD, H. (1991): Kinetic Study of the Reactions OH + Mono-, Di-, Tri-chloroacetaldehyde and Acetaldehyde - Proceedings, STEP - HALOCSIDE/AFEAS Workshop, Kinetics and Mechanisms for the Reactions of Halogenated Organic Compounds in the Troposphere, Dublin, Ireland, pp. 31-39
- BAUSUM, H. T. (1997): QSAR Estimates of Toxicity of Candidate Halon Replacements Toxicology Study No. 85-23-4756-97 - U. S. Army Center Health Promotion and Preventative Medicine, Aberdeen Proving Ground, Maryland
- BEKE, GY. DR. (2002): Hűtőipari Kézikönyv 1-2, 2. átdolgozott kiadás - Mezőgazda kiadó
- CHAMEIDES, W. L. AND DAVIS, D. D. (1980): Iodine: Its Possible Role in Tropospheric Photochemistry - Journal of Geophysical Research, Vol. 85, pp. 7383-7398
- CHATTAWAY, A., GRIGG, J. AND SPRING, D. J. (1998): The Investigation of Chemically Active Candidate Halon Replacements - Proceedings, Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, New Mexico, pp. 33-44
- DANILOV, O. B., ELAGIN, V. V., ZALESSKII, V. Y. AND YACHNEV, I. L. (1975): Thermal Dissociation of Trifluoroiodomethane - translated from Kinetica i Kataliz (Kinetics and Catalysis), Vol. 16, no. 2, pp. 257-260
- DODD D. E., KINKEAD, E. R. AND WOLFE, R. E. (1997): Acute and subchronic inhalation studies on trifluoroiodomethane vapor in Fischer 344 rats. - Fund and Applied

- Toxicol 35: pp. 64-77
- DODD, D. E., VINEGAR, A. (1998): Cardiac sensitization testing of the halon replacement candidates trifluoroiodomethane (CF₃I) and 1,1,2,2,3,3,3-heptafluoro-1-iodopropane (C₃F₇I). - Drug Chem. Toxicol., 21(2): pp. 137-149
- DUPONT, M. D. (2000): personal correspondence to J. Douglas Mather, University of New Mexico
- DUPONT, Performance Tests Comparison: DuPont. Suva® HP62 (R-404A), DuPont. Suva® 407C (R-407C), R-417A Refrigerant Alternatives to R-22. DuPont Suva®FluorochemicalsWilmington, DE 19880-0711(800) 235-SUVA (6/03) RWJ207 Printed in U.S.A. Reorder No.: H-96454
- ERREDE, L. A. (1960): Simple Equations for Calculating Bond Dissociation Energies - Journal of Physical Chemistry, Vol. 64, pp. 1031-1034
- GANN, R. G. (2001): National Institute of Standards and Technology, personal correspondence to Advanced Agent Working Group, disclosing work by V. Orkin, National Institute of Standards and Technology
- GRIGG, J. (2000): Kidde International, personal correspondence to D. Catchpole, AAWG
- HAMILTON, W. F., LEVINE, M. AND SIMON, E. (1963): Atmospheric Iodine Abates Smog Ozone - Science, Vol. 140, pp. 190-191
- HAMINS, A., GMURCZYK, G., GROSSHANDLER, W. L., REHWOLDT, R. G., VAZQUEZ, I., CLEARY, T., PRESSER, C. AND SESHADRI, K. (1994): Flame Suppression Effectiveness - in Evaluation of Alternative In-Flight Fire Suppressants For Full-Scale Testing in Simulated Aircraft Engine Nacelles and Dry Bays, Grosshandler, W. L., Gann, R. G., and Pitts, J. N., Jr., editors, NIST Special Publication 861, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, pp. 345-465
- HEINONEN, E. W., LIFKE, J. L. AND TAPSCOTT, R. E. (1996): Advanced Streaming Agent Development, Volume IV: Tropodegradable Halocarbons, WL-TR-96-XX, Vol. 4 of 5 - Wright Laboratories (WL/FIVCF), Tyndall Air Force Base, Florida, and Applied Research Associates, Inc., Tyndall Air Force Base, Florida, NMERI 96/4/32540
- HUIE, R. E. AND NYDEN, M. R. (2000): Environmental Impact of New Chemical Agents for Fire Suppression - FY2000 NGP Annual Research Meeting, Rockville, Mary-

