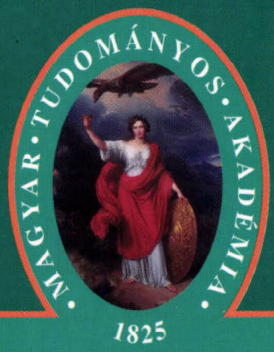
AKADÉMIAI MŰHELY

SZÉKFOGLALÓK

1995–1998



SZÉKFOGLALÓK
A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIÁN
1995–1998
IV. kötet

AKADÉMIAI MŰHELY
Székfoglalók a Magyar Tudományos Akadémián

SZERKESZTŐBIZOTTSÁG
Beck Mihály, Glatz Ferenc (elnök), Hámori József, Ritoók Zsigmond

SZÉKFOGLALÓK
1995–1998

IV. kötet

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
BUDAPEST • 2000

Szerkesztő
GLATZ FERENC

Olvasószerkesztő
Pótó János

ISBN 963 508 145 6 ö
ISBN 963 508 202 9

Kiadja
a Magyar Tudományos Akadémia
Felelős kiadó: Szabó B. István
Kiadói szerkesztő: Burucs Kornélia
Nyomdai előkészítés: MTA Történettudományi Intézete kiadványcsoportja
Tördelő: Csányi Attila
Nyomdai munkálatok: AKAPRINT Nyomdaipari Kft.
Felelős vezető: Freier László ügyvezető igazgató
Készült 49 (A/5) ív terjedelemben, 800 példányban

Tartalom

VI. MŰSZAKI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA

SITKEI György: A talaj–kerék kapcsolat néhány elméleti kérdése
NAGY Elemér: A klasszikus fizikától az anyagtudományig
NAGY István: Változó struktúrájú nemlineáris rendszerek
GÁSPÁR Zsolt: A számítógépek hatása a tartószerkezetek mechanikájára
HASZPRA Ottó: Néhány hidraulikai probléma a vízépítésben

VII. KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA

TÓTH Klára: Szelektív érzékelők jelentősége a kémiai analízisben
BÉRCES Tibor: A gyökreakciók sokszínű világa: a reakciók kinetikája és termokémiája
ORBÁN Miklós: Kémiai periodicitás időben és térben
HOLLÓSI Miklós: Kiroptikai spektroszkópia: változatok egy témára
VÉRTES Attila: Fullerénvegyületek Mössbauer-spektroszkópiája
NÁRAY-SZABÓ Gábor: Elektrosztatikus katalízis
FONYÓ Zsolt: Integrált vegyipari rendszerek folyamatszintézise

VIII. BIOLÓGIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA

CSÁNYI Vilmos: Viselkedés, környezet, gének – etológiai tanulmányok
PÉTER Mihály: Néhány gomba- és baktériumfaj viselkedése a létfeltételek alsó határán
PAPP László: A legyek ritkaságáról
URAY Zoltán: Sugársérülések mérséklése kémiai és biológiai anyagokkal
NAGY-TÓTH Ferenc: Fényhatásvizsgálatok egysejtű zöldmoszatokon
FRIEDRICH Péter: Fehérjék, enzimek, emlékezet

VI. MŰSZAKI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA

Sitkei György
az MTA levelező tagja

A talaj–kerék kapcsolat néhány elméleti kérdése

Elhangzott 1998. október 29-én

A tanulmány célja a kerék alatti vízszintes talajelmozdulások szerepének meghatározása a kerületi erőkifejtés szempontjából. Az eddigi analitikus leírások feltételezik, hogy a talaj nyírófeszültsége végtelen elmozdulás után éri el maximális értékét. Ez a feltételezés általában sem áll fenn, különösen a gördülő kerék alatti érintkezési felületben sem, ahol a talaj húzó igénybevételnek van kitéve. Elméleti megfontolások alapján levezettük a nyírófeszültség–talajelmozdulás összefüggését tetszőleges talajtörési állapotra. Elemeztük a deformációs modulus függését a talajjellemzők és a terhelés paramétereinek függvényében, és kimutattuk a közepes felületi nyomás szerepét a kerületi erő kifejtésére vonatkozóan. A kapott összefüggések mind merev pályára, mind deformálódó talajra érvényesek. Az új elméleti összefüggések alapján nagyszámú mérési eredményt analizáltunk, és meghatároztuk a deformációs modulus változását több talajtípusra a nedvességtartalom függvényében.

Első ízben teszünk javaslatot a különböző talajtípusok figyelembevételére, a kapott eredmények általánosítása céljából. A levezetések során nyert dimenzió nélküli szám gyakorlati alkalmazását példa keretében mutatjuk be.

Bevezetés

A talaj–jármű mechanikával foglalkozó kutatók már régen felismerték a kerületi erő-szlíp görbe és a talaj nyírófeszültség-elmozdulás görbéje közötti analógiát. Utóbbit a jól ismert aszimptotikus egyenlettel fejezték ki:

$$\tau = \mu\sigma(1 - e^{-j/K'}), \tag{1}$$

ahol μ – a talaj belső súrlódási tényezője,
σ – a normális nyomófeszültség,
j – a talaj vízszintes elmozdulása,
K' – a deformációs modulus.

A kerületi erőt az (1) egyenlet integrálja adja az érintkezési felület mentén. A gördülő kerék alatt a talajelmozdulás nem állandó, hanem lineárisan növekszik a felfekvési felület hossza mentén, vagyis $j = s \cdot L$, s ezzel a P_c kerületi erő értéke

$$P_c / b \cdot L \cdot \sigma = \mu\left[1 - \frac{K'}{s \cdot L}(1 - e^{-sL/K'})\right], \tag{2}$$

ahol s – a szlíp,
b – a felfekvési felület szélessége,
L – a felfekvési felület hossza.

Az aszimptotikus feltételezésnek megfelelően a nyírófeszültség maximális értékét végtelen elmozdulásnál éri el. Mivel a 100%-os szlíp nem jelent végtelen elmozdulást ($j = L$), ezért a kerületi erő sem éri el a maximális súrlódási erő értékét. Ebből következik, és a kísérleti eredmények is igazolják, hogy a (2) egyenlet nagy szlípértékekre kisebb kerületi erőt ad a valóságosnál.

A fenti hiányosság kiküszöbölésének egyik lehetséges módja volt a kerületi erő kifejezésének formális módosítása az (1) egyenlethez hasonló formában [3]:

$$P_c / b \cdot L \cdot \sigma = \mu(1 - e^{-s/S*}), \tag{2a}$$

ahol $S*$ a jellemző szlíp, amelynél a kerületi erő a maximális érték 63,2%-át veszi fel:

$$(1 - 1/e = 0{,}632).$$

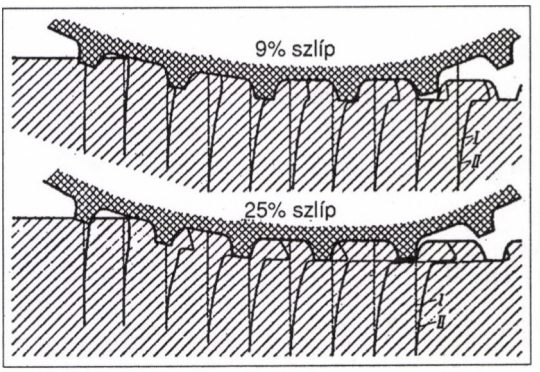
A jellemző szlíp bevezetése nagyon hasznosnak bizonyult abból a szempontból, hogy meghatározása a kerületi erő görbéből igen egyszerű. Ugyanakkor sok befolyásoló tényező hatását hordozza magában, amelyek nem olvashatók ki belőle.

A (2) és (2a) egyenletben szereplő paraméterek egymással összefüggésbe hozhatók, azzal a feltétellel, hogy mindkét görbe menjen át a jellemző szlípnek megfelelő ponton. Ekkor

$$S* \cdot L / K' = 2{,}5, \quad \text{illetve} \quad S* = 2{,}5\,K' / L.$$

A fentiekből következik, hogy a kerületi erő-szlíp görbe eddigi meghatározási módszere további vizsgálatokat igényel és korrekcióra szorul. A legfontosabb

kiindulópontot Söhne [1] közel 50 évvel ezelőtti kísérleti eredménye adta, amelyet az *1. ábra* szemléltet.

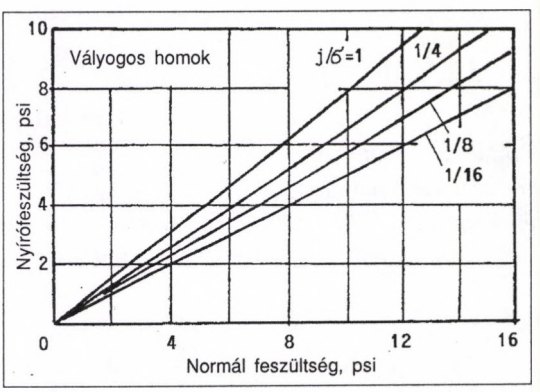


1. ábra. A vízszintes talajdeformáció eloszlása gördülő kerék alatt, a mélység függvényében (Söhne után)

Az ábra a hajtott kerék alatti vízszintes talajdeformációkat mutatja két különböző szlípértékre. Az ábrából világosan látható, hogy már 9%-os szlípnél az érintkezési felület hátsó részén a talaj törése (elcsúszása) következik be. A vízszintes elmozdulások gradiense a törés pillanatában mindig 0,2 és 0,3 közé esik. A korai talajtörésnek az az oka, hogy az érintkezési felületben a folyamatosan növekvő elmozdulás húzó igénybevételt hoz létre. A talaj húzó igénybevételt igen korlátozottan tud felvenni, ezért a húzás korai talajtörést okoz.

A fentiek alapján megállapítható, hogy gördülő kerék alatt a talaj törése (elcsúszása) nemcsak végtelen elmozdulásnál, hanem már sokkal előbb is bekövetkezik. Ennek megfelelően a nyírófeszültség–elmozdulás összefüggést módosítani szükséges. További megállapítás, hogy a ma használatos nyírókészülékek nem pontosan modellezik a kerék alatti nyírási folyamatot, mivel a nyírókészüléken belül a talajelmozdulások a hossz mentén azonosak, tehát húzó igénybevétel nem lép fel.

Egy másik érdekes következtetés olvasható ki Taylor és VandenBerg [2] kísérleti eredményeiből, amelyet a *2. ábra* szemléltet. Hála a speciális feldolgozásnak (j/σ állandó vonalak), világosan felismerhető a felületi nyomás hatása az elérhető nyírófeszültségre. Az egyenesek jól leírhatók az (1) egyenlettel a következő módosítással (az eredeti munkában ez az egyenlet nem szerepel):



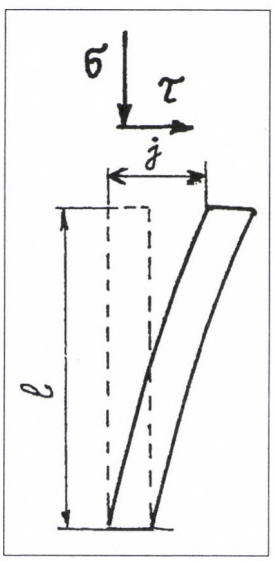
2. ábra. A nyírófeszültség és a normál-feszültség összefüggése állandó j/σ viszonyszámok mellett (Taylor és VandenBerg)

$$\tau = \mu\sigma(1 - e^{-J/K\sigma}).$$

Ebben az esetben a K deformációs modulus dimenziója cm/bar, vagyis egy rugóállandóhoz hasonló mennyiség. Azt fejezi ki, hogy 1 bar függőleges nyomás hatására mekkora lesz a talaj függőleges deformációja s ezzel az érzékelhető deformációs zóna mélysége.

Elméleti megfontolások

A hajtott kerekek függőleges és vízszintes talajdeformációt hoznak létre. Az érzékelhető deformáció a talaj mechanikai tulajdonságaitól és a terhelő felület méreteitől függően egy adott mélységig hatol le a talajban (*3. ábra*). A vízszintes deformációk lentről felfelé haladva akkumulálódnak, és adott gradiens esetén annál nagyobb lesz a j. elmozdulás, minél nagyobb az ℓ mélység. A fajlagos nyírási deformációt az első közelítésben a j/ℓ viszonyszám adja meg, ezért a Hook-törvény alapján a következőket írhatjuk:



3. ábra. A talajoszlop deformációja függőleges és vízszintes feszültségek hatására

$$\tau = G \cdot \gamma = \mu\sigma \frac{j}{\ell}$$

vagy differenciális alakban

$$d\tau = -\tau \frac{dj}{\ell}. \tag{3}$$

A fenti egyenlet általános megoldása

$$\tau = C_1 e^{-j/\ell} + C_2. \tag{4}$$

Az általánosan használt kezdeti feltételek:

$$j = 0 \rightarrow \tau = 0, \text{ és } j = \infty \rightarrow \tau = \mu\sigma.$$

Ekkor $C_1 = -\mu\sigma$ és $C_2 = \mu\sigma$, megoldásként pedig a szokásos aszimptotikus egyenletet kapjuk:

$$\tau = \mu\sigma(1 - e^{-j/\ell}). \tag{5}$$

A (4) egyenlet most alkalmat ad más kezdeti feltételek alkalmazására is. Feltételezzük, hogy a talaj törése valamilyen j/ℓ= áll. kritikus értéknél bekövetkezik, ezért a kezdeti feltételek most így írhatók:

$$j = 0 \rightarrow \tau = 0, \text{ és } j/\ell = j_{kr}/\ell \rightarrow \tau = \mu\sigma.$$

A (4) egyenlet alapján most a következő összefüggést kapjuk:

$$\tau = \frac{\mu\sigma}{(1 - e^{-j_{kr}/\ell})}(1 - e^{-j/\ell}). \tag{5a}$$

Ha $j \geq j_{kr}$, akkor a talaj törése (elcsúszása) következik be, a nyírófeszültség eléri maximális értékét, és a továbbiakban állandó marad. A törési sík a kapaszkodók homlokfelületének síkjában keletkezik, a kritikus nyírási deformáció az eddigi adatok alapján $j_{kr}/\ell = 0{,}2 - 0{,}3$.

A kerületi erő-szlíp görbe a (2) egyenlet mintájára most két részből tehető össze:

$$P_c / b \cdot L \cdot \sigma = \frac{\mu}{1 - e^{-j_{kr}/\ell}}\left[1 - \frac{\ell}{j}(-e^{-j/\ell})\right] \qquad j \leq j_{kr} \qquad \text{és} \tag{6}$$

$$P_c / b \cdot L \cdot \sigma = \mu\left[\frac{1}{1 - e^{-j_{kr}/\ell}} - \frac{l}{j_{kr}}\right]\frac{j_{kr}}{j} + \mu\frac{j - j_{kr}}{j} \qquad j > j_{kr}. \tag{6a}$$

Egy adott esetben j_{kr}/ℓ = áll., ezért a fenti egyenletek egyszerűsödnek. A kerék alatti talajelmozdulás kifejezhető a szlíppel, $j = s \cdot L$, így a (6a) egyenletben az elmozdulás viszonyszámokat a megfelelő szlíp-viszonyszámok váltják fel.

A következőkben a kitevőben szereplő j/ℓ mennyiséget vizsgáljuk meg közelebbről. Korábban a talaj teherbírása szempontjából vizsgáltuk a terhelő felület alatt kialakuló érzékelhető deformációs zónát, és annak relatív mélységét a következő dimenzió nélküli egyenlet írta le [4]:

$$\ell / d = C(z / d)^m,$$

ahol d – a terhelő felület átmérője,
z – a talaj függőleges deformációja a terhelés hatására,
C – állandó, amelynek értéke 1 és 2 között változik a talaj mechanikai tulajdonságainak függvényében,
m – kitevő, amely 0,6 és 0,7 között változik.

Másrészről felírhatjuk a talaj teherbírását leíró egyenletet:

$$\sigma / k = (z / d)^n$$

és a fenti két egyenletből

$$\ell = Cd(\sigma / k)^{m/n}, \tag{7}$$

ahol k – a talaj teherbírási tényezője.

Az m/n kitevő értéke általában 0,85 és 1,0 között változik, ezért a továbbiakban $m/n = 1$ értékkel számolunk. A (7) egyenlet felhasználásával a j/ℓ kitevő a következőképpen írható fel:

$$\frac{j}{\ell} = \frac{s \cdot L}{Cd(\sigma / k)}. \tag{8}$$

A talaj–kerék rendszerben a gumiabroncs saját tangenciális deformációval rendelkezik, amely egy virtuális járulékos talajdeformációnak felel meg. Ennek értéke kísérletileg meghatározható betonpályán. Ennek megfelelően a (8) egyenlet nevezőjét a következőképpen módosítjuk:

$$\frac{j}{\ell} = \frac{s \cdot L}{\ell_c + C \cdot d(\sigma / k)}, \tag{8a}$$

ahol ℓ_c a merev pályán mérhető virtuális talajdeformáció mélysége, a választott j_{kr}/ℓ kritikus nyírási deformációra vonatkoztatva.

A kísérleti adatok feldolgozásának megkönnyítése céljából a (8a) egyenlet nevezőjét célszerű az alábbi alakban használni:

$$\frac{j}{\ell} = \frac{s \cdot L}{\ell_c + K \cdot \sigma}, \tag{8b}$$

ahol $K = C \cdot d/k$.

A (8b) egyenletben K ismét egy talajdeformáció modulus cm/bar dimenzióval. Most látható, hogy értéke függ a terhelő felület méretétől és a talaj teherbírási tényezőjétől. Továbbá az is világosan látható, hogy a közepes felületi nyomás (σ) befolyásolja a kitevő értékét, hasonlóan a kísérleti eredményekből kapott (1a) egyenlethez.

A kísérleti eredmények kiértékelése és azok általánosítása céljából igen hasznosnak mutatkozott a (2a) egyenletben bevezetett jellemző szlíp ($S*$).

Az $s = S*$ esetben az $L\,S*/\ell$ dimenzió nélküli szám invariáns, és az egyes talajtörési feltételekre egy adott számmal egyenlő (*1. táblázat*). A törési feltételt a $(j / \ell)_{kr} = s_{kr} L / \ell =$ áll. formában adjuk meg, ahol s_{kr} a kritikus szlípet jelenti. A kritikus szlíp elérésekor a talaj törése az érintkezési felület hátsó pontján éppen létrejön.

1. táblázat

$(j / \ell)_{kr} = s_{kr} L / \ell$	∞	1,0	0,5	0,3	0,25	0,2
$L\,S*/\ell$	2,5	1,136	0,623	0,3874	0,3256	0,263

Mint korábban láttuk, a talaj törése, illetve elcsúszása a kerék alatt már a 0,2–0,3 relatív elmozdulási tartományban létrejön. A következőkben ezért $j_{kr} / \ell = 0{,}25$ értékkel számolunk.

A fentiekben bevezetett $L \cdot S*/\ell$ invariáns lényegesen megkönnyíti a kísérleti adatok feldolgozását. A jellemző szlíp értéke közvetlenül leolvasható a kerületi erő-szlíp görbéből. A felfekvési felület hossza szintén ismert, ezért adott törési kritériumhoz a deformáció mélysége (ℓ) számolható. Ezután a közepes felületi nyomás ismeretében a K deformációs modulus is számolható.

Még meg kell határoznunk a virtuális deformáció mélységét merev (beton) felületen. A különböző gumiabroncsok vizsgálata azt mutatta, hogy a jellemző szlíp értéke szűk határok között változik, és közepes értéke $S*= 5{,}7\%$-ra vehető fel. Ezzel

$$\ell_c = \frac{0{,}057\,L}{0{,}3256} = 0{,}175 \cdot L,$$

míg a kritikus szlíp értéke az $s_{kr}L/\ell_c=0{,}25$ összefüggésből 4,4%.

Felhasználva a $j_{kr} / \ell = 0{,}25$ értéket, a (6a) egyenlet lényegesen egyszerűbb alakra hozható:

$$P_c / b \cdot L \cdot \sigma = \mu(1 - 0{,}4792\, s_{kr} / s) \qquad s > s_{kr}. \tag{6b}$$

A (8a) és (8b) egyenletek figyelembevételével a jellemző szlíp értéke az alábbi kifejezéssel írható le:

$$S* = 0{,}3256 \frac{l_c + K\sigma}{L} = 0{,}057 + 0{,}3256 \frac{K\sigma}{L}. \tag{9}$$

A (9) összefüggés kapcsolatot teremt a jellemző szlíp és az abroncs, talaj és terhelés egyes paraméterei között. Az egyenletben szereplő $K\sigma/L$ dimenzió nélküli szám a talaj–kerék rendszer kerületi erőkifejtését jellemzi.

Az *1. táblázat*ban szereplő invariánsok alapján egyértelmű kapcsolat áll fenn a kritikus és jellemző szlíp között:

$$s_{kr} = 0{,}7677\, S* = 0{,}044 + 0{,}25\, K\sigma / L. \tag{10}$$

Az előzőekben levezetett egyenletek használatához szükség van a σ közepes nyomás ismeretére. Ez a nyomás függ az abroncs méretétől, a terheléstől, a belső nyomástól és a kerék relatív besüllyedésétől. Az abroncs méretét az 1 bar belső nyomásra megadott névleges terhelhetőséggel (Q_0) jellemezzük, a merev pálya esetén pedig a talaj teherbírási tényezője végtelen nagy ($k=\infty$). Az addíció elve alapján felállított összefüggés:

$$\sigma / p_i = (0{,}55 + 0{,}0476 Q_0^{1/3})(p_{io} / p_i)^{1/3} - 0{,}35(\sigma / k)^{1/1{,}5n} - 0{,}04\left(\frac{7}{\psi} - 7\right), \quad (11)$$

ahol p_i – a belső nyomás,

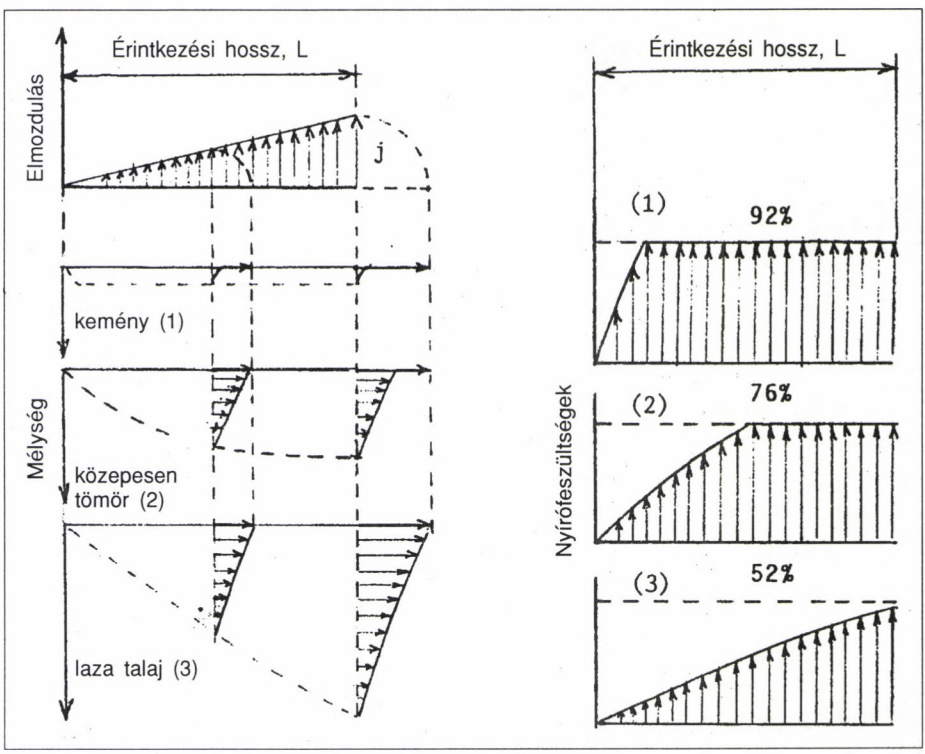
Q_0 – a p_{io} = 1 bar belső nyomásra megadott terhelhetőség,

k – a talaj teherbírási tényezője,

n – a nyomás-besüllyedési egyenlet kitevője, értéke általában 0,8, amely a nedvességtartalom növekedésekor kissé csökken,

ψ – az abroncs terhelési foka, amely a tényleges terhelés és az adott belső nyomásra megadott névleges terhelés viszonya.

A különböző keménységű talajokban a vízszintes talajelmozdulás ugyanakkora szlíp hatására különböző értékű lesz, s ezzel az elcsúszás mértéke is változik. A *4. ábrán* láthatjuk az eredő kerék–talaj elmozdulás összetevőit kemény, közepes keménységű és laza talajon. Kemény talajon az elmozdulás



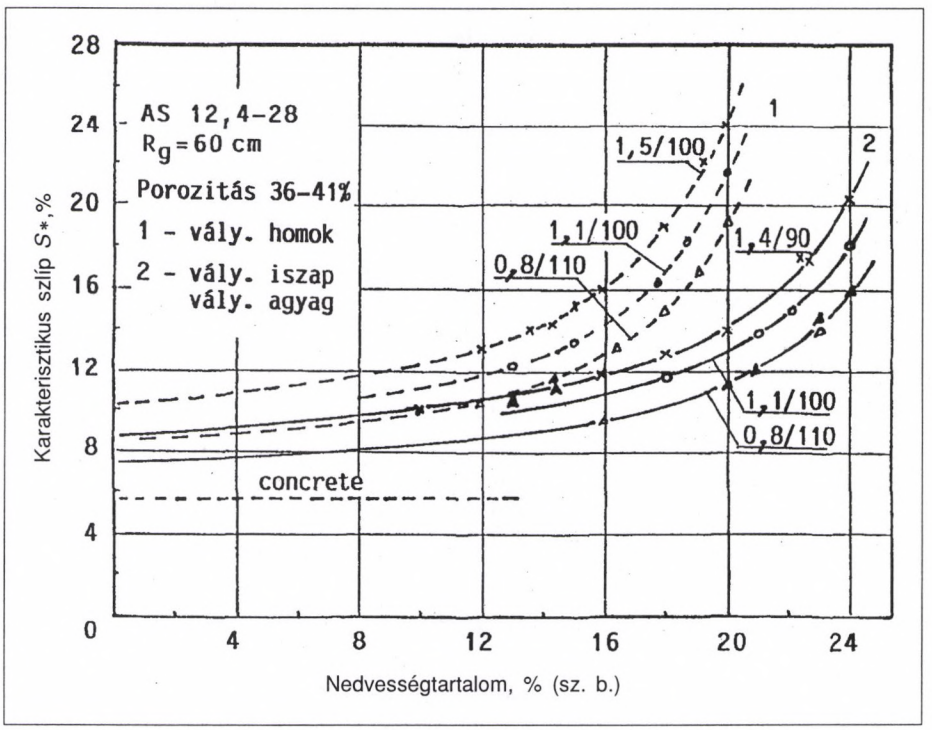
4. ábra. Elmozdulások a talajban és a nyírófeszültségek eloszlása kemény (1), közepesen tömör (2) és laza (3) talajban

zöme talaj és kerék közötti elcsúszás. Közepes keménységű talajon a felfekvési felület hátsó részén kapunk elcsúszást, az első részén nem. Laza talajon az adott szlípnél nem jön létre elcsúszás. Ennek megfelelően a nyírófeszültségek ábrája is lényegesen eltér egymástól, és ezzel a kifejtett területi erő is.

Kísérleti eredmények

A kidolgozott módszer alkalmazásához szükséges a K deformációs modulus ismerete a különböző talajtípusokra a nedvességtartalom függvényében. A deformációs modulus elegendő pontossággal csak a kerületi erő-szlíp görbéből határozható meg, mivel a nyírókészülékek nem a kerék alatti deformációs mezőt hozzák létre. A nyírókészülék hossza mentén a deformáció állandó, ezért húzó igénybevétel nem jön létre.

Mint korábban említettük, a kerületi erő-szlíp görbéből a jellemző szlíp egyszerűen leolvasható. Ezután a (9) egyenlet felhasználásával, a felfekvési



5. ábra. A jellemző szlíp változása a nedvességtartalom függvényében, két különböző talajon (a görbék mellett a számok jelentése: belső nyomás/terhelési fok)

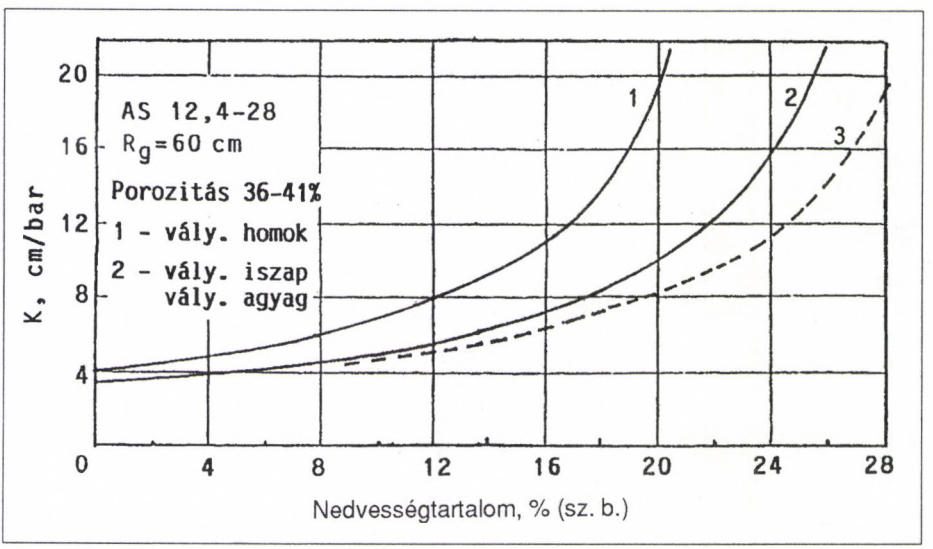
hossz és a közepes nyomás ismeretében a K deformációs modulus kiszámítható.

Nagyszámú kerületi erő-szlíp görbe feldolgozása alapján kaptuk az *5. ábrát*, ahol a jellemző szlíp értékeit ábrázoltuk két talajtípusra a nedvességtartalom függvényében. A görbék azonos talajtípusra is eltérnek egymástól, amennyiben az abroncs belső nyomása és terhelési foka változik. Az ábrából világosan látható, hogy a belső nyomás és ezzel a felületi nyomás csökkentése a jellemző szlíp értékét csökkenti.

A jellemző szlíp értékeiből – a felületi nyomás figyelembevételével – ezután meghatároztuk a deformációs modulust. Mivel a deformációs modulus talajjellemző, ezért az csak a talaj típusától és nedvességtartalmától függhet. Valóban az egy talajtípusra nyert és különböző jellemző szlípértékekből számolt K-értékek szorosan egy görbére estek a nedvességtartalom függvényében (*6. ábra*).

A talaj–jármű mechanika alapvető problémája, hogy egy adott talajra érvényes jellemzőket hogyan lehet egy másik talajra alkalmazni. A talajok szemcseösszetétele és vízháztartása széles határok között változik, úgyszintén a porozitásuk is. Ennek megfelelően a lehetséges változatok száma gyakorlatilag végtelen nagy.

A kapott eredmények általánosítása céljából két lehetséges módszer alkalmazását vizsgáltuk meg. A *6. ábrá*ból látható, hogy a két görbe elvileg egy-



6. ábra. A talaj deformációs modulusa a nedvességtartalom függvényében (a 3-as görbe egy képzeletbeli tiszta agyagtalaj)

másba tolható. Ehhez az egyik görbét elsősorban vízszintesen, kisebb mértékben függőlegesen kell eltolni. Az eltoláshoz egy a talajtípustól függő eltolási faktort kell találni.

A talajok vízháztartását alapvetően a szemcseösszetétel szabja meg. Egyik módszer lehet a talajok három fő frakciójának (homok–iszap–agyag) valamilyen súlyozott figyelembevétele. A rendelkezésre álló adatok alapján az eltolási faktorra az alábbi kifejezést kaptuk:

$$I = 0{,}58 \times \text{homok} + 0{,}9 \times \text{iszap} + 1{,}0 \times \text{agyag}.$$

Tiszta agyagtalajokra $I = 1{,}0$, valóságos talajokra az eltolási faktor értéke mindig kisebb, mint 1.

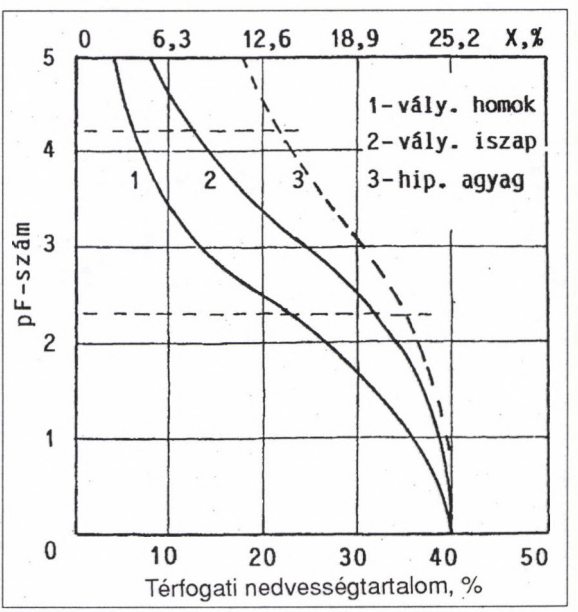
Esetünkben a vályogos homoktalaj egyes frakcióinak hányada 0,65 + 0,23 + + 0,12 és $I = 0{,}704$. Ugyanez a vályogos iszapra 0,15 + 0,45 + 0,4 és $I = 0{,}9$. Amennyiben egy képzeletbeli tiszta agyagtalajból indulunk ki (a *6. ábrán* a 3-as görbe), akkor egy tetszőleges talajra érvényes görbe a következő egyenletből számolható:

$$K = 2{,}6 + 2(1 - I) + \exp[19{,}1(X / I)^{1{,}5}],$$

ahol X a talaj nedvességtartalma, száraz bázison.

A víz státusát a talajban pontosan a pF-görbe írja le. A két vizsgált talaj tenziógörbéit a *7. ábrán* láthatjuk. A tenziógörbék a tipikus talajokra régen ismertek, meghatározásuk egy konkrét talajra azonban hosszadalmas mérést igényel. Ezért általános alkalmazásuk még várat magára.

Ebben az esetben is alkalmazhatjuk a képzeletbeli tiszta agyagtalaj fogalmát, s akkor egy adott pF-szám metszékre (a leggyakoribb esetek a 2,3–3 pF-számtartományba esnek) meghatározható az eltolási fak-



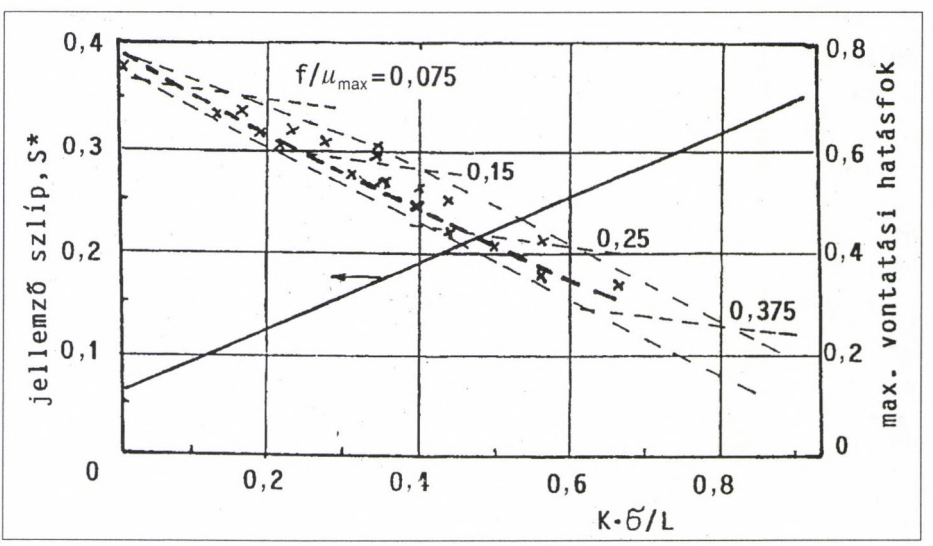
7. ábra. A vizsgált talajok pF-szám-görbéi

tor a metszéspontokban leolvasható nedvességtartalmak hányadosaként. Például a pF = 2,3 értékhez tartozó metszéspontok sorban 15%, 19,9% és 22%, amelyekből $I_1 = 0{,}68$ és $I_2 = 0{,}904$. A kapott eredményekből látható, hogy mindkét módszer elvileg alkalmas a talajtípus okozta változások figyelembevételére.

A pF-görbe metszékeinek aránya nem marad állandó, hanem a nagyobb pF-számok felé haladva kissé növekvő eltolást eredményeznek. Pl. a pF = 3 értékhez $I_1 = 0{,}55$ és $I_2 = 0{,}86$. A kísérleti eredmények ezt a tendenciát alátámasztják.

A (9) egyenletben szereplő $K\sigma/L$ dimenzió nélküli szám egy új hasonlósági szám, amely egy abroncs kerületierő-kifejtését jellemzi egy adott talajon és egy adott felületi nyomás mellett. A $K = 0$ érték merev pályára érvényes, és az összefüggések ebben az esetben is használhatók. A hasonlósági szám növekedésekor a kerületi erő csökken. A hasonlósági szám egyértelműen meghatározza a kritikus szlíp és a jellemző szlíp értékeit, de más vontatási tulajdonságok is összefüggésbe hozhatók vele.

A *8. ábrán* a maximális vontatási hatásfok kísérletileg talált értékeit ábrázoltuk a $K\sigma/L$ dimenzió nélküli szám függvényében. A vontatási hatásfok függ a gördülési ellenállás és a maximális effektív súrlódási tényező viszonyától is, ezért az ábrába be vannak rajzolva az f/μ_{max} állandó vonalak is. A lehetséges



8. ábra. A jellemző szlíp és a maximális vontatási hatásfok változása a Kσ/L dimenzió nélküli szám függvényében

működési tartomány viszonylag szűk, mivel a $K\sigma/L$-szám növekedésekor a gördülési ellenállás is növekszik. A működési tartomány középvonala az alábbi összefüggésekkel írható le (f/μ_{max} minimális értéke betonpályán 0,05):

$$(K\sigma / L + 0{,}12)(\mu_{max} / f) = 2{,}4, \tag{12}$$

amely korrelációs kapcsolatot jelent a $K\sigma/L$ és f/μ_{max} dimenzió nélküli számok között.

A mindenkori maximális vontatási hatásfok a működési tartományban a következő egyenlettel közelíthető:

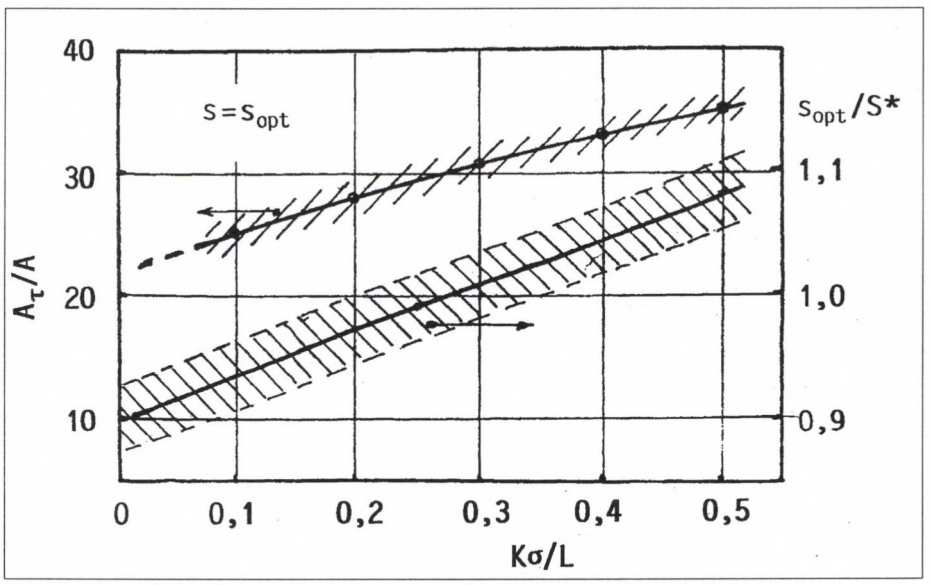
$$\eta_{tr} = \eta_{tro} \cdot \exp[-1{,}77(K\sigma / L)^{1,5}], \tag{13}$$

ahol η_{tro} a betonpályára vonatkozik, és 0,78 értékkel vehető fel.

A mindenkori maximális vontatási hatásfokot $s_{opt} / S*$ optimális relatív szlípértéknél kapjuk, amelynek közelítő értéke

$$s_{opt} / S* = 0{,}89 + 0{,}4(K\sigma / L). \tag{14}$$

Az optimális szlíp lényegesen függ az $S*$ és f / μ_{max} értékeinek egymáshoz való viszonyától. Mivel közöttük nincs egyértelmű kapcsolat, ezért a *9. ábrán* megadtuk a gyakorlatban előforduló szórásmezőt is. Ugyanitt ábrá-



9. ábra. Az optimális szlíp és a talajtörés relatív értékének változása a $K\sigma/L$ szám függvényében

zoltuk az érintkezési felület hátsó részén nyírt felület hányadát a $K\sigma/L$ dimenzió nélküli szám függvényében, optimális szlíp feltételezésével. Mint látható, az érintkezési felület 25–35%-án várható talajtörés, illetve elcsúszási sík létrejötte.

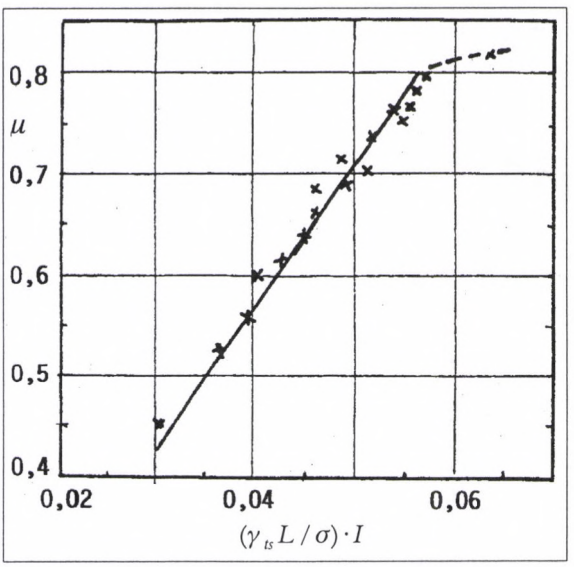
A kerületi erő kifejezésének használatához az effektív súrlódási tényező (μ) ismerete szükséges. A kapaszkodókkal ellátott gumikerekek alatt bonyolult deformációs zóna jön létre, a húzó igénybevétel a kohéziót lényegesen csökkenti, de nem szünteti meg teljesen. Ezért μ mértéke nem kezelhető egyszerűen súrlódási tényezőként.

