

MŰSZAKI SZEMLE

56. szám, 2011.

Szerkesztőbizottság elnöke / President of Editing Committee

Dr. Köllő Gábor

Szerkesztőbizottság tagjai / Editing Committee

Dr. Balázs L. György – HU,
Dr. Biró Károly Ágoston – RO,
Dr. Csibi Vencel-József – RO,
Dr. Fedák László – UA,
Dr. Kása Zoltán – RO,
Dr. Kászonyi Gábor – HU,
Dr. Majdik Kornélia – RO,
Dr. Maros Dezső – RO,
Dr. Nagy László – RO,
Dr. Pécs Hajnalka – RS,
Dr. Puskás Ferenc – RO,
Dr. Szalay György – SK,
Dr. Turchany Guy – CH
Dr. Sebestyén-Pál Gyula – RO

Kiadja / Editor

Erdélyi Magyar Műszaki
Tudományos Társaság – EMT
Societatea Maghiară Tehnico-Științifică
din Transilvania
Ungarische Technisch-Wissenschaftliche
Gesellschaft in Siebenbürgen
Hungarian Technical Scientific Society
of Transylvania

Felelős kiadó / Managing Editor

Dr. Köllő Gábor

A szerkesztőség címe / Address

Romania
400604 Cluj, Kolozsvar
B-dul 21. Decembrie 1989., nr. 116.
Tel/fax: 40-264-590825, 594042
Levélcím: RO – 400750 Cluj, C.P. 1-140.

Nyomda / Printing

Incitato Kft.

ISSN 1454-0746

Periodical accredited
by the CNCSIS

CNCSIS által elismert folyóirat

Revistă acreditată de CNCSIS

www.emt.ro

emt@emt.ro

Content – Tartalomjegyzék – Cuprins

Izobutén oligomerizációja ionfolyadék alapú katalizátorok jelenlétében Oligomerisation of Isobutene in the Presence of Ionic Liquid Based Catalysts Oligomerizarea izobutenei în prezența unor catalizatori bazați pe soluții ionice	FEHÉR Csaba, KRIVÁN Eszter, SZÁNTI-PINTÉR Eszter, HANCSÓK Jenő, SKODÁNÉ FÖLDES Rita	3
Egyedi fehérje nanorészecskék orvosi alkalmazása: hatóanyag átvittatás a vér-agy gáton Biomedical Application of Single Protein Nanoparticles: Transport Through the Blood Brain Barrier Aplicații medicale ale unor nanoparticule proteice: transferul substanțelor active prin bariera hemato-encefalică	HEGEDŰS Imre, FARAGÓ Eszter, KÁLMÁN Mihály, NAGY Endre	10
Az atombomba robbantások által kiváltott globális éghajlatváltozásról Global Climate Change Caused by Nuclear Bomb Explosions Modificarea globală a climei datorită exploziilor cu bombe atomice	MUZSNAY Csaba	21
A rezolválóagens szerkezetének hatása az enantiomer elválasztásra Influence of Structure of Resolving Agent on the Separation of Enantiomers Efectul structurii agenților de rezoluție asupra separării enantiomerilor	PÁLOVICS Emese, FAIGL Ferenc, FOGASSY Elemér	29
Fázisegyensúlyok oktatása számítógép segítségével PC Support in Phase Equilibrium Teaching Studiul echilibrului de fază bazat pe calculator	SZÉP AI. Sándor, ANDRÁS Csaba Dezső	34
Épületasztalos ipari- és bútorgyártó vállalkozások felületkezelő üzemeinek környezethasználat, szennyezőanyag kibocsátása Environmental Impacts and Pollution Control of Joiner's Workshop and Furniture Manufacturing Enterprises Stemming from Surface Treatment Impactul asupra mediului și controlul poluării ale atelierelor de tâmplărie și întreprinderilor de fabricarea a mobilei care rezultă la tratarea de suprafață	TÓVÁRI Károly	40

A kiadvány megjelenését támogatta:
Bethlen Gábor Alap – Budapest



Izobutén oligomerizációja ionfolyadék alapú katalizátorok jelenlétében

Oligomerisation of Isobutene in the Presence of Ionic Liquid Based Catalysts

Oligomerizarea izobutenei în prezența unor catalizatori bazați pe soluții ionice

FEHÉR Csaba¹, KRIVÁN Eszter², SZÁNTI-PINTÉR Eszter¹,
Dr. HANCSÓK Jenő², SKODÁNÉ Dr. FÖLDES Rita¹

¹ Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Szerves Kémia Intézeti Tanszék,
8200 Veszprém, Egyetem u. 10., Magyarország

² Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék,
8200 Veszprém, Egyetem u. 10, Magyarország

ABSTRACT

Brønsted acidic ionic liquids, supported on silica gel, have been used effectively in oligomerisation of isobutene. The supported catalysts could be used several times without loss of activity or change in selectivity. The ratio of the products could be influenced by the proper choice of the ionic liquid component of the catalyst and the reaction temperature.

ÖSSZEFOGLALÓ

Bizonyítottuk, hogy hordozóra rögzített Brønsted sav típusú ionfolyadékok az izobutén oligomerizációjának alkalmas katalizátorai. A rögzített katalizátorok többször felhasználhatók, aktivitásvesztés, vagy a szelektivitás változása nem tapasztalható. A termékarányok jól befolyásolhatók az ionfolyadék és a reakció hőmérsékletének alkalmas megválasztásával.

Kulcsszavak: oligomerizáció, ionfolyadék, szilikagél hordozó, rögzített katalizátor, újrafelhasználhatóság.

1. BEVEZETÉS

A motorhajtóanyagok összetételére és minőségére vonatkozóan egyre szigorodó környezetvédelmi előírások jelennek meg. Az EU jelenlegi szabályozása szerint a motorhajtó anyagok emisszióját, különösen az üvegházhatást okozó gázok kibocsátását csökkenteni kell. Ennek következtében az utóbbi időben előtérbe kerültek a környezetbarát, tisztán égő, heteroatom- és aromásmentes, nagy normál és izoparaffintartalmú keverőkomponensek előállításával kapcsolatos kutatások. Az elmúlt években a könnyű olefinek oligomerizációjának vizsgálata különösen intenzívvé vált. Az oligomerizáció során keletkező C₈ olefineket hidrogénezés után szagtalan és aromásmentes keverőkomponensként benzín adalékolására, a C₁₂ származékokat szintén hidrogénezés után dízelgázolaj adalékolására, vagy JET hajtóanyagokhoz lehet felhasználni. A triizobutén emellett hasznosítható nagy értékű finomvegyszerek kiindulási anyagaként is.

Az oligomerizáció savkatalizált reakció, mely Brønsted vagy Lewis savak jelenlétében akár homogén-, akár heterogén fázisban kivitelezhető [1]. Szilárd hordozóra vitt foszforsav tartalmú katalizátorokat az 1930-as évek óta alkalmaznak már [2].

A fő problémát a megfelelő átalakulás és szelektivitás biztosítása okozza, ezért különböző szerkezetű katalizátorokat próbáltak ki e célra: ioncserélő gyantákat [3-6], zeolitokat [7-9], oxid-katalizátorokat [10,11]. A megfelelő szelektivitás elérésre érdekében a katalizátorokat néhány esetben adalékokkal is módosították. Ilyenek például a Lewis savval [12], vagy nikkel komplexekkel módosított zeolitok [13-17].

Homogén fázisban eredményesen alkalmaztak nikkel komplexeket katalizátorként [18, 19]. A homogén katalitikus reakciók nagy hátránya, hogy a katalizátor nehezen nyerhető vissza, és többszöri felhasználása

általában nem lehetséges. Megoldást kínálhat kétfázisú reakciók alkalmazása, ahol a reakció végén a termék és a katalizátor különböző fázisba kerül. Ezt a módszert eredményesen alkalmazták különféle alkének oligomerizációjánál [20], ahol katalizátorként ionos nikkell komplexeket, oldószerként klóraluminát [21-24] vagy hexafluorfoszfát [25] típusú ionfolyadékot használtak. Később kiderült, hogy a klóraluminát típusú ionfolyadékok önmagukban is alkalmasak az oligomerizáció katalizálására [26].

Szintén jó átalakulást és szelektivitást értek el izobutén oligomerizációja során SO_3H funkciós csoportot tartalmazó imidazolium típusú ionfolyadékok mint oldószerek és katalizátorok jelenlétében [27]. A szelektivitást alapvetően befolyásolta az imidazolium kation oldallánca: a rövidebb oldallánc alkalmazása egyértelműen a dimerek képződésének kedvezett.

Bár az ionfolyadékokat mint környezetkímélő oldószereket egyre elterjedtebben alkalmazzák különféle szintézisekben [28], ipari alkalmazásuk kevésbé jellemző. Elválasztásuk és újra felhasználásuk gyakran problémát okoz. A kétfázisú rendszerekhez nagy mennyiségű ionfolyadékot kell használni, melyek ára pillanatnyilag még meglehetősen magas. Megoldást jelenthet az ionfolyadék rögzítése szilárd hordozón [29]. Ekkor nagyobb felületen érintkezhet az ionfolyadék a benne nehezen oldódó apoláris komponensekkel, könnyebben kezelhető, a terméktől való elválasztása egyszerűbb és folyamatos üzemű, átfolyásos reaktorban is könnyen alkalmazható.

A fentiek alapján célul tűztük ki az oligomerizáció katalizálására korábban alkalmasnak talált, SO_3H funkciós csoportot tartalmazó imidazolium típusú ionfolyadékok rögzítését szilárd hordozón, valamint az így kapott katalizátorok tesztelését izobutén oligomerizációja során.

2. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

2.1. Felhasznált anyagok

Az ionfolyadékokat (**IL-1** és **IL-2**) a szakirodalomban leírt módszerek alapján készítettük [30,31]. Rögzítésük a szilikagél hordozón adszorpcióval történt. A szilikagél hordozót (Kieselgel 60 szemcseméret: 0,04-0,063 mm) izzítással (150, 250 vagy 450 °C-on) előkezeltük. Az ionfolyadékot (10 mmol) 25 ml metanolban oldottuk, majd az előkezelt szilikagél (10g) hozzáadása után az elegyet szobahőmérsékleten kevertük 24 órán keresztül. Ezután az oldószert vákuumban eltávolítottuk és a katalizátort vákuumban 60 °C-on egy órán át szárítottuk.

2.2. Izobutén oligomerizációja

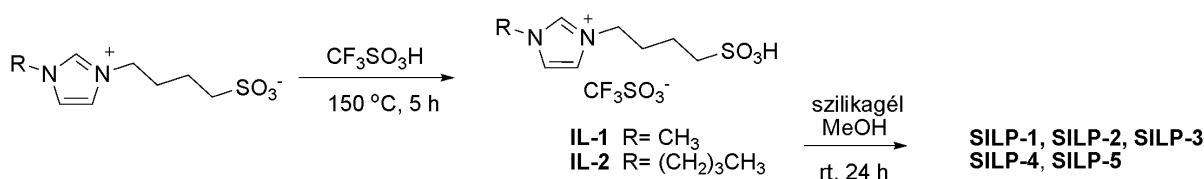
Az oligomerizációt 30 ml-es saválló acél autoklávban végeztük. Az autoklávba bemértük a katalizátort (**IL-1**, **IL-2**: 10 mmol, **SILP-1** —**SILP-5**: 1g). Az autoklávot -15 °C-ra hűtöttük, majd bemértük az izobutént (5 ml). Ezután az autoklávot 20 bar nyomásra töltöttük argon gázzal. A reakcióelegyet 100 °C-on kevertük 5 órán keresztül. Az autoklávot -15°C-ra hűtöttük, a szerves fázist elválasztottuk és gázkromatográfiás módszerrel elemeztük. A rögzített katalizátort 3x5 ml pentánnal mostuk, vákuumban szárítottuk, majd újra felhasználtuk.

2.3. Analitikai módszerek

A reakcióelegyek elemzése Hewlett Packard 4890D típusú gázkromatográfyon, 30 m-es HP-1 kolonnán történt. A GC-MS vizsgálatokat Hewlett Packard 5971A GC-MSD segítségével végeztük.

3. EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

Kétféle Brønsted sav típusú ionfolyadékot készítettünk és rögzítettük őket hőkezelt szilikagél hordozón (1. ábra, 1. táblázat).



1. ábra

Ionfolyadékok előállítása és hordozóhoz rögzítése

Katalizátor	Ionfolyadék	Szilikagél előkezelés hőmérséklete [°C]
SILP-1	IL-1	150
SILP-2	IL-1	250
SILP-3	IL-1	450
SILP-4	IL-2	150
SILP-5	IL-2	250

Első lépésként összehasonlítottuk az ionfolyadékok és a rögzített katalizátorok aktivitását és szelektivitását (2. táblázat). A konverziót és a termékösszetételt gázkromatográfiás méréssel határoztuk meg.

A szokásos reakciókörülmények között az ionfolyadékok jó átalakulást biztosítottak. A reakció szelektivitása a várakozásnak megfelelően alakult: a rövidebb oldalláncot tartalmazó ionfolyadék (**IL-1**, 2. táblázat 1. sor) jelenléte a dimerizációnak kedvezett, míg a másik esetben a trimer volt a fő termék (2. sor). Hasonló ionfolyadékok alkalmazásánál korábban Deng és munkatársai azonos eredményre jutottak [27].

Izobutén oligomerizációja ionfolyadékok és rögzített katalizátorok jelenlétében 2. táblázat

Sorszám	Katalizátor	Konv. [%]	TON	TOF[h ⁻¹]	Termék összetétele [%]			
					C ₈	C ₁₂	C ₁₆	C ₂₀
1	IL-1	98	5,6	1,13	75	24	1	-
2	IL-2	99	5,7	1,14	33	60	7	-
3	SILP-1	100	57,5	11,5	19	46	34	1
4	SILP-2	100	57,5	11,5	16	54	29	1
5	SILP-3	100	57,5	11,5	14	60	24	2
6	SILP-4	100	57,5	11,5	32	48	19	1
7	SILP-5	100	57,5	11,5	54	35	10	1

A rögzített katalizátorok (**SILP-1** —**SILP-5**) szintén aktívnak bizonyultak (2. táblázat, 3-7. sor). Minden esetben teljes átalakulást tapasztaltunk annak ellenére, hogy az ionfolyadék/izobutén arány csupán tizede volt a nem rögzített ionfolyadék esetében alkalmazottnak.

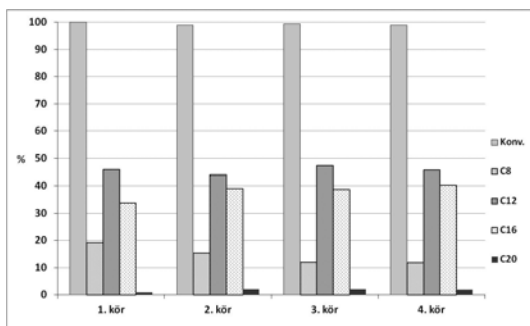
A rögzítés hatására ugyanakkor módosult az oligomerizáció szelektivitása. A metil-imidazol tartalmú katalizátor esetén a fő termékek a trimerek voltak, melyek aránya a szilikagél-előkezelés hőmérsékletének növekedésével kis mértékben nőtt (3-5 sor). Ezzel ellentétben a hosszabb oldalláncot tartalmazó ionfolyadékkal kapott termékegyben csökkent a C₁₂ termékek aránya (6-7. sor).

A továbbiakban vizsgáltuk a katalizátorok többszöri felhasználásának lehetőségét (2-6. ábra). Megállapítottuk, hogy mind az öt katalizátor megőrzi aktivitását négy (**SILP-1** és **SILP-4**), illetve nyolc lépésen (**SILP-2**, **SILP-3** és **SILP-5**) keresztül és nem tapasztalható jelentős változás a szelektivitásban sem.

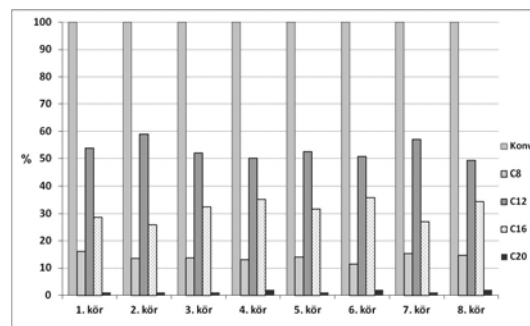
A 150 °C-on hőkezelt szilikagélhez rögzített katalizátorok esetén (**SILP-1** és **SILP-4**) a fő termékek a C₁₂ oligomerek voltak, függetlenül az imidazolium kation oldalláncának hosszától (2. és 5. ábra). A kisebb mennyiségben keletkező termékek tekintetében azonban mutatkozott némi különbség. A **SILP-1** katalizátorral kapott elegyben a C₁₆ termékek a trimerekkel csaknem azonos mennyiségben voltak jelen (2. ábra), míg **SILP-4** jelenlétében a C₈ vegyületek mennyisége meghaladta a tetramerekét (5. ábra).

A szelektivitásban mutatkozó különbség még szembetűnőbb volt a 250 °C-on előkezelte katalizátoroknál. A **SILP-2** jó C₁₂+C₁₆ szelektivitást mutatott (3. ábra), fő terméként itt is a trimerek keletkeztek. A **SILP-5** katalizátor jelenlétében a dimerek 50%-nál nagyobb arányban képződtek, a C₁₆ termékek mennyisége csak 10% körül volt (6. ábra).

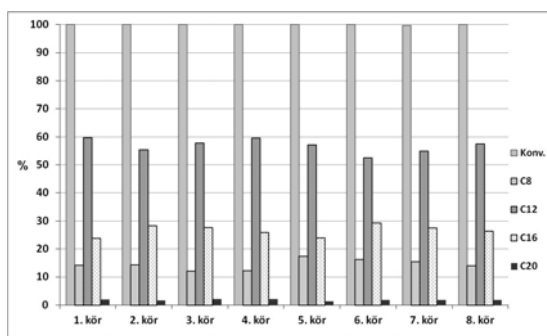
A 250 °C-on (**SILP-2**, 3. ábra) és 450 °C-on előkezelte katalizátorokkal (**SILP-3**, 4. ábra) kapott eredmények között jelentős eltérést nem tapasztaltunk.



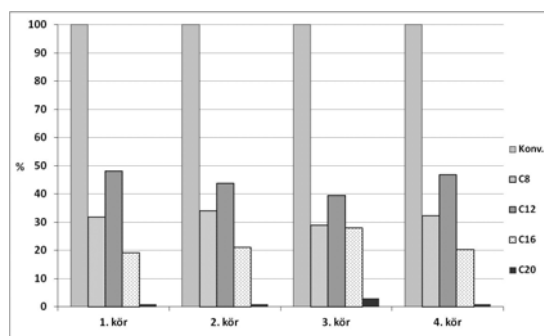
2. ábra
 Izobutén oligomerizációja
 SILP-1 jelenlétében



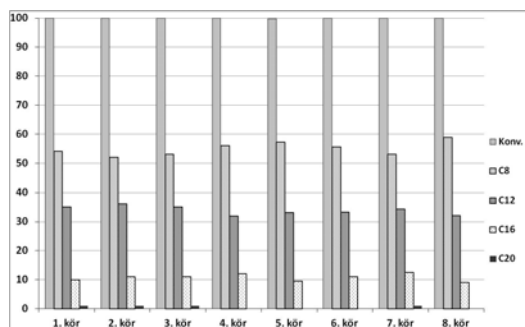
3. ábra
 Izobutén oligomerizációja SILP-2 jelenlétében



4. ábra
 Izobutén oligomerizációja
 SILP-3 jelenlétében

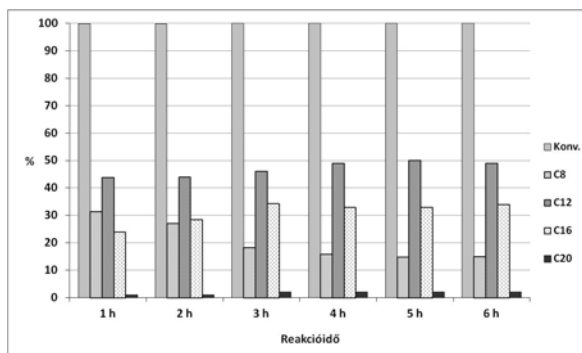


5. ábra
 Izobutén oligomerizációja SILP-4 jelenlétében



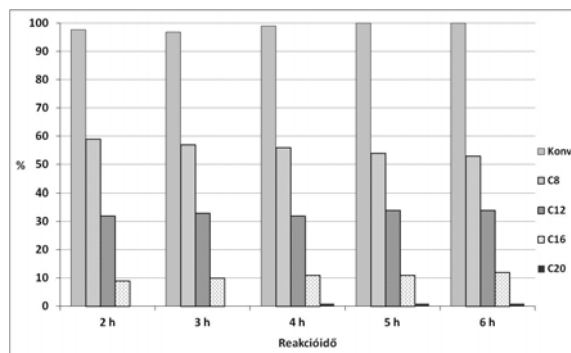
6. ábra
 Izobutén oligomerizációja
 SILP-5 jelenlétében

Ezután vizsgáltuk a reakciókörülmények (hőmérséklet és reakcióidő) változtatásának hatását az oligomerizációra a rögzített ionfolyadékok jelenlétében. A SILP-2 katalizátor használatakor már 1 óra után is teljes átalakulást tapasztaltunk ($TOF=57,5 \text{ h}^{-1}$) (7. ábra). SILP-5 katalizátor jelenlétében ugyan a konverzió 98% felett volt már 1 óra elteltével is, teljes átalakulást csak 5 óra után kaptunk (8. ábra). Hosszabb reakcióidő alkalmazásakor mindkét esetben változott kissé a reakció szelektivitása a magasabb szénatomszámú oligomerek javára.



7. ábra

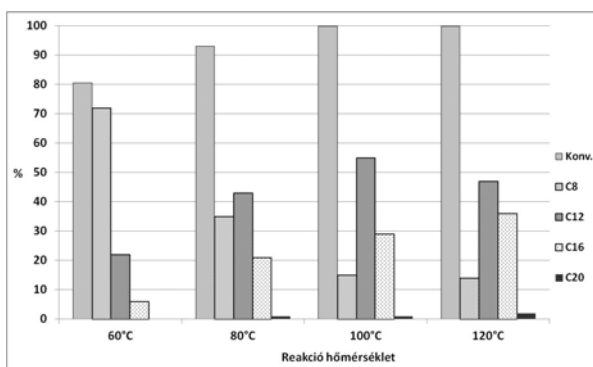
Izobutén oligomerizációja SILP-2 jelenlétében különböző reakcióidők mellett



8. ábra

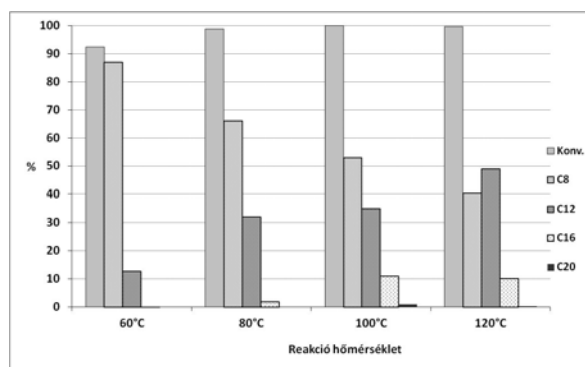
Izobutén oligomerizációja SILP-5 jelenlétében különböző reakcióidők mellett

A hőmérséklet változtatásának hatását a 9. és 10. ábra mutatja. Mindkét katalizátorral teljes átalakulást sikerült elérnünk 100 °C-on, de a butil-imidazol tartalmú katalizátorral már 60 °C-on is 90% felett volt a konverzió. Ezen a hőfokon mindkét esetben jó C₈ szelektivitást tapasztaltunk. A hőmérséklet növekedésével a magasabb szénatomszámú oligomerek aránya nőtt.