land

- ICF/HUNTINGDON (1998): HFC 236fa, HFC 227ea, HFC125 and CF₃I. An Inhalation Study to Investigate the Blood Levels of Inhaled Halocarbons in the Beagle Dog. - Huntingdon Life Sciences Ltd, England. Huntingdon Report Number IFP 001/984370. Submitted to ICF Kaiser. Washington DC
- JAKAB, Z. (2003): Háztartási hűtőbútorok és komfort légűtők; szemelvények <http://www.vgf.hu>
- KAIZERMAN, J. A. AND TAPSCOTT, R. E. (1996): Advanced Streaming Agent Development, Volume III: Phosphorus Compounds, WL-TR-96-XX, NMERI Report No. 96/5/32540, Vol. 3 of 5, Wright Laboratory (WL/FIVCF), Tyndall Air Force Base, Florida and Applied Research Associates, Inc., Tyndall Air Force Base, Florida
- KENNY, T. J., SHEPERD, C. K. AND HARDY, C. J. (1995): Iodotrifluoromethane and Iodoheptafluoropropane Assessment of Cardiac Sensitisation Potential in Dogs. - Huntingdon Research Centre, UK. Submitted to Armstrong Laboratories, Toxicology Division. Wright-Patterson AFB, Ohio, USA
- KOVÁCS, G. (2004): - Védelem 5. szám – Technika 23
- LASK, G. AND WAGNER, H. G. (1962): Influence of Additives on the Velocity of Laminar Flames - Proceedings of the Combustion Institute 8, 432-438
- LEDBETTER, A. (1993): Acute inhalation toxicity of iodotrifluoromethane in rats. Final report. Project number 6030-012. - Mantech Environmental Technology Inc. Research Triangle Park, NC, USA
- LEDBETTER, A. (1994): Acute inhalation toxicity of iodotrifluoromethane in rats. Final report. Project number 1530-001. - Mantech Environmental Technology Inc. Research Triangle Park, NC, USA
- LINTERIS, G. T. (2001): Suppression of Cup-Burner Diffusion Flames by Super-Effective Chemical Inhibitors and Inert Compounds - Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, New Mexico
- MACDONALD, M. A., JAYAWEERA, T. M., FISHER, E. M. AND GOULDIN, F. C. (1997): Inhibition of Non-Premixed Flames by Dimethyl Methylphosphonate - Technical Meeting, Central States Section of The Combustion Institute, Point Clear, Alabama
- MATHER, J. D. AND TAPSCOTT, R. E. (2000): Tropodegradable Bromocarbon Extinguishants - Progress Overview - Proceedings, Halon Options Technical

- Working Conference, Albuquerque, New Mexico, pp. 154-163
- MCCORMICK, S. (1993): U. S. Army TACOM, Warren, MI, personal communication
- MCKENNA, G. B., HORKAY, F., VERDIER, P. H. AND WALDRON, JR., W. K. (1995): Interactions of Agents with Elastomers and Lubricants - in Gann, R.G., ed., *Fire Suppression System Performance of Alternative Agents in Aircraft Engine and Dry Bay Laboratory Simulations*, NIST Special Publication SP 890, Volume 1, pp. 201-247
- MISAKI, S. AND SEKIYA, A. (1994): Development of a New Refrigerant - Proceedings, International CFC and Halon Alternatives Conference, Washington DC, pp. 114-120
- MOORE, T. A., WEITZ, C. A. AND TAPSCOTT, R. E. (1996): An Update on NMERI Cup-Burner Test Results - Proceedings, Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, New Mexico, pp. 551-567
- MULLIN, L. S., AZAR, A. AND REINHARDT, C. F. (1972): Halogenated hydrocarbon-induced cardiac arrhythmias associated with release of endogenous epinephrine. - *American Industrial Hygiene Journal* 33, pp. 389-396
- NYDEN, M. R., YANG, J. C. AND MATHER, J. D. (2000): Screening of Candidate Fire Suppressants - Proceedings, 2000 Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, New Mexico, pp. 104-114
- PINNOCK, S., HURLEY, M. D., SHINE, K. P., WALLINGTON, T. J. AND SMYTH, T. J. (1995) *Journal of Geophysical Research*, Vol. 100, p. 23227
- PITTS, W. M., NYDEN, M. R., GANN, R. G., MALLARD, W. G. AND TSANG, W. (1990): Construction of an Exploratory List of Chemicals to Initiate the Search for Halon Alternatives - NIST Technical Note 1279, Air Force Engineering and Services Laboratory, Tyndall Air Force Base, Florida, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland
- PROBST, A., RAAB, K., ULM, K. AND VON WERNER, K. (1987): Synthesis and Chemistry of Perfluoro-2-iodo-2-methyl Alkanes - *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 37, pp. 223-245
- RÁCZ – TÖLGYESSY – PAPP - LESNY (2002): Környezeti kémia, A környezet kémiája, analitikája és technológiája - EKF Líceum kiadó, 9-22
- RAKESTRAW, L. F. (1963): Some Reactions of Trifluoromethyl Iodide and Bis(trifluoromethyl)mercury with Aluminum and its Derivatives - Ph.D. Thesis,

