

Pregabalin enantiomerek viselkedésének vizsgálata

Investigation of the behaviour of pregabalin enantiomers

BÁNHÉGYI Dorottya Fruzsina¹, Dr. FOGASSY Elemér¹, Dr. PÁLOVICS Emese¹

¹BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék, H-1111 Budapest, Budafoki út 8,
tel: +36-1-463-2101, fax: +36-1-463-3648

ABSTRACT

The behavior of pregabalin enantiomers obtained by resolution of the free γ -amino acid, racemic pregabalin (PGA) was investigated in the process of the resolution via diastereomeric salt formation. Various resolution methods, purification possibilities of the enantiomeric mixtures, the effect of the achiral compound, the crystallization time of the diastereomeric salt, and the effect of the solvent on the resolution were studied. Summarizing our experimental results, we can establish that the resolution of pregabalin is affected by kinetic control, and significant enantiomeric enrichment can be reached with the replenishment of the diastereomeric salt.

KIVONAT

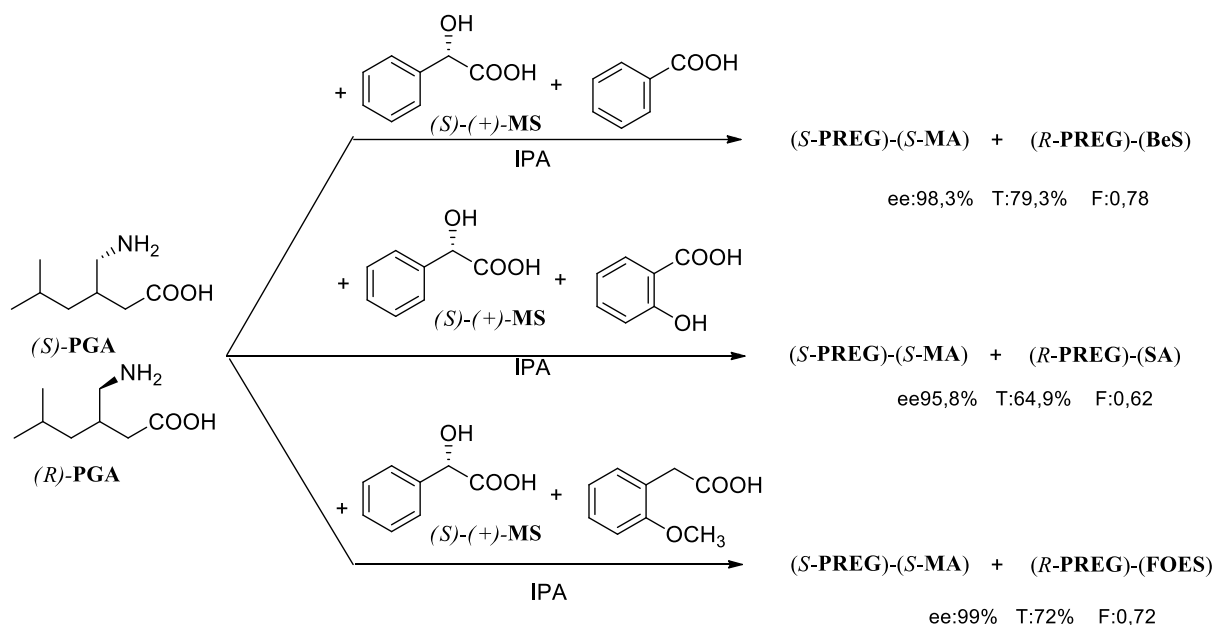
A szabad állapotú γ -aminosav, a racém pregabalin (PGA) reszolválásával előállított enantiomerek viselkedését vizsgáltuk a diasztereomer sóképzéses reszolválás folyamataiban. Tanulmányoztuk a különböző reszolválási módszereket, az enantiomerkeverékek tisztítási lehetőségeit, az akirális hozzátétek, a diasztereomer só kristályosítási idejének valamint az alkalmazott oldószernek a hatását a reszolválhatóságra. Kísérleteink eredményeit összegezve megállapítható, hogy a pregabalin reszolválását kinetikus kontrol befolyásolja, és a diasztereomer visszapótlásával szignifikáns enantiomerdúsítás érhető el.

Kulcsszavak: reszolválás, diasztereomer sóképzés, optimaizálás, enantiomer-tisztaság, diasztereomer visszapótlás

1. BEVEZETÉS

A királis, enantiomertiszta vegyületek gazdaságos elválasztása iránt egyre nagyobb az érdeklődés mind tudományos mind pedig ipari szempontból. A farmakológiailag hatásos vegyületek többsége királis, ezért a gyógyszeriparnak a kedvezőbb terápiás hatással rendelkező izomert kell előállítani a szintézisek során keletkező racém vegyületből. Az FDA 1992-es rendelete alapján racém hatóanyag előállítása esetén az enantiomerek farmakokinetikai és farmakodinámiás hatását is vizsgálni kell annak érdekében, hogy az eltérő indikációkra, vagy az esetleges toxikus mellékhatásokra fény derüljön. [1] Ebből kifolyólag az új reszolválóagensok kutatása és a hatékony reszolválási eljárások kidolgozása kellőképpen indokolt. A szabad állapotú aminosavak reszolválása nagy kihívás a kutatók számára. Kutatómunkánk során egy szabad állapotú γ -aminosav (PGA) elválasztására kidolgozott, ismert eljárás helyett, a szokásos elválasztásokhoz hasonló eljárás kialakításának lehetőségeit vizsgáltuk. Emellett a racém mandulasav (MS) és a racém orto-klórmandulasav (2-CI-MS) különböző diasztereomer sóképzéses reszolválási módszereit kutattuk. [2],[3] Célunk volt továbbá különféle reszolválóagens keverékek összehasonlítása a reszolválhatóság javítása érdekében.

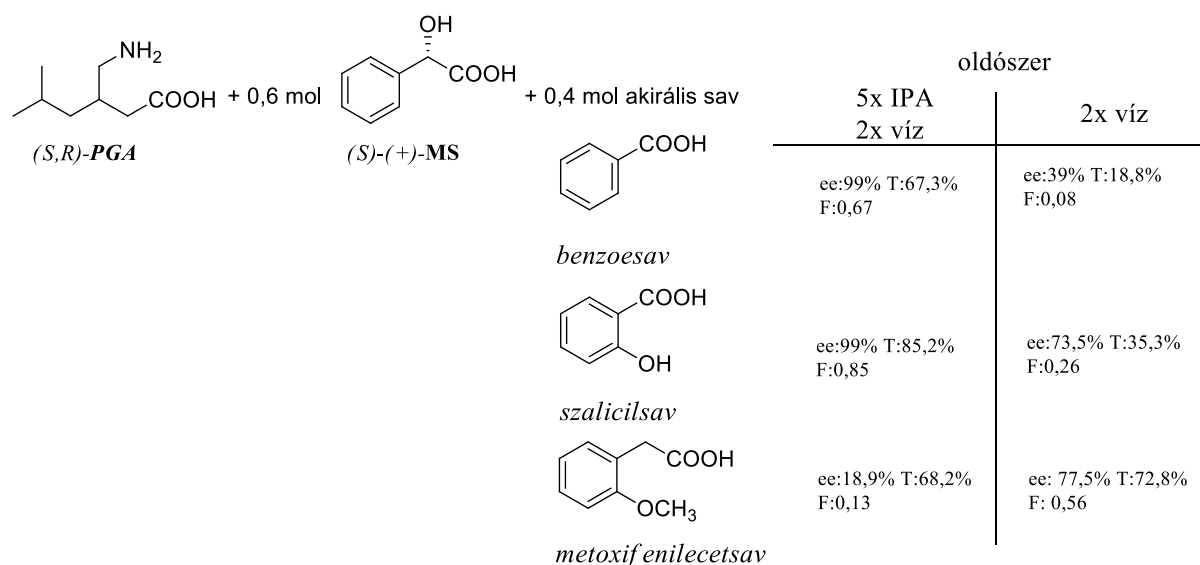
Tanulmányozva a pregabalin szabadalom szerinti reszolválását, úgy véltük, hogy a reakció nagy anyagigénye miatt célszerű lenne egy molnyi (*S*)-mandulasavat valamely más aromás akirális karbonsavval helyettesíteni (1. ábra). [4] A választásunk a benzooesav, szalicilsav és metoxifenilecetsav rokon molekulaszervezetű, azonos kémiai karakterű, akirális hozzátétekre esett.



1. ábra: Akirális hozzátétek alkalmazása – Pope és Peachy módszer

Hasonlóan jó eredményeket kaptunk ezeknél a rezolválásoknál, mint a szabadalom szerinti rezolválás esetében.

A továbbiakban azt vizsgáltuk, hogy az oldószerváltás milyen mértékben befolyásolja a rezolválhatóságot. Ugyanazon akirális hozzátétekkel dolgozva tovább, a reakciókat először ötszörös mennyiségű izopropil-alkohol és kétszeres mennyiségű víz elegyében, majd pedig kétszeres mennyiségű vízben végeztük (2. ábra).

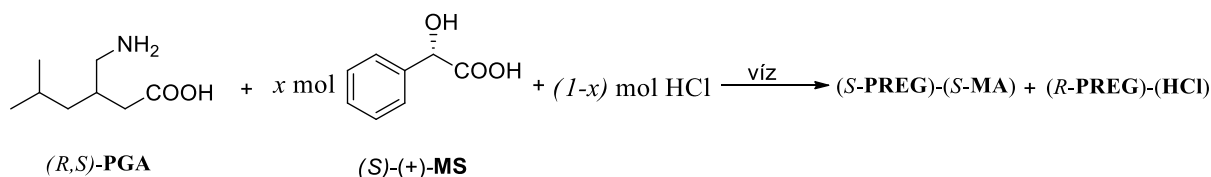


2. ábra: A racém pregabalin rezolválása akirális hozzátétek alkalmazásával – izopropil-alkohol víz elegyében és vízben

A benzoesav és szalicilsav alkalmazása esetén többszöri újraszolválás nélkül, valamint a kapott diasztereomer só átkristályosítása nélkül is sikerült tiszta enantiomert elkülöníteni. Megállapítottuk, hogy az (S)-mandulasavat 0,6 molekvivalens mennyiségben alkalmazva jobb elválasztás érhető el, mint félekvivalens mennyiség esetén. A metoxifenilecetsav akirális sav esetén, érdekes módon vízben magasabb enantiomertisztaság érhető el, mint izopropil-alkohol víz elegyében. Az eredeti US 5637767 számú szabadalomhoz képest az izopropil-alkohol mennyiségét tízedére csökkentve, a 1,5 molekvivalensnyi (S)-mandulasav helyett 0,6 molekvivalensnyit felhasználva, amit 0,4 molekvivalensnyi akirális aromás karbonsavval egészítettünk ki, lényegesen gazdaságosabbá tudtuk tenni a tiszta (S)-pregabalin enantiomer előállítását.

2. A RESZOLVÁLÁSRA HATÓ KÖRÜLMÉNYEK

Miután az akirális aromás karbonsavak hozzátétként való alkalmazásával eredményes rezolválásokat értünk el, feltételeztük, hogy kedvező akirális sav lehet a sósav is (3. ábra). Emellett párhuzamosan vizsgáltuk a diasztereomer kristályosodási idejének, az oldószer mennyiségének, a pH-nak valamint az ultrahangnak a hatását a rezolválás eredményére.



3. ábra: Pregabalin rezolválása (S)-mandulasavval HCl alkalmazásával – általános képlet

A diasztereomer kristályosodására két napot hagyva racém elegyet eredményezett a fél molekvivalensnyi (S)-mandulasav alkalmazása. Amennyiben a diasztereomer kristályokat 10 perc várakozás után szűrtük igen szerény eredményt kaptunk, míg ha azonnal szűrtük őket a diasztereomer sóból kapott enantiomer tisztasága 84,4%, a termelés 94,7%-os. A kísérleteink alapján megállapítható, hogy a pregabalin rezolválásának végeredményét a kinetikus kontrol befolyásolja. Úgy tapasztaltuk, hogy az ultrahang a diasztereomer só kiválását segítette és azt találtuk, hogy azon rezolválások esetén, melyeknek a kinetikus kontrol kedvez a diasztereomer só összetételét az ultrahang stabilizálja, nem engedi a termodinamikai kontrol kialakulását. A gyorsan kicsapódó diasztereomer só szűrésével és megbontásával nagyon tiszta enantiomerhez juthatunk. Továbbá megállapítottuk, hogy a rezolválás ideális pH-ja 6.

Kinetikus kontrol vizsgálata

1. táblázat

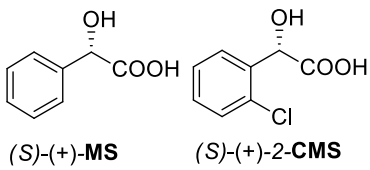
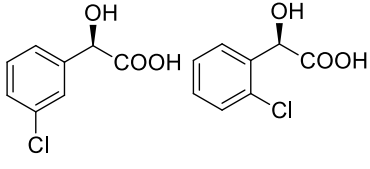
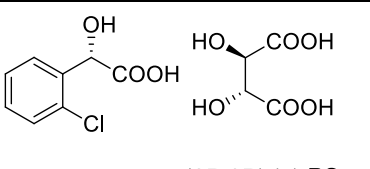
Kísérleti eredmények a kristályos kiválásból				
(S)-MS [mol]	idő	ee ^a [%]	T ^b [%]	F ^c
0,5	<1 perc	84,4	94,7	0,8
	10 perc	84,6	22	0,19
	2 nap	-	64	-

^a Az enantiomerkeverék és a tiszta enantiomer azonos körülmények között mért fajlagos forgatóképességének hányadosából számított érték. ^b A termelést a megfelelő enantiomer teljes mennyiségére, vagyis a racém vegyület mennyiségének felére vonatkoztatva számítottam. ^c A rezolválhatóság, vagy F-faktor, a termelés és az enantiomertisztaság szorzatából számítható.

3. HOLLAND RESZOLVÁLÁS

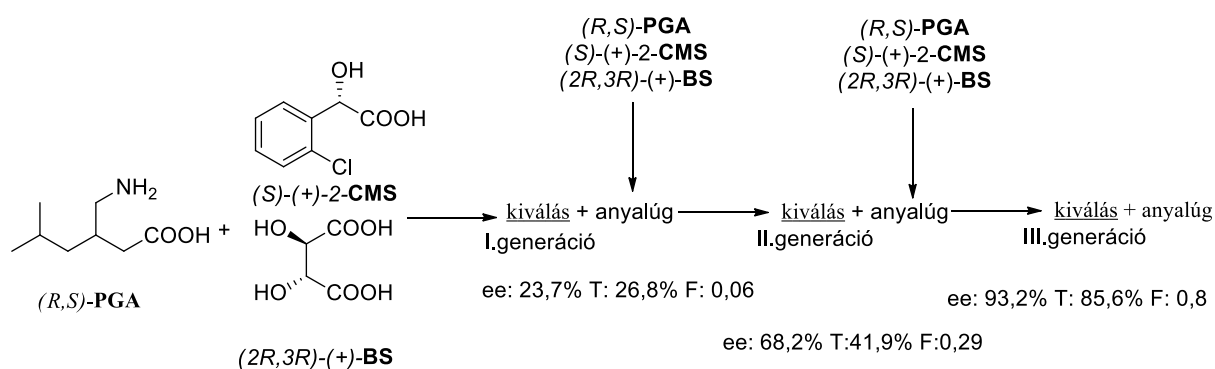
Holland kutatók felismerték, hogy bizonyos esetekben jobb elválasztás érhető el, ha a rezolválóágensek (főleg rokon molekulaszervezetű) keverékével reagáltatjuk a racém vegyületet, mint ha külön-külön alkalmaznánk őket. Sokszor ezen rezolválóágensek önmagukban alkalmatlanok a diasztereomer sóképzésre, viszont a szerkezetileg hasonló rezolválóágensek kölcsönhatása a diasztereomer sóképzést elősegíti, ezáltal szignifikánsan javítható a rezolválhatóság. [5],[6],[7] Mindezek alapján különböző összetételű rezolválóágens keverékekkel is megkíséreltük a pregabalin rezolválását. Azt is kipróbáltunk, hogy ezen arányok változtatásával milyen eredményt érünk el.

A 2. táblázatból kitűnik, hogy az (S)-mandulasav, (S)-2-klórmandulasav esetén a 9:1 arány bizonyult a leghatékonyabbnak félekvivalens mennyiségben alkalmazva, de szerényebb eredményt ad, mint a tiszta (S)-mandulasavval történő rezolválás. Az (R)-3-klórmandulasav és (R)-2-klórmandulasav ugyancsak 9:1 arányú keverékével 93,2%-os enantiomertisztaságot sikerült elérni, ebben az esetben az (R)-pregabalint vált ki a diasztereomer sóban.