9. ábra

Izobutén oligomerizációja SILP-2 jelenlétében különböző hőmérsékleten



10. ábra

Izobutén oligomerizációja SILP-5 jelenlétében különböző hőmérsékleten

ÖSSZEFOGLALÁS

Az eredmények alapján a szilikagél hordozóhoz rögzített Brønsted sav típusú ionfolyadékok az izobutén oligomerizációjának alkalmas katalizátorai. A rögzítés következtében a katalizátor kezelése lényegesen egyszerűbb, szükséges mennyisége kisebb.

Az oligomerizáció szelektivitását több tényező is befolyásolja: függ az imidzolium kation N-alkil láncának hosszától, a hordozó előkezelésének hőmérsékletétől valamint az oligomerizáció hőmérsékletétől. A reakciókörülmények és a katalizátorok alkalmas megválasztásával juthatunk a kívánt termékekhez. Kiváló C₈ szelektivitás érhető el a SILP-5 katalizátorral 60 °C-on, míg a SILP-2 használata 100 °C-on jó eredményeket ad a C₁₂₊ termékek előállításában.

Mindez azt mutatja, hogy e katalizátorok rugalmasan alkalmazhatók a piaci igényeknek megfelelően.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Jelen cikk a TAMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-projekt keretében készült. A projekt a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] G. A. Olah, A. Molnár, *Hydrocarbon Chemistry* (2nd edition). John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003, pp. 723.
- [2] J. H. Coetzee, T. A. Mashap, N. M. Prinsloo, J. D. Rademan, An improved solid phosphoric acid catalyst for alkene oligomerization in a Fischer–Tropsch refinery, *Appl. Catal. A*, 2006, 308, 204-209.
- [3] M. L. Honkela, A. Root, M. Lindblad, A. O. I. Krause, Comparison of ion-exchange resin catalysts in the dimerisation of isobutene, *Appl. Catal. A*, 2005, 295, 216-223.
- [4] J. W. Yoon, S. H. Jhung, J. S. Chang, Trimerization of isobutene over solid acid catalysts: comparison between cation-exchange resin and zeolite catalysts, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 2008, 29, 339-341.
- [5] K. Hauge, E. Bergene, D. Chen, G. R. Fredriksen, A. Holmen, Oligomerization of isobutene over solid acid catalysts, *Catal. Today*, 2005, 100, 463-466.
- [6] M. Di Girolamo, M. Marchionna, Acidic and basic ion exchange resins for industrial applications, *J. Mol. Catal. A*, 2001, 177, 33-40. (b) R. Alcántara, E. Alcántara, L. Canoira, M. J. Franco, M. Herrera, A. Navarro, Trimerization of isobutene over Amberlyst-15 catalyst, *React. Funct. Polym.* 2000, 45, 19-27.
- [7] M. Golombok, J. D. Bruijn, *Appl. Catal. A*, Catalysts for producing high octane-blending value olefins for gasoline, 2001, 208, 47-53.
- [8] J. W. Yoon, J. H. Lee, J. S. Chang, D. H. Choo, S. J. Lee, S. H. Jhung, Trimerization of isobutene over zeolite catalysts: Remarkable performance over a ferrierite zeolite, *Catal. Commun.* 2007, 8, 967-970.
- [9] M. Bjørgen, K. P. Lillerud, U. Olsbye, S. Bordiga, A. Zecchina, *J. Phys. Chem. B*, 1-butene oligomerization in Brønsted acidic zeolites: Mechanistic insights from low-temperature in situ FTIR spectroscopy, 2004, 108, 7862-7870.
- [10] J. S. Lee, J. W. Yoon, S. B. Halligudi, J. S. Chang, S. H. Jhung, *Appl. Catal. A*, Trimerization of isobutene over WO_x/ZrO_2 catalysts, 2009, 366, 299-303.
- [11] F. Tzompantzi, A. Mantilla, G. Del Angel, J. M. Padilla, J. L. Fernández, J. A. I. Díaz-Góngora, R. Gómez, NiO–W₂O₃/Al₂O₃ catalysts for the production of ecological gasoline: Effect of both NiO and the preparation method on the isobutene oligomerization selectivity, *Catal. Today*, 2009, 143, 132-136.
- [12] J. W. Yoon, J. S. Lee, S. H. Jhung, K. Y. Lee, J. S. Chang, Oligomerization of isobutene over aluminum chloride-loaded USY zeolite catalysts, *J. Porous Mater.*, 2009, 16, 631-634.
- [13] B. Nkosi, F. T. T. Ng, G. L. Rempel, The oligomerization of 1-butene using NaY zeolite ion-exchanged with different nickel precursor salts, *Appl. Catal. A*, 1997, 161, 153-166.
- [14] A. Brückner, U. Bentrup, H. Zanthoff, D. Maschmeyer, The role of different Ni sites in supported nickel catalysts for butene dimerization under industry-like conditions, *J. Catal.*, 2009, 266, 120-128.
- [15] X. Zhang, J. Zhong, J. Wang, L. Zhang, J. Gao, A. Liu, Catalytic performance and characterization of Ni-doped HZSM-5 catalysts for selective trimerization of n-butene, *Fuel Proc. Techn.*, 2009, 90, 863-870.
- [16] J. K. Jeon, S. K. Park, Y. K. Park, Effects of phosphorous promoters on catalytic performance for oligomerization of butene over Ni-based catalysts, *Catal. Today*, 2004, 93-95, 467-470.
- [17] G. G. Podrebarac, F. T. T. Ng, G. L. Rempel, The effect of butadiene and reaction conditions on the dimerization of 1-butene over NiY zeolite, *Appl. Catal. A*, 1996, 147, 159-173.
- [18] G. A. Foulds, A. M. A. Bennet, M. L. Niven, D. A. Thornton, K. J. Cavell, S. Desjardins, E. J. Peacock, Catalytic olefin oligomerization activity of a series of trialkylphosphine and triphenylphosphine derivatives of the nickel (ii) complexes of 4-thioxo-2-pentanoate and 2,4-pentanedithionate, *J. Mol. Catal.* 1994, 87, 117-136.
- [19] K. Nomura, M. Ishino, M. Hazama, G. Suzukamo, Efficient synthesis of 2,3-dimethylbutenes by dimerization of propylene using nickel-phosphine catalyst in the presence of strong sulfonic acids and/or dialkyl sulfates. Remarkable effect of strong sulfonic acids and/or dialkyl sulfates Oligomerization of isobutene over aluminum chloride-loaded USY zeolite catalysts, *J. Mol. Catal. A*, 1997, 126, L93-L97..
- [20] F. A. Nasirov, F. M. Novruzova, A. M. Aslanbeili, A. G. Azizov, Ionic liquids in catalytic processes of transformation of olefins and dienes, *Petroleum Chemistry*, 2007, 47, 309-348.
- [21] Y. Chauvin, H. Olivier, C.N. Wyrvalski, L.C. Simon, R.F. de Souza, Oligomerization of n-butenes catalyzed by nickel complexes dissolved in organochloroaluminate ionic liquids, *J. Catal.* 1997, 165, 275-278.
- [22] D. Thiele, R. F. de Souza, The role of aluminum species in biphasic butene dimerization catalyzed by nickel complexes, *J. Mol. Catal. A*, 2007, 264, 293-298.
- [23] M. Eichmann, W. Keim, M. Haumann, B. U. Melcher, P. Wasserscheid, Nickel catalyzed dimerization of propene in chloroaluminate ionic liquids: Detailed kinetic studies in a batch reactor, *J. Mol. Catal. A*, 2009, 314, 42-48.

- [24] K. M. Song, H. Y. Gao, F. S. Liu, J. Pan, L. H. Guo, S. B. Zai, Q. Wu, Ionic liquid-supported bis-(salicylaldimine) nickel complexes: Robust and recyclable catalysts for ethylene oligomerization in biphasic solvent system, *Catal. Lett.*, 2009, 131, 566-573.
- [25] P. Wasserscheid, C. Hilgers, W. Keim, Ionic liquids—weakly-coordinating solvents for the biphasic ethylene oligomerization to α -olefins using cationic Ni-complexes, *J. Mol. Catal. A*, 2004, 214, 83-90.
- [26] A. K. Abdul-Sada, P. W. Ambler, P. K. G. Hodgson, K. R. Seddon, N. J. Stewart, *Ionic Liquids*, WO9521871, 1995 (BP Chemicals Ltd).
- [27] Y. Gu, F. Shi, Y. Deng, SO₃H-functionalized ionic liquid as efficient, green and reusable acidic catalyst system for oligomerization of olefins, *Catal. Comm.*, 2003, 4, 579-601.
- [28] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications, *Appl. Catal. A*, 2010, 373, 1-56.
- [29] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, Supported ionic liquids: versatile reaction and separation media *Top. Catal.*, 2006, 40, 91-102.
- [30] K. Funabiki, T. Komeda, Y. Kubota, M. Matsui, *Tetrahedron*, Brønsted acid ionic liquid-catalyzed direct benzylation, allylation and propargylation of 1,3-dicarbonyl compounds with alcohols as well as one-pot synthesis of 4H-chromenes, 2009, 65, 7457-7463
- [31] T. L. T. Bui, W. Korth, S. Aschauer, A. Jess, Alkylation of isobutene with 2-butene using ionic liquid as catalyst, *Green Chem*, 2009, 11, 1961-1967.

Egyedi fehérje nanorészecskék orvosi alkalmazása: hatóanyag átjuttatás a vér-agy gáton

Biomedical Application of Single Protein Nanoparticles: Transport Through the Blood Brain Barrier

Aplicații medicale ale unor nanoparticule proteice: transferul substanțelor active prin bariera hemato-encefalică

HEGEDÜS Imre¹, FARAGÓ Eszter², Prof. Dr. KÁLMÁN Mihály³, Prof. Dr. NAGY Endre¹

¹Pannon Egyetem, Műszaki Informatika Kar, Műszaki Kémiai Kutató Intézet
Egyetem u. 2. P. O. Box 158, H-8200 Veszprém, Hungary, tel.: +36-88/624-040,
e-mail: nagy@mukki.richem.hu, honlap: www.richem.hu

²Eötvös Loránd Tudományegyetem., Fizikai Kémia Intézet, 1518 Budapest 112, P.O.Box 32. Hungary

³Semmelweis Orvostudományi Egyetem, Anatómiai, Szövet- és Fejlődéstani Intézet,
1450 Budapest, Tűzoltó u. 58, P.O. Box 98. Hungary

ABSTRACT

Single protein nanoparticles means, that each individual protein molecule is covered with a nanometer scale polymer layer. Our previous studies show that this layer does not reduce seriously the enzymatic function of protein molecules, but can stabilize this structure. Single albumin nanoparticles can pass through the blood brain barrier in rat. Polymer nano-layer around protein molecules has two functions: 1) stabilizes the ternary structure of proteins 2) carries the proteins as drugs through the blood brain barrier.

ÖSSZEFOGLALÓ

Az egyedi fehérje nanorészecskék esetében minden egyes fehérje molekulát néhány nanométer vastag polimer réteggel vonunk be. Korábbi vizsgálataink szerint ez a réteg nem csökkenti jelentősen az enzimek működését, de stabilizálja azok szerkezetét. Egyedi albumin nanorészecskék patkányban átjutnak a vér-agy gáton. A fehérje molekulák körül kialakított polimer nano-rétegnek két funkciója is van: 1) stabilizálja a fehérjék harmadlagos szerkezetét 2) hatóanyag hordozóként átjuttatja a fehérjéket a vér-agy gáton.

Kulcsszavak: egyedi fehérje nanorészecskék, hatóanyag hordozó, bovin serum albumin, vér-agy gát

1. BEVEZETÉS

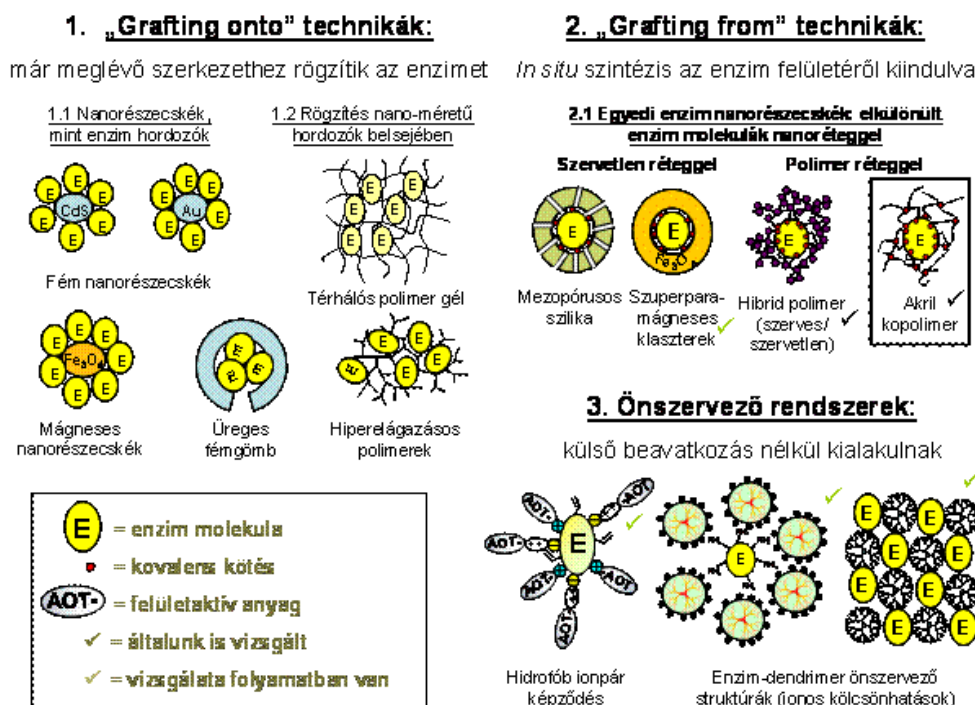
Az egyedi fehérje nanorészecskék először az ipari enzim stabilizálás területén jelentek meg, mint egyedi enzim nanorészecskék. Az iparban egyre növekvő jelentőséget tulajdonítanak az enzimeknek, mint biokatalizátoroknak, mert nagyon specifikusak és szelektívek. Hátrányuk viszonylag nagy érzékenységük és rövid élettartamuk a hagyományos katalizátorokhoz képest. Ez jelentősen behatárolja alkalmazhatóságukat. A legintenzívebben kutatott területek a gyógyszerek, finomvegyszerek előállítása, mosószer alapanyagok, bioérzékelők, bioszabályozók, biotisztítók, fehérje emésztés és elemzés, bioüzemanyag cellák készítése [1].

Az enzimek behatárolt élettideje korlátozza alkalmazhatóságukat. Az élettidő növelése alapvető valamennyi felhasználás számára. Hosszabb élettidővel rendelkező enzimekből kevesebb mennyiség elegendő, ugyanakkor növekedik az enzim reaktorok működési ideje és kibővülnek az enzim újrafelhasználás lehetőségei is. Az enzimek stabilitásának (élettidejének) növelésére a kezdetektől fogva számos kísérlet történt. Az egyik ilyen lehetőség az enzimek stabilizálása szempontjából az enzimek hordozóhoz történő rögzítése (enzim immobilizáció). Az enzim immobilizáció az enzim molekulának nagy szerkezetek üregeibe vagy felületére való rögzítését jelenti egyszerű adszorpcióval, illetve kovalens kötással [2, 3]. Az enzim molekula és a gazda anyag közötti több ponton történő kötés csökkenti az enzim harmadlagos szerkezetének széttekeredési (un-

folding) mechanizmusait és ilyen módon növeli az enzim működésének stabilitását [4]. Az enzim módosítás az enzim molekula olyan kovalens reakciójával definiálható, amely funkciós csoportok vagy polimerek felszínhez kötődésével megváltoztathatja a felszíni tulajdonságokat és az enzim stabilabb működését eredményezheti [4-7]. A fehérje mérnökség a fehérje aminosav szekvenciájának molekuláris biológiai módszerekkel történő megváltoztatását jelenti (pl. irányított evolúció vagy helyspecifikus mutagenézis) egy stabilabb belső szerkezet elérése érdekében [8-11]. A reakcióközeg mérnökség ezzel szemben az enzim körüli közeg változtatásával módosítja az enzim szerkezetét. Alkalmazhatunk nem vizes reakcióközeget, vagy változtathatjuk a reakcióközeg ionösszetételét [5, 12-13]. Az enzim rögzítése a katalizátor újrafelhasználás, a folyamatos működés és a termék tisztítás szempontjából is jelentős. A rögzített enzimeknek azonban gyakran kicsi az aktivitása [14-15].

1.1. Enzimek stabilizálása nano-méretű hordozóval

Az enzim működés hatékonysága javítható a hordozó anyag szerkezetének változtatásával, vagy a hordozó méretének csökkentésével. A kisméretű hordozó részecskék nagyobb felületet biztosítanak az enzim rögzítéséhez, valamint az enzimek a hordozókkal együtt nem tekinthetők már külön (szilárd) fázisnak az oldatban, ennek következtében a nano-méretű részecskék viszonylag szabad diffúziója az oldatban segíti az enzimek hatékonyabb működését [16].

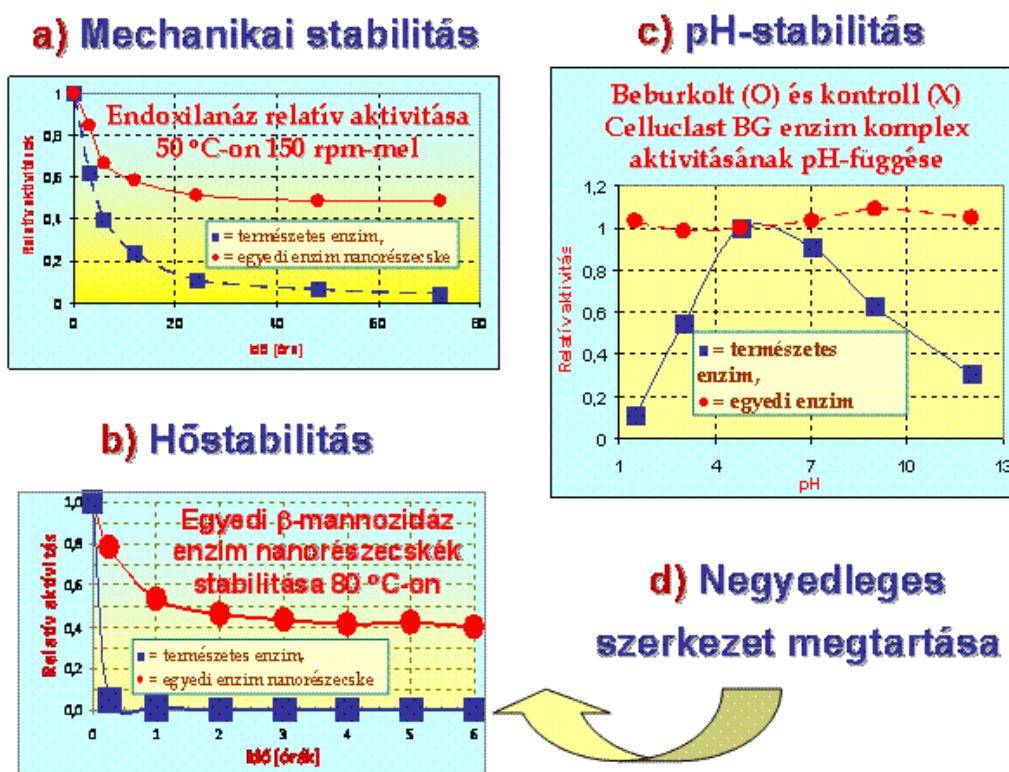


1. ábra

Nano-méretű hordozóval történő enzim stabilizálás technikái

Az enzimek nanoméretű hordozóhoz történő rögzítésének technikái az utóbbi évtizedben rendkívül széles spektrumú és intenzív fejlődésen mentek keresztül. Három alapvető technológiát különböztethetünk meg: a) az enzim rögzítése egy már előzetesen előállított nanorészecskéhez, vagy nano-gél belsejébe történő juttatása („grafting onto” technikák), b) a stabilizáló nanoréteget közvetlenül az enzim felületéről kiindulva szintetizáljuk („grafting from” technikák) c) megemlíthetjük még az ún. „önszervező rendszereket”, amelyek esetében a kívánt nanobiokompozit anyag a komponensek hozzáadása után külső beavatkozás nélkül spontán módon kialakul (1. ábra) [17]. Az enzimek a „grafting onto” módszerrel rögzíthetők fém tartalmazó [18, 19], illetve mágneses nanorészecskékhez [20] (1. ábra: 1.1). Speciális lehetőség üreges fém részecske belsejébe juttatni az enzim molekulákat [21]. Ezeknek a technikáknak az előnye, hogy egy külső mágnes segítségével az enzimek a művelet követően összegyűjthetők és újra felhasználhatóak. Elterjedt módja az enzim stabilizálásnak nano-méretű térhálós polimer (ún. nanogél) belsejébe juttatni az enzimeket [22], ugyanakkor hiperelágazásos polimerek is képesek enzimeket felvenni belső üregeikbe [23] (1. ábra: 1.2). A „grafting from” módszerrel a fehérje molekulák felületéről kiindulva történhet a hordozó kialakítása. Ebben az esetben

a hordozót in situ szintézissel állítjuk elő és az általában teljesen körülveszi az enzimet. A „grafting from” módszerrel előállított monomolekuláris nanogéleket egyedi enzim nanorészecskének nevezzük, ha a beburkolt molekula enzim, általánosságban egyedi fehérje nanorészecskének, ha a beburkolt óriásmolekula fehérje természetű. Az egyedi enzim nanorészecskék különálló, néhány nanométeres, az enzim méretével összevethető vastagságú burokokban tartalmazzák az enzim molekulákat, amelyek a burok stabilizáló hatása miatt stabilisabbak és aktivitásuk sem csökken jelentős mértékben [24, 25]. Az így átalakított enzim molekulák egy-két nagyságrenddel stabilisabb katalitikus aktivitást mutatnak és a szubsztrátum szabad mozgása sem korlátozódik [24, 25, 26, 27]. A „grafting from” technikával előállított nanobiokompozitokat (más néven egyedi fehérje nanorészecskéket) osztályozhatjuk a fehérjék felületén kialakított burok típusa szerint (1. ábra: 2.1). A burok lehet pórusos szeretlen anyag (mezopórusos szilika [28]), vagy szuperparamágneses tulajdonságokkal rendelkező, tehát külső mágneses térre reagáló, de mágneses tulajdonságait mágneses tér nélkül elvesztő kluszterekkel beburkolt enzimek [29] (1. ábra: 3.) Az egyedi fehérje nanorészecskék körül kialakított burok lehet térhálós polimer gél (szerves-szeretlen hibrid szilika gél [24, 25, 26], vagy akrilamid-biszakrilamid térhálós gél [27], 1. ábra: 2.1).