Nagyszámú mérési eredmény feldolgozása azt mutatta, hogy az effektív súrlódási tényező a porozitás (vagy térfogatsúly), az érintkezési hossz, a közepes felületi nyomás és a talaj típusának függvénye. A talaj nedvességtartalmának is van befolyása, de elsősorban a nagyobb nedvességtartalmú tartományban. A fentiekben felsorolt befolyásoló tényezőkből dimenzió nélküli számot kaphatunk az alábbi alakban:

$$\Pi = (\gamma_{ts} L / \sigma) \cdot I,$$

ahol γ_{ts} a talaj térfogatsúlya száraz bázison.

A kísérleti eredmények feldolgozása során nyert összefüggést a *10. ábra* szemlélteti. Az összefüggés lineáris egyenlettel írható le:



10. ábra. Az effektív súrlódási tényező változása a $(\gamma_{ts} L / \sigma) \cdot I$ *szám függvényében*

$$\mu = 14{,}2(\gamma_{ts} L / \sigma) \cdot I. \quad (15)$$

Az $X / I > 0{,}21$ nedvességtartományban korrekciós tényezőre van szükség az alábbiak szerint:

$$M = \exp[5(X / I)^3],$$

amely osztóként szerepel az (15) egyenletben, vagyis ekkor

$$\mu = 14{,}2(\gamma_{ts} L / \sigma) \cdot I / M.$$

A talajtörés feltételét függőleges irányban (a mélység függvényében) a $j_{kr} / \ell = 0{,}25$ összefüggéssel adtuk meg. Talajtörés egyidejűleg vízszintesen is

bekövetkezik a húzófeszültségek hatására. Utóbbi kritériumát az alábbi összefüggés fejezi ki:

$$(dj / dL)_{kr} = s_{kr \cdot s},$$

ahol $s_{kr \cdot s}$ a kritikus szlíp talajban létrejövő részét jelenti. Ennek értéke a (10) egyenlet alapján

$$s_{kr \cdot s} = 0{,}25\, K\sigma / L. \qquad (16)$$

Vagyis ez függ a talaj típusától és nedvességtartalmától. Joggal merül fel a kérdés, hogy az előzőekben állandó értékkel felvett nyírási törési feltétel valóban állandó-e, vagy szintén függ a talaj-paraméterektől. Erre a kérdésre kísérleti adatok hiányában egyértelműen ma nem tudunk válaszolni. Az azonban megállapítható, hogy ha a törési feltétel a 0,2 és 0,3 intervallumon belül marad, akkor a levezetett egyenletek igen jó közelítést adnak.

Régen ismert tapasztalat, hogy a talajok kohéziója kerekes járószerkezetek esetén alig használható ki a kerületi erőkifejtés növelése céljából. Ennek oka a talaj függőleges és vízszintes deformációja. Különösen a húzófeszültségek alkalmasak a kohézió megszüntetésére, mivel a talaj a húzó igénybevételt rosszul visel el. Ez a körülmény indokolja az egyszerűsített Jánosi-féle egyenlet alkalmazhatóságát és alkalmazását már mintegy négy évtizede [5].

Végezetül megjegyezzük, hogy az itt bevezetett törési kritérium, a korábbiakkal ellentétben, a talajdeformáció mélységére (ℓ) reális értéket ad, általában 5 és 20 cm között.

Összefoglalás

Az elvégzett elméleti vizsgálatok és korábbi kísérleti eredmények újraértékelése alapján az alábbi főbb megállapítások tehetők:

– A gördülő kerék alatt nyíró- és húzófeszültségek ébrednek, elsősorban a húzófeszültség okozza a talaj korai törését.

– A törési sík (elcsúszás) a talajelmozdulás gradiensének 0,2 és 0,3 értékei között alakul ki.

– A nyírófeszültség-elmozdulás-egyenletet tetszőleges törési feltétel kielégítésére módosítottuk, és a kerületi erő számítására új egyenleteket vezettünk le.

– Új talajdeformáció-modulust vezettünk be, és kimutattuk, hogy mind a nyírófeszültség-elmozdulás, mind pedig a kerületi erő összefüggése a felületi nyomástól is függ.

– A gumiabroncs és a talaj deformációjának külön kezelése lehetővé tette az egyenletek érvényességének kiterjesztését mind merev pályára, mind deformálódó talajra.

– A kísérleti eredmények általánosítása céljából egy eltolási faktort vezettünk be.

– Dimenzió nélküli mennyiségek alkalmazása lehetővé tette az eredmények általánosítását.

Irodalom

1. Söhne, W.: Die Kraftübertragung zwischen Schlepperreifen und Ackerboden. *Grundlagen der Landtechnik*, 1952, 75–87.
2. Taylor, J., VandenBerg, G.: Role of Displacement in a Simple Traction System. *Trans. of the ASAE*, 1966, 10–13.
3. Sitkei, G.: Allgemeine Zusammenhänge zwischen der Leistung, dem Gewicht und den Betriebsparametern von Schleppern. *Grundlagen der Landtechnik*, 1978, 189–191.
4. Sitkei, G.: Compaction of Agricultural Soils with Viscoelastic Behavior. In *Proc. of 5th European ISTVS Conference*, 1991, 257–264.
5. Jánosi, Z.: Theoretical Analysis of the Performance of Tracks and Wheels Operating on Deformable Soils. *Trans. of the ASAE*, 1962, 133–134, 146.

Nagy Elemér
az MTA rendes tagja

A klasszikus fizikától az anyagtudományig

Elhangzott 1999. március 11-én

Amikor egy új tudomány megjelenéséről értesülünk, bizonyos óvatosság mindig ajánlatos. Az lehet a gyanú, hogy ismert dolgok állnak előttünk, esetleg csak új csomagolásban, új kapcsolatban, nincs is szó korszakalkotó áttörésről. Az persze világos, hogy látszólag távol eső dolgok egy keretbe foglalása új kapcsolatokat is jelenthet, ami a továbbfejlődésben rendkívül hasznos is tud lenni. Így most ne adjuk meg a végleges definíciót, hanem a tartalom megismerésével fokozatosan világosodjék meg bennünk, hogy valójában miről is van szó. Kiindulópontként válasszuk azt a definíciót, hogy az anyagtudomány az alaptudományosan alátámasztott technológiáról szól, valamint az így készített munkadarabokról. Nézetem szerint éppen ez a hármas egység a tartalom lényege.

Ha anyagtudományos megközelítésben készülnénk fel egy feladat megoldására, a kezdetben meglévő alaptudományos ismereteket és a kurrens technológiákat felhasználva kellene egy első, szemléltető próbadarabot előállítani. Ezután következne egy mélyenszántó döntés: eltekintve attól a teljesen valószínűtlen esettől, hogy minden rögtön tökéletes, azt kell általában eldönteni, hogy az első erőfeszítés reményteljes volt-e, avagy sem. Ha reményteljesnek találtuk, meg kell találni a megerősítendő pontokat: kritikusan megvizsgálandók az alapul vett adatok, az tudniillik, hogy kell-e pontosítani, netán továbbfejleszteni az alaptudományi ismereteket, igényel-e finomítást a technológia, vagy esetleg teljesen új technológiára van szükség, hogy a munkadarab ne csak a céljának megfelelő, hanem gazdaságosan gyártható is lehessen.

A következőkben csaknem kizárólag az alaptudományok – nevezetesen a fizika – szerepét fogom vizsgálni az anyagtudományban, ahogyan az az utolsó száz év során kialakult.

Mi volt a helyzet száz éve? Adott volt a klasszikus mechanika, a termodinamika és az elektrodinamika. Ugyanakkor azonban magáról az anyagról nem sok szó esett. Nagyon sok közvetett tapasztalat volt ugyan az anyag atomos szerkezetéről, azt azonban látni lehetett, hogy a klasszikus mechanika és az elektrodinamika törvényei együtt biztosan nem érvényesek.

Az anyagról alkotott ismereteink egy-egy állandóban jelentek meg. Ezeket méréssel állapították meg, és amennyiben eléggé reprodukálhatónak bizonyultak, táblázatokba gyűjtötték őket össze. Az a kérdés azonban, hogy egy ilyen érték vajon kicsi-e, vagy nagy, értékét mi módon és meddig lehet kedvező irányba befolyásolni, esetleg más anyaggal helyettesíteni, alapvető meggondolásokból nem volt megválaszolható. Az, amit az adattárbővítés érdekében tenni lehetett, csak intuitívnak tekinthető, szerencsés analógia felhasználásán alapult, aminek indokolt voltát csak a tényleges megvalósítás tudta eldönteni. Ha a mérés eredménye a várakozásokkal kielégítően egyezett, azt sugallta, hogy a felhasznált intuitív analógiának valami köze lehet a tényleges valósághoz is.

A következő, többé-kevésbé önkényesen kiválasztott korszakhatár 1935. Ekkorra más lett a fizika, nagyságrenddel többet tudott nyújtani minden felhasználó tudománynak. A kvantummechanika véglegesen megérkezett, elkészült a Schrödinger-egyenlet, és ezzel egyszerre megjelent számos anyagi tulajdonság első princípiumokból való meghatározásának lehetősége is. Ez a többlettudás persze nem jött ingyen. A klasszikus fizikából megszokott és addig természetesnek tartott anyag–hullám különbözőség megszűnt, és egy magasabb rendű, többé már nem szemléletes képződmény speciális eseteiként jelent meg. Nagyon kell vigyázni arra, hogy a régi szemléletet ne „szemléletes" módon akarjuk visszacsempészni. Jellegzetes példa a hidrogénatom Bohr-modellje, ami minden tankönyvben szerepel. Az egyezés fantasztikusan jó, a Rydberg-állandó 4-5 tizedesre egyezik. Mibe került ez? „Csupán" néhány posztulátumba, mely kimondja, hogy mikor nem érvényes a klasszikus fizika, és helyette milyen egyszerű dolgot kell csinálni. Így a klasszikus fogalmakat nyakló nélkül visszacsempészni akaró, valószínűleg filozófiai indíttatású erőfeszítésekről cinikusan azt lehet mondani, hogy azoknak feleslegesek, akik a dolgokkal tisztában vannak, azoknak mindegy, akik a dolgoktól távol vannak, életveszélyes viszont azok számára, akik rokon területeken dolgoznak, például a technológián.

Természetesen azt sem felejthetjük el, hogy a többlettudást meg kell fizetnünk. A korrekt leírás (az atommagot pontszerűnek tekintve, az elektronspint,

a relativisztikus eseteket elhanyagolva) hatalmas matematikai nehézségekkel jár, egyedül a hidrogénatom feladata oldható meg egzakt módon.

Így minden egyéb esetben közelítésekre kell hagyatkoznunk. A szilárd anyag tárgyalását az teszi egyáltalában megkísérelhetővé, hogy a rácsperiodicitás a feladatot kevés számú részecskére vonatkozó feladattá egyszerűsíti. Ilyen területen a zseniális intuíció abban áll, hogy a minimálisan szükséges egyszerűsítéseket alkalmazzuk csak, és ezek hatását próbáljuk megbecsülni. Ha erre képesek vagyunk, visszanyúlhatunk akár egy klasszikus képhez is.

Természetes, hogy ezen erőfeszítések sikerét a tapasztalattal való összehasonlítás minősíti. Nagyon tudománytalan az a hozzáállás, amikor az első princípiumokból nem vagy csak nagyon pontatlanul megbecsülhető állandók számát szaporítjuk, hogy az így nyert több szabad paraméter segítségével a tapasztalattal való egyezést matematikailag megszépítsük. Lényegesen jobban idomul a természet megismerésének céljához, ha nem törekszünk a Rydberg-állandóéval vetekedő pontosságra, ha kevesebb, de alapvetőbb természeti állandót használunk, és tudomásul vesszük, hogy a jobb egyezés semmitmondó, mert a mérési pontosság, a vizsgált minták különbsége egyes jogosan elhanyagolt hatások eredője lehet.

Hogy mennyire veszélyessé válhat egy ismert tapasztalati tényhez korszerű (de sajnos nem véglegesen bevált) magyarázatot fűzni, arra egy általam is megélt példát hoznék fel. Hume-Rothery megkísérelte a tiszta réz fázisának stabilitását az ötvözés mértékében értelmezni, az akkor legegyszerűbb, és akkor, az első nekifutásnál majdnem kizárólagosan használt kváziszabadelektron-elmélet alapján.

A réznek cinkkel (Zn), galliummal (Ga), germániummal (Ge) és arzénnal (As) alkotott ötvözeteiről van szó. Az alapfeltevés az, hogy a tiszta réz elektronszerkezete az ötvözés alatt megmarad, ezt tölti be minden rézatom 1, cinkatom 2, galliumatom 3, germániumatom 4, arzénatom pedig 5 elektronnal. Az állandó energiájú felületeket gömböknek tételezve fel, Hume-Rothery magyarázata szerint az ötvözet addig stabil, amíg az elektronokkal betöltött legnagyobb energiájú felület (a Fermi-felület) nem éri el a reciprok rács zónahatárát. Ez biztosan értelmes feltevés, a lényeges azonban az volt, hogy az így meghatározott értékek jól egyeztek a tapasztalattal.

Sok irodalmi analógiát lehetne felhozni arról, hogy mit érzett, mondjuk, öt évvel később a kutató, amikor megtudta, hogy mindez sajnos csak tanmese. Érdekes módon már a magyarázat felvetésekor ismert volt az a tény, hogy a tiszta réz tranzverzális mágneses ellenállása alacsony hőmérsékleten erősen szögfüggő, amit nagyon nehéz egy gömb alakú Fermi-felülettel összebékíteni. Az új kísérletek aztán nagyon sok esetben újragondolást írtak elő. Az alapvető

összefüggésekből csak az következik, hogy a Fermi-felület szimmetriáját meghatározza a direkt rács szimmetriája. A régi meggondolásokban elég jogosan feltételezhették, hogy nagy hibát nem követünk el, ha a valódi, sokoldalú poliédert gömbbel helyettesítjük, mivel a gömbbel sokkal könnyebb számolni. Csak azt felejtették el, hogy a szimmetria követelményéből nem következik sem a zártság, sem az egyetlenség. A finomabb vizsgálatok ugyanis egyértelműen igazolták, hogy alacsony energiánál valóban egyetlen állandó energiájú, gömbhöz hasonló felület van a réz reciprok rácsában, nagyobb energiánál viszont a Fermi-felület környékén minden egyes gömböt kályhacsőszerű toldatok kötnek össze a reciprok rács szomszédos celláiban levő gömbökkel. (Szemléletesen gondoljunk a brüsszeli Atomiumra!)

Még egy jól ismert tényre szeretném felhívni a figyelmet. Annak ellenére, hogy ismeretes volt a Bloch-megoldás a periodikus rácsra, a szupravezetés egyszerű esetének értelmezése még így is 25 évet igényelt. Miért? Egyszerűen azért, mert semmilyen általános tétel nem írta elő, hogy a Bloch-féle egyelektron-függvények a rendszer alapállapotát mindig le tudják írni. Próbálkoztak ezzel egy darabig, amíg különböző új kísérleti adatok nyomán rá kellett jönni, hogy a szupravezetés leírásához legalább kételektron-függvények szükségesek.

Az elméleti háttér ismertetésének vége felé azonban arra kell utalnom, hogy mindaz, amit eddig elmondtam, csak az ideális kristályra vonatkozott. Az, hogy a kristály véges méretű, a felületi jelenségek lényegesen gondosabb kezelését igényli, az viszont belátható, hogy a felület hatása általában 5 atomtávolság után már elhanyagolható. A valódi kristály azonban egyéb periodicitásrontó elemeket is tartalmaz: üres rácshelyeket (vakancia), rácsközi helyen levő atomot (intersticiális atom), idegen atomot, vonalszerű hibát (diszlokáció), felületi hibát (szemcsehatár). Mindezeknél az is döntően számít, hogy sok vagy kevés van-e belőlük. Az viszont, hogy mi a sok, és mi a kevés, egyáltalán nem spekulatív kérdés, hanem a hibák kölcsönhatása nagyságának kifejezése. Itt nyilván csak közelítő módszerekhez folyamodhatunk, melyek helyességét csak a tapasztalattal való egyeztetés ítélheti meg. Amelyik közelítés itt beválik, az más vizsgálatok kiinduló pontja lehet, amennyiben a tapasztalat nem cáfolja meg. Ha ez történik, a feltevést javítani, finomítani kell.

Az első princípiumokból legkevesebbet talán a dinamikus folyamatok leírásánál profitálhatunk. Ez onnan ered, hogy az időt is figyelembe kell venni, valamint fázisátalakulásnál az egyes fázisok folytonosan változó anyagmennyisége is döntő. Ezt a megállapítást támasztja alá az is, hogy míg a szilárd fázisban végbemenő reakciókról (diffúzió, zónaképződés, martenzites átalakulás stb.) egészen jól használható adatokkal szolgál az elmélet, addig a szilárd–folyadék

átalakulásnál az atomi kép messze nem világos. Értelmezni kellene ugyanis azt, hogy az olvadék bizonyos esetekben túlhűthető, de a szilárd fázis sohasem melegíthető túl. A klasszikus fizika erre természetesen semmi választ sem tud adni. Ezzel a ténnyel nagyon sokat foglalkoztak, és csak tippként utalok arra a megfigyelésre, hogy a tiszta fémek vakanciakoncentrációja az olvadáskor igen közeli értékeket, kb. egy ezreléket vesz fel. Még nagyvonalúbb becsléssel azt is megkockáztathatjuk, hogy a fémek igen nagy alakváltozás utáni plasztikus, nem kontrakciós szakadásánál a lekötetlen vakanciakoncentráció is ugyanebbe a nagyságrendbe esik.

Tévednénk azonban, ha a részletesen tárgyalt nehézségek olvastán arra a következtetésre jutnánk, hogy a szilárdtest-fizika nagyon korlátozott szerepet játszik az anyagtudományban. Ez igaz is, meg nem is. Az határozottan állítható, hogy az anyaggal kapcsolatos elképzeléseinkre bizonyos esetben magyarázatot, más esetekben határozott tiltást kapunk, többé-kevésbé meg tudjuk mondani egy paraméter felvehető értékkészletét, sőt arra is kaphatunk utalást, hogy milyen anyagnak – esetleg teljesen új anyagnak – lesznek bizonyos tulajdonságai.

Térjünk rá most a technológiára, konkrétan arra, mit is kell érteni egy technológia megalapozottsága alatt! Gondolatkísérletben azt mondhatjuk, hogy minden egyes lépés után meg kell mérnünk a jellemző paramétereket. Ha ezek sokszor rendre egyező értéket adnak, valamint a végtermék is megfelelő, azt mondhatjuk, hogy a technológiánk kidolgozottnak tekinthető. Ebben a definícióban persze benne van az a mindent elmosó tartalmatlanság, hogy a „jellemző paramétereket" mérjük, mivel ezzel azt is feltételeztük, hogy a folyamatot teljes mértékben ismerjük, és egyéb paraméter nincsen érezhető hatással a folyamatra.

A valódi, létező technológia azonban egyáltalában nem így működik. Nincs ugyanis lehetőség egyes jellemzők független beállítására, ehelyett a technológiai berendezés által előre beállított vagy megfelelő művelet közbeni mérések következtében a gép által megfelelően beállított kényszerkapcsolatról van szó. (Meg szeretnénk jegyezni, hogy nincs semmi elvi különbség az egyes lépéseket utasítás alapján pontosan ellátó kezelőszemélyzet vagy az azokat automatikusan beállító gép között.) A kérdés lényege az, hogy miképpen juthatunk a kezdetektől egy ilyen végállapotra. Mikor mondhatjuk, hogy a technológiánk „kézben van"? Akkor, ha egy váratlan rossz eredmény esetében megtaláljuk a hibás lépés(eke)t, felderítjük a hiba okát, intézkedni tudunk a hiba megszüntetésére, illetőleg későbbi felléptének megakadályozására. Természetesen nem arról van itt szó, hogy a berendezésen nem az előírt értékeket állították be, vagy esetleg a berendezés meghibásodott. Ezek nem annyira tudományos, inkább

fegyelmi kérdések. A lényeg az, hogy az összes, tényleg mértékadó paramétert beállítottuk-e optimális értékükre. Ez a helyzet akkor érhető el, ha valóban ismerjük a folyamatban szereplő anyagot, valamint annak a technológiai berendezéssel való kölcsönhatását.

A nehézségek akkor lépnek fel igazán, ha az eddigi anyag helyett – pl. egészségügyi, gazdaságossági okok miatt – egy másik anyagot kell választanunk. Ha az új anyag nem teljesen ismeretlen, tehát ismerünk hasonló anyagokat, akkor az első próbálkozás lehetséges a tulajdonságok és a megfelelő technológia interpolációjával. Nyilvánvaló, hogy ez a logikus első próbálkozás, de egyáltalán nem biztos, hogy beválik. Még nehezebb, amikor a bejáratott technológiát kell kicserélni, és különösen nehéz, amikor a készterméktől az eddigiektől lényegesen eltérő értékeket követelünk meg.

Nagyon mély tudás és – tegyük hozzá – szerencse is szükséges ahhoz, hogy ezekben a kérdésekben állást foglaljunk. Nyilván senki sem vállalná pl. a gravitációs teret szigetelő anyag elkészítését, én pedig nem vállalnám pl. a rézénél 10%-kal nagyobb vezetőképességű, nem szupravezető anyag kidolgozását. Lehet, hogy foglalkozhatunk 0,3 mikrométeres osztású integrált áramkörök kifejlesztésével, de ehhez jól kell ismerni az átütési jelenségeket, gyakorlatilag diszlokációmentes kristály kell, valamint nem használhatunk látható fénnyel működő vetítőberendezést. Ezek után sem kizárt, hogy a megvalósítás során új nehézségekkel is találkozunk, de ezekkel előre nem is foglalkozhattunk volna. Nézetem szerint ez az a pont, amely könyörtelenül megmutatja, hogy alaptudományos ismeretek nélkül reménytelen a feladat megoldása.

Nagyon sokat megérthetünk az alaptudomány, a technológia és az így előállított munkadarab kapcsolatáról, ha egy kicsit egyszerűsített, de a lényeget megmutató példát ismertetünk. Az üvegről lesz szó, amely bonyolult szerkezetű, ezért egzaktul alig leírható anyag, viszont sok szempontból egységesen viselkedik. Ha optikai üvegről van szó, akkor két tulajdonság, a törésmutató és a diszperzió számít, továbbá ami legtöbbször természetes: hogy az üveg átlátszó legyen. Ha egy objektív lencserendszeréhez különböző üvegekre volt szükség, akkor leggyakrabban interpolációval, ritkábban extrapolációval állapították meg a kívánt üveg összetételét. Az interpolációval megadott üvegét majdnem biztosan el is lehetett készíteni a technológia kisebb, értelemszerű módosításával. Ez az egész tevékenység a klasszikus fizika és a ráépülő technológiák keretében ment végbe.

Az is nyilvánvaló volt a klasszikus fizika alapján, hogy egy optikai elemet a fényerő növelése és szellemképek elkerülése érdekében célszerű reflexiómentesítő bevonattal ellátni. Ez két irányban is részletezendő: az egyik, hogy általában is felmerül a megfelelő bevonatok készítésének igénye, a másik, hogy

miképpen lehet az említett reflexiócsökkentő bevonatot létrehozni. A védőbevonat problematikája, mondhatjuk, a technológiával egyidős: védeni kell a környezettől, vagy tőle a környezetet. Gyakran elégséges, ha a speciális tulajdonsággal csak egy vékony réteg rendelkezik azért, hogy ne kelljen az egész munkadarabot a nagyon drága anyagból készíteni (pl. gyémánt vágóélű szerszámok). Komoly kérdés, hogy a jó tapadásnak mik a fizikai-kémiai feltételei, de ezzel itt most nem foglalkozunk. A bevonatkészítésre számtalan technológia ismeretes, a pemzlivel bekenéstől, a damaszkuszi fegyverkovácsok által felületen keményített acéltól, az olvadékba mártástól kezdődően egészen a 20-30 rétegből álló lézertükrökig. Vannak azután olyan esetek is, amikor a védőbevonat spontán jelenik meg: a fémalumínium felületén annak oxidja, a rozsdamentes acél felületén egy nagy keménységű, spinellszerkezetű réteg. Nyilvánvalóan minden esetet külön-külön kell megvizsgálni.

A reflexiócsökkentő bevonat példáját folytatva, a klasszikus fizika helyesen írja elő, hogy annak negyed hullámhossz-vastagságúnak kell lennie. Ez a követelmény azonban a felsorolt vagy említett technológiákkal nem teljesíthető. A kívánt bevonatnak szabályozhatóan, lassabban kell a céltárgyra érkeznie. Jóformán nincs más lehetőség, mint hogy a bevonat anyagát atomonként juttassuk a céltárgyra. Csak a technológia különbözőségétől függ, hogy ez már atomonként, molekulánként, iononként történik-e, a bevonat a céltárgyon több komponens egyidejű beérkezésével alakul ki. Ebben az esetben valódi atomi kölcsönhatásokról van szó, mind a bombázó sugárnyaláb létrehozása, mind pedig a felületre ráépülés esetében. Ebben a technológiában a bevonatvastagság folyamatos mérése is megoldandó feladat, akár magán a céltárgyon, akár a céltárgyra áramlás nagyságát mérve. Azt is tegyük hozzá, hogy a bevonatnak a felületre tapadása, stabilitása, a felület előzetes kezelése mind-mind olyan feladat, aminek megoldásához mély ismeretekre van szükség.

Ezekhez a technológiákhoz tartozik, de jóval újszerűbb az implantáció, amivel nem a felületre, hanem mélyebbre juttatnak atomokat, olyan távolságra, ahol a bejövő nagy energiájú részecske sebessége annyira lelassul, hogy gyakorlatilag megáll a kristályrácsban.

Eddig csak olyan beavatkozásrokról volt szó, ahol a szubsztrátum változatlan maradt (eltekintve attól a néhány atomréteg vastagságú összekötő rétegtől, amely a jó tapadást esetenként tényleges összenövéssé erősíti fel). Kérdés: lehet-e olyan beavatkozásokra is gondolni a fenti technológiák alapján, amikor a szubsztrátum lényeges tulajdonságai is megváltoztathatók? A válasz határozott igen. Ha a példát a félvezetők területéről vesszük, ismeretes, a nagy integráltságú, Si-alapú áramkörök megvalósíthatóságát az biztosítja, hogy rajta

kívánt méretű, alakú, vastagságú szigetelőréteget (SiO_2) lehet kialakítani. Ugyanakkor az elektromos szempontból számos előnyt ígérő III–V. típusú félvezetőknél ez nem sikerült.

Fejezzük be a példák felsorolását, amelyek csak szemelvényeknek tekinthetők, válogatásom alapján! A többi esetben is felismerhető ez az általános kapcsolatrendszer, csak más anyagokról, más természettudományos törvényekről, más technológiákról, más alkalmazásokról van szó. Nézzük most meg, hogy mik is következnek az alapvető kapcsolat létezéséből! A definíció így szólt: „alaptudományra alapuló technológia segítségével készített használati tárgyak". Az egyensúlyi helyzetet az jellemzi, hogy olyan használati tárgyakat tudunk előállítani, amelyekhez rendelkezésre áll a korszerű tudományos ismereteken alapuló technológia. Ennek a kijelentésnek negatív tartalma is van: ha az alaptudományos ismeretek hiányosak, illetőleg a technológia ezeknek nem felel meg, a használatinak vélt tárgy – bizonytalan használati tulajdonságai vagy túlzott ára miatt – nem lehet sikeres.

Ez a három pillér általában nem egyszerre épül fel. A használati tárgy iránt társadalmi igény nyilvánul meg. Itt azonban nagyon fontos azt megítélni, hogy az igény ma csupán álmodozás-e (gravitáció-szigetelő és -árnyékoló), vagy hogy az igény reális ugyan, de teljesítéséhez rendelkezésre állnak-e a megoldás lényeges elemei (űrutazás).

Az alaptudományos pillér általában a maga belső logikája, a természet megismerésének igénye nyomán épül, de amikor egy reális igény hangsúlyozottan megjelenik, a megfelelő területen folytatott tevékenységnek meg kell nőnie. A középső pillérnek, a technológiának ilyen szerepe nincsen.

Az eddigiek persze egy többé-kevésbé statikus, rendezett helyzetre vonatkoznak. Továbblépni csak az ötlet hatására lehet. Az ötlet jöhet bárhonnan, de csak akkor valósulhat meg, ha az mindhárom terület számára reménnyel kecsegtet. Egy új tudományos eredményre új technológiát is lehet alapozni, aminek segítségével új tárgyak gyárthatók. Új technológiai ötlet, ha az alaptudománnyal nem ütközik, megint csak új tárgyak előállítására nyújt lehetőséget. Az ötlettel kapcsolatos igényről már fentebb szóltam.

Amennyire beláthattuk, hogy egy igény kielégítésére mindhárom pillér egyaránt fontos, a „felépítési költségeik" nagyságrendekben különböznek. Pontos adatokat persze nem lehet adni, csak nagyságrendeket. Általában az igény kielégítésével kapcsolatos alapkutatás 5, a megfelelő technológia kísérleti kidolgozása 20, az igény tényleges kielégítése (gyártás stb.) 75 egységnyi ráfordítást igényel.

Ez olyan tény, amit a laikustól a Nobel-díjas tudósig mindenkinek tudomásul kell vennie.

Nagy István
az MTA rendes tagja

Változó struktúrájú nemlineáris rendszerek

Elhangzott 1999. március 24-én

Az akadémiai székfoglaló előadás első és egyik legnehezebb kérdése a témaválasztás. Jelen esetben három szempont játszott meghatározó szerepet. Az első az volt, hogy a téma legyen alkalmas a hallgatóság érdeklődésének a felkeltésére, figyelmének a megragadására. Minthogy a választott téma vagy legalábbis annak egyes részei, nevezetesen a káoszelmélettel és a fraktálgeometriával kapcsolatosak, a természettudományok többségében – vagy talán még az a kijelentés is megkockáztatható, hogy mindegyikében – a tudományos kutatás frontvonalában vannak, az érdeklődés felkeltése remélhető volt. A szerző szűkebb értelemben vett saját szempontja volt, hogy e kérdéskörök kutatási területéhez vagy szorosan kapcsolódtak, vagy azzal egybeestek. Végül, de nem utolsósorban fontos szerepet játszott még az is, hogy a témakörben új nemzetközi és saját eredményekről lehetett beszámolni.

A téma aktualitását jelzi és érdekességét fokozza az a körülmény, hogy a nemlineáris rendszerek elméletében a tudományos felfogás századunk utolsó negyedében megváltozott. Korábban úgy vélték a matematikusok és a fizikusok és az ő nyomukon az élettelen és élő természettudományokkal foglalkozó kutatók, hogy a nemlineáris dinamikus rendszerek nagy része egymástól független egyedi esetet képvisel, s mindegyik különkülön a saját belső törvénye szerint viselkedik. Léteznek ugyan többségükben közelítő, úgynevezett „általános" módszerek a nemlineáris dinamikus

rendszerekre, de ezek alkalmazhatósága egyrészt csak megszorításokkal a nemlineáris rendszereknek egy-egy osztályára korlátozódik, másrészt alkalmatlanok számos kérdés, jelenség megválaszolására. Ilyen „általános" módszer például: linearizálás kis változásokra, szakaszos linearizálás, közelítés leíró függvénnyel, ábrázolás fázissíkban, Ljapunov-féle stabilitási kritérium stb. A lineáris és a nemlineáris rendszerek leírására vonatkozó eltérő felfogás alapja, forrása a matematikai háttér volt. Míg a lineáris differenciálegyenlet-rendszerek megoldására részleteiben kidolgozott, általános érvényű módszerek állnak rendelkezésre, addig a nemlineáris differenciálegyenletek közül csak kevésnek ismerjük a megoldását zárt alakban, általános érvényű elmélet nem volt ismert.

Az utolsó negyedszázadban a káoszelmélet alapjainak a kiépítése tört utat annak az új tudományos felfogásnak, miszerint a nemlineáris dinamikus rendszerek világában is ki lehet építeni általános érvényű elméletet, amely e rendszerek széles körére vonatkozik. Csaknem mindenkit meglepett az ilyen rendszerekben felfedezett közös tulajdonságok nagy száma, valamint az a körülmény, hogy ezek a tulajdonságok diszciplínákon is átnyúlnak, megtalálhatók villamos, mechanikai, biológiai, asztronómiai, kémiai stb. folyamatokban.

Jelen közlemény hangsúlyosan a nemlineáris dinamikus rendszereknek csak az egyik osztályával, a változó struktúrájú rendszerekkel kíván foglalkozni, de még ezek körét is szűkíti, mivel kizárja az optimumkereső, adaptív, tanuló, önszervező alosztályokat. Az általános érvényű részeken túl azokra a rendszerekre korlátozódik, amelyekben a struktúra a *ki-be kapcsolások* sorozata miatt változik. E rendszerekben a nemlinearitás elsődleges forrása az, hogy a kapcsolások időpontjai az állapotváltozók függvényei.

A bevezetést követően e munka négy fejezetre tagozódik. Az *Előzmények* című első fejezet a nem autonóm rendszerekkel, a frekvencia- és időtartománybeli módszerekkel, a nemlineáris rendszerek három állapotával, vagyis a fix pontokkal, a határciklussal, valamint a kváziperiodikus állapottal foglalkozik, a *Változó struktúrájú, szakaszosan lineáris nemlineáris rendszerek* című második fejezet *Bevezetés*ébe a témakör kijelölése és két egyszerű példa került. Majd a matematikai háttért követően a határciklus kapcsán már leírt vizsgálati módszerre visszavezetett stabilitás-ellenőrzés ismertetése olvasható. A *Káoszelmélet és fraktálgeometria* című harmadik fejezet rövid bevezetőt követően a kaotikus állapotba való átmenetek faj-

táiról, két gyakran idézett példáról, a káosz és a fraktálgeometria érintkezési pontjáról és az „árnyék" tételről szól röviden. Végül az utolsó fejezet a *Változó struktúrájú rendszerek* cím alatt három példát említ, amelyekben túlnyomórészt saját eredményekről számol be. A közlemény a *Zárszó*val fejeződik be.

1. Előzmények

A valóságos rendszerek mindig disszipatívak. A továbbiakban figyelmünket ilyen rendszerekre korlátozzuk. Ezeknél a kezdeti állapotot követő tranziens után a rendszer mindig elér az állapottérben valamely fix pontot vagy görbét vagy felületet stb. Ezeket a geometriai alakzatokat *attraktoroknak* nevezzük, kifejezve ezzel azt, hogy az attraktorok az állapottérben a rendszer munkapontjának a mozgása által leírt trajektóriákat magukhoz „vonzzák", a trajektóriák a kezdeti tranziens folyamatot követően az attraktorokon állapodnak meg. A rendszer adott paramétercsoportjához általában egynél több attraktor tartozik. A kezdeti feltételeknek azon csoportját, amelyből a rendszer trajektóriája ugyanahhoz az attraktorhoz tart, az *attraktor bázisának* nevezzük. Két attraktorbázis közös határát *separatrixnak* hívják.

A nemlineáris dinamikus rendszerek elméletében meghatározó szerepet játszanak az attraktorok, amelyek lehetnek például *fix pontok* (más neveken: szinguláris, egyensúlyi, kritikus vagy statikus pontok) vagy *határciklusok*, amelyek periodikus viselkedést írnak le [1]. Különösen fontosak a fix pontok és a határciklusok közvetlen környezetében a mozgást leíró trajektóriák stabilitására vonatkozó megfontolások, továbbá a rendszerparaméterek függvényében a fix pontok és a határciklusok keletkezését, eltűnését és stabilitását vizsgáló *bifurkációs elmélet* kérdéskörei.

Nemautonóm, autonóm rendszerek. Szokásos és előnyös a nemlineáris dinamikus rendszerek tárgyalását ezek két nagy osztályával, a *nemautonóm* és az *autonóm* rendszerekkel kezdeni.

A *nemautonóm* rendszereket az

$$\dot{\underline{x}} = \underline{v} = \underline{f}(\underline{x}^*, t) \tag{1.1}$$

elsőrendű, kapcsolt differenciálegyenlet-rendszer írja le, ahol az $\underline{x}$ állapot-

vektor, illetve a $\underline{v} = \underline{\dot{x}}$ vektor transzponáltja

$$\underline{x}^* = [x_1, x_2, \ldots x_n] \tag{1.2}$$

$$\underline{v}^* = \underline{\dot{x}}^* = [\dot{x}_1, \dot{x}_2, \ldots \dot{x}_n] \,, \tag{1.3}$$

míg $\underline{\dot{x}} = \underline{v}$ az $\underline{x}$ vektornak a t idő szerinti első deriváltja, azaz a sebességvektor. Az $\underline{x}$ vektor x_1, x_2 elemei az állapotváltozók. Ebbe az osztályba tartoznak azok a rendszerek, amelyek időtől függő kényszerhatásoknak vannak kitéve, vagyis amelyekre

$$\underline{u}^* = [u_1(t), u_2(t), \ldots u_n(t)] \tag{1.4}$$

külső jelek, „erők" hatnak.

Az *autonóm* rendszereket leíró

$$\underline{\dot{x}} = \underline{v} = \underline{f}(\underline{x}^*) \tag{1.5}$$

differenciálegyenlet-rendszer mindössze abban különbözik (1.1)-től, hogy itt a t idő expliciten nem jelenik meg. Ez azt a fizikai körülményt fejezi ki, hogy ezek a rendszerek magukra vannak hagyva, külső kényszerhatásoknak nincsenek kitéve.

Az (1.5) egyenlet ismeretében az autonóm rendszer állapotát az $\underline{x}$ állapotvektor, vagyis az n számú állapotváltozó egyértelműen meghatározza az n dimenziós állapottérben. A rendszer szabadsági foka n.

A nemautonóm rendszereket leíró (1.1) egyenletet matematikailag át lehet alakítani az (1.5) egyenletnek megfelelő alakúvá a következőképpen. Vezessük be az $x_{n+1} = t$ új állapotváltozót. Ilyenkor (1.5)-ben az utolsó differenciálegyenlet

$$\dot{x}_{n+1} = 1 \tag{1.6}$$

lesz, vagyis az állapotváltozók száma és a rendszer szabadsági foka eggyel megnő.

Valamennyi nemlineáris dinamikus rendszer leírható az (1.5) alatti egyenlettel, bár bizonyos esetekben n végtelen nagy is lehet. Ebbe az utóbbi kategóriába tartoznak a parciális differenciálegyenletekkel és az integrál-differenciálegyenletekkel leírható rendszerek, továbbá az időkésést tartalmazók [1].

Az (1.5) egyenletben használt alak mindenekelőtt azért előnyös, mert alkalmas a fix pontok meghatározására. Fix pontoknak ugyanis az állapottér azon pontjait nevezzük, amelyekben valamennyi állapotváltozó deriváltja zérus, vagyis

$$0 = \underline{f}(\underline{x}^*) \,. \tag{1.7}$$

A fix pontok meghatározása tehát n számú kapcsolt nemlineáris algebrai egyenletrendszer megoldását jelenti.

Lineáris, nemlineáris rendszerek. Tanulságos összevetni a lineáris és a nemlineáris rendszereket és rámutatni a jelentősebb különbségekre.

Nemautonóm, lineáris rendszerek esetében a dinamikát az $\bar{y}_l(j\omega) = \bar{x}_o/\bar{x}_i$ frekvencia válaszfüggvény egyértelműen jellemzi, ahol $\bar{x}_o$, illetve $\bar{x}_i$ a kimenő, illetve a bemenő jel komplex vektora. Nemlineáris rendszer esetében szinuszos bemenő jelhez általában nem szinuszos kimenő jel tartozik. Még ha a nem szinuszos kimenő jel alapharmonikusa segítségével be is vezetjük az $\bar{y}_n(j\omega) = \bar{x}_{ol}/\bar{x}_i$ frekvencia válaszfüggvényt, akkor is tudni kell, hogy $\bar{y}_n(j\omega)$ általában függ a kezdeti feltételektől és a bemenő szinuszos jel amplitúdójától. Itt $\bar{x}_{o1}$ a kimenő jel alapharmonikusának az amplitúdója.

Az autonóm lineáris rendszerek vagy stabilisak, vagy labilisak. A viselkedésüket leíró matematikai eszköztár kidolgozott, ismert. Nemlineáris autonóm rendszerekre a kép sokkal színesebb, gazdagabb. Négyféle esetet különböztetünk meg. Az egyik lehetséges esetben a rendszer x_o kimenő jele a kezdeti állapottól függően az $\underline{x}_{o1}, \underline{x}_{o2}, \ldots \underline{x}_{oi}$ *fix pontok* valamelyikéhez tart, ahol az $\underline{x}_o$ vektorok az n-ed rendű állapottér vektorai. A másik lehetséges változatban a trajektória a rendszerparaméter értékeihez és a kiindulási állapothoz tartozó *határciklushoz* tart. Ha a rendszer állapotának a leírására három vagy ennél több állapotváltozó szükséges, akkor további két állapot lehetséges. Az egyik a *kváziperiodikus*, a másik a *kaotikus* állapot.

Hangsúlyozni kell, hogy a nemlineáris dinamikus rendszereket leíró nemlineáris differenciálegyenletek elmélete távolról sem lezárt témakör, erőteljesen kutatott terület. Az egyik fő trend az általános vagy legalábbis általánosabb módszerek és szabályok kutatása, mindenekelőtt a bifurkációs és a káoszelmélet kapcsán.

A következőkben az autonóm rendszerek említett négy állapotáról egyenként, kissé részletesebben szólunk.