- University of Nebraska; Dissertation Abstracts Vol. 24, p. 1389
- RASMUSSEN, R. A., KHALIL, M. A. K., GUNAWARDENA, R. AND HOYT, S. D. (1982): Atmospheric Methyl Iodide (CH₃I) - Journal of Geophysical Research, Vol. 87, No. C4, pp. 3086-3090
- REINHARDT, C. R., AZAR, A., MAXFIELD, M. E. (1971): Cardiac arrhythmias and aerosol "sniffing". - Arch. Environ. Health 22, pp. 265-279
- SAX, N. I. AND LEWIS, R. J., SR. (1989): Dangerous Properties of Industrial Materials Vol. 2, Seventh Edition, Van Nostrand Reinhold, New York
- SHEINSON, R. S. AND DRISCOLL, D. C. (1989): Fire Suppression Mechanisms: Agent Testing by Cup Burner - International Conference on CFC and Halon Alternatives, Washington DC
- SHEINSON, R. S., PENNER-HAHN, AND INDRITZ, D. (1989): The Physical and Chemical Action of Fire Suppressants - Fire Safety Journal, Vol. 15, pp. 43-47
- SKAGGS, S. R. (1996): Establishing an acceptable exposure limit for CF₃I. - Pacific Scientific
- SOLOMON, S., BURKHOLDER, J. B., RAVISHANKARA, A. R. AND GARCIA, R. R. (1994): Ozone Depletion and Global Warming Potentials of CF₃I - Journal of Geophysical Research, Vol. 99, pp. 20929-20935
- SPEERS, L., SZUR, A. J. AND TERRELL, R. C. (1972): General Anesthetics. 4. Methyl Pentahaloethyl and Methyl Heptahaloisopropyl Ethers as Anesthetic Agents - Journal of Medicinal Chemistry, Vol. 15, No. 6, pp. 606-608
- SZÁSZ, G. AND TÓKEI, L. (1997): Meteorológia mezőgazdáknek, kertészeknek, erdészeknek - Mezőgazda Kiadó, 7-32; 210-213
- SZURÓCZKI, Z. AND TÓKEI, T. (1997): Meteorológiai alapismeretek - Kertészeti Egyetem Jegyzete: 9-78
- TAKAHASHI, K., SEKIJI, Y., INOMATA, T., ABE, T., FUKAYA, H., HAYASHI, E. AND INOUE, G. (1994): Inhibition of Combustion by Bromine-Free Polyfluorocarbons I. Burning Velocities of Methane Flames Containing Polyfluoroalkylamines - Combustion Science and Technology, Vol. 102, pp. 213-230
- TAKAHASHI, K., INOMATA, T., FUKAYA, H. AND ABE, T. (1995): New Halon Replacements Based on Perfluoroalkylamines. An Approach from the Other Side of Fluorine Chemistry - Halon Replacements Technology and Science, ACS Symposium Series 611, Miziolek, A. W., and Tsang, W., editors, American
-