2. ábra

Polimer réteggel stabilizált egyedi enzim nanorészecskék enzim stabilizáló funkciói

További lehetőség a nano-méretű hordozókkal történő enzim stabilizálás megvalósítására önszervező rendszerek kialakítása. Ebben az esetben külső beavatkozás nélkül kialakulnak olyan struktúrák, amelyek stabilizálják a fehérjét. A rendszer általában reverzibilis, ionos kölcsönhatások révén stabilizálódik. A fehérjékhez hozzáadott stabilizáló ágensek lehetnek detergensok, foszfolipidek, polimerek [30], vagy dendrimerek (1. ábra: 3.) Kis mennyiségű, a reakcióelegyben jelen lévő enzim moláris mennyiségével összevethető mennyiségű felületaktív anyagot (AOT detergens), valamint kétértékű pozitív ionokat (Ca^{2+}) hozzáadva, enyhe keverést követően kialakul egy ún. hidrofób ionpár („hydrophobic ion pair” complex, más néven surfoplex), amelynek következtében a fehérje töltéssel rendelkező felületi csoportjait a felületaktív anyag segítségével lefedik és az egész ionpár-komplex felülete teljesen apoláris lesz, vízben oldhatatlanná válik, azonban kitűnően oldódik hexánban, vagy más apoláris oldószerekben [31], ugyanakkor jelentős stabilizáló funkcióval is bír [32] (1. ábra). Sikerült létrehozunk dendrimer-enzim önszervező rendszereket 3.5 és 4.5 generációjú karboxil végcsoportokat tartalmazó poliamidoamin (PAMAM) dendrimerekkel. A hozzáadott dendrimer és enzim moláris arányától függően különböző struktúrájú enzimek alakultak ki (1. ábra).

1.2. Az egyedi fehérje nanorészecskék funkciói

Az egyedi enzim nanorészecskék segítségével történő enzimstabilizálás lehetőségei közül eddig a szerves/szerveetlen hibrid polimerrel [24, 25, 26], illetve a szerves akril kopolimerrel [27] történő burokképzést tanulmányoztuk. Az ilyen módon kialakított polimer nanoréteg az enzimek körül többféle funkcióval is rendelkezhet.

1) Korábbi vizsgálataink során a polimer réteg enzim stabilizáló funkcióját tanulmányoztuk. A kísérleti eredmények megerősítették, hogy mind a szerves/szerveetlen polimer réteg, mind pedig az akril kopolimer réteg rendelkezik enzimstabilizáló funkcióval. Mindkét fajta polimer réteg képes stabilizálni egyedi enzimeket, több különböző enzim párhuzamos működésével funkcionáló multifunkcionális multienzim komplexeket (pl. celluláz multienzim komplex). A lebontott szubsztrátum mérete lehet nagy is, természetes kristályos cellulóz molekulákat is sikerült lebontani. Továbbá megállapíthatjuk, hogy a polimer réteg stabilizáló funkciója többértű. Beszélhetünk a) mechanikai stabilitásról: amikor az enzim természetes működési hőmérsékletén, de intenzív rázatás (150 rpm) mellett jelentős mértékben megnövekedik az egyedi enzim nanorészecskék stabilitása (2. ábra). Megkülönböztethetünk emellett még b) hőstabilitást: olyan magas hőmérsékleten (80 °C), ahol a természetes enzimek már néhány perc alatt denaturálódnak, az egyedi enzim nanorészecskék megőrzik stabilitásukat a természetes enzimek életidejének akár százszorosáig (2. ábra). c) Ugyanakkor extrém pH-értékeken (pH = 1,5 és pH = 12,5 között) is megőrzik eredeti aktivitásukat. A természetes enzimek az erősen savas és lúgos pH értékeken szintén denaturálódnak, aktivitásuk elvész. d) A kísérleti eredmények tanúsága szerint olyan enzimek esetében, amelyek monomerként nem aktívak, hanem csak több enzim molekula által kialakított ún. negyedleges szerkezetekben aktívak, egyedi enzim nanorészecskéként mérhető aktivitásuk. Például a *Thermobifida fusca* fajból izolált β -xilozidáz enzimek monomerként nem aktívak, hanem legalább dimer kell az aktivitásukhoz, de teljes aktivitás értéket tetramer formában mutatnak. Az egyedi enzim nanorészecskéként történő stabilizálást követő aktivitás azt bizonyítja, hogy az enzim molekulák körül kialakított polimer burok nem befolyásolja a negyedleges szerkezetet, képesek a finomabb kölcsönhatások is kialakulni a stabilizálást követően. Valószínűleg a művelet során a már kialakult tetramer egységeket burkolják be.

Az enzim stabilizáló funkció mellett felmerült annak a lehetősége, hogy az egyedi enzim nanorészecskéket stabilizáló néhány nanométer vastagságú polimer háló további funkciókkal is rendelkezik.

2) A szakirodalom tanulmányozása során kiderült, hogy mind a metakriloxi-propil [33] csoportokat tartalmazó, mind az akril kopolimereket [34] elterjedten használják gyógyszer-hordozókként és rendelkeznek azokkal a tulajdonságokkal, amelyek a hatóanyagnak a célszervbe történő juttatásához szükségesek. Vagyis átjutnak a biológiai membránokon, nem toxikusak és nem immunogének [35, 36]. Ezek a gélek azonban nagyobb méretűek voltak és csupán kis molekulák szállítására használták őket. Egyedi fehérje nanorészecskék formájában a hatóanyag szállító funkciójukat még senki sem vizsgálta. Fehérjék, mint gyógyszer hatóanyagok transzportjára az élő szervezetben sok esetben használnak polimer hordozókat [37]. Azonban ezek a hordozók jóval nagyobb (többnyire mikrométeres) mérettartományban helyezkednek el. A polimer hordozó segítségével a szervezetbe juttatott fehérje hatóanyagoknak ugyanakkor nagyon rövid az élettartamuk, a szervezetből hamar kiürülnek, vagy lebomlanak, mielőtt a hatásukat megfelelően ki tudnák fejteni. Ezek a hagyományos fehérje hordozó polimerek ugyanis a fehérjéket nem stabilizálják, hanem a fehérjék csupán bediffundálnak és viszonylag gyenge kölcsönhatásokkal megrekednek a polimer hálók belső üregeiben. Felmerült a kérdés, hogy az akril, illetve szilil funkciók csoportokkal rendelkező polimerek képesek-e átjuttatni a biológiai membránokon fehérje természetű hatóanyagokat egyedi fehérje nanorészecskék formájában.

Az egyedi fehérje nanorészecskék gyógyszer hatóanyag hordozó funkciójának vizsgálatát a biológiai membránokon történő átjutásának vizsgálatával kezdtük. A gyógyszer hordozó anyagok egyik legfontosabb tulajdonsága a gyógyszer hatóanyag átjuttatása olyan biológiai membránokon, amelyek normál esetben nehezen átjárhatóak. Az emberi szervezetben az egyik legnehezebben átjárható biológiai határfelület (barrier) a vér-agy gát. A gyógyszer hatóanyagok [38], különösen a peptid és fehérje természetű hatóanyagok [39] átjuttatása a vér-agy gáton ezért intenzíven kutatott terület. Célul tűztük ki egyedi fehérje nanorészecskék átjuttatását a vér-agy gáton, hogy bizonyíthassuk, a fehérje nanorészecskéket körülvevő polimer réteg gyógyszer-hordozó funkcióval is rendelkezik.

2. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

2.1. Anyagok

2.1.1. Vegyszerek

Akrilsav-klorid, 1,3-bisz-trisz-hidroximetil-metilamino-propán vagy Bis-Tris propane (Sigma), nátrium-bisz(2-etilhexil)szulfoszukcinát vagy aerosol OT (AOT) (Fluka), dinátrium-hidrogénfoszfát, kálium-dihidrogénfoszfát, kalcium-klorid, 2-propanol, n-hexán (Spektrum-3d, Scharlau), metakriloxipropil-

trimetoxiszilán (MAPS), 2,2-azobis(2,4-dimetilvaleronitril) (Fluka), akrilamid-biszakrilamid mix (1:10, Sigma, ill. házilag összekevert biszakrilamid hozzáadásával, Sigma), tetrametil-etiléndiamin (Sigma), 3,5-dinitrozalicilsav (Sigma), nátrium-metabiszulfid (Spektrum-3D), fenol (Sigma), nátrium-peroxo-diszulfát (Sigma), fluoreszcein-izotiocianát (Fluka), bovin serum albumin (Sigma).

2.1.2. Műszerek

Az enzimek koncentrációjához, aktivitáshoz, valamint stabilitáshoz szükséges abszorbancia értékeket Biochrom 4060 spektrofotométerrel (Pharmacia) mértük. Az egyedi enzim nanorészecskék előállításához a polimerizációs lépésnél Vilber Lourmat UV-lámpát használtunk (365 nm). Az elektronmikroszkópos felvételek JEOL-1200X transzmissziós elektronmikroszkóppal készültek (gyorsító feszültség 80 kV).

2.2. Módszerek

2.2.1. Az egyedi fehérje nanorészecskék előállításának módszere

Egy tipikus reakció a következőképpen játszódik le: 25 ml 10 mg/ml-es koncentrációjú BSA-oldatot készítünk pH = 7,15 120 mM-os foszfát pufferben. (Háromszor ioncserélt vizet használunk, fajlagos vezetőképesség: $\rho = 8,15 \mu\text{S}$.) Szobahőmérsékleten 3 mg fluoreszcein-izotiocianátot adtam a feloldott BSA-hoz és mágneses kevertetés mellett 2 órán keresztül reagáltattam szobahőmérsékleten. Az el nem reagált FITC eltávolítására dialízist végeztem. A dialízishez 10 kDa-os vágóéllal rendelkező, 12 mm-es átmérőjű dialízis csövet használtam. A dialízist 2 x 6 órán keresztül 4 °C-on végeztem 1,5 l 120 mM-os pH = 7,15 foszfát-pufferrel végeztem, az el nem reagált festékmolekulákra vonatkozóan összesen 10000 x hígítást értem el.

A BSA fehérjék felületének módosításához 0 °C-ra hűtöttem az elegyet és állandó kevertetés mellett 100 μl akrilsav-kloridot adtam hozzá. Oxigén-mentesített vízben, N₂-atmoszférában 152 μl ml 10:1 arányú akrilamid: biszakrilamid elegyet adtam hozzá, majd 45,8 mg ammónium-peroxo-diszulfátot adtam, majd miután összekeveredtek, 2 μl TEMED iniciátorral indítottam a polimerizációs reakciót. A reagáltatást szobahőmérsékleten 6 órán keresztül végeztem.

Az el nem reagált monomerek és a reagensek eltávolítására ismét dialízist végeztem (10 kDa-os vágóéllal rendelkező, 12 mm-es átmérőjű dialízis csővel). A dialízist most is 2 x 6 órán keresztül 4 °C-on végeztem 1,5 l 120 mM-os pH = 7,15 foszfát-pufferrel végeztem (összesen 10000 x hígítás).

2.2.2. Állatkísérletek

Az állatkísérletekhez 200-250 g-os Wistar típusú felnőtt patkányokat használtunk mindkét nemből. Az állatokon mély ketamin-xilazinos altatást végeztünk (intramuszkulárisan 20-80 mg/kg testtömeg). Altatás után a patkányok hasfalán ejtett metszést követően a beleket félrehajtva a kísérleti anyagot a vena cava inferiorba juttattuk (1 ml/100 g testtömeg mennyiségben 5 mg/ml egyedi albumin nanorészecskét tartalmazó oldatot, illetve 5 mg/ml kontroll albumint tartalmazó oldatot 1 percen belül). A kettős festés esetében (ld. 6. ábra) két kontrollt csináltunk. Az egyik kontroll ugyanúgy 5 mg/ml-es koncentrációjú albumin oldat volt, a másik 1%-os rodamin oldat. A kettős festés esetében a beadott oldat 5 mg/ml egyedi albumin nanorészecske mellett 1% rodamin is tartalmazott.

1, 2, 3, 10 és 30 perc elteltével az állatokat leöltük és az agyukat 0,1 M-os Na-foszfát pufferben (pH = 7,4) oldott 4%-os paraformaldehid oldatban 48 órán keresztül fixáltuk. A formalinban fixált agyakon Vibrotome készülékkel 50 μm vastagságú koronális metszeteket készítettünk. A fluoreszcens mikroszkópiát Olympus BX-51 fluoreszcens mikroszkóppal végeztük, a fényképeket DP50 digitális kamerával készítettük (mindkettő Olympus Optical Co. Ltd, Tokyo, Japan).

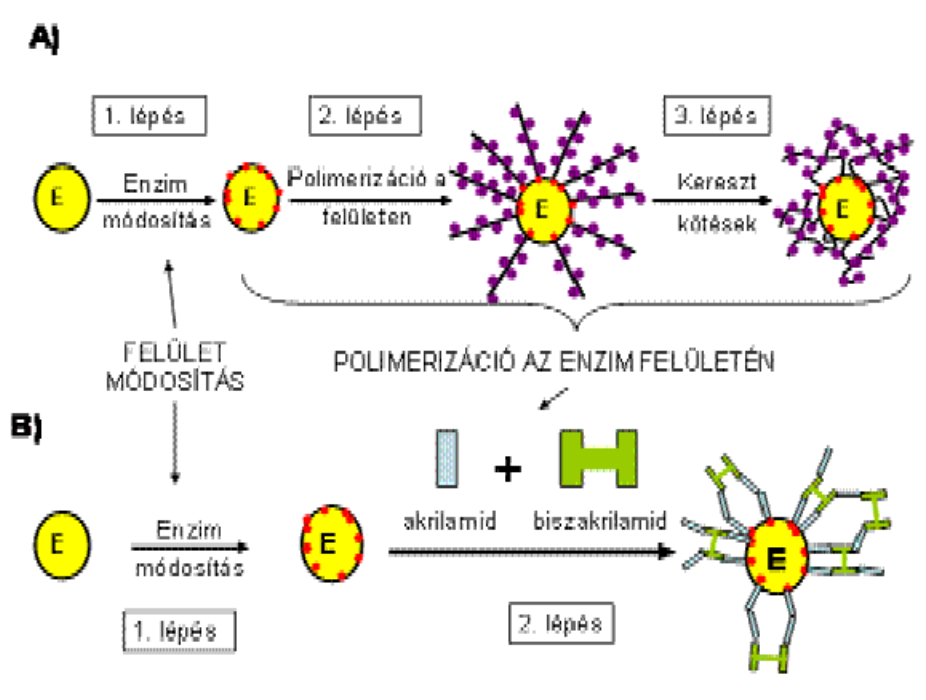
3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.1. Hatóanyag hordozónak alkalmazható egyedi fehérje nanorészecskék előállítása

Az egyedi enzim nanorészecskék előállításával kapcsolatban korábban kétfajta módszert tanulmányoztunk (3. ábra). Mindkét módszer esetében a fehérje molekulák felületéről kiindulva történik a polimer réteg kialakítása. A Kim és munkatársai [24] által kidolgozott módszer három lépésből áll. Az enzim felületét az első lépésben akrilsav-kloriddal vizes közegben módosítjuk úgy, hogy a fehérje molekulák felületén található primer aminosav csoportok (pl. a lizin aminosav oldalláncában található amino csoport) elreagálnak és akril csoportok alakulnak ki a helyükön (3. ábra). A felület-módosított fehérjét a korábban említett hidrofób ionpárosodás (hydrophobic ion pairing) módszerével (1. ábra) molekulárisan szerves oldószerben (hexánban) oldjuk úgy, hogy a fehérje molekulák apoláris felületi oldalláncai közvetlenül érintkezzenek az oldószerrel.

Ez ugyanis az apoláris oldószerben lejátszódó polimerizáció alapfeltétele. A hozzáadott metakriloxipropil-trimetoxiszilán (MAPS) monomerek 2,2-azobis(2,4-dimetilvaleronitril) iniciátor segítségével 360 nm-es UV-fény jelenlétében polimerizálódnak. A polimer szálak a kompozit termék vizes közegbe juttatásával keresztkötések alakítanak ki és létrejön a térhálós polimer réteg a fehérje molekulák körül. A bovin serum albumin molekulákat a hidrofób ionpárosodás módszerével [31] nem sikerült stabilizálni, a fehérje kicsapódott, ezért ezt a módszert a továbbiakban nem részletezzük.

A Yan és munkatársai által kidolgozott egyedi enzim nanorészecskéket előállító módszer [27] (3. ábra) első lépésében az enzim molekula felületén elhelyezkedő primer amino-csoportok alakulnak át vinil-csoportokká. A Yan és munkatársai által alkalmazott módszer esetében ezt a felület módosítást amino-antipirin jelenlétében N-akrilszukcimiddel hajtották végre és a reagenst dimetil-szulfidban oldják és azt kromatográfiásan távolítják el a reakcióbefejeződése után a reakció elegyből. A lépések egyszerűsítése érdekében ezt az első lépést módosítottam és akrilsav-kloridot reagáltattam a BSA molekulákkal 0 °C-on és a maradék, el nem reagált akrilsav-klorid a hőmérséklet emelkedésével spontán elbomlik, illetve a vízzel metil-akriláttá és sósavvá bomlik. A következő lépésben vizes közegben kialakítható a térhálós polimer réteg (3. ábra). A reakció módosításával elértük, hogy oldószer csere nélkül, közvetlenül a felület módosító lépést követően kialakítható legyen a polimer réteg a fehérje molekulák körül („one pot reaction”).



3. ábra

Az egyedi fehérje nanorészecskék előállításának módszerei A) három lépésben Kim és munkatársai szerint [24] B) két lépésben Yan és munkatársai szerint [27]

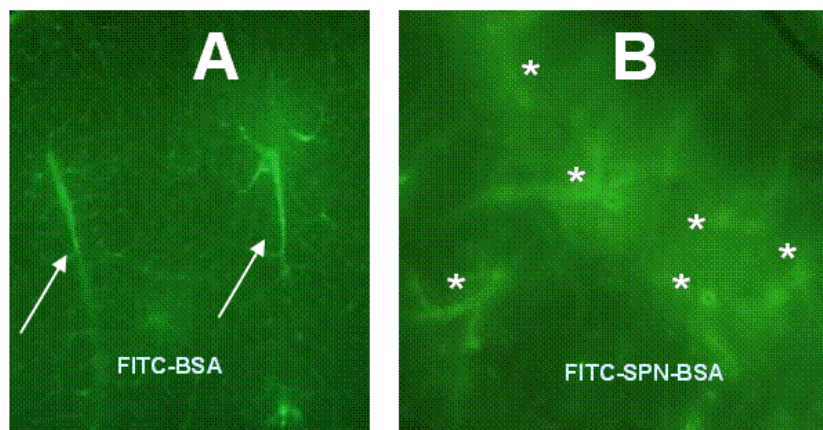
3.2. Egyedi BSA nanorészecskék átjutása a vér-agy gáton

A kísérletben használt bovin serum albumin molekulák megfestéséhez fluoreszcein-izotiocianát (FITC) fluoreszcens festéket használtunk. A FITC molekula a fehérjék festésekor szintén a primer aminos csoportokhoz kötődik. Mivel a felületmódosításhoz szükséges akrilsav-kloridot a bomlékonysága miatt mintegy százszoros feleslegben adjuk hozzá a reakció elegyhez, először a festést végeztük el 1:1 FITC: BSA molarányban adagolva. Ezt követően történt a fentiekben részletezett lépéssorozat az egyedi fehérje nanorészecskék kialakítására.

10 perccel a kísérleti anyag beadása után a metszeteken az erek körül a fluoreszcein-izotiocianáttal (FITC) megfestett egyedi albumin nanorészecskék (FITC-SPN-BSA) homályos felhőt alkotva az agyi erek körül helyezkednek el, már kijutottak a kapillárisokon és átjutottak a vér-agy gáton, henger alakban diffundálnak tovább a kapillárisok környezetéből az agy távolabbi irányába (4.A ábra, csillaggal jelölt területek). Összehasonlítva a kontroll anyaggal, 10 perc után a FITC-tal megfestett nanoréteg nélküli albumin (FITC-BSA) az erekben belül marad, ezért az erek kontúrjai élesen kirajzolódnak (4.B ábra, nyilak).

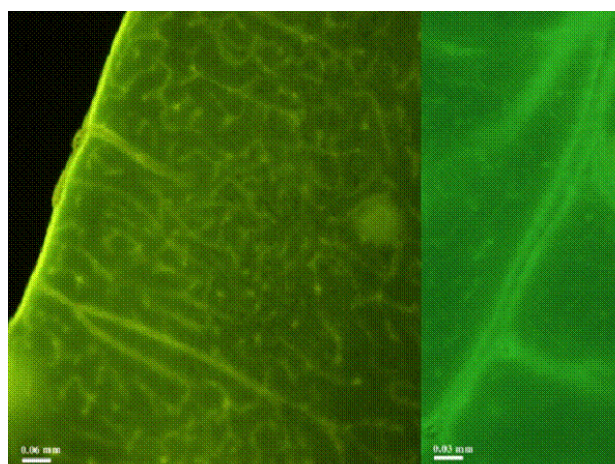
3.2.1. A vér-agy gáton történő átjutás pillanata

2-3 perccel a kísérleti anyag beadását követően a fluoreszcens mikroszkópiás felvételeken látható az a pillanat, amikor a FITC-tal festett egyedi albumin nanorészecskék éppen átjutnak a vér-agy gáton (5. ábra). Az ábra jobb oldalán látható nagyobb nagyításnál világosan kivehető az ér belső ürege, amely üres, mert a fluoreszcens anyag éppen átjutott rajta. Az ér fala, illetve a vér-agy gát képlete az erek körül élénken fluoreszkál, ami azt mutatja, hogy az egyedi albumin nanorészecskék éppen a vér-agy gáton való átjutás fázisában vannak.



4. ábra

Kontroll (B) és egyedi albumin nanorészecskék (B) átjutása a vér-agy gáton 10 perccel a beadást követően



5. ábra

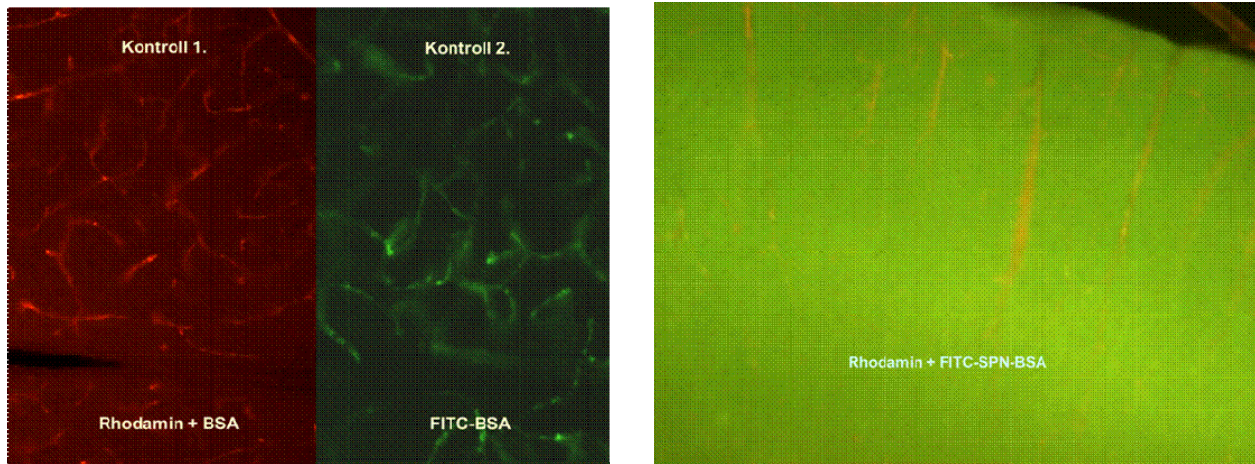
FITC-tal festett egyedi albumin nanorészecskék átjutása a vér-agy gáton 2-3 perc után. A kis felbontású metszet (A) látszólag nem különbözik élesen a kontrolltól, azonban a nagyított képen (B) látható, hogy a kísérleti anyag elhagyta az erek belső üregét és az érfalban, illetve a vér-agy gáton belül tartózkodik.

3.2.2. A vér-agy gáton történő átjutás kettős festéssel

Abban az esetben, ha az agy nem kap elegendő oxigént (hipoxia), a vér-agy gát átjárhatóvá válik. Annak a kizárására, hogy az oxigénhiányos állapot okozta az egyedi albumin nanorészecskék átjutását a vér-agy gáton, kettős festést alkalmaztunk. A FITC mellett jól elkülöníthető, piros színű fluoreszcenciát adó rodamin festéket használtunk (6. ábra).