1.1. Fix pontok [1, 2]

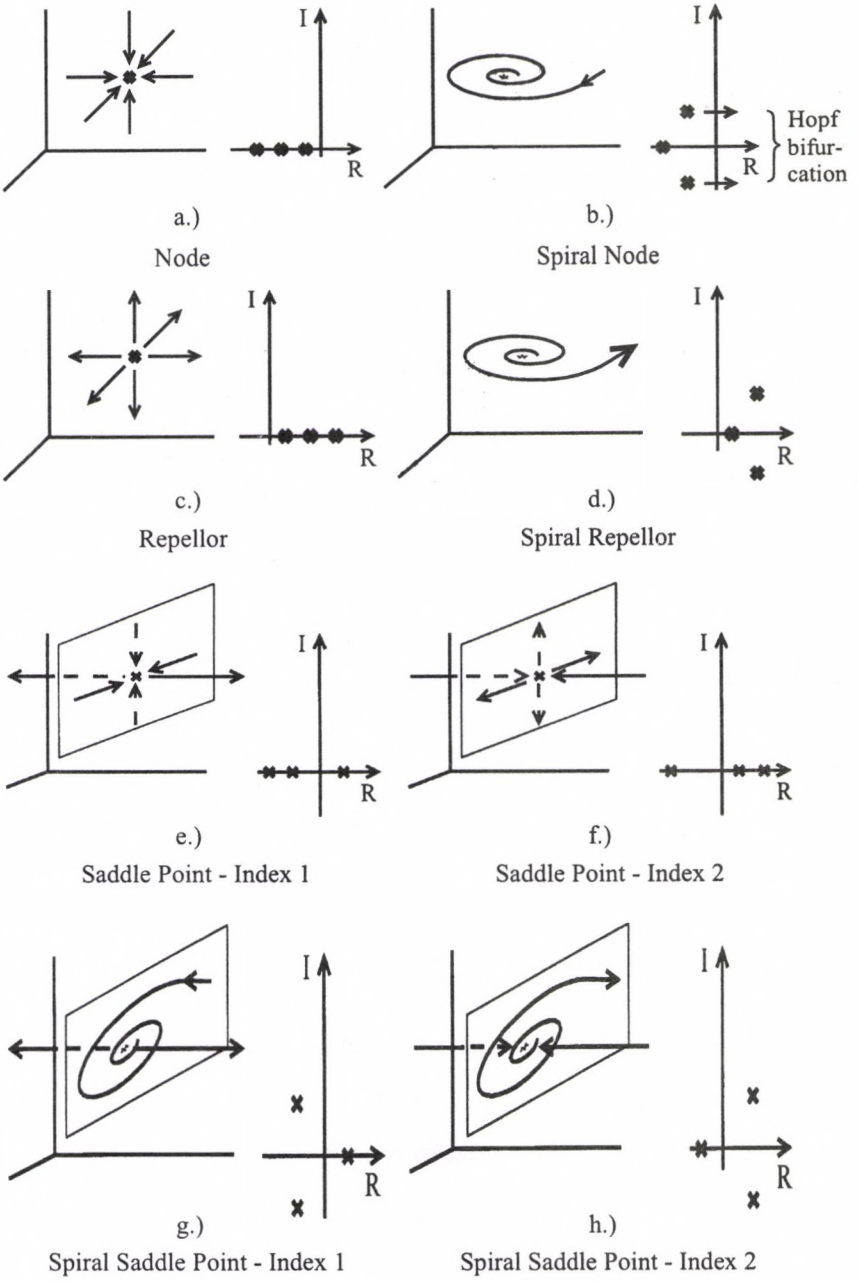
Mint említettük, a rendszer adott paramétercsoportjához tartozó fix pontokat az (1.7) alatti n számú kapcsolt nemlineáris algebrai egyenlet $\underline{x}_1, \underline{x}_2, \ldots \underline{x}_i$ megoldásai szolgáltatják. (Az o indexet az egyszerűség érdekében elhagytuk.) Példaképpen háromdimenziós állapotteret feltételezve és $\underline{f}(\underline{x})$-et az $\underline{x}_k$ fix pont körül linearizálva, a $\underline{J}_k$ Jakobi-mátrix:

$$\underline{J}_k = \begin{bmatrix} \partial f_1/\partial x_1 & \partial f_1/\partial x_2 & \partial f_1/\partial x_3 \\ \partial f_2/\partial x_1 & \partial f_2/\partial x_2 & \partial f_2/\partial x_3 \\ \partial f_3/\partial x_1 & \partial f_3/\partial x_2 & \partial f_3/\partial x_3 \end{bmatrix}, \tag{1.8}$$

ahol x_1, x_2 és x_3 a három állapotváltozó. A $\underline{J}_k$ mátrix sajátértékei λ_1, λ_2 és λ_3, míg a jobb, illetve bal oldali sajátvektorai $\underline{s}_{1j}$, $\underline{s}_{2j}$ és $\underline{s}_{3j}$, illetve $\underline{s}_{1b}$, $\underline{s}_{2b}$ és $\underline{s}_{3b}$. A rendszert $\Delta\underline{x}_0$ értékkel kimozdítva az $\underline{x}_k$ egyensúlyi állapotából, az állapotváltozók kis eltérései

$$\Delta\underline{x} = e^{\underline{J}_k t}\Delta\underline{x}_0 = \left[\sum_{m=1}^{3} e^{\lambda_m t}\underline{s}_{mj}\underline{s}^*_{mb}\right]\Delta\underline{x}_0 \tag{1.9}$$

egyenletből számíthatók. A sajátértékek helyzete a komplex síkon módot nyújt a fix pontok osztályozására (*1.1 ábra*). Összesen nyolc esetet különböztethetünk meg. A *csomópont (node)* esetében mind a három sajátérték a negatív valós tengelyen található (*1.1a ábra*). A *spirális csomópont (spiral node)* esetében a sajátértékek közül kettő konjugált komplex párt alkot, de változatlanul mind a három sajátérték valós része negatív (*1.1b ábra*). A fix pont csak ebben a két esetben stabilis. A rendszert kimozdítva kis mértékben a fix pontból, minden állapotváltozó minden irányból visszatér a fix pontba, vagy aperiodikusan (*1.1a ábra*), vagy csillapodó lengésekkel (*1.1b ábra*). A maradék hat eset mindegyikében a sajátértékek közül egynek vagy többnek a valós része pozitív, a fix pont labilis. A trajektória egy vagy több irányban aperiodikusan (*1.1c, e, f, g ábrák*) vagy lengő módon (*1.1d, h ábrák*) távolodik a fix ponttól. A mozgás aperiodikus, ha a sajátértékek valósak, de spirális alakot is ölthet, ha egy konjugált komplex sajátérték is jelen van. A *fókusz (repellor)* és a *spirális fókusz (spiral repellor)* esetében valamennyi sajátérték valós része pozitív, a trajektória minden irányban távolodik a fix ponttól. A *nyereg- (saddle) pontok* esetében egy (index 1) vagy két (index 2) sajátérték valós része pozitív. A



1.1. ábra. Fix pontok osztályozása, háromdimenziós eset

trajektória egy vagy két irányban távolodik, a maradék irányokból közeledik a fix ponthoz (*1.1e, f, g, h ábrák*).

A nyeregpontok, illetve a hozzájuk tartozó kitüntetett trajektóriák fontos szerepet játszanak az állapottér trajektóriáinak a szervezésében. Be kell vezetnünk két fogalmat. Azon trajektóriákat, melyek közvetlenül a fix ponthoz tartanak, *stabilis manifoldokhoz*, közvetlenül a fix pontból indulókat pedig *labilis manifoldokhoz* tartozóknak nevezzük. Az elsőhöz negatív, a másodikhoz pozitív valós sajátérték tartozik. Háromdimenziós állapottérben a manifoldok felületek, kétdimenziós esetben trajektóriák. A stabilis és a labilis manifoldok részekre bontják az állapotteret. A trajektóriák nem hagyhatják el azt a térrészt, amelyből indultak.

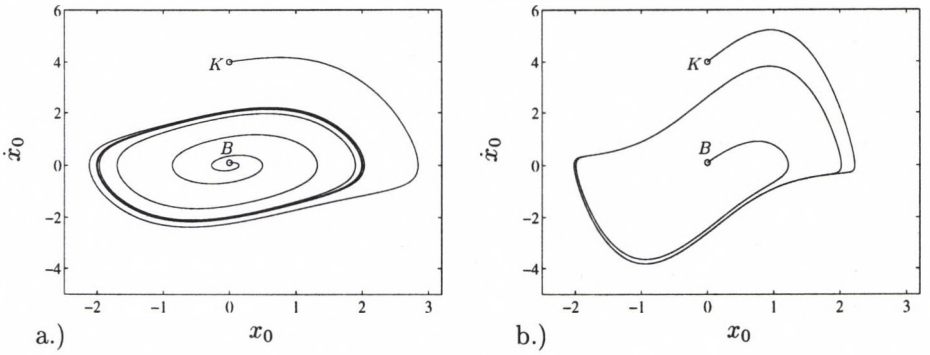
A bifurkációs elmélet egyszerűbb változatában (lokális bifurkáció) azzal foglalkozik, hogy a rendszer-paraméterek változásával miként keletkeznek, illetve tűnnek el fix pontok vagy határciklusok, illetve ezek miként változtatják meg stabilitásukat. Ha valamely paraméter változásának hatására például az *1.1b ábrá*ban a konjugált komplex sajátértékpár átkerül a bal félsíkról a jobb félsíkra, a fix pont eltűnik, és egy határciklus keletkezhet. A rendszer állapotának ilyen jellegű hirtelen megváltozását, bifurkációját Hopf-féle bifurkációnak nevezzük.

1.2. Határciklusok [1, 2]

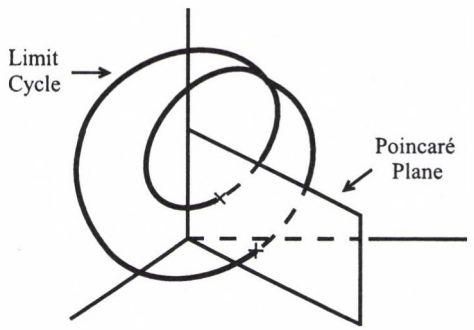
Kifejezetten a nemlineáris rendszerekre jellemző állapot a határciklus. Az *1.2 ábra* a jól ismert

$$\frac{d^2x_o}{dt^2} - 2\xi\omega\frac{dx_o}{dt}(1 - \beta x_o^2) + \omega^2 x_o = 0 \tag{1.10}$$

Van der Pol nemlineáris differenciálegyenlet határciklusát mutatja a fázissíkon két esetre [1, 2]. ξ, ω és β állandók. A csillapítás értéke az *1.2a ábrá*ban kicsi, az *1.2b ábrá*ban nagy. A trajektória akár kívülről (K pont), akár belülről (B pont) indul, a határcikluson végződik. Kis csillapítás mellett a folyamat lassúbb (*1.2a ábra*), erős csillapítás esetén viszont a trajektória gyorsan eléri a határciklust (*1.2b ábra*). A határciklus, vagyis az attraktor ez esetben stabilis. A határciklus azonban általános esetben labilis is lehet. Most is arról van szó, hogy ha kimozdítjuk a rendszert a határciklusról, vajon visszatér-e a határciklusra, vagy távolodik-e attól.



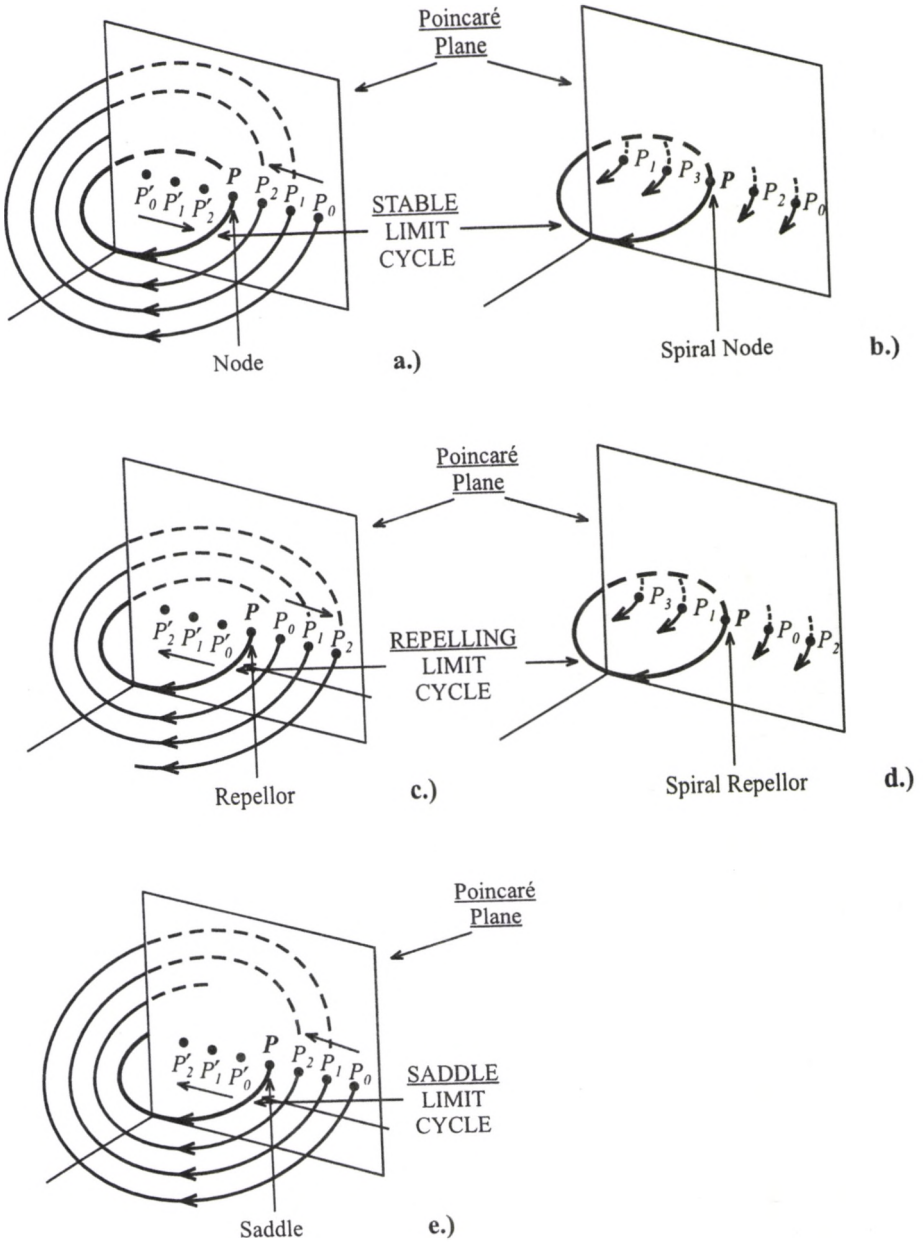
1.2. ábra. Van der Pol egyenlet határciklusa, $\omega = 1$, $\beta = 1$. *Kis csillapítás,* $\xi = 0{,}2$ (a ábra). *Nagy csillapítás,* $\xi = 1$ (b ábra)



1.3. ábra. Poincaré-metszet (-térkép)

Miként lehet a határciklus stabilis vagy labilis voltát megállapítani? Követhetnénk hasonló módszert, mint a fix pont esetében. Poincaré azonban megmutatta, hogy létezik egy elegánsabb módszer, amelyik matematikailag egyszerűbb és szemléletesebb is. Ehhez definiálni kell a *Poincaré-metszetet* vagy *-térképet* és a *Poincaré-metszet-függvényt.* Poincaré-metszeten az állapottérben alkalmasan felvett hiperfelületen, a hiperfelületnek mindig ugyanazon oldaláról érkező rendszer-trajektóriák döféspontjai által létesített ponthalmazt értjük (*1.3 ábra*).

A határciklus lehetséges ötféle viselkedését mutatja az *1.4 ábra.* Célszerűen az egyik koordinátasíkot választottuk Poincaré-síknak. A Poincaré-síkon a P pontok a Poincaré-metszetet ábrázolják. A határciklushoz a P pont tartozik (vastag trajektória). Mindegyik esetben kismértékben kimozdítottuk a határciklust a P pontból a P_o, illetve P'_o pontba. Az *1.4a ábrá*ban a $P_1, P_2, \ldots$, illetve $P'_1, P'_2, \ldots$ pontok mentén a trajektória aperiodikusan visszatér a P pontra, a határciklusra, míg az *1.4b ábrá*ban a trajektória a P pont körül lengve éri el a határciklust. Mind a két esetben a határciklus stabilis. A Poincaré-sík P pontját ilyenkor *csomó-*



1.4. ábra. Határciklusok osztályozása

pontnak (node), illetve *spirális csomópontnak (spiral node)* nevezzük. Az *1.4c ábrá*ban a trajektória a P_o, illetve a P'_o pontból a $P_1, P_2, \ldots$, illetve $P'_1, P'_2, \ldots$ pontokon keresztül távolodik a P ponttól, míg az *1.4d ábrá*ban a trajektória a P pont körül lengve egyre távolabb kerül a határciklustól. A határciklus mind a két utóbbi esetben labilis. Most a P pontot *fókusznak (repellor)*, illetve *spirális fókusznak (spiral repellor)* nevezzük. Végül az utolsó, *1.4e ábrá*ban a trajektória az egyik irányból, a P_o pontból visszatér a határciklusra, míg a másik irányból, a P'_o pontból távolodik a határciklustól. A P pontot ilyenkor *nyeregpontnak (saddle node)* nevezzük.

Léteznek azok a diszkrét függvények, az úgynevezett Poincaré-metszet-függvények, amelyeknek a segítségével a Poincaré-síkban a P_{n-1}-edik pont $x_1^{(n-1)}$ és $x_2^{(n-1)}$ koordinátáinak ismeretében kiszámíthatjuk a P_n pont $x_1^{(n)}$ és $x_2^{(n)}$ koordinátáit. Háromdimenziós állapottér esetében

$$x_1^{(n)} = F_1(x_1^{(n-1)}, x_2^{(n-1)}) \tag{1.11}$$

$$x_2^{(n)} = F_2(x_1^{(n-1)}, x_2^{(n-1)}) \,, \tag{1.12}$$

ahol F_1 és F_2 a Poincaré-metszet-függvények (PMF), x_1 és x_2 a Poincaré-sík derékszögű koordinátái. A határciklushoz tartozó P pontban $x_1 = x_{1P}$ és $x_2 = x_{2P}$, s ilyenkor

$$x_{1P} = F_1(x_{1P}, x_{2P})$$
$$x_{2P} = F_2(x_{1P}, x_{2P}) \,.$$

A határciklus, illetve a hozzátartozó P pont jellegét a PMF Jakobi-mátrixa

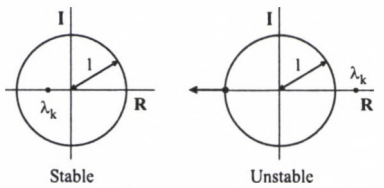
$$\underline{J} = \begin{bmatrix} \partial F_1/\partial x_1 & \partial F_1/\partial x_2 \\ \partial F_2/\partial x_1 & \partial F_1/\partial x_2 \end{bmatrix} \tag{1.13}$$

dönti el, ahol a deriváltakat a P pontban kell kiszámítani. Megjegyzendő, hogy az F függvények meghatározása körülményes, és általában nem ismertek.

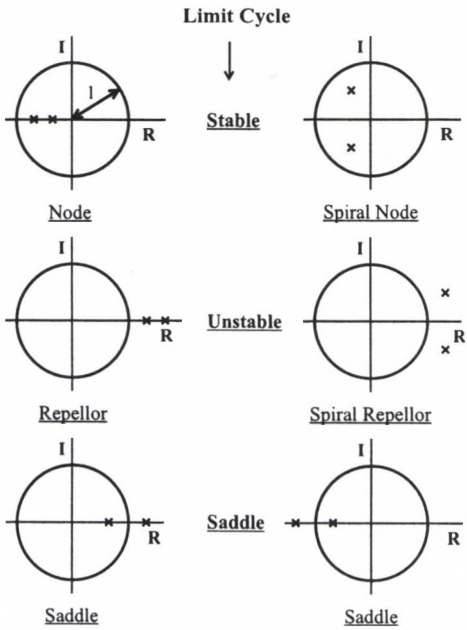
Az F függvények bevezetéséből származó egyik előny, hogy a dimenzió-szám eggyel csökken. Esetünkben a háromdimenziós állapottér helyett egyenleteink kétdimenziósak [(1.11), (1.12)]. Másik előny, hogy differenciálegyenletek helyett differenciaegyenlethez jutunk.

A Jakobi-mátrix ismeretében a P pont körüli kis változásokra

$$\Delta\underline{x}^{(n)} = \underline{J}\Delta\underline{x}^{(n-1)} = \underline{J}^n\Delta\underline{x}_0 \tag{1.14}$$



1.5. ábra. A stabilitás feltétele: $|\lambda_k| < 1$



1.6. ábra. Poincaré-metszet-függvény sajátértékeinek hatféle lehetséges helyzete

vagy a Szilveszter-tétellel, vagyis a Jakobi-mátrix sajátértékeivel és sajátvektoraival

$$\Delta \underline{x}^{(n)} = \left[\sum \lambda_k^n \underline{s}_{kj} \underline{s}^*_{kb}\right] \Delta \underline{x}_0 \,, \tag{1.15}$$

ahol λ_k a $\underline{J}$ mátrix k-adik sajátértéke, és $\underline{s}_{kj}$, illetve $\underline{s}_{kb}$ a $\underline{J}$ mátrix k-adik jobb, illetve bal oldali sajátvektora.

(1.15) szerint a határciklus akkor stabilis, ha valamennyi sajátérték abszolút értéke egynél kisebb:

$$|\lambda_k| < 1 \,, \tag{1.16}$$

vagyis a komplex síkon az egységsugarú körön belül fekszik (*1.5 ábra*). Ha valamelyik sajátérték a rendszer paramétervváltozása következtében kívülre kerül, bifurkáció lép fel. A határciklus jellege ugrásszerűen megváltozik. Ha λ_k a pozitív, illetve a negatív valós tengelyen haladva kerül az egységsugarú körön kívülre, akkor a P_x pontok egy irányba, illetve váltakozva távolodnak a P ponttól. Az *1.6 ábra* a Poincaré-metszet-függvény sajátértékeinek a hatféle lehetséges változatát mutatja a komplex síkon az *1.4 ábra* eseteiben. A határciklus stabilis, ha mind a két sajátérték az egységsugarú körön belül van. Ha a sajátértékek közül egy vagy mind a kettő az egységsugarú körön kívül van, a határciklus labilis.

1.3. Kváziperiodikus állapot [1, 2, 3]

Ha az állapotváltozók száma három vagy ennél több, akkor egy új állapot, a kváziperiodikus állapot is létesülhet. Három állapotváltozó esetében

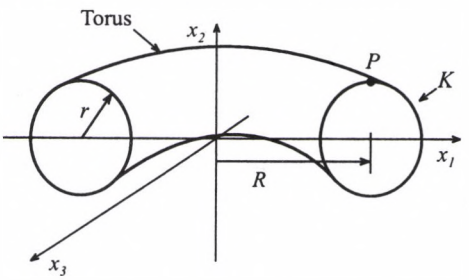
kváziperiodikus állapotban a trajektória egy tórusz felületére korlátozódik (*1.7 ábra*). A trajektóriákat az

$$x_1 = (R + r\sin\omega_r t)\cos\omega_R t \tag{1.17}$$

$$x_2 = r\cos\omega_r t \tag{1.18}$$

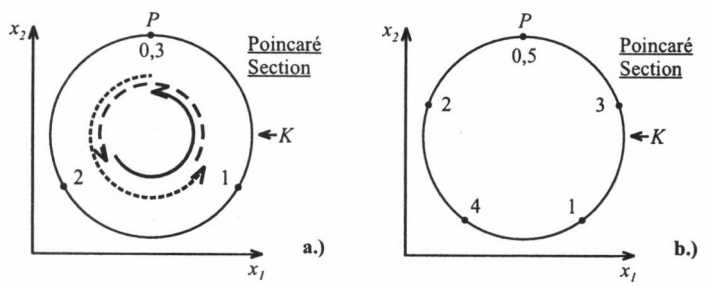
$$x_3 = (R + r\sin\omega_r t)\sin\omega_R t \tag{1.19}$$

egyenletek írják le. Itt r a tórusz keresztmetszetének a sugara, R a tórusz középpontjától mért közepes sugár. Az egyenletek két független körfrekvenciát, ω_r-t és ω_R-t tartalmaznak. A trajektória $f_r = \omega_r/(2\pi)$, illetve $f_R = \omega_R/(2\pi)$ frekvenciával forog az r, illetve R sugarú kör mentén. A $t = 0$ időpontban $x_1 = R$; $x_2 = r$ és $x_3 = 0$. A trajektória a tórusz felületén a P pontban van (*1.7 ábra*). $t = NT_R = N/f_R$ időpontban, vagyis NT_R periódus múlva: $x_1 = R + r\sin\alpha_n$; $x_2 = r\cos\alpha_n$; $x_3 = 0$, ahol $\alpha_n = 2\pi N f_r/f_R$ és $N = 1, 2, \ldots$.

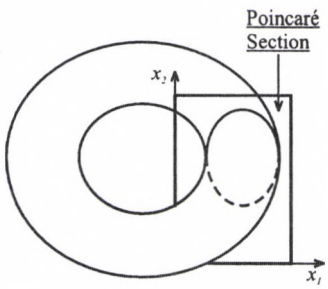


1.7. ábra. Kváziperiodikus állapotban háromdimenziós esetben a trajektória a tórusz felületén van

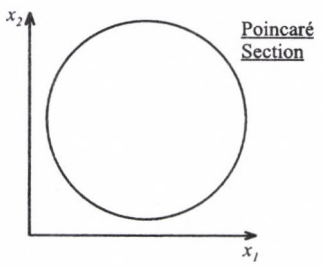
A trajektória ismét az x_1–x_2 síkban van ($x_3 = 0$), és ismétlődő jelleggel meglátogathatja a P pontot, feltéve, hogy a frekvenciaarány racionális szám. Ebben az esetben az f_r frekvenciájú körmozgásban $n = Nf_r/f_R$ periódus játszódik le azon egymást követő két időpont között, amelyekben a trajektória éppen a P pontban van. Ha például $f_r/f_R = 2/3$, akkor R sugarú körön $N = 3$ tel-



1.8. ábra. Frekvenciazárt állapot



1.9. ábra. Tórusz és a Poincaré-sík



1.10. ábra. Poincaré-metszet kváziperiodikus állapotban

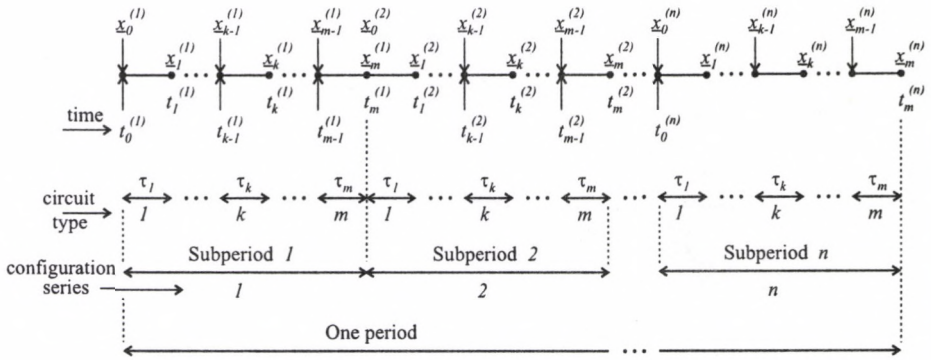
jes körforgás alatt a kis r sugarú körön éppen $n = 2$ teljes fordulat játszódik le, s így a trajektória ismét a P pontban lesz. Kissé részletesebben az *1.8a ábra* segítségével követhetjük a trajektória útját. Válasszuk a Poincaré-metszetnek az $x_1 \sim x_2$ sík által a tóruszból jobb oldalon kimetszett síkot (*1.9 ábra*). E síkot a tórusz a K kör mentén metszi. A trajektória a P vagy O pontból indulva az R sugarú körön egy, illetve kettő, illetve három teljes fordulat megtétele után az 1., illetve 2., illetve 3. pontba kerül, az r sugarú körön 2/3, illetve 4/3, illetve 6/3 fordulat zajlik le. Egy másik példát látunk az *1.8b ábrán*, ahol $f_r/f_R = 3/5$. *Frekvencia- vagy fáziszárt (frequency or phase locked) állapotnak* nevezzük azokat az eseteket, amikor $f_r/f_R =$ racionális szám. Ilyenkor a folyamat periodikus.

Ha $f_r/f_R =$ irracionális szám, és a trajektória ismét a P pontból indul, még egyszer a P pontba soha nem kerül vissza, a folyamat nem periodikus. Ezt az állapotot *kváziperiodikus állapotnak* nevezzük. A R sugarú körön minden fordulat megtétele után a Poincaré-síkon a K körön egy-egy többé nem ismétlődő pontot kapunk (*1.10 ábra*). A Poincaré-metszet az r sugarú körön található ponthalmaz.

2. Változó struktúrájú, szakaszosan lineáris nemlineáris rendszerek

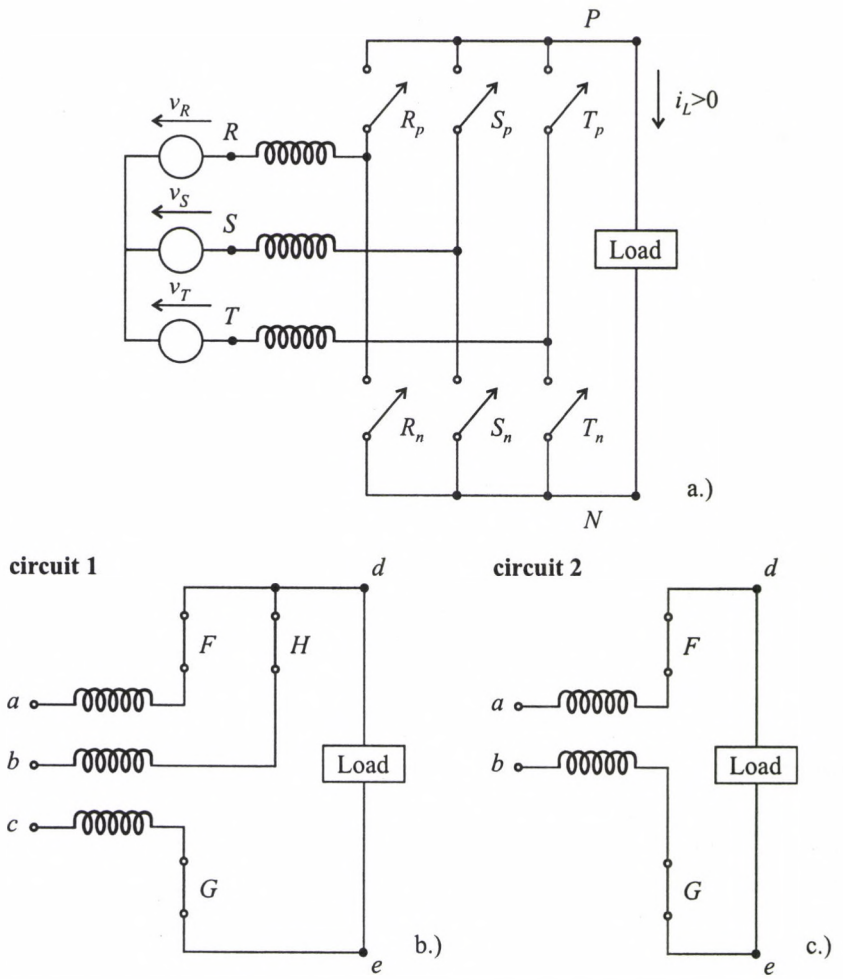
2.1. Bevezetés

A műszaki megoldások jelentős részében a rendszer struktúrája változik. Ezen osztályon belül vannak olyanok, amelyeknél a struktúraváltás ugrásszerű, periodikus, és a változások között a rendszer lineáris, vagyis *szakaszosan lineáris*. Ilyenekkel találkozunk a digitális elektronikában, teljesítményelektronikában, a mozgásszabályozásban. Ezek a rendszerek lineárisak maradnak, ha az ugrásszerűen, sorozatban bekövetkező és struk-



2.1. ábra. Struktúraváltozások sorozata

túraváltást előidéző kapcsolásoknak az időpontjai a rendszer folyamataitól függetlenek. A kapcsolások periodikusan ismétlődhetnek. A rendszerek azonban nemlineárissá válhatnak, ha a kapcsolási időpontok a rendszer állapotváltozóinak a függvényei. Ezeket hívjuk változó struktúrájú, szakaszosan lineáris, nemlineáris [variable structured – piecewise linear, nonlinear systems (VS-PLNS)] rendszereknek, amelyekkel például a teljesítményelektronikában és a mozgásszabályozásokban találkozhatunk. Az ilyen rendszerekben az általános struktúraváltások sorozatát a *2.1 ábra* mutatja. Egy periódus n számú alperiódusra bomlik. Olyan rendszerekről lesz a későbbiekben szó, amelyekben minden alperiódusban valamely fizikai folyamatnak ugyanaz a változata zajlik le a rendszernek ugyanolyan struktúrájú részében, mint az összes többi alperiódusban, csak éppen a rendszerelemek és állapotváltozók részben vagy egészben mások. Ez azt jelenti, hogy mindegyik alperióduson belül összesen m számú, egymást követő struktúrasorozat mindegyik tagja, például a k-adik tagja, azonos felépítésű a többi k-adik taggal. Az egyes struktúrák fennállásának ideje $\tau_1 \dots \tau_k \dots \tau_m$. A struktúraváltások időpontjai, például az 1-es, illetve a 2-es alperiódusban a k-adik szakasz kezdetén $t_{k-1}^{(1)}$, illetve $t_{k-1}^{(2)}$, míg a k-adik szakasz végén $t_k^{(1)}$, illetve $t_k^{(2)}$. Az $\underline{x}$ állapotváltozó vektor ugyancsak az 1-es, illetve a 2-es alperiódusban a k-adik szakasz kezdetén $\underline{x}_{k-1}^{(1)}$, illetve $\underline{x}_{k-1}^{(2)}$, és a k-adik szakasz végén $\underline{x}_k^{(1)}$, illetve $\underline{x}_k^{(2)}$. A leírt típusú rendszerekkel és folyamatokkal legtöbbször olyan esetekben találkozunk, amelyekben a rendszert periodikusan gerjesztjük. A struktúraváltások periodicitása és a folyamat periodicitása ilyenkor megegyeznek. (A rendszer nemlinearitása



2.2. ábra. Háromfázisú hídkapcsolás (a ábra). *Az alperiódus 1-es* (b ábra) *és a 2-es* (c ábra) *struktúrája (áramköre)*

miatt szubharmonikus folyamat is felléphet, amikor is a struktúraváltások és a rendszerben lejátszódó folyamatok periodicitása különválik. Sőt, kaotikus folyamat is bekövetkezhet. E folyamatokat a 2. fejezetben kizárjuk a vizsgálati körünkből.)

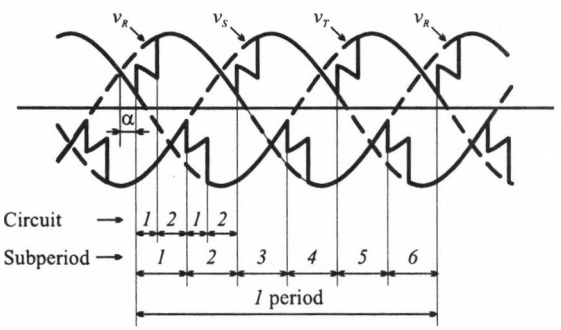
Ezen a helyen indokolt két egyszerű példát bemutatni a VS-PLNS esetek köréből. Mind a két példa a teljesítményelektronika területéről való.

2.1. táblázat. Az 1-es és a 2-es struktúrák kapcsainak csatlakozási módja a háromfázisú hídkapcsolás kapcsaihoz

Terminals Switches	Subperiod 1		Subperiod 2		...	Subperiod 6	
	Circuit		Circuit			Circuit	
	1	2	1	2		1	2
a	R	R	T	T		S	S
b	S	T	R	S		T	R
c	T	–	S	–		R	–
d	P	P	N	N		N	N
e	N	N	P	P		P	P
F	R_p	R_p	T_n	T_n		S_n	S_n
G	T_n	T_n	S_p	S_p		T_n	R_p
H	S_p	–	R_n	–		R_p	–

2.2. táblázat. Időfüggvények megnevezései az első két alperiódusban a 2.3 ábra *alapján*

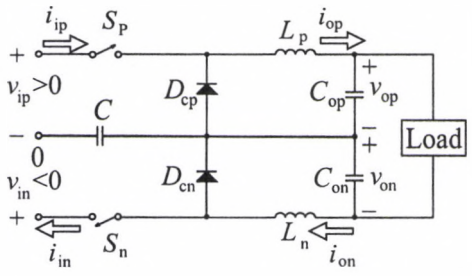
	Subperiod 1		Subperiod 2	
	Circuit		Circuit	
	1	2	1	2
v_a	v_R	v_R	v_T	v_T
v_b	v_S	v_T	v_R	v_S
v_c	v_T	–	v_S	–
v_{gh}	v_{PN}	v_{PN}	v_{NP}	v_{NP}



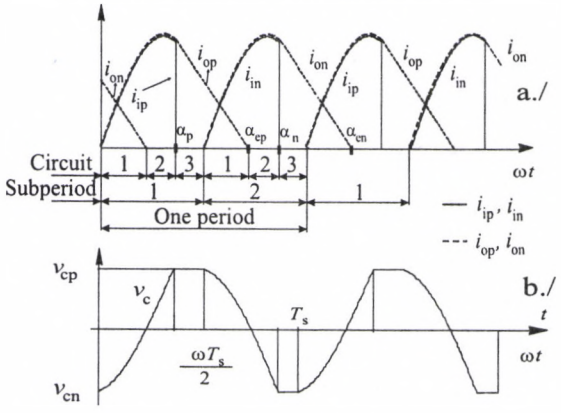
2.3. ábra. Háromfázisú hídkapcsolás időfüggvényei

Az első a jól ismert v_R, v_S, v_T szimmetrikus háromfázisú feszültséggel táplált, háromfázisú vezérelt hídkapcsolás (*2.2a ábra*). Szóljunk ezen a helyen csak a legegyszerűbb alkalmazásról, az egyenirányításról, állandósult állapotról és ezen belül is arról az esetről, amelyikben egy alperióduson belül csak két struktúra-konfiguráció található (m=2)Most a tápfeszültség egy teljes periódusához a struktúraváltássorozatnak is egy teljes periódusa tartozik, amelyben összesen hat alperiódus található. Mindegyik alperiódusban megtalálható először az 1-es áramkör (*2.2b ábra*), majd azt követi a 2-es áramkör (*2.2c ábra*). Az 1-es áramkör

esetében vagy a P pozitív, vagy az N negatív oldalon zajlik két vezérelt kapcsoló között áram-kommutáció. A 2-es áramkör változatban mind a P, mind az N oldalon csak egy vezérelt kapcsoló vezet áramot. A *2.1 táblázat* mutatja, hogy az 1-es és a 2-es áramkör a, b, c, d és e kapcsaihoz, illetve az F, G és H vezérelt kapcsolóihoz a háromfázisú hídkapcsolás (*2.2a ábra*) mely kapcsai, illetve bekapcsolt vezérelt kapcsolói tartoznak az egyes alperiódusokban. A háromfázisú hídkapcsolásban az összes többi vezérelt kapcsoló kikapcsolt állapotban van. Az alperiódusokban a struktúrák ismétlődése miatt az egymásnak megfelelő változók időbeli lefolyása is ismétlődik, vagy negatív előjellel ismétlődik. Ez követhető a *2.3 ábra* és a *2.2 táblázat* alapján az első két alperiódusban.

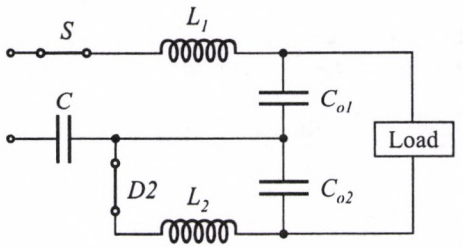


2.4. ábra. Rezonáns DC-DC konverter



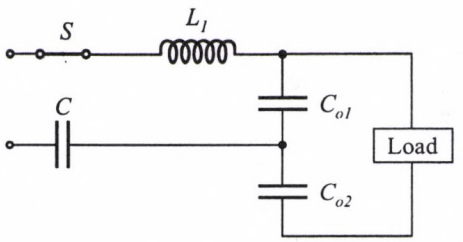
2.5. ábra. Rezonáns DC-DC konverter időfüggvényei

A második, már kevésbé ismert példa egy rezonáns, kétcsatornás DC-DC konverter (*2.4 ábra*), amelynek két bemenő (v_{ip}, v_{in}) és két kimenő (v_{op}, v_{on}) feszültsége van. Most is állandósult állapotot tételezzünk fel, továbbá szaggatott áramvezetésre szorítkozunk. A legfontosabb időfüggvények a *2.5 ábrán* láthatók. A vezérelt kapcsolók közül az S_p-t az $\omega t = 0$, az S_n kapcsolót az 1-es alperiódus végén, az $\omega t = \omega T_s/2$ időpontban kapcsoljuk be. A bekapcsolástól kezdődően a v_{ip} (illetve a v_{in}) csatlakozó kapcsaiból az S_p–L–v_{op}–C pozitív (illetve az S_n–L–v_{on}–C negatív) csatornában i_{ip} (illetve i_{in}) szinu-



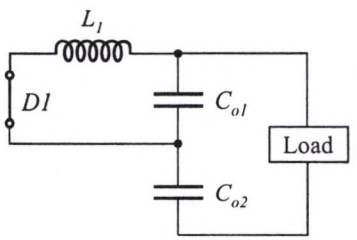
a.)

Circuit 1



b.)

Circuit 2



c.)