R*R**	R* : R**	kiválásból	anyalúgból
 <p>(S)-(+)-MS (S)-(+)-2-CMS</p>	0,25 : 0,25 0,16 : 0,33 0,45 : 0,05	ee: 0,6% T: 15,7% F: 0,001 ee: 55,2% T: 30,6% F: 0,17 ee: 48,7% T: 102,4% F: 0,5	ee: 4,7% T: 32,5% F: 0,02 ee: 65,6% T: 15,2% F: 0,1 ee: 27,4% T: 30,2% F: 0,09
 <p>(R)-(-)-3-CMS (R)-(+)-2-CMS</p>	0,45 : 0,05	ee: 93,2% T: 39,2% F: 0,37	ee: 11,9% T: 9,8% F: 0,01
 <p>(S)-(+)-2-CMS (2R,3R)-(+)-BS</p>	0,45 : 0,05	ee: 93,2% T: 85,6% F: 0,8	ee: 20,1% T: 68,2% F: 0,14

4. A DIASZTEREOMER VISSZAPÓTLÁSA – OPTIMALIZÁLÁS

A 2. táblázatban feltüntetett utolsó reszolválás eredménye már egy optimalizált eredmény, melyet úgy értünk el, hogy a kivált diasztereomerrel ekvivalens mennyiségű reszolválóagenst ((S)-2-klórmandulasavat és (2R,3R)-borkősavat) pótolunk vissza az anyalúgba (4. ábra).



4. ábra: A diasztereomer visszapótlása

A visszapótlást kétszer ismételtük meg, így a kivált diasztereomer sók megbontása után megkaptuk az első, a második és a harmadik generációs (S)-pregabalin kristályokat. A harmadik generációs kristályok az elsőhöz képest több mint háromszor tisztább (ee₁: 23,6%, ee₃: 93,2%), így megállapítható, hogy ezzel a módszerrel szignifikáns enantiomerdúsítást sikerült elérnünk. A reszolválhatóságot több mint tízszeresére javítottuk, mindeközben a termelés is háromszorosára növekedett. Úgy gondoljuk ez a módszer a későbbiekben akár egy folyamatos technológia alapját is képezheti.

5. KONKLÚZIÓ

Összesítve tapasztalatainkat a pregabalin enantiomerek viselkedésének vizsgálatában megállapítottuk, hogy a rezolválás során kinetikus kontrol érvényesül, a diasztereomer sókat hosszabb ideig kristályosítva az enantiomerkeverék tisztasága csökken. Az US 5637767 számú szabadalom szerinti eljárást izopropil-alkohol:víz elegyében és vízben is sikerült hasonlóan jó eredménnyel megvalósítani, illetve módosítva az említett eljárást 1,5 molekvivalensnyi (*S*)-mandulasav helyett 0,6 molekvivalensnyi (*S*)-mandulasav és 0,4 molekvivalensnyi akirális aromás rokon molekulaszervezetű karbonsav (benzoesav, szalicilsav, metoxifenilecetsav) alkalmazása mellett tiszta enantiomert állítottunk elő. Különböző összetételű és arányú rezolválóagens keverékekkel (Holland rezolválás) is megkíséreltük a pregabalin rezolválását, ezen kívül szignifikáns enantiomerdúsítást sikerült elérnünk a diasztereomer só visszafordításával, optimalizálva a Holland rezolválás eredményét.

6. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] "FDA'S policy statement for the development of new stereoisomeric drugs," *Chirality*, vol. 4, no. 5, pp. 338–340, 1992.
- [2] F. Faigl, E. Fogassy, M. Nógrádi, E. Pálovics, and J. Schindler, "Strategies in optical resolution: a practical guide," *Tetrahedron Asymmetry*, vol. 19, no. 5, pp. 519–536, 2008.
- [3] E. Fogassy, M. Nógrádi, D. Kozma, G. Egri, E. Pálovics, and V. Kiss, "Optical resolution methods," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 4, no. 16, pp. 3011–3030, 2006.
- [4] S. J. P. William Jackson Pope, "The Application of Powerful Optically Active Acids to the Resolution of Externally Compensates Basic Substances. Resolution of Tetrahydroquinaldine.," *J. Chem. Soc.*, vol. 75, no. 18, pp. 1066–1093, 1899.
- [5] R. M. Kellogg, B. Kaptein, and T. R. Vries, "Dutch resolution of racemates and the roles of solid solution formation and nucleation inhibition," *Top. Curr. Chem.*, vol. 269, no. January, pp. 159–197, 2006.
- [6] E. Pálovics, L. Bereczki, K. Marthi, G. Pokol, F. Faigl, and E. Fogassy, "Solvent dependency though not solvate formation in the derivative-derivative resolution of N-formylphenylalanine," *Tetrahedron Asymmetry*, vol. 18, no. 21, pp. 2531–2536, 2007.
- [7] R. M. Kellogg *et al.*, "Dutch Resolution: Separation of enantiomers with families of resolving agents. A status report," *Synthesis (Stuttg.)*, 2003.

A geotechnika területén a talajok víztartási függvényének alkalmazási köre és laboratóriumi mérésének tapasztalatai

The application of SWCC and the experiences of its laboratory measurement

FIRGI Tibor mestertanár
KESZEYNÉ Dr. SAY Emma PhD egyetemi docens
Prof. Dr. TELEKES Gábor PhD főiskolai tanár

Szent István Egyetem, Ybl Miklós Építéstudományi Kar, Építőmérnöki Intézet,
1146 Budapest Thököly út. 74
Tel/ Fax +36 (1) 252-12700, Firgi.Tibor@ybl.szie.hu, www.ybl.szie.hu

ABSTRACT

One of the key issues in unsaturated soil mechanics is, the features of the water function. Most engineering tasks affecting the unsaturated soils can be solved by the well-known soil mechanics examinations. In this article, we describe the scope of application of this soil characterization, together with our own measurement experiences.

Keywords: SWCC, unsaturated soil mechanics, sand layer box, pressure chamber

KIVONAT

A telítetlen talajmechanika egyik kulcs kérdése, a vizsgált talaj víztartási függvényének ismerete, így a telítetlen talajzónát érintő mérnöki feladatok döntő része - a jól ismert talajmechanikai vizsgálatokkal kiegészítve – megoldhatóvá válik. A cikkben e talajjellemző alkalmazási körét, meghatározási lehetőségeit ismertetjük, kiegészítve saját mérési tapasztalatainkkal.

Kulcsszavak: víztartási függvény, telítetlen talajmechanika, homoklapos berendezés, feszültségkamrás berendezés

1. BEVEZETÉS

Napjainkban a geotechnikai tervezésben (árvízi védekezés, vízrendezés, állékonysági vizsgálatok, stb.), illetve a geotechnikához is kötődő interdiszciplináris (talaj- és a talajvíz védelem, hulladékgazdálkodás, stb.) mérnöki feladatok megoldásában, konferenciákon, szakcikkekben, szakmai számítógépes alkalmazásokban, a telítetlen talajok mechanikai viselkedését modellező, ún. telítetlen talajmechanika mind nagyobb súllyal szerepel. Úgy tűnik, hogy a talajmechanika fejlődésének nem egy lehetséges jövőbeni útja, hanem a jelene, a telítetlen talajmechanika alkalmazása.

A telítetlen talajzóna egyik legfontosabb jellemzője a víztartási függvény, amelyet közvetlen méréssel, vagy indirekt úton lehet előállítani. Amikor talajmechanikai célból, talajok víztartási függvényét kellett meghatározunk, a talajtanban szerzett tapasztalatok, irodalom és laboratóriumi mérőberendezések is mintául szolgáltak. A víztartási függvény talajmechanikai elmélete és felhasználási lehetőségei, valamint az általunk alkalmazott berendezések és eljárások ismertetése előtt röviden áttekintjük a talajmechanika vonatkozó alapfogalmait és tudománytörténetét.

1.1. Történeti áttekintés

Az I. Talajmechanikai Világkonferencián (1936) a telítetlen talajokkal foglalkozó tudományos előadások bemutatták, hogy a mérnöki építmények többsége a telítetlen talajzónával van kapcsolatban. Ugyanakkor e konferencián Terzaghi (Karl Terzaghi 1883-1963) a telített talajokra vonatkozó feszültségi állapotváltozót (hatékony feszültséget) vezetett be. Az új állapotváltozó lehetővé tette, hogy a telített talajok viselkedése

egységes, kontinuum-mechanikai közelítéssel legyen tárgyalható. Ezzel indult el a telített talajmechanika fejlődése.

A telítetlen talajokkal kapcsolatos mérnöki feladatokat viszont – megfelelő feszültségi állapotváltozók hiányában – általában tapasztalati úton oldották meg. A telítetlen talajok feszültségi állapotváltozóit Fredlund és Morgenstern 1977-ben állapította meg és vezette be. Céljuk egységes, a telített talajokra és a telítetlen talajokra is alkalmazható megoldások bevezetése volt, hogy lehetővé váljon a talajok egységes kontinuum-mechanikai tárgyalása. Ezt követte az állapotváltozók közötti kapcsolatot leíró anyagegyenletek, majd a bonyolultabb, kontinuum-mechanikai modellek megalkotása és alkalmazása [1], [2].

A geotechnikai számítások a klasszikus talajmechanikában zárt alakú megoldásokra vezettek. A telítetlen talajmechanikai feladatok nemlineárisak, megoldásuk általában numerikus módszerrel történik. Ezért széleskörű alkalmazásuk csak az utóbbi évtizedekben vált általánossá a számítástechnika fejlődésével.

A telítetlen talajok egyik fontos fizikai egyenlete a víztartási függvény, amit D.G. Fredlund (Delwyn G. Fredlund 1940-) a telítetlen talajmechanika „kulcsának” tart. Meghatározása a talajmechanikában a feszültségi állapotváltozók bevezetése után kezdődött. A talajtanban viszont a víztartási függvény elméletét E. Buckingham már 1904-ben leírta. Mérésére szolgáló berendezések kifejlesztése az 1960-as évekre tehető [3].

1.2. Alapfogalmak

A *telítetlen talajokat* a talajtantól különbözően tekintik négy-fázisúnak. A fázisok ekkor: szilárd rész, folyadék, levegő és a víz-levegő határfelületen a felületi feszültség miatt elkülönülő 3-4 molekula-vastagságú hártya. Másrészt a talaj telítetlen, ha a pórusvíznyomása (u_w) kisebb, mint a póruslevegő-nyomása (u_a). A póruslevegő-nyomás és a pórusvíznyomás különbsége ($u_a - u_w$) pozitív, amit szívó feszültségnek, szívásnak, tenzióknak (s) neveznek. A levegő akkor „lép be” a talajba és a levegőfázis akkor lehet folytonos a talajban, ha a tenzió egy – pórusmérettől függő – küszöbértéknél, levegő-belépési szívó feszültségnél nagyobb. Ennél kisebb tenzió esetén a talaj telített ($S_r = 100\%$), de szívó feszültség lép fel, azaz ($u_a - u_w$) pozitív, ezért a telítetlen talajmechanika rendszerében vizsgálandó. A telített talajmechanika egyik alap feltétele ugyanis, hogy $u_a = u_w$, azaz a tenzió nulla, ami ez esetben nem teljesül.

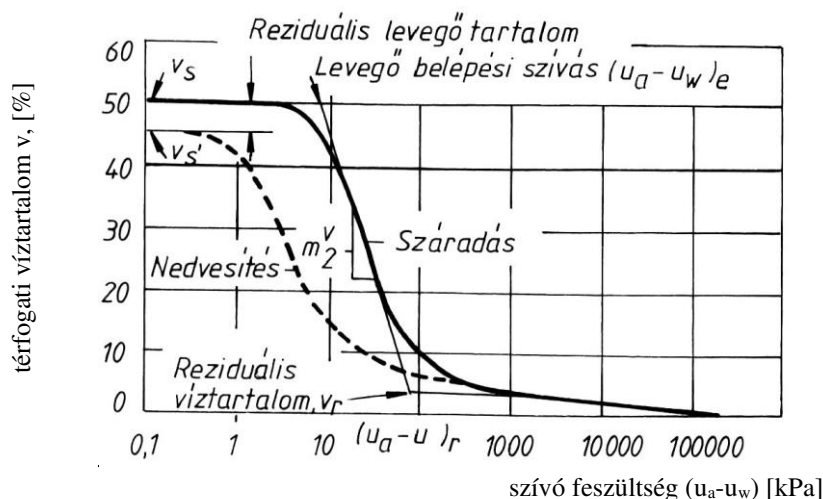
Az *állapotváltozó* a rendszer egyensúlyi állapotát írja le az anyagjellemzőktől függetlenül. A feszültségi állapotváltozók a rendszer feszültségi állapotának -, a deformációs állapotváltozók a rendszer deformációs állapotának jellemzésére alkalmasak. A talajok viselkedésének kontinuum-mechanikai alapú tárgyalásához megfelelő feszültségi állapotváltozók szükségesek. Ugyanis a teljes feszültség, a folyadék-, és a légnemű fázis nyomása/feszültsége önmagában nem jellemzi a talajt egyértelműen. A hatékony feszültség, a telített talaj feszültségi állapotváltozója, mely a szemcsék érintkezési pontjaiban ébredő erők, felületegységre vonatkozó értéke. Telített talajokban értéke kiszámítható a kívülről ható teljes feszültség és a pórusokban uralkodó víznyomás (semleges feszültség) különbségeként. Telítetlen talajok esetén a fázisok nagyobb száma miatt, több független feszültségi állapotváltozó szükséges [4]. A telítetlen talajban mérhető három feszültség nagyság szerint csökkenő sorrendben: a teljes feszültség (σ), a póruslevegő-nyomás (u_a) és a pórusvíznyomás (u_w). Különbségük megadja a telítetlen talajok lehetséges feszültségi állapotváltozóit. Ezek a nettó normálfeszültség ($\sigma' = \sigma - u_a$), a szívó feszültség ($s = u_a - u_w$) és a póruslevegő-nyomás (u_a) [5].

2. VÍZTARTÁSI FÜGGVÉNYEK A TALAJMECHANIKÁBAN

A víztartási függvény (görbe) – a talajtanban korábban pF-görbe, újabban víztartó képesség függvény - értelmezése, leírása különböző a talajmechanikában és a talajtanban. Az eltérés oka felhasználásának különbségében és történeti okokban keresendő. A következőkben a talajmechanikai tárgyalásmódra összpontosítunk.

A víztartási függvény (víztartalom – szívó feszültség függvény) a talaj nedvességtartalmát (v) a szívó feszültség ($s = u_a - u_w$) függvényében ábrázolja féllogaritmikus koordináta-rendszerben. Általában a nettó normálfeszültség nulla értéke mellett, azaz a $\sigma' = (\sigma - u_a) = 0$ síkon értelmezett, de bármely más állandó ($\sigma - u_a$) > 0 síkon is meghatározható. A víztartási függvény közvetlen, méréssel történő meghatározása csak telítetlen talajon végzett vizsgálatokkal lehetséges.

A víztartási függvény talajmechanikai jelölésrendszere az 1. ábrán látható. A vízszintes tengelyen a szívó feszültség logaritmus, a függőleges tengelyen a térfogati víztartalom aritmetikusan szerepel. A görbének három jól elkülöníthető tartományát különböztetjük meg. 1.: A levegő-belépési küszöbérték elérésig a talajminták gyakorlatilag vízzel telített. A víztartalom nem változik, a görbe közel vízszintes. 2.: A szívó feszültség növekedésével rohamosan csökken a víztartalom és nő a levegőtartalom. 3.: A szívó feszültség növekedésével csak kis mértékben csökken a víztartalom, a görbe ellapul. A száradási és a nedvesítési ág eltérő. A hiszterézis a szűkülő-táguló kapillárisrendszerrel (Jamin-cső) magyarázható [6]. Kezdeti telített talajállapotból általában csak a száradási ágat mérik.



1. ábra

A víztartási görbe talajmechanikai jelölésrendszere [5];[7]

2.1. A víztartási függvény matematikai leírása

A laboratóriumi méréssel a talaj térfogati víztartalmát (v) néhány, beállított szívó feszültség ($u_a - u_w$) értékre határozzuk meg, így a víztartási görbének csak néhány pontja ismert. A felhasználás érdekében célszerű e pontokra folytonos függvényt illeszteni. Különböző paraméteres függvények a talajtanban is jól ismertek, pl. a van Genuchten-függvény [8]. A talajmechanikában alkalmazott víztartási függvények közül példaként Fredlund és Xing egyenletét ismertetjük [9]:

$$v_n = \frac{1}{\left\{ \ln \left[e + \left(\frac{s}{a} \right)^n \right] \right\}^m} \quad (1)$$

ahol: a, n, m állandók, e – Euler-féle szám
 s - a szívó feszültség értéke ($u_a - u_w$)
 v_n - normalizált térfogati víztartalom

$$v_n = \frac{v - v_r}{v_s - v_r}$$

ahol: v - térfogati víztartalom
 v_s - telített térfogati víztartalom
 v_r - reziduális térfogati víztartalom

Az egyenlet mérési adatokra illesztésekor az ismeretlen paraméterek száma kevesebb, vagy egyenlő lehet, mint a víztartási görbe mért pontjainak száma. Még számos egyenletet ajánlanak különböző szerzők a talajok víztartási függvényének leírására és szinte mind levezethető a következő általános formulából [10]:

$$a_1 v_n^{b_1} + a_2 \exp(a_3 v_n^{b_1}) = a_4 s^{b_2} + a_5 \exp(a_6 s^{b_2}) + a_7 \quad (2)$$

ahol: $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7, b_1, b_2$ - konstansok
Ha például a (2) egyenletben $a_7/a_1 = e$; $a_4/a_2 = (1/a)b_2$; $b_1 = m$; $b_2 = n$, akkor az (1) egyenletet kapjuk.