Ennél a kísérletnél két vak próbát is végeztünk. Az egyik esetben rodamin adtuk a kísérleti állatoknak, majd fél órával a beadást követően leöltük őket és az agyukat a leírás szerint fixáltuk, majd metszeteket készítettünk belőlük (ld. 2.2.2 fejezet). Az eredmények azt mutatják, hogy ebben az esetben nem került át rodamin festék a vér-agy gáton (6. ábra, Kontroll 1). Második kontrollként FITC-tal megfestett nanorég nélküli bovin serum albumint adtunk a kísérleti állatoknak és a beadást követően fél órával a többivel analóg módon feldolgoztuk az agyukat. A szövettani kép (6. ábra, Kontroll 2) mutatja, hogy a FITC-BSA ebben az esetben sem jutott át a vér-agy gáton. Az erek a metszeten jól elkülöníthetők az agy állományától. A kísérletben egyszerre kaptak a kísérleti állatok rodamin festéket, amelyet nem kötöttünk semmihez, 1%-os koncentrációban, illetve

a FITC festékkel megfestett és zölden fluoreszkáló egyedi albumin nanorészecskéket (FITC-SPN-BSA konjugátumot) 5 mg/ml-es koncentrációban (1 mg/100 g testtömeg mennyiségben). A szövettani képen jól látható, hogy a két festék a beadás után 30 perccel már jól elkülönül egymástól. A FITC-SPN-BSA konjugátum már homogéneen eloszlik az agy állományában, az erek lumenében viszont nem található (6. ábra, lent). Ellenben a piros színű rodamin festék megmarad a véredények falán belül (ld. nyilak) és élesen elkülönül a környezetétől.



6. ábra

FITC-tal festett egyedi enzim nanorészecskék átjutása a vér-agy gáton (30 perc, kettős festés)

5. KÖVETKEZTETÉSEK

A kísérleti eredmények bizonyítják, hogy az egyedi fehérje nanorészecskéket körülvevő polimer réteg a fehérjék stabilizálásán kívül hordozó funkcióval is rendelkezhet. Néhány nanométer vastag polimer réteg is elegendő ahhoz, hogy specifikus szállító funkcióval rendelkezzen az élő szervezetben olyan nehezen, csak specifikus aktív transzporttal átjárható biológiai határfelületek (barrierék) esetében is, mint a vér-agy gát. (Számításaink szerint, valamint irodalmi adatok [27, kieg. anyag] alapján kijelenthetjük, hogy az egyedi fehérje nanorészecskéket körülvevő polimer burok mintegy 10 monomerből álló oligomer tüskéket tartalmaz, szám szerint 5-6 db oligomer szál/fehérje molekula, amely a fehérjék tömegének mintegy 10%-a).

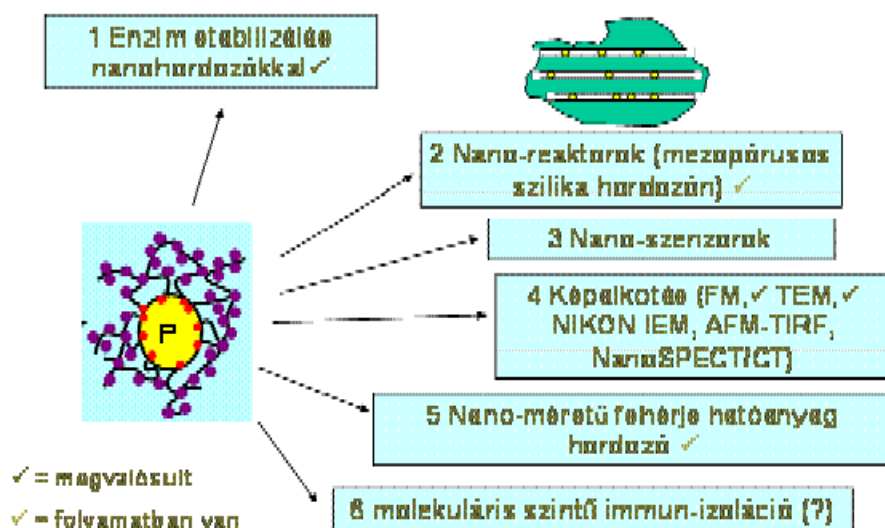
Összefoglalva elmondhatjuk tehát, hogy az egyedi fehérje nanorészecskéket körbeölelő polimer réteg multifunkcionális, eddigi eredményeink alapján legalább kétfajta funkcióval rendelkezik: 1) stabilizáló funkció. A polimer szálka között kialakuló keresztkötések megakadályozzák a fehérjék széttekeredését (unfolding) és azáltal növelik a fehérjék stabilitását. Ipari szempontból ez a technika elsősorban az enzimek stabilizálása szempontjából lehet hasznos. Megkülönböztethetünk a) mechanikai stabilitást, amikor optimális hőmérsékleten rázógéppel történő rázás mellett tapasztalunk a SPN-nél stabilitás növekedést (ld. 2.a ábra) b) hőstabilitást, amikor extrém magas hőmérsékleteken tapasztalhatunk stabilitás növekedést, amelyeken a természetes fehérjék már denaturálódnak (2.b ábra), c) pH-stabilitást, amikor erősen savas (pH = 1,5), illetve lúgos (pH = 12,0) pH-értékek mellett is tapasztalhatunk aktivitást (2.c ábra), valamint d) negyedleges szerkezet megőrzését (2.d ábra). 2) egy újonnan megismert funkciója a nano-rétegnek a biológiai membránon keresztül történő szállító funkció. 3) Folyamatban van annak megvizsgálása, hogy rendelkezik-e a polimer-nanoréteg a beburkolt fehérjékre vonatkozó molekuláris szintű immunizáló funkcióval.

Az egyedi fehérje nanorészecskék felhasználási területei tehát az ipari enzim stabilizáláson, illetve a mezopórusos szilika gélbe, mint hordozóba való rögzítésen (enzim alapú nano-reaktorok), valamint nanoméretű szenzorokként való alkalmazhatóságukon kívül tovább bővültek. Megvizsgáltuk különböző képalkotó eljárásokban, – úgymint fluoreszcencia mikroszkópia (FM), transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) – való felhasználhatóságukat (7. ábra).

6. TÁVLATI KILÁTÁSOK

Folyamatban van az egyedi fehérje nanorészecskék atomerő mikroszkópiával kombinált teljes visszaverődésen alapuló infravörös spektroszkópia (AFM-TIRF), illetve a térbeli és időbeli eloszlást egyaránt követni tudó nanoSPECT/CT berendezéssel történő vizsgálatuk (7. ábra). Jelenleg hemoglobin molekulákból állítunk elő egyedi fehérje nanorészecskéket, amelyeket liposzómákba csomagolva művérként alkalmazhatunk. A nanoréteg anyagi minőségét is változtatva hiperelágazásos polimereket, illetve mágneses nanoréteget is kipróbálunk.

A nanoréteg immunizáló képességének vizsgálata folyamatban van (ez egy harmadik funkció lehet). További kérdés, hogy működhetnek-e finom fehérje-fehérje kölcsönhatások egyedi fehérje nanorészecskék alkalmazásával, illetve a biodegradabilitás mennyire lassú.



7. ábra

Az egyedi enzim nanorészecskék felhasználási lehetőségei

Rövidítésjegyzék

AFM-TIRF	atomerő mikroszkópiával kombinált teljes infravörös visszaverődésen alapuló fluoreszcencia spektroszkópia
AOT	nátrium-bisz(2-etilhexil)sulfoszukcinát vagy aerosol OT
BSA	bovin serum albumin
FITC	fluorescein-izotiocianát
FM	fluoreszcens mikroszkópia
TEM	transzmissziós elektronmikroszkópia
MAPS	metakriloxipropil-trimetoxiszilán
nanoSPECT/CT	laborállat komputer tomográfiával kombinált izotópos SPECT (single photon emission computed tomography)
PAMAM	polimamidoamin dendrimer
SPN	egyedi fehérje nanorészecskék (single protein nanoparticles)

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatómunka NKTH projekt keretében történt (NKTH TECH_08_A3/2-2008-0385).

*A 3. ábrán említett endoxilánáz és β -mannozidáz hőstabil enzimeket a *Thermobifida fusca* fajtól Dr. Kukolya József izolálta (Szent István Egyetem, Mezőgazdasági és Környezettudományi Kar, Genetika és Biotechnológiai Intézet, Gödöllő) és Dr. Barna Teréz, valamint Fekete Csaba Attila tisztította (Debreceni Egyetem, Genetikai és Alkalmazott Mikrobiológiai Tanszék).*

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Cheetham P.S.J., Principles of industrial biocatalysis and bioprocessing. In: Wiseman A, editor. Handbook of enzyme biotechnology. UK: Ellis Horwood; 83–234. (1995)
- [2] Tischer, W. and Kasche, V., Immobilized enzymes: crystals or carriers?, *Trends in Biotechnology*, 1999, 17, 326–335.
- [3] Livage, J., Coradin, T. and Roux, C., Encapsulation of biomolecules in silica gels, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2001, 13, R673–R691.
- [4] Mozhaev, V. V., Melik-Nubarov, N. S., Sergeeva, M. V., Siksnis V., and Martinek, K., Strategy for stabilizing enzymes, Part One: increasing stability of enzymes via their multi-point interaction with a support, *Biocatalysis*. 1990, 3, 179–187.
- [5] Mozhaev, V. V., Mechanism-based strategies for protein thermostabilization, *Trends in Biotechnology*, 1993, 11, 88–95.
- [6] Desantis G. and Jones, J. B., Chemical modification of enzymes for enhanced functionality, *Current Opinion in Biotechnology*, 1999, 10, 324–330.
- [7] Govardhan, C. P., Crosslinking of enzymes for improved stability and performance, *Current Opinion in Biotechnology*, 1999, 10, 331–335.
- [8] Arnold, F. H., Wintrode, P. L., Miyazaki, K. and Gershenson, A., How enzymes adapt: lessons from directed evolution, *Trends in Biochemical Sciences*, 2001, 26, 100–106.
- [9] Lehmann, M. and Wyss, M., Engineering proteins for thermostability: the use of sequence alignments versus rational design and directed evolution, *Current Opinion in Biotechnology*, 2001, 12, 371–375.
- [10] Brannigan, J. A. and Wilkinson, A.J., Protein engineering 20 years on, *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 2002, 3, 964–970.
- [11] O’fagain, C., Enzyme stabilization — recent experimental progress, *Enzyme and Microbial Technology*, 2003, 33, 137–149.
- [12] Klibanov, A. M., Improving enzymes by using them in organic solvents, *Nature*, 2001, 409, 241–246.
- [13] Lee, M. Y. and Dordick, J. S., Enzyme activation for nonaqueous media, *Current Opinion in Biotechnology*, 2002, 13, 376–384.
- [14] Caruana, C. M., Enzymes tackle tough processing, *Chemical Engineering Progress*, 1997, 93, 13–20.
- [15] Demirjian, D., Moris-Varas, F., Gololobov, M. and Calugaru, S., Biocatalysis in chemical processing, *Chemical Process*, 1999, 62, 57–58.
- [16] Jia, H., Zhu, G. and Wang, P., Catalytic behaviors of enzymes attached to nanoparticles: the effect of particle mobility, *Biotechnology & Bioengineering*, 2003, 84, 406–414.
- [17] Ge, J., Lu D., Liu Z., Liu Z., Recent advances in nanostructured biocatalysts, *Biochemical Engineering Journal*, 2009, 44 (1), 53-59.
- [18] Hong R., Emrick T., Rotello V.M., Monolayer-Controlled Substrate Selectivity Using Noncovalent Enzyme-Nanoparticle Conjugates, *Journal of American Chemical Society*, 2004, 126 (42), 13572-13572.
- [19] Yang Z, Shihui S, Chunjing Z, Magnetic single-enzyme nanoparticles with high activity and stability, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2008, 367, 169-175.
- [20] Hong J., Xu D., Gong P., Ma H., Dong L., Yao S., Conjugation of Enzyme on superparamagnetic nanogels covered with carboxil groups, *Journal of Chromatography B*, 2007, 850 (1-2), 499-506.
- [21] Kumar, R., Maitra A.N., Patanjali P.K., Sharma P., Hollow gold nanoparticles encapsulating horseradish peroxidase, *Biomaterials* 2005, 26, 6743–6753.
- [22] Gill, I., Ballesteros A, Bioencapsulation within synthetic polymers (Part 1): sol-gel encapsulated biologicals, *Tibtech* 2000, 18, 282-296.
- [23] Ge Y, Minf Y, Lu D, Zhang M, Liu Zh, Hyperbranched polymer conjugated lipase with enhanced activity and stability *Biochemical Engineering Journal*, 2007, 36, 93-99.
- [24] Kim, J., Grate, J.W., Wang, P., Nanostructures for enzyme stabilization, *Chemical Engineering Science*, 2006, 61 (3), 1017-1026.
- [25] Hegedüs I., Nagy E., Improvement of enzyme stability as single enzyme nanoparticles, *Chemical Engineering Science*, 2009, 64, 1053-1060.
- [26] Hegedüs, I., Nagy E., Comparison of the structure and the stability of single enzyme nanoparticles, *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, 2009, 37 (2), 123-130.
- [27] Yan M., Ge Y., Liu Z., Ouyang P. K., Encapsulation of single enzyme in nanogel with enhanced biocatalytic activity and stability, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 11008-11009.
- [28] Ma, D., Li, M., Patil A.J., Mann, S., Fabrication of Protein/Silica Core–Shell Nanoparticles by Microemulsion-Based Molecular Wrapping, *Adv. Mat.*, 2004, 16 (20), 1838-1841.
- [29] Yang Z., Shihui S., Chunjing Z., Magnetic single-enzyme nanoparticles with high activity and stability, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2008, 367, 169-175.
- [30] Zhu G., Wang P., Polymer–Enzyme Conjugates Can Self-Assemble at Oil/Water Interfaces and Effect Interfacial Biotransformations, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126 11132–11133.
- [31] Novick S.J., Dordick J.S., Protein-containing hydrophobic coatings and films, *Biomaterials*, 2002, 23, 441–448.

- [32] Rastogi R., Anand S., Koul V., Evaluation of pharmacological efficacy of 'insulin–surfoplex' encapsulated polymer vesicles, *International Journal of Pharmaceutics*, 2009, 373, 107–115.
- [33] Mori, A., Ohtsuki, C., Sugino, A., Kuramoto K., Miyazaki, T., Tanihara, M., Osaka, A., Bioactive MMPA-based bone cement modified with methacryloxypropyltrimethoxysilane and calcium salts, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2003, 111 (10), 738-742.
- [34] Al-Karawi A. J. M., Al-Daraji A. H. R., Preparation and using of acrylamide grafted starch as polymer drug carrier, *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79 (3), 769-774.
- [35] Shirotsaki, Y., Tsuru K., Hayakawa, S., Osaka, A., Takashima, S., Cytocompatibility of silicon elastomer grafted with β - methacryloxypropyltrimethoxysilane, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2006, 114 (1), 72-76.
- [36] Vallée J.-N., Lo D., Guillemin R., Reb Ph., Adem C., Chiras J., In Vitro Study of the Compatibility of Tris-acryl Gelatin Microspheres with Various Chemotherapeutic Agents *Journal of Vascular and Interventional Radiology*, 2003, 14, (5), 621-628.
- [37] Lee K. Y., Yuk S. H., Polymeric protein delivery systems, *Progress in Polymer Science*, 2007, 32, (7), 669-697.
- [38] Tsuji A., Tamai I., Carrier-mediated or specialized transport of drugs across the blood–brain barrier, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 1999, 36 (2-3), 277-290.
- [39] Brasnjevic I., Steinbusch H. W.M., Schmitz Ch., Martinez-Martinez P., Delivery of peptide and protein drugs over the blood–brain barrier, *Progress in Neurobiology* 2009, 87, 212–251.

Az atombomba robbantások által kiváltott globális éghajlatváltozásról

Global Climate Change Caused by Nuclear Bomb Explosions

Modificarea globală a climei datorită exploziilor cu bombe atomice

MUZSNAY Csaba

Ny. egyetemi előadótanár Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Analitikai Kémia Tanszék,
Arany J. 11/113, Tel:004-0264-484-970, cmuzsnay@chem.ubbcluj.ro

ABSTRACT

Fierce debates are going on around the global climate change. *In the deniers could provide strong support*, despite of the continual increase of the atmospheric CO₂-level, the decrease of the average temperature observed between 1945-1980. Strictly onto this period four types of a very large number of nuclear test explosions carried out in the northern hemisphere, details of which can be matched also with the changes in temperature of shorter periods.

ÖSSZEFOGLALÓ

A globális klímaváltozás körül ádáz viták folynak. Az ezt tagadóknak erős támaszt nyújtott, a légköri CO₂-szint állandó növekedése dacára, az 1945-1980 között észlelt átlaghőmérséklet csökkenés. Szigorúan erre az időszakra tevődik az Északi Féltekén nagyon nagy számban elvégzett, 4 féle kísérleti atomrobbantás, melynek részletei is egyeztethetők a kisebb hőmérsékletváltozásokkal.

Kulcsszavak: kísérleti atomrobbantás, klímaváltozás, radioaktivitás, felhősödés, aeroszol, nukleáris tél.

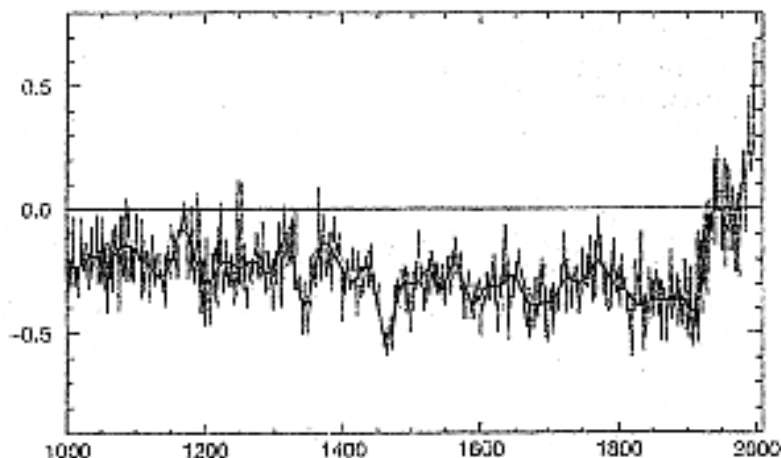
1. BEVEZETŐ

A meteorológia egy rendkívül összetett tudomány, a természettudományok szinte minden tudományágára támaszkodik. A fizika régebben nagyon közel állt a meteorológiához. Az időjárás-kutatás ma már műszaki tudománnyá vált és az egyszerűsített feltevések mind nehezebben igazolhatók [1]. Korábban a tudományos kutatás folyamán addig egyszerűsítették a problémát – fizikus módra – amíg érthetővé vált a folyamat lényege. A mérnöki-műszaki közelítés azt jelenti, hogy a felvetődő kérdéseket teljes összetettségükben kell vizsgálni és megoldani. Megkülönböztethetünk az egész Föld éghajlatát globálisan vizsgáló kutatásokat és kisebb területre kiterjedő vizsgálatokat. A globális szempont mindinkább előretör és bizonyos eredményei a szűkebb érvényességű vizsgálatoknál is figyelembeveendők.

A kísérleti atomrobbantások (KAR-ok) szinte az egész földgolyóra kiterjedtek, de főleg az északi féltekére korlátozódtak. A KAR-ról az a vélemény alakult ki (már 1965-ben), hogy a légköri áramlatokra és a klímára nincsen hatása, jöllehet a robbantások után több esetben különleges, viharos időjárási jelenségeket észleltek.

A jelenkori meteorológia ádáz viták korszaka is. Sokan, (esetleg a szakmától kissé távolabb állók) azt hajtogatják, hogy az éghajlat mindig változékony volt és régen is gyakoriak voltak a felmelegedések, pld. a középkor korábbi szakaszában, de paleoklíma-adatok régebbi időkről is tudósítanak s ezekből az éghajlat 800.000 éves története is összeállítható. Egyesek olyan régi időkben észlelt felmelegedésre várnak magyarázatot, amikor a légkör szén-dioxid tartalma nem növekedett olyan nagymértékben, mint mostanság [2]. Valójában a hozzáférhető adatok nem elégségesek, sőt nagyon szegényesek ahhoz, hogy elfogadható válaszokat lehessen adni. Még a Földfelszín, légkör, óceán és krioszféra jelenlegi állapotáról sem tudunk teljes bizonyossággal mindent elmondani, annak ellenére, hogy a Világ Meteorológia Szervezetének (WMO) 17.000 mérőállomásán elhelyezett műszereiről és a tíz meteorológiai mérőholdról származó adatok állnak rendelkezésre [3, 4]. Óriási és mind növekvő számban ontják a mérési adatokat az oceanográfiai műholdak, az óceán mélyén működő autonóm szondák, hajók, bóják és műszeres repülőgépek is [1] – ez ma már kb. 39000 adatszolgálat-

tó. Soha nem állt a kutatás és az emberiség rendelkezésére ennyi megbízható mérési adat, és ez lehetővé teszi az egész Földre vonatkozó értékelések elvégzését. A múltból, de különösen a XX. századot megelőző időkből fennmaradt adatok pontossága és száma mind kisebb és mind kevésbé lehet kivetíteni átlagértékként, csupán helyi, vagy regionális jellemzőkként vehetők figyelembe.



1. ábra

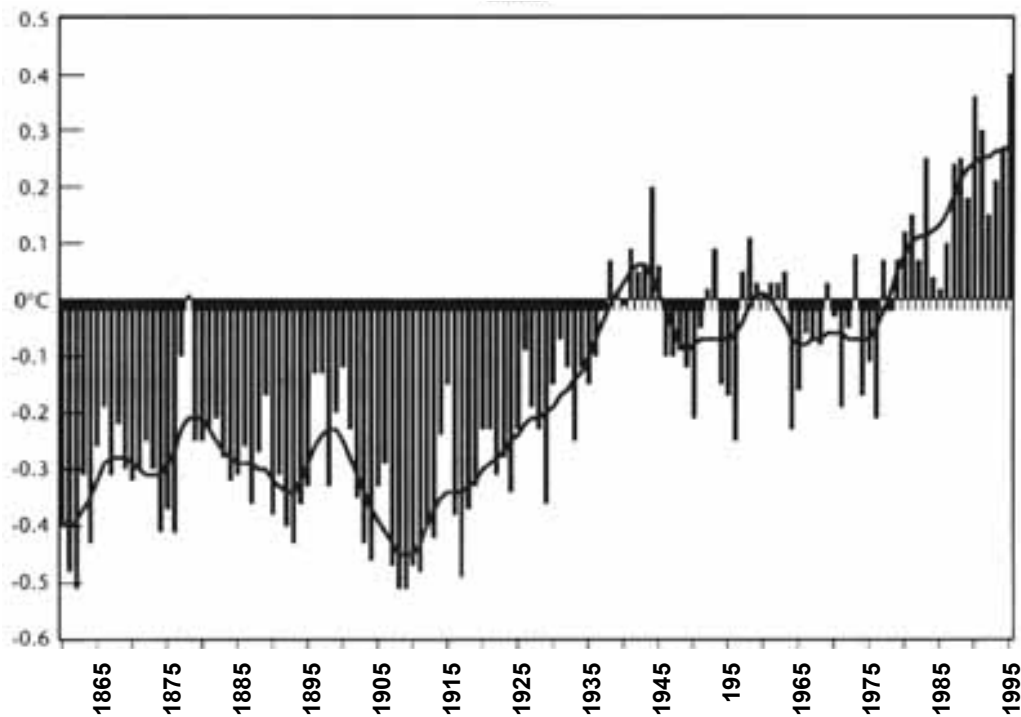
A felszíni átlaghőmérséklet változása az utóbbi 1000 évben az Éghajlat-változási Kormányközi Testület (IPCC) feldolgozása alapján

A globális felmelegedésről a legfrissebb adatok figyelembevételével elmondhatóak a következők: 1) A sarki, de különösen az északi sarki jégsapkák és a gleccserek gyorsabban olvadnak, mint a modellezésekből várható lenne. 2) A tenger szintje kétszer gyorsabban emelkedik a vártnál. 3) Az időjárás szélsőségesebbé vált, mint azelőtt, 4) az óceánok több hőt „süllyesztenek el”, mint a modellezésből következne, 5) nő a légkör vízgőztartalma és ez nagymértékben áttevődik most már az óceánok feletti légtérre is. Ez a vízgőztartalom elsődleges szerepet játszik, mivel legalább 5 szinten kapcsolódik a globális felmelegedési folyamatba [6], 6) a globális klímaváltozást tényként kell kezelni [1,5], 7) nagy valószínűséggel a változások zömét emberi tevékenységek okozzák.