- Chemical Society, Washington DC, Chapter 13, pp. 139-150
- TAPSCOTT, R. E., SKAGGS, S. R. AND DIERDORF, D. S. (1995): Perfluoroalkyl Iodides and Other New Generation Halon Replacements - in *Halon Replacements Technology and Science*, A. W. Miziolek and W. Tsang, editors, American Chemical Society, Washington DC, pp. 151-160
- TAPSCOTT, R. E., MATHER, J. D., HEINONEN, E. W., LIFKE, J. L. AND MOORE, T. A. (1998): Identification and Proof Testing of New Total Flooding Agents: Combustion Suppression Chemistry and Cup Burner Testing, Final Report, NMERI Report No. 97/6/33010 - U. S. Department of Defense, Strategic 77 Environmental Research and Development Program and Defense Advance Research Projects Agency, Arlington, Virginia
- TAPSCOTT, R. E. (1999): 'Best Values' of Cup Burner Extinguishing Concentrations - Proceedings, 1999 Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, New Mexico, pp. 265-274
- TERRELL, R. C., SPEERS, L., SZUR, A. J., UCCIARDI, T. U. AND VITCHA, J. F. (1972): General Anesthetics. 3. Fluorinated Methyl Ethyl Ethers as Anesthetic Agents - *Journal of Medicinal Chemistry*, Vol. 15, No. 6, pp. 604-606
- VINEGAR, A. AND JEPSON, G. W. (1997): PBPK modeling of CF₃I releases from F15 engine nacelles. - Proceedings of the Halon Options Technical Working Conference, pp 162-168
- WALTERS, E. A., GROVER, J. R., TAPSCOTT, R. E., CLAY, J. T. JR., ARNEBERG, D. L., WALL, M. H., NIMITZ, J. S. AND BEESON, H. D. (1989): Initial Fire Suppression Reactions of Halons Phase III --Molecular Beam Experiments Involving Halon Clusters - ESL-TR-89-50, Vol. 3 of 3, Air Force Engineering and Services Laboratory, Tyndall Air Force Base, Florida, NMERI SS 2.10(1)
- YASUHARA, A., KAYA, K. AND SHIRAISHI, F. (1996): Human Impact of Halon Alternatives - in *Development and Evaluation of Countermeasure Technologies for the Stratospheric Ozone Depletion*, Mizuno, K., and Igarashi, M., editors, Environment Agency of Japan, pp. 190-191
- ZALESKII, V. Y. (1988): Determination of the Rate Constant for Thermal Dissociation of Molecules by the Shock-Tube Method - translated from *Kinetica i Kataliz (Kinetics and Catalysis)*, Vol. 29, no. 3, pp. 453-460

3M Novec™ 1230 Fire Protection Fluid (2001) - Product Information, 3M Specialty Materials, St. Paul, Minnesota, 75

CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th Edition (1997), Lide, D. R., and Frederikse, H. P. R., editors, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA, p. 71

Iodine May Be Smog Weapon - Chemical and Engineering News, Vol. 40, No. 39, p. 68. (1962)

Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994, Report # 37 (1995) National Oceanic and Atmospheric Administration, National Aeronautics and Space Administration, United Nations Environment Programme, and World Meteorological Organization

Typical Properties of 3M Performance Fluids (1994) 3M, St. Paul, Minnesota

<http://216.239.59.104/search?q=cache:CoduujIGEqAJ:www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2003/pubs/R9902725.pdf+CF3I&hl=hu&start=23>

<http://216.239.59.104/search?q=cache:IuRWrkhtmKkJ:www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2003/pubs/R0301566.pdf+NIST+technical+note+1443&hl=en>

<http://216.239.59.104/search?q=cache:hQuyXej6RawJ:www.uneptie.org/ozonation/library/oan/oan42/oan42e.pdf+Novec+1230&hl=hu>

<http://216.239.59.104/search?q=cache:pUY1oHdqICQJ:www.yorbamicro.com/stuff/Saphire-Novec1230-FAQ.pdf+Novec+1230&hl=hu>

http://216.239.59.104/search?q=cache:SiSib53LmNUJ:www.bfrl.nist.gov/866/NGP/publications/Main_Group_FinalRpt.pdf+NMERI+98/8/33380&hl=en

http://solutions.3m.com/wps/portal/_l/en_US/_s.155/97017/_s.155/98308

<http://www.atm.ch.cam.ac.uk/tour/-ozone>

<http://www.ciesin.org/docs/011-552/011-552.html -hydrofluorocarbons destruct ozone?>

<http://www.concentric.net/~cf3i/pospaper/posp.htm>

http://www.ec.gc.ca/pands_e.html -ozone

<http://www.epa.gov/ozone/-ozone>

<http://www.epa.gov/ozone/snap/lists/index.html#refac -refrigeration and air conditioning>

<http://www.etc-nm.com/library/hotwc99.htm>

<http://www.ingentaconnect.com/content/klu/fire/1998/00000034/00000004/00403797>

<http://www.nap.edu/openbook/0309093074/html/77.html>

<http://www.orionsafety.com.au/product/triodide/paper2.html>

IX. Függelék

IX.1 Definíciók és rövidítések

Albedo – A nap fényének a felszínről visszavert erősségét mutatja. Az albedót 0 és 1 közötti számokkal jelölik, ahol a 0 a teljes fényelnyelést, az 1 a tökéletes

Ames teszt – egy baktériumokkal végrehajtott teszt, amely során kitűzött célunk a vizsgálandó anyag genetikai károsító képességének megállapítása. Elméletileg az ilyen károsítások rákhoz vezethetnek.