2.2. A víztartási függvény felhasználása a talajmechanikában

A vizsgált talaj(ok) víztartási függvényének ismeretében, a szilárdsági, alakváltozási és szivárgási feladatok megoldhatók, amennyiben a talajzóna telített talajokra értelmezett talajfizikai jellemzői ismertek, vagy vizsgálatokkal meghatározottak. Az építőmérnöki gyakorlatban tipikusan ilyen feladatok az árvízvédelmi gátak vizsgálata, rézsűk állékonyságának megállapítása, a függőleges földfalak vizsgálata, a térfogatváltozó (duzzadó-zsugorodó) talajok modellezése, a víztelenítési - vízáramlási fel-adatok számítása. A napjainkban használt számítógépes programok jelentős részében (pl. Plaxis, Soil Vision, GEO5, stb.) a telítetlen talajzónára

vonatkozó feladatok megoldására, a telítetlen talajmechanika eredményeit használják. Példaként a szilárdsági feladatok megoldásának alapját képező törési feltétel telítetlen talajokra való kiterjesztését és a szivárgási feladatok megoldásának alapját jelentő általános Darcy-törvényt tekintjük át.

A telített talajokra vonatkozó Mohr-Coulomb törési feltétel:

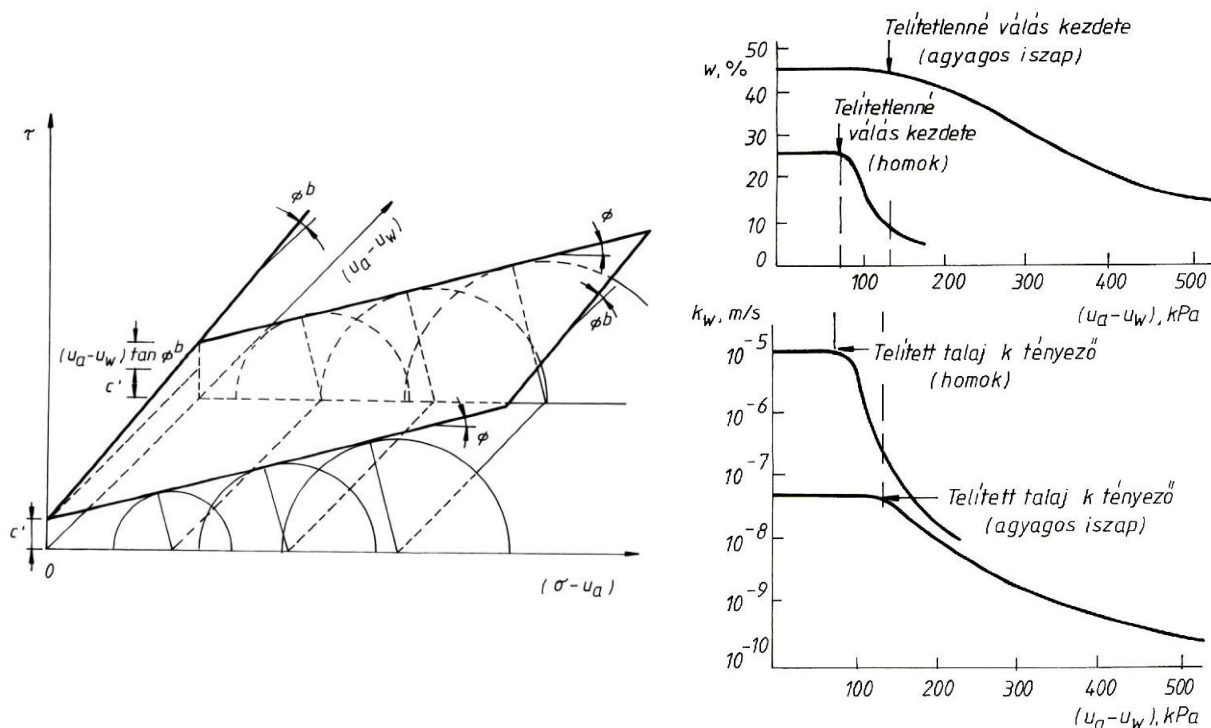
$$\tau = (\sigma - u_w) \cdot \operatorname{tg} \varphi + c \quad (3)$$

ahol : τ - nyírófeszültség,
 $(\sigma - u_w)$ – hatékony normálfeszültség
 φ - belső súrlódási szög,
 c – kohézió,

A telítetlen talajokra vonatkozó törési feltétel (2. ábra):

$$\tau = (\sigma - u_a) \operatorname{tg} \varphi + (u_a - u_w) \operatorname{tg} \varphi^b + c \quad (4)$$

ahol : $(\sigma - u_a)$ – nettó normálfeszültség,
 $(u_a - u_w)$ – kapilláris szívó feszültség
 φ^b - kapilláris szívó feszültségtől függő súrlódási szög,



2. ábra

A Mohr-Coulomb törési feltétel, és a víztartási függvény
 – áteresztőképességi együttható összefüggése telítetlen talajok esetén [11] [12]

A φ^b szög a víztartási függvény integrálásával írható fel: [11]:

$$\tau(u_a - u_w) = (\sigma - u_a) \operatorname{tg} \varphi + \int_0^{u_a - u_w} [v_n(u_a - u_w)]^p d(u_a - u_w) \operatorname{tg} \varphi + c \quad (5)$$

ahol : $v_n(u_a - u_w)$ – normalizált víztartási függvény.

A (4.) egyenlet szerinti leírásból látható, hogy alkalmazva a telített talajra vonatkozó feltételt, miszerint $u_a = u_w$, a Mohr-Coulomb törési feltételt (3) adja. Tehát a telítetlen talajmechanika egyenletének határesetére a telített talajmechanika összefüggésére vezet.

A Darcy-törvény érvényes telítetlen talajokra is (a vízfázis és a levegőfázis áramlására egyaránt), de a k áteresztőképességi együttható nem állandó, és lényegében csak a víztartalomtól függ. Az áteresztőképességi együttható a szívó feszültség függvényében a víztartási görbe felhasználásával is megadható [12] (2. ábra).

Az áteresztőképességi függvény, víztartási görbéből, kapilláris elméleti megfontolások alapján történő meghatározásának sok megoldása ismert. Itt példaként, van Genuchten [8] zárt alakú megoldását mutatjuk be, amely a gyakorlatban jól használható, és a paraméterek azonosak a víztartási görbe paraméterekkel:

$$k_r = \frac{\left\{1 - (as)^{n-1} \left[1 + (as)^n\right]^m\right\}^2}{\left[1 + (as)^n\right]^{m/2}} \quad (6)$$

A víz- és levegő-áteresztőképességi függvény ismeretében, a szivárgási feladatok a telítetlen talajzónában is megoldhatóvá válnak, általában numerikus módszert alkalmazó számítógépes programok segítségével.

3. A VÍZTARTÁSI FÜGGVÉNY MEGHATÁROZÁSA

A meghatározás két lehetősége: a mérés, vagy a számítás. A laboratóriumi mérések idő- és költség igényesek. A gyakorlat számára ezért fontosak, a szemeloszlási görbéből kapillárisokra vonatkozó összefüggéseken [13], szemeloszlási görbéből adatbázis felhasználásával egyszerűen mérhető talajparamétereken [14], és a szemeloszlási görbéből a szemeloszlási entrópián [15] alapuló számítási módszerek.

A víztartási görbe meghatározásának másik lehetősége a mérés, mely lehet helyszíni és laboratóriumi. Telítetlen talajok esetén három mérhető/szabályozható feszültség van: a teljes feszültség (σ), a póruslevegő-nyomás (u_a) és a pórusvíznyomás (u_w). A mérések csak akkor értékelhetők a feszültségi állapotváltozók függvényében, ha a pórusvíznyomást és a póruslevegő-nyomást külön-külön mérik vagy szabályozzák.

A mérési módszerek két nagy csoportja ismert, a mechanikai és a kémiai. A mechanikai módszerek egy részénél közvetlenül a vízfázis szívási feszültségét növelik (csökkentik), a másik lehetőség a levegő-nyomás növelése, az úgynevezett tengelyeltolási technika alkalmazása. A tengelyeltolási technikára telítetlen talajok esetén azért van szükség, mert a víznyomás a mérőrendszerben a fellépő kavitáció miatt nem csökkenthető az adott hőmérsékletnek megfelelő telítettgőz-nyomás alá, és ez a mérésnek felső határt szab. A tengelyeltolási technika a következő két fizikai megfigyelésen, tapasztalati tényen alapul. Egyrészt, ha a talajmintát zárt térbe helyezük, és megnöveljük a légnyomást Δp értékkel, akkor minden mérhető feszültség (teljes feszültség, pórusvíz- és póruslevegő-nyomás) nő Δp értékkel, miközben a $(\sigma - u_a)$ – nettó normálfeszültség, és a $(u_a - u_w)$ – szívó feszültség állandó marad. Másrészt, ha a mintát olyan féligáteresztő elemre helyezük, amely a létrehozott légnyomás értéknél a vizet átereszt és a levegőt nem, akkor a pórusvíznyomás értéke külön szabályozható. Ha tehát egyidőben levegőnyomást alkalmazunk, és a minta alján a pórusvíznyomás értékét külön szabályozzuk, akkor elvileg tetszőlegesen nagy tenzió érték létrehozható.

A féligáteresztő lapok/membránok anyaga lehet szemcsés anyagú, kerámia vagy celofán. Működésük egyrészt az adhéziós jelenségeken alapszik, másrészt az elem megfelelő víztartási tulajdonságán. A megfelelő azt jelenti, hogy csak a vizet engedik át és a levegőt mindaddig nem, míg a fellépő szívó feszültség nagysága a levegő belépési küszöbértékük alatt marad. Tehát a víztartási görbéjük 1. tartományában használhatók mérésre ezek az elemek.

A kémiai módszerek, relatív páratartalom szabályozásán alapuló csoportjának alapelve az a tény, hogy mindig egyensúlyi állapot alakul ki a minta víztartalma és az azt körülvevő légtér páratartalma között. Az ozmózison alapuló kémiai módszerek esetén vízben oldott, nagy molekulásúlyú polietilén-glykol (PEG) anyagot használnak egy olyan membrán egyik oldalán, amely ezt a vegyületet nem engedi át.

A módszerek alkalmazhatósági tartományai [16]:

1) mechanikai módszerek:

(a) víznyomást szabályozva:

- megcsapolt vízoszlop módszer $u_a - u_w < 20 \text{ kPa}$
- függő vízoszlop módszer $u_a - u_w < 100 \text{ kPa}$

(b) levegő- és víznyomást szabályozva:

- nyomásmembrános eljárás $100 \text{ kPa} < u_a - u_w < 1600 \text{ kPa}$
- feszültségkamrás eljárás $u_a - u_w < 600 \text{ kPa}$

2) kémiai módszerek:

- (a) ozmózison alapuló $u_a - u_w > 2500 \text{ kPa}$
- (b) relatív páratartalom szabályozása $u_a - u_w < 1500 \text{ kPa}$

Általában nem elegendő egyetlen módszert alkalmazni a teljes víztartási görbe meghatározására. A gyakorlatban alkalmazott eljárási rend a növekvő tenzió szerint: teljes telítés vízzel - minta alsó éle merül vízbe - homoklapos berendezés - kaolinlapos berendezés – nyomásmembrános készülék.

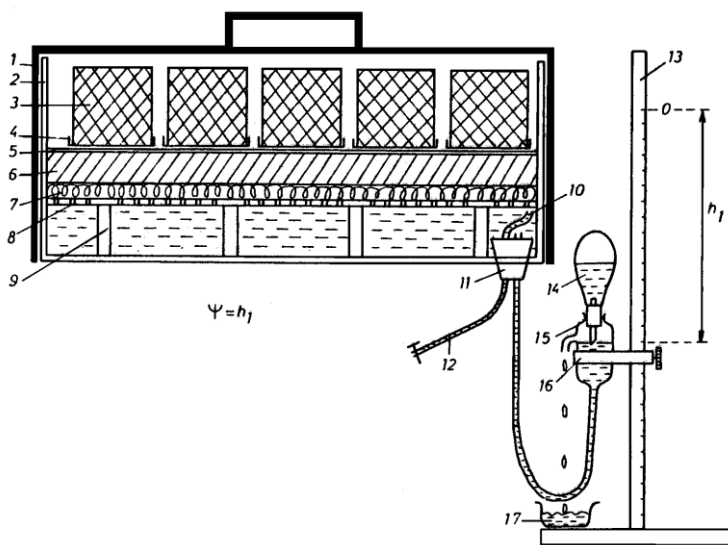
Szakcikkék és konferenciák tanúsága szerint napjainkban a víztartási görbe mérés technikai fejlesztése az automatizálás és a sokpontos mérés irányában folytatódik [17].

3.1. Talajmechanikai célú víztartási görbék laboratóriumi mérési tapasztalatai

Mintáink víztartási görbéinek mérésére a függő vízoszlop módszert (homoklapos berendezéssel) és a feszültségkamrás eljárást alkalmaztuk. Méréseink során a szokásos geotechnikus tapasztalat szerint jártunk el, miszerint a szemcsés és a kötött (plasztikus) talajok vizsgálatára más vizsgálati metodika alkalmas.

3.1.1. Homoklapos berendezés

A mérési berendezés az ún. függő vízoszlop módszer laboratóriumi eszköze. A folyadékfázisra ható szívó feszültséget hozunk létre, a meghatározó szabad vízfelszínnek, a mintához viszonyított helyzete változtatásával, azaz a nívópalack mozgatásával és/vagy egyidejű vákuum létrehozásával (3. ábra).



1. Átlátszatlan PVC fedél emelőfüllel.
2. Átlátszó plexi kád.
3. 100 cm³-es hengerekben elhelyezett talajminta.
4. A hengerek alsó nyílását lezáró nylon szitaszövet, szorító gumikarikával.
5. Nylon szitaszövet a szűrőlap felszínén.
6. Töltőanyag.
7. Azbesztgyapot.
8. Átlátszó plexiből készült perforált tartólap.
9. Tartólap lábazata.
10. Üvegcső a vákuumtérben esetleg megjelenő légbuborékok eltávolítására.
11. Kétfuratú gumidugó.
12. Légbuborék mentesítő cső kivezetése a vákuumforráshoz.
13. cm-beosztással ellátott acélállvány.
14. Nívópalack.
15. Állandó vízszintet biztosító edény.
16. Rögzíthető fémkonzol.
17. Vízyűjtő edény.

3. ábra

Homoklapos berendezés [16]

E laboratóriumi eszközöket az MTA Talajtani és Agrokémiai Kutatóintézetben (TAKI) fejlesztették ki, és Várallyay-féle pF-mérő „box”-ként, vagy TAKI-módszerként vált ismertté. Az Eijkelkamp-féle berendezés, amely a kereskedelmi forgalomban kapható, működési elvét tekintve a homoklapos-kaolinlapos berendezéssel azonos.

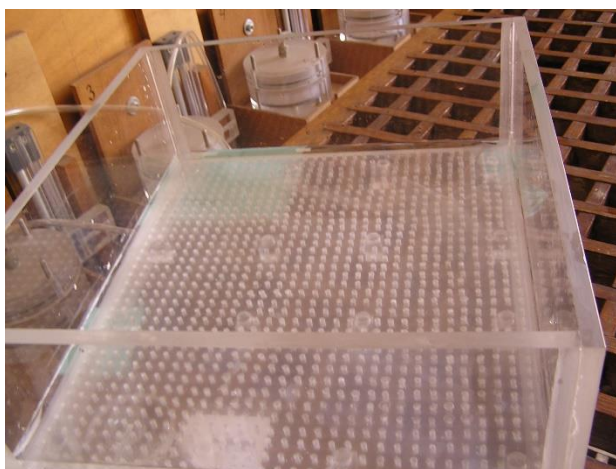
A kutatási program egy részében homok és homok-keverékek víztartási görbéinek mérését végeztük. Mivel az 1-100 vízoszlop-cm terhelés közötti tartományban a TAKI berendezései fix terhelésen működnek, így új homoklapos berendezést építettünk (4. ábra).