Jelen dolgozat is bizonyos emberi tevékenységek, nevezetesen atomrobbantások globális hőmérséklet módosító hatását fogják bizonyítani. A szerző előző dolgozataiban felsorolt más érvek is a globális időjárás-változást igazolják. Továbbra is érvényes az emberi tevékenységből eredő és mind nagyobb mennyiségű vízgőznek elsődleges hatása a légkör felmelegedésére [6]. Minden eddigi nemzetközi összefogás a széndioxid kibocsátás csökkentésére és a globális felmelegedés megállítására eredménytelen lesz, ha nem tesznek hasonló összehangolt lépéseket az emberi tevékenységekből eredő vízgőzkibocsátás nagy mértékű csökkentésére.

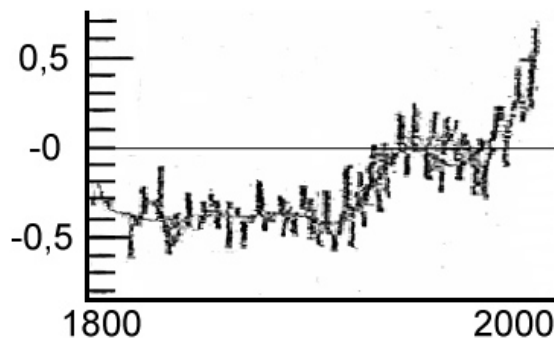
1.2. A föld felszíni hőmérsékletének időbeni változása, különös tekintettel a XX. századra

Ismeretes néhány grafikus ábrázolás, amely az utóbbi évtizedek, esetleg évszázadok légköri átlaghőmérsékletének változását mutatja be. Olyanok is vannak, amelyek átlaghőmérséklet számítása nélkül, bizonyos sűrűn lakott vidékek néhány jellemző értéke alapján próbálják visszaadni Földünk felszíni hőmérsékletének alakulását. Az 1. ábra a felszíni átlaghőmérséklet változását mutatja az utóbbi 1000 évben az IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change) 2001-es jelentése és adat-feldolgozása alapján. Ez egy rendkívül sűrített grafikon, melyből az éves változások közötti különbség nehezen állapítható meg. A kilencszázas évekig a tendencia enyhén csökkenő, ezután gyorsabb növekedés észlelhető. A 900 év első 350 éve kifejezett stabilitásról s néha melegedésről árulkodik. Ezt a nagyon enyhe növekedést egy 550 évet felölelő határozottabb csökkenés követi, 2-3 lehűlési időszak nagyon jellemző minimumával (pl. 1370 és 1470 évek). Az átlagolt görbe adott pontjaihoz képest csak $\pm 0,25$ °C az oszcilláció, mely a rendelkezésre álló adatok kis száma és eléggé megbízhatatlan volta miatt nagyon meglepő. A 20. század első felében gyorsabb növekedést észleltek, viszonylag kisebb oszcillációval. A további, 20. sz. második felére vonatkozó változások részletesebb vizsgálatot igényelnének. Ebből a célból tanulmányozható a 2. ábra, mely 135 éves (1860-1995) átlaghőmérséklet változást mutat be a World Meteorological Organization feldolgozása alapján. Érdekes csökkenés és stagnálás figyelhető meg 1945-1980 között. 1980-tól újabb hőmérsékletemelkedés mutatkozik, melynek mértéke (iránytényező) nagyon hasonló az 1905-1945 közötti időszak átlagos emelkedéséhez.



2. ábra

Közel 135 éves (1860-1995) átlaghőmérséklet-változás a WMO feldolgozása alapján.



3. ábra

A 2. ábrával való összehasonlításként, az 1. ábra utolsó 200 éves időszakának kinagyított görbéje

Az 1945-1980 közötti hőmérséklet-csökkenés az 1. ábrán is kivehető. A 3. ábrán az 1. ábra utolsó 200 éves időszakának kinagyított görbéje látható. A 2. ábra görbéjének általános menete a 3. ábrán is felfedezhető az 1945-1980 közötti hőmérsékletcsökkenéssel.

1.3. Az 1945-1980 közötti hőmérsékletváltozás különlegessége

1905-1945 között a légkör átlaghőmérséklete $\sim 0,15 \text{ }^\circ\text{C}/10\text{év}$ -vel emelkedett (a 2. ábra alapján). 1945 - 1980 között a váratlanul ellentétben hőmérsékletcsökkenés következett be. Erre a hideg periódusra senki sem számított. A globális felmelegedést ellenzőknek – a szkeptikusoknak – látszólag kivédhetetlen támadásokra adódott lehetőség, de a szén-dioxid nagymértékű melegháztartását kifogásolóak is bizonyítottan vélték, hogy növekvő szén-dioxid tartalom mellett nem feltétlenül hőmérséklet-növekedés, hanem hőmérséklet-csökkenés is bekövetkezhet [2]. Kétségbe vonhatták a számítógépes modellezés megbízhatóságát és felvetették azt a gondolatot, hogy az üvegházhatású (ÜHG) gázoknak semmi közük nincs a globális felmelegedéshez [3].

A felmelegedés hívei nagy erőfeszítéseket tettek, hogy megtalálják azokat a lehülést okozó tényezőket, amelyeket eddig nem vizsgáltak. Így terelődött a figyelem az aeroszoloakra, és ennek fő forrására, a (bar-na) széntüzelésű erőművek által kibocsátott kén-dioxidra, valamint a belőle származó kénsavra illetve szulfát-aeroszokra [3], amelyek nagymértékben visszaverik a Nap sugarait. A XX. század második felében nagyon sokat tettek a SO₂ és kénsav légkörbe kerülésének megakadályozására. A szénerő művekben gázmosók alkalmazásával jelentősen csökkentették a kén-dioxid kibocsátást, ezzel a savas esők károsító hatása is alábbhagyott. A fent elmondottak alapján a kén-dioxid alapú aeroszokok mennyiségének csökkentésével magyarázzák a kilencvenes évektől bekövetkezett hőmérsékletemelkedést.

1.4. A kísérleti atomrobbantások (KAR) rövid története/időrendje

Mivel a kísérleti atomrobbantásokra éppen ebben, az 1945-1980-as időszakban került sor, a lehülés elsősorban ezen nagyhatású hadászati tevékenységekkel is kapcsolatba hozható.

A kisebb atomrobbantások energiái csak emberi méretekben tekinthetők óriásinak, a légköri folyamatokhoz képest nem túl nagyok. Ezért már a hatvanas években az a vélemény terjedt el, hogy a robbantásoknak a helyi légköri áramlatokra nincsen hatásuk [7]. Azonban több esetben észlelték (pl. a hirosimai atombombázáskor, vagy a Bikini szigeteken közelében véghezvitt víz alatti robbantásoknál és másoknál is), hogy különlegesebb, viharos időjárási jelenségek követték a robbantásokat. Az atomsorompó egyezmény életbelépéséig, sőt 1980-ig rendkívül nagyszámú atomrobbantást végeztek [8]. Az ismeretek eléggé hiányos voltára hivatkozva, azt a véleményt hangoztatták, hogy az atomrobbantások nem befolyásolják a globális éghajlatot.

A helyi viszonyok változásának (pl. Genf évi csapadékmennyiségének 1945-1955 közötti értékeinek összehasonlítása az 1945 előtti fél évszázad átlagával) vizsgálata nem mutatott statisztikailag értékelhető eltérést, jóllehet észrevehető alacsonyabb átlagérték adódott az utóbbi időszakra [7]. Az ez esetben megfogalmazott válasz is negatív volt.

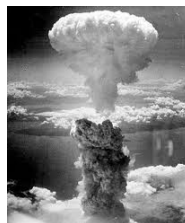
Az első kísérleti atomrobbantásokat az USA kezdte el 1945. július 16-án, s ez az atomkorszak kezdetét jelentette [9] (New Mexico, Alamogordo, 15 kT-ás ún. „Trinity” bomba, mely 300 m átmérőjű krátert hozott létre – 5. ábra). Ezt követte a hirosimai (1945. augusztus 6.), majd három nap múlva a nagaszaki háborús atomrobbantás (6. és 7. ábra). Akkoriban általános volt az a nézet, hogy a Szovjetunióknak tíz évnél is tovább tart majd az atombomba elkészítése. De a Szovjetunió négy évvel az amerikai kísérlet után felrobbantotta saját atombombáját (1949. augusztus 29., Semipalatinsk, Kazakhstan – 8. ábra).



5. ábra
Az első „Trinity” KAR



6. ábra
Atomrobbantás
Hirosimában



7. ábra
Atomrobbantás
Nagaszakiban



8. ábra
Első szovjet atomkísérlet

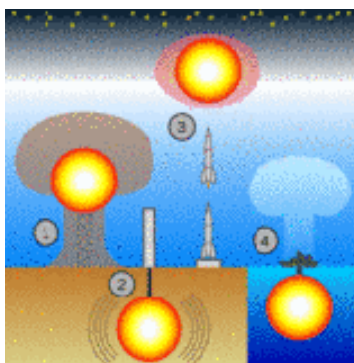
Az első szovjet atomkísérlet 1949-ben történt. A szovjet felzárkózás után, 1952-ben az Egyesült Királyság, 1960-ban Franciaország, majd 1964-ben Kína következett. A kilencvenes években robbantott India és Pakisztán is. 1951-ben az USA sikeres hidrogénbomba kísérletet végzett a Bikini-korallzátonyoknál. Két évvel később, 1953-ban a Szovjetunió ugyanilyen kísérleteket végzett.

A KAR-ok négy féle típusát különböztetik meg (9. ábra). Ezek a következők:

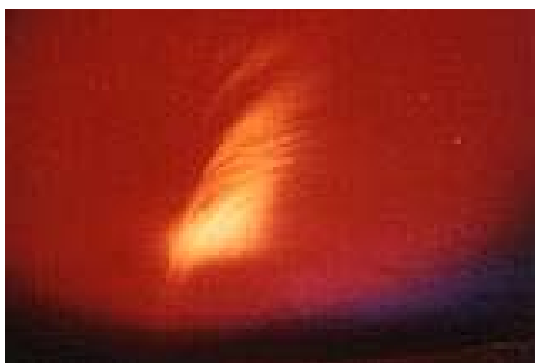
1) légköri KAR-okat, a Föld felszínétől ~200 m magasságban végzik,
2) a földalatti KAR-ok talán a legnehezebben ellenőrizhetőek, s melyek a különböző egyezmények aláírása után is sokáig folytatódtak ~ 200 m mélyen.

3) Földön kívüli, magas légköri KAR-okra ~ 400 km magasán kerül sor (10. ábra), kis jóindulattal kozmikus teszteknek is nevezik. A „Csillaghal kormányfő” ('Starfish Prime') atomrobbantást, melynek töltete száz hirosimaival volt egyenértékű, 1962-ben végezte az Egyesült Államok, 400 kilométer feletti magasságban a Johnston korallzátonynál. A Föld felszínére és az alsó légkörre gyakorolt hatása elhúzódó, a radioaktív szennyeződés nagy területre szóródik szét.

4) A tengerszint alatti KAR-okat ~ 600 m mélyen végzik. Az elsőre már 1946 július 26-án sor kerül. A 11. ábra a „Fregatt Madár” elnevezésű, 1962-ben a Közép-Csendes-óceáni Johnston korallzátonynál, az USS Carbonero (SS-337) tengeralattjáróról távcsóval megfigyelt atomkísérletet mutatja be.



9. ábra



10. ábra



11. ábra

1958 novemberétől 1961 szeptemberéig az USA, az Egyesült Királyság és a Szovjetunió önkéntesen felfüggesztették az atomrobbantásokat. 1961 szeptemberétől a Szovjetunió folytatta atomfegyver kísérleteit. 1963-ban az USA, a Szovjetunió és az Egyesült Királyság aláírta a Részleges Atomsorompó Egyezményt, mellyel a légtörési atomkísérletek befejeződtek. Franciaország nem írta alá az egyezményt, ő a légtörési atomkísérleteket 1974-ig folytatta. Kína első sikeres atomrobbantását 1964 októberében végezte és atomkísérleti programja 1980-ig folytatódott.

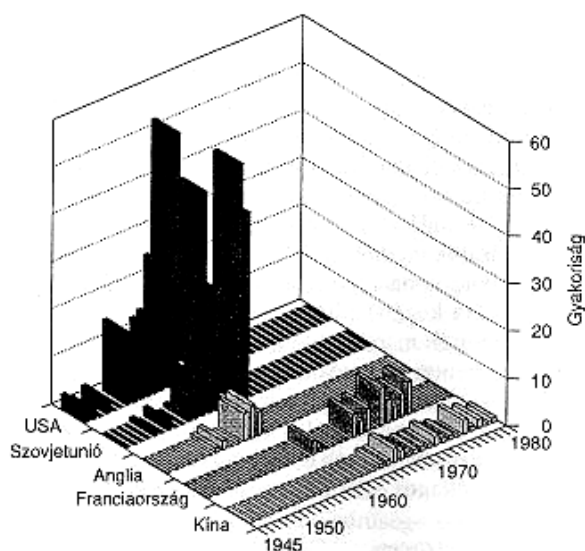
1968-ban Nagy-Britannia, az USA, Kína, Franciaország és a Szovjetunió aláírták az atomsorompó egyezményt (Non Proliferation Treaty). E szerint az aláírók támogatják egymást az atomenergia békés hasznosításában, és nem segítik a nukleáris fegyverrel nem rendelkező államokat e harci eszköz megszerzésében. Ezenkívül az aláírók engedélyezik a Nemzetközi Atomenergia Ügynökségnek, hogy a nukleáris berendezéseiket ellenőrizze. 1970-ig 187 ország írta alá az egyezményt, viszont Kuba, India, Izrael és Pakisztán elutasította. India és Pakisztán időközben nukleáris fegyverre tett szert. A teljes körű atomcsend-egyezményt 1996 óta 166 állam, köztük az 5 atomnagyhatalom írta alá, amely megtilt mindennemű kísérleti robbantást.

1.5. Az atomrobbantások száma és erőssége

1945 és 1980 között összesen 423 légtörési atomkísérletet végeztek. Közülük 193-at az USA (46 %), 142-t a Szovjetunió (33 %), 42-t Franciaország (11 %), 22-t Kína (5 %) és 21-et Anglia (5 %) hajtott végre [8]. A kísérletek száma alapján a két akkori szuperhatalom 79%-ot robbantott. A három kisebb atomhatalom 21%-al részesedik a kísérletek számából (12. ábra),

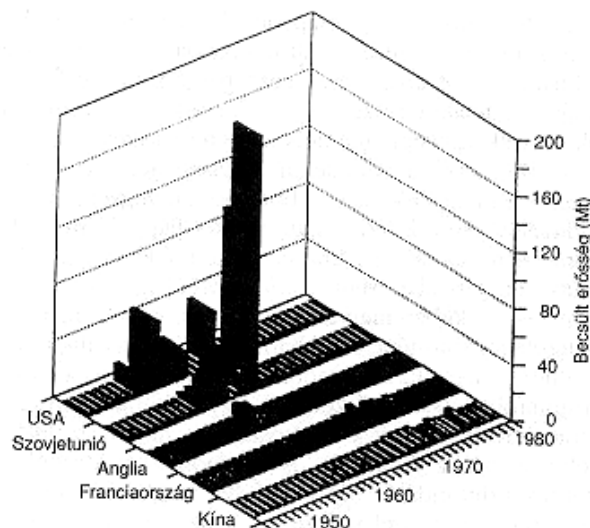
Az KAR-ok mind a négy fajtáját figyelembe véve, összesen több mint kétezer robbantásra került sor, melyek emberek millióinak egészségét károsították, és a környezet tönkretételéért is felelősek [10/2].

A nagy erősségű kísérleteket 1954. és 1958. valamint 1961. és 1962. között végezték. A legerősebb robbantás az 1961 októberében végrehajtott szovjet hidrogénbomba-kísérlet volt. Ennek erőssége 60 Mt (60 millió tonna trinitro-toluol robbanási energiája), és 4000-szer volt nagyobb, mint a hirosimai atombomba. Becslések szerint a légtörési atomrobbantások összes energiája 545,5 Mt volt (13. ábra), ami kb. 36000 hirosimai atombombával egyenértékű. Ebből az összegből 357,5 Mt (66 %) esik a Szovjetunióra és 138,6 Mt (25 %) az Egyesült Államokra. Így tehát a kísérleti robbantások pusztító hatásának közel 91 %-áért együttesen felelt a Szovjetunió és az USA (13. ábra). Az 1980-as években olyan atomfegyverkezési verseny alakult ki és annyi bevetésre kész atomfegyver gyűlt össze, amellyel többszörösen el lehetett volna pusztítani az egész emberiséget.



12. ábra

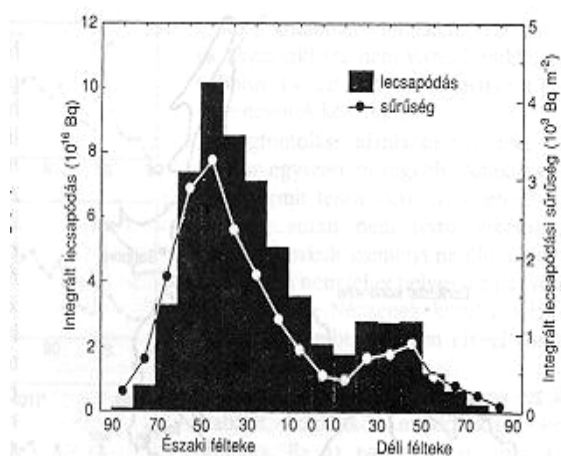
A légekőri atomrobbantások időrendje és száma, [8] alapján



13. ábra

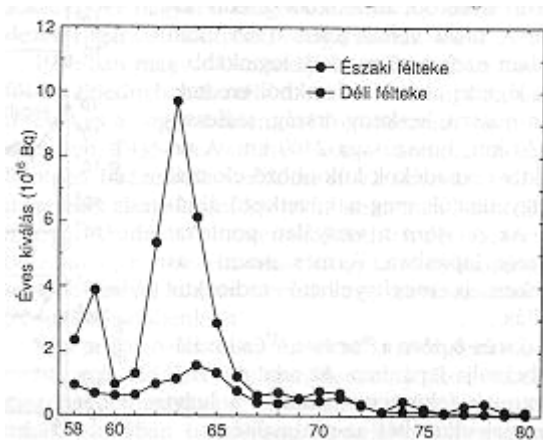
A légekőri KAR-ok időrendje és becsült erőssége, [8] alapján

A légekőri atomrobbantások következményeként megjelenő radioaktív csapadék és aeroszol, a kísérlet típusától, a helytől és az erősségtől függően, a talaj- és vízfelszínen, valamint a troposzférában vagy sztratoszférában válik ki [7, 8]. Az embert ért sugárzás szempontjából a csapadékkiválás a néhány naptól a két hónapig terjedő felezési idejű nuklidok, mint a ^{131}I , ^{140}Ba vagy a ^{89}Sr szempontjából veszélyes. A sztratoszférából történő kihullás nagy tömegben radioaktív termékeket tartalmazott.



14. ábra

A ^{90}Sr lecsapódása az É és a D féltekén [8].



15. ábra

A kiválás földrajzi szélesség szerint és [8] alapján

Mivel a részecskék feljutnak a sztratoszférába és vándorolnak a Föld körül, a sztratoszférából történő kihullás az egész Földre kiterjedő szennyezést jelentett. Ez inkább hosszú életű bomlástermékeket tartalmazott. Az emberre nézve veszélyes radionuklidok ez esetben a ^{14}C , ^{137}Cs , ^{90}Sr és ^3H .

A KAR befejeződése (1980) óta a radioaktív csapadék mennyisége folyamatosan csökkent, de már 1995-ben állandó értéket ért el. A fel nem számolt egykori kísérleti helyszínek környékén a sugárzási szint magasabb. A 14. ábra ^{90}Sr éves kihullását mutatja az északi (É) és a déli (D) féltekén. Az összes kihullás 15 %-a már 1958-ig megtörtént. Az Északi félteke (ÉF) fertőzöttsége jóval nagyobb a délinél, de a robbantások zöme is az ÉF-n történt. Az ÉF és a DF végbement kihullás aránya 3/1. A 15. ábra a ^{90}Sr éves kihullásának eloszlását mutatja földrajzi szélesség szerint. A legjelentősebb kihullások az ÉF 40-50°-os tartományába esnek, jóllehet a legnagyobb KAR-ok egész más szélességi fokokon voltak (É 1°, É 11°, É 17°, É 52°, É 75°). Franciaország, Németország, Olaszország, a Kárpát-medence és ennek déli, valamint keleti környezete erős radioaktív sugárzásnak volt kitéve [10]. Az Európát ért sugárzás mértékének változása, a hidegháború évei-

ben:1958-ig növekedik az európai légkör radioaktivitása, 1961-ig csökken a sugárzás erőssége, majd hirtelen növekedik, 1964-ben maximumot ér el, és egy hirtelen csökkenés után, 1969-től lassabban csökken 1984-ig. Az 1986-ban jelentkező, a csernobili robbanással kapcsolatos éles maximum mértéke eltölpül az előző kettőhöz képest.

1.6. A KAR éghajlatra gyakorolt hatása

Mai napig vizsgálják, mérlegelik, modellezik az esetleges atomháború következményeit. A kezdeti helyi magas hőmérsékletet és tűzvész kialakulását a nukleáris tél követné (esetleg évekig), mely az emberiségre nézve katasztrófális hatással lenne, majd újból felmelegedés mutatkozna. Ebből is lehet arra következtetni, hogy hosszú ideig és elég nagy energia felszabadulásokkal járó atombomba kísérletek lehűlést okozhatnak.

Az előzőekben már történt rá utalás, hogy a KAR sokrétű változásokat váltanak ki a légkörben. A helyi hőmérsékletemelkedés sokszor tűz kialakulásával jár és az ionizáció fokozódásával erőteljes felhő-, por(szénpor)-, permet- és aeroszol képződés megy végbe. Az apró anyagrészcsekék a légkör magasabb rétegeibe kerülve szétterülnek, és képesek visszaverni a bolygónkra érkező napsugárzás jelentős részét. Ezzel egyrészt csökkentik a légkör átlátszóságát, másrészt a földfelszínre érkező napsugárzás mennyiségét, mely feltétlenül hőmérséklet csökkenést eredményez. Megjegyzendő, hogy a vulkántevékenységek által kiváltott hőmérsékletcsökkenés nagy mértékű hasonlatosságot mutat a KAR hatásaival.