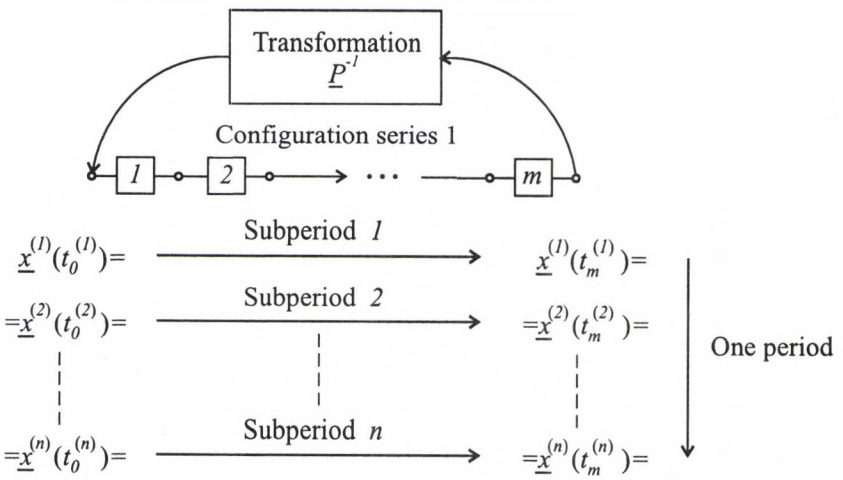
Circuit 3

2.6. ábra. Alperiódusokon belüli áramkörök a DC-DC konverterben

szos áramimpulzus folyik (*2.5a ábra*), amely a C kapcsolt kapacitás v_c feszültségét v_{cn} értékről átpolározza v_{cp}-re (illetve v_{cp}-ről átlendíti v_{cn}-re (*2.5b ábra*). Az α_p (illetve α_n) szögre a v_c feszültség eléri a v_{ip} (illetve a $v_{in} < 0$) értéket. ($v_{ip} = |v_{in}|$). A D_{cp} (illetve a D_{cn}) diódafeszültség zérus értékre csökken a megelőző záró irányú feszültségről. Az i_{ip} (illetve i_{in}) áram a vezérelt kapcsolóról átkommutál a diódára. C_o kapacitás nagy értéke miatt a v_{op} (illetve v_{on}) feszültséget első közelítésben állandónak véve, az L induktivitás i_{op} (illetve i_{on}) árama lineárisan csökken, és az α_{ep} (illetve α_{en}) szögértékre éri el a zérus étéket. A T_s ideig tartó (*2.5b ábra*) periódus alatt két alperiódus van, és mindegyikben három struktúra. Az ismétlődő három struktúrát a *2.6 ábra* mutatja. A *2.6 ábra* elemeinek a megfeleltetése a DC-DC konverter éppen aktív kapcsolási elemeihez a *2.3 táblázat*ból látszik. A példák módot adnak az általánosításra, vagyis visszatérhetünk az általános esethez. A rendszerből elhatárolható m struktúra, amelyek egymás után aktivizálódnak az első alperiódusban (*2.7 ábra*). A következő alperiódusok mindegyikében ugyanolyan struktúrasorozatokon játszódnak le a folyamatok, mint az első alperiódusban. A különbség csak annyi, hogy a rendszernek részben vagy egészben más-más részeiben zajlanak le periodikus folyamat esetében ugyanolyan változások, mint amelyek az első alperiódusban, ámde alperiódusonként

2.3. táblázat. Az 1, 2 és 3 áramkörök (2.6 ábra) *megfeleltetése a DC-DC konverter éppen aktív kapcsolási részeinek az 1, 2 és 3 alperiódus-szakaszokban*

	Subperiod 1			Subperiod 2		
	Circuit			Circuit		
$m =$	1	2	3	1	2	3
S	S_p	S_p	–	S_n	S_n	–
L_1	L_p	L_p	L_p	L_n	L_n	L_n
L_2	L_n	–	–	L_p	–	–
$D1$	–	–	D_{cp}	–	–	D_{cn}
$D2$	D_{cn}	–	–	D_{cp}	–	–
C_{o1}	C_{op}	C_{op}	C_{op}	C_{on}	C_{on}	C_{on}
C_{o2}	C_{on}	C_{on}	C_{on}	C_{op}	C_{op}	C_{op}



2.7. ábra. Az alperiódusok mindegyikében ugyanolyan struktúrasorozat aktivizálódik, mint az első alperiódusban

részben vagy maradéktalanul más változók a szereplők. Nem szükséges tehát periodikus állandósult állapotban az alperiódusonként egymás után bekapcsolódó újabb és újabb struktúrarészekre és azok változásaira új egyenleteket felírni és azokat megoldani. Ehelyett valamennyi alperiódus folyamatát egyetlen, például a legelső alperiódushoz tartozó struktúrasorozaton és azok változóival lehet vizsgálni. A $(k-1)$-edik alperiódus végén kiadódó állapotváltozó $\underline{x}_m^{(k-1)}(t_m^{(k-1)})$ vektort megfelelő transzformációval vissza kell transzformálni a k-adik alperiódus kezdetére. Az így

kapott $\underline{x}_0^{(k)}(t_0^{(k)})$ állapotváltozó vektorral, valamint ugyanezzel a struktúrasorozattal és egyenletekkel lehet számolni a k-adik alperiódusban is, mint amelyekkel a $(k-1)$-edik alperiódusban.

2.2. Matematikai háttér [4, 5, 6]

Valamennyi alperiódusban a k-adik struktúra ugyanaz. Ameddig a struktúra változatlan, a rendszer lineáris (szakaszosan lineáris). A rendszer viselkedését leíró lineáris állapotegyenlet a k-adik szakaszban:

$$\underline{v}_k = \frac{d\underline{x}}{dt} = \underline{A}_k\underline{x} + \underline{B}_k\underline{u} \tag{2.1}$$

és a $(k-1)$-edik szakaszban:

$$\underline{v}_{k+1} = \frac{d\underline{x}}{dt} = \underline{A}_{k+1}\underline{x} + \underline{B}_{k+1}\underline{u}\,. \tag{2.2}$$

Ahol a k-adik szakaszban $\underline{x}$ a rendszer állapotváltozó vektora, $\underline{A}_k$, $\underline{B}_k$ rendszermátrixok, $\underline{u}$ a gerjesztő jelek vektora. Az egyszerűség kedvéért az alperiódusokra utaló felső, zárójelbe tett indexet elhagytuk (*2.1 ábra*). A szakaszhatárokon, például a $t = t_k$ időpontban a sebességvektor ugrásszerűen megváltozik:

$$\Delta\underline{v}_k = \underline{v}_{k+1,start} - \underline{v}_{k,end}\,. \tag{2.3}$$

$\Delta\underline{v}_k$ mint egy „impulzuserő" hat a rendszerre, és a rendszer trajektóriájának az irányát az állapottérben ugrásszerűen változtatja meg.

A (2.1) állapotegyenlet megoldása ismert. Az $\underline{x}$ állapotvektor értéke a k-adik szakasz végén

$$\underline{x}(t_k) = \underline{x}_{pk} + e^{\underline{A}_k\tau_k}[\underline{x}(t_{k-1}) - \underline{x}_{pk}]\,, \tag{2.4}$$

ahol $\underline{x}_{pk}$ a partikuláris megoldás a k-adik szakaszban, $\underline{x}(t_{k-1})$ az állapotvektor értéke a k-adik szakasz kezdetén a $t = t_{k-1}$ időpontban. A homogén egyenlet megoldásához a

$$\underline{W}_k(\tau) = e^{\underline{A}_k\tau} \tag{2.5}$$

súlyfüggvény-mátrix ismerete szükséges.

Ismerve az $\underline{x}_0(t_0)$ állapotvektor értékét az alperiódus kezdetén, szakaszról szakaszra haladva kiszámíthatjuk az $\underline{x}_m(t_m)$ állapotvektor értékét az alperiódus végén (*2.1 ábra*). A vezérlő jelek, a struktúrák és a gerjesztő

jelek ismétlődése miatt az állapotvektornak az i-edik alperiódus elején és végén felvett értéke között egy $\underline{P}$ periodicitási mátrix teremt kapcsolatot állandósult állapotban:

$$\underline{x}(t_m) = \underline{P}\,\underline{x}(t_0)$$

vagy

$$\underline{x}(t_0) = \underline{P}^{-1}\underline{x}(t_m)\ , \tag{2.6}$$

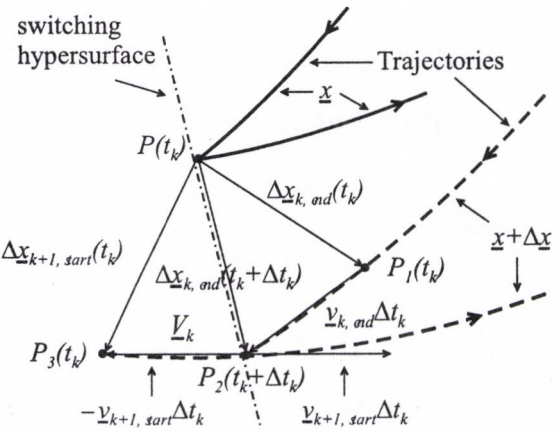
ahol a $\underline{P}$ elemei 1, -1 és 0 értékűek a vizsgált rendszertől függő elrendezésben. [A felső zárójelbe tett (i) indexet elhagytuk]. $\underline{P}$ módot nyújt arra, hogy az állapotváltozó i-edik alperiódus végén felvett értékét visszaszámítsuk az i-edik alperiódus kezdetére [(2.6) egyenlet], abban az értelemben, hogy az $(i+1)$-edik alperiódust is ugyanazon a struktúrasorozaton és állapotváltozókkal vizsgáljuk, mint az i-edik alperiódusban. Az állapotváltozók száma csökkenhet periodikus állapotban. Ki kell választani az alperióduson belüli struktúrasorozatból azt, amelyikben az egyidejűleg energiatárolást végző, független energiatárolók száma maximális. Az állapotváltozók száma *erre a számra redukálható.*

A módszer kiterjeszthető átmeneti állapot vizsgálatára is. Ilyenkor is csökkenhet az állapotváltozók száma arra az értékre, amely az *egész rendszeren* belül egyidejűleg energiatárolást végző, független energiatárolók maximális számával egyenlő.

2.3. Stabilitásvizsgálat [1, 4, 5, 6]

A periodikus gerjesztés, vezérlés és az így fellépő periodikus struktúrasorozat eredményeképpen a rendszer trajektóriája periodikus lehet az állapottérben állandósult állapotban, vagyis a rendszer határciklusba kerülhet. A stabilitásvizsgálat elvben a 2.2 pontban leírtak szerint végezhető. A gondot az okozza, hogy ha kismértékben kimozdítjuk a trajektóriát a határciklusból, a t_k kapcsolási időpontok és a τ_k időtartamok kismértékben megváltoznak. Így az egyes szakaszokra korábban meghatározott τ_k értékek és a $\underline{W}_k(\tau_k)$ súlyfüggvény-mátrixok közvetlenül nem használhatók.

Kis változások esetén mód van azonban változatlan t_k kapcsolási időpontokkal és így változatlan τ_k időtartamokkal, vagyis az eredeti $\underline{W}_k(\tau_k)$ súlyfüggvény-mátrixokkal számolni (Rácz-módszer [4, 5]). A módszer a *2.8 ábra* alapján érthető meg. A rendszer trajektóriája a kis változást



2.8. ábra. Változatlan kapcsolási időpontokkal történő számítás elve

megelőzően a határciklusban az állapottérben a kapcsolási hiperfelületet a t_k időpontban, a $P(t_k)$ pontban éri el. A kapcsolás eredményeképpen a trajektória sebességvektora (iránya) ugrásszerűen megváltozik [folytonos vonal, (2.3) egyenlet]. Az állapotváltozó vektor $\Delta\underline{x}$ megváltozása miatt azonban a trajektória új nyomvonalat követ (szaggatott vonal). A trajektória a t_k időpontban a P_1 pontot éri el. Az állapotváltozó vektor megváltozása $\overline{P_1(t_k)P(t_k)} = \Delta\underline{x}_{k,end}(t_k)$. A trajektória a kapcsolási hiperfelületet a $(t_k + \Delta t_k)$ időpontban a P_2 pontban éri el. A P_1 és P_2 pontok közötti „távolság" $\overline{P_2(t_k + \Delta t_k)P_1(t_k)} = \underline{v}_{k,end}\Delta t_k$, ahol $\underline{v}_{k,end}$ a sebességvektor értéke a k szakasz végén. Az állapotváltozó vektor megváltozása a kapcsolási hiperfelületen $\overline{P_2(t_k + \Delta t_k)P(t_k)} = \Delta\underline{x}_k(t_k + \Delta t_k)$. A kapcsolás után a sebességvektor értéke a $(k + 1)$ szakasz kezdetén $\underline{v}_{k+1,start}$. A rendszer egyes szakaszokon belüli linearitása miatt mód van arra, hogy a trajektória $P_2(t_k + \Delta t_k)$ pontját visszavetítsük a t_k időpontra olyan módon, hogy a trajektória $(k + 1)$ kezdeti szakaszát negatív idők irányában a $\underline{v}_{k+1,start}$ sebességvektor segítségével kiterjesztjük. Így jutunk el a $P_3(t_k)$ pontba, amelynek távolsága a P_2 ponttól $\overline{P_3(t_k)P_2(t_k + \Delta t_k)} = -\underline{v}_{k+1,start}\Delta t_k$. Ily módon lehetőség van az állapotváltozó vektor virtuális megváltozásának $\overline{P_3(t_k)P(t_k)} = \Delta\underline{x}_{k+1,start}(t_k)$ értékének a meghatározására, amely csak matematikai absztrakció, és arra szolgál, hogy a $(k + 1)$-edik szakaszban a trajektória változatlanul a t_k időpontból induljon.

Határozzuk meg a t_k időpontban fennálló kapcsolatot a $\Delta\underline{x}_{k,end}(t_k)$ és a $\Delta\underline{x}_{k+1,start}(t_k)$ állapotváltozó vektorok kis változásai között. A P–P_1–P_2 „háromszög"-ből az állapotváltozó vektor k-adik szakasz végén fennálló tényleges megváltozása

$$\Delta\underline{x}_{k,end}(t_k + \Delta t_k) = \Delta\underline{x}_{k,end}(t_k) + \underline{v}_{k,end}\Delta t_k \ . \qquad (2.7)$$

$\Delta\underline{x}_{k,end}(t_k+\Delta t_k)$ természetesen egyben az állapotváltozó vektor tényleges megváltozása a $(k+1)$-edik szakasz kezdetén, vagyis $\Delta\underline{x}_{k,end}(t_k+\Delta t_k) = \Delta\underline{x}_{k+1,start}(t_k+\Delta t_k)$.

A P–P_2–P_3 „háromszög"-ből az állapotváltozó vektor t_k időre visszaszámított megváltozása:

$$\Delta\underline{x}_{k+1,start}(t_k) = \Delta\underline{x}_{k,end}(t_k+\Delta t_k) - \underline{v}_{k+1,start}\Delta t_k \ . \tag{2.8}$$

A két utolsó összefüggésből

$$\Delta\underline{x}_{k+1,start}(t_k) = \Delta\underline{x}_{k,end}(t_k) + (\underline{v}_{k,end} - \underline{v}_{k+1,start})\Delta t_k \ . \tag{2.9}$$

Legtöbbször az egyik állapotról a másikra való átkapcsolásnak az a feltétele, hogy az állapotváltozó vektor egyik komponense s így annak megváltozása is zérus legyen. A kapcsolási feltétel tehát (2.7)-ből

$$\underline{s}^*\Delta\underline{x}_{k,end}(t_k+\Delta t_k) = \underline{s}^*[\Delta\underline{x}_{k,end}(t_k) + \underline{v}_{k,end}\Delta t_k] = 0 \ , \tag{2.10}$$

ahol $\underline{s}^*$ vektor választja ki a kapcsolást előidéző állapotváltozó komponenst. Az utolsó egyenletből Δt_k-t kifejezve és (2.9)-be helyettesítve, megkapjuk a keresett összefüggést:

$$\Delta\underline{x}_{k+1,start}(t_k) = \left[\underline{I} - \frac{\underline{v}_{k,end} - \underline{v}_{k+1,start}}{\underline{s}^*\underline{v}_{k,end}}\underline{s}^*\right]\Delta\underline{x}_{k,end}(t_k) =$$

$$= \underline{V}_k\Delta\underline{x}_{k,end}(t_k) \ , \tag{2.11}$$

ahol $\underline{I}$ az egységmátrix, $\underline{V}_k$ a váltómátrix, amely a t_k időponthoz tartozó $\Delta\underline{x}_{k,end}(t_k)$ valóságos állapotvektor-változást átváltja ugyancsak a t_k időponthoz tartozó $\Delta\underline{x}_{k+1,start}(t_k)$ fiktív állapotvektor-változásba. (2.4) és (2.5) alapján kis változásokra

$$\Delta\underline{x}_{k,end}(t_k) = e^{\underline{A}_k\tau_k}\Delta\underline{x}_{k,start}(t_{k-1}) = \underline{W}_k(\tau_k)\Delta\underline{x}_{k,start}(t_{k-1}) \ . \tag{2.12}$$

Az utolsó két egyenletből

$$\Delta\underline{x}_{k+1,start}(t_k) = \underline{V}_k\underline{W}_k(\tau_k)\Delta\underline{x}_{k,start}(t_{k-1}) \ . \tag{2.13}$$

A $\underline{V}_k$ váltómátrix és a $\underline{W}_k$ súlyfüggvény-mátrix segítségével kapcsolatot lehet teremteni a k-adik és a $(k+1)$-edik szakaszban az állapotváltozó vektorok kis megváltozásainak a kezdeti értékei között a t_{k-1} és a t_k változatlan

időpontokban. Ne felejtsük, hogy $\Delta\underline{x}_{k+1,start}(t_k)$ és $\Delta\underline{x}_{k,start}(t_{k-1})$ fiktív értékek, hiszen például a $(k+1)$-edik szakasz kezdetén az állapotváltozó megváltozása $\Delta\underline{x}_{k+1,start}(t_k + \Delta t_k)$, és nem $\Delta\underline{x}_{k+1,start}(t_k)$! Alkalmazzuk (2.13)-at kaszkádban egy egész alperiódusra:

$$\Delta\underline{x}_{m+1,start}(t_m) = \underline{V}_m\underline{W}_m(\tau_m)\underline{V}_{m-1}\underline{W}_{m-1}(\tau_{m-1})\dots$$

$$\dots\underline{V}_1\underline{W}_1(\tau_1)\Delta\underline{x}_0(t_0) = \underline{Y}\Delta\underline{x}_0(t_0)\,. \qquad (2.14)$$

A (2.6) szerint számítsuk vissza $\Delta\underline{x}_{m+1,start}(t_m)$-et az $(i+1)$-edik alperiódus kezdetére (*2.7 ábra*):

$$\Delta\underline{x}_0(t_0^{(i+1)}) = \underline{P}^{-1}\underline{Y}\Delta\underline{x}_0(t_0^{(i)}) = \underline{Z}\Delta\underline{x}_0(t_0^{(i)})\,. \qquad (2.15)$$

A $t_0^{(1)}$ kezdő időponttól kezdve i-szer alkalmazva (2.15)-öt

$$\Delta\underline{x}_0(t_0^{(i+1)}) = \underline{Z}^i\Delta\underline{x}_0(t_0^{(1)}) = (\sum\bar{\lambda}_k^i\underline{s}_{kj}\underline{s}_{kb}^*)\Delta\underline{x}_0(t_0^{(1)})\,. \qquad (2.16)$$

A rendszerünk vizsgálatát visszavezettük a *Határciklusok* című 1.2 pontban leírtakra [lásd (1.15) és (1.16) egyenleteket]. A rendszer stabilitásának a feltétele tehát

$$|\bar{\lambda}_k| < 1\,. \qquad (2.17)$$

A rendszer akkor stabilis, ha a $\underline{Z}$ mátrix valamennyi sajátértéke az egységsugarú körön belül található.

3. Káoszelmélet és fraktálgeometria

3.1. Bevezetés [1, 2, 3, 7]

Mint ahogy már korábban említettük, a nemlineáris rendszerek egyik lehetséges állapota a kaotikus állapot. A kaotikus állapot szükséges feltétele a nemlinearitás és a három- vagy többdimenziós rendszer. Mindenekelőtt soroljuk fel a kaotikus állapottal is rendelkező rendszerek fontosabb tulajdonságait.

- E rendszerek vagy pontosabban modelljeik determinisztikusak, matematikai leírásuk egzakt, ismert.
- Rendkívül érzékenyek a kezdeti feltételekre, ezek végtelen kis megváltozása is már egészen más pályára terelheti a rendszer mozgását.

- Hosszú távon, távolabbi időkben nem predikálható a rendszer állapota, annak ellenére, hogy a rendszer determinisztikus.
- A trajektóriái az állapottérben nem reprodukálhatók, nem periodikusak, a trajektóriák nem metszik egymást, korlátosak az állapottérben, és végül közeli trajektóriák exponenciálisan divergálnak egymástól.
- Annak ellenére, hogy a mozgás véletlenszerűnek tűnik, rend és strukturáltság fedezhető fel benne, ami a determinisztikus sajátságból ered.

A disszipatív rendszerek trajektóriái – mint már utaltunk rá – a kezdeti feltételektől függő tranziens folyamatot követően az állapottérben vagy fix ponthoz, vagy határciklushoz, vagy kváziperiodikus görbéhez tartanak, amelyeket *attraktornak* vagy megkülönböztetésül *klasszikus attraktornak* nevezünk. A fenti állapotok mindegyikét reguláris állapotnak tekintjük. Ha a rendszer kaotikus állapotba kerül, akkor is bárhonnan is indítottuk, előbb-utóbb rákerül egy attraktorra, az úgynevezett *különös (strange) attraktorra.*

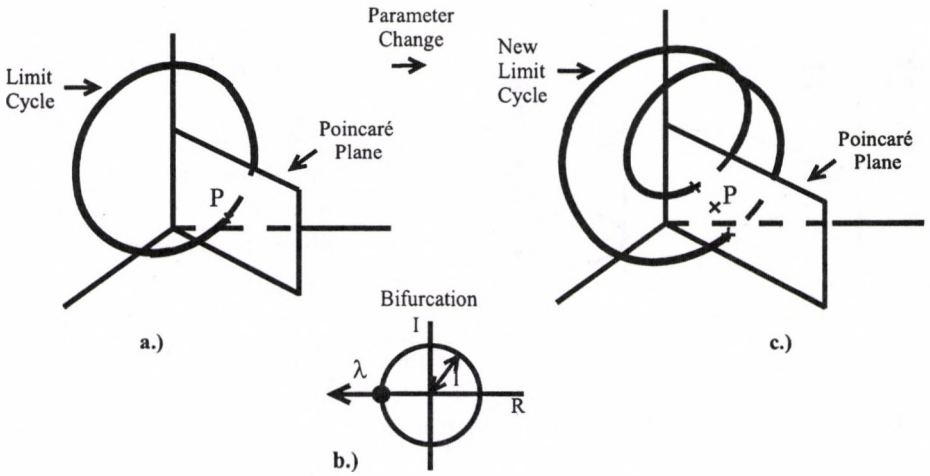
3.2. Átmenetek a kaotikus állapotba

A káoszelmélet egyik jelentős eredménye, hogy szabályosságokat sikerült megállapítani a kaotikus állapotba való átmenetekben. Eszerint az átmenet a reguláris állapotból a kaotikusba általában két széles osztály valamelyike szerint zajlik le, nevezetesen a rendszer valamelyik paraméterének a változása miatt, vagy

- *lokális bifurkáció*
- *globális bifurkáció*

útján. Az első esetben egy határciklus válik labilissá. A másodikban több fix pont és/vagy több határciklus labilissá válása a kiváltó ok.

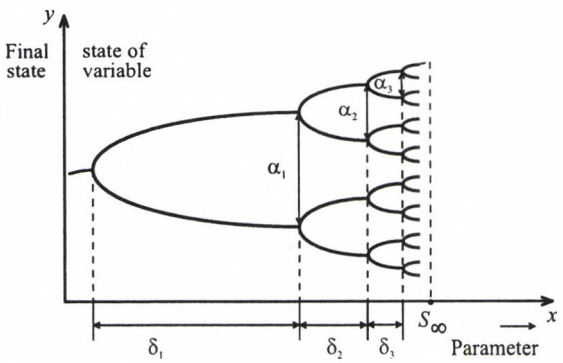
A *lokális bifurkációnak* nevezett átmenetnek három alosztálya van: *periódus-kétszerezés (period doubling)*, *kváziperiodicitás* és *intermittencia (intermittency)*. A *globális bifurkációnak* is van két alosztálya: *kaotikus tranziens* és a *krízis (crises)*. Leggyakoribb út a kaotikus állapotba a periódus-kétszerezésen és a kváziperiodicitáson keresztül vezet. Mi csak az elsőről szólunk itt kissé részletesebben.



3.1. ábra. Periódus-kétszereződés

A kváziperiodikus útról csupán annyi kerüljön ide, hogy ilyenkor fix pontból indul a rendszer, és valamelyik paraméter változásának hatására bifurkáció útján először határciklusba, majd újabb bifurkáció és újabb frekvencia megjelenésével kváziperiodikus állapotba kerül, és végül innen jut el a kaotikus állapotba. Megjegyzendő, hogy Landau Nobel-díjas orosz fizikus a század közepén a folyadékáramlásban a turbulens jelenség modellezésére végtelen nagy számú Hopf-bifurkáció-sorozattal létrejövő végtelen sok, egymással irracionális viszonyban álló frekvenciát tartalmazó kváziperiodikus állapotot javasolt [1].

Térjünk rá a periódus-kétszerezés jelenségének a szemléltetésére. Legyen a háromdimeziós rendszerünk határciklusban, amelynek trajektóriája a Poincaré-síkot a P pontban döfje (*3.1a ábra*). Tegyük fel, hogy a rendszer egyik paraméterét megváltoztatva a határciklushoz tartozó Poincaré-térkép-függény Jakobi-mátrixának egyik sajátértéke kilép az egységsugarú körből (*3.1b ábra*). A határciklus labilissá válik, a periódus-kétszerezés esetén kialakul egy új határciklus. A trajektória a Poincaré-síkot ilyenkor egy teljes periódus lezajlása során a P pont környezetében kétszer döfi (*3.1c ábra*). A rendszerparamétert tovább változtatva, eljutunk egy következő paraméterértékig, amelynél újabb bifurkáció lép fel. Ettől kezdve a trajektória az új határciklus egy teljes periódusa során kettő helyett már négyszer döfi a Poincaré-síkot. A periódus-kétszerezés jelensége így folytatódik minden határon túl.



3.2. ábra. Periódus-kétszereződés „scenarió"-ja

A periódus-kétszerezés „scenarió"-ját mutatja a *3.2 ábra*, ahol az x tengelyen a rendszer változó paramétere, míg az y tengelyen a Poincaré-sík koordinátarendszerében a döféspontok egyik koordinátájának, vagyis az egyik állapotváltozónak az értékei találhatók. Az ábra a tranziens folyamatok lecsengése utáni állandósult állapotot mutatja. Az ilyen típusú ábrákat végállapot- vagy bifurkációs vagy Feigenbaum-diagramnak nevezzük. Feigenbaum kimutatta, hogy az egymás után következő bifurkációs pontok között a paramétertengelyen mért δ_n távolságok aránya állandó értékhez tart, miközben a bifurkációs pontok száma végtelen nagy értékhez tart, vagyis

$$\delta = \lim_{n\to\infty} \frac{\delta_n}{\delta_{n+1}} = 4{,}6692\ldots\ , \tag{3.1}$$

ahol δ a Feigenbaum-konstans. Az állapotváltó tengely irányában a bifurkációs pontokon mért α_n távolságok aránya is állandó értékhez tart n minden határon túli növekedése esetén, tehát

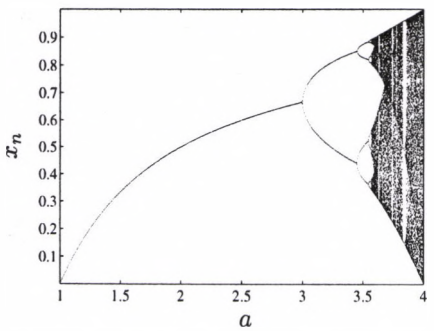
$$\alpha = \lim_{n\to\infty} = \frac{\alpha_n}{\alpha_{n+1}} = 2{,}5029\ldots\ , \tag{3.2}$$

ahol α az ún. Feigenbaum-α.

Hangsúlyozni kell, hogy δ éppen olyan általános érvényű és jelentőségű szám a káoszelméletben, mint a π, e vagy az aranymetszés.

3.3. Példák a periódus-kétszerezésre és a kaotikus állapotra

A periódus-kétszerezés útján létesülő kaotikus állapotra két példát mutatunk be. Az egyik példa számítási, a másik mérési eredmény.



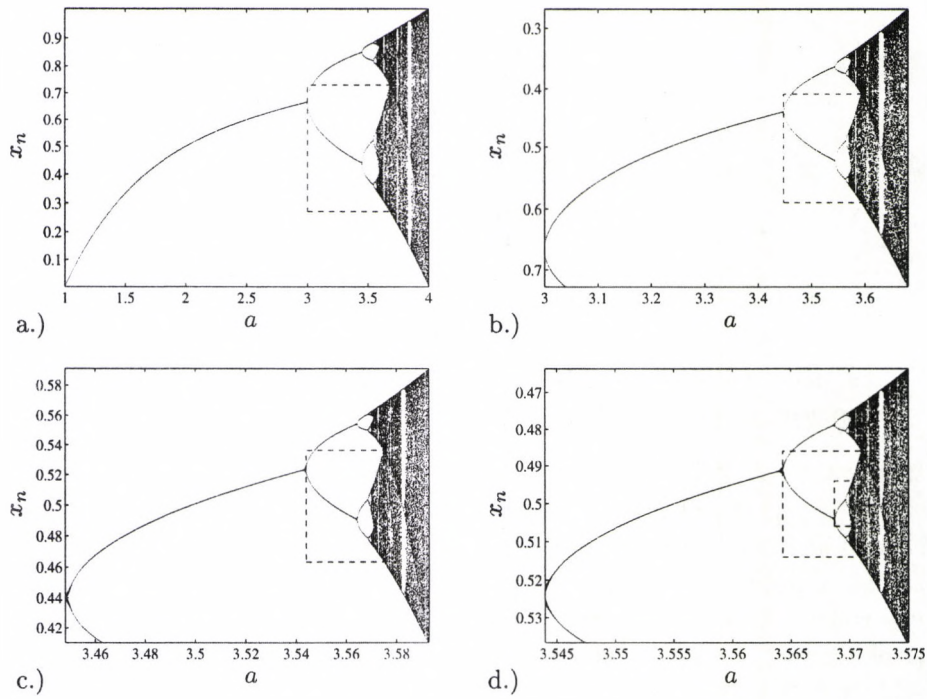
3.3. ábra. A kvadratikus iterátor bifurkációs (végállapot) diagramja

A *kvadratikus iterátor* (más neveken: logisztikai egyenlet vagy populációnövekedési modell) talán bevezetésképpen a leggyakrabban bemutatott példa. A kvadratikus iterátor egyenlete

$$x_n = a x_{n-1}(1 - x_{n-1}) \,, \qquad (3.3)$$

ahol $n = 1, 2 \ldots$, és az a paraméter $0 \leq a \leq 4$ értékhatárok között változik. Ha a értéke kisebb 3-nál, akkor x_n egyetlen a-tól függő értékhez tart. A *3.3 ábra* bifurkációs diagramjában már csak x_n végértéke szerepel, vagyis elvileg az $n \to \infty$ esethez tartozó határértéke [3]. A valóságban az iteráció általában gyors, és például $a = 2$ esetén $x_1 = 0$ környezetéből indulva már hat iterációs lépést követően x_n gyakorlatilag eléri a végértékét. Az $a \cong 3$ esetre lép fel először a periódus-kétszerezés, x_n két értékhez tart. Ez azt jelenti, hogy ha x_n helyébe a *3.3 ábrá*ban látható kisebb értékét helyettesítjük (3.3)-ba, akkor x_n nagyobb értéke adódik ki, és megfordítva. x_1 kezdeti értékét 0 és 1 között akármekkorára választjuk is, a kezdeti tranziens után x_n eléri a *3.3 ábrá*ban látható két értékét. a-t tovább növelve $a \cong 3{,}5$ környékén mind x_n nagyobb, mind a kisebb értékében egyszerre bekövetkezik egy újabb periódus-kétszerezés, vagyis ettől kedve x_n-ek ugyanahhoz az a értékhez már négy értéke tartozik. Az újabb és újabb bifurkációkhoz a Feigenbaum-konstansnak megfelelően a értékének egyre kisebb és kisebb megváltozása szükséges. A periódus-kétszerezési tartomány az úgynevezett Feigenbaum-pontig, vagyis $a = S_\infty = 3{,}5699\ldots$-ig tart. Ettől jobbra már a kaotikus tartomány található, amely nem egyszerűen csak kaotikus állapotokat takar, hanem egyéb érdekes struktúrákat is. Ilyenek például a sávhasadás-sorozatok, amelyet megint csak a Feigenbaum-konstans és -pont uralnak, továbbá a többszörös periodicitást mutató ablaksorozatok. Ezekről e helyen nem kívánunk szólni [3].

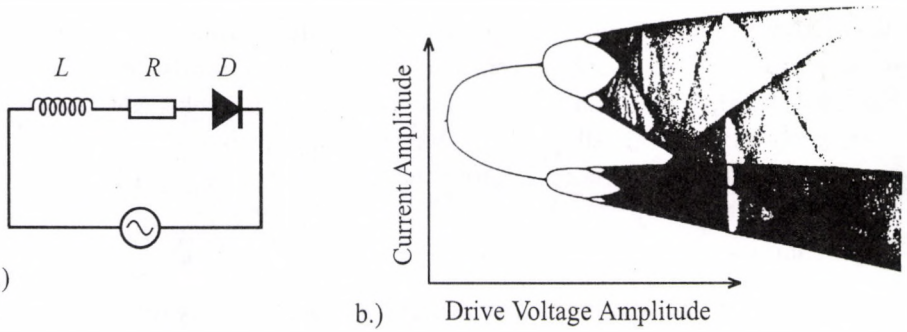
Megemlékezünk azonban a bifurkációs (végállapot) diagram egyik jellegzetes tulajdonságáról, az *önhasonlóságról (self-similarity)*, mivel ez a fraktálokra is jellemző. A *3.4a ábrá*ban még egyszer megjelenik a kvadratikus iterátor végállapot-diagramja az első bifurkációs pontból induló és a periódus-kétszerezés alsó görbeszakaszát magába foglaló négyszög ke-



3.4. ábra. Önhasonlóság a kvadratikus iterátor végállapot-diagramjában

rettel kiegészítve. Nagyítsuk ki megfelelő mértékben a keretben található részt, és egyidejűleg az x tengely körül fordítsuk meg azt 180°-kal. Az eredmény a *3.4b ábrá*ban látható. Az *a* és *b ábrá*k közötti hasonlóság nyilvánvaló. A *3.4b ábra*, majd a *3.4c ábra* keretbe foglalt részén ugyanazt elvégezve, mint amit a *3.4a ábra* kereten belüli részével tettünk, a *3.4c*, illetve *d ábrá*khoz jutunk. Látszik, hogy valamennyi ábra hasonló az összes többihez. E műveletsort tetszőleges számban folytathatjuk, mindig a többi ábrához hasonlót kapunk. Ez az önhasonlóság a végállapot-diagramban (*3.4a, b, c, d ábrá*k).

A második példa is jól ismert az irodalomból. A *3.5a ábra* egy egyszerű áramkört mutat, amely soros R–L körből és ezzel sorba kapcsolt p–n átmenetből áll, amelyre szinuszos feszültséggenerátor csatlakozik. A nemlineáris áramkör méréssel felvett végállapot-diagramját a *3.5b ábra* mutatja. Ebben az áramamplitúdó változása látható a tápfeszültség amplitúdójának a függvényében. A periódus-kétszerezési „scenario" és a kao-



3.5. ábra. Szinuszos feszültségre kapcsolt L–R–pn áramkör (a ábra). *Mért végállapot-diagram* (b ábra). *[8, 2]*

tikus tartomány élesen kirajzolódik. Megjegyezzük, hogy most csak két energiatárolónk és két állapotváltozónk van, és mégis fellép kaotikus állapot. A második energiatároló a *p–n* átmenet nemlineáris kapacitása. A kaotikus állapot azért lehetséges, mert a rendszer szinuszos feszültséggenerátorral gerjesztett, tehát nem autonóm. A rendszert autonómmá lehet alakítani formailag, ha a t időt új, harmadik állapotváltozónak tekintjük [lásd az (1.6) egyenlettel kapcsolatban mondottakat], s így a kaotikus állapot fellépéséhez szükséges három állapotváltozó már megvan.

3.4. Kaotikus állapotot jellemző mennyiségek

Felvetődik a kérdés, hogy miként lehet megállapítani, mennyiségileg jellemezni a kaotikus állapotot. A mennyiségi jellemzők több okból lehetnek fontosak: segíthetnek elkülöníteni a rendszer zajos viselkedését a kaotikustól. Segítségükkel a rendszereket osztályokba sorolhatjuk. Változásuk a rendszer dinamikus viselkedésének módosulására utalhat. Léteznek mennyiségi jellemzők. Ezeket két csoportba lehet sorolni. Az egyik csoportba tartozók az *állapottér-trajektóriák időbeli változását* jellemzik. A másik csoportba tartozók a *trajektóriák geometriai tulajdonságát* vizsgálják. A mennyiségi jellemzők közül gyakran használt a *Ljapunov-exponens*, a *fraktáldimenzió* és a *Kolmogorov-entrópia*. Az első csoportból a Ljapunov-exponensről, a másodikból a fraktáldimenzióról szólunk.

Ismét utalunk arra, hogy a jelen székfoglaló disszipatív rendszerekre korlátozódik. Ezek trajektóriái a kezdeti tranziens lezajlását követően attraktorra vagy kaotikus állapotban különös attraktorra kerülnek. A nem

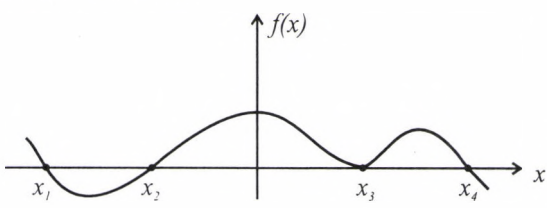
disszipatív vagy más néven konzervatív, Hamilton típusú rendszereknek nincs attraktora. Ez azonban nem jelenti azt, hogy e rendszerek nem juthatnak kaotikus állapotba. A Hamilton típusú rendszereket két osztályba – az úgynevezett integrálható és a nem integrálható osztályba – sorolják, amelyek közül az utóbbiakban kaotikus állapot lehetséges [1].

3.4.1. Ljapunov-exponens

Disszipatív rendszerekben a trajektóriák a tranziens folyamat lezajlását követően mindig eljutnak a kezdeti feltételhez tartozó attraktorra. Indítsunk el az attraktorról és tőle $d_o < \varepsilon$ kis távolságban fekvő másik pontból a $t = 0$ időpontban két trajektóriát. A trajektóriák egymástól való távolsága kielégiti a

$$d(t) = d_0 e^{\lambda t} \tag{3.4}$$

egyenletet, ahol a λ paraméter a trajektóriákhoz tartozó úgynevezett Ljapunov-exponens. Az attraktoron továbbhaladva és a fenti eljárást megismételve további λ értékek számíthatók. Ezek átlaga adja a $\bar{\lambda}$ átlag Ljapunov-exponenst. Ha λ és $\bar{\lambda}$ pozitív, az egymástól kis távolságban az attraktorról, illetve környezetéből indított trajektóriák egymástól mért távolsága exponenciálisan nő. Ilyenkor azt mondjuk, hogy a rendszer kaotikus állapotban van.



3.6. ábra. $f(x)$ függvény fix pontjai

Egydimenziós állapottérben az attraktorok fix pontok és nyeregpontok lehetnek (1.1 pont). A példaképpen a *3.6 ábrá*ban felrajzolt $f(x)$ nemlineáris függvénynek x_1, x_2, x_3 és x_4 négy gyöke, az $\dot{x} = f(x)$ állapotegyenletnek négy kitüntetett pontja van. Ezek közül x_1 és x_4 csomópont, x_2 fókusz és x_3 nyeregpont. Az $f(x)$ függvényt a fenti négy pont közvetlen környezetében Taylor-sorba fejtve a

$$\Delta\dot{x} = \left(\frac{df(x)}{dt}\right)_k \Delta x = \lambda_k \Delta x \tag{3.5}$$

linearizált állapotegyenletet kapjuk, ahol λ_k a k-adik ponthoz tartozó Ljapunov-exponens, $\Delta x = x - x_k$. A Taylor-sor második és nagyobb fok-

számú tagjait elhanyagoltuk. $\Delta x_0 < \varepsilon$ kis változás esetén

$$\Delta x = e^{\lambda_k t} \Delta x_0 \tag{3.6}$$

időfüggvény adódik. x_1 és x_4 esetében λ_1 és λ_4 negatív, x_2 esetében λ_2 pozitív, míg x_3 esetében $\lambda_3 = 0$. A λ Ljapunov-exponens pozitív értéke itt természetesen nem jelenti azt, hogy a rendszer kaotikus, csupán arra utal, hogy a fix pont labilis.

Ahhoz, hogy a rendszer kaotikus állapotba kerülhessen, legalább három dimenzióra, állapotváltozóra van szükség. Az egymáshoz igen közeli két pontból indított két trajektória most akkor távolodik exponenciálisan egymástól, ha az egyik (vagy a pontok közelsége miatt, ami ugyanaz) vagy a másik indítási ponthoz tartozó Jakobi-mátrix három sajátértéke, vagyis Ljapunov-exponense közül az egyik pozitív. Ugyanis bizonyított, hogy a három Ljapunov-exponens közül az egyik szükségszerűen zérus [9]. E szabály alól az egyedüli kivétel a fix pont. Az átlagos Ljapunov-exponens zérus értéke azt jelenti, hogy a hozzárendelt exponenciális tag a két közeli pontból indított trajektóriára sem közelítő (vonzó), sem távolodó (taszító) hatást nem gyakorol. Az is bizonyított, hogy disszipatív rendszer esetében az indítási pontot körülvevő, ε sugarú gömb köbtartalma csökken, ami csak úgy lehetséges, ha legalább az egyik átlagos Ljapunov-exponens negatív. Ezek szerint kaotikus esetben a három átlagos Ljapunov-exponens közül az egyik zérus, a másik negatív, és csak a harmadik pozitív. Háromnál nagyobb dimenziós állapottér esetén az átlagos Ljapunov-exponensek között több mint egy is felvehet pozitív értéket. Ha az átlagos Ljapunov-exponensek közül a zérus érték mellett a maradék kettő negatív, illetve csak az egyik negatív, a másik zérus, akkor a rendszer határciklusban, illetve kváziperiodikus állapotban van.

3.5. Fraktáldimenzió [1, 2, 3]

A dimenzió fogalmat részben gemetriai alakzatok jellemzésére használjuk. A pont, a vonal vagy zárt görbe, a felület és a térfogat dimenziója rendre 0, 1, 2 és 3 egész szám. A dimenzió fogalmat átvitt értelemben az állapottér jellemzésére is használjuk, és azt mondjuk, hogy az állapottér D dimenziója a rendszer állapotának leírásához szükséges állapotváltozók minimális számával egyenlő. Ismeretes, hogy disszipatív rendszerek esetében valamely D dimenziójú azonos attraktor bázison belüli „térfogat"-ban

található kezdeti feltételekből induló trajektóriák a megfelelő attraktorra érnek (1. fejezet), amely lehet egy $(D-1)$ dimenziójú „felület" vagy egy alacsonyabb dimenziójú alakzat. Ezt úgy is ki szokták fejezni, hogy a D dimenziójú „térfogat" zérus térfogatra zsugorodik, az attraktor térfogata az állapottérben zérus kell hogy legyen. Az attraktor Poincaré-metszetének dimenziója az attraktorénál még eggyel kisebb.

Meglepetésként hatott, amikor kiderült, hogy léteznek olyan geometriai alakzatok, amelyek dimenziója nem egész szám. Ezeket Mandelbrot után (1982) *fraktálok*nak nevezik, annak megfelelően, hogy dimenziójuk törtszám.

Számos definíció létezik a fraktáldimenzióra. Ezek általában eltérő számszerű eredményt adnak. E helyen ezek közül csak egyről, az úgynevezett D_b *box számláló dimenzióról* szólunk, amelyet először Kolmogorov alkalmazott [10]. Eszerint D_b-t a kérdéses geometriai alakzatra úgy kell meghatározni, hogy azt b oldalhosszúságú és n számú boxszal maradéktalanul lefedjük, majd képezzük $b \to 0$ határátmenettel a

$$D_b = -\lim_{b\to 0} \frac{\log n}{\log b} \tag{3.7}$$

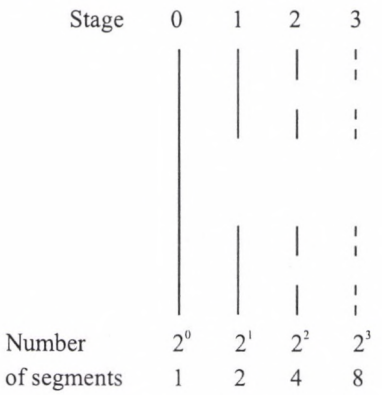
hányadost.