A berendezéshez szükséges egy felülről nyitott doboz, amelynek átlátszósága fontos a szívótérben esetlegesen megjelenő buborékok vagy homokfolyás észlelhetősége érdekében. Továbbá megfelelő szilárdság, légzárás, vegyi ellenállóság és biológiai inaktivitás kell, hogy jellemezze a berendezést. E követelményeknek a 10 mm vastagságú plexi lemez megfelel. Újításként a mérőedény 3 részből készült – 1 meghajlított U alakból és két oldallapból. Ezáltal csökkent a ragasztás hossza. A gyártást és a ragasztást speciális kétkomponensű ragasztóval szakcég végezte.

A szívótér és a többletégtöltet elválasztására perforált lapot használtunk. Anyaga szintén 10 mm vastag, lyuggatott, lábakon elhelyezve. A további kiegészítő eszközök megegyeznek a Várallyay-féle berendezésével.

A berendezés membránja az alacsony helyzetben tartott vízfelszín által kifejtett szívást a víztől a mintához továbbítja. A szívástartományon belül a vizet átbocsájtja, a levegőt pedig visszatartja. A durva szemcsés anyagoknak kicsi a levegő belépési szívásuk, a finomabb szemcséjű anyagoknak kis szívásértékeknél kicsi a vízáteresztő-képessége, ezért a különböző szívástartományokhoz különböző anyagokat használunk membránként.

Az elválasztó réteg feladata, hogy megakadályozza a membrán anyagának alsó vízterbe jutását. Elválasztó réteggént eredetileg azbesztet alkalmaztak, de egészségvédelmi okokból ez az anyag már nem használható, ezért új anyagot kerestünk. Kipróbáltunk, geotextíliát, bazaltgyapotot; kerámiagyapotot. Ezek közül a kerámiagyapot bizonyult megfelelőnek, mert a kezdeti minimális mértékű homokszivárgás után, már feladatát tökéletesen ellátta.



4. ábra

Homoklapos berendezés építés- és működés közben

Mérési tapasztalataink az új berendezéssel a következők. A méréshez gyűrűben elhelyezett mintát használunk, amelynek víztartalom változását tömegméréssel mértük. A víztartási görbe mérésének módszere a szakirodalomból ismert [18]. Mivel egyetlen berendezéssel dolgoztunk és a nívópalack mozgatásával növeltük a terhelést, ezért a szűrőréteg kismértékben és rugalmasan alakváltozott (összenyomódott). Ezt a nívópalack mozgatási kalibrációjával vettük figyelembe.

Méréseink eredményei szerint a szemes talaj vízáteresztő képessége a szívó feszültség kis értékeinél is rohamosan csökken, ezért az egyensúly beállításához akár több mint egy hónapra is szükség lehet. Tapasztalatunk szerint, az elhúzó méréseket algásodás zavarhatja meg, amit fényzáró tetővel minimalizáltunk. Gombaölő szert nem használtunk, mert a víz viszkozitására gyakorolt befolyásoló hatását nem ismertük.

A folytonos vízszál megléte döntő jelentőségű a mérés megbízhatósága szempontjából. Ugyanakkor a minták mozgatása, kivétele szükséges a tömegváltozásuk méréséhez, így ideiglenesen megszakad a vízszál. Az újbóli kialakulásához a minta aljának és a homoklaponak a jó kapcsolata, érintkezése szükséges, amelyet a berendezésnél a lágy anyagú homoklap elősegíti (szemben a merev anyagú pl. kerámia szűrőkővel). Azonban ez esetben is célszerű a minták mozgatását, e hibaforrás elkerülése érdekében minimalizálni.

A függő vízszalpos módszer előnye, hogy kicsi szívás értékek beállításánál a folyadékfázis nyomásának (szívásának) pontos szabályozása a légnyomásénál egyszerűbb. Az azbeszt szűrőréteg kiváltása lehetővé teszi, az előregedő és felújítandó Várallyay-féle berendezések további üzemben tartását.

3.1.2. Feszültségkamrás berendezés

Kutatási programunkban kötött (plasztikus) talajok víztartási görbéjét is mértük. Ebben az esetben célszerű a tengelyeltolási technikát alkalmazó berendezést választani. Méréseinkhez feszültségkamrás berendezést használtunk, amelyet Kanadában (University of Saskatchewan) fejlesztettek ki. A készülék oldható csatlakozókkal ún. gyors csatlakozókkal kapcsolható a nyomást biztosító berendezésre. Anyaga könnyű műanyag, így a tömegmérés a mintát tartalmazó készülékkel együtt történhet, századgramm pontossággal. Ez lehetővé teszi a talajminták kivétele nélküli több szívó feszültség értékhez történő víztartalom meghatározását (5. ábra).



5. ábra
A feszültségkamrás készülék

A berendezés további tartozékai az alsó víztér zárására szolgáló csapok: két oldalról záró gyorscsatlakozók, felső levegő gyorscsatlakozó. Az atmoszférikusnál nagyobb levegőnyomás előállításához kompresszort, beállításához nyomásszabályzót, a tömegméréshez pedig 4 kg-ig mérő digitális mérleget alkalmaztunk.

A szűrőkö telítését, amely a mérést megelőző egyik fontos feladat, szakirodalom [4] és szabvány (ASTM D 2325-68) szerint végeztük. A szűrőkö telítési eljárása azon az elven alapul, hogy a víznyomás növelésének hatására a víz egységnyi térfogatában több levegő oldódik. A pórus-víznyomás növekedése miatt a levegő „oldódik” a pórusvízben. A telítés menete a következő:

1. A kamrában lévő szűrőköre desztillált, „levegőtlenített” vizet töltünk. A kamrát felül zárjuk, és benne a levegő belépési küszöbértéknél nem sokkal kisebb levegő-nyomást hozunk létre, miközben hagyjuk átfolyani a vizet. Egy órán keresztül tartjuk fent ezt az állapotot, miközben néhányszor az alsó csaphoz csatlakoztatott fecskendő vagy büretta segítségével az alsó víztérben megjelenő buborékokat kifűjjük.
2. Ezután a felül alkalmazott légnyomás fenntartása mellett az alsó csapokat lezárjuk. Így a szűrőköben és az alsó víztérben is ugyanakkora nyomás alakul ki. Ezt az állapotot egy órán keresztül fenntartjuk, majd nyitjuk az alsó csapokat. Tíz percig az alsó csapokat nyitott állapotban hagyjuk, miközben az alsó víztérben megjelenő buborékokat fecskendő vagy büretta segítségével kifűjjük.
3. A tíz perc eltelte után az alsó csapokat újra zárjuk és még ötször megismételjük a 2. pontban leírt 70 perces eljárást. A szűrőkövet ezután víz alatt kell tartani.

A feszültségkamrás mérés nem szabványosított, ezért a következő mérési protokollt állítottuk össze:

1. A mintatartó hengerben lévő minta szívó feszültségét a mérés megkezdése előtt - vízbe állítva - a lehető legkisebb értékre kell csökkenteni („telítés”).
2. A mintát, leszorító rugóval a feszültségkamrában rögzíteni kell, a berendezést össze kell szerelni, és lemérni a tömegét. Össze kell kapcsolni a levegőnyomás vezetékkel. A víz kivezetéseket ki kell nyitni.
3. Alkalmazni kell a megfelelő nagyságú légnyomást, amelyet kompresszor vagy levegőpalack segítségével lehet létre hozni. Az alsó csapok nyitva vannak, amelyeken keresztül a fölös víz a mintából távozik, valamint a szűrőkövön átdiffundált levegőt a csapokon keresztül időről-időre az alsó víztérből fecskendő segítségével ki kell fűjni.
4. A berendezés tömegét a levegő- és vízcsapok zárása és bontása után újra le kell mérni.
5. Az egyensúlyi állapot akkor állt be az alkalmazott tenzió és a minta víztartalma között, ha a fél óra időkülönbséggel mért tömegek között az eltérés pl. 0.01 g-nál kisebb.
6. Ha az egyensúlyi állapot beállt, a berendezés szétszedése nélkül (a minta zavarása nélkül) alkalmazható a következő légnyomás (ill. szívó feszültség) érték. Így egy mintán mérhető az adott talaj víztartási görbéjének nulla és a szűrőkö levegő belépési küszöbértéke közötti tartománya. Mérési berendezésünk e felső határértéke 500 kPa volt, de léteznek más (pl. 100 kPa) levegő belépési küszöbértékű szűrőkövel ellátott berendezések is.
7. A méréssorozat végén a mintát a feszültségkamrából kiszedve, 105 °C-on tömegállandóságig szárítva és megmérve a száraz tömegét, a víztartási görbe diszkrét pontjai számíthatók.

E berendezés mérési tapasztalatai a következőkben foglalható össze. Hasonlóan a függő vízoszlop módszeréhez, itt is döntő jelentőségű a folytonos vízszál megléte, amelyet a merev szűrőkö kevésbé segít. Kötött (plasztikus) talajmintáknál ezért is nagyon fontos a talajminta alsó felületének gondos kialakítása, hogy a bekészítés előtt ép, friss felületű legyen. Tapasztalatunk szerint a terhelés nem monoton jellege (légnyomás

lecsökkentése) is rontja a minta és a szűrők közötti kapcsolatot. Egyes méréseknél ugyanis lecsökkentettük a légnyomást a tömegmérés előtt, de így egy tehermentesítési és terhelési ciklus után szinte mindig elromlott a minta-szűrők kapcsolata, ezért ez nem javasolható. Ha a tömegmérés előtt nem csökkentjük le a légnyomást a berendezésben, akkor nem hanyagolható el az a tény, hogy nagyobb nyomáson a kamrába zárt levegő mennyisége és így tömege is nő, tehát szükséges a bezárt levegő tömegváltozásának figyelembe vétele. A mérést ezzel a hatással korrigálni kell, ezt több módon is megtehetjük:

1. Megmérjük a légnyomás alkalmazása után a levegőtöbbletből adódó tömegváltozást, és ezzel javítjuk a mért eredményt, azaz a mérés megkezdése előtt korrekciós mérést végezhetünk.

2. Számítással korrigáljuk a mért eredményt ($pV = mRT$ – állapotegyenlet felhasználásával).

A víztartási görbe feszültségkamrás berendezéssel történő meghatározásának előnye, hogy a tengelyeltolási technikát alkalmazzuk és így nagyobb tenzió tartományokra is kiterjeszhető a mérés (a szűrők levegő belépési küszöbértékéig), hátránya viszont, hogy a légnyomás kevésbé pontosan szabályozható, ami kicsi tenzióknál okozhat hibát.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Cikkünkben a telítetlen talajok egyik legfontosabb talajfizikai jellemzőjéről a víztartási görbéről írtunk. A jelenleg alkalmazott méréses technikai lehetőségeket foglaltuk össze, a módszerek elvi háttérének rövid ismertetésével. Két víztartási függvény mérési módszert alkalmaztunk az építőmérnöki gyakorlatban előforduló talajféleségekre. Mértünk tisztán szemcsés talajokat: kavicsot és homokot illetve ezek keverékeit, valamint kötött (plasztikus) talajokat, iszapot és agyagot. Homoklapos berendezést és feszültségkamrás készüléket alkalmaztunk. A kontroll méréseket az MTA-ATK-TAKI végezte. Megállapítható, hogy ezek a mérési módszerek a geotechnikai gyakorlat számára is megfelelőek és a mérési eredmények megfelelő pontosságúak. A két mérőeszköz megbízhatósága, egyszerűsége és költségigénye miatt a jövőben is használható.

Szerettük volna megosztani e mérések területén, a méréses technikai fejlesztések során szerzett tapasztalatainkat, javaslatainkat, amelyeket, egy rutin geotechnikai vizsgálatokra alkalmas laboratórium hasznosítani tud, ha a jövőben e terület felé is kiterjeszti tevékenységi körét. Ez azért válhat szükségessé, mivel a telítetlen talajmechanika alapméréséről van szó.

Köszönet nyilváníatás

Dr. Imre Emőkének és Dr. Rajkai Kálmánnak köszönjük a cikk elkészüléséhez nyújtott szakmai segítséget. A tudományos célú- és kontroll mérések elvégzését Laufer Imrének, Havrán Krisztinának. és Motsai Gézánének.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] Sheng D., Fredlund D.G., Gens A. (2008): A new modelling approach for unsaturated soils using independent stress variables, *Canadian Geotechnical Journal*, 45., pp. 511–534.
- [2] Imre E., Laufer I., Sheng D. (2012): A telítetlen talajok egyes talajmechanikai anyagmodelljei. *Hidrológiai Közönlöny* 92:(3), 55-73. o.
- [3] Várallyay Gy. (1973): A talajok nedvességpotenciálja és új berendezés annak meghatározására az alacsony (atmoszféra alatti) tenziótartományban, *Agrokémia és Talajtan* 22., 1-22. o.
- [4] Imre, E., Czap, Z., Telekes, G. (1999): A telítetlen talajok feszültségi állapotváltozói, *Hidrológiai Közönlöny* 3., 234-246 o.
- [5] Fredlund, D.G., Rahardjo, H.(1993): *Soil mechanics for unsaturated soils*, John Wilry & Sons, New York, p. 560.
- [6] Taylor, D.W. (1948): *Fundamentals of Soil Mechanics*, New York, Wiley, p. 700.
- [7] Imre E. (2009): *Telítetlen talajok geotechnikájának alapjai* (2. bővített kiadás), Egyetemi jegyzet, SZIE-YMÉTK, Budapest-Gödöllő
- [8] Van Genuchten, M.T.(1980): A closed-form equation for prediciting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Sciences American Journal* 44., pp. 892-898.
- [9] Fredlund, D.G., Xing, A. (1994):Equations for the soil-water characteristic curve, *Canadian Geotechnical Journal* 31., pp. 521-532.
- [10] Imre, E., Havrán, K., Lőrincz, J., Rajkai, K., Firgi, T., Telekes, G. (2005): A model to predict the soil water characteristics of sand mixtures, *Proceedings of the Advanced Experimental Unsaturated Soil Mechanics*, Taylor & Francis Group, London, pp. 359-368.
- [11] Fredlund, D.G., Xing, A., Fredlund, M.D., Barbour, S.L.(1995): The relationship of the unsaturated shear streng to the soil-water characteristic curve, *Canadian Geotechnical Journal* 33, pp. 449-448.
- [12] Fredlund, D.G., Xing, A., Huang, S. (1994): Prediciting the permeability function for unsaturated soils using the soil- water characteristic curve, *Canadian Geotechnical Jurnal* 31, pp. 533-546.
- [13] Arya, L.M., Paris, J.F. (1981): A physicoempirical model to predict the soil moisture characteristic from particle-size distribution and bulk density data, *Soils Sci. Soc. Am. J.*, 45., pp. 102-103.

- [14] Rajkai, K. (2004): A víz mennyisége, eloszlása és áramlása a talajban, MTA Talajtani és Agrokémiai Kutatóintézet, Budapest
- [15] Imre E; Havrán, K; Lőrincz, J; Rajkai, K , Firgi, T; Telekes, G. (2005) A model to predict the soil water characteristics of sand mixtures, Proceedings of the Advanced Experimental Unsaturated Soil Mechanics, Taylor & Francis Group, London, ISBN 0 415 38337 4, pp. 359-368.
- [16] Várallyay, Gy. (2003): A mezőgazdasági vízgazdálkodás talajtani alapjai, Budapest-Gödöllő
- [17] Ray, R. (2016): Geotechnical Engineering in the Digital Age, In: Huszák, T., Koch, E., Mahler, A. (ed.), 2. Széchy Károly Emlékkonferencia, MGE-MMK-GT, pp. 22-23.
- [18] Rajkai, K., Várallyay, Gy.(1993): Talajfizikai és mezőgazdasági-vízgazdálkodási fogalmak (definíciók, jelölések, mértékegységek), Búzás I. (szerk.): Talaj- és Agrokémiai Vizsgálati Módszerkönyv, INDA4231 Kiadó, 221-231. o.

Kókuszszírsav-dietanolamid emulgeáló hatásának vizsgálata a keverés intenzitásának függvényében kőolaj-rétegvíz rendszer esetén

Investigation of the emulsifying effect of coconut fatty acid diethanolamide depending on mixing intensity in case of crude-brine system

HARTYÁNYI Máté¹, dr. NAGY Roland², dr. BARTHA László³, dr. PUSKÁS Sándor⁴

^{1 2 3}Pannon Egyetem; Mérnöki Kar; Bio-, Környezet- és Vegyészmérnöki Kutató Fejlesztő Központ; MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék 8200 Veszprém Egyetem u. 10.