Szükséges azt is kiemelni, hogy a KAR elmaradása hőmérsékletemelkedéssel jár. A hidegháború éveiben ilyen helyzet is előállt, mivel 1958-ban az akkori három atomhatalom 3 évre (1958 novemberétől 1961 szeptemberéig) önkéntesen felfüggesztette az atomrobbantásokat. Ebben a rövid időszakban emelkedni kezdett a légkör hőmérséklete (2. ábra), mely ragyogó bizonyíték újból arra, hogy az atomkísérletek a légkör átlaghőmérsékletének csökkenését eredményezik, a robbantások elmaradása pedig annak növekedéséhez járul hozzá. A három éves robbantás – felfüggesztést betartotta a három atomhatalom. Ezt bizonyítja a radioaktív sugárzás gyors csökkenése, majd a hirtelen emelkedése (16. ábra). A sugárzás ilyen hirtelen növekedése azt is bizonyítja, hogy a felfüggesztés csak a robbantásokra vonatkozott, ezalatt még gyorsabban készítették elő a felrobbantandó atombombákat, melyekkel 1961-1966 között sokkal gyakrabban kísérleteztek, mint azelőtt.

Az 1980 után bekövetkező kisebb hőmérséklet csökkenések is értelmezhetők. Így 1984-1987 között jelentkező minimum részben a csernobili atomerőmű meghibásodásával, míg az 1991 és 1992-es minimum a Fülöp-szigeteken lévő Pinatubo vulkán kitörésével hozható kapcsolatba (2. ábra).

A KAR hőmérséklet-csökkentő hatása a légkörben csak rövidtávon érezhető, ugyanakkor a világoceánban olyan hosszú távú folyamatokat indít el, amelyek esetleg évtizedeken keresztül képesek lassítani a felmelegedést.

1.7. Néhány következtetés

1. Sikerült megmagyarázni a 20. században jelentkező globális éghajlatváltozás vitatott szakaszát (1945-1980-1992). Bizonyítást nyert az, hogy a légkör és földfelszín 1945-1980 közötti hőmérsékletcsökkenése elsősorban a kísérleti atomrobbantásoknak tulajdonítható, de alapjában a fokozott aeroszol- és felhőképződéssel, a légkör átlátszatlanságának növekedésével is össze kapcsolható. Ezzel a szkeptikusok kifogásai értelmüket veszítették.

2. Az 1970-es években kiderült, hogy nem globális felmelegedésről, hanem globális lehűlésről, esetleg globális hőmérséklet stagnálásról van szó. Az ENSZ vizsgáló bizottságot kért fel a helyzet tanulmányozására [2]. Az elkészített jelentés szerint legkésőbb 2010-ben Európában a lehűlés jégkorszakot hoz létre. Ez a jóslat/extrapolálás nem vált be, mivel hamarosan lezárult a KAR-ok korszaka. Ez a „közjáték” is az előző pontnál kifejtett megállapítás helyességére utal, jóllehet eddig a szkeptikusok egyik támadási felületét képezte.

3. Sikerült globális éghajlatváltozást, hőmérséklet csökkenést jelentős emberi tevékenységekhez (KAR-hoz) kapcsolni. Jóllehet ez a tevékenység nem követendő, de megerősít annak lehetőségében, hogy ma már az éghajlat emberi beavatkozással módosítható. Bizonyítást nyert, hogy a légkör állapotát jól átgondolt emberi tevékenység érzékelhetően befolyásolhatja.

4. A globális felmelegedés mint valós tény, emberi tevékenységek következménye. Megfelelő emberi beavatkozással csökkenthető, csak váljon mielőbb elfogadottá és kötelezővé az, hogy milyen általunk termelt üvegházhatású anyagok/gázok kivonását kell a légkörből sikeresen megvalósítani. Elsősorban az emberi tevékenységből eredő vízgőz légkörbe kerülését kell megszüntetni, valamint a szén-dioxid mennyiségét nagy mértékben csökkenteni.

5. Jelenleg még nem áll rendelkezésre elegendő adat annak eldöntésére, hogy melyik KAR típus csökkenti jobban a hőmérsékletet. Egyelőre az sem tisztázható, hogy a kísérleti robbantás erőssége hogyan befolyásolja a globális hőmérséklet-változást. A légköri KAR hatása az időjárásra a legközvetlenebb, míg a földalatti KAR hatása a legkisebb. E kétféle KAR között foglal helyet a víz alatti és a magas légköri robbantás.

IRODALMI UTALÁSOK

- [1] Czelnai Rudolf (2011): „Meddig játszunk még, hogy mindenki másról beszél?”, Természet Világa, április, 148-152 old.,
- [2] Berényi Dénes (2011): „Hogyan állunk a klímaváltozással”, Természet Világa, március, p. 101-104.
- [3] IPCC Report, Forth Assessment Report, 2007.
- [4] T. Flannery (2003/2006): „The Weather Makers, The History and Future Impact of Climate Change” Text Publishing, Melbourne, Magyar változat, Akkord Kiadó.
- [5] R. Müller and coworkers (2011):” Different method, same result: global warming is real”, Published online 20 October 2011 | Nature | doi:10.1038/news.2011.607.
- [6] Muzsnay Csaba (2011): „A földi felmelegedésnek és nem várt éghajlatváltozásainak egyik fő oka lehet az emberi tevékenységből származó légköri vízgőz” I. és II. rész, Magy.Kém.Lapja V.66(9) p. 265-271, (10) p. 301-306.
- [7] Az atomkor enciklopédiája (1967) Ed.: André Chavanne; Herman Gregoire; Kister Pierre.; Abraham A Moles; E Maurice Nahmias, Gondolat Kiadó, Budapest (Eredeti franciául: L'ère atomique: encyclopédie des sciences modernes (1964) Ed.:André Chavanne; et al., Verl. R. Kister, Genève).
- [8] Hironobu Hayakawa (1995): „A légköri nukleáris kísérletek következményei” Fiz. Szem. 95(6), p.186-189.
- [9] "[http://en.wikipedia.org/wiki/ 1, 2 vagy 3](http://en.wikipedia.org/wiki/1,2_vagy_3) ", ahol 1: Nuclear_weapon, 2: Nuclear_winter, vagy 3: Nuclear_summer, magyar/ román változatban is.
- [10] Radioactivity in the atmosphere over Europe during the Cold War (source:1) WDR-Quarks & Co, vagy 2) theaustralianresistance.webs.com/apps/blog/)

A rezolválóagens szerkezetének hatása az enantiomer elválasztásra

Influence of Structure of Resolving Agent on the Separation of Enantiomers

Efectul structurii agenților de rezoluție asupra separării enantiomerilor

PÁLOVICS Emese¹, FAIGL Ferenc², FOGASSY Elemér²

¹ MTA Szerves Kémiai Technológia Tanszéki Kutatócsoport,
²BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék,
H-1111 Budapest, Budafoki út 8, tel:+36-1-463-2101, fax: :+36-1-463-3648

ABSTRACT

Were continued the investigation of resolutions between structurally related compounds (the resolving agent having analogue structure with the racemic compound). Summarizing our experimental results, we can establish, that while the structure of racemic compound (its substituents) determines the enantiomeric excess of diastereomers the structure of resolving agent will be responsible for the yield obtained during the resolution process.

ÖSSZEFOGLALÁS

Folytattuk azoknak a rezolválásoknak a vizsgálatát melyekben a racém vegyületek és a rezolválóagensként alkalmazott enantiomerek rokon molekulaszervezetűek. Kísérleteink eredményeit összegezve megállapítottuk, hogy míg a racém vegyület szerkezete meghatározza a diasztereomerben lévő enantiomer tisztaságát, addig a rezolválóagens szerkezete a rezolválás során elért termelésért felelős.

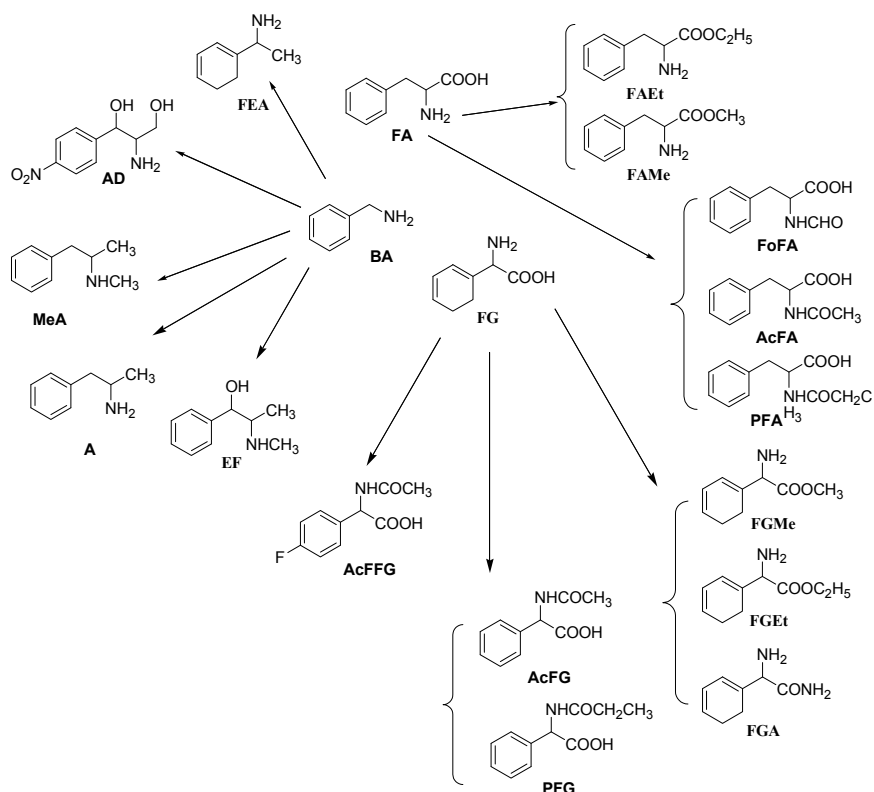
Kulcsszavak: rezolválás, enantiomer-keverékek, enantiomer-tisztaság, termelés, rezolválhatóság, rokon molekulaszervezet, kvázi konglomerátum ill. racemát viselkedés.

Napjainkban az enantiomertiszta királis vegyületek elválasztására, mind a tudományos kutatásban, mind az iparban, különösen a gyógyszeriparban egyre nagyobb az igény.

Ezt a célt több más lehetőség mellett (természetes eredetű vegyületek, sztereoszelektív reakciók, stb.) elérhetjük, ha a szintézisek során keletkező racém vegyületek, vagy más enantiomer keverékek közvetlen enantiomer elválasztásával, vagy az ezekből előállított diasztereomerek keverékeinek az elválasztásával és elbontásával próbálkozunk.[1-10].

Vizsgáltuk, hogy a rokon molekulaszervezetű (azonos, vagy hasonló alapvázú) enantiomerkeverékek hogyan viselkednek az elválasztásaik során, illetve az enantiomerek megfelelő származékait alkalmazva ezeknek a racém vegyületeknek az elválasztására milyen viselkedésre számíthatunk a „kvázi enantiomer keverék” diasztereomerek elválasztásai során. Az elválasztások során nemcsak a rezolválóagens szerkezetének van hatása, hanem a racém vegyület enantiomerkeverékeinek szerkezete, önrendeződése (SDE) [11] is hatással kell legyen a rezolválás folyamatára.

A racém vegyületeink a **FG** és a **FA** származékai, a rezolválóágenseink ezek enantiomerjeinek az észterei, az amidjai, ill. ahogy a felsoroltak is a **BA**-ból (önkéntesen) leszarmaztathatók, más ugyancsak a **BA**-ból leszarmaztatott bázikus királis vegyületek.

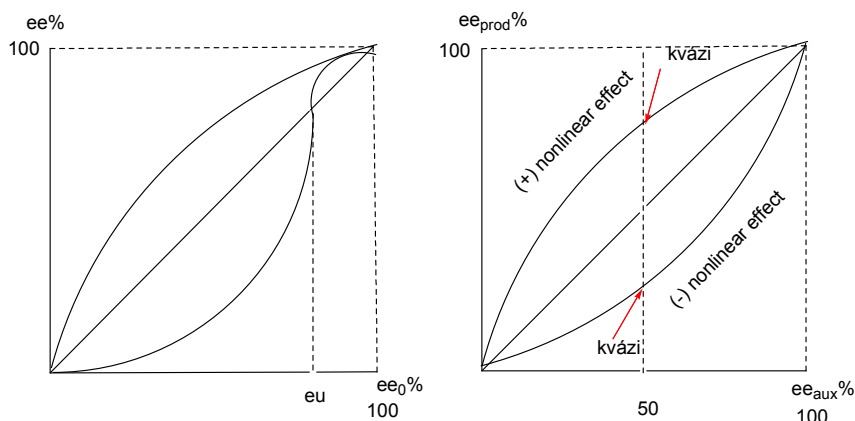


1. ábra

A reakciókban alkalmazott vegyületek „családfája”

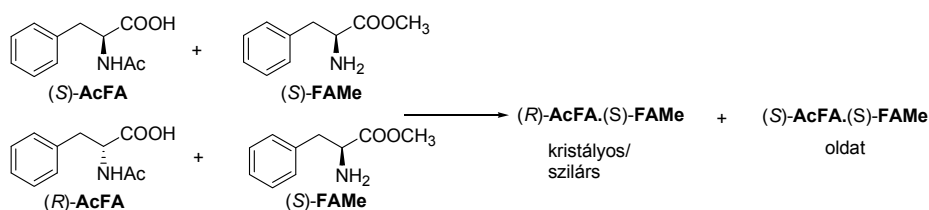
Az N-acilezett enantiomer keverékek elválasztása (az enantiomer feleslegre és racém hányadra) jó eredménnyel oldható meg, ha a semleges vizes oldataikból számított mennyiségű sósav hozzáadásával a keverékek egy részét felszabadítjuk (frakcionált kicsapás). Az eredményeket a kiindulási enantiomer keverékek függvényében ábrázoltuk (kísérleti ee_0 - ee ábrák). Ezek a tisztítási görbék jól követik a megfelelő enantiomer keverékek olvadási biner fázisdiagramjait.[12] Konglomerátum (AcFA esetében) és racemát viselkedést (FoFA, AcFG és AcFFG esetében) figyelhettünk meg, illetve a propionil származékok esetén (PFA és PFG) a kinetikus kontroll érvényesülését tapasztaltuk, vagyis ebben az esetben az olvadási biner fázisdiagram alapján várt racemát viselkedés helyett egy konglomerátumszerű viselkedésről beszélhetünk. Tehát azonos alapvázhoz tartozó különböző szubsztituensek (a racém vegyület szerkezete, önrendeződése) határozzák meg az enantiomerkeverék viselkedését.

Az enantiomer keverékek frakcionált kicsapásával végzett elválasztásainak az eredményeit ábrázoló kiindulási enantiomer tisztaság (ee_0) és (a szilárd fázisban) kapott enantiomer tisztaság (ee) görbék lefutása ugyanazt a kiindulási kiralitás – kapott kiralitás összefüggést mutatja, mint más szerzők [13] által bemutatott görbék (kiralis termék ee - katalizátor ee_0 összefüggések). Az általuk (+) és (-) nemlineáris hatás elnevezések megfelelnek az általunk konglomerátum ill. racemát viselkedésnek.



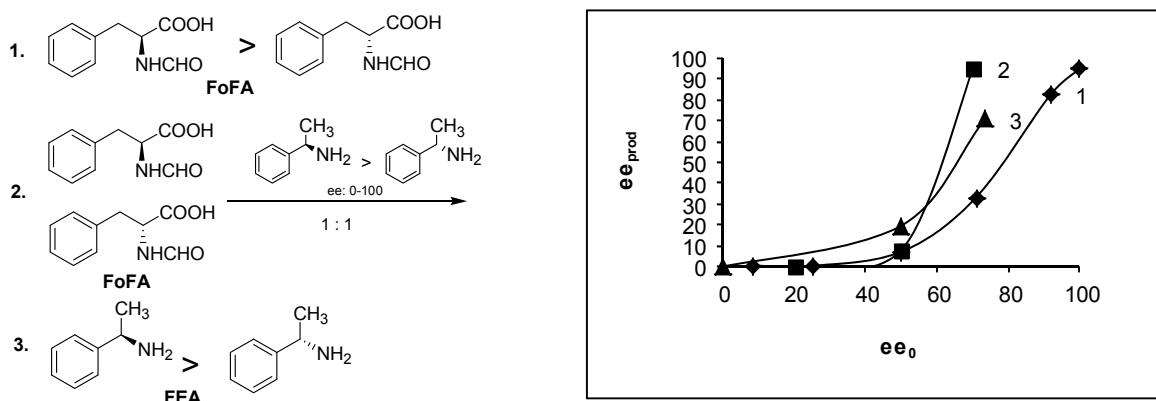
Azaz egy rendszer, melynek egy meghatározott kiralitása van, meghatározza, hogy a homogén fázisban kialakult asszociátumok közül melyik eredményezi a racém vegyület vagy az enantiomerje elkülönülését (vagy katalitikus reakció esetén a keletkezését).

Ha az enantiomer keverékek elkülönülése (két fázis közötti megoszlása) ilyen határozottan követi a királis katalitikus reakciók jellemző viselkedését, akkor a kvázi racemátot képező diasztereomereknek is követnie kell. Például, ha a racém **FA**-t acilezzük, keletkezik a racém (egy sav) az **AcFA** és ha az egyik (pl. a *S*) enantiomerjét észtereszítjük, akkor (*S*)-**FAME** (egy enantiomer bázis) keletkezik. Ezeknek az ekvivalens keverékeiből két diasztereomer keletkezik, melyek közül az egyik kristályosodik.



Belátható, hogy ha ugyanezt a racém **FA** és az (*S*)-**FA** 1:1 arányú keverékeinek a reakciójával (az 50%-os enantiomertisztaságú **FA** enantiomer keverékkel) végezzük megfelelő körülmények között homo- és heterokirális frakciókat kapunk és (+) vagy (-) „non. lineáris effektus” várható. Tehát a felírt reakciót egy 50%-os kvázi enantiomer keveréknek tekinthetjük és esetünkben, a szilárd fázisban heterokirális összetételű (kvázi racém) diasztereomer kerül. Így ez a (-) „non. lineáris effektnek” felel meg.

Vizsgálunk kellett, hogy hogyan függ a kapott diasztereomer enantiomer tisztasága a resolválóagens ill. a racém vegyület enantiomer keverékeinek viselkedésétől.



2. ábra

A FoFA enantiomerkeverékek tisztításakor (1), a FoFA rezolválásakor kapott eredmények különböző enantiomertisztaságú FEA Falkalmazásakor(2), valamint a FEA (oxalátok) tisztításakor (3) kapott nemlineáris összefüggések

A rac. **FoFA** rezolválásai **FEA**-enantiomerrel igen nagy enantiomer tisztaságú (ee:90,8%) diasztereomer kristályosodását eredményezi. Ez nem meglepő, hiszen mind a racém vegyület mind pedig a resolválóagens enantiomerkeverékei ugyanazt a nemlineáris viselkedést mutatják [14]. Tehát az önrendeződsük ugyanolyan irányú, erősítik-kiegészítik egymást és így nem meglepő a jó eredménnyel végződő elválasztás.

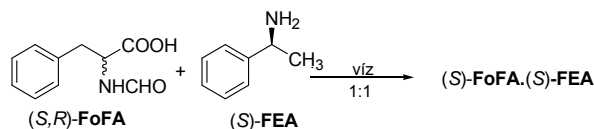
Megállapíthatjuk, hogy a rokon molekulaszervezetű rezolválás esetén mindkét komponens enantiomer keverékeinek a viselkedése meghatározza a kristályosan kiváló diasztereomer enantiomer tisztaságát, de hogyan?

Az elvégzett rezolválások során a vizsgált hat racém vegyületünk közül öt esetben a keletkező diasztereomer konfigurációja következetesen heterokirális (kvázi racemát), egy esetben (**FoFA**) pedig homokirális (kvázi konglomerátum). [15] Összehasonlítva a rezolválások során kapott átlagos ee és F értékeket, valamint a racém vegyületek enantiomer keverékeinek viselkedését jellemző, kísérletileg meghatározott és mért, eutektikus ee értékeket, megállapítottuk, hogy a diasztereomer sókból kapott enantiomer keverékek és a megfelelő racém vegyületekhez tartozó átlagos ee értékek igen jól közelítik az eutektikus pontok ee_E értékeit, tehát racém vegyület

(SDE-je) meghatározza, hogy milyen tisztaságú diasztereomer só válik ki a rokon szerkezetű rezolválások során, míg a rezolválóagens szerkezete (SDE-je) a rezolválhatóság másik tényezőjét, a termelést fogja befolyásolni.

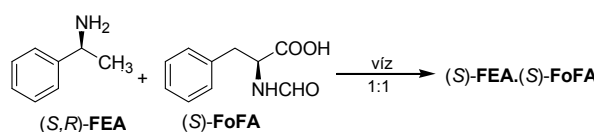
Az enantiomer keverékek elválasztásai során talákoztunk mind a termodinamikussal, mind pedig a kinetikus kontroll fellépésével, a rokon-rokon szerkezetű (a kvázi enantiomer keverék) rezolválások esetében.

A kinetikus kontroll érvényesülésére a **FoFA** rezolválása **FEA** enantiomerrel az érdekes példa.



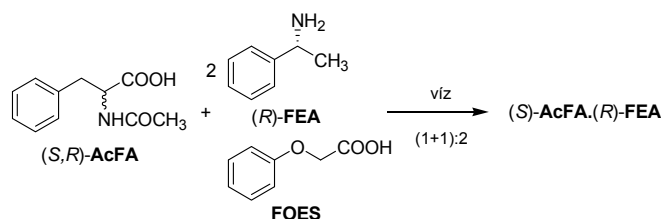
Racém vegyület	Idő óra	Rezolválóágensek		
		FEA		
		ee	T	F
FoFA	2	90,8	44,0	0,40
	168	65,1	58,4	0,38

Megfigyeltük, hogy a fordított rezolválás (a racém **FEA** rezolválásakor **FoFA** enantiomerrel) is kinetikus kontroll mellett játszódik le.



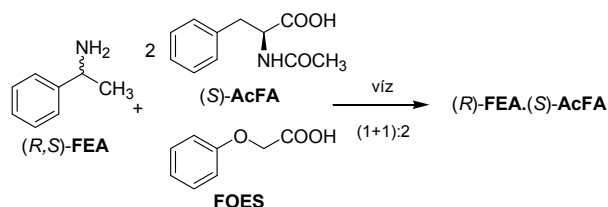
Racém vegyület	Idő óra	Rezolválóágensek		
		FoFA		
		ee	T	F
FEA	0,5	78,6	46,0	0,36
	312	43,3	63,0	0,28

A termodinamikussal érvényesülése egyúttal a rokon szerkezetű akirális reagens pozitív hatására példa a racém **AcFA** rezolválása **FEA** enantiomerrel **FOES** jelenlétében,



Racém vegyület	Idő óra	Rezolválóágensek		
		FEA+FOES		
		ee	T	F
AcFA	0,5	41,3	53,3	0,22
	15	87,5	61,5	0,54

ill. a fordított rezolválása, a racém **FEA** rezolválása **AcFA** enantiomerrel **FOES** jelenlétében.



Racém vegyület	Idő óra	Rezolválóágensek		
		AcFA+FOES		
		ee	T	F
FEA	3	26,0	41,7	0,11
	168	49,3	57,0	0,28

Az eredmények alapján kijelenthetjük, hogy a racém vegyületekkel rokon molekulászerkezetű rezolválóágensek körében feltétlenül találhatunk megfelelő rezolválóágenst, és miután ezt azzal magyarázzuk, hogy ezeknél a diasztereomereknél csaknem olyan jó az alkotó molekulák komplementaritása mint az alapvázak enantiomer keverékeinél, de ez nem jelenti azt, hogy más idegen molekulászerkezetű reagenssel nem lehet még kedvezőbb eredményt elérni.