CS (Cardiac Sensitisation) szív érzékenység – a testben keringő adrenalin stimuláló hatására a szív megnövekedett válaszhajlama, vagy érzékenységi állapota. Az érzékenység szabálytalan szívveréshez (aritmia) vezethet, ami különleges esetekben életveszélyessé is válhat.

CWC (Changing Weather Condition) időjárás változás – a mesterséges hatások miatt bekövetkező rövid idejű, de annál nagyobb volumenű időjárásváltozás.

Drop-in anyagok – a korábbi közegek egyszerű kicserélésével történő helyettesítése. A rendszer technikai paramétereinek megváltoztatására nem merül fel igény, a hasonló fizikai- és fizikokémiai tulajdonságok miatt.

Elsőrendű szénatom – a szén csak egy másik szénhez van kapcsolva.

Freon (CFC): Hidrogénjeikre nézve klórral és fluorral totálisan helyettesített alifás szénhidrogének. A nevezéktanuk: Az F betűt követő szám utolsó számjegye a molekulában levő fluoratomok számát adja meg. Az előtte levő szám eggyel nagyobb, mint a molekula hidrogénatomjainak a száma, hátulról a harmadik szám pedig eggyel kisebb, mint a molekula szénatomjainak száma. Ha a harmadik számjegye 0, akkor azt nem tüntetik fel, így lesznek a metánból származtatott freonok kódjai két számjegyűek. <http://zeus.szif.hu/ejegyzet/ejegyzet/levved/levego/node44.htm>

Kemény freonok (CFC) – Teljesen klórozott, fluorozott ózonkárosító hatású szénhidrogén hűtőközegek. 2010-re a Földön mindenhol be kell szüntetni gyártásukat és használatukat.

Lágy freonok (HCFC) – Részlegesen klórozott, fluorozott szénhidrogének. Használatuk néhány évtizedig még engedélyezett.

GWP (Global Warming Potential) globális felmelegítési képesség – egy relatív skála, ahol a vonatkozási vegyület a CO₂.

Halonok – A „**halogenated hydrocarbon**” rövidítése, amit az USA hadseregének műszaki-technikai szolgálata alkotott. A hadsereg a Purdue Research Foundation-nal alkotta meg az alacsony toxicitású, kiváló oltóképességű 1211 és 1301 anyagokat. Szerepük főként tűzvédelemben van. A Montreali Jegyzőkönyv tiltja gyártásukat. A brómatom 40-150-szer gyorsabban bontja az ózont, mint a klór. A halonok kisebb mennyiségben kerültek felhasználásra, mint a CFC anyagok, mégis az ózonpusztításban játszott szerepük 20%-ot tesz ki. A vegyületcsoport szén (C), fluor (F), klór (Cl) és bór (Br) atomokból áll, amelyet általában ebben a sorrendben egy számkulccsal jellemeznek, ahol az egymást követő számok a vegyületekben található atomok számát adja meg (pl. halon 1301 = CF₃Br, halon 1211 = CF₂CB_r).

Ibolyántúli (UV) sugárzás – A napból érkező fény ibolyánál rövidebb hullámhosszú tartománya. Három típusba sorolható:

UV-A: az ózonpajzs egyáltalán nem nyeli el, barnító hatása mellett felelős a bőr idő előtti elöregedéséért, de hozzájárul a bőrrákos megbetegedések számának erőteljes növekedéséhez is.

UV-B: az ózonpajzs részben elnyeli, a bőrfelületen áthatolva leégést és egyéb egészségkárosodást okozhat.

UV-C: az ózonréteg teljesen elnyeli, szintén káros az egészségre.

ISO 14520 – Gázzal oltó automatikus tűzoltó rendszerek szabványa – tervezés és fizikai tulajdonságok.

LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level) – az a legalacsonyabb szintű koncentráció, ahol már megjelennek a káros hatások.

NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) – az a legmagasabb szintű koncentráció, ahol már még nem észlelhető káros hatás.

ODP (Ozon Depleting Potential) ózoncsökkentő képesség – egy relatív skála, amit a klór- és brómtartalom alapján állítottak fel. A vonatkozási vegyület leggyakrabban a CFC-11.