¹hartyanyi.mate@mk.uni-pannon.hu ²nroland@almos.uni-pannon.hu

³bartha@almos.uni-pannon.hu ⁴MOL Nyrt. Csoportszintű Olajipari Vegyi Anyagok és Technológiák H-6701 Szeged, Pf. 37 spuskas@mol.hu

ABSTRACT

Examination of the emulsifying effect during surfactant selection is one of the most widely used test methods. In this test method, the mixing technics of the phases is usually done by hand. In our work, we investigated the emulsifying effect of coconut fatty acid diethanolamide in a crude-brine system at different mixing intensities. The results of the dispersant emulsifying effect and the separation of the phases were also examined. Based on our results, the intensity of mixing significantly affects the stability of the emulsion.

KIVONAT

Az emulgeáló hatás vizsgálata a tenzid minősítés és szelekció során az egyik elterjedten alkalmazott vizsgálati módszer. Ez a vizsgálati módszer esetén a fázisok elegyítése általában kézzel történik. Munkánk során megvizsgáltuk a kókuszszírsav-dietanolamid emulgeáló hatását kőolaj-rétegvíz rendszerben különböző keverési intenzitás esetén. Megvizsgáltuk az emulgeáló hatás eredményeket és a fázisok szeparálódását is. Eredményeink alapján a keverés intenzitása szignifikánsan befolyásolja a kialakuló emulzió stabilitását.

Kulcsszavak: tenzid szelekció, emulgeáló hatás, nemionos tenzid, keverés intenzitás, kőolaj-rétegvíz emulzió

1. BEVEZETÉS

Napjainkban az energiaigények és a különböző műanyagok iránti kereslet növekedésével a kőolaj iránti kereslet is nő, azonban a világ kőolajkészletei végesek [1]. Hagyományos (elsődleges és másodlagos) kőolajkitermelési módszerekkel a tárolókban lévő kőolaj jelentős része nem termelhető ki. A kőolajkihozatal és annak határfokának fokozására egyre elterjedtebbek az úgynevezett harmadlagos kitermelési módszerek, amelyek egyik változata a kémiai segédanyagok alkalmazása [2]. Ezen módszerek közé tartozik a különböző felületaktív anyagokat, vagy más néven, tenzideket/tenzid kompozíciókat felhasználó tenzides-polimeres elárasztás, amelyek fejlesztésénél elengedhetetlen az alkalmazott felületaktív anyagok hatékony szelekciója [3]. A tenzidek szelekciójának egyik fontos módszere az emulgeáló hatás vizsgálata [4;5]. A tenzidek emulgeáló hatásának vizsgálatára alkalmas vizsgálati módszer használata esetén az olajos és vizes fázis elegyítése gyakran kézzel történik és ebből következően a keverés intenzitása változhat az egyes mérések esetén [6]. Továbbá a keverés intenzitásának változásával az emulzióképzés közben a víz-olaj arány térképen (WOR map) az egyes emulzió típusokhoz tartozó tartományok arányai megváltozhatnak és ezáltal változhat a kialakuló emulzió típusa is [7].

Munkánk során célul tűztük ki, hogy megvizsgáljuk milyen összefüggés van egy általánosan használt nemionos tenzid a kókuszszírsav-dietanolamid (Coco-DEA) emulgeáló hatása és a víz/olaj fázisok keverésének intenzitása között. Ezen céljaink elérése érdekében vizsgáltuk mind a keverési idő, mind pedig a keverési sebesség változtatásának hatását az emulgeáló hatás eredményére. Mivel ezen vizsgálati módszer nem szabványosított az általunk vizsgált hőmérsékletre és keverési intenzitásra vonatkozóan, ezért megvizsgáltuk a módszer alkalmazhatóságát több keverési időtartam és keverési sebesség paraméter párosítás esetén. Ezen kívül megvizsgáltuk a keverés után kialakuló emulziós fázisok szeparálódásának folyamatát is.

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ESZKÖZÖK

Az emulgeáló hatás vizsgálatokhoz olajos fázisként algyői kőolajmezőről származó kőolajat, vizes fázisként pedig szintetikusán előállított rétegvizet alkalmaztunk, melyben a tenzidet oldottuk. Ezen két fluid fázis tulajdonságait a következő alfejezetekben mutatjuk be.

2.1. Felhasznált kőolaj fázis tulajdonságai

A vizsgálatokhoz olajos fázisként algyői kőolajmezőről származó kőolajat használtunk. Ezen kőolajminta fontosabb tulajdonságait az 1. táblázat foglalja össze.

A vizsgálatokhoz felhasznált ALG jelű kőolaj fontosabb tulajdonságai

1. táblázat

Tulajdonság	Érték
Sűrűség, g/cm ³ (d ²⁵ ₄)	0,8242
API sűrűség	38,7
DV, mPas (25°C)	45,0
KV, mm ² /s (25°C)	51,5
K _w (Watson féle karakterizáló tényező)	12,8
Kőolaj karakter	Paraffinos

A táblázatban bemutatott értékek alapján a vizsgálatokhoz felhasznált ALG jelű kőolajat könnyű, paraffinos jellegű kőolajnak tekintettük.

2.2. Felhasznált vizes fázis tulajdonságai és előállítása

A vizsgálatokhoz vizes fázisként szintetikusán előállított rétegvizet használtunk, melynek só összetételéhez az algyői kőolajmező rétegvizét vettük alapul. A vizsgálatokhoz felhasznált rétegvíz előállításához szükséges sókat és azok mennyiségét a 2. táblázat foglalja össze.

A szintetikus rétegvíz előállításához felhasznált sók

2. táblázat

Felhasznált só	Koncentráció, g/l
NaCl	0,5
CaCl ₂	0,2
NaHCO ₃	2,6
CH ₃ COONa	2,6
Összes sótartalom	5,9

A rétegvíz előállításához a felhasznált sók mindegyike technikai minőségű, kristályvíz mentes só volt. A vizsgálatokhoz kókuszszársav-dietanolamidot (Coco-DEA) használtunk. A vizsgálatokhoz tenzidként Coco-DEA egy a nemionos tenzidek családjába tartozó zsírsav-amid típusú felületaktív anyagot használtunk. Kísérleti munkánk során felhasznált Coco-DEA jelű nemionos tenzis fontosabb tulajdonságait a 3. táblázat foglalja össze.

A vizsgálatokhoz használt Coco-DEA jelű nemionos tenzid főbb tulajdonságai

3. táblázat

Tulajdonság	Érték
Gyártó	Alpha Chemical
pH	5,5-7,5
Szín	világos sárga
Szabad zsírsav tartalom, %	max. 1,5

A felhasznált tenzidet az így elkészített szintetikus rétegvízben oldottuk 15 g/l koncentrációban.

2.3. A vizsgálatokhoz használt berendezés

A méréseket Green Lab gyártmányú ADEM típusú berendezéssel végeztük. A vizsgálatokhoz használt készülék az 1. ábrán látható.



1. ábra

A tenzid emulgeáló hatásának vizsgálatához használt ADEM készülék

A berendezés fontosabb paramétereit a 4. táblázat foglalja össze.

Az ADEM berendezés fontosabb tulajdonságai

4. táblázat

Tulajdonság	Értéke
Vizsgált minták száma	6 db
Keverő típusa	Lapátkeverő
Keverési sebesség	500-1600 fordulat/perc
Hő átadó közeg	Vízfürdő
Hőmérséklet tartomány	20-85°C
Hőmérséklet stabilitás	$\leq \pm 1^\circ\text{C}$
Szükséges minta mennyisége	80 ml
Eredmények kiértékelése	Automata/kézi

A kísérleti munkánk során a vizsgálati hőmérsékletet, a vizes, olajos és az emulziós fázisok arányát, valamint a vizsgálati időtartamát állandónak rögzítettük. Ezek az értékek hőmérséklet esetén 80°C, a fázisok aránya esetén 50-50 V/V% volt. A keverést követően a vizsgálat (szeparálódás) időtartama 1 óra volt. Ezen időtartam alatt a mintákat nem kevertettük, a fázisok szeparációja 80°C hőmérsékleten történt. A keverés sebességét 500 és 1500 fordulat/perc között változtattuk, míg a keverés időtartamát 5 és 600 másodperc között.

5. MÉRÉSI EREDMÉNYEK

A vizsgálatok megkezdése előtt ellenőriztük a módszer alkalmazhatóságát. Ehhez azonos keverési sebesség és keverési időtartam beállítások mellett ismételtetőségi vizsgálatot végeztünk el. Ennek eredményeit az 5. táblázat foglalja össze.

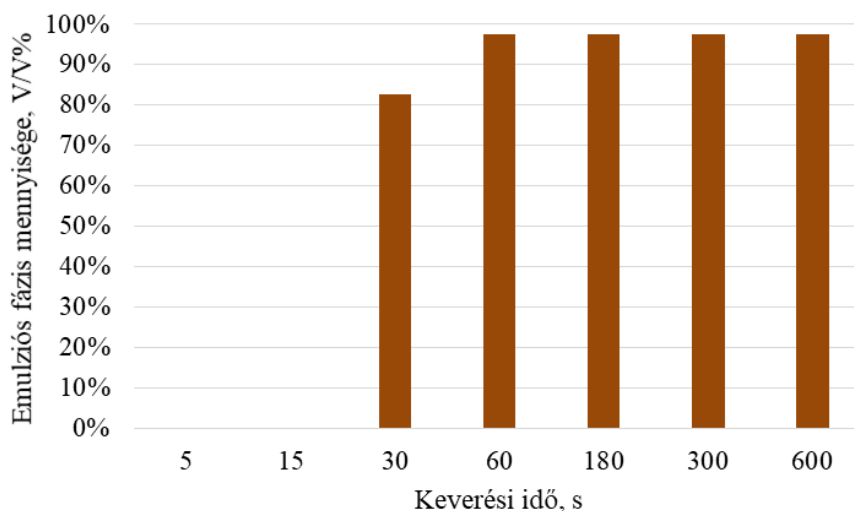
A vizsgálati módszer ismételtetősége vizsgálat (emulziós fázisok térfogataránya, tf%) 5. táblázat

Mérés sorszáma	Fordulatszám: 500 fordulat/perc Keverési időtartam:	Fordulatszám: 1500 fordulat/perc Keverési időtartam:	Fordulatszám: 1500 fordulat/perc Keverési időtartam:
	60 s	60 s	5 s
1	86	99	30
2	85	100	27
3	84	100	35
4	84	97	29
5	82	99	28
Átlag	84	99	30
RSD%	1,48	1,22	3,11

A módszer ismételtetőséget a mérési adatok szűk tartományú szórása alapján alkalmasnak találtuk a vizsgálatok elvégzéséhez (RSD% <5%).

Ez után a tenzid emulgeáló képességét a keverési időtartamnak, majd a keverési sebességnek a változtatásával vizsgáltuk. Ezt követően elvégeztük a vizsgálatokat a teljes keverési idő × fordulatszám mátrixra és abban meghatározott tartományokban megvizsgáltuk a fázisok szeparálódásának időbeli változását is.

Először a keverési sebességet állandó, 750 fordulat/perc, értéknek rögzítettük és a keverési időt 5 s és 600 s között változtattuk. Az eredményeket a 2. ábrán foglaljuk össze.

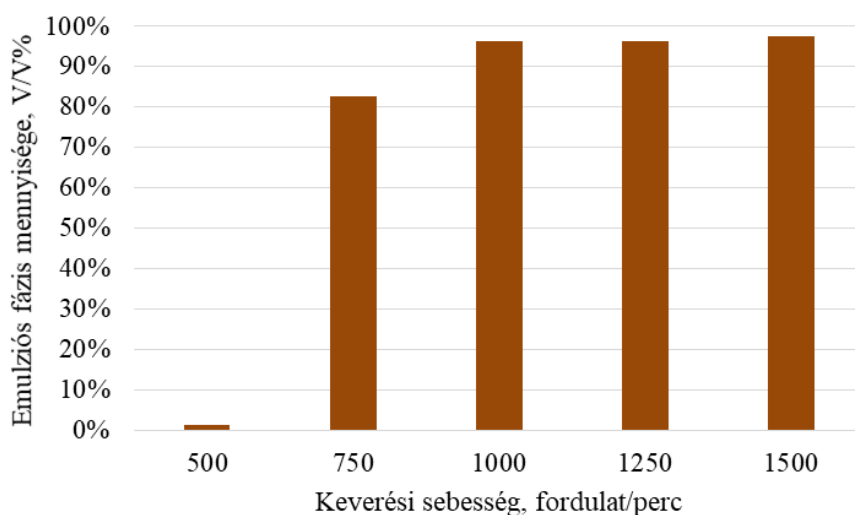


2. ábra

Emulziós fázisok térfogat százalékos mennyisége 1 óra ülepedési idő elteltével a keverés után, állandó 750 fordulat/perc sebességű keverés és különböző keverési idő esetén

5 és 15 másodperc időtartamú keverés esetén a vizsgált rendszer teljes fázis szeparációját tapasztaltunk. Ebben az esetben nem határoztunk meg emulziós fázist. A keverési idő növelésével azonban már nőtt az emulziós fázis mennyisége, azonban 95 % emulziós fázis felett a keverési idő növelése már nem eredményezett számottevő térfogat növekedést.

Vizsgálatainkat a keverési sebesség emulgeáló képességre gyakorolt hatásának vizsgálatával folytattuk. Ehhez a keverési időt állandónak választottuk (30 másodperc) és a keverés sebességét 500 és 1500 fordulat/perc között változtattuk. Az eredményeket a 3. ábrán szemléltetjük.



3. ábra

Emulziós fázisok térfogat százalékos mennyisége 1 óra ülepedési idő elteltével a keverés után, állandó 30 másodperc keverési időtartamú keverés és különböző keverési sebességek esetén

Kis fordulatszám esetén kis mennyiségű (1 V/V%) emulziós fázis keletkezését tapasztaltuk. A fordulatszám növelésével az emulziós fázis térfogataránya nőtt. Hasonlóan a keverési időhöz itt is 95 % térfogatarányú emulziós fázis felett a keverési sebesség növelése már nem okozott jelentős mennyiségi változást.

Ezután elvégeztük a vizsgálatokat az összes vizsgált fordulatszám és keverési idő párral. Ezeket az eredményeket a 6. táblázatban foglaljuk össze.

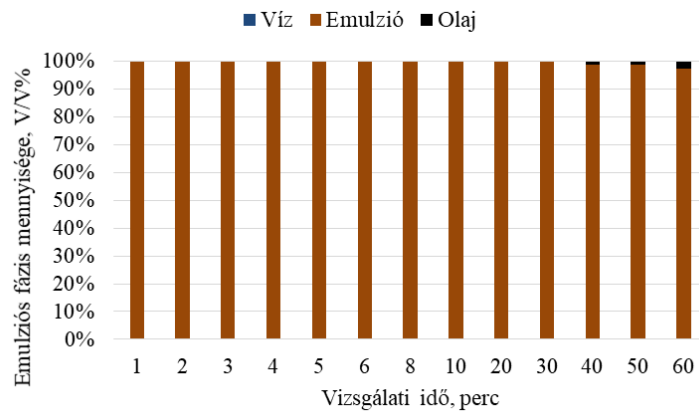
Emulziós fázis mennyiség (V/V%) 1 óra ülepedési idő elteltével különböző fordulatszám és keverési idő esetén.

6. táblázat

Keverési idő-tartam, s	Keverési sebesség, fordulat/perc				
	500	750	1000	1250	1500
Emulziós fázis térfogataránya, tf%					
5	0	0	0	5	30
15	0	0	95	95	98
30	1	83	96	96	99
60	84	98	98	98	99
180	96	98	98	98	99
300	96	98	98	98	99
600	96	98	98	98	100

A mérési adatok szerinti tendencia a keverési időtartam és az emulgeáló hatás, valamint a keverési sebesség és az emulgeáló hatás között mindegyik mérési sorozatnál megfigyelhető volt. A fázisok szeparálódása szempontjából három csoport különböztethető meg, melyeket a 6. táblázatban is jelöltük. Ezek a következők voltak: kis keverési sebességre és/vagy időre jellemző rosszul emulgeáló tartomány (táblázatban dőlt betű), nagy keverési sebességre és/vagy keverési időre jellemző jól emulgeáló tartomány (normál betűtípus) és egy átmeneti tartomány (félkövér betűtípus), amit két esetben tapasztaltunk. A fázisok szeparálódásának folyamatát egy-egy példán keresztül mutatjuk be, azonban ezek a többi esetben is hasonlóan történtek.

A jól emulgeáló tartományban a keverést követően a kialakult emulziós fázisaránya kis mértékben csökkent, vagy nem változott. Egy óra tárolás után is >95 V/V%-os emulziós fázis volt megfigyelhető. A fázisok időbeli változását a keverés után a 4. ábrán szemléltetjük.