Ha a fenti definíciót példaképpen a kétdimenziós térben helyet foglaló pontra alkalmazzuk, akkor a box egy b oldalhosszúságú egyetlen négyzet. A (3.7) egyenlet, mint ahogy vártuk, $D_b = 0$ értéket ad. Ha a geometriai alakzat l hosszúságú vonal, akkor $n = l/b$ számú boxra van szükségünk, s így

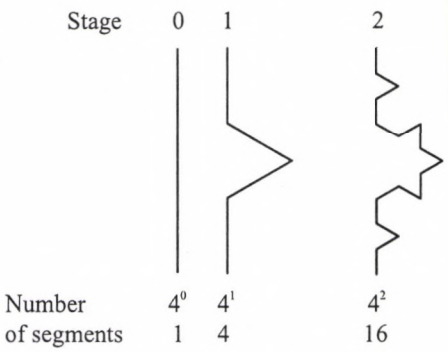
$$D_b = -\lim_{b\to 0} \frac{\log l/b}{\log b} = -\lim_{b\to 0} \frac{\log l - \log b}{\log b} = 1\,,$$

vagyis D_b-re a várt 1 érték adódik.

A továbbiakban alkalmazzuk a (3.7)-ben definiált D_b dimenziót két olyan geometriai alakzatra, amelyekre nem egész szám adódik. Az első a híres *„Cantor set" = Cantor-halmaz* legyen, amelyet F fokozatokban építünk ki. A 0. fokozatban egy egységnyi hosszú vonalszegmensből indulunk ki (*3.7 ábra*). Az 1. fokozatban elhagyjuk a vonal középső 1/3-át. A két maradék szegmens hossza egyenként 1/3. A 2. fokozatban ismét elhagyjuk a szegmensek középső 1/3-át. Összesen $2^2 = 4$ szegmens marad, s mindegyik hossza egyenként $(1/3)^2 = 1/9$-ed. Az F. fokozatban



3.7. ábra. Cantor set = Cantor-halmaz. Fraktálalakzat fraktáldimenziója 0,63



3.8. ábra. Koch-görbe. Fraktálalakzat fraktáldimenziója 1,26

ismét elhagyjuk a maradék szegmensek középső 1/3-át. Összesen 2^F szegmenst kapunk, egyenként $(1/3)^F$ hosszban. $F \to \infty$ esetben jutunk el a Cantor-halmazhoz. Határozzuk meg ennek az alakzatnak a D_b dimenzióját. $b = (1/3)^F$ oldalhosszúságú és minimálisan 2^F számú boxra van szükségünk.

$$D_b = -\lim_{b\to 0} \frac{\log 2^F}{\log(1/3)^F} = \lim_{F\to\infty} \frac{\log 2}{\log 3} = 0{,}63\ldots$$

A Cantor-halmaz D_b dimenziója 0 és 1 közé eső nem egész szám. Úgy szokták mondani, hogy a Cantor-halmaz több, mint pontok összessége, de kevesebb, mint egy vonal, egy fraktálalakzat.

Második példánkat, a svéd matematikusról elnevezett *Koch-görbét* az egynél nagyobb, D_b dimenziójú geometriai alakzatok közül választottuk. Ez egy folytonos, végtelen hosszú és sehol sem differenciálható görbe. Most is egy egységnyi hosszúságú egyenes vonalból indulunk ki (*3.8 ábra*). Az 1. fokozatban töröljük a középső 1/3 hosszúságú szegmenst, és helyébe egyenként 1/3 hosszú sátrat iktatunk. A 2. fokozatban mind a négy 1/3 hosszú szegmens középső egyharmad része helyébe egyenként $(1/3)^2$ oldalhosszúságú sátrat helyezünk. Az F. szakaszban 4^F szegmensünk lesz, egyenként $(1/3)^F$ oldalhosszal. A görbét teljesen lefedő boxok minimális

3.1. táblázat. Euklideszi és fraktáldimenziók

	Euklideszi dimenzió		Fraktál-dimenzió
Pont	0	Cantor-halmaz	0,63...
Görbe	1	Koch-görbe	1,26...
Felület	2	Spierpinski-szőnyeg	1,89...
Tér	3	A kvadratikus iterátor	
Hipertér	n=4,5,...	különös attraktora	0,5388...

száma 4^F, oldalhosszuk $b = (1/3)^F$. A Koch-görbe dimenziója

$$D_b = -\lim_{b\to 0} \frac{\log 4^F}{\log(1/3)^F} = \lim_{F\to\infty} \frac{\log 4}{\log 3} = 1{,}26\ldots$$

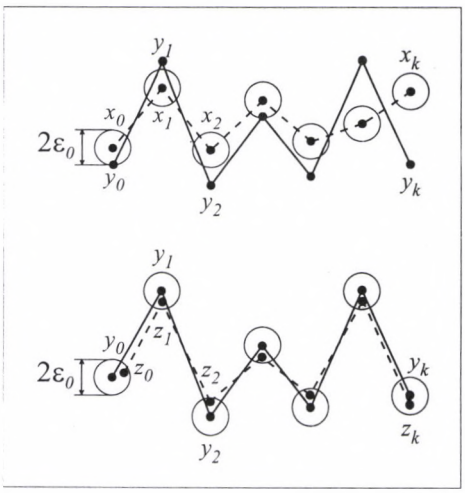
Érdekességképpen megemlítjük, hogy ha egyenlő oldalú háromszögből indulunk ki, és a háromszög mindegyik oldalára egy Koch-görbét építünk ki, akkor egy véges területet bezáró, végtelen hosszú kerületű geometriai alakzathoz, az úgynevezett Koch-hópehelyhez jutunk.

A fraktáldimenzió a káoszelméletben fundamentális szerepet tölt be. Ugyanis a *különös attraktorok fraktálgeometriai alakzatok* vagy megfordítva, ha egy attraktor fraktáldimenziójú, akkor a rendszer kaotikus állapotban van.

A *3.1 táblázat* az euklideszi és a fraktáldimenziókat szemlélteti. Itt a (3.3) egyenlettel leírt kvadratikus iterátorra megadott fraktáldimenzió az $a = S_\infty = 3{,}5699\ldots$ úgynevezett Feigenbaum-értékhez tartozik, amelytől a kaotikus tartomány kezdődik (*3.3 ábra*).

3.6. Árnyék (shadowing) lemma [3]

Korábban már hangsúlyoztuk a kaotikus rendszerek egyik alapvető tulajdonságát, rendkívüli érzékenységüket a kezdeti feltételekre. Jogos a kérdés: érdemes-e a kaotikus rendszerek tulajdonságait számítógépen, numerikus eszközökkel vizsgálni, hiszen a számítás során, a számítás véges pontossága miatt óhatatlanul felhalmozódó és exponenciálisan növekvő hibák



3.9. ábra. Árnyék (shadowing) lemma

miatt a számított trajektória végül is messze jár majd a pontos trajektóriától. A választ az *„árnyék" lemma* adja meg a kérdésre.

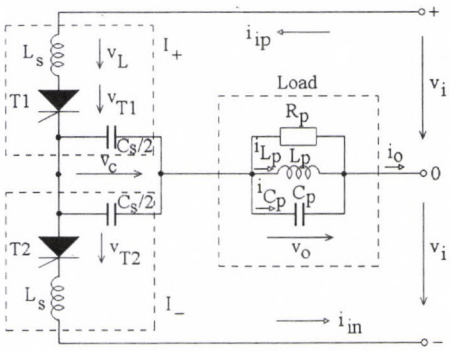
Induljon az $\underline{x}$, illetve $\underline{y}$ pontokkal jellemzett két trajektória az állapottér $\underline{x}_0$, illetve $\underline{y}_0 = \underline{x}_0 + \underline{\varepsilon}_0$ pontjából (*3.9 ábra*). Legyenek a pontos, illetve számított trajektória valamely időpontsorozathoz tartozó pontjai $\underline{x}_0, \underline{x}_1, \underline{x}_2, \ldots \underline{x}_k$, illetve $\underline{y}_0 = \underline{x}_0 + \underline{\varepsilon}_0, \underline{y}_1 = \underline{x}_1 + \underline{\varepsilon}_1, \underline{y}_2 = \underline{x}_2 + \underline{\varepsilon}_2, \ldots \underline{y}_k = \underline{x}_k + \underline{\varepsilon}_k$. Kaotikus rendszerekben az $|\underline{\varepsilon}|$ hibák exponenciálisan nőnek. A kapcsolat $\underline{x}_k$ és $\underline{y}_k$ között k növekedésével megszakad, a számított $\underline{y}$ trajektória a pontos $\underline{x}$ trajektóriától messze jár.

Van azonban az „árnyék" lemma szerint egy $\underline{z}_0$ kezdeti pont az $\underline{x}_0$ kezdeti pont $\underline{\varepsilon}_0$ sugarú környezetében, amelyből induló pontos trajektória $\underline{z}_k$ pontjai mind az $\underline{y}_k$ pontok $\underline{\varepsilon}_0$ sugarú környezetében maradnak. A $\underline{z}_k$ pontsorozattal jellemzett pontos trajektória tehát *árnyékként követi* a számított trajektóriát, amely tehát az exponenciálisan növekvő számítási hiba ellenére jól jellemzi a nemlineáris, kaotikus rendszer viselkedését.

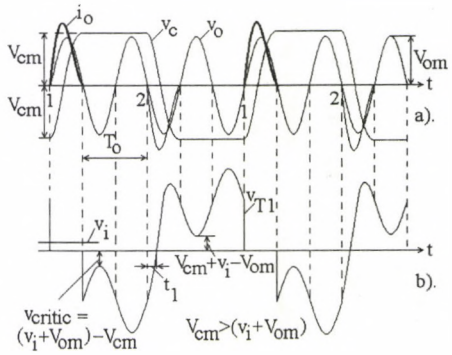
4. Változó struktúrájú rendszerek

4.1. Bevezetés

Ebben a fejezetben példaként három változó struktúrájú rendszert mutatunk be a teljesítményelektronika és a mozgásszabályozás köréből. Az első egyenfeszültségből középfrekvenciás váltakozó feszültséget előállító, időosztásos alinverterekből felépülő inverter. A kapcsolást és a működést követően a rendszer labilis tartományáról és szubharmonikus állapotáról lesz szó. A második példa indukciós motor toleranciasávos áramszabályozása. A rendszer ismertetése után a kezdeti feltételekre vonatkozó rendkívüli érzékenységről, a kaotikus állapotról és a kaotikus állapotba való



4.1. ábra. Időosztásos inverter alapkapcsolása

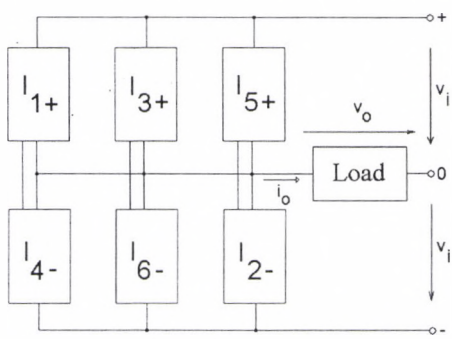


4.2. ábra. Időosztásos inverter időfüggvényei

átmenetről esik szó. Az utolsó példa egy DC-DC konvertercsalád egyik tagjának kaotikus állapotát írja le a család ismertetését követően.

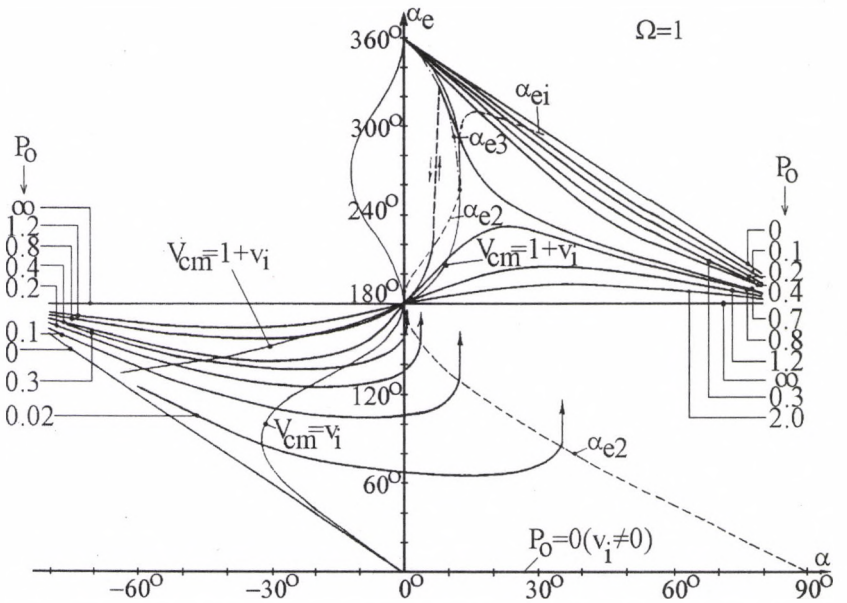
4.2. Időosztásos inverter [11, 12]

Az inverter alapkapcsolása a szaggatott vonallal körülhatárolt I_+ pozitív és I_- negatív alinvertert, az R_p–L_p–C_p párhuzamos rezgőkörből álló terhelést tartalmazza (*4.1 ábra*). A táplálás középpontos, a pozitív és a negatív oldalon egyaránt v_i értékű sima egyenfeszültség-forrás. Az alinverterek soros L_s–$C_s/2$ rezgőkörből és egy tirisztorból állnak.



4.3. ábra. Időosztásos inverter 2 × 3 alinverterből

A kapcsolás működése a *4.2 ábra* alapján követhető. A terhelés kis csillapítása miatt a v_o kimenő feszültség szinuszosnak tekinthető frekvenciája a párhuzamos rezgőkör sajátfrekvenciájához közeli értékű. A $T1$, illetve $T2$ tirisztort a v_o feszültség minden harmadik zérusátmenetekor a pozitív, illetve negatív félperiódus kezdetén kapcsoljuk be (*4.2a ábra*). Pozitív, illetve negatív i_o áramimpulzus folyik át a tirisztor bekapcsolását követően az alinverteren, amelynek eredményeképpen C_s kondenzátor v_c feszültség V_{cm} értékről ellenkező előjelű V_{cm} értékre lendül át. A *4.2b ábra* a $v_{T1} = v_i - (v_c + v_o)$ tirisztor feszültség időfügg-



4.4. ábra. Az α_e kialvási szög az α gyújtásszög függvényében. Paraméter a P_o kimenő teljesítmény

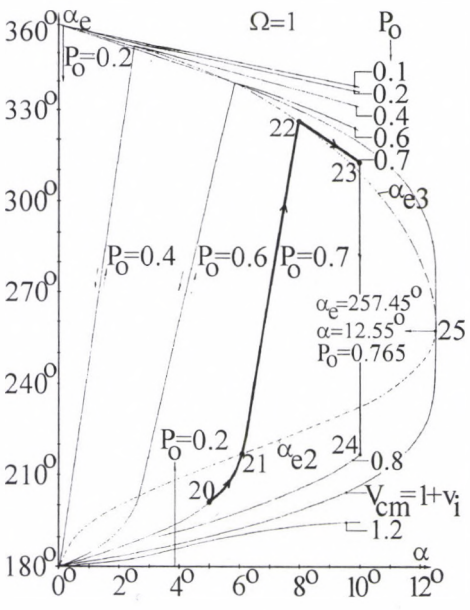
vénye látható. Megfelelő méretezés esetén az i_o áramvezetés befejezését követően v_{T1} a kimenő v_o feszültség több mint egy periódusáig negatív marad. Három pozitív és három negatív alinvertert alkalmazva elérhető, hogy a v_o kimenő feszültség minden félperiódusában i_o kimenő áramimpulzus folyjék (*4.3 ábra*).

4.2.1. Az inverter jelleggörbéi

A *4.4 ábra* az inverter statikus jelleggörbéjét mutatja az α_e–α síkon, ahol α_e az i_o áramimpulzus kialvási szöge, α a tirisztor bekapcsolási szöge. A P_o kimenő teljesítmény a paraméter. A jelleggörbesereget azzal a feltételezéssel számítottuk ki, hogy a v_o szinuszos feszültség frekvenciája megegyezik az alinverterek soros rezgőköreinek a sajátfrekvenciájával. Az inverter veszteségeit elhanyagoltuk.

Számunkra elsősorban az $\alpha_e(\alpha, P_o)$ jellegörbeseregnek a *4.5 ábrá*ban kinagyított része érdekes. Itt néhány kitüntetett munkapontot 20-szal indulóan megszámoztunk. A *4.6a*, illetve *b ábra* a 21., illetve 22. pont számí-

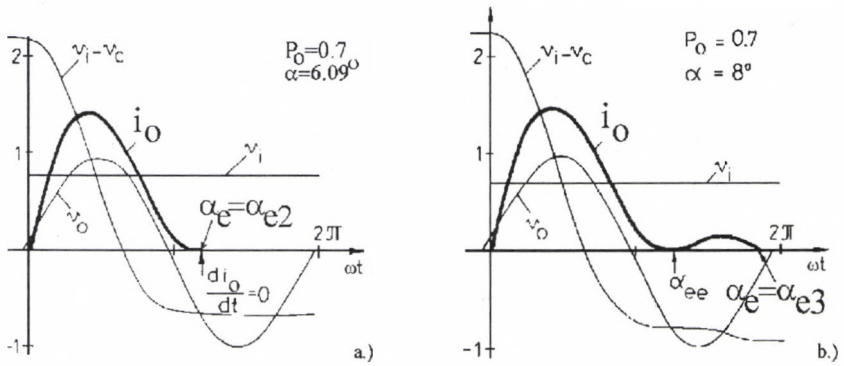
tott időfüggvényeit mutatja. A 21. pont a *4.5 ábrá*ban szaggatott vonallal rajzolt α_{e2} határgörbére esik, ahol az i_o áram di_o/dt értéke a kialvási időpontban zérus (*4.6 ábra*). A 22. pont az eredményvonallal rajzolt α_{e3} határgörbén van, amely mentén az i_o áram az $\alpha_e = \alpha_{e3}$ kialvási szöget megelőzően egyszer már az α_{ee} szögértéknél zérus érintővel érinti a vízszintes tengelyt (*4.6b ábra*). Az α_{e2}, illetve α_{e3} szög indexeiben a 2, illetve a 3 azt jelzi, hogy az i_o áramnak 2, illetve 3 szélső értéke van.



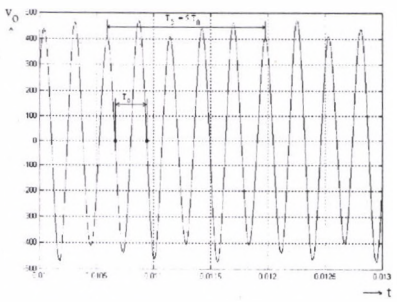
4.5. ábra. Az $\alpha_e(\alpha, P_o)$ jelleggörbe kinagyított részlete

Kis P_o értékekre, például P_o = 0,2-re, α-t zérus értékről növelve $\alpha \cong 4°$-ra érjük el az α_{e2} határgörbét (*4.4* és *4.5 ábrák*). α-t tovább növelve, az α_e kialvási szög ugrásszerűen közel 360°-ra nő, az i_o áram a minimumérték elérése után a *4.6b ábrá*hoz hasonlóan ismét nő, és csak ezt követően csökken zérusra, mintegy kialakul egy második árampulzus. Ezt követően α-t csökkentve, a P_o = 0,2 görbe $\alpha \cong 0$ értékre éri el az α_{e3} határgörbét (*4.5 ábra*). α-t tovább csökkentve az i_o áram második, kisebb pulzusrésze ugrásszerűen eltűnik, az α_e kialvási szög közel 360°-ról ugrásszerűen 180° alá csökken. Hiszterézis hurok alakul ki, hiszen α_e ugrásszerű növekedéséhez nagyobb α ($\alpha \cong 4°$) tartozik, mint amekkora α értéknél ($\alpha \cong 0$) csökken le α_e ugrásszerűen.

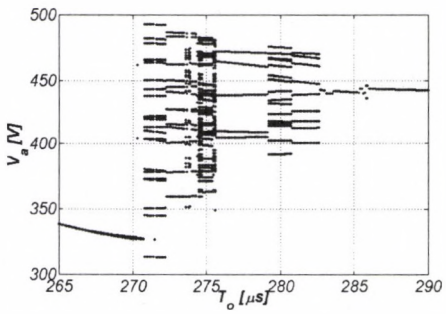
P_o-t növelve, az α tengelyen mért hiszterézis hurok szélessége csökken, és zérusra zsugorodik. A P_o = 0,4; 0,6 és 0,7 értékekre már a fentiekkel éppen ellentétben a P_o = áll. görbék kisebb α értékre érik el az α_{e2} határgörbét, mint α_{e3}-at. Így a *4.5 ábra* 21. és 22. pontjai közötti α értékekre a közelítő modell alapján statikus állapotra érvényes megoldást nem lehet találni. A laboratóriumi kísérletek is alátámasztják, hogy ebben a tartományban a rendszer irregulárisan viselkedik.



4.6. ábra. Számított időfüggvények. 21. pont időfüggvényei, $\alpha_e = \alpha_{e2}$ (a ábra). 22. pont időfüggvényei, $\alpha_e = \alpha_{e3}$ (b ábra)



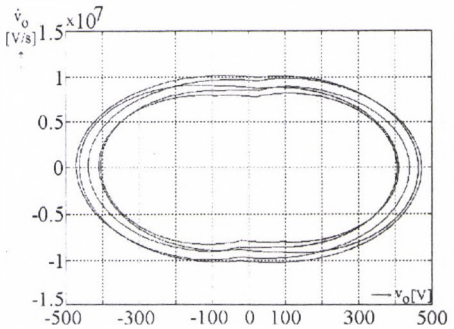
4.7. ábra. Kimenő feszültség időfüggvényei



4.8. ábra. Végérték- vagy bifurkációs diagram

4.2.2. Az inverter szimulációja

Abból a célból, hogy a rendszer viselkedését minden üzemállapotban követni tudjuk, az egyik legnagyobb egyszerűsítést jelentő feltételezést, a terhelés szinuszos feszültséggenerátoros helyettesítését fel kellett adni. Ez az egyszerűsítés az alinverterek szétcsatolását jelentette, vagyis megengedte az alinverterek egyenkénti két energiatárolós modellezését. Az új, összetett modellben a terhelés már párhuzamos veszteséges rezgőkör, az energiatárolók száma 11 (7 induktívitás és 4 kapacitás), míg a struktúrák száma 12.



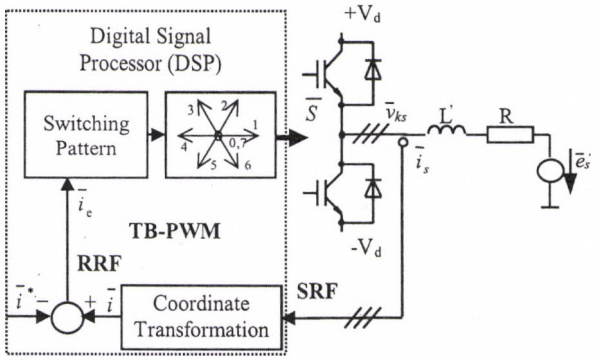
4.9. ábra. Fázissík-trajektória 5. szubharmonikus esetén ($T_o = 275\mu s$)

A szimuláció során a tirisztorokat külső, állandó frekvenciájú, T_o periódusidejű gyújtóimpulzusokkal kapcsoltuk be. Kiderült, hogy a rendszer az irreguláris tartományban különböző rendszámú szubharmonikusokat gerjeszt. Például $f_o = 1/T_o = 3{,}61$ kHz-es kapcsolási frekvencia esetén a kimenő feszültség időfüggvénye 5. szubharmonikust tartalmaz (*4.7 ábra*). A végérték- vagy bifurkációs diagram a T_o kapcsolási periódusidő függvényében mutatja a v_o kimenő feszültség V_a amplitúdóját (*4.8 ábra*). Itt a v_o feszültségamplitúdót minden kapcsolási periódusban egyszer mintavételeztük. Például $T_o = 277\mu s$ esetén az 5. szubharmonikusnak megfelelő öt V_a kiolvasható a *4.8 ábrá*ból. Az irreguláris üzemi tartományban számos szubharmonikus állapot figyelhető meg. A $T_o < 270\mu s$ és a $T_o > 286\mu s$ tartományokban szubharmonikus állapot már nem lép fel.

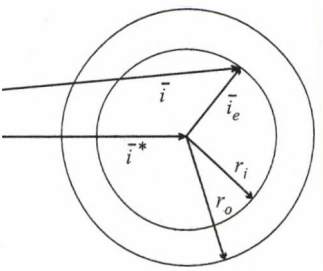
A *4.9 ábra* a v_o kimenő feszültség trajektóriáját tünteti fel 5. szubharmonikus állapotban a fázissíkon. A vizsgálati eredményekről részletesebben [11] olvashatunk.

4.3. Indukciós motor toleranciasávos áramszabályozása [13, 14, 15]

A változó struktúrájú nemlineáris rendszerekre bemutatandó második példa blokkvázlatát a *4.10 ábrán* láthatjuk. A $\bar{v}_{ks}$ kapocsfeszültségű indukciós motort az L' tranziens induktivitással, R sztátor ellenállással és $\bar{e}'_s$ tranziens reaktancia mögötti feszültséggel modelleztük. A szabályozás célja, hogy a három sztátor áram pillanatértéke a szimmetrikus, szinuszos referenciaáramot adott toleranciasávon belül kövesse. E célt oly módon érjük el, hogy a háromfázisú feszültséginverter $\bar{v}_{ks}$ kimenő feszültségét a toleranciasávos szabályozó révén mindig a „megfelelő" értékre kapcsoljuk. A szabályozó az $\bar{i}_s$ állórész áramvektort az inverter kapcsolási frekvenciájával forgó koordinátarendszerbe transzformálja, s eredményül az $\bar{i}$ áramvektort állítja elő, amelyet az $\bar{i}^*$ referencia áramvektorral összehasonlítva kapjuk az $\bar{i}_e$ hibaáram-vektort. $\bar{e}'_s$, $\bar{v}_{ks}$ és $\bar{i}_s$ álló, míg $\bar{i}$, $\bar{i}^*$ és $\bar{i}_e$ forgó



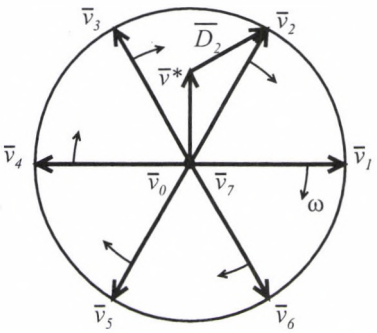
4.10. ábra. Indukciós motor toleranciasávos szabályozása



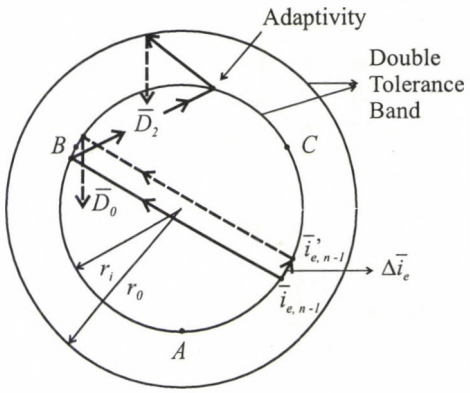
4.11. ábra. Áramszabályozás két toleranciasávja

koordinátarendszerben felírt térvektorok. A *4.11 ábra* az utóbbi három áramvektort ábrázolja egy olyan állapotban, amelyikben az $\bar{i}_e$ hibaáram-vektor éppen eléri a r_i sugarú belső toleranciakör peremét. Ilyenkor az adaptív szabályozó a $\bar{v}_1, \bar{v}_2, \ldots \bar{v}_6$ aktív és a $\bar{v}_0, \bar{v}_7$ inaktív inverter kimenő feszültségek közül kiválasztja a „legmegfelelőbbet", amely a toleranciakörön belül tartja a hibaáram-vektort (*4.12 ábra*). A szabályozás abban az értelemben adaptív, hogy felismeri, vajon az inverterben két kommutáció vagy gyors kapcsolássorozat következne-e be, ha a reguláris kapcsolási mintát követné. Ha az említett akármelyik nemkívánt eseményre kerülne sor, akkor „megfelelő módon" eltér a reguláris kapcsolási mintától, átmenetileg megengedi, hogy a hibaáram-vektor kilépjen a belső r_i sugarú toleranciakörből. Az inverter struktúrának és így a kimenő feszültségének a változtatására legközelebb akkor kerül sor, amikor a hibaáram-vektor az r_o sugarú külső toleranciakör peremét éri el. Egy vagy két kapcsolás után $\bar{i}_e$ visszakerül a belső toleranciakörbe.

Stacioner állapotban $\bar{i}^*$ álló vektor, míg $\bar{i}_e$ és $\bar{i}$ végpontja a toleranciasávon belül vándorol. A $\bar{v}_1 \ldots \bar{v}_6$ inverter kimenőfeszültség-vektorok $\bar{v}_{ks}$ $(k = 0, 1, \ldots 7)$ forgó koordinátarendszerbe transzformált értékei, amelyek az ω kapcsolási körfrekvenciával forognak (*4.12 ábra*). $\bar{v}^*$ az a fiktív inverter kimenő feszültség, amely $\bar{i}^*$ referenciaáramot eredményezné. Ebből látszik, hogy mindig a $\bar{v}^*$-hoz legközelebbi inverter kimenőfeszültségvektorok közül, vagyis az ábránk esetében $\bar{v}_2, \bar{v}_3, \bar{v}_0$ és $\bar{v}_7$ közül célszerű választani. Bizonyítható, hogy a hibaáram-vektor változási sebesség vek-



4.12. ábra. Hat aktív áramszabályozás két toleranciasávja



4.13. ábra. $\Delta\bar{i}_e$ kis változás $\bar{i}_e$ trajektória nagy megváltozását eredményezheti

tora, így a változási irány vektora $\bar{D}$ jó közelítéssel

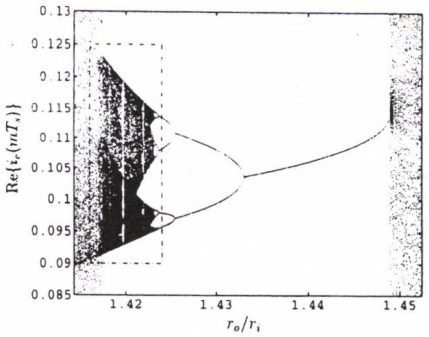
$$\bar{D} = \frac{d\bar{i}_e}{dt} \cong \frac{1}{L'}(\bar{v}_k - \bar{v}^*) \; . \tag{4.1}$$

Például $\bar{v}_2$-t változtatva $\bar{i}_e$ végpontja $\bar{D}_2$ irányban mozog (*4.12, 4.13 ábrák*).

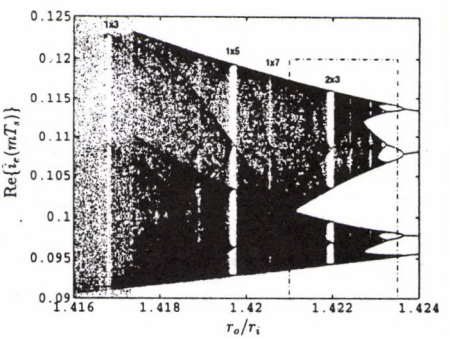
4.3.1. Érzékenység a kezdeti feltételekre

A kaotikus rendszerek egyik fontos, közös tulajdonsága, mint említettük a 3.1 pontban, az, hogy rendkívül érzékenyek a kezdeti feltételre. A tárgyalt áramszabályozásra ezt szemlélteti a *4.13 ábra*. A belső toleranciakör kerülete három, egyenként 120°-os szakaszra, az $\overline{AB}$, a $\overline{BC}$ és a $\overline{CA}$ szakaszokra van felbontva. Ha a hibaáram-trajektória eléri a belső toleranciakört, akkor – reguláris esetben, vagyis túlnyomórészt – az előző felsorolás sorrendjében a szabályozó a $\bar{v}_2$, a $\bar{v}_0$ vagy $\bar{v}_7$ és a $\bar{v}_3$ vektorokat választja, s így eléri, hogy a trajektória a toleranciakörön belül marad.

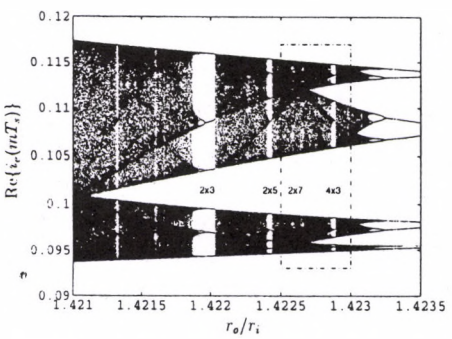
Tételezzük fel, hogy a hibaáram-trajektória a toleranciakör kerületén elhelyezkedő $\bar{i}_{e,n-1}$, illetve a tőle $\Delta\bar{i}_e$ elemi távolságban levő $\bar{i}'_{e,n-1}$ pontból indul. A $\overline{CA}$ szakasznak megfelelően az $\bar{i}_e$ trajektória iránya mind a két esetben $\bar{D}_3$. Az első esetben közvetlenül a B pont alatt, a másodikban közvetlenül a B pont felett éri el a trajektória ismét a belső toleranciakört. Ezt követően a trajektória iránya az első esetben $\bar{D}_2$, míg a másodikban egy ettől teljesen eltérő $\bar{D}_0$ lesz.



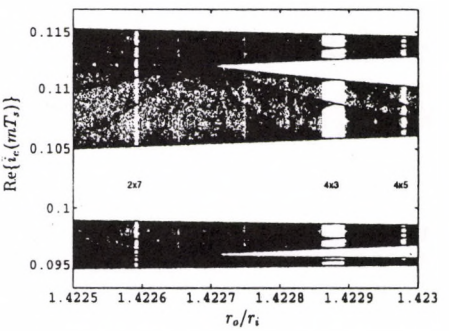
4.14. ábra. Toleranciasávos áramszabályozás bifurkációs diagramja



4.15. ábra. A 4.14 ábra *eredményvonallal körülvett részének nagyítása*



4.16. ábra. A 4.15 ábra *eredményvonallal körülvett részének nagyítása*

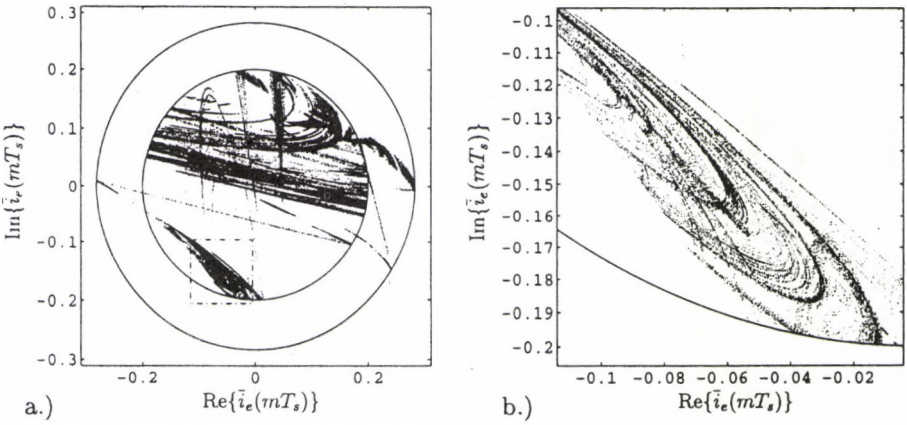


4.17. ábra. A 4.16 ábra *eredményvonallal körülvett részének nagyítása*

A leírt példa két üzenetet is hordoz. Egyrészt bemutatja, hogy a rendszer nemlineáris, hiszen elemi változás nem elemi, nagy változást eredményez. Másrészt jól érzékelteti a rendszer kezdeti feltételekre való roppant érzékenységét. Ez jelzés arra, hogy a rendszerünk kaotikus állapotba kerülhet.

4.3.2. Periodikus, átmeneti és kaotikus állapot

A különböző rendszerállapotok vizsgálatára a legalkalmasabb a bifurkációs diagram. Szabályozási paraméternek a toleranciakörök sugarainak arányát, r_o/r_i-t választva, a számított bifurkációs diagramban a hibaáramvektor valós részének, $\mathrm{Re}\{\bar{i}_e\}$-nek a $t = nT$ időpontokban mintavételezett



4.18. ábra. Poincaré-térkép kaotikus állapotban (a ábra). *Eredményvonallal körülhatárolt rész nagyítása* (b ábra)

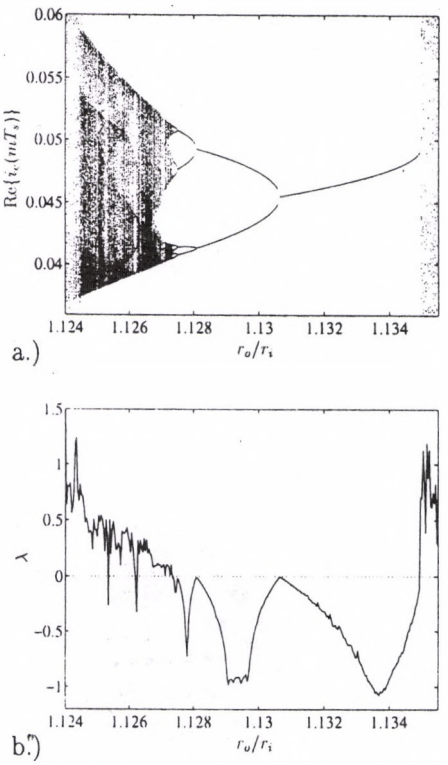
4.1. táblázat. Ablak-periodicitás

ábra	r_o/r_i	A szubharmonikusok rendszáma az egymást követő ablakokban		
4.15	1,416...1,421	1x3	1x5	1x7
4.16	1,421...1,4227	2x3	2x5	2x7
4.17	1,4227...1,42305	4x3	4x5	4x7

4.2. táblázat. Feigenbaum-állandó

$(r_o/r_i)_0$	$(r_o/r_i)_1$	$(r_o/r_i)_2$	$(r_o/r_i)_3$	δ
1,433	1,42543	1,423639	1,423238	4,4663
1,4212	1,4227	1,42305	1,423127	4,5454

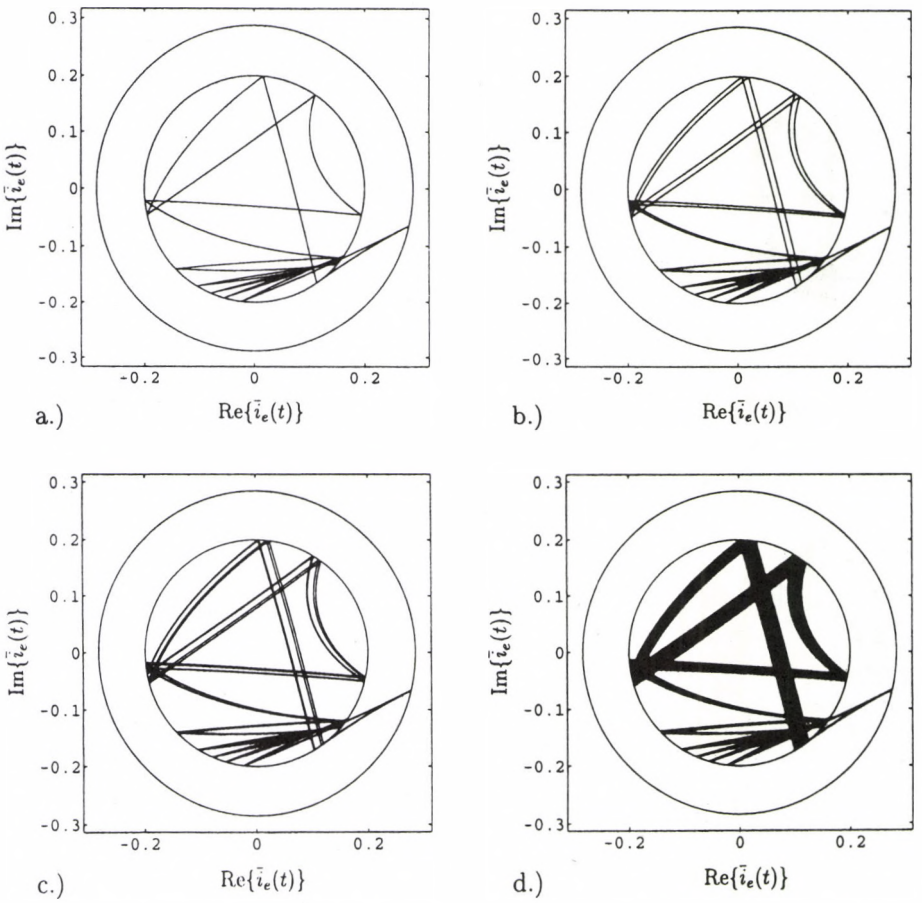
értékeit rajzoltuk fel r_o/r_i függvényében, miközben r_i-t állandó értéken tartottuk (*4.14 ábra*). Itt T az inverter kapcsolási frekvenciájának, vagy ami ugyanaz, az $\bar{e}'_s$ feszültségvektor frekvenciájának a T_s periódusidejéből $T = T_s/6$ módon számított hatod periódusidő. Az inverter és a motormodell hatoldalú szimmetriája miatt ugyanis az $\bar{i}_e$ periódusideje T a normál periodikus állapotban, amely például az $r_o/r_i = 1{,}44$ környezetében áll fenn. r_o/r_i-t csökkentve valamivel $r_o/r_i = 1{,}43$ érték felett egy periódus-kétszerezési „scenario" kezdődik, először második, majd negyedik, nyolcadik stb. szubharmonikus állapot létesülésével, olyképpen, hogy a bifurkációs pontok egyre sűrűbben követik egymást (vö. a *3.2* és a *4.14 ábrák*at). A periódus-kétszerezés tartománya átvezet a kaotikus tartományba, amely $r_o/r_i \cong 1{,}423$ értéktől balra található.