Ózon (O₃) – A légköri oxigén egyik megjelenési formája, mely a szokásos kétatomos

oxigénmolekulától (O₂) eltérően három oxigénatomot tartalmaz. Az ózon folyamatosan képződik a légkör oxigénjéből – pl. erős napsugárzás vagy villámlás hatására –, de ugyanúgy természetes úton bomlik is: mennyisége az emberi beavatkozás előtt többé-kevésbé állandó volt.

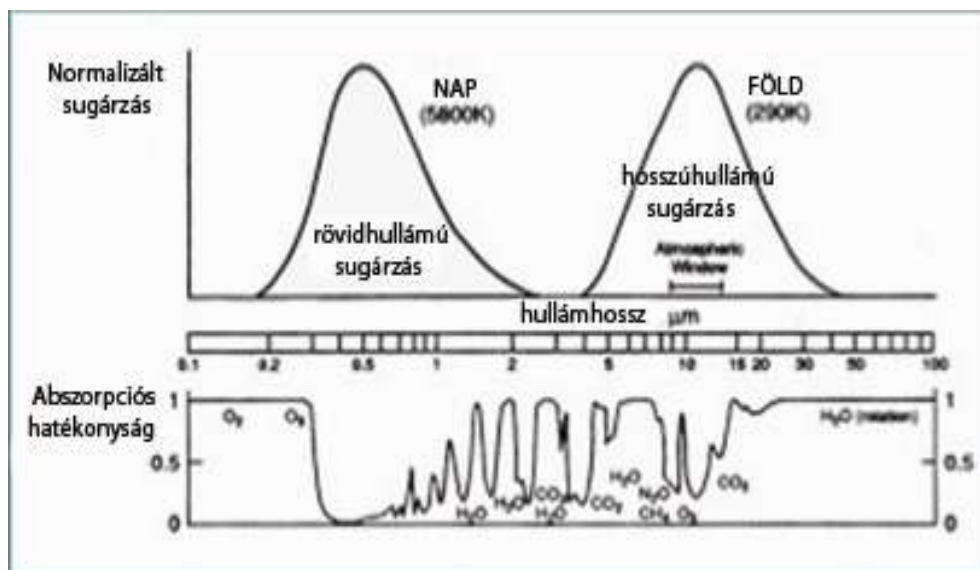
Ózonpajzs – Az ózon a magaslégkörben (20–45 km magasságban) található meg a legnagyobb koncentrációban. Pajzsot képez az élőlényekre káros ibolyántúli (UV) sugárzás ellen. Az ózonpajzs az utóbbi években jelentősen megritkult, sőt a sarkok fölött ki is lyukadt. Előreláthatólag a jövő évezred elején lesz a legvékonyabb, így az élőlények napról napra erősebb káros sugárzásnak vannak kitéve.

Szinergikus hatás – keverékeknel jelentkező, összességében jobb tulajdonság (pld. kioltó hatás), mint az elvárható lenne a két komponens lineáris interpolálásának hatására.