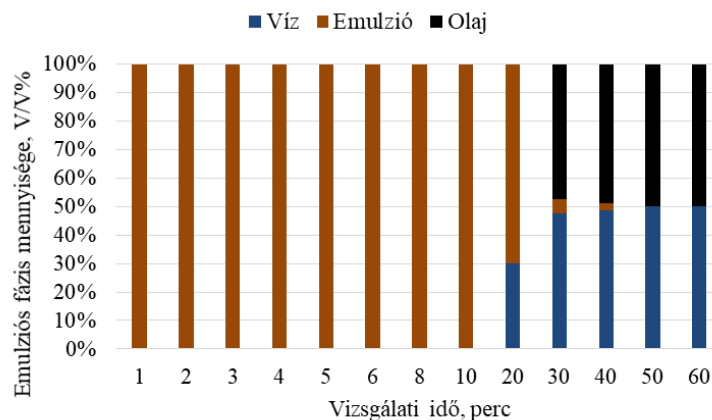


4. ábra

A fázisok térfogatarányának változása az egy órás ülepedési idő alatt az idő függvényében 60 másodperc időtartamú és 750 fordulat/perc keverési sebességű keverés után

A vizsgált ülepitő üvegcsőben tárolt minták esetén fél óra után tapasztaltuk az emulziós fázis mennyiségének csökkenését. A fázisok szeparálódása lassú és kis mennyiségű kőolaj kiválással kezdődött. Vizes fázis kiválását nem tapasztaltuk rendszerben.

A rosszul emulgeáló tartományban a keverés hatására kialakult emulziós fázis szeparálódásának megkezdődése után az emulziós fázis mennyiségének gyors csökkenését tapasztaltuk. Egy ilyen példát mutat be az 5. ábra.

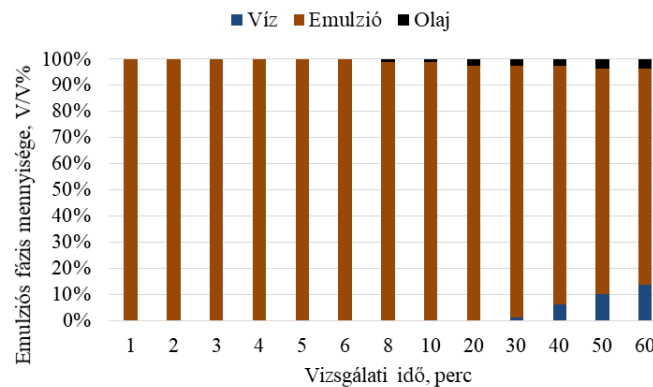


5. ábra

A fázisok térfogatarányának változása az egy órás ülepedési idő alatt az idő függvényében 15 másodperc időtartamú és 750 fordulat/perc keverési sebességű keverés után

Ezekben az esetben az emulziós fázis csökkenése vízkiválással kezdődött. A fázis szeparációt kezdetben az emulziós fázis mennyiségének fokozatos csökkenése és ezzel együtt a vizes fázis mennyiségének növekedése jellemezte. A vizsgálati idő előrehaladtával azt tapasztaltuk, hogy az emulziós fázis térfogataránya fokozatosan csökkent és ezzel együtt a vizes fázis térfogataránya nőtt. Ebben a fázisban a fázisok szeparálódása víz kiülepedéssel ment végbe és olajos fázis felúszását nem tapasztaltuk. Ez a folyamat addig folytatódott, amíg az emulzió víztartalma 20% alá nem csökkent. Ekkor az emulziós fázis térfogataránya hirtelen nagymértékben lecsökkent és ezzel együtt nagy térfogatarányú olajos felső és vizes alsó fázis szeparálódott el a középső emulziós fázistól. Ezt követően az emulziós fázis mennyisége tovább csökkent, azonban az emulzió olaj/víz aránya megközelítőleg 1 volt.

A fentiekben leírt szeparálódási folyamatokon kívül egy harmadik, átmeneti tartományt is meghatároztunk. Ezt a vizsgált fordulatszám-keverési időtartam párosítások közül két esetben tapasztaltuk (500 fordulat/perc-60 s és 750 fordulat/perc-30 s). Egy ilyen példát mutatunk be a 6. ábrán.



6. ábra

A fázisok térfogatarányának változása az egy órás ülepedési idő alatt az idő függvényében 30 másodperc időtartamú és 750 fordulat/perc keverési sebességű keverés után

Ebben az esetben a fázisok szeparálódása kis mennyiségű olajos fázis kiválásával kezdődött a jól emulgeáló tartományhoz hasonlóan. Az idő előrehaladtával azonban vízelválást is tapasztaltunk a vizsgált időintervallumban, ami a rosszul emulgeáló tartományra volt jellemző.

A kialakult emulziót összehasonlítva valós kőolajmezőről származó, más összetételű termelvények emulziójával azt tapasztaltuk, hogy a jól emulgeáló tartományban keletkező emulziók hasonlítanak legjobban a valós kitermelési körülmények között keletkező emulzióhoz.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A harmadlagos kitermelésnél alkalmazott tenzidek emulgeáló hatásának vizsgálatára elerjedt laboratóriumi vizsgálati módszer esetén a kőolajos és vizes fázisok elegyítése kézi módszerrel történik. Ez több, szabványban nem egységesített, változó használatát jelenti. A szakirodalomban fellelhető információk és gyakorlati tapasztalatok alapján a keverés időtartama és sebessége befolyásolja a kialakuló emulziós fázis mennyiségét. Mivel ezen vizsgálati módszer nem szabványosított az általunk vizsgált hőmérsékletre és keverési intenzitásra, ezért megvizsgáltuk a módszer alkalmazhatóságát több keverési idő – keverési sebesség párosítás esetén és ezek alapján a vizsgálati módszerünket alkalmasnak találtuk a vizsgálatok folytatására. Munkánk során megvizsgáltuk a kókuszszírsav-dietanolamid emulgeáló hatását kőolaj-rétegvíz esetén és azt tapasztaltuk, hogy az emulgeáló hatás eredményeit egy óra után szignifikánsan befolyásolta mind a keverési sebesség, mind pedig a keverési idő. Továbbá a keverés intenzitása a fázisok szeparációjának folyamatát is befolyásolta. A kialakult emulziót összehasonlítva valós kőolajmezőről származó termelvények emulziójával azt tapasztaltuk, hogy a jól emulgeáló tartományban keletkező emulzió hasonlít legjobban a valós kitermelési körülmények között keletkező emulzióhoz.

7. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Rellegadla, S., Prajapat, G., & Agrawal, A., Polymers for enhanced oil recovery: fundamentals and selection criteria, Applied microbiology and biotechnology, Springer, 2017, 101(11), 4387-4402.
- [2] Green, D. W., & Willhite, G. P., Enhanced oil recovery, Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers, Richardson, 1998
- [3] Fink, J. Oil field chemicals. Elsevier, USA, 2003
- [4] Sheng, J. J. Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice. Gulf Professional Publishing, 2010
- [5] Kothencz. R., Nagy, R., Bartha, L., & Vágó, Á., Improvement of the Selection Method of Surfactants and Their Mixtures for Chemical Enhanced Oil Recovery, Chemical Engineering Communications, Taylor & Francis, 2017, 204(4), 440-444
- [6] Nagy, R., Sallai, R., Bartha, L., & Vágó, Á. (2015). Selection method of surfactants for chemical enhanced oil recovery. Advances in Chemical Engineering and Science, 5(02), 121.
- [7] Adams, F., Kabalnov, A. S., Petsev, D. N., Obey, T., Vincent, B., Kunieda, H., ... & Weers, J. G., Modern aspects of emulsion science. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2007

Rend a rendezetlenségben – gráfelméleti példákkal

Order in the chaos with examples from graph theory

KÁSA Zoltán

Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem
Marosvásárhelyi Kar
e-mail: kasa@ms.sapientia.ro

Abstract

This is a kind of graph-theoretic essay, with new perspectives rather than new results, though there are too (e.g. theorems 2 and 4). In randomly created structures (be they natural or artificial) very often there exist ordered substructures. We will present here some of such structures in graph theory.

Keywords: random structure, complete graph, Hamiltonian path, Hamiltonian cycle, De Bruijn graph

Kivonat

Ez az írás egyféle gráfelméleti esszészerűség, inkább új szemlélettel, mint új eredményekkel, bár vannak ilyenek is (pl. 2. és 4. tétel). Azt vizsgáljuk, hogy egy struktúra, legyen az bármennyire is véletlenszerűen, rendezetlenül létrehozva, tartalmazhat-e valamilyen rendezett részstruktúrát.

Kulcsszavak: véletlenszerű struktúrák, teljes gráf, Hamilton-út, Hamilton-kör, De Bruijn-gráf

1. BEVEZETÉS

Ha alaposan megfigyelünk bármilyen rendezetlen struktúrát, észrevehetjük, hogy valahol, valamilyen módon van benne rend. Ezt a rendet keressük a gráfelméletben!

Szemerédi Endre* nyilatkozta egy interjúban: „A véges objektumokban mintázatokat, különböző alakzatokat keresünk, illetve azt, hogy milyen feltételek mellett jönnek létre bizonyos alakzatok – ez az egyik alapkérdés. Egy kicsit nagyképű vagy filozofikus megfogalmazás szerint azt szeretnénk bizonyítani, hogy minden káoszban van rend. Tehát ha ön direkt rosszindulatúan ad nekem egy struktúrát, abban is meg lehet találni a rendnek tekinthető részleteket. Legyen mondjuk hat pont, és én azt mondom, hogy ezeket ön kösse össze kék és piros ceruzával összeviszsa, létrehozva egy élekből és csomópontokból álló, úgynevezett teljes gráfot. Mi lenne ebben egy szép alakzat? Mondjuk három pont, amelyeket összekötő élek azonos színűek. Igazolni lehet, hogy az ördög – vagy a rosszindulatú újságíró – bárhogyan is színezi ki a gráfot, könnyen lehet találni benne három ilyen pontot.”†

2. RÉDEI TÉTELE ÉS KÖVETKEZMÉNYEI

Egy utat *Hamilton-útnak* nevezünk, ha tartalmazza a gráf összes csúcsát. Egy kör, amelyik tartalmazza a gráf minden csúcsát, *Hamilton-kör*.

Irányított gráfokban irányított Hamilton-útról beszélünk. Rédei László‡ következő érdekes eredménye szerint egy véletlenszerűen felépített teljes gráfban létezik bizonyos rendezett alstruktúra. [2]

* Szemerédi Endre (1940–) Abel- és Széchenyi-díjas magyar matematikus, egyetemi tanár, a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja. Nemzetközi tudományos ismertségre kombinatorikai, számelméleti és algoritmuselméleti kutatásaival tett szert.

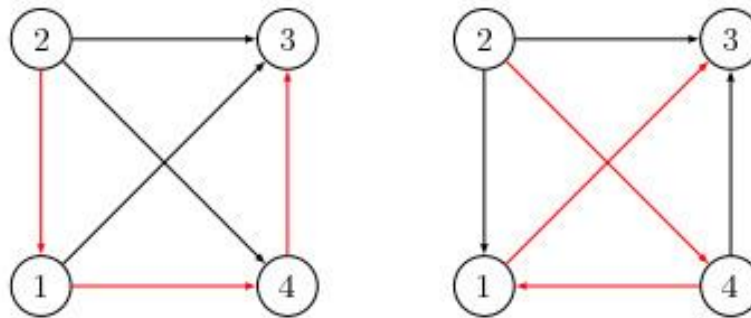
† <https://tinyurl.com/32f99fwt>

‡ Rédei László (1900–1980) Kossuth-díjas matematikus, szegedi egyetemi tanár, a magyar absztrakt algebrai iskola megalapozója. A Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja.

1. tétel. [Rédei] *Egy legalább két csúcús teljes gráf éleinek tetszőleges irányításával kapott gráfban mindig van irányított Hamilton-út.*

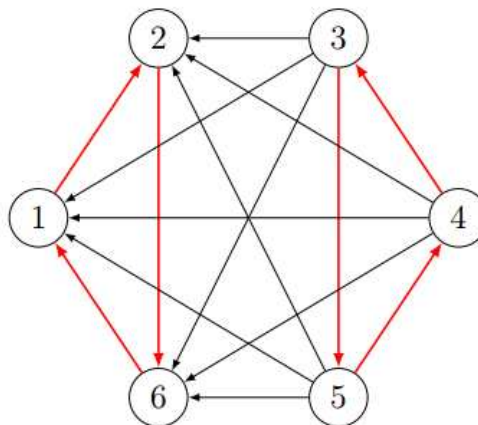
Ebben a tételben az a szép, hogy a teljes gráfot tetszőleges módon irányítva, egy látszólag teljesen rendezetlen gráfot kapunk, de az így kapott gráfban mégis mindig van irányított Hamilton-út.

Az alábbi két példában (1. ábra) az élek egy-egy irányítását láthatjuk egy négycsúcús teljes gráfban, és pirossal a Hamilton-utakat. Itt látható, hogy az élek tetszőleges irányításával irányított Hamilton-kör nem mindig létezik. Mindkét esetben a 3-as csúcsba csak befutó élek vannak, tehát Hamilton-kör léte kizárható.



1. ábra. *Hamilton-utak egy négycsúcús teljes gráfban*

Vajon milyen feltételek mellett lenne biztosítva a Hamilton-kör léte egy teljesen véletlenszerűen irányított teljes gráfban? Arra gondolhatnánk, hogy elegendő lenne, ha kikötnénk, hogy minden csúcús esetében legyenek befutó és kifutó élek. A 2. ábra példa arra, hogy ez nem elég. Itt a pirossal rajzolt két kör biztosítja a fenti feltételt, a gráf mégsem tartalmazhat Hamilton-kört, mert a két piros kör között csak egy irányban vannak élek. Ha a jobb oldali piros körből átmegyünk a bal oldaliba, onnan már nem tudunk visszajutni, tehát nem létezik Hamilton-kör.



2. ábra. *Példa egy hatsúcúsús teljes gráfra, amelyben nincs Hamilton-kör*

Az a feltétel, hogy minden csúcús esetében legyenek befutó és kifutó élek viszont elegendő ahhoz, hogy biztosítsa, hogy a gráfban legyen irányított kör. Kijelenthetjük a következő tételt.

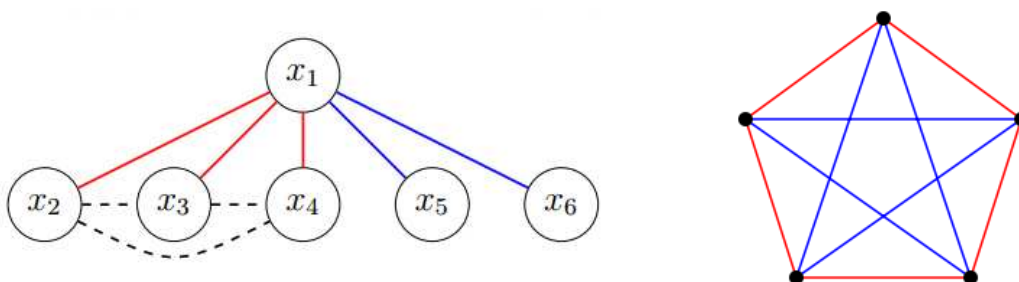
2. tétel. *Egy legalább három csúcúsús teljes gráf éleinek olyan tetszőleges irányításával, hogy minden csúcúsba legyen befutó él, és minden csúcúsból legyen kifutó él, biztosítható, hogy a kapott gráfban mindig legyen irányított kör.*

Ezt könnyű belátni, hisz ha elindulunk egy csúcúsból, egy irányított élen átmegyünk egy szomszédos csúcúsba, ahonnan ugyanúgy folytatjuk tovább, és ha már nem tudunk tovább haladni, akkor visszaértünk egy már érintett csúcúsba (amely akár a kiinduló csúcús is lehet), és ezzel bezárul egy kör.