4.19. ábra. Bifurkációs diagram (a ábra, *lásd a* 4.14 ábrát). *Ljapunov-exponens* (b ábra)

A *4.14 ábra* eredményvonallal körülhatárolt részét mutatja kinagyítva a *4.15 ábra*. Hasonlóképpen a *4.16*, illetve a *4.17 ábra* a megelőző ábra eredményvonallal körülvett négyszögét mutatja kinagyítva. Az ábrákból kitűnik, hogy a kaotikus tartományt megmegszakítják periodikus ablakok, amelyekben a *4.1 táblázat*ba foglalt szabályossággal szubharmonikus állapotok találhatók. Az $(r_o/r_i)_0$, $(r_o/r_i)_1$, $(r_o/r_i)_2$ és $(r_o/r_i)_3$ bifurkációs pontok alapján számított δ közelítő Feigenbaum-állandó a *4.2 táblázat*ban található (lásd még a *3.2 ábrát*). δ jobban megközelítené a Feigenbaum-állandót, ha közelebb mennénk az S_∞ ponthoz (*3.2 ábra*). Az utolsó három ábrából a kaotikus tartományban meglevő még egy szabályosság kiolvasható. A kaotikus tartomány először az $r_o/r_i = 1{,}4212$ értéknél kettéhasad (*4.2 táblázat*), majd ezt további sávhasadások követik, olyképpen, hogy a sávok mindig kétszereződnek, vagyis két sáv után négy, majd nyolc stb. keletkezik a periódus-kétszerezési „scenarió"-hoz hasonlóan. Ezt hívják *sávhasadás*nak. Az érdekes és meglepő az, hogy a sávhasadás fellépéséhez tartozó r_o/r_i értékek közötti távolságokat is határértékben a Feigenbaum-állandó jellemzi (*4.2 táblázat*).

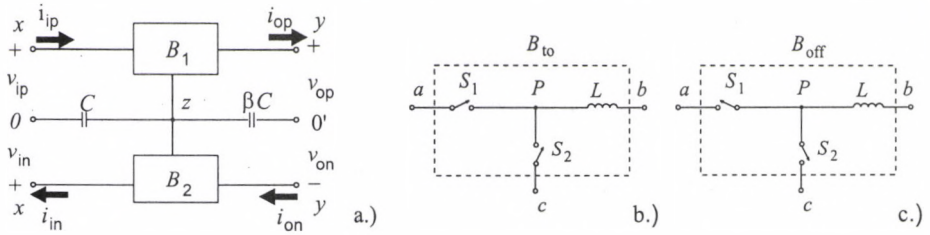
A Poincaré-térkép útján is bemutatható a kaotikus állapot. Itt a hibaáram-vektor valós és képzetes részeinek a síkján, a Poincaré-síkon tüntetjük fel az $\bar{i}_e$ vektor mintavételi pontokban felvett értékeit. Periodikus, illetve szubharmonikus állapotban egyetlen pont, illetve a szubharmonikus rendszámával megegyező számú pont jelenik meg a térképen. Kaotikus állapotban ponthalmazt kapunk (*4.18a ábra*). Az ábra eredményvonallal körülhatárolt négyszögét kinagyítva a *4.18b ábra* mutatja. A rendszerünk



4.20. ábra. Hibaáram-vektor trajektóriák. Periodikus (a ábra), *2. rendű* (b ábra), *4. rendű* (c ábra) *szubharmonikus és kaotikus* (d ábra) *állapot*

determinisztikus voltát tükrözi a ponthalmaz nagyfokú strukturáltsága, rendezettsége. A térkép pontjai a különös attraktorhoz tartoznak.

A *4.19a ábrá*ban még egyszer feltüntettük a bifurkációs diagramot (lásd a *4.14 ábrát*), míg a *b ábrá*ban a számított Ljapunov-exponens látható. $\bar{\lambda}$ a periodikus és a periódus-kétszerezési tartományban mindenhol negatív, a bifurkációs pontokat kivéve, ahol az értéke zérus. $\bar{\lambda}$ a kaotikus tartományban mindenhol pozitív, kivéve a periodikus ablakokat, ahol értéke zérus alá csökken.



4.21. ábra. Rezonáns DC-DC konvertercsalád alapkapcsolása (a ábra). B_1 *és* B_2 *blokkok lehetséges kapcsolásai* (b *és* c ábrák)

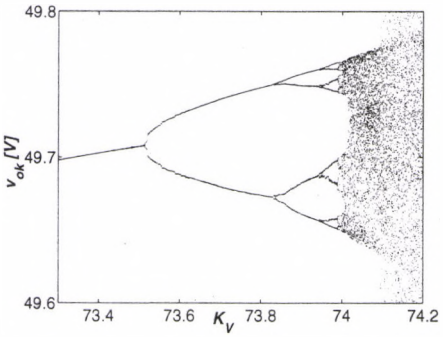
4.3. táblázat. Konverter-konfigurációk

	x	y	z	B_1	B_2
Buck	a	b	c	B_{to}	B_{off}
Boost	b	c	a	B_{off}	B_{to}
B&B	c	a	b	B_{to}	B_{off}

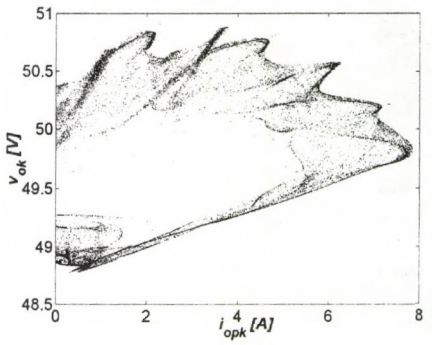
Végül a *4.20 ábrák* hibaáramvektor trajektóriákat mutatnak, nevezetesen periodikus (*a ábra*), 2. rendű (*b ábra*)-, 4. rendű (*c ábra*) szubharmonikus és kaotikus (*d ábra*) állapotot.

4.4. DC-DC konverter hiszterézissávos feszültségszabályozása [16, 17, 18, 19, 20, 21]

Az általunk kifejlesztett 12 tagú kétcsatornás, rezonáns konvertercsalád egyik tagjának a hiszterézissávos feszültségszabályozásán mutatjuk be, hogy ez a változó struktúrájú rendszer is kaotikus állapotba juthat. A konvertercsalád alapkapcsolását a *4.21a ábra* mutatja. A pozitív, illetve negatív csatorna bemenő feszültsége v_{ip}, illetve v_{in}, kimenő feszültsége v_{op}, illetve v_{on}. A be-, illetve kimenő oldalon a kapcsolt kapacitás C, illetve βC, ahol β egy állandó. A B_1 és a B_2 blokkok lehetséges két kapcsolását a *4.21b*, illetve *c ábrák* mutatják. Itt S_1 és S_2 egy irányban vezető vezérelt kapcsolók. Attól függően, hogy B_1, illetve B_2 helyére B_{to} vagy B_{off} kerüle beépítésre, és hogy az x–y–z kapcsokhoz a B_{to} és a B_{off} áramkörök a–b–c kivezetései milyen sorrendben csatlakoznak, megvalósítható buck, boost vagy buck&boost (B&B) konverter (*4.3 táblázat*), vagyis olyan egység, amely csak csökkenteni vagy csak növelni tudja a kimenő feszültséget, vagy mind a két feladatra alkalmas. Mind a három konvertertípus négy változatban valósítható meg. Egyrészt az S_2 kapcsolót D_2 diódával helyettesíthetjük, másrészt a βC kapacitás elhagyható oly módon, hogy a buck és a B&B kapcsolásokban rövidzárat, a boost kapcsolásban szakadást iktatunk a helyébe. Természetesen az így kiadódó 12 kapcsolás mindegyike



4.22. ábra. Bifurkációs diagram egy része



4.23. ábra. Poincaré-térkép

egyedi tulajdonságokkal is bír.

A konverterek két csatornáját működtethetjük szimmetrikus vagy aszimmetrikus, továbbá folytonos vagy szaggatott üzemben. Mindegyik esetben az energia közel szinuszos áramimpulzusok sorozata formájában érkezik a bemenet felől a kimenetre. A kimenő feszültség változtatása vagy az S_1 kapcsolók kapcsolási frekvenciájának, vagy az S_2 kapcsolók bekapcsolási szögének a változtatásával történik. A kapcsolások működésének a részletezésétől e helyen eltekintünk, és az irodalomra utalunk.

Bemutatjuk a buck konverter PWM útján kivitelezett kimenő feszültség szabályozására kapott bifurkációs diagram egy részét (*4.22 ábra*) és a Poincaré-térképét (*4.23 ábra*) kaotikus állapotban [21]. A bifurkációs diagramban v_{ok} a kimenő feszültségnek a PWM-hez használt fűrészfogrezgés periódusidejével mintavételezett értéke, K_v a szabályozó hibajele és a PWM egység közötti erősítési tényező. Poincaré-síknak a v_{ok} kimenő feszültség és a mintavételezett i_{ok} kimenő áram síkját választottuk. Itt az S_2 kapcsolók diódával, a βC kapacitás rövidzárral volt helyettesítve. A két utolsó ábrával kapcsolatban hasonló megállapítások tehetők, mint amelyek elhangzottak a *4.14* és a *4.18 ábrák*kal kapcsolatban.

5. Befejezés

Mintegy 300 évvel Newton *Principiá*jának megjelenése után, a 20. század utolján új elmélet, a káoszelmélet, és új geometria, a fraktálgeometria született. Mind a kettő rövid időn belül a kutatások homlokterébe ke-

rült. Meglepetésként hatott, hogy a természettudományok szinte mindegyikében rövid időn belül számos kaotikus folyamatot mutattak ki, így a matematika, fizika, kémia, biológia, orvostudományok, csillagászat, mérnöktudományok stb. területén. Az elméleteket jellemző, a távoli területeket is közös egységbe foglaló univerzalitás természetesen létezik most is. Ilyenek például: átmenetek fajtái a káoszba, érzékenység a kezdeti feltételekre, különös attraktor stb. vagy az univerzális numerikus jellemzők: Feigenbaum-konstansok, Ljapunov-exponens, fraktáldimenzió stb. Szóltunk a káoszelmélet és a fraktálgeometria találkozási pontjáról is.

A káoszelmélet bizonyos értelemben megváltoztatta természettudományos felfogásunkat is. A civilizációnk hajnalán oly csekélyek voltak az ismereteink, hogy magától értetődően a jövőkép maradéktalanul az ismeretlenség homályába veszett. Természettudományos ismereteink bővülésével, amely különösen az utóbbi évszázadokban gyorsult fel, kialakult egy nézet, amelyet talán legjobban Pierre Simon Laplace (1749–1827) fejezett ki a *Theorie Analitique des Probabilities* című, 1820-ban megjelent művében:

> *An intelligent being who knew for a given instant all forces by which nature is animated and possessed complete information on the state of matter of which nature consists – provided his mind were powerfull enough to analyse these data – could express in the same equation the motion of the bodies of the universe and the motion of the smallest atoms. Nothing would be uncertain for him, and he would see the future as well as the past at one glance.*

Ez a nézet többé-kevésbé változatlan formában, hosszú ideig tartotta magát. A halálos döfést a káoszelmélettől kapta azzal, hogy még azon determinisztikus rendszerek esetében, amelyekben pontosan ismerjük a törvényeket, s matematikai egzakt formába le tudjuk írni a jelenségeket, sem tudjuk egy idő múltán előre megmondani a rendszer állapotát. Lehetséges, hogy ez bizonyos értelemben visszatérést is jelent az ősember „természettudományos" világképéhez, de a spirálisnak egy sokkal magasabb szintjén, ahonnan a kitekintésünk összehasonlíthatatlanul messzebb fekvő távlatokig tart.

Zárszó

Végezetül köszönetemet kell kifejeznem mindenekelőtt két tanítómesteremnek, Dr. Kovács K. Pál akadémikusnak és Dr. Rácz Istvánnak, a műszaki tudomány doktorának, akik már nincsnek közöttünk. Külön köszönettel tartozom Dr. Tuschák Róbert és Dr. Vámos Tibor akadémikusoknak, akik különböző, de meghatározó módon befolyásolták életpályámat. Engedtessék meg, hogy a nagyszámú volt és jelenlegi munkatársaim, akiknek hálával, köszönettel tartozom, csak névtelenül szerepeljenek itt. Meg kell azonban név szerint is említenem Sütő Zoltán volt és Dranga Oktávián, Hamar János jelenlegi doktoranduszaimat és Zabán Károly kollégámat, akik a székfoglalóm előkészítésében nagy segítségemre voltak.

Végül, de nem utolsósorban kiemelten szeretnék megemlékezni szüleimről, feleségemről, leányomról, akiknek megértést, segítséget, bátorítást, szeretetet, egyszóval mindent köszönhetek.

Irodalom

[1] R. C. Hilborn, *Chaos and Nonlinear Dynamics: An Introduction for Scientists and Engineers.* New York, USA: Oxford University Press, 1994.

[2] F. C. Moon, *Chaotic and Fractal Dynamics.* New York, USA: John Wiley & Sons, 1992.

[3] H. O. Peitgen, H. Jürgens, and D. Saupe, *Chaos and Fractals.* New York, USA: Springer-Verlag, 1992.

[4] I. Rácz, J. Borka, K. Lupán, and D. Miklós, "Quasi-periodic dynamic behaviour of piecewise linear multi-parameter systems," *Periodica Polytechnica*, vol. 13, no. 3, pp. 205–219, 1969.

[5] I. Rácz, "Tirisztoros kapcsolások szabályozástechnikai elmélete," *Elektrotechnika*, pp. 215–218, 1973.

[6] F. Csáki, *Fejezetek a szabályozástechnikából, állapotegyenletek.* Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1973.

[7] T. Kapitaniak, *Chaos for Engineers.* Berlin, Germany: Springer-Verlag, 1998.

[8] R. van Buskirk and C. Jeffries, "Observation of chaotic dynamics of coupled nonlinear oscillators," *Phys. Rev. Journal, A 31(5)*, pp. 3332–3357, 1985.

[9] H. Haken, "At least one Lyapunov exponent vanishes if the trajectory of an attractor does not contain a fixed point," *Physical Letters 94A*, pp. 71–74, 1983.

[10] A. N. Kolmogorov, "A new invariant for transitive dynamical systems," *Dokl. Akad. Nank. SSSR119*, pp. 861–864, 1958.

[11] I. Nagy, O. Dranga, and E. Masada, "Study of subharmonic generation in a high frequency time-sharing inverter," *The Transactions of The Institute of Electrical Engineers of Japan, A Publication of Industry Applications Society*, vol. 120-D, pp. 574–580, Apr. 2000.

[12] I. Nagy, O. Dranga, and E. Masada, "Bifurcations in a high frequency time-sharing inverter," in *EPE-PEMC 2000 International Conference*, (Košice, Slovak Republic), Sept. 5–7, 2000.

[13] I. Nagy, Z. Sütő, L. Matakas Jr., and E. Masada, "Features of adaptive PWM explored by the theory of chaos," in *Proceedings of the 6th European Conference on Power Electronics and Applications (EPE'95)*, vol. 1, (Sevilla, Spain), pp. 1.013–1.018, Sept. 19–21, 1995.

[14] H. Tsuboi and I. Vajda, eds., *Applied Electromagnetics and Computational Technology II*, vol. 16 of *Studies of Applied Electromagnetics and Mechanics*, ch. Z. Sütő and I. Nagy: Study of Chaotic and Periodic Behaviours of a Hysteresis Current Controlled Induction Motor Drive, pp. 233–244. Amsterdam, The Netherlands: IOS Press, 2000.

[15] Z. Sütő, I. Nagy, and K. Zabán, "Nonlinear current control of three phase converter," in *Proceedings of the IEEE International Symposium on Industrial Electronics (ISIE'98)*, vol. 2, (Pretoria, South Africa), pp. 353–358, July 7–10, 1998.

[16] J. R. Wood, "Chaos: A real phenomenon in power electronics," *IEEE APEC'89 Record*, pp. 115–124, 1989.

[17] I. Nagy, "Resonant dc-dc configurations," in *EPE'89 Third European Conference on Power Electronics*, vol. III., (Aachen, W.-Germany), pp. 1495–1500, 1989.

[18] I. Nagy, J. Hamar, I. Dénes, and Z. Puklus, "Sliding mode control of a dc-dc dual channel resonant converter," in *Proceedings of PCIM 2000 Conference*, (Nürnberg, Germany), June 6–8, 2000.

[19] I. Nagy, P. Korondi, and J. Hamar, "Design considerations of a two channel dc-dc resonant converter," in *PEMC'98*, vol. 2, (Prague, Czech Republic), pp. 2–85–2–90, Sept. 8–10, 1998.

[20] I. Nagy, P. Korondi, Z. Vranyecz, and E. Masada, "Ratio control of two dc power flows in a new resonant converter family," in *IPEMC'97*, vol. 2, (Hangzhou, China), pp. 609–614, Nov. 3–6, 1997.

[21] I. Nagy and O. Dranga, "Bifurcation in a dual channel resonant dc-dc converter," in *ISIE'2000*, (Puebla, México), Dec. 4–8, 2000.

Gáspár Zsolt
az MTA rendes tagja

A számítógépek hatása a tartószerkezetek mechanikájára

Elhangzott 1999. április 8-án

A tartószerkezetek mechanikája erőteljesen megváltozott az elmúlt harmincöt évben, vagyis azóta, hogy egyetemi tanulmányaim során először találkoztam e témával. Úgy látom, hogy a változás egyik fő oka, elősegítője a számítógépek megjelenése és használatuk elterjedése ezen a területen is.

Akkor polgári célra hazánkban még szinte sehol sem használtak elektronikus számítógépet, ma pedig elképzelhetetlen nélkülük a tartószerkezetek számítása. A mechanikának egy új ága alakult ki: a numerikus mechanika. Az ezzel foglalkozó kutatók, oktatók nemzeti társaságokba szerveződtek. Ezek közül az egyik legelső, a *Polish Association for Computational Mechanics* már 1973-ban megalakult, s idén már a 14. konferenciáját tartja. E nemzeti konferenciának nevezett rendezvény valójában már hosszú ideje nemzetközi. Az 1997-ben tartott 13. konferencián különböző országokból több mint kétszázan vettek részt, és száznyolcvan előadás hangzott el. A nemzeti társaságok nemzetközi szervezetet is alkottak: az *International Association for Computational Mechanics* központja Barcelonában van. Az egész világra kiterjedő nemzetközi szervezet létrejötte után alakultak szűkebb területeket összefogó, regionális nemzetközi szerveződések is. A magyar csoportot is magába foglaló *Central European Association for Computational Mechanics* (CEACM) Ausztria, Csehország, Horvátország, Lengyelország, Magyarország, Szlovákia és Szlovénia részvételével alakult meg az 1990-es évek elején. Sok folyóirat szakosodott a numerikus mechanika témakörére, például a CEACM is indított saját folyóiratot *Computer Assisted Mechanics and Engineering Sciences* címmel. Többek

között e társaság erkölcsi támogatásával Miskolcon is rendeztek nagy sikerű nemzetközi konferenciát *Numerical Methods and Computational Mechanics* címmel 1996-ban és 1998-ban.

A tartószerkezetek számításában bekövetkező változás bemutatásánál a téma szerteágazó volta miatt nem törekedhetek teljességre, ezért általában csak a hazai tapasztalatok köréből, sőt azon belül is főleg a Budapesti Műszaki Egyetem Építőmérnöki Karáról, a Mechanika Tanszék és az MTA–BME Tartószerkezetek Numerikus Mechanikája Kutatócsoport munkáiból hozok fel példákat. E két szervezeti egység elválaszthatatlan egymástól, a szobákban együtt ülnek az oktatók és kutatók. Én a kutatócsoport elődjében dolgoztam 24 évet, azóta a tanszék oktatója vagyok, de három évig a kutatócsoport egyik felének, most az egyesített csoportnak a vezetését is ellátom. A tanszéket már két éve – éppen a jelzett változásokat is mutatva – Tartószerkezetek Mechanikája Tanszéknek nevezik.

Helyzetkép az 1960-as évek közepéről

Hallgató koromban a merev testek statikája tantárgyban gyorsan megtanultuk az egyensúlyi egyenletek felírásának szabályait, majd a félév további részében azt tanultuk, hogy a különböző típusú tartószerkezeteknél milyen sorrendben milyen egyenleteket célszerű felírni ahhoz, hogy az ismeretleneket egyismeretlenes (legfeljebb kétismeretlenes) egyenletek sorozatából határozhassuk meg. (Megjegyzem, hogy – szerintem helyesen – most is így tanítjuk a statikát. Ezzel megismerhetik a hallgatók a tartók legfontosabb fajtáit, kialakulhat a statikai érzékük, megtanulhatnak megbízhatóan számolni.)

Az oktatás harmadik évében a tartók statikája tárgyban a statikailag határozatlan szerkezetekkel is foglalkoztunk. Az erőmódszernél csak a statikailag egyszeresen, kétszeresen és háromszorosan határozatlan szerkezeteket vizsgáltuk, sőt a háromszorosan határozatlan esetben egy speciális módszert, az ún. σ-ponti módszert tanultuk, melynél a három ismeretlen három egyismeretlenes egyenletből számítható. Elmozdulásmódszerrel már nagyobb ismeretlenszámmal is foglalkoztunk, de akkor elhanyagoltuk a normálerő hatását, és egy a mérnöki megfontolások alapján javasolt, szellemes iterációs eljárást, az ún. Cross-módszert tanultuk.

A kilencedik félévben ugyan megmutatták, hogy a tartórácsok statikai elemzéséhez milyen pontos összefüggések írhatók fel, de megoldásukra inkább vagy a keresztmetszetek hatásának egyenletes elkenését, vagy éppen ellenkezőleg, egyetlen helyettesítő keresztmetszet alkalmazását javasolták.

Elektronikus számítógépekről csak a tizedik félévben hallottunk egy összesen határás népszerűsítő előadást.

Meg kell jegyezni, hogy a Műszaki Egyetemen Egerváry Jenő és munkatársai már jóval korábban megkezdték a felkészülést a számítógépek használatára a statikai feladatok mátrixos formában való megfogalmazásával [1, 2], melyeket speciális esetekben elektronikus számítógépek nélkül is meg lehetett oldani. Számológépeket természetesen már korábban is használtak, a kézzel tekerendő Brunsvigát, majd az elektromos meghajtású Mercedest.

Lineáris egyenletrendszerek

Közvetlenül a végzés után a Mechanika Tanszékre kerültem, ahol Szabó János vezetésével a tanszék már használta a kutatómunkában a számítógépet, az Egyetemi Számoló Központban lévő URAL-2 típusú számítógépet, melyet gépi kódban kellett programozni. A gép megbízhatóságára jellemző, hogy a tapasztalatokról beszámoló cikk [3] szerint „az elvégzendő műveletek számának növekedésével növekszik a gép által elkövetett véletlen jellegű hibák száma". Ez volt a csöves gépek kora. A feladatokat többször lefuttatták, és az eredményeket akkor lehetett elfogadni, ha kétszer ugyanazt kapták. Tíz percnél hosszabb futási idő esetén az eredményeket tízpercenként mágnesszalagra ki kellett menteni, hogy hibajelzés esetén a legutóbbi mentéstől lehessen folytatni a számítást. (Ezt a módszert követik a mostani szövegszerkesztők is!)

Az évek során aztán egyre közelebb kerültek a számítógépek oktatóinkhoz, kutatóinkhoz. Ennek a folyamatnak a főbb állomásai a következők:

- a SZTAKI-ban egy Minszk-22 gép,
- a BME-n egy Razdan-3 gép,
- a karon egy ODRA-1204 gép,
- két tanszéknek egy közös PDP 11/34 gép,
- a tanszéken egy MO8X gép,
- a kutatóknak a különböző PC-k, munkaállomások,
- speciális feladatokhoz nagy gépekhez vagy párhuzamos processzorú gépekhez hozzáférés.

Már az URAL–2 gépen is meg lehetett oldani „nagyobb" egyenletrendszereket. Először azokkal a tartószerkezetekkel foglalkoztak, amelyek jól modellezhetőek páros rendű parciális differenciálegyenletekkel (Laplace, Poisson, biharmonikus). Megoldásukra a differenciamódszert alkalmazták. Hogy mi számított „nagy" egyenletrendszernek? A 100 ismeretlen már elképzelhetetlenül nagy volt, illetve speciális esetekben, amikor Szabó János algoritmusával [4] a normál kontinuáns mátrix spektrálfelbontását felhasználva lehetett megoldani a feladatot, már 600 ismeretlennel is dolgoztak.

Az eredményeket nagyon gyorsan az iparban is használni lehetett. A Blaha Lujza téri aluljáró födémlemezének statikai számításánál [5] a peremfeltételek már nagyon szabálytalanok voltak, így a szinguláris terhek módszerét kellett alkalmazni. Ekkor ugyan az egyenletrendszert több jobb oldallal is meg kellett oldani, de a javasolt gyors módszer használata lehetővé vált. Az én első cikkem [6] is a differenciamódszert használta egy sarok-konzollemez számítására.

Rúdszerkezetek

A tartószerkezeteknek egy másik, nagyon gyakran alkalmazott típusa a rúdszerkezet. Ha egy egyenes tengelyű, állandó keresztmetszetű, lineárisan rugalmas anyagú rudakból felépített rúdszerkezetnél az elsőrendű elmélet közelítéseit használjuk, akkor a korábban is ismeretes összefüggéseknek mátrixos alakban történő felírásával egy hipermátrix együtthatójú lineáris egyenletrendszerhez jutunk [7]:

$$\begin{bmatrix} & \mathbf{G} \\ \mathbf{G}^{\mathrm{T}} & \mathbf{F} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{v} \\ \mathbf{s} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{t} \end{bmatrix} = \mathbf{0}.$$

(Itt **v** a csomóponti elmozdulások, **q** a csomóponti terhek, **s** a rúderők, **t** a kinematikai terhek vektora; **G** az egyensúlyi, $\mathbf{G}^{\mathrm{T}}$a geometriai és **F** a hajlékonysági mátrix.)

A csomóponti egyensúlyi egyenleteket egy közös, globális koordinátarendszerben, a rudakra vonatkozó kompatibilitási egyenleteket pedig a rudak saját, lokális koordináta-rendszerében felírva, rúdigénybevételeknek célszerűen a rúd végén lévő keresztmetszet igénybevételeit nevezve, a vektor elemei közt célszerű sorrendet betartva az együtthatómátrix szimmetrikus alakú lesz. A **G** mátrix méreteinek és rangjának elemzése alapján a rúdszerkezet statikailag és kinematikailag osztályozható (határozott, határozatlan, túlhatározott, illetve egyszerre határozatlan és túlhatározott). Az együtthatómátrix alkalmas particionálása után könnyen levezethetők az erő- és az elmozdulásmódszer, továbbá a statikailag határozatlan törzstartók módszerének képletei is.

Ez az egyenlet aztán sokféle irányban általánosítható volt.

– A vegyesen kapcsolt rúdszerkezetekre, melyeknél a rudak nem feltétlenül kapcsolódnak mereven egymáshoz, hanem pl. csuklós kapcsolatok is előfordulnak [8].

– A vékony falú, nyitott szelvényű rudak esetére, melyeknél a keresztmetszetek torzulásával is számolni kell [9].

– A képlékeny csuklók helyén az ott létrejövő relatív elfordulásnak megfelelő kinematikai terheket figyelembe véve a keretek rugalmas-képlékeny állapotváltozásának számítására [10] is alkalmas módszert lehetett kidolgozni.

– Sőt, a rúdszerkezetek köréből is ki lehetett lépni az elemek általánosításával, háromszög és tetraéder alakú elemek bevezetésével [11]. Ezeknél az új elemeknél a hajlékonysági mátrix előállítása jelent új nehézséget.

Ha az elsőrendű elméletet használjuk, akkor mindig felvetődhet a kérdés: elfogadhatók-e az ott alkalmazott közelítések? Nem kell-e az egyensúlyi egyenletekben az elmozdulások hatását is figyelembe venni? Ha az elmozdulások nagyok, akkor a kompatibilitási egyenlet csak infinitezimális elmozdulásokra érvényes, ezért az egyensúlyi egyenleteket is célszerű differenciálegyenletként felírni. Abban megjelenik a már kialakult rúderőknek a merevséget befolyásoló hatása, az ún. kiegészítő merevségi mátrix (**D**). Így lett a lineáris állapotváltozási egyenletből állapotváltozási differenciálegyenlet, illetve az ismertnek feltételezett kiindulási állapot adataival együtt egy kezdetiérték-feladat [12]:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{D}(\mathbf{v},\mathbf{s}) & \mathbf{G}(\mathbf{v}) \\ \mathbf{G}^{\mathrm{T}}(\mathbf{v}) & \mathbf{F}(\mathbf{v},\mathbf{s}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d\mathbf{v} \\ d\mathbf{s} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} d\mathbf{q} \\ dt \end{bmatrix} = \mathbf{0},$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_0; \qquad t = t_0; \qquad \mathbf{v} = \mathbf{v}_0; \qquad \mathbf{s} = \mathbf{s}_0.$$

Ahhoz, hogy ennek felhasználásával ki tudjuk számítani az előírt teherhez tartozó állapotjellemzőket, már iterációs eljárást kell alkalmazni. Ennek egyik kulcslépése a véges nagyságú teherváltozás hatásának lineáris közelítése után a hibavektorok számítása. Ha a rudak alakváltozása nem nagy, akkor a rudak hajlékonysági mátrixában csak a rúderők megváltozott iránya okoz változást [12], de nagyobb alakváltozások esetén rudanként egy-egy kezdetiérték-feladat numerikus megoldásával lehet a hibavektorokat számolni [13].

A nagy elmozdulások követésének egy másik lehetséges módja a számítási modell megváltoztatása: például merev elemek rugókkal való összekötése. Ilyen modellt használva elemeztem kétcsuklós ívtartókat [14]. Ha a nemlineáris állapotváltozást követni tudjuk, akkor természetesen rögtön felvetődik a kérdés, hogy egyparaméteres terhet tekintve a szerkezet mekkora teherparaméter esetén veszti el a stabilitását. Ilyen feladatoknál általánosított sajátérték-feladatokhoz jutunk:

$$(\mathbf{A} + \lambda\mathbf{B})\mathbf{x} = \mathbf{0},$$

ahol λ a teherparamétert, $\mathbf{x}$ a kihajlási alakot jellemző elmozdulásvektort jelöli. E modell alkalmazásával azonban nem csak olyan terhek esetén lehetett a kriti-

kus teherparamétert meghatározni, melyek hatására a kritikus állapotig nem vagy csak elenyészően kicsiny elmozdulások jönnek létre [14].

Ugyanilyen típusú sajátérték-feladatra jutunk, ha nem a merev elemes modell kritikus terhét keressük [15], vagy a rúdszerkezet sajátrezgéseit számítjuk (melynél **A** a merevségi mátrix, λ a sajátrezgésszám négyzete, **B** a tömegmátrix –1-szerese, **x** a rezgésalakot jellemző vektor). Speciális peremfeltételek esetén a stabilitásvizsgálat [16] vagy dinamikai feladatnál a csillapítás figyelembevétele [17], esetleg a közelítő dinamikai elmozdulásfüggvények [18] már másodfokú λ-mátrixokat tartalmazó sajátérték-feladatra vezetnek. Eljárást dolgoztunk ki [19] magasabb fokú λ-mátrixok sajátérték-feladatának megoldására is:

$$(\mathbf{E}\lambda^n + \mathbf{A}_1\lambda^{n-1} + \mathbf{A}_2\lambda^{n-2} + \ldots + \mathbf{A}_{n-1}\lambda + \mathbf{A}_n)\mathbf{x} = \mathbf{0}.$$

Sőt kimutattuk [20], hogy (n·m)-ed rendű mátrixok sajátérték-feladata is visszavezethető m-ed rendű mátrixokat tartalmazó n-ed fokú λ-mátrix sajátérték-feladatára.

A keretszerkezetek számítására fordított kutatások egyik gyakorlati célra való felhasználásaként megemlítem az acél hűtőtornyok vázának számítására kidolgozott programrendszerünket. Itt az építési folyamatot is figyelembe vevő módon automatikusan generáltuk a szerkezet hálózatát és a terheket. A szerkezet elmozdulásait és igénybevételeit az első- vagy másodrendű elmélet alapján is meg lehetett határozni. Számítottuk a kritikus teherparamétert, a legkisebb sajátfrekvenciákat és a hozzájuk tartozó rezgésalakokat, majd ezeket felhasználva a spektrálanalízissel a földrengésvizsgálatot is elvégeztük.

A keretszerkezeteknél jóval egyszerűbbnek tűnik a rácsos tartókhoz hasonló elemekből felépülő rúdhálók (kötélhálók) számítása. Itt az elemekben valóban csak normálerők keletkezhetnek, így az elemek alakváltozása sokkal egyszerűbben számítható, de gyakran olyan szerkezeteket használnak, melyek feszítés nélkül statikailag túlhatározottak lennének, és csak a feszítés hatására válnak a terhet hordani képes tartóvá. Egyidejűleg statikailag határozatlan és túlhatározott szerkezet csak speciális helyzetben jön létre, így az első gond egy kiindulási helyzet meghatározása. Ha az alaprajzában derékszögű kötélhálót választjuk segédhálónak, akkor a csomópontok magassági koordinátája megint a korábban már említett speciális alakú lineáris egyenletrendszerből számítható [21], alaprajzában nem derékszögű merev peremre és/vagy peremkábelekre feszített hálónál [22] megint a szinguláris terhek módszerét használtuk. Ha a kötelek találkozásánál a kapcsolati erőket csökkenteni kívánjuk, akkor célszerű főgörbületi vagy a geodetikus vonalakra illeszkedő hálót tervezni [23].

A kötélháló modelljét hosszú ideig használtuk ponyvaszerkezetek tervezéséhez [24] is, újabban tértünk át a membránmodell [25] használatára, mely

alkalmasabb a ponyvák leszabási mintájának meghatározására, azokból a ponyva anizotrop tulajdonságát is figyelembe véve a tényleges szerelési alak számítására.

A végeselem-módszer

Közben az 1960-as években megkezdődött a végeselem-módszer diadalútja. E módszer mérnöki megfontolásokból indult ki: osszuk fel a tárcsát vagy lemezt véges sok egyszerű háromszög vagy négyszög alakú elemre, ezeknél határozzuk meg a sarokponti elmozdulások és a sarokponti erők kapcsolatát, majd a közös sarokpontok elmozdulásait egyenlőnek véve, felírhatók a sarokpontok egyensúlyi egyenletei [26]. Ezt a nagy egyenletrendszert megoldva megkapjuk a csomópontok elmozdulásait, majd újra csak ez egyes elemekkel kell külön-külön foglalkozni.

A kezdeti sikerek után megindult az elemgyártás. A különféle szerkezeti típusokra rengeteg különböző elemet vezettek be. Voltak egy-, két- és háromdimenziós elemek, különbözhetett az elemek alakja, a kitüntetett pontok száma, a pontokban az elmozdulási szabadságfok, az illesztések pontossága. A vizsgálatot végezhették derékszögű, ferdeszögű, görbe vonalú, hengeres, gömbi, paraméteres, természetes stb. koordináta-rendszerben. Figyelembe lehetett venni vagy el lehetett hanyagolni egyes hatásokat, pl. a nyírási alakváltozást. Nagy változatosság lehet a feltételezett anyagegyenletekben. Lehetett integrálni analitikusan vagy a különböző numerikus módszerekkel. Bevezették a „végtelen véges elemeket". A kezdeti mérnöki intuíciót később a szigorú matematikai megközelítés váltotta fel, és ezt tanulják már a hallgatóink is [27, 28].

A tanszékünkön is elkészültek a gyakori tartószerkezetek (keret, tárcsa, lemez) statikai számításához szükséges programok. Kezdetben a tervezőintézetek számára a saját gépeinken számítottuk a problémáikat, majd az ő gépeikre telepítettük a programokat, később speciális célokra azokat továbbfejlesztettük. Most már a kis tervező kft.-knek is korszerű gépeken futó kitűnő programjaik vannak a napi feladatok megoldására.

Speciális problémák megoldása

Foglalkoztunk speciális problémákkal is. A hídszerű szerkezeteknél előnyös lehet a véges sávok módszere. E módszernél a kétváltozós bázisfüggvényeket két egyváltozós függvény szorzataként választják. Csak az egyik irányban osztják a tartományt véges részekre, a másik irányban egy ortogonális függvénysor első tagjait veszik fel [29], így a szerkezetre vonatkozó egyenletrendszer szét-

esik több, egymástól független, de jóval kisebb egyenletrendszerre. Az eredeti módszert Szilágyi továbbfejlesztette ferde, íves és többtámaszú hidakra is.

Roller [30] a kőzetösszletek vizsgálatánál figyelembe vette a kőzet húzásnak alig ellenálló sajátosságát és elasztoviszkózus tulajdonságát. Ezzel a modellel lehetett a bányaüregek hatására létrejövő elmozdulásokat és feszültségváltozásokat számítani. Jelentősen megváltoztatja a szükséges matematikai eszköztárat, ha az anyagegyenletekben nem sima függvények szerepelnek [31]. Bojtár [32] a lemezelemet több rétegből építette fel, és így figyelembe lehetett venni a vasbeton lemez acélbetéteinek és a húzott beton tönkremenetelének hatását is. A kompozit anyagok számítására is leggyakrabban helyettesítő, anizotrop anyagú modellt használnak [33]. Hasznos modell az építmények altalajának vizsgálatánál az ún. piramismodell, mely speciális rendben elhelyezkedő rugókból épül fel, és alkalmas akár síkbeli, akár térbeli feladatok elemzésére [34]. A rúdszerkezeteknél már bemutatott merev elemekből és rugós kapcsolatokból álló modell jól általánosítható panelszerkezetekre [35] is, sőt ez a modell a tényleges szerkezet felépítését is kiválóan tükrözi, ugyanis a szerkezet gyenge pontjai általában a panelek közti kapcsolatok, és a tönkremeneteli állapotban az elemek jó közelítéssel merevnek tekinthetők. Ez a modell alkalmas volt a panelvázas épületek vizsgálatára gázrobbanás esetén [36], melynél az esetleges progresszív összeomlás folyamatát is be lehetett mutatni a rugalmas–képlékeny állapotváltozás követésével.

Érdekes lehetőség a diszkrét elemekből álló szerkezetnek folytonos modellel való közelítése. A szabályos térbeli rúdszerkezetek csomópontjainak vizsgálatából differenciaegyenlet vezethető le. Ebből határátmenettel differenciálegyenletet kapunk [37]. Annak számítására pedig megint alkalmazható egy numerikus módszer, pl. a végeselem-módszer. Előfordulhat, hogy az eredeti ismeretlenszámnál jóval kevesebb ismeretlennel is megfelelő pontosságot kapunk.

Azonban más módon is ki lehet használni az eredeti szerkezet szabályos felépítését. A szerkezetet három rúdból álló, ún. triéderekből építjük fel, melyek mellett maradhatnak redundáns rudak is. A triéderekre épített számítási algoritmussal a teher növelése során kedvező módon, a triéderek esetleges módosításával követni lehet az egyes rudak stabilitásának elvesztését egészen a globális stabilitásvesztésig, amikor a szerkezet mechanizmussá válik [38].

Különleges feladatot jelent a szemcsés anyagok statikai vizsgálata [39, 40], mert ezek viselkedését erőteljesen befolyásolja a mikrostruktúrájuk. A jelenség jobb megértéséhez egy sok (bár a teljes szemcseszámhoz képest kevés) szemcséből álló részhalmazt választanak ki. Eddig főleg kétdimenziós modellt használtak, és a szemcséket az egyszerűség kedvéért kör alakúnak tekintették. Az

átmérőket a vizsgálandó közeg szemeloszlásának megfelelően választják. Már komoly gondot jelent egy stabilis kiindulási szemcseelrendezés felvétele is. Megkülönböztetik a laza és a kötött szemcsés anyagot. Az előbbinél az érintkező szemcsék között nyomóerő és ennek nagyságától függő súrlódási erő léphet fel. A kötött anyagoknál bizonyos határig húzóerő és nyomaték is átadódhat. A tartomány oldalfalán erő- vagy elmozdulási terheket működtetve számítható az állapotváltozás. Laza szemcsés anyagnál az egyes szemcsék nagy elmozdulásokat végezhetnek, a szemcsék elrendeződése is jelentősen megváltozhat. A numerikus vizsgálatok eredményeit felhasználva lehet definiálni az alakváltozási és a feszültségi tenzort, és kellő számú szimuláció után remélhetőleg javaslatot tenni valamilyen kontinuummodell anyagegyenleteire is. A szemcsék közti erők megjelenítéséről a fraktáljelleg is kimutatható.

A kötött anyagoknál a terhelés hatására létrejövő repedésterjedés is követhető. Elemezték a beton és a betonacél közti kapcsolatot is. Itt a kör alakú elemek között különböző típusú kapcsolatokat is lehet definiálni, így több kör összekapcsolásával is létrehozhatók az adalékanyag szemcséi vagy a betonacél. Ezeknél sokkal gyengébb kapcsolat van a kötőanyag elemei között, valamint az adalékanyag, a betonacél és a kötőanyag között [41].

A szemcsés anyagok vizsgálatához kapcsolódva említek meg bizonyos diszkrét geometriai problémákat. Ezek az elhelyezési és fedési problémák ugyan a matematikához tartoznak, de megoldásukhoz a rúdszerkezetek merevségének vizsgálatára és az állapotváltozásukra kidolgozott módszereket is használtunk. A Tammes-problémánál adott számú egyforma kört kell a gömbön optimálisan elrendezni. Az elrendezést szemléltető gráf egy rúdszerkezetnek tekinthető, és optimális elrendezésnél a szerkezetnek vagy egy részének merevnek kell lennie [42]. A duális probléma a gömb adott számú, egyforma körökkel való lefedése. Itt a gráf sokkal bonyolultabb, de a helyettesítő rúdháló az optimális elrendezésben sajátfeszültségi állapotban is lehet [43]. Ha nem köröket, hanem gömbi ötszögeket kívánunk a gömbön elhelyezni, akkor a sajátfeszültségi állapotban az elemekre nem közös metszéspontú, hanem szétszórt erőrendszer hat, és így a feladat sokkal bonyolultabb lesz [44]. Ezek az elhelyezések és fedések a természetben és több tudomány tárgykörében is előfordulnak.

Matematikai programozás

A matematikai programozás a matematikai eszköztár egy különálló, nagy csoportja, melynek gyakorlati alkalmazását ugyancsak a számítógépek tették lehetővé. A feladatokat matematikai szempontból osztályozhatjuk a független vál-

tozók, a célfüggvények és a feltételek típusa szerint. A független változók lehetnek

- valós folytonos,
- valós diszkrét,
- valószínűségi és
- fuzzy

változók is. A célfüggvények száma szerint megkülönböztethetjük az egy és a több célfüggvényes feladatokat. Valós változók esetén a célfüggvény lehet

- lineáris,
- kvadratikus,
- hiperbolikus,
- egyéb nemlineáris.

A valószínűségi változók esetén a célfüggvény eloszlásfüggvény lesz. A feltételek lehetnek egyenlőségi és egyenlőtlenségi feltételek. A bennük szereplő kifejezések lehetnek lineárisak vagy nemlineárisak.