Vizsgáltuk a racém bázisok (fordított rezolválás) rezolválásakor kapott eredményeket királis savak alkalmazásával. Példaként az anarát (**A**) választottuk, mert a **MEA** enantiomer alkalmas volt az **AcFA** rezolválására, de miután vizes közegben csak több napi kristályosodás után sikerült az elválasztás és így a racém **A** rezolválását **IPA** oldószerben végeztük a rokon molekulászerkezetű rezolválóágensekkel. A táblázat azt igazolja, hogy az N-acil fenilglicin és az N-acil-fenilalanin is kedvezőbb eredményt kapunk mint más szubsztituensek esetén, de a rezolválás eredménye a (szerkezetileg legközelebbi) fenilalanin származéknál lényegesen nagyobb.

Racém vegyület	Reszolválóagens														
	AcFG			PFG			FoFA			AcFA			PFA		
	ee	T	F	ee	T	F	ee	T	F	ee	T	F	ee	T	F
A	42,2	16,3	0,07	16,9	43,8	0,07	46,8	43,8	0,21	50,0	75,2	0,38	14,2	50,0	0,07

Megállapíthatjuk, hogy egy adott racém vegyület valamelyik ellentétes kémiai karakterű származékai között biztos van egy kedvező reszolválóagens, nem biztos, hogy idegen királis molekula alkalmas reagens lehet, de ha mégis alkalmas reszolválóagens (az ananra reszolválását **BS** (borkősav)) alkalmazásával megoldották [16-17]) akkor akár lényegesen kedvezőbb is lehet, mint a származékok bármelyike. Ebben az esetben ennek a nem rokon molekulaszervezetű reszolválóagensnek a komplementaritása a legjobb.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönetet mondanak az OTKA (T 75236) valamint a TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 projekt által nyújtott támogatásért.

IRODALOM

- [1] Jaques, J.; Wilen, S.H.; Collet, A.: *Enantiomers racemates and resolution* Wiley-Interf., N.Y. 1881.
- [2] Sheldon, R.A.: *Chirotechnology*, Marcel Dekker Inc. N.Y. **1993**.
- [3] Kozma, D.: *Optical resolutions via diastereomeric salt tranzactions*, CRC Press London **2002**.
- [4] Faigl, F.; Kozma, D.: in *Enantiomer Separation: Fundamentals and Practical Methods*, (Ed. F. Toda), Kluwer Academic Press, Dordrecht, pp 73, **2004**.
- [5] Fogassy, E.; Nógrádi, M.; Pálovics, E.; Schindler, J. *Synthesis*, 10, 1555, **2005**.
- [6] Fogassy, E.; Nógrádi, M.; Kozma, D.; Egri, G.; Pálovics, E.; Kiss, V. *Org. Biomol. Chem*, 16, 3011, **2006**.
- [7] Faigl, F.; Fogassy E.; Nogradi M.; Pálovics E.;Schindler, J.; *Tetrahedron:Assymetry* 4, 519, **2008**.
- [8] Faigl, F.; Fogassy E.; Nogradi M.; Pálovics E.;Schindler, J.; *Org. Biomol. Chem*, 8, 947-, **2010**
- [9] Sakai, K.; Sakurai, R.; Yuzawa, A.; Hirayama, N.: *Tetrahedron: Asym*. **2003**, 14, 3716.
- [10] Eliel, E.L.; Wilen, S.H.; Monder, L.N.: *Stereochemistry of organic compuonds*, John Wiley-and Sons, New York, **1994**.
- [11] Soloshonok, V.A.: *Angewandte Chemie International Ed.*, 45, 766-769, **2006**.
- [12] Pálovics, E.; Faigl, F.; Fogassy, E.: *New Trends and Strategies in the Chemistry of Advanced Materials* Timisoara, **2010**, pp 20-26, ISSN: 2065-0760
- [13] Girard, B Kagan: *Angew. Chem. Int. Ed.* (1998) 37, 2922,
- [14] Pálovics, E.; Fogassy, E.; Schindler, J.; Nógradi, M.: *Chirality* 19: 1-4 , **2007**
- [15] Pálovics, E. Schindler J.; Faigl, F.; Fogassy, E.: *Műszaki Szemle*, 52, 40-43, **2010**,
- [16] Leithe, W. *Chem. Ber.* 65, 660, **1932**
- [17] Blackburn, D.; Burghard, G.I.: *J. Pharm. Sci.* 54, 1586, **1965**

Fázisegyensúlyok oktatása számítógép segítségével

PC Support in Phase Equilibrium Teaching

Studiul echilibrului de fază bazată pe calculator

SZÉP AI. Sándor, ANDRÁS Csaba Dezső

Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem Kolozsvár,
Élelmiszer-tudományi tanszék Csíkszereda, Szabadság tér 1, alszep@sapientia.siculorum.ro

ABSTRACT

During the analysis of industrial chemical processes often we must taking into account the equilibrium conditions. When the analytical method required for the solution of the system is too complicated, the graphical method is the most accessible way to obtain the solution. The graphical methods help also for easier understanding of the process. The execution of the color graphics concomitant with explanations is time-consuming for the teacher, and decreases the efficiency of the teaching process. The computer animations could provide much concentrated information in shorter time for understanding of phenomena, and should illustrate the dynamic of the process, concomitantly with the calculating results. Present study illustrates the usefulness of computer graphics in the evaporation of a three-and four-component systems.

Keywords: equilibrium diagram, three and four component evaporation, crystallization.

ÖSSZEFOGLALÓ

A vegyi és rokonipari folyamatok elemzése nagyon sokszor az egyensúlyi körülmények figyelembevételét feltételezi. Amikor az analitikus módszer túl bonyolult egyenletrendszer megoldását igényli, a grafikus módszer a leghozzáférhetőbb, mind a megoldásban, mind a folyamat megértésében. Színes ábrák szerkesztése magyarázattal egy időben elég időigényes az oktató számára, és ezáltal befolyásolja az oktatási idő kihasználását. Sokkal több és hasznosabb információt biztosíthat a megértéshez a számítógépes animáció, mely a folyamat dinamikáját is szemlélteti, a számítási eredményekkel együtt. Jelen tanulmányunk a bepárlás művelet elemzésében legtöbbször alkalmazott grafikus módszer számítógépes animációjának lehetőségét taglalja a többkomponensű rendszerek esetében.

Kulcsszavak: egyensúlyi diagram, háromkomponensű bepárlás, négykomponensű bepárlás, kristályosítás.

1. BEVEZETÉS

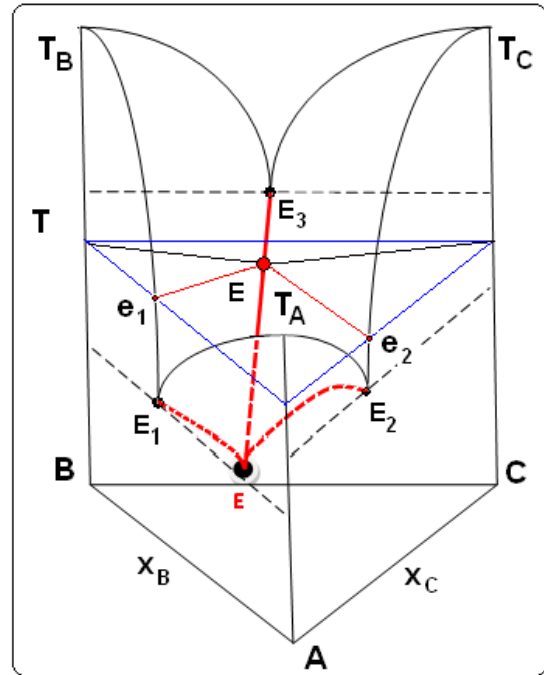
Sok műveleti egység technológiai paramétereinek meghatározásában a grafikus reprezentációk szolgáltatják a legközvetlenebb utat. Ismert, hogy a termodinamikailag határolt műveletek esetében a maximális átalakulást az egyensúly elérése jelenti, melyet sok esetben többváltozós grafikonon ábrázolunk [1]. Más esetben a többváltozós rendszerek tanulmányozásából származó tapasztalati mutatók grafikusán vannak feldolgozva [2-6]. Amiben a grafikus ábrázolás a legnagyobb segítség, az a műveleti egységben végbemenő átalakulások, fázis és összetétel szintű változások követése, megértése. Mivel a három és annál több dimenzióban elég nehéz a mennyiségi meghatározás, a kétdimenziójú diagramokat alkalmazzuk, amelyek nem csak a minőségi, hanem a mennyiségi leírást is biztosítják. A számítógép megjelenése előtt a műveleti egységek egyensúlyi helyzetének tanulmányozására milliméterpapírra rajzolt diagramokat alkalmazták. A személyi számítógép megjelenése lehetővé tette a milliméterpapír mellőzését, az ábra a képernyőn jelenik meg, ahol tetszés szerint változtatni lehet a skálabeosztást és a színeket. Így a figuratív pontok, a görbék, a mezők, a számításához szükséges különböző karakterisztikus egyenesek – konódák – más-más szint öltve, kifejezőbbé teszik a rajzot. Amit a számítógép, a papírhoz képest, többletet biztosít, az animáció lehetősége is, amely sokkal nagyobb hatású lehet [7]. Itt a folyamat minőségi változása könnyen ábrázolható, a jelenség megértése nagyobb esélynek örvend, mint amikor kész rajzzal szembesül az olvasó/hallgató. A legnagyobb segítséget azonban az elekt-

ronikusan szerkesztett könyvek, avagy útmutatók használójának biztosít, aki az animációs ábrát könnyebben megérti, és mivel mozgókép alakjában érkezik az információ, többet megjegyez, mint az ábrát olvasó.

A következőkben a komponens-eltávolítási művelet esetében ismertetjük a grafikus módszer alkalmazását a minőségi és mennyiségi leírásra, és pedig a bepárlásra alapuló kristályosítás esetében.

2. BEPÁRLÁSRA ALAPULÓ KRISTÁLYOSÍTÁSI MŰVELET HÁROMKOMPONENSŰ RENDSZERBEN

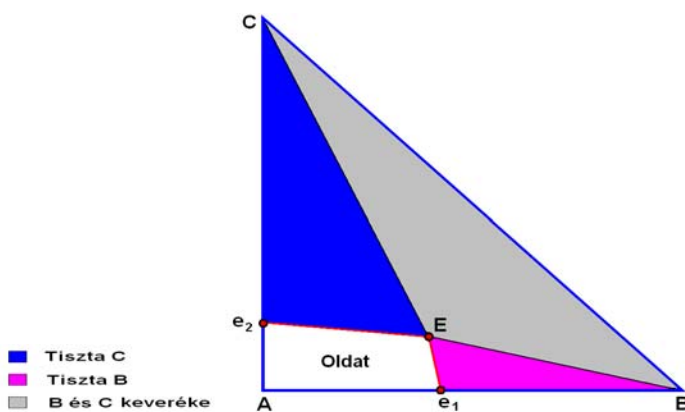
Mint ismert, a háromkomponensű rendszerek L -s diagramja, Gibbs fázistörvénye értelmében, háromdimenziós ($L_{max}=k+n-F_{min}=3+1-1=3$, L -szabadsági fok, k -komponensek száma, n -a rendszert befolyásoló paraméter, jelen esetben csak a hőmérséklet (T), F -fázisok száma). Ennek alakját egy egyszerű hidrátmentes rendszerben az 1. ábrán láthatjuk. A háromdimenziós diagramnak izoterm metszete kétdimenziójú, ami azt jelenti, hogy ha a Gibbs-háromszög helyett derékszögű háromszöget alkalmazunk, akkor a 2. ábrának megfelelő síkdiagramot kapjuk [8]. Itt látható, hogy a két egyensúlyi görbe és az E pontból húzott két határ egyenes a rendszert négy mezőre osztja, amelyből az első a telítetlen oldatok mezeje, a második és a harmadik a két tiszta szilárdfázis kristályosítási mezeje és a negyedik a két szilárdfázis keverékének kristályosodási mezeje. Követve egy telítetlen oldat bepárlását a P_0 pontból kiindulva, azt tapasztaljuk, hogy ez az ún. munkavonalon (bepárlási egyenesen) halad, mindaddig, amíg el nem veszíti a teljes oldószermennyiséget (S pont). Ezen az útvonalon többféle helyzettel találkozunk. Mindaddig, amíg el nem érjük a telítettséget jelző határvonalat (P_1 pont), csak az oldószer hagyja el a kondenzált rendszert. Abban a pillanatban, mikor az oldat telítetté válik, az oldószer eltávolítása magával hozza az oldatban telített só kiválását (a szilárd fázis megjelenik a C -ben), ami ezt követően a rendszert kétfázisú mezőbe viszi át. Egyik fázis a szilárd, másik a C -ben telített oldat.



1. ábra

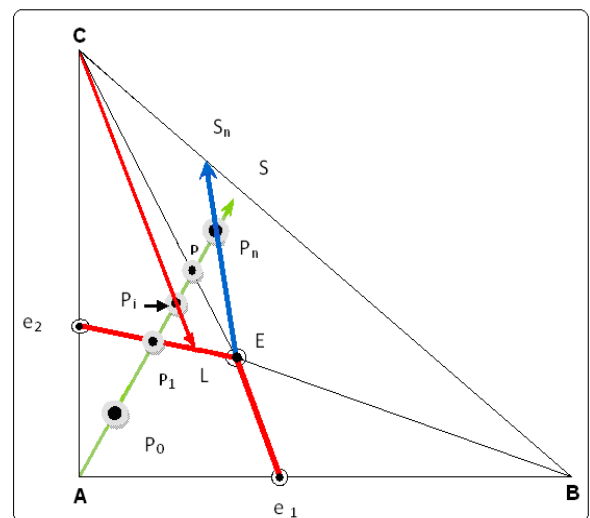
A háromkomponensű rendszer politermája

Abban a pillanatban, mikor az oldat telítetté válik, az oldószer eltávolítása magával hozza az oldatban telített só kiválását (a szilárd fázis megjelenik a C -ben), ami ezt követően a rendszert kétfázisú mezőbe viszi át. Egyik fázis a szilárd, másik a C -ben telített oldat.



2. ábra

A politerma izoterm metszete

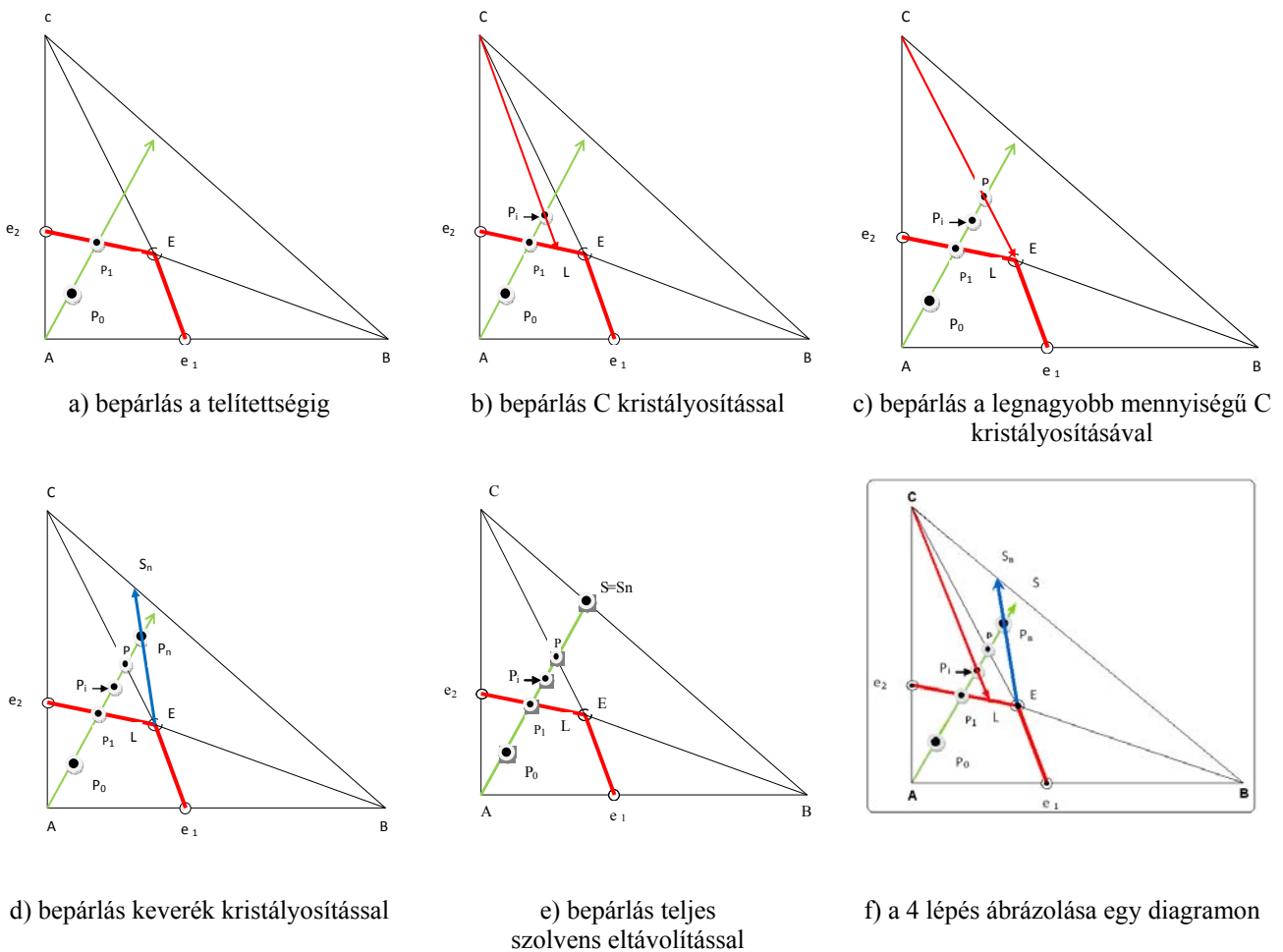


3. ábra

A bepárlás ábrázolása az izotermán

Így, most egy új egyenes jelenik meg, ami a kristályosítást ábrázolja, ez az ún. kristályosítási konóda (például a CP_1L). Ennek a mérete egyre nő, mindaddig, amíg a rendszer figuratív pontja el nem éri a határvoalat (CPE). Itt válik ki a legnagyobb mennyiségű C szilárd komponens, mint ahogy az emelőszabály is ($\frac{m_B}{m_E} = \frac{PE}{BP}$) leírja. További bepárlás már általában nem ajánlott, mert ekkor már az oldat mindkét oldott kom-

ponensben telített lévén, mind a C mind a B is kiválik. Így nincs komponens szétválasztás. Tehát, ha további oldószert távolítunk el a két komponensben telített oldatból, akkor egy keverék válik ki, amelynek aránya megfelel az S felé haladó konódanyaláb által meghatározott pont összetételével (például a P_n pontban a konóda EP_nS_n). Mivel minden konódához hozzárendelhető a mennyiségi meghatározást biztosító emelőszabály, a figuratív pont változásával változik a folyamat során keletkezett oldat-, kristály- és gőzmennyiség, és a folyamat előrehaladást jelző transzformációs fok értéke is. Mindezeket a lépéseket könnyen lehet ábrázolni és megjeleníteni a képernyőn (lásd a 4. ábrán feltüntetett sorozatot). Ennél azonban sokkal kifejezőbb lesz az ábra értelmezése, s így a módszer elsajátítása is, ha ugyanazon diagramon ábrázoljuk a különböző helyzeteket, követve a P^0 pontnak az S pontba való haladását. Ezt úgy oldjuk meg, hogy a különböző esetnek megfelelően megrajzolt ábrákat egymásra tesszük, és azt sorjában megjelenítjük, mint egy animációs rajzfilm esetében. Ilyenkor nem szükséges a léptékre elkészített ábra, hisz csak folyamat elsajátítást céloztunk meg. Amikor egy léptékre készített ábrsorozattal dolgozunk, akkor a bepárlási egyenesen (AP^0S) a különböző mezőbe került P_1 figuratív ponthoz hozzá lehet rendelni a megfelelő bepárlási (AP^0P_1) illetve kristályosítási (CP_1L , illetve EP_nS_n) konódákat, amelyek leírják nem csak a minőségi fázis átalakulást, hanem a mennyiségét is. Leolvasva a telített oldat összetételét (vagy kiszámítva a görbe és a kristályosítási konóda metszéseként) meg lehet határozni a fázis összetételt és a komponens szeparációs fokot. Így a pont előrehaladásához hozzárendelhető a transzformációt leíró görbe is.

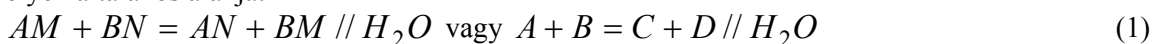


4. ábra

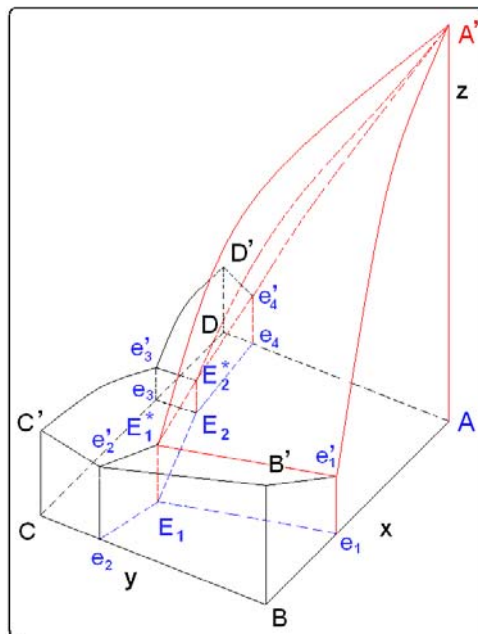
A bepárlás ábrázolása sorozat diagramban

3. KRISTÁLYOSÍTÁSI MŰVELET NÉGYKOMPONENSŰ RENDSZERBEN

A négykomponensű rendszerek egyik képviselője a vizes oldatokban végbemenő kettős behelyettesítési reakciók, amelyek általános alakja:



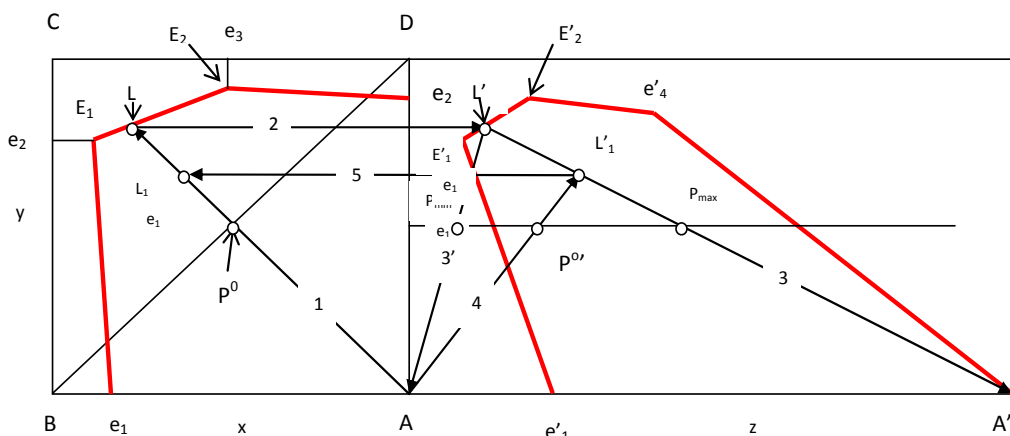
Ebben az esetben a rendszer négykomponensű ($k=5(\text{komponens})-1(\text{összefüggés})=4$). A négykomponensű rendszer szabadsági foka most eggyel nagyobb, mint a háromkomponensű rendszeré, tehát a politerma most 4 dimenziójú. Izoterm állapotokon, inkompresszibilis körülményeken ($p=\text{állandó}$, T állandó, $n=0$) a rendszer szabadsági foka $L=k+n-F=4+1-2=3$, vagyis az összetétel diagram háromdimenziójú. Az egyszerű, hidrádmentes rendszer esetében ennek alakja az 5. ábrán látható. Térdiagram lévén, most nem mezőket tartalmaz, hanem különböző térfogatokat, amelyekre jellemző egy komponens meghatározási zónája. Itt is láthatók az egy komponensbe telített felületek (például: $A'e_1'E_1^*E_2^*e_4'A'$ pontokkal határolt felület), a két komponensbe telített görbék (például: $e_1'E_1^*, E_2^*e_4'$) és három szilárdfázisban telített pontok, az eutonikum pontok (E_1^*, E_2^*). Ahhoz, hogy a diagram a minőségi változás mellett a mennyiségi leírást is biztosítsa,



5. ábra

A négykomponensű összetétel diagram, izoterm és izobár körülményeken.