3. RAMSEY-TÍPUSÚ SZÉLSŐÉRTÉK-FELADATOK

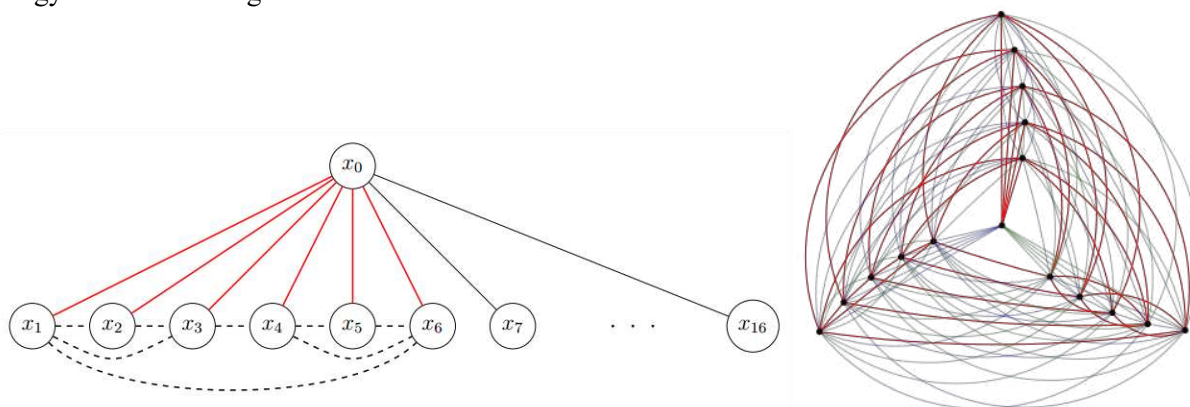
Bizonyítsuk be, hogy egy legalább hattagú társaságban mindig vannak hárman, akik kölcsönösen ismerik egymást vagy kölcsönösen nem ismerik egymást (az ismeretséget kölcsönösnek tekintjük). Legyenek a gráf csúcsai a társaság emberei. Jelöljük piros éllel, ha két ember ismeri egymást, és kék éllel ha nem (3. ábra bal oldali gráfja). Válasszuk ki az x_1 csúcsot és az x_2, x_3, x_4, x_5, x_6 csúcsokat. Mivel x_1 öt éllel van összekötve a többi csúccsal, és ezek két színnel vannak kiszínezve, az öt él közül, legalább három azonos színű, például piros. Az ábrán feketével szaggatottan rajzolt él mindegyike lehet akár piros, akár kék. Ha az $\{x_2, x_3\}$ él piros, akkor a gráfban van piros háromszög $\{x_1, x_2, x_3\}$. Ugyanez igaz az $\{x_3, x_4\}$ és $\{x_2, x_4\}$ élekre is. Ha viszont ezek egyike sem piros, akkor mindhárom kék (az ábrán szaggatottan), és akkor van a gráfban kék háromszög.

A feladat úgy is megfogalmazható, hogy bármely legalább hat csúcsú gráfban vagy a komplementerében van háromszög. (A piros élek a gráfban vannak, a kéké a komplementerében.) Van olyan színezése egy ötcsúcsú teljes gráfnak, amelyben nincs egyszínű háromszög (3. ábra jobb oldali gráfja). Tehát 6 az a legkisebb szám, amelyre a fenti tulajdonság igaz.



3. ábra. $R(3,3) = 6$

A feladatot meg lehet fogalmazni három színnel is. Ha három színnel színezzük ki egy legalább 17 csúcsú teljes gráf éleit, akkor mindig van benne egyszínű háromszög. A bizonyítás hasonló az előbbi esethez. Az x_0 csúcs össze van kötve minden további csúccsal a három szín valamelyikével színezett éllel (4. ábra bal oldali gráfja). Ezen 16 él közül legalább 6 azonos színű, például piros, és legyenek ezek x_1, x_2, \dots, x_6 . Ha ezen utóbbiak közül bármely kettő piros éllel van összekötve (az ábrán szaggatott vonallal, de nincs minden ilyen él berajzolva), akkor piros háromszög keletkezik. Ha ezen utóbbi élek közül egyik sem piros, akkor kék vagy zöld. Az x_1, x_2, \dots, x_6 csúcsok, a köztük futó megfelelő élekkel, egy két színnel színezett 6 csúcsú teljes gráfot képeznek, és ebben az előző eredmény alapján mindig van egyszínű háromszög (kék vagy zöld). És ezzel a bizonyítást befejeztük. Hogy 17 a legkisebb olyan szám, hogy a három színnel való színezésben a 17 csúcsú teljes gráfban mindig van egyszínű háromszög, a 4. ábra jobb oldali 16 csúcsú teljes gráfja bizonyítja, amelyben nincs egyszínű háromszög.



4. ábra. $R(3,3,3) = 17$

A fiatalon elhunyt Frank Ramsey[§] matematikus írta, hogy: „egy elég nagy rendszerben, még ha rendezetlen is, kell lenni valamilyen rendnek”. Az előbbi feladat (egy legalább hattagú társaságban mindig vannak hárman, akik kölcsönösen ismerik egymást vagy kölcsönösen nem ismerik egymást) általánosítása

[§] Frank P. Ramsey (1903–1930) brit matematikus, filozófus, közgazdász

Ramsey nevéhez fűződik. Jelöljük K_n -nel az n -csúcsú teljes gráfot. Legyen $R(m,k)$ az a legkisebb természetes szám, amelyre egy $n \geq R(m,k)$ csúccsal rendelkező gráfban van K_m részgráf vagy a komplementerében van K_k részgráf. Más megfogalmazásban: ha egy $n \geq R(m,k)$ csúccsal rendelkező teljes gráf éleit két színnel színezzük ki, akkor mindig van benne egyszínű K_m részgráf vagy egyszínű K_k részgráf. Extrém gráfoknak nevezzük azokat az $R(m,k)$ -1 csúcsú gráfokat, amelyekre ez a tulajdonság nem igaz.

Például: $R(3,3) = 6$. Extrém gráf az 5-csúcsú kör. (A 3. ábra jobb oldali gráffjában a piros élek a gráfhoz, a kékek a komplementer gráfhoz tartoznak.)

Az $R(m,k)$ pontos értéke csak néhány esetben ismert. Az alábbi táblázatban több helyen pontos érték helyett intervallum van megadva.

$m \backslash k$	3	4	5	6	7	8	9	10
3	6	9	14	18	23	28	36	[40,43]
4		18	25	[35,41]	[49,61]	[56,84]	[73,115]	[92,149]
5			[43,49]	[58,87]	[80,143]	[101,216]	[125,316]	[143,442]
6				[102,165]	[113,298]	[127,495]	[169,780]	[179,1171]
7					[205,540]	[216,1031]	[233,1713]	[232,2826]
8						[282,1870]	[317,3583]	[377,6090]
9							[565,6588]	[580,12677]
10								[798,23556]

5. ábra. Néhány érték $R(m,k)$ -ra**

Könnyű bizonyítani, hogy: $R(1,k) = R(k,1) = 1$, $R(2,k) = R(k,2) = k$. Általánosan: $R(m,k) = R(k,m)$.

Be lehet bizonyítani, hogy $R(m,k)$ létezik, minden nullától különböző m és k természetes számra. Erdős Pál^{††} és Szekeres György^{‡‡} bebizonyította a következő tételbeli felső határt [1]. Az alsó határ kevésbé fontos, de erre is van képlet [5].

3. tétel. [1,5] $R(m,k)$ létezik tetszőleges $m,k \in \mathbb{N}^*$ értékekre, és $mk - \min(m,k) \leq R(m,k) \leq \binom{m+k-2}{m-1}$.

Az alábbi H_{3k-1} gráfokat, amelyek kapcsolódnak az alsó határ egy speciális esetéhez, Andrásfai-gráfoknak nevezzük, mivel Andrásfai Béla^{§§} írta le először. [1]

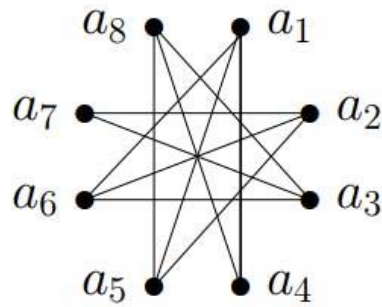
Legyen adott a H_{3k-1} gráf, amelynek csúcsai $a_1, a_2, \dots, a_{3k-1}$ egy körön szabályosan elhelyezve, és amelyben éllel kötjük össze azokat, amelyeknek távolsága nagyobb, mint a körbe írható szabályos háromszög oldala. Így például a_1 össze van kötve az a_{k+1}, \dots, a_{2k} csúcsokkal.

** <https://mathworld.wolfram.com/RamseyNumber.html>

†† Erdős Pál (1913–1996) világhírű magyar matematikus, a Magyar Tudományos Akadémia tagja, aki főleg számelmélettel, kombinatorikával és gráfelmélettel foglalkozott

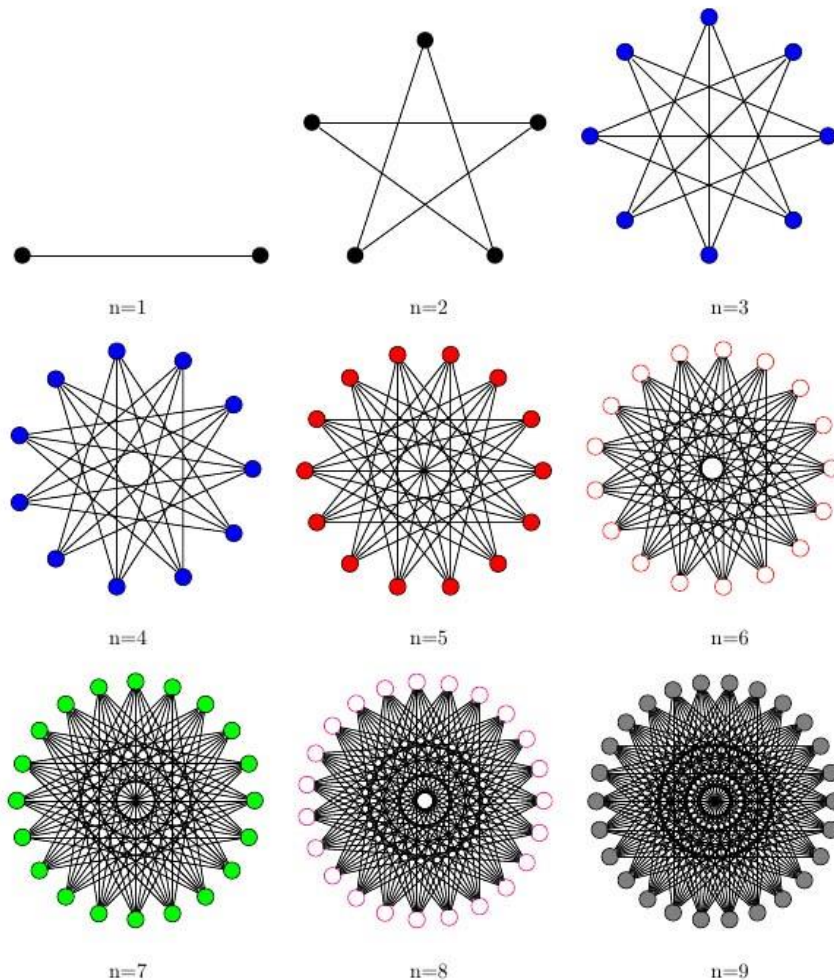
‡‡ Szekeres György (1911–2005) magyar-ausztrál matematikus, a Magyar Tudományos Akadémia tagja, aki gráfelmélettel, kombinatorikával és számelmélettel foglalkozott

§§ Andrásfai Béla (1931. február 8. –) matematikus, a budapesti Műszaki Egyetem nyugdíjas docense, az Andrásfai-gráf névadója



6. ábra. H_8 gráf

H_{3k-1} nem tartalmaz háromszöget, és legfeljebb k független csúcsa van (pl. a_1, a_2, \dots, a_k), ezért $R(3, k+1) \geq 3k$, vagy $R(3, k) \geq 3(k-1)$.



7. ábra. Andrásfai-gráfok $n = 1, 2, \dots, 9$ értékekre

A Szemerédi-féle regularitási lemma olyan gráfelméleti tétel^{***}, amely szintén a rendet keresi a rendezetlenségben, azaz igen nagy véletlenszerű gráfokban talál valamilyen rendezett struktúrát. A lemma szerint minden, kellően nagy gráf csúcsainak a halmaza felosztható olyan hasonló méretű részhalmazokra, amelyek esetében a részhalmazok közötti élek csaknem véletlenszerűek. [9]

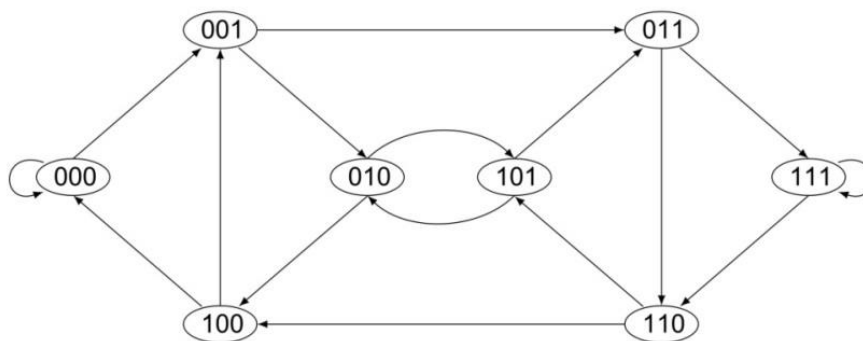
^{***} A tétel nevében megmaradt a lemma szó, mivel Szemerédi Endre annak idején lemmaként használta.

4. DE BRUIJN-GRÁFOK

Azt, hogy a rendezetlen nagyméretű struktúrában van rendezett alstruktúra, azt láttuk. Az a kérdés, hogy egy rendezett struktúrában lehet-e rendezetlen alstruktúra. Egészen kisméretű biztos lehet, de nagyméretű lehet-e? A következőkben a De Bruijn-gráfokról lesz szó, amelyek nem a rendezetlenség, hanem éppen ellenkezőleg a rendezettség, a rend, a harmónia képviselői. [6]

Szógráf alatt olyan gráfot értünk, amelyben a csúcsok k hosszúságú szavak^{†††}, irányított él van az $a_1a_2\dots a_k$ csúcsból a $b_1b_2\dots b_k$ csúcsba, ha $a_2a_3\dots a_k = b_1b_2\dots b_{k-1}$.

Ha $V = A^k$ (azaz, a csúcsok halmaza az összes k hosszúságú szó), ahol $A = \{a_1, a_2, \dots, a_q\}$, akkor a gráf neve *De Bruijn-gráf*, jelölése pedig $B(q,k)$. Például, ha $A = \{0, 1\}$, akkor $q = 2$, és ha $k = 3$, akkor a következő De Bruijn-gráfot kapjuk:



8. ábra. $B(2,3)$ De Bruijn-gráf

Ebben a gráfban két irányított Hamilton-kört is találunk. Ezek:

000, 001, 011, 111, 110, 101, 010, 100, 000 és 000, 001, 010, 101, 011, 111, 110, 100, 000.

Ha elhagyjuk a vesszőket, az egymás melletti szavakat összecsiszítjuk (a közös részeket csak egyszer írjuk le), és az utolsó betűt is elhagyjuk, akkor ezeket kapjuk: 0001110100 és 0001011100, és az így kapott szavakat *De Bruijn-szavaknak* nevezzük, és ezek tulajdonképpen De Bruijn-utaknak felelnek meg, de, ha megegyezünk abban, hogy az utolsó betű után mindig 0 következik, akkor tekinthetjük úgy, hogy De Bruijn-körökről van szó.

A $B(q,k)$ De Bruijn-gráfban összesen $\frac{(q!)^{q^{k-1}}}{q^k}$ irányított Hamilton-kör van. Ez a szám q és k növelt értékeivel gyorsan nő.

gráf	Hamilton-körök száma
$B(2, 3)$	2
$B(3, 2)$	24
$B(3, 3)$	373248
$B(3, 4)$	$13824 \cdot 10077696^3$

9. ábra. Irányított Hamilton-körök száma

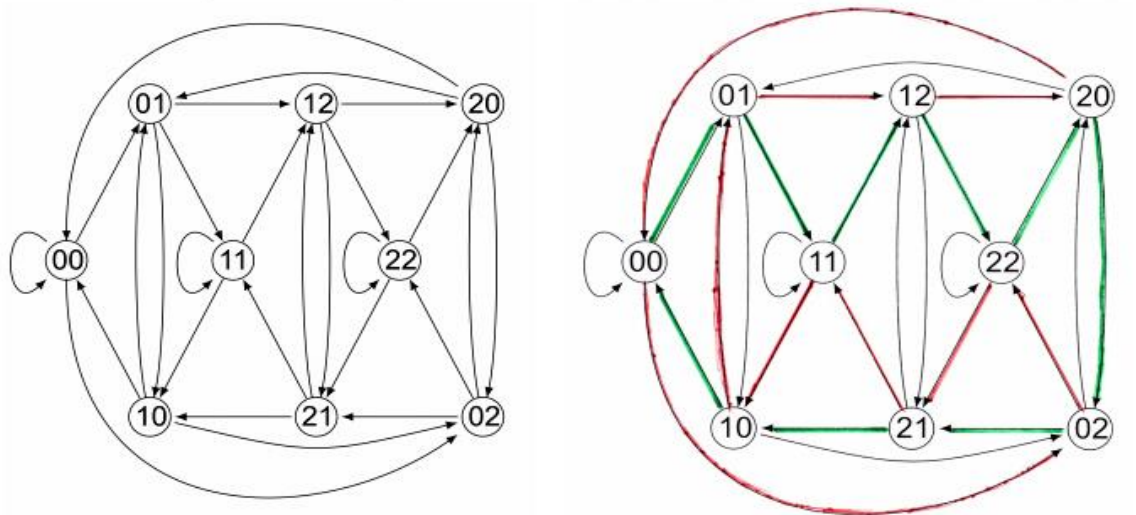
A $B(3,2)$ -ben a következő 24 irányított Hamilton-kör van:

0010211220 0020122110 0010221120 0020112210 0011021220 0022012110
 0011022120 0022011210 0011202210 0022101120 0011210220 0022120110
 0011220210 0022110120 0011221020 0022112010 0012022110 0021011220

^{†††} Itt szó alatt egy adott ábécé (jelek véges, nem üres halmaza) egymás mellé helyezett betűiből képzett füzért értjük. Például, ha az ábécé $A = \{a, b, 1, 2, 3\}$, akkor szavak lehetnek: $ab, aa, 1ba2, 221$ stb.