Matematikai programozási feladatra juthatunk a tartószerkezetek optimális tervezésére [45], az állapotának meghatározására vagy annak megváltozására vonatkozó feladatoknál is [46].

Az állapotvizsgálati feladat például a képlékeny teherbírási határállapot vizsgálata, a beállási határállapot vizsgálata, amelyek linearizált képlékenységi feltételek esetén lineáris [47], egyébként nemlineáris programozási feladatra [48, 49] vezetnek. A feltételrendszer nemcsak szilárdsági, hanem elmozdulási vagy képlékeny alakváltozási megkötéseket is tartalmazhat [50]. Két test érintkezési feladatánál – az érintkezési nyomást, az érintkezési tartományt és a merevtestszerű elmozdulásra képes test eltolódásának mértékét változóknak tekintve, a testek közötti súrlódást elhanyagolva, az alakváltozásokat kicsinyeknek feltételezve – kvadratikus programozási feladatra jutunk [51]. Az anyagmodellben szereplő paraméterek identifikációjára is lehet a matematikai programozást használni [52].

Állapotváltozás vizsgálatára vonatkozó feladat például a rugalmas–képlékeny állapotváltozás, amely elsőrendű elmélet esetén kvadratikus, magasabb rendű elmélet esetén nemlineáris programozási feladatra vezet [53].

Ezek a feladatok egy minden adatában ismert szerkezetre vonatkoznak, és a célfüggvény a maximálandó teherparaméter vagy valamilyen minimálandó energiafüggvény. A feltételi rendszer pedig a képlékeny anyagmodell következtében egyenlőtlenségeket is tartalmaz, és a változók között is lehetnek előjelkorlátosak.

Az optimális tervezésnél a célfüggvény a szerkezet valamilyen optimálandó tulajdonsága, például a szerkezet súlya, térfogata, költsége, legnagyobb elmoz-

dulása. A tervezési változók lehetnek például adott szerkezeti elrendezés mellett a keresztmetszetek méretei, adott topológiai elrendezés mellett a csomópontok koordinátái vagy a szerkezet topológiájának adatai. Az érintkező testek határoló felületének megfelelő kialakításával elérhető, hogy az érintkezési nyomás maximuma minimális legyen. A megoldást lineáris programozási feladat szolgáltatta [54]. Fémszerkezetek optimális tervezésének átfogó elemzését adja [55], bemutatva a különböző mérnöki feltételeket és a megoldási módszereket is. Több célfüggvényes matematikai programozást használ [56] vasbeton keretek esetére. Ekkor nem egyetlen megoldás, hanem egy megoldáshalmaz adódik.

A sztochasztikus programozási feladatoknál valószínűségi változók lehetnek a tartószerkezet teherjellemzői [57] vagy az anyagjellemzői [58].

Jelenlegi irányok

A numerikus mechanika közelmúlti konferenciáin a fontosabb nagyobb témák a következők.

A végeselem-módszer hibaanalízise, az eredmények pontosítása. A pontosság fokozásának főbb típusai:

– Az elemszám növelése, illetve a geometriai finitizálás kedvezőbb felvétele. Egy, eredetileg közel egyenletes elemfelosztás esetén a feszültségkoncentrációk közelében egy elem alakváltozási energiája nagyságrendekkel különbözhet a távolabbi elemek alakváltozási energiájától. Az elemfelosztást ennek figyelembevételével fokozatosan változtatva, nagyon egyenetlen felosztáshoz jutunk, de az ismeretlen szám lényeges változtatása nélkül is sokkal pontosabb eredmény adódik. Például egy tanulmány [59] bemutat egy síkbeli modellt, melynél a passzív földnyomás hatását vizsgálták. Az egymást követő újabb hálózatok már a feszültségek ábrázolása nélkül is jól szemléltetik a várható csúszási lapot. Még bonyolultabb a helyzet, ha a probléma érintkezési feladattal is kombinált. Egy másik kísérletben [60] két majdnem merev elem közé benyomtak egy rugalmas testet. A benyomódás mértékétől erősen függ a célszerű elemfelosztás.

– A geometriai finitizálást meghagyva az egy elemen belül használt közelítőfüggvény fokszámát növelik a szükségletnek megfelelően.

– Az előző két módszert kombinálják.

A többféle szerkezeti elem kölcsönhatását komplexen lehet elemezni, ha közös végeselemes modellt alakítanak ki. Például [61] egy kétszintes téglából készült épületet kétdimenziós elemekből épít fel, az anyag rugalmas, de csak nyomásnak ellenálló. Az alatta lévő puha talajt háromdimenziós elemekből

építették fel. Kimutatták, hogy egy tíz méter mélységben létesítendő alagút fúrása milyen károkat okoz az épületben.

Nemcsak a végeselem-módszer használható teljesen általános geometriájú feladatok elemzésére, hanem általánosították a differenciamódszert is [62], melynél szabálytalan elrendezésű ponthalmaz esetén is fel lehet írni a különböző differenciaoperátorokat. Hasonló elven működik a japánok kidolgozta szabad hálózatú módszer [63] is, amely nagyon alkalmas a párhuzamos processzorú számítógépek által nyújtott előnyök kihasználására. Egy 64 processzoros HITACHI SR2201 gépen egy több mint egymillió szabadságfokú feladatot 20 perc alatt oldottak meg. A párhuzamos processzorú gépek megjelenése rövidebb futási időket tett lehetővé, de új feladatokat is jelentett. Az eljárásokat úgy kell átalakítani, hogy a processzorokat jól ki lehessen használni. A végeselem-módszer esetén a vizsgálandó terület kisebb tartományokra való bontása csak részben oldja meg a feladatot [64].

A párhuzamos processzorú gépek vagy a több gép összekapcsolásával létrehozott virtuális párhuzamos gépek előnyei jól használhatók az általunk kidolgozott letapogatásos szimplexmódszer esetén is. Ez a módszer egy n egyenletből álló $(n+1)$ ismeretlenes egyenletrendszer megoldáshalmazának közelítő meghatározására szolgál [65]. A vizsgálandó paraméter-tartományban szabályos rendszerben ponthálózatot veszünk fel. Ezekben a pontokban kiszámítjuk az egyenletrendszerben szereplő függvények értékeit. A pontokra szimplexeket illesztünk, ezekben a függvényeket lineárisan közelítjük. Így könnyen eldönthető, hogy keresztül megy-e a szimplexen valamelyik egyensúlyi út, avagy sem.

Ilyen feladatra jutunk például, ha a nyomott rúd egyensúlyi helyzeteinek meghatározásához a peremérték-feladatot egy olyan kezdetiérték-feladatnak tekintjük, melynél a rúd végén még bizonyos feltételeket is ki kell elégíteni. A rúd modelljének választható egy merev elemekből és rugalmas rugókból álló rúdlánc is [66], melynél az egyensúlyi helyzetek halmaza nagyon meglepő, bonyolult alakzat lesz. A rúdlánc térbeli kaotikus viselkedést mutat. Ezzel magyarázható a sok parazita egyensúlyi helyzet megjelenése. De a posztkritikus egyensúlyi utak között bizonyos rend is létrehozható, mert azok egy véges hosszúságú, de végtelen mélységű, szimbolikus dinamika segítségével címkézhetők. Ha a címkéknek csak a paritását nézzük, akkor egy önhasonló hierarchia szerint rendeződött halmazt kapunk [67]. Azt is vizsgálták, hogy milyen kezdőszögekhez és kitérésekhez nem rendelhető egyensúlyi rúdláncalak. Ezek az összes lehetséges kezdőszög és kitérés halmazában egy fraktált alkotnak [68].

A szimplexmódszer másik változata az útkövető eljárás. Ennél egy olyan szimplexből indulunk ki, melyen keresztülmegy a vizsgálandó egyensúlyi út.

A következő szimplexeket úgy kapjuk, hogy az előbbit tükrözzük arra az oldalára, melyre az egyensúlyi út kilépési pontja illeszkedik. Ezt a módszert alkalmaztuk rugalmas [69] és rugalmas-képlékeny anyagú keretek [70] egyensúlyi útjainak számítására, és használtuk-speciális érintkezési feladat esetén is [71]. Az utóbbi kettőnél jelentősen bonyolítja a számítást az, hogy új képlékeny csuklók, illetve érintkezési pontok keletkezése vagy korábbiak megszűnte megváltoztathatja a feladat dimenziószámát is.

Napjaink egyik gyorsan fejlődő tudományága a biomechanika. A végeselem-módszerrel elemezték a combcsontban a feszültségeloszlást természetes állapotban és a csípőprotézis elhelyezése után. Az elemek geometriai adatait és a csont sűrűségének változását CT-felvételek alapján lehet elkészíteni, a külső geometriát pedig többirányú röntgenkép felhasználásával [72]. Hiányzó fogakat pótolnak úgy is, hogy az állkapocsba beültetnek egy csavart, majd ehhez erősítik a pótlást. A csavar helyes kialakítását segítette az előzetes feszültséganalízis [73]. A szomszédos fogra ültetett konzolszerű pótlást, illetve a tartó fog maradványát és az azt körülvevő állkapocsrészt peremelemes módszerrel vizsgálták [74]. Ugyancsak a peremelemes módszert alkalmazták az agyban keletkező feszültségek számítására, ha a koponyát ütés érte [75].

Nemcsak a mechanikát használják a biológiában, hanem biológiai analógia alapján is készítenek algoritmusokat a mechanikában. Egyre többen foglalkoznak a neurális hálózatoknak a tartószerkezetek mechanikájában való alkalmazásával. Itt az agy működésének mechanizmusát szimulálják. A cellákat rétegekbe helyezik. A szomszédos rétegek cellái közt kapcsolatot tételeznek fel. A tanulási folyamatban sok eset bemenő és az elvárt kimenő adatait közlik a géppel. Ebből a gép a kapcsolatok paramétereit meghatározza anélkül, hogy a be- és kimenő adatok között fennálló összefüggésről előzetes információja lett volna [64, 76].

Szintén biológiai analógiára épül a genetikus algoritmus [64]. Ebben a többparaméteres rendszert a következő lépésekben optimálják:

– A paramétereknek véletlenszerűen néhány értéket választanak kettes számrendszerben. Ez a szülők generációja.

– A szülőket pároztatják, a paraméterérték néhány bitjét az egyik szülőtől, a többit a másik szülőtől örökli az utód. Ez a következő generáció.

– Néha egy-két bit értékét megváltoztatják, hogy a mutáció jelenségét szimulálják.

– Az új generáció tagjainál meghatározzák az optimálandó függvény értékét. Ezekhez valószínűségeket rendelnek, úgy, hogy a jobb függvényértékekhez nagyobb valószínűség tartozzék.

– Az előző valószínűségeket figyelembe véve véletlenszerűen kiválasztanak a szülők számával egyező számú egyedet. Ezekkel a második lépéstől kezdve az eljárás folytatható.

Néhány generáció után a legéletképesebbek, vagyis nagy valószínűséggel a legjobb megoldásokat szolgáltató paraméterértékek választódnak ki. Az eljárás jól ki tudja használni a párhuzamos számítógépek előnyeit.

A numerikus mechanika számára is nagyszerű lehetőségeket nyújtanak a szimbolikus programozási nyelvek [77], például a FORMAC, MACSYMA, MAPLE, muMATH, MATHEMATICA, REDUCE. Ezek a programok nemcsak numerikus műveletek elvégzésére képesek, hanem a változókkal mint paraméterekkel is tudnak műveleteket végezni, megkönnyítve ezzel a matematikai levezetéseket, egyszerűbbé téve a sorfejtésnél a magasabb fokú tagok hatásának figyelembevételét, a modellek paraméter-vizsgálatát. Így lehetett egy egyszerű tartónál a Göbner-bázis használatával az összes egyensúlyi utat megtalálni [78] vagy a katasztrófaelmélet felhasználásával a tökéletlenség-érzékenységi felület egyenletét meghatározni [79].

Zárszó

A számítógépek fejlődése – amint láttuk – forradalmi változásokat hozott a tartószerkezetek számításában. Az elsősorban mennyiségi változásokat jelentő számítási lehetőségek kialakulása (pl. nagyméretű egyenletrendszerek megoldási lehetősége) minőségi változásokat eredményezett. Több olyan elméletet, mely az irodalomban már jóval korábban megjelent, csak most lehetett gyakorlati célokra is felhasználni, de sok új elmélet kifejlesztésének is a számítástechnika fejlődése adta meg a kezdő lökést.

Biztosan vannak, akik azt gondolják, hogy ma már olyan fejlett programok kaphatók, amelyekkel a gyakorlatban előforduló minden fontosabb feladat megoldható. Lassanként esetleg a drága kísérletek is feleslegessé válnak, minden szimulálható már a számítógépeken, sőt a mérnöknek már gondolkoznia sem kell, elegendő a számítógép billentyűzetét nyomkodnia.

Valóban hatalmas volt a fejlődés az elmúlt évtizedekben, de nem állhatunk meg, nincs még itt a Kánaán. A legtöbb program még csak ellenőrzi, hogy a felvett geometriájú és szilárdságú modell el tudja-e viselni a felvett terheket vagy előírt kombinációikat. De ki mondja meg, hogy milyen szerkezetet válasszunk, hogyan válasszuk meg a kiindulási adatokat, milyen matematikai modellt vegyünk fel, milyen vizsgálatokat végeztessünk el, milyen közelítő módszert használjunk a megoldásához, hogyan ellenőrizzük az eredményeket? – hiszen a felhasználó mérnökön van a felelősség. Sokkal veszélyesebb egy

helytelenül választott modellel kapott számítógépes eredmény, mint egy nagyon durva modellel elvégzett közelítő számítás, mert az előbbiekben hajlandók vagyunk feltétel nélkül bízni, az utóbbinál tudjuk, hogy csak közelítettük az értékeket.

Irodalom

1. Egerváry J.: Mátrix-függvények kanonikus előállításáról és annak néhány alkalmazásáról. *MTA, III. Osztály Közleményei*, 1953, III (4).
2. Szabó J.: A térbeli tartórács egyenlete. Építéstudományi Intézet, *Tudományos Közlemények*, 1964, 34. köt. Budapest.
3. Nagy T.: Síkbeli feladatok gépi számításának tapasztalatai. *Mélyépítéstudományi Szemle,* 1966, XXVI (3), 132–138.
4. Szabó J.: A mátrixelmélet alkalmazása egyes szilárdságtani problémákat leíró parciális differenciálegyenletek közelítő megoldásánál. *Matematikai Kutató Intézet Közleményei,* 1956, I/4, 623–631.
5. Szabó J., Nagy T.: A Blaha Lujza téri aluljáró födémlemezének statikai ellenőrzése. *Mélyépítéstudományi Szemle,* 1966, XXVI (11), 489–496.
6. Gáspár Zs., Tassi G.: Vasbeton sarok-konzollemez számítása és vizsgálata. *Mélyépítéstudományi Szemle,* 1971, XXI (4), 178–180.
7. Szabó, J., Rózsa, P.: Die Matrizengleichung von Stabkonstruktionen (im Falle kleiner Verschiebungen). *Acta Techn. Hung.,* 1971, 71 (1–2), 133–148.
8. Kurutzné Kovács M.: Vegyesen kapcsolt statikailag határozatlan rúdszerkezetek gépi számításának tapasztalatai. *Építés–Építészettudomány*, 1973, IV (3–4), 327–343.
9. Kurutz, M.: Computer calculation of frameworks composed of thin-walled open sections. *Acta Techn. Hung.,* 1977, 84 (3–4), 269–279.
10. Kurutz, M.: Analysis of plastic load capacity of plane frameworks by kinematic loadings. *Periodica Polytechnica Civ. Eng.,* 1974, 18 (1–2), 71–81.
11. Szabó, J.: The equation of state-change of structures. *Periodica Polytechnica Mech. Eng.,* 1973, 17 (1), 55–71.
12. Szabó, J., Rózsa, P.: Grosse Verschiebungen von Stabkonstruktionen. *Acta Techn. Hung.,* 1972, 73 (1–2), 53–60.
13. Gáspár Zs.: *Rugalmas rúdszerkezetek nagy elmozdulásának vizsgálata.* Kandidátusi értekezés, Budapest, 1976.
14. Gáspár Zs.: Kétcsuklós másodfokú parabola alakú ívtartók stabilitásvizsgálata. *Mélyépítéstudományi Szemle,* 1972, XXII (1), 30–35.
15. Gáspár, Zs.: Stabilitätsprüfung von Stabkonstruktionen. *Acta Techn. Hung.,* 1972, 72 (3–4), 315–322.
16. Tarnai, T., Popper, Gy.: Solution of flexural-torsional problem of beams by series expansion in eigenfunctions of quadratic operator pencils. *Acta Techn. Hung.,* 1979, 89 (1–2), 237–254.
17. Popper, Gy., Gáspár, Zs.: A numerical method for the solution of the eigenvalue problem of damped vibrations. *Periodica Polytechnica Civ. Eng.,* 1974, 18 (1–2), 103–107.
18. Györgyi J.: Rúdszerkezetek önrezgésszámítása közelítő dinamikai elmozdulásfüggvények segítségével. *Építés–Építészettudomány,* 1974, X, (3–4), 317–330.

19. Popper Gy., Gáspár Zs.: Numerikus módszer m-ed fokú λ-mátrix sajátérték-feladatának megoldására. *Műszaki Tudomány,* 1979, 57 (1–2), 49–56.
20. Gáspár, Zs., Popper, Gy.: Solution of the algebraic eigenvalue problem by division into cells. *U. S. S. R. Comp. Math. and Math. Phys.,* 1981, 21 (2), 4–11.
21. Szabó, J., Berényi, M.: Numerical analysis of rectangular cable nets. *Acta Techn. Hung.,* 1972, 72 (3–4), 257–271.
22. Szabó, J., Gáspár, Zs.: Berechnung des auf Randkabel gespannten rechtwinkligen Seilnetzes. *Acta Techn. Hung.,* 1974, 77 (4), 365–378.
23. Gáspár, Zs.: Nach Hauptkrümmungslinien konstruirtes Seilnetz. *Acta Techn. Hung.,* 1976, 83 (1–2), 103–116.
24. Galaskó, Gy., Gáspár, Zs., Nouri-Baranger, T., Leon, J. C., Trompette, P., Veron, P.: Comparison of tent structures calculation in Hungary and France. *Acta Techn. Hung.,* 1995–96, 107 (1–2), 27–36.
25. Hincz K., Gáspár Zs.: Ponyvaszerkezetek szerelési alakjának meghatározása. *Építés–Építészettudomány,* 1998, XXVII (1–2), 41–67.
26. Argyris, J. H.: Matrix displacement analysis of plates and shells. *Ingenieur–Archiv,* 1966, XXXV, 102–142.
27. Popper Gy.: *A végeselem-módszer matematikai alapjai.* Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1985.
28. Bojtár I., Gáspár Zs.: *Tartók statikája IV. A végeselem-módszer.* Műegyetemi Kiadó, Budapest, 1992.
29. Szilágyi, Gy.: Inhomogeneous boundary conditions for finite strips. *Periodica Polytechnica Civ. Eng.,* 1981, 25 (3–4), 227–241.
30. Roller B.: Kőzetösszletek numerikus állapotvizsgálata. *MTA X. Osztályának Közleményei,* 1976, 9 (3–4), 217–244.
31. Kurutz, M.: Postbifurcation equilibrium paths due to nonlinear configuration-dependent conservative loading by using nonsmooth analysis. *J. of Mechanics of Structures and Machines,* 1997, 25 (4), 445–476.
32. Bojtár, I.: Analysis of spatial plate structures. *Periodica Polytechnica Civ. Eng.,* 1979, 23 (2), 135–147.
33. Kollár, L. P., Springer, G. S.: Stress analysis of anisotropic laminated cylinders and cylindrical segments. *Int. J. of Solids and Structures,* 1992, 29, 1499–1517.
34. Kaliszky, S., Galaskó, Gy.: Numerical applications of the pyramid model of subgrade analysis. *Periodica Polytechnica Civ. Eng.,* 1976, 20 (3–4), 63–81.
35. Bojtár, I., Wolf, K.: Discrete analysis of multistorey buildings, with respect to joint elasticity, *Periodica Polytechnica Civ. Eng.,* 1981, 25 (3–4), 133–142.
36. Kaliszky S., Nédli P., Tornyos Á., Wolf K.: Panelvázas szerkezetek dinamikai vizsgálata gázrobbanás esetén. *Építés–Építéstudomány,* 1986, XIX (3–4), 337–366.
37. Kollár, L., Hegedűs, I.: *Analysis and design of space frames by continuum method.* Akadémiai Kiadó, Budapest, 1985.
38. Szabó, J., Tarnai, T.: Analysis of critical and post-critical states of pin-jointed double-layer space grids fitted to surface of double curvature. *Journal of the International Association for Shell and Spatial Structures,* 1998, 39, 91–95.
39. Bojtár, I., Bagi, K.: Numerical analysis of loose and bonded granular materials. *Mechanics of Materials,* 1993, 16, 111–118.

40. Bagi, K., Bojtár, I.: Numerical analysis of higher-order continua description of granual assemblies. In *Proc. of the fourth European Conf. on Numerical Methods in Geotechnical Engineering.* Springer, Wien, 1998, 253–262.
41. Ledniczky, K., Bojtár, I.: Numerical investigation of steel stress distribution and bond stress-slip relationship of reinforced concrete. *Acta Techn. Hung.,* megjelenés alatt.
42. Tarnai, T., Gáspár, Zs.: Improved Packing of equal circles on a sphere and rigidity of its graph. *Math. Proc. of the Camb. Phil. Soc.* 1983, 93 (2), 191–218.
43. Tarnai, T., Gáspár, Zs.: Covering a sphere by equal circles, and rigidity of its graph. *Math. Proc. of the Camb. Phil. Soc.,* 1991, 110, 71–89.
44. Tarnai, T., Gáspár, Zs., Szalai, L.: Pentagon packing models for „all-pentamer" virus structures. *Biophysical Journal,* 1995, 69, 612–618.
45. Kaliszky S.: Tartószerkezetek optimális tervezése. *Építés–Építészettudomány,* 1991, XXIV (1–2), 3–32.
46. Kaliszky S.: Képlékenységtan és matematikai programozás. *Építés–Építészettudomány,* 1996–97, XXVI (1–2), 3–30.
47. Nédli, P.: Plastic limit analysis of spatial large panel structures. *Periodica Polytechnica Civ. Eng.,* 1989, 33 (3–4), 171–181.
48. Nédli, P.: Elastic-plastic analysis of frames in case geometrical nonlinearity. *Acta Techn. Hung.,* 1995–96, 107 (1–2), 99–108.
49. Vásárhelyiné Szabó A., Grósz M.: Kontinuumok rugalmas-képlékeny állapotváltozásának vizsgálata nemlineáris programozással. *Építés–Építészettudomány,* 1986, XIX (3–4), 393–403.
50. Kaliszky, S.: Elasztoplastic analysis with limited plastic deformations and displacements. *Mech. Struct. & Mach.,* 1996, 24 (1), 39–50.
51. Páczelt I., Nándori F., Ecsedi I.: Néhány síkrugalmassági feladat megoldása kvadratikus programozás segítségével. *Műszaki Tudomány,* 1982, 62, 147–177.
52. Kaliszky, S., Popper, Gy., Lógó, J., Károlyi, Gy.: Identification of bilinear material models of nonlinear beams on nonlinear foundation. *Computer Assisted Mechanics and Engineering Sciences,* 1996, 3, 45–53.
53. Vásárhelyi, A., Lógó, J.: Mathematical modelling of processes in mechanics. *Structural Optimization,* 1994, 8, 138–144.
54. Páczelt I.: Az érintkezési nyomás megoszlásának optimálása. *Műszaki Tudomány,* 1980, 60, 111–146.
55. Farkas, J., Jármai, K.: *Analysis and optimum design of metal structures.* A. A. Balkema, Rotterdam, 1997.
56. Lógó, J., Vásárhelyi, A.: Pareto optima of reinforced concrete frames. *Periodica Polytechnica Civ. Eng.,* 1988, 32 (1–2), 87–96.
57. Vásárhelyiné Szabó A.: Panelszerkezetek határállapot-vizsgálata sztochasztikus terhek esetén. *Építés–Építészettudomány,* 1982, XV (1–2), 129–136.
58. Vásárhelyi, A.: Limit analysis and optimal plastic design by stochastic programming with uncertainties of material's quality. *Mech. Struct. & Mach.,* 1987, 15 (2), 153–165.
59. Hicks, M. A.: Adaptive mesh simulation of passive earth pressure failure. In *Proc. of the fourth European Conf. on Numerical Methods in Geotechnical Engineering.* Springer, Wien, 1998, 493–502.
60. Wriggers, P., Scherf, O.: Adaptive methods for contact problems. In *Proc. of the XIII Polish Conference on Computer Methods in Mechanics.* Poznań, 1997, 63–78.

61. Augarde, C. E., Burd, H. J., Houlsby, G. T.: Some experiences of modelling in soft ground using three-dimensional finite elements. In *Proc. of the fourth European Conf. on Numerical Methods in Geotechnical Engineering.* Springer, Wien, 1998, 603–612.
62. Krok, J., Orkisz, J.: Unified approach to the adaptive FEM and generalized FDM. Concept and tests. In *Proc. of the XIII Polish Conference on Computer Methods in Mechanics.* Poznań, 1997, 653–660.
63. Yagawa, G., Yamada, T., Furukawa, T.: Parallel computing with free mesh method: a kind of Meshless FEM. In *IUTAM Symposium on Discretization Methods in Structural Mechanics.* Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1999, 165–172.
64. Topping, B. H. V., Sziveri, J., Bahreininejad, A., Leite, J. P. B., Cheng, B.: Parallel processing, neural networks and genetic algorithm. In *Proc. of the XIII Polish Conference on Computer Methods in Mechanics.* Poznań, 1997, 35–61.
65. Gáspár, Zs., Domokos, G., Szeberényi, I.: A parallel algorithm for the global computation of elastic bar structures. *Computer Assisted Mechanics and Engineering Sciences,* 1997, 4 (1), 55–68.
66. Domokos, G., Holmes, P. J.: Euler's problem, Euler's method and the standard map. *J. of Nonlinear Sci.,* 1993, 3, 109–151.
67. Károlyi Gy., Domokos, G.: Symbolic dynamics of infinite depth: finding global invariants for BVPs. *Physica D,* 1999, 134, 316–336.
68. Károlyi, Gy.: *Examination of spatial chaotic equilibrium states of chains.* Doktori (PhD) disszertáció, BME, 1998.
69. Domokos, G., Gáspár, Zs.: A global, direct algorithm for path-following and active static control of elastic bar structures. *Mech. Struct. and Mach.,* 1995, 23 (4), 549–571.
70. Gáspár, Zs., Nédli, P.: Global numerical analysis of elasto-plastic frames. *Computer Assisted Mechanics and Engineering Sciences,* 1998, 5 (1), 93–100.
71. Domokos, G., Holmes, P., Royce, B.: Constrained Euler Buckling. *J. of Nonlinear Sci.,* 1997, 7, 281–314.
72. Polgár, K.: Stress analysis of artificial joints, inplants and bone – An interface of mechanics and medicine. In *Proc. of 1st Int. PhD Symposium.* Technical University of Budapest, 1996, 178–182.
73. Polgár, K., Bojtár, I.: Finite element analysis of screw-type dental implants. *Acta Techn. Hung.,* megjelenés alatt.
74. Lovas, A.: Some applications of the boundary element method in dental mechanics. In *Proc. of the Second World Congress of Hungarian Dentists.* Budapest, 1996.
75. Lovas, A.: Mechanical models of the human skull-brain system. *Acta Techn. Hung.,* 1995–96, 107 (1–2), 83–97.
76. Mucha, G., Waszczyszyn, Z.: Hybrid neural network/Computational program for bending analysis of elastoplastic beams. In *Proc. of the XIII Polish Conference on Computer Methods in Mechanics.* Poznań, 1997, 949–956.
77. Tummarakota, S., Junghsen, L.: Symbolic finite element modeling of structural systems. *J. Symbolic Computation,* 1996, 22, 105–119.
78. Gáspár, Zs., Károlyi, Gy., Popper, Gy.: Application of Gröbner basis theory to find global equilibrium paths of a simple arch. *Acta Techn. Hung.,* 1995–96, 107 (1–2), 39–47.
79. Kurutz, M., Gáspár, Zs.: Imperfection-sensitivity of stable-symmetric bifurcation model by using classical and catastrophe theory methods. *Computer Assisted Mechanics and Engineering Sciences,* közlésre beküldve.

Haszpra Ottó
az MTA levelező tagja

Néhány hidraulikai probléma a vízépítésben

Elhangzott 1999. április 29-én

Bevezetőként mindenekelőtt szeretnék köszönetet mondani a Magyar Tudományos Akadémiának azért a megtiszteltetésért, hogy levelező tagjává választott. Illő azonban, hogy egyúttal megemlékezzek azokról a kiváló emberekről is, akik egyéniségem és érdeklődési köröm kialakulásához – és ezzel további pályafutásom eredményességéhez – meghatározóan hozzájárultak, és akik, sajnos, már nincsenek az élők sorában.

Gondolok elsősorban szüleimre, akiknek kitartó áldozatvállalása tette lehetővé, hogy iskoláimat elvégezhessem. A Szent István téri elemi iskolában három kitűnő tanító – a mindig kedves Ivanics Ilma néni, a „szigorú, de igazságos" Doromby Endréné (Manci néni) és Szupkay Imre (Imre bá') cserkészparancsnok –, a Bolyai, majd az azt magába olvasztó Berzsenyi Gimnáziumban – számos más, mély hivatástudattal nevelő tanárom mellett – Tóth József cserkészparancsnok, Lányi Ernő magyar-, Tőrös Béla történelem-, Cser Imre fizikatanár és – bár személyesen nem ismertem, de kitűnő fizikatankönyve révén – Öveges József gyakorolták rám a legmélyebb hatást. Az utóbbi kettő ébresztette fel vonzódásomat a mérnöki pálya iránt. A műegyetemen a matematikus Egerváry Jenő kiváló előadásai és a vízépítő Németh Endre sokoldalú tudása nyűgöztek le elsősorban. Első munkahelyemről, az egykori Közlekedési Műszaki Egyetemről a széles kultúrájú Kovács Vilmos dékánhelyettest, második munkahelyemről, a VITUKI-ból a kutatói pályám szabad kibontakozását támogató Bogárdi János későbbi akadémikust és a már kortársamnak számítható, kiváló kísérletező Győrke Olivér barátomat kell hálával felidéznem.

Köszönettel tartozom azonban azoknak a felsorolhatatlanul nagyszámú és szerencsére még élő s részben még igen aktív évfolyamtársaimnak, tanáraimnak, közvetlen vagy közvetett főnökeimnek, munkatársaimnak, beosztottaimnak is, akik – idehaza és külföldön – tudásukkal, közreműködésükkel, lehetőségek biztosításával és jó légkör teremtésével segítették és segítik tudományos, szakmai és oktatási tevékenységemet. Bizonyára nem érzi magát senki mellőzve, ha a legkiválóbbat mégis név szerint említem: Mosonyi Emil akadémikust.

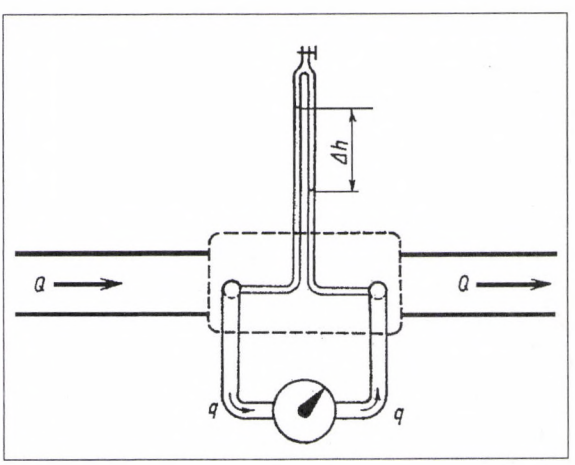
*

A következőkben csak a hidraulika és a vízépítés területére eső érdekesebb kutatásaimról szeretnék beszámolni, amelyek részben az utóbbi négy évtizedben folytak, részben – hogy tréfás hangzatossággal szóljak – már átnyúlnak a harmadik évezredbe.

1. Vízhozam- és vízmennyiségmérés

1.1. Mellékáramú vízmennyiségmérés kvadratikus vízhozam-egyenletű bukóval (Haszpra 1964a, 1965b,d)

A mellékáramú vízmennyiségmérés (vízhozam-összegező mérés) jól ismert módszer volt csövekben, illetve nyomás alatti nyílásokon keresztülfolyó víz mérésére (*1. ábra*). Az 1960-as évek elején vetettem fel magamnak a kérdést, lehetne-e ezt a módszert szabad felszínű vízfolyásokban a szabad vízfelszín megszakítása – vagyis az esetleges uszadék megakasztása – nélkül is alkalmazni (*2. ábra*).

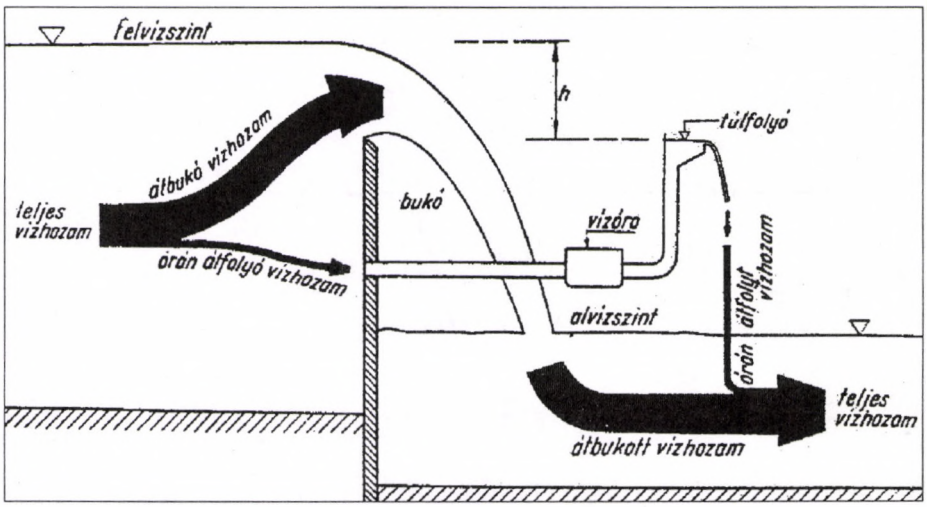


1. ábra. Csőben áramló vízmennyiség mellékáramú mérése. A szaggatva körülhatárolt rész valamilyen nyomásszintkülönbséget létrehozó elem: mérőperem, Venturi-cső, könyökcső stb.

Kézenfekvőnek látszott, hogy ezt egy

$$h = CQ^2$$

kvadratikus vízhozamegyenletű bukó felvize és egy olyan túlfolyó közé kapcsolt vízmérő órával lehetne megvalósítani, melynek vízszintje egyezik a bukóél alsó pontjának (illetve vízszintes élének) szintjével,

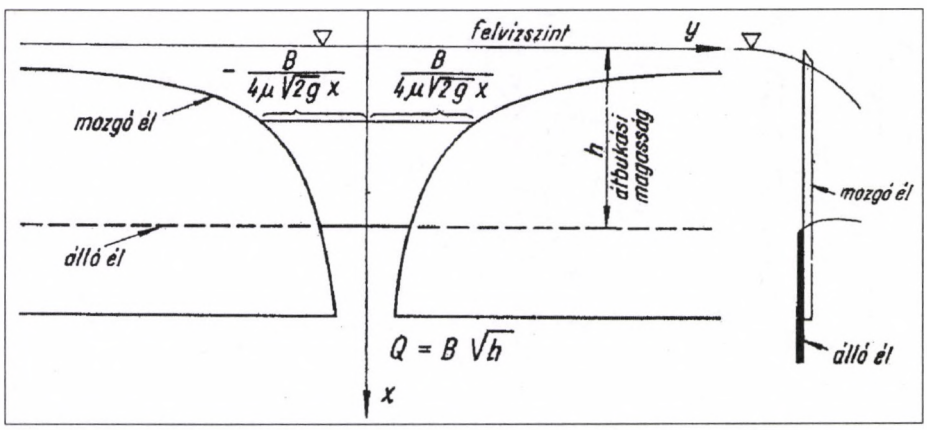


2. ábra. Bukón átömlő vízmennyiség mellékáramú mérése

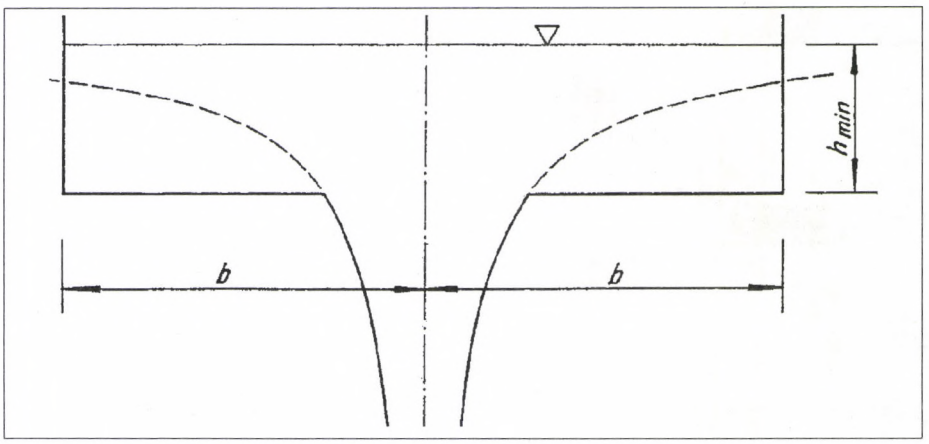
mivel a közönséges vízmérő órák által okozott esésveszteség közelítőleg a vízhozam négyzetével arányos. A kvadratikus bukó nyílásának változó b szélességét meghatározza a

$$(Q=) \qquad Bh^{1/2} = \mu\sqrt{2g}\int_0^h b(x)\sqrt{x}\,dx$$

integrálegyenlet, ahol Q az átbukó vízhozam, C, illetve B valamely tetszőlegesen adott (Q, h) értékpárral előírt arányossági együtthatók (például

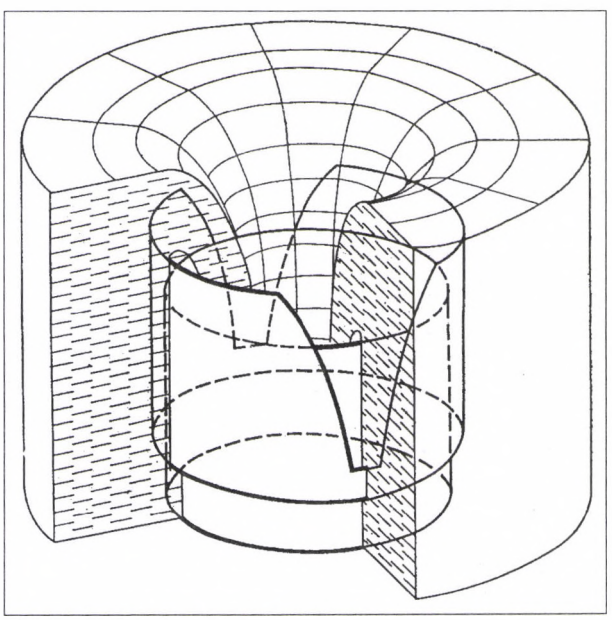


3. ábra. Kvadratikus vízhozam-egyenletű, hiperbolaélű úszó bukó



4. ábra. Véges méretű, hiperbolaélű úszó bukó

$B = C^{1/2} = Q_{max} / h_{max}^{1/2}$), x a felvízszint alatti mélység, h az átbukási magasság a bukóél legalsó pontja felett, b a bukónyílásnak x függvényében változó szélessége, g a nehézségi térerősség, μ a bukó vízhozamtényezője.



5. ábra. Hengerbe vágott, véges méretű, hiperbolaélű úszó bukó

Az integrálegyenlet gyakorlatban megvalósítható megoldása (*3. ábra*) egy vízszintes fix bukóélből és egy, vízszintes aszimptotájával a felvízszinthez kötött – vagyis azzal együtt mozgó – kettős hiperbola alakú bukóélből áll, mely utóbbinak változó b nyílásszélessége a mindenkori felvízszinttől lefelé irányuló x koordináta függvényében:

$$b = B / (2\mu\sqrt{2g}\, x).$$

A végtelenbe nyúló él felső szakasza véges szélességű négyszöggel

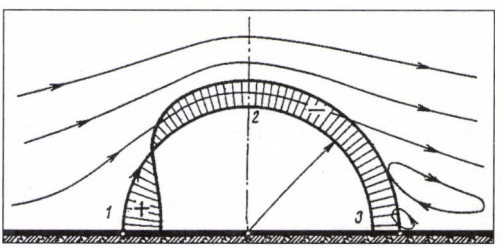
helyettesíthető (*4. ábra*), amelyen a mérni kívánt minimális vízhozam megy át. Ennél nagyobb vízhozamokra a kvadratikus összefüggés már érvényes. A véges szélességű kvadratikus bukó nyílása – a vízszintes erőhatások kiegyensúlyozása végett pl. két félszélességű bukónyílás összetételével – hengerfelületből is kivágható (*5. ábra*), s ez felvízi úszókhoz rögzítve együtt mozoghat a felvízszinttel.

Az integrálegyenlet általános megoldását Dux Erik határozta meg, amelyből ugyan nem származott más realizálható bukóalak, de ezzel a probléma matematikai oldalát teljesen feltárta.

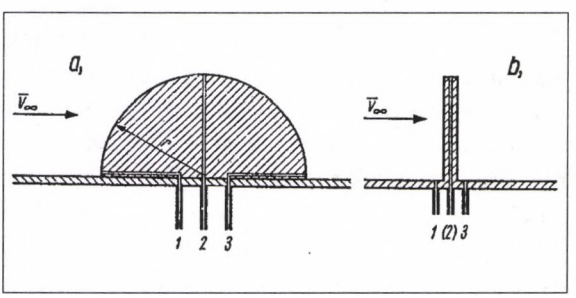
Még megemlítem, hogy az integrálegyenlet határmegoldása egy h mélységben levő, véges keresztmetszetű, ugyanakkor elenyészően kicsiny magasságú és végtelen szélességű nyílás, amelynek vízhozamegyenlete természetesen $Q = B\sqrt{h}$, de az átömlés nem szabad felszínű.