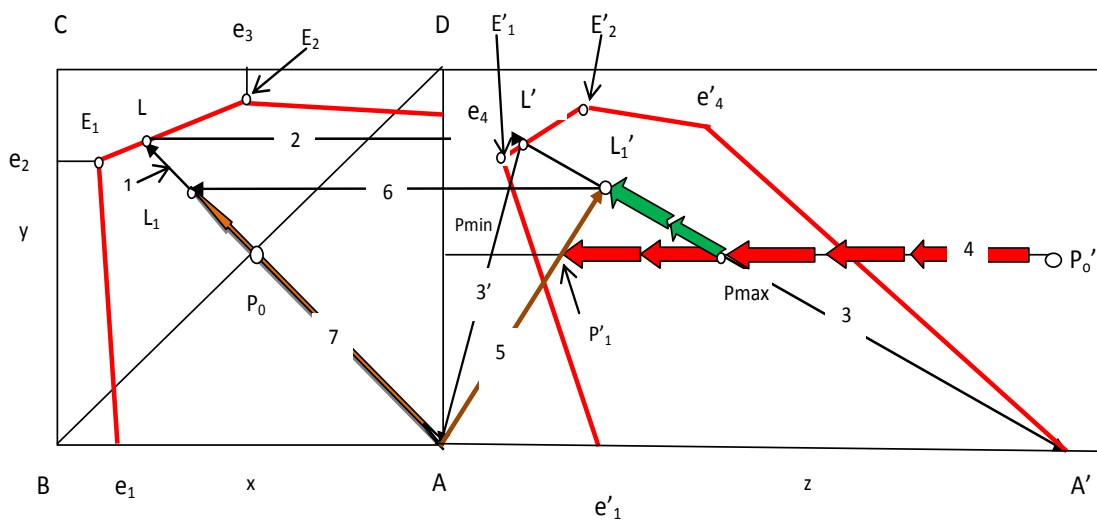
kettős ortogonális vetületet hozunk létre, egyet a hasáb alapjára, másikat az arra merőleges egyik oldalra. Ezen utóbbit, majd a négyzet síkjába fordítjuk, megkapva az ún. síkban ábrázolt izotermát (6.ábra). Mint látható, a két vetület következménye az, hogy minden rendszer valójában két pont segítségével van leírva, egyik az oldószermentes négyzetdiagramban, a másik a „vízdiagramban”. Ha a két reagenst olyan arányban keverjük össze, hogy a P^0 pontot eredményezi az oldószermentes diagramban, és a $P^{0'}$ -t a „vízdiagramban”, akkor a 6. ábrának megfelelően a kivált A komponens mennyiségét az AP^0L_1 konodán számítjuk. Ez feltételezi a végbemenő folyamat ábrázolását, vagyis a következő lépéseket: meghúzzuk az AP^0L konodát (1 lépés), majd az L figuratív pontot a „vízdiagramba” vetítjük (2. Lépés). Azután megrajzoljuk a telítettségig görbe metszetét (3. Lépés), illetve a rendszer A és C komponensben való telítettségének a határvonalát (3. lépés). Így, ezekkel a segédegyenesekkel, behatároljuk a P^0 pontot. Majd, ha a P_{\min} és P_{\max} közé esik a P^0 pont „vízdiagramban” lévő vetülete, meghúzzuk a kristályosítási konodát, összekötve az A pontot $P^{0'}$ ponttal (4. Lépés), megkapva az L_1' pontot, amelyből visszavetítve a négyzetdiagramba (5. lépés), megkapjuk a végső L_1 pontot.



6. ábra

A kristályosítás ábrázolásnak sorrendje a számítási síkdiagramban

Most a számítógépes animációt egy egyszerűsített modellel alapozhatjuk, melyben az egyensúlyi görbéket mind a két vetületben lineárisnak tekintjük [9]. Így a figuratív pontokat sorban meghatározhatjuk két ismeretlenes egyenletek megoldásával. Ez lehetővé teszi a konódák megrajzolását bármelyik vetületben, s így a folyamat előrehaladásának számítási utáni ábrázolását.



7. ábra

A bepárlásra alapuló kristályosítás ábrázolása az izoterma vetületén.

Például, ha a bepárlásra alapuló kristályosítást ábrázoljuk (7. ábra), a kiinduló híg oldat (P_0P_0') figuratív pontját adjuk meg. Az AP_0 egyenes és az E_1E_2 egyensúlyi görbe egyenletrendszerből megkapjuk az L figuratív pontot. Az L -en áthaladó szintvonal és a „vízdiagramban” lévő $E_1'E_2'$ egyenesek egyenleteiből megkapjuk az L' figuratív pontot, ami az $L'A'$ egyensúlyi felülete metszését leíró egyenest az $L'A$ konódát eredményezi. A bepárlás szimulálására figyelembe vesszük, hogy a $P_0' \dots P_{max}$ útvonalon nincs szilárd fázis, tehát kristályosításról nem beszélünk. Ahogy a P_{max} -t elhagyjuk, a rendszerből ki válik az A komponens és a kondenzált rendszer két fázisú lesz, egy telített oldat (az egyensúlyi felületen halad) és egy szilárd fázis (az A -ban ábrázolva). Így minden Δz értéknek megfelelően, egy $e_{P'_i}$ (P'_i) figuratív pont jelenik meg, mely koordinátái meghatározzák az $AP'_iL'_i$ konódát. A konóda és az $L'A'$ egyenletei megadják az L'_i (L'_i) metszéspontokat. Az L'_i ponton áthaladó szintvonal és a P_0 -on keresztül húzott egyenesek egyenleteiből megkapjuk az L_i figuratív pontokat, amelynek segítségével felrajzolható a kristályosítási konóda (AP_0L_i) és természetesen megoldható a mérlegegyenlet.

$$n_T \begin{vmatrix} x_{P^0} \\ y_{P^0} \\ z_{P^0} \end{vmatrix} = n_{oldósz} \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{vmatrix} + n_T \begin{vmatrix} x_{L_i} \\ y_{L_i} \\ z_{L_i} \end{vmatrix} + n_A \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} \quad (2)$$

$$\eta = 1 - \frac{x_{L_i}}{x_{P^0}} \quad (3)$$

Így minden Δz értékhez hozzárendelhető a kivált kristálmennyiség vagy a transzformációs fok, η . A P_{min} elérésével az oldat két komponensbe telítődik (LL'). Ezután már nem tanácsos a bepárlás, mert valójában nincs elválasztás, hanem keverék kikristályosítás. Az így megszerkesztett ábra egyszerű rátekintésre elég sokat mond, s a magyarázó szöveg segíthet a jelenség megértésében. Sokkal többet biztosít azonban a színes vonalaknál is az animáció, mely a folyamatot írja le a figuratív pontok mozgásával. Így a megértés egyszerűbb és az elsajátítás is szavatolt, főleg, ha a visszajátszás is biztosítva van.

KÖVETKEZTETÉSEK

A komponens szétválasztási műveletek fázisdiagramjain alkalmazásának tanításában vagy tanulásában nagyon fontos szerepet tölthet be a számítógépre alapozott multimédiás oktatás. A jól megszerkesztett animáció vagy a gyakorlati adatokra alapozott, matematikai háttérrel rendelkező mennyiségi elemzés grafikus ábrázolása sokkal több információt hordoz, mint a közismert ábra, még akkor is, ha e mellé alapos leírást társítunk. A tanításra, magyarázásra szánt idő megfelelő kihasználásán és látványosságon túl, a számítógépes animáció a tanulást is elősegíti, főleg a számítógép-környezetben felnőtt fiatalok esetében. Így az elijesztő, leblokkoló ábra helyett, egy ismerős környezet több eséllyel járhat a műveleti egységek minőségi és mennyiségi leírásában.

IRODALOM

- [1] Fonyó Zs. és Fábri Gy., *Vegyipari műveletani alapismeretek*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1998/2004.
- [2] Bratu E., *Operații și utilaje în ingineria chimică*, vol.III, Ed.Tehnică București, 1984.
- [3] Coulson, J.M., Richardson, J.F., *Chemical Engineering*, 4th Edition, Pergamon Press, Oxford, 1990.
- [4] Coulson, J.M., Richardson, J.F., *Chemical Engineering*, 5th Edition, vol 1, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999.
- [5] McCabe, L.W., Smith, J.S., Harriott, P., *Operaciones unitarias en ingeniería química*, Mc Graw Hill Book Co, Madrid, 1991.
- [6] Green, D.W., Perry, R.H., *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, Mc Graw-Hill Book Co, New York, 2008.
- [7] Singh, R.P., Erdogdu. F., *Virtual Experiments in Food Processing*, 2nd Edition, RAR Press, Davis, 2004.
- [8] Szép Al., *Cristalizarea sărurilor din soluții apoase*, Editura Cermi, Iași, 2003.
- [9] Calistru, C., Szép, Al., Balasanian, I., Ifrim, L., Leonte, C., *Rev. Chim. (București)*, 31, 11, 1980, p.1070.
- [10] Szép Al., András, Cs.D., *Multimédia a műveletek oktatásában: grafikus módszer elsajátítása animáció alkalmazásával*, Multimédia az oktatásban konferencia, Csíkszereda, 2011. VII.8-9, ISBN978-667-395-2.

Épületasztalos ipari- és bútorgyártó vállalkozások felületkezelő üzemeinek környezethasználata, szennyezőanyag kibocsátása

Environmental Impacts and Pollution Control of Joiner's Workshop and Furniture Manufacturing Enterprises Stemming from Surface Treatment

Impactul asupra mediului și controlul poluării ale atelierelor de tâmplărie și întreprinderilor de fabricarea a mobilei care rezultă la tratarea de suprafață

TÓVÁRI Károly

8400 Ajka, Vörösmarty utca 11.

E-mail cím: karoly.tovari@gmail.com, telefon: +36 (20) 9267-740

ABSTRACT

The environmental impacts of industrial companies involved in secondary timber processing activities (joiner workshops and furniture manufacturing) are significant primarily due to painting and surface treatment activities) close to populated areas or housing estates.

In addition to the latest environmental friendly processes and technologies special emphasis should be put onto the management practice in order to comply with all the requirements.

In case of new facilities the objective is the implementation of the best available practice.

Keywords: furniture manufacturing, surface treatment, emissions, environmental friendly technologies

BÚTORGYÁRTÁS

Amikor „bútorról” beszélünk, akkor többféle bútorzat juthat eszünkbe: bútorok vesznek bennünket körül bent a lakásunkban: a nappaliban, a hálószobában, az étkezőben, a konyhában, a dolgozószobában, a gyerekszobában. Azután ott vannak a kültéri bútorok: a teraszra vagy erkélyre szánt, az udvari, valamint kerti bútorzat.

A bútortól elvárjuk, hogy szép legyen, alapfeladatának ellátásán túl kényelmet és esztétikai élményt is nyújtson.

Bútorok készülhetnek:

- a helyszínen, a lakásunkban (beépített bútorok)
- vehetjük őket teljesen elkészítve (kész bútorok) avagy
- félig készen, lapra szerelten.

Az épületasztalos-ipari termékek, illetőleg a bútorok szorosan hozzátartoznak mindennapi életünkhöz - igazából a tevékenységünk nélkülözhetetlen kellékeit képezik.

Mind a magánéletbeli, úgyszintén a munkahelyi (iskolai, üzleti, hivatali) környezetünk jó részét bútorok alkotják. A bútorok, azasztalos termékek klasszikus értelemben valamilyen fából készülnek, a felületük festett, fényezett. Bár a XX. század közepén a különböző műanyag-fém kombinációk egyre nagyobb teret hódítottak. Elterjedtek a különféle csőbútorok. Nagyon sokan a bútorokat már esztétikai élményként nem, kizárólag funkcionalitásuknak megfelelően értékelték.

Hosszú ideig felületkezeléssel a fa minden kis hibáját el akarták takarni – és a legfőbb cél az egységes színezés (ezáltal az egyenletes benyomás elérése) volt. Mára már a fát úgy szeretik, ahogyan nőtt.

Szeretik annak természetes szépségét és olyan technológiákat alkalmaznak, amellyel tudják ezt a szépséget hangsúlyozni (a szálak közötti színezéssel), a fa növekedésének struktúrafinomságát láthatóvá lehet tenni.

Elvárások a bútorokkal szemben:

- jobban érvényesüljön a fa szépsége (egyedisége, szabálytalansága, erezete)

- divatosak lettek az ún. pasztellszínek (tölgy, kőris),
- keresetté váltak az erezetmintát kiemelő pácok,
- vizes pácok, szeszpácok „újjaszületése”
- színhűség tartósságának javítása fényvédő lakkozással,
- új irányzat a gyöngyházfényű falakkozás,
- vevői igény a környezetbarát módon történő gyártás,



1. kép
Dekoratív szobabútor

Igény a magas műszaki színvonalra: jó bútorhoz a legjobb bevonó anyagra van szükség.

Fontossá vált a forma- és színválaszték: a kis-közepes szériák váltak kiemeltté!

Előtérbe kerültek a pasztellszínű „fabarát” pácok, amelyek engedik érvényesülni a fa struktúráját, finomságát (megmutatják erezetét).

Ezeket az utánozhatatlan hatásokat oldható színezékekkel és mikronizált pigmentekkel érik el.

A vizes pác volt mindig a fa színezésének természetes formája.

A természetes fa hatású fényálló vízzel oldható fapácok a vízzel, zsírokkal szemben ellenállóak, a fát is védik a sárgulástól.

A vizes pácok gazdag színtónust (telített borostyán, mahagóni, juhar vagy éppen a sötét színű cseresznyefa stb) tesznek lehetővé, kihangsúlyozzák a fa szépségét.

A stílbútorokat – íves vagy sarkos modelleket – a teljes hatás eléréséhez a vizes pácokkal lehet igazán jól színezni.

Alkoholos (vagy spiritusz) pácok. Környezetbarát megoldás, az oldószerként használt etilalkohol elpárolog, könnyen lebomlik. Kissé gyengébb a fényhűségük.

(Egyes felhasználási területeken a vizes pácok önmagukban nem elegendők. Ezeknél kombinációs típusok jöhetnek szóba, ahol a vízzel oldható színezőanyagot mikronizált pigmentekkel segítik. Ilyen típusokkal igen magas fényhűség mellett pl. rendkívül jó vegyi anyag állóság érhető el.)

A bútorok fái lehetnek:

- kizárólag szerkezeti elemek (pl. kárpitos bútor teherhordó része, ahol maga a fa a legtöbbször egyáltalán nem látszik, eltakarja a kárpit).

[Az ilyen esetekben általában elegendő a fa felületének egyszerű gombamentesítő kezelése - az élettartam megnövelése érdekében.]

- belső felületek: szekrényekben, fiókokban stb. (töbnyire matt felületek.)
- külső bútorfelületek, amelyek lehetnek szintén matt felületek, de igény lehet a magasabb fényezés, amely általában festett vagy pácolt és lakkozott felület (avagy esetenként a festetlen, ún. natúr lakkozott felület). (3)

Amennyiben fényes felfületet akarunk, ezt ma már elérhetjük oldószerzegény, környezetbarát lakkok alkalmazásával. Az egyre szigorodó környezetvédelmi előírások betartása, alacsony emissziók elérése ezekkel a (jellemzően vízzel hígítható) felületvédő anyagokkal érhető el.

Ezek a lakkfajták (alapanyaguk szerint csoportosítva):

- NC lakkok (nitrocellulóz lakkok növelt szárazanyag tartalommal)
- UP lakkok (telítetlen poliészter lakkok)
- SK lakkok (savra keményedő lakkok)
- PUR lakkok (poliuretán lakkok)
- Akrilátok (műanyaglakkok)
- Vízben oldódó lakkok (UP, PUR, SK és Akrilát)
- Lakkporok és magas szárazanyag tartalmú (High Solids) lakkok – fémútorokhoz
- Ultraibolya (UV) sugárzásra keményedő lakkok
- EBC lakkok (elektronsugárzásra keményednek)

Milyen technológiai eljárásokkal történik a felületkezelő anyagok felhordása a fa felületre?

- ecseteléssel (amely a klasszikus festőmegoldás),
- mártással (ún. mártókádakban),
- szórással (száraz szóróállás avagy „vízfüggönyös” szórófal előtt),
- öntéssel,
- hengerléssel (lakkfelhordó hengerek alkalmazásával).



2. kép

Festékszóró fal (száraz szóróállás)

Biztonsági adatlapok

A különféle lakkfajták, alapozók, fedőlakkok, oldószerek, edzők, katalizátorok

- összetételét,
- kémiai és fizikai tulajdonságait,
- veszélyeit,
- tárolási és anyagmozgatási előírásait,
- környezetvédelmi információit, stb

a gyártó, ill. forgalmazó által a felhasználó rendelkezésére bocsátandó biztonsági adatlapok tartalmazzák.

FÉNYEZÉS ÉS SZÁRÍTÁS

A felületkezelési technológiák részét képezik az anyag felhordását követő szárítási illetőleg kikeményítési eljárások. Ebből a szempontból fizikai illetőleg kémiai úton keményedő lakkokról kell említést tenni.

A szükséges energiaközlés módja szerint megkülönböztethetünk konvekciós szárítást illetőleg sugárzásal történő kikeményítést.

A fa- és bútorigipari üzemekben azok a fényező fülkék terjedtek el legnagyobb arányban, amelyeknek a gépészete felhasználástól függően többféle működési móddal (váltakozó üzemmódban!) festő és szárító kabinként üzemeltethető:

- Fényezés üzemmódban a teljes légmennyiség áthalad a fülkén és az elszívón keresztül távozik a kabinból.
- Szárításkor a beérkezett levegőnek kisebb hányada (általában 10-15 %-a) távozik, míg 85-90 %-ához friss levegőt keverve az visszakerül a kabinba.

Ez az energiatakarékos megoldás gazdaságosan alkalmazható a vízben oldódó anyagokkal felületkezelt termékek szárítására is.

[Itt kívánom megjegyezni, hogy a vízdékony szerekkel kezelt felületek nagyobb hőenergia bevitt, hosszabb száradási időt igényelnek, mint a korábban alkalmazott oldószeres festékek és lakkok. Ugyanakkor az oldószerzegény felületkezelő anyagok az illékony szerves alkotókat (különbféle acetát észterek, alkoholok, glykol származékok) sokkal kisebb arányban tartalmazzák, szemben az oldószeresek jelentős toluol, xylo, etil-benzol tartalmával.] (1)

Nagyobb bútorgyárakban, szériában festett termékeknél célszerű szétválasztani a festő- és a szárító tereket. Ilyenkor a fényező fülkében kizárólag a felületkezelő anyagok felhordását végzik, a szárításra külön (általában alagútszerűen kialakított) berendezést használnak. A munkadarabokat kocsikra rakva, vagy görgősoron, szállítószalagon avagy függesztve valamilyen vonszoló mechanikával viszik végig a szárítási igény által meg szabott hőfokra felfűtött alagúton.

LEVEGŐTISZTASÁG, VÉDELEM

A káros légszennyezés megakadályozása érdekében:

A fényező fülkéktől elszívott szennyezett, „festékködös” levegőt a szabadba történő kibocsátás előtt a szennyezőktől meg kell tisztítani. A festékpороk leválasztására az elszívó hálózatba valamilyen cserélhető betéttel kialakított szűrőrendszert – pl. üvegszál alapú szűrőket v. poliészter szűrőpaplant – építenek be. (3)

(Megjegyzendő, hogy a frisslevegő betápláló rendszer légtechnikai elemei közé is célszerű a levegő portartalmát megkötő szűrőket beépíteni.)

Amennyiben oldószer tartalmú felületkezelő anyagokat használunk, az elszívó-hálózatban valamilyen katalitikus eljárást célszerű alkalmazni. Ilyen esetekben a véggázt valamilyen kerámia alapú katalizátorra vezetik és elégetik, amelynek eredményeként a szerves anyagai elégnak.

Aktív szén szűrővel adszorbeálva, amely mindaddig hatásosan üzemel, ameddig nem telítődik. (Ilyenkor a töltetet cserélni kell!)

A VIZEK ÉS A TALAJ VÉDELME, HULLADÉKOK KEZELÉSE

Vízfüggönyös festékszóró rendszer esetén a víztöltet cseréjekor vízszennyezés veszélyével is számolnunk kell. Léteznek különféle előtisztító eljárások (ülepités, bekeverések, különféle leválasztó kompozíciók alkalmazása), amelyeknél a szétválasztás valamilyen ülepitést illetőleg lefölezést jelent – amelyet követően a hulladékvíz egy része veszélytelennek tekinthető, a szennyezett része (a festék- és lakkmaradékot tartalmazó iszapok) viszont veszélyes ipari hulladéknak minősül és ártalmatlanítása a hatályos jogszabályoknak megfelelően történhet.

Ugyancsak a veszélyesnek minősülő hulladékokkal kapcsolatos eljárásokat kell alkalmazni karbantartáskor, tisztítás során a festőüzemben (illetve annak légtechnikai hálózatában) lerakódott festék- és lakkmaradékok eltávolításakor, valamint „veszélyesként” kezelendő hulladéknak minősül a lejárt szavatosságú, a termelésben fel nem használt felületkezelő anyag is.



3. kép
Elegáns szobabútor (a képek illusztrációk)

ÖSSZEFOGLALÁS

A másodlagos fafeldolgozó tevékenységet folytató (épületasztalos-bútorgyártó) ipari vállalkozások környezeti hatásai (elsősorban festő- felületkezelő üzemek miatt és különösképpen épített, lakott környezetben illetve azok közelében) jelentősek.

Környezeti zajkibocsátás, levegőszennyezés (esetenként vízszennyezés, talajszennyezés) léphet fel és a keletkező hulladékok szakszerű kezeléséről, ártalmatlanításáról is megfelelően gondoskodni kell.

A korszerű, környezetbarát eljárások és technológiák dinamikus térhódítása mellett is fokozott figyelmet, jelentős ráfordítást igényel a környezetkonform termelés megvalósítása.

- új üzemek létesítésénél mindenképpen az elérhető legjobb technika (BAT - best available techniques) és technológia megvalósítására kell törekedni. (2)
- meglévő gyártási technológiák korszerűsítése során is célszerű a legjobb környezeti egyenleget biztosító korszerű technológiákat választani, mivel azok gazdasági előnyeivel is már számolni lehet.

IRODALOM

- [1] Dr. KUN-SZABÓ Tibor *A környezetvédelem minőségmenedzsmentje* (Műszaki Könyvkiadó, 1999)
- [2] MÓDI Mihály *Környezetállapot-értékelés, auditálás III.* digitális jegyzet, Pannon Egyetem, 2003)
- [3] TÓVÁRI Károly *Környezetgazdálkodás* egyetemi digitális jegyzet, (Pannon Egyetem, 2010)