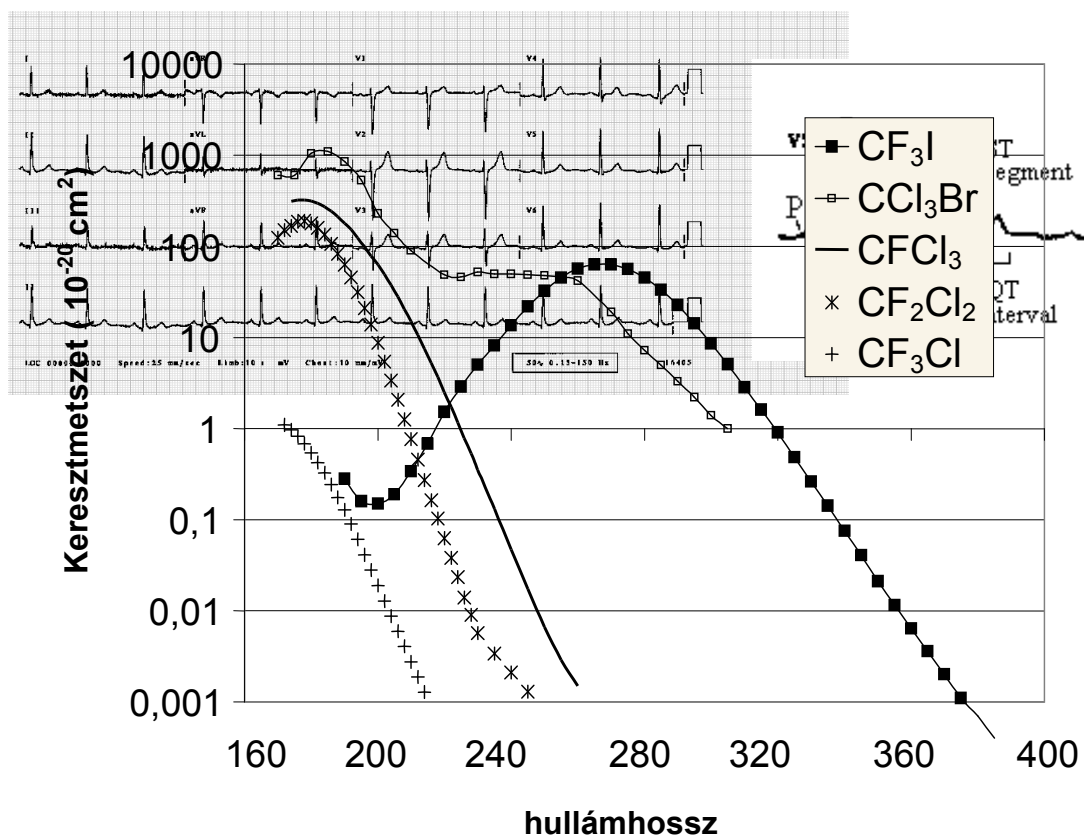
Stressz és az ephinephrine – A hypothalamus, mint az agy egyik része felelős a metabolikus aktivitásért. Az adrenalin-mirigy működése beindul, és egy sor hormon, úgymint az ephinephrine, nonephinephrin beömlik a véráramba. Ezek az anyagok a stressz első pillanataiban segítenek, mégpedig úgy, hogy kitágítják a véredényeket, és jelentősen megemelik a szívritmust. A vér az emésztőtraktusból is átirányításra kerül a láb- és kézizmokhoz. A hormonok kibocsátásának köszönhetően egy pillanat alatt képessé válunk harcolni, vagy elmenekülni. Másikfajta hormonok a glukokortikoidák, amelyek a „meglepetés faktorok” után, hosszan tartó stresszhelyzeteknél lépnek működésbe, hatásukat az oltóanyagok felhasználásánál nem vizsgálják. <http://www.satyamag.com/may01/silver.html>

Troposzféra – a légkör legalsó, 8-20 kilométer vastag része, amelyben felfelé haladva a levegő hőmérséklete 100 méterenként 0,56°C-kal csökken, összetétele a keverő mozgások miatt változatlan.

IX.2 Diagramok, táblázatok, magyarázatok



Abszorpciós spektrum



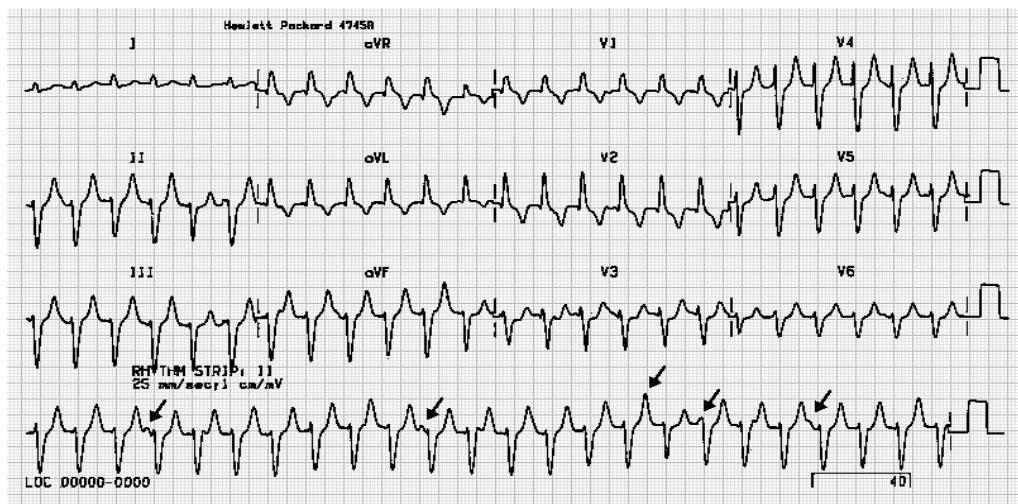
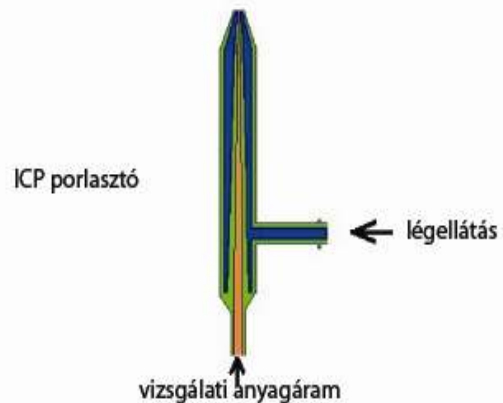
EKG diagram:

- normál szinusz ritmus
 - mindegyik P hullámot QRS követi
 - P hullám aránya 60 - 100 ritmus per perc <10% szórással
 - szint <60 = sinus bradycardia
 - szint >100 = sinus tachycardia
 - szórás >10% = sinus arrhythmia
- normál P hullámok
 - magasság < 2,5 mm
 - szélesség < 0,11 sec.
- normál PR intervallum
 - 0,12-től 0.20 sec-ig (3 - 5 kis négyzet)
- normál QRS complex
 - < 0,12 sec időtartam (3 kis négyzet)
- normál QT intervallum
 - A módosított QT intervallum számolása során (QTc) a QT intervallumot kell elosztani az R - R intervallum négyzetgyökével.
Normál érték = 0,42 sec.
- normál ST szegment
 - nincs emelkedés vagy süllyedés

Ventricularis tachycardia EKG diagramja:

Cup-burner teszt

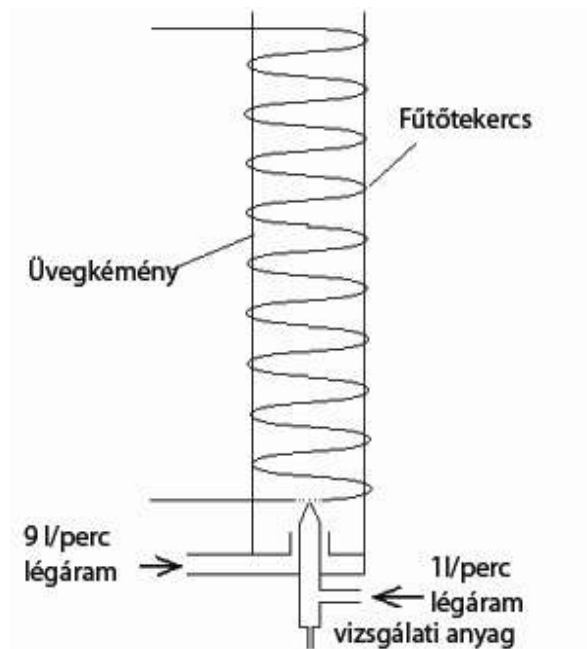
A Cup-burner teszt az analitikában széleskörben elterjedt ICP (induktíve csatolt plazma) módszeren alapul. Az eljárás alapja az oltóanyag beporlasztása egy jól deffiniált lángba. A láng előállításához n-heptánt, vagy n-oktánt használnak. Az eljárás során vizsgálják a



kiválasztott oltóanyag oltási képességét.

A hagyományos rendszer legfontosabb része a porlasztó. A minta aspirációhoz a porlasztó 1l/perces levegőbetáplálást igényel (szerkezeti felépítése a fenti ábrán látható). Ez az eljárás mintegy 500-1000 g vizsgálati anyag felhasználását kívánja meg.

Az, hogy az új vizsgálati anyagok ára 10-50g közötti mennyiség esetében 2500 dollár körül mozog – idővel ez tovább emelkedik –, egy olyan új megoldás kidolgozása igényének megjelenéséhez vezetett, amely során az anyagfelhasználás nem haladja meg az 50g-ot. A fenti anyagfelhasználások biztosítását egy fűtött porlasztórendszer kifejlesztésével és gáztömör befecskendező szivattyú alkalmazásával érték el (NMERI Standard Cup-burner). A porlasztó kialakítását a lenti ábra mutatja be.



Legfontosabb előnyei:

- A fűtött porlasztó megelőzi a kondenzációt, segíti az oltógáz homogén eloszlását a vivőgázban;
- A befecskendező szivattyú pontosan kontrollálja az oltóanyagáramot, ami a 10 l/perces légáram alkalmazásával kevesebb anyagfelhasználást biztosít, továbbá szintén segíti az oltógáz homogén eloszlását.