A $B(3,2)$ gráfban (10. ábra, jobb oldalt) két irányított Hamilton kört rajzoltunk be, az egyik élei zöldek, a másiké pirosak. Láthatjuk, hogy a két irányított Hamilton-körnek nincsen közös éle, az ilyen esetben azt mondjuk, hogy ez két Hamilton-kör élfüggetlen.

Mivel rengeteg Hamilton-kör van, feltevődik a kérdés, hogy ezek közül hány páronként élfüggetlen Hamilton-kör létezik. Látható, hogy a $B(3,2)$ -ben két élfüggetlen Hamilton-kör van. Több nem lehet, mert a 00, 11 és 22 csúcsokból két él fut ki más csúcsokba, egy pedig önmagába, tehát ezeken csak két Hamilton-kör mehet át. Hasonló megfontolás alapján, a $B(q,k)$ gráfban is legfeljebb $q-1$ páronként élfüggetlen Hamilton-kör létezhet. Az a kérdés, hogy van-e ennyi? A rendezettnak tekinthető De Bruijn-gráfban az összes irányított Hamilton-kör halmaza rendezetlen struktúrának tűnik, és kérdés, hogy ebben létezik-e $q-1$ élfüggetlen Hamilton-kör (azaz egy rendezett alstruktúra.) Johny Bond^{***} és Iványi Antal^{***} sejtése alapján pontosan ennyi van.



10. ábra. $B(3,2)$ De Bruijn-gráf

1. sejtés. [3] Ha $q \geq 2$ és $k \geq 2$, akkor a $B(q,k)$ gráfban létezik $q-1$ páronként élfüggetlen irányított Hamilton-kör.

Egyelőre a sejtést nem sikerült bizonyítani, csak annyit, hogy legalább $q/2$ élfüggetlen Hamilton-kör létezik minden $B(q,k)$ gráfban. [7]

A $B(5,2)$ gráfban a következő irányított Hamilton-körök élfüggetlenek:

```
00102112041422430332313440
00203223012133140443424110
00304334023244210114131220
00401441034311320221242330
```

Meg lehet figyelni, hogy a második Hamilton-kört úgy kaptuk meg az elsőből, hogy 1 helyett 2-t, 2 helyett 3-t, 3 helyett 4-et, 4 helyett pedig 1-et írtunk. A nullák változatlanok maradnak. Hasonlóan képezzük a következőket is mindig az előzőből. Az a kérdés, hogy az így kapott Hamilton-körök mindig élfüggetlen Hamilton kört adnak-e. Könnyű belátni, hogy ez nem igaz mindig, például a $B(3,2)$ gráfban 0010211220 és 0020122110 mindegyike Hamilton-körnek felel meg, de van közös élük, például az 122-nek és a 211-nek megfelelő élek, azaz az 12 és 22, valamint a 21 és 11 csúcsok közöttiek. A 11. ábrán pirossal rajzoltuk az egyik, kékkel pedig a másik Hamilton-kör éleit. A szaggatott vonallal rajzoltak pirosak is, meg kékek is.

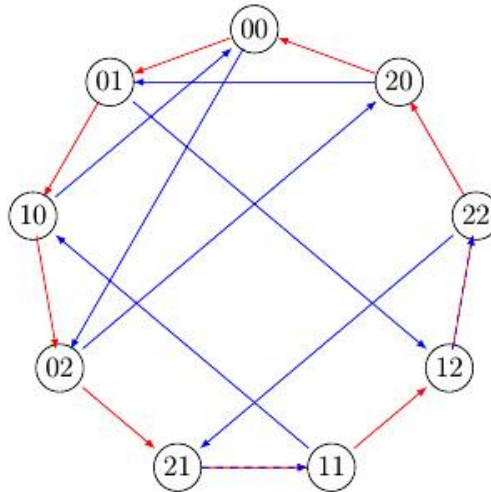
^{***} Johny Bond romániai származású francia matematikus

^{***} Iványi Antal (1942–2017) magyar informatikus, egyetemi tanár az ELTE-n

Az viszont elképzelhető, hogy minden esetben vannak ilyen módon képzett élfüggetlen Hamilton-körök. Ha a $B(q,k)$ gráfban adott egy H_1 Hamilton-kör, képezzük a következő Hamilton-köröket: a H_i -t úgy kapjuk meg a H_{i-1} -ből ($i=2,3,\dots,q-1$), hogy elvégezzük a következő cseréket:

- $1 \rightarrow 2$
- $2 \rightarrow 3$
- ...
- $q-2 \rightarrow q-1$
- $q-1 \rightarrow 1$
- és a 0 nem változik.

Legyen μ az a morfizmus („függvény”), amely a fenti cseréket elvégzi.



11. ábra. Két nem élfüggetlen Hamilton-kör (a szaggatottan rajzolt élek közösek).

A $B(5,2)$ gráfban a következő $H_1 = 00102112041422430332313440$ irányított Hamilton-körből kiindulva, a fenti módszerrel élfüggetlen Hamilton-körök keletkeznek:

- $H_1 = 00102112041422430332313440, \mu(H_1) = H_2,$
- $H_2 = 00203223012133140443424110, \mu(H_2) = H_3,$
- $H_3 = 00304334023244210114131220, \mu(H_3) = H_4,$
- $H_4 = 00401441034311320221242330, \mu(H_4) = H_1.$

Ezen De Bruijn-szavakat reprezentatív De Bruijn-szavaknak nevezzük. A 12. ábra táblázatában néhány ilyen szó van. Ezeket előállítani nem könnyű, mert ahogy nő a q és k értéke, exponenciálisan nő a program futási ideje.

q	k	H_1
3	2	0011220210
3	2	0021011220
3	3	00010021011022202012111221200
4	2	00102113230331220
4	2	00102313033211220
4	3	000100210110201202310301311121130221232031323003332133122330322200
4	3	000100210110201202310301311121130223323003132123203330322213312200
5	2	00102112041422430332313440
6	2	0010211204131403325235505154534422430
7	2	00102112041306140315055162252353436442463326545660

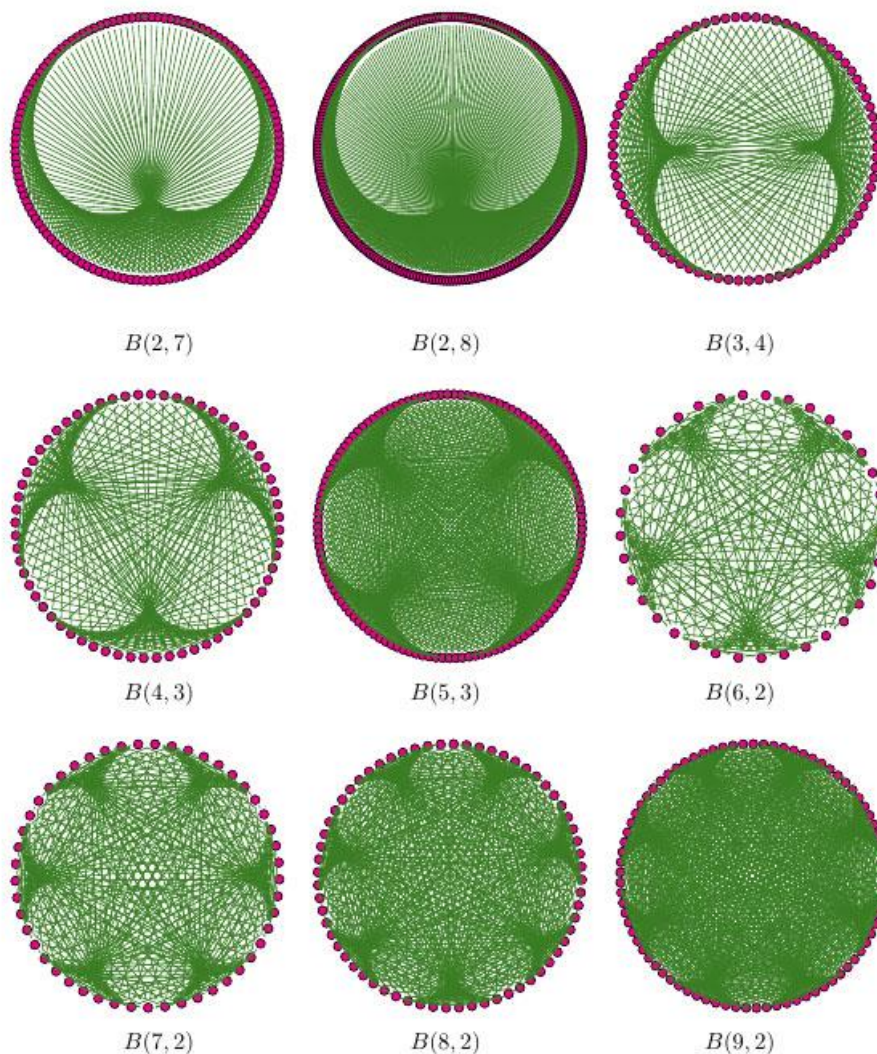
12. ábra. Néhány reprezentatív De Bruijn-szó

Adódik a következő sejtés.

2. sejtés. [4] Bármilyen $q > 2, k > 1$ értékekre a $B(q,k)$ gráfban létezik egy olyan H_1 irányított Hamilton-kör, hogy a fenti eljárással kapott H_2, H_3, \dots, H_{q-1} irányított Hamilton-körök a H_1 -gyel együtt páronként élfüggetlenek.

A sejtést, hogy a $B(q,k)$ gráfban $q-1$ élfüggetlen Hamiltonion-kör van, a 13. ábra gráfjai is sugalmazhatják. Mindegyik gráf úgy néz ki, mint egy virág, amelynek $q-1$ szirma van.

Hamilton-kört a $B(q,k)$ gráfban könnyen elő lehet állítani az ún. Martin-algoritmussal [8], amely tulajdonképpen De Bruijn-szót generál. Elindulunk k nullával. Legyen $s_1s_2\dots s_n$ az eddig generált betűsorozat (a legelején $n = k$), ekkor az $(n+1)$ -edik pozícióban folytatásként próbálkozunk $(q-1)$ -nel (a betűk 0-tól $q-1$ -ig vannak jelölve). Utána megvizsgáljuk, hogy ha az előző részben (azaz az $s_1s_2\dots s_n$ -ben) nem szerepel már $s_{n-k+2}s_{n-k+3}\dots s_n s_{n+1}$, akkor jó a $(q-1)$, de ha igen, akkor folytatjuk eggyel kisebb értékkel, és így tovább. Ha már nem tudjuk folytatni, akkor az algoritmus befejeződik, és az eredmény a megfelelő De Bruijn-szó. Például: $q = 3, k = 2$ -re ezt kapjuk: **0022112010**. (Például a 8. pozícióban nem lehet 2, mert előtte már van 22, de 1 sem lehet, mivel 21 is van, ezért kell 0. Az 11. pozícióba már egyik sem jó, mert a 02, 01 és 00 is szerepel már az előző részben. Ezért az algoritmus véget ér.) Sajnos ez az algoritmus soha nem generál olyan H_1 Hamilton-kört, amelyre az előbbi módszerrel előállított H_2, H_3, \dots, H_{q-1} Hamilton-körök élfüggetlenek legyenek. De elképzelhető, hogy a Martin-algoritmushoz hasonló, de más algoritmus képes erre. Ez egyben bizonyítaná is a második sejtést, amelyet más módszerrel igen nehéz lenne bizonyítani.



13. ábra. De Bruijn-gráfok – hurkok és irányítások elhagyásával

4. tétel. A Martin-algoritmus soha nem állít elő reprezentatív De Bruijn-szót.

Legyen adott a következő ábécé: $A = \{0, 1, \dots, q-1\}$, ahol $q > 2$. A Martin-algoritmus kezdetben k nullával kezdi a $B(q, k)$ szó felépítését, majd mindig a lehető legnagyobb értékű „betűt” teszi a következő helyre, amennyiben ezen betű az előtte lévő $k-1$ betűvel nem szerepel részzóként az addig felépített szóban, különben eggyel kisebb értékű betűt választunk. Az így előállított De Bruijn-szó tartalmazza a következő szót:

$$0 \underbrace{(q-1)(q-1)\dots(q-1)}_{k\text{-szor}}$$

Azt állítjuk, hogy is része a De Bruijn-szónak. Ha $a \underbrace{1\dots 1}_{k\text{-szor}}$ ez nem így lenne, akkor $0 \underbrace{1\dots 1}_{k\text{-szor}}$ lenne

része, ahol $a \neq 0, 1$. Mivel $\underbrace{1\dots 1}_{(k-1)\text{-szer}}(q-1), \underbrace{1\dots 1}_{(k-1)\text{-szer}}(q-2), \dots, \underbrace{1\dots 1}_{(k-1)\text{-szer}}2$ az részzavak benne

vannak a De Bruijn-szóban, $a \underbrace{1\dots 1}_{k\text{-szor}}$ benne lesz is. Ebben az esetben a következő részzavak is benne lesznek:

$$b_1 \underbrace{1\dots 1}_{(k-1)\text{-szer}}(q-1), b_2 \underbrace{1\dots 1}_{(k-1)\text{-szer}}(q-2), \dots, b_{q-2} \underbrace{1\dots 1}_{(k-1)\text{-szer}}2$$

De ekkor b_1, b_2, \dots, b_{q-2} páronként különbözők, és különböznek az 1, 0 és a értékektől is. De ez lehetetlen, mert ekkor $q-1$ változó (a b -ék és a) csak $q-2$ értéket vehet fel. Ezért az állításunk, hogy a nem lehet nulla, hamis. És mivel

$$\mu(0 \underbrace{(q-1)(q-1)\dots(q-1)}_{k\text{-szor}}) = 0 \underbrace{1\dots 1}_{k\text{-szor}}$$

ezért az így keletkezett De Bruijn-szó nem lehet reprezentatív, $0 \underbrace{1\dots 1}_{k\text{-szor}}$ mert megjelenik egy másik De Bruijn-szóban is, tehát a két megfelelő Hamilton-körnek van egy közös éle.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Az első gráfelméleti feladatot (a königsbergi hidak problémáját) Euler oldotta meg 1736-ban. Az első könyv 1936-ban jelent meg König Dénes tollából. A gráfelmélet gyors fejlődése a második világháború után kezdődött, és ma már a matematika külön ága rengeteg gyakorlati alkalmazással. A különböző hálózatok megjelenése szükségessé tette a nagy gráfok vizsgálatát. Jelen cikkben azt vizsgáltuk, hogy milyen módon jelennek meg rendezett struktúrák (teljes gráfok, különféle utak és körök) a véletlenszerűen szervezett (azaz teljesen rendezetlen) gráfokban.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Andrásfai Béla: *Ismerkedés a gráfelmélettel*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1971.
- [2] Claude Berge: *Théorie des graphes et ses applications*, Dunod, Paris, 1967. (románul: *Teoria grafurilor și aplicațiile ei*, Editura Tehnică, București, 1969)
- [3] Johny Bond, Antal Iványi: Modelling of interconnection networks using De Bruijn graphs, in: *Third Conference of Program Designer*, Ed. A. Iványi, Budapest, 1987, pp. 75–87. <https://tinyurl.com/2p8rzfmf>
- [4] Zoltán Kása: On arc-disjoint Hamiltonian cycles in De Bruijn graphs, <https://arxiv.org/abs/1003.1520>
- [5] Zoltán Kása: On k -thin sets and their relation to generalized Ramsey number, *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Mathematica*, 20 (1975) 54–59.
- [6] Kása Zoltán, Anisiu Mira-Cristiana: Szavak bonyolultsága, in: Iványi Antal (szerk.): *Informatikai algoritmusok III.*, Budapest, mondAt Kiadó, 2013, pp. 1697–1739., ISBN 9789638759689 (angolul: https://www.researchgate.net/publication/274735246_Complexity_of_words)
- [7] Yaw-Ling Lin, Charles Ward, Bharat Jain, Steven Skiena: Constructing orthogonal de Bruijn sequences, in *Algorithms and Data Structures*, Lecture Notes in Computer Science, 2011, Volume 6844/2011, pp. 595–606.
- [8] M. H. Martin, A problem in arrangements, *Bull. A.M.S.* **40** (1934) 859–864.
- [9] Szemerédi-féle regularitási lemma, Wikipédia, https://hu.wikipedia.org/wiki/Szemerédi-féle_regularitási_lemma