1.2. A felületi mérőfej (Haszpra, 1963, 1964a,b, 1965a,d)

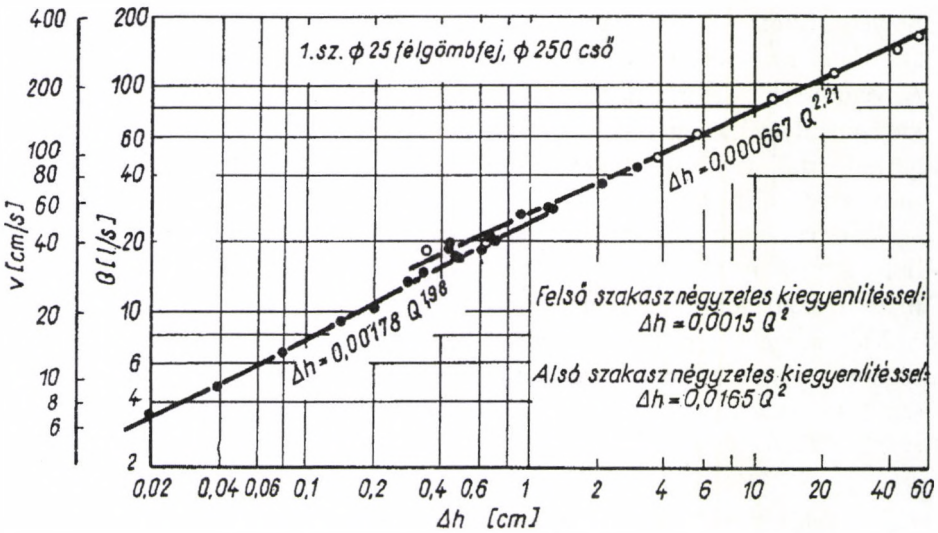
A *felületi mérőfej* elnevezésű, a VITUKI-ban kidolgozott szolgálati találmányom csövekben, illetve cső vagy csatorna alakú műtárgyak belső falán elhelyezhető, viszonylag kis méretű, ezért mérési energiaveszteséget gyakorlatilag nem okozó, félgömb, félhenger vagy torlasztólap alakú kiemelkedés, amelynek közelében módosul az áramkép és a nyomáseloszlás, így valamely két pontja közötti nyomásszintkülönbség mérése lehetővé teszi a vízhozam számítását vagy akár elektronikus összegzését (*6–8. ábra*). Hitelesítés esetén pontossága megfelel például egy szokásos



6. ábra. Az áramkép és a nyomásszintváltozás jellege falra erősített félgömb körül turbulens áramlásban



7. ábra. a) Félgömb vagy félhenger és b) torlasztólap alakú felületi mérőfejek csőfalon. Az a) *esetben az* 1 *és* 2, *a* b) *esetben az* 1 *és* 3 *jelű megcsapolások közt mérik a nyomásszintkülönbséget. A v_∞ a mérőfej jelenléte nélküli sebességet jelöli*



8. ábra. Felületi mérőfej hitelesítési ábrája

Pitot-csőének, laboratóriumi vízhozammérési igények kielégítésére is használtuk, elsősorban igen nagy vízhozamokhoz. (Vízhozamegyenletét elméleti alapon is meghatároztuk az abszolút érdesség, a csőátmérő és a mérőfejmagasság ismeretében, a Prandtl-féle logaritmikus sebességeloszlási összefüggés felhasználásával.)

2. Energiatörés

2.1. A duhoki völgyzáró gát árvízi túlfolyója és törttengelyű csillapítómedence-rendszere (Haszpra–Kalina–Papp, 1982; Papp, 1993; Hayde, 1995)

Tudományos exportmunkáim közül a legérdekesebb az iraki *duhoki völgyzáró-gátas tározó* (*9–11. ábra*) műtárgyainak modellvizsgálata volt, amelyet a Vízépítési Tanszéken végeztünk el 1980–82-ben.

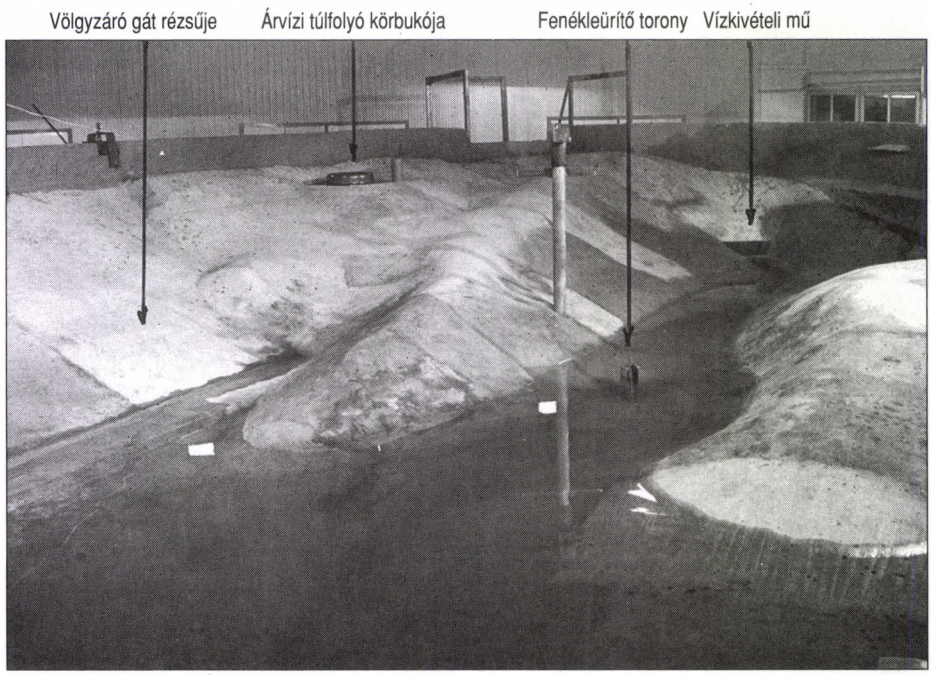
Már a 810 m^3/s víznyelésű tölcséres árvízi túlfolyó körbukója felvízi környezetének átalakításával (*12. ábra*) megtakarítottunk annyi sziklamunkát, amelynek értéke az összes modellkísérlet költségét fedezte. A tervező ugyanis a hegyoldalba helyezte a túlfolyót, és az irodalomban megszokott módon (Slisskij, 1979) nagy öblözetet termeltetett volna ki körülötte a sziklából. Mi



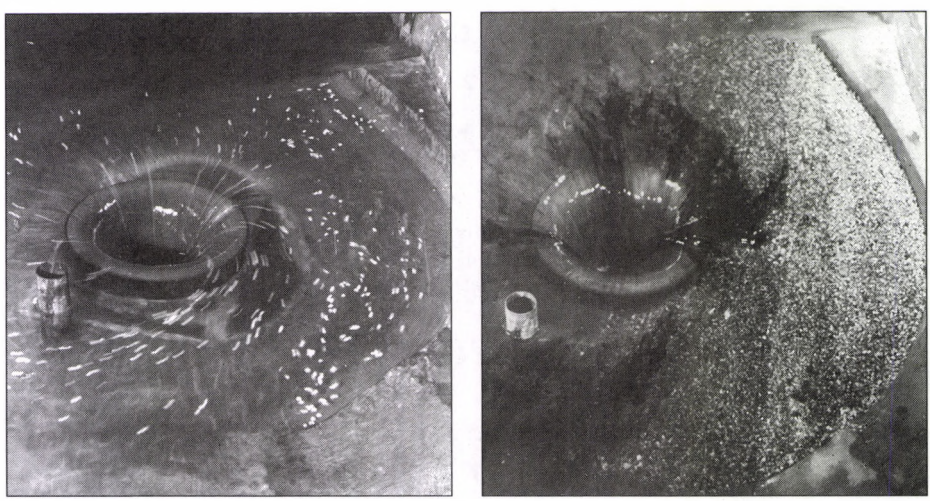
9. ábra. A Duhok folyó völgye



10. ábra. A duhoki völgyzáró gát építés közben



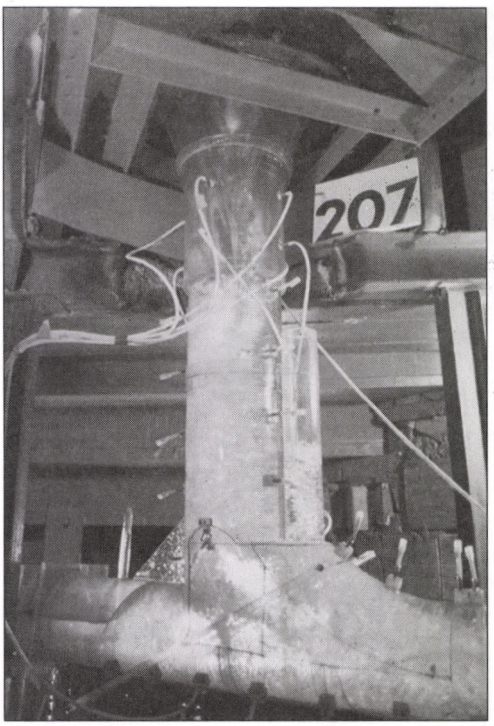
11. ábra A duhoki tározó 1:50 méretarányú modellje az egyes műtárgyakkal. (A középső, kereszt alakú oszlop csak az áthidaló pallók alátámasztására szolgál)



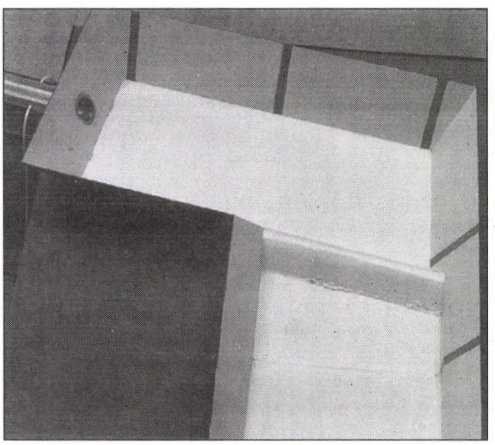
12. ábra. Áramképek: balra az öblözetes, jobbra az öblözet nélküli árvízi túlfolyó felvízi környezetében

megállapítottuk, hogy az öblözet java része holttér, elhagyása nem befolyásolja észlelhetően a túlfolyótölcsér kapacitását, vagyis teljesen fölösleges. Ezért javasoljuk a túlfolyó 10 méterrel beljebb helyezését és a hegyoldalnak egy pusztán sík rézsűvé való csekély lenyesését.

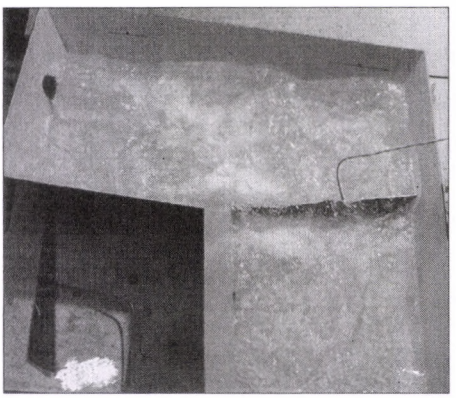
A túlfolyó 70 m magas ejtőaknáján (*13. ábra*) és az azt követő, kb. 400 m hosszú alagúton ugyancsak javasoltunk módosításokat – pl. a kavitáció elkerülésére –, de hidraulikailag legérdekesebbnek és leginkább újszerűnek az alagutat követő, két medencéből álló *törttengelyű energiatörő műtárgy* kialakítását tekintem. A bolgár tervezők eredeti elgondolású – az irodalomban (US Bureau..., 1965; Grišin, 1979) nem szereplő – változata (*14. ábra*) a műtárgyból az alvízi mederbe való kilépés bal oldalán + 10 m/s, jobb oldalán – 3 m/s sebességet eredményezett. Ezt a természetes kőgörgeteges alvízi meder sem bírhatta volna. Vizsgálataim során a beömlő alagút excentrikus elhelyezésével, a felső medence oldalbukója tengelyirányának megváltoztatásával és ez utóbbi eredetileg vízszintes koronájának megfelelő lejtősítésével (*15–17. ábra*) el lehetett érni, hogy kis és nagy árvizeknél egyaránt homogénnek tekinthető sebességeloszlású, 4...5 m/s sebességű áramlással lépjen ki a víz a



13. ábra. A túlfolyó aknájának végleges változata



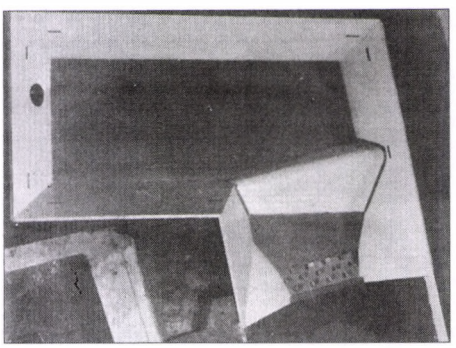
14. ábra. Az energiatörő medencerendszer első változata (1:140 méretarányú modell)



15. ábra. Előkísérletek az 1:140 *méretarányú modellen*

második energiatörő medencéből a természetes alvízi folyómederbe (*18. ábra*). Egyébként a medencében kialakuló fenéknyomás- és fenéksebesség-vizsgálatok alapján azt is meghatároztuk, hogy a medencefenék építésénél mely területeken mekkora érdesség engedhető meg a kavitációs erózió elkerülése céljából (*19. ábra*).

Ezzel a megoldással nagy sikert arattunk az iraki kormány nemzetközi szakértő bizottsága előtt és a *British Hydromechanics Research Association*



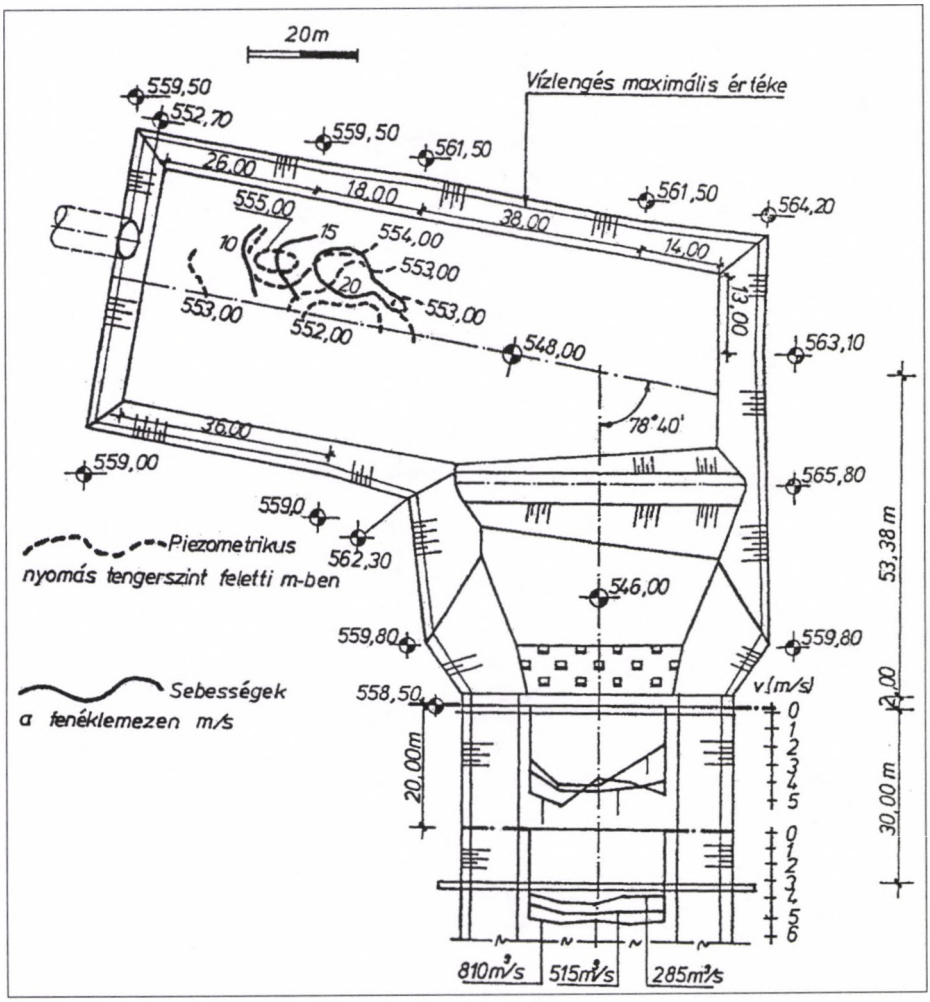
16. ábra. Az energiatörő medencerendszer végleges kialakítása az 1:50 *méretarányú modellen*



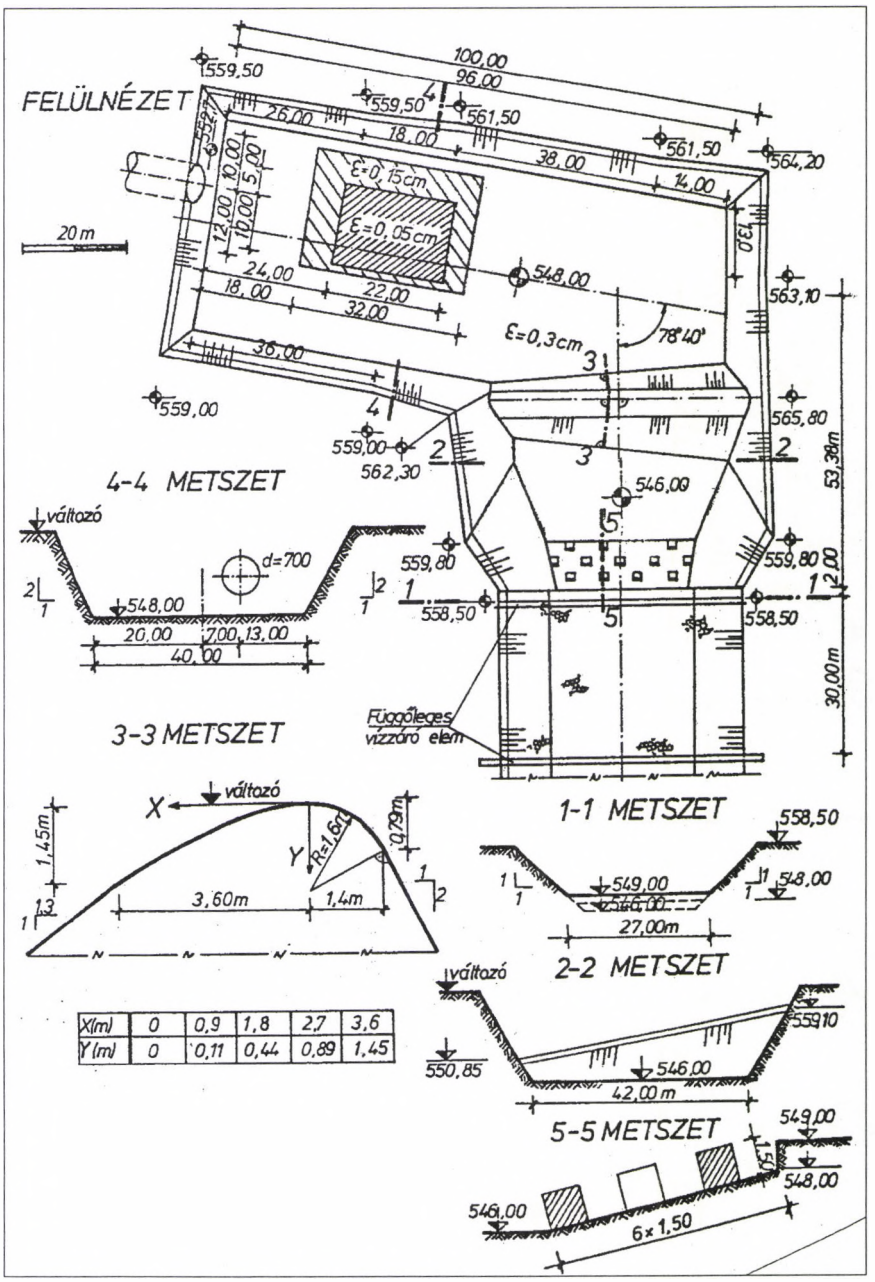
17. ábra. A végleges változat 810 m^3/s*-os maximális vízhozamnál*

nemzetközi konferenciáján is, mely utóbbin – az irodalomban először – bemutattak egy irányterés energiacsillapító műtárgyat (Ackers–O'Garra, 1982), amely nagyon szellemes volt tiszta vízre, de – ahogy a hozzászólók is rámutattak – mihelyt árvízi uszadékok, csónakok, fatörzsek kerültek volna rá, ezek menthetetlenül fennakadtak volna, s a víz elöntötte és kimosta volna a gát hátoldalát.

A későbbiekben – 0° és 90° közötti törésszögekkel végzett kísérletekre alapozva – a jelenség általánosított tájékoztató számítási módszerét is kidolgoztuk, melynek alapgondolata az alagútból kilövellő sugár pályájának három szakaszra osztása (*20. ábra*): vízszintes hajítás, térbeli vízugrás, egyenletes

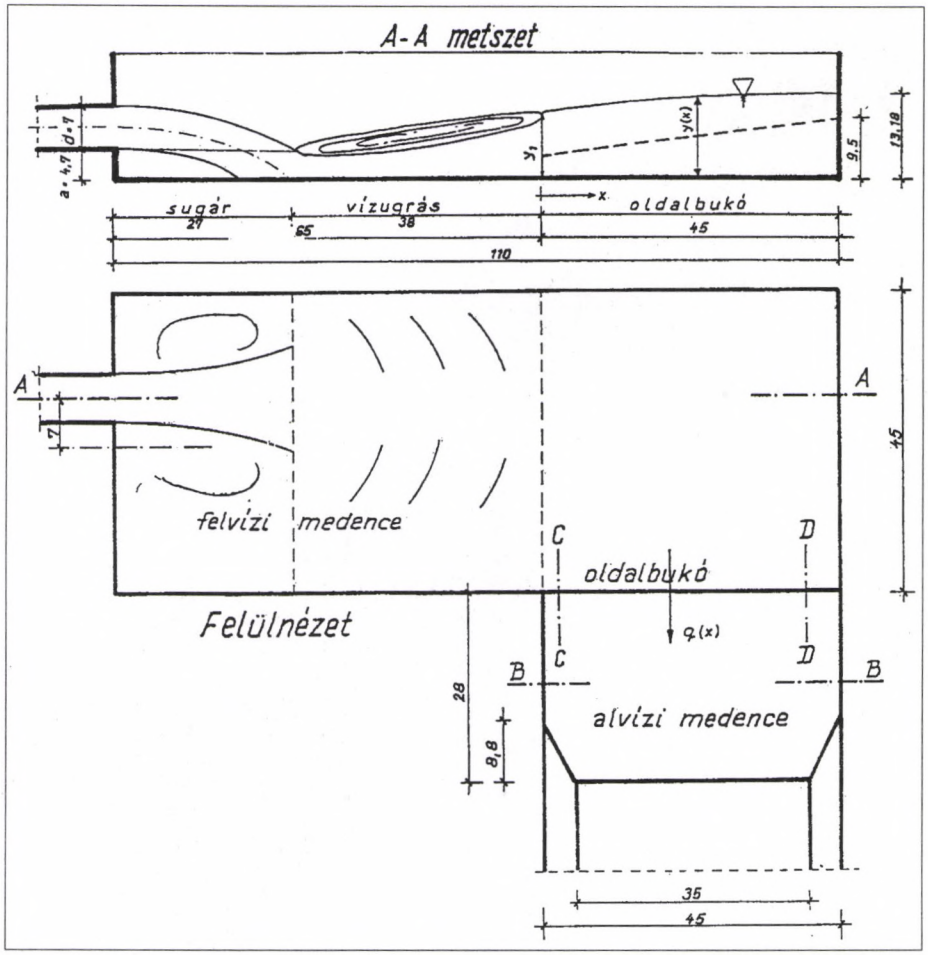


18. ábra. Izohiéta (h = const) és izotach ($|v|$ = const) vonalak a felső medence alján 810 m³/s-nál és sebességeloszlások az alsó medence két keresztszelvényében három vízhozamnál



X(m)	0	0,9	1,8	2,7	3,6
Y(m)	0	0,11	0,44	0,89	1,45

19. ábra. A fenék megengedett maximális abszolút érdessége (ε) a felső medence különböző zónáiban

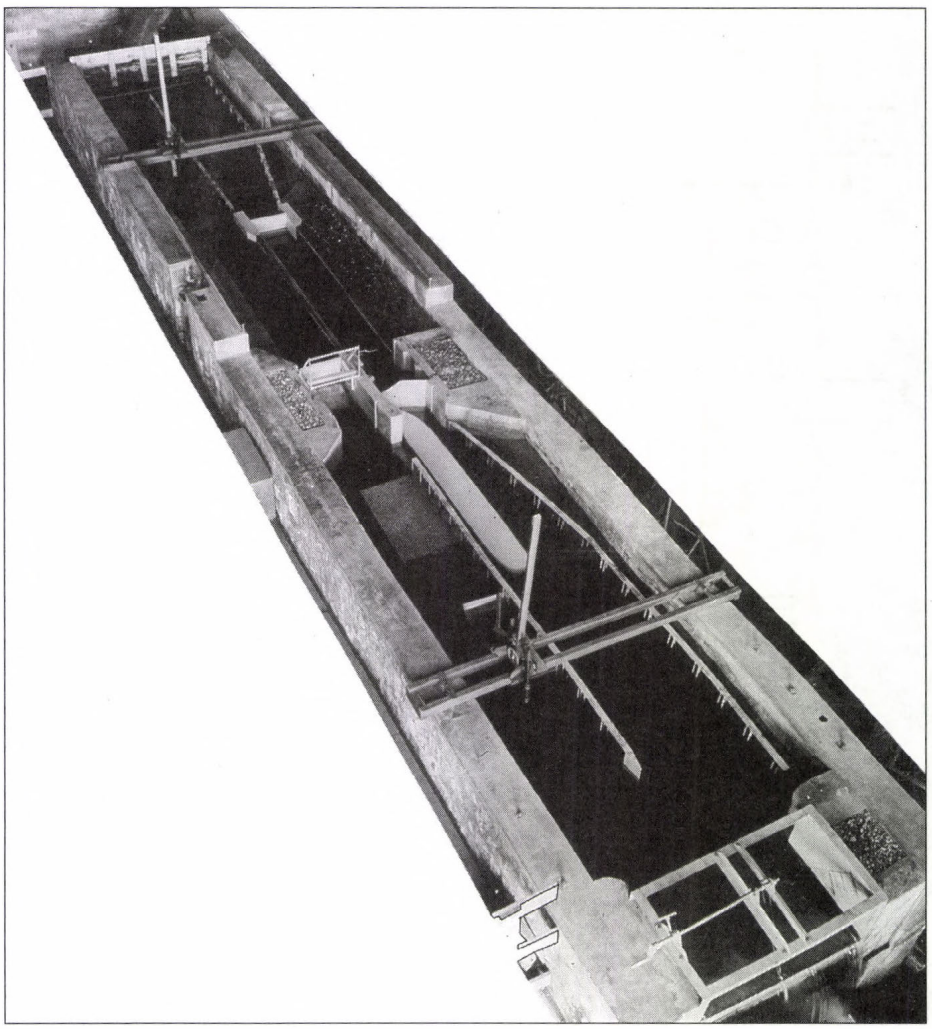


20. ábra. A törttengelyű energiatörő medencerendszer méretezési szakaszolása

eloszlású oldalbukás. Erről Hayde László egyetemi doktori disszertációt védett meg 1995-ben, és 1999–2002-ben további általánosító jellegű eredmények várhatók.

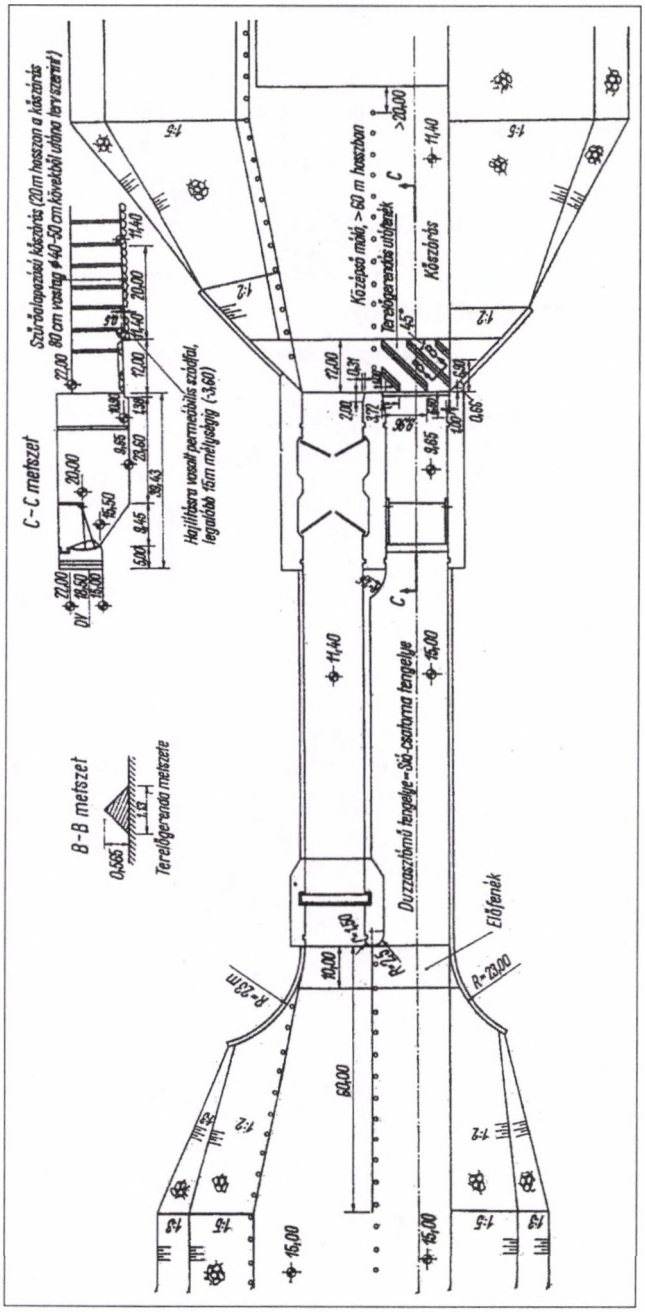
2.2. Terelő küszöbsoros utófenék (Haszpra–Decsiné, 1970)

A Sió-torkolati mű a Sió dunai torkolata közelében épült. Tervezéséhez 1968-ban a VITUKI-ban Decsi Sándornéval végeztünk modellkísérleteket (*21. ábra*). Kiderült, hogy a megnyitott duzzasztóművön átjutó vízsugár a duzzasztómű és

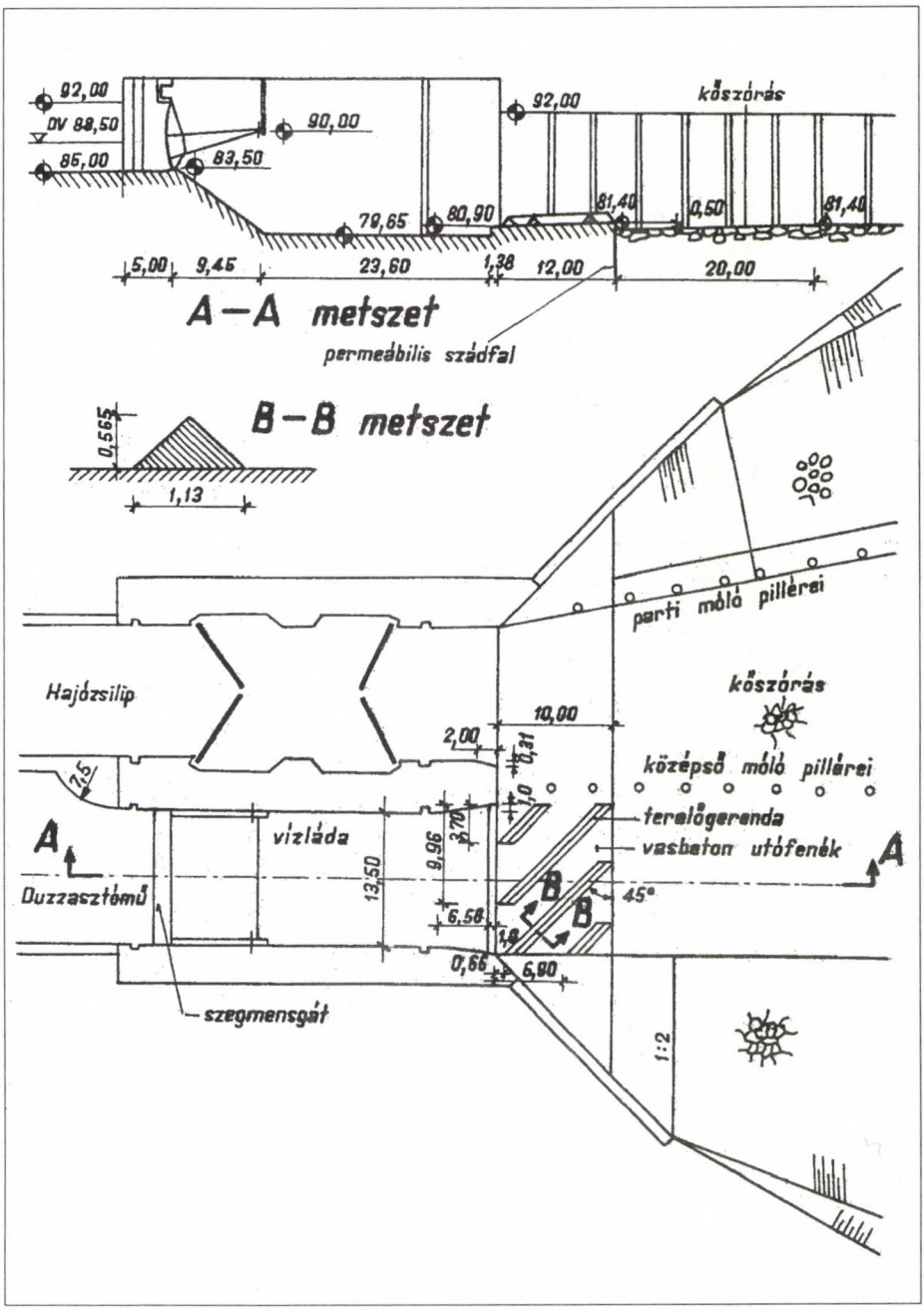


21. ábra. A Sió-torkolati mű 1:40 *méretarányú modellje*

a hajózsilip közti fal folytatásában levő és csupán cölöpökön álló mólóval elválasztott alsó hajózsilip-öblözetben olyan függőleges tengelyű forgót, azaz keringő vízmozgást gerjeszt, amely veszélyezteti az ott csak lassan mozgatható hajók kormányzását. Ennek megakadályozására az irodalomban addig ismeretlen megoldást, a *terelő küszöbsoros (terelőgerendás) utófeneket* (*22–23. ábra*) alkalmaztam: az utófenéken a duzzasztómű tengelyével 45°-os szöget bezáró,



22. ábra. A Sió-torkolati mű alaprajza



23. ábra. A terelő küszöbsoros utófenék

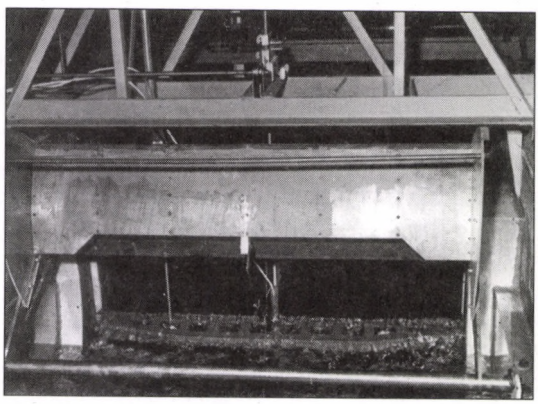
háromszög-keresztmetszetű betonküszöbök úgy terelik a víz alsóbb rétegét, hogy az az előbbi forgóval ellentétes irányú keringést gerjesszen.

Végül gyakorlatilag egyik keringés sem alakul ki. Ha az alvíz (tulajdonképpen a Duna vízszintje) emelkedik, a hatás gyengül, de a gerjesztő sebességek is csökkennek, a hajók kormányzása tehát minden állapotban biztonságos. Az esetek mértékadó részében az öblözetben magára hagyott hajó az öblözet közepe táján imbolyog, a mólókhoz gyakorlatilag nem ütődik.

3. Hidroelasztikai rezgések

3.1. Duzzasztómű betétgerendás elzárása (Győrke–Haszpra, 1968; Haszpra, 1965c, 1968, 1970a,b, 1972a,b, 1974, 1976, 1980a,b; Haszpra–Komora–Sikora–Starosolszky, 1981)

Jelentős témája volt életemnek a *hidroelasztikai jelenségek fizikai modellezése.* 1964-ben a tervezett dunai és tiszai vízlépcsőkkel kapcsolatban kívánta a tervező VIZITERV az egyik duzzasztóműnyílás mentesítését az átfolyó víztől, hogy elvégezhessék a feltételezetten meghibásodott duzzasztótáblán a megfelelő javításokat. A nyílás elzárását mozgó vízben leeresztett és így hidrodinamikai erőhatásoknak kitett *rugalmas felfüggesztésű rugalmas betétgerendákkal* kellett elvégezni (*24. ábra*). Követelmény volt, hogy az erőingadozások a felfüggesztő drótkötelekben, illetve magukban az acél betétgerendákban ne okozzanak meg nem engedett feszültségeket, illetve ne hozzák a gerendát kiszámíthatatlan következményekkel járó lebegésbe, pl. befeszülésbe. A vizsgálatokat a VITUKI-ban végeztem.



24. ábra. Duzzasztómű betétgerendájának leeresztése az 1:20 *méretarányú modellben, a gátszerkezet teljesen nyitott állapotában*

A feladatban a nehézségi és a tehetetlenségi erő mellett a rugalmassági erő is domináns – az utóbbi a rugalmas szilárd test jelenléte miatt, mert a víz ebben a jelenségkörben összenyomhatatlannak tekinthető –, vagyis c méretszorzóinak azonosaknak kell lenniük

(valamely X fizikai mennyiség c_X méretszorzójának a főkiviteli és a megfelelő modellbeli érték hányadosát nevezzük):

$$c_{gr} = c_{in} = c_{el},$$

ahol c_{gr} a nehézségi, c_{in} a tehetetlenségi, c_{el} a rugalmassági erő méretszorzója.

A klasszikus modellezési elmélet szerint három erő egyszerre nem lett volna modellezhető, bár utóbb kiderült, hogy Delftben ekkor már végeztek egy ilyen vizsgálatot (Kolkman, 1976). Mivel az első két erő a folyadékra és a szilárd testre egyaránt hat, a modellezést célszerű a Froude-féle modelltörvényre alapozni. Természetesen a rugalmas erő modellezésének is a Froude-törvényt kell követnie, de ezt elég a szilárd testen belül megoldani. De hogyan? A szikra álmomban villant fel bennem, felébredtem, feljegyeztem, csak a kimunkálás volt hátra. A lényeg:

1. A $\Delta l = F/(EA)$ egyenlettel leírható *rugalmas nyúlás* (pl. a felfüggesztő kábeldrótkötélé) a Froude-törvény szerint modellezhető, ha a kábel hossza követi, de keresztmetszeti területe nem a geometriai hasonlóságot, mégpedig keresztmetszeti területének méretszorzója nem $c_A = c^2$, hanem $c = c^3/c_E$, vagyis anyagazonosság esetén $c_A = c^3$. (c a hosszúságok méretszorzója, c_E a rugalmassági modulusé.) Ez megengedhető, mert az áramlásra és a gerenda viselkedésére a jelentéktelen kötélvastagság nincs mérhető befolyással.

2. A *rugalmas hajlítás* $1/r = M/EI$ differenciálegyenletéből a Froude-féle $c_M = c^4$ követése a $c_{EI} = c^5$ méretszorzóra vezet, tehát c_I a geometriai hasonlóságból következő c^4 helyett

$$c_I = c^5/c_E$$

értéket kíván meg (ez csak $c_E = c$ esetén eredményez teljes geometriai hasonlóságot, egyébként a lemezek vastagságtorzítását kívánja). Ez biztosítja a rugalmas erők Froude-törvény szerinti hasonlóságát is. (Hasonló a megoldás a *rugalmas csavarás* modellezésére is, tömör vagy zárt szelvényű rudak esetén.)

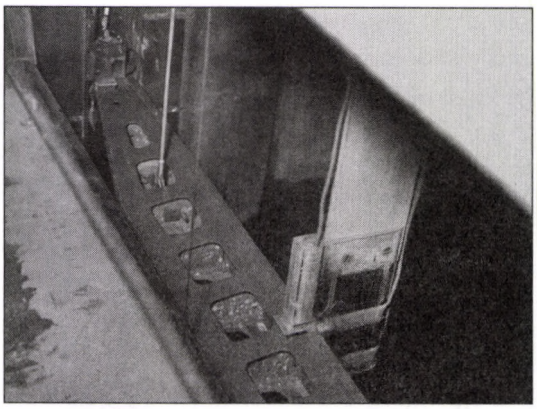
Az 1 : 20 méretarányú modellhez a betétgerendát a Decelith nevű kemény műanyagból készítettük. A hidraulikailag meghatározó makrogeometriát (a lemezek hosszát, szélességét) a geometriai hasonlóságnak (így a Froude-törvénynek is) megfelelően modelleztük, de a – hidraulikailag elenyésző szerepű – lemezvastagságokat torzítottuk. A kereskedelemben kapható diszkrét lemezvastagságokkal ez úgy volt elérhető, hogy a makrogeometriának megfelelő, de a szükségesnél vékonyabb lemezeken az áramlási holtterekben felragasztott kiegészítő lemezcsíkokkal pótoltuk a még hiányzó keresztmetszeti inerciát.

A tömeghasonlóság azonban még nem volt megfelelő. Ezért ugyancsak a holtterekben elosztva sárgaréz testecskéket ragasztottunk a gerenda belsejé-

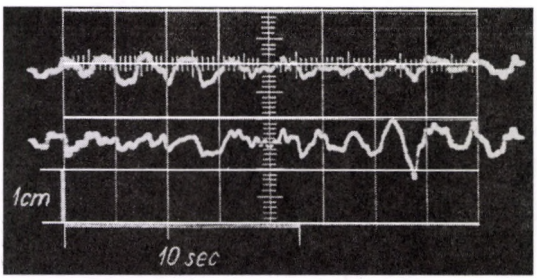
ben a bordákra. Ezzel a modell tömeg és tömegeloszlás szempontjából is megfelelővé vált.

Az alkalmazott torzítások következtében azonban térfogata nagyobb, fajsúlya kisebb lett a megkívántnál, s ez növelte a felhajtóerőt. Ezért a modellt, hogy a felúszást megakadályozzuk, a felfüggesztések függőlegesében gumiszálakkal lefelé feszítettük, anélkül, hogy a rezgéseket befolyásoltuk volna. A nehézségi erő ugyanis csak statikus terhelést okoz, a felfüggesztőszál és a gumiszál együttesen adta a felfüggesztés megkívánt rugalmasságát, maga a gerenda pedig a hajlítási és csavarási rugalmasságot s ezzel a modellhelyes rezgéseket (erő- és elmozdulás-amplitúdókat, illetve -frekvenciákat), amelyeket egyébként a gerendát nem érintő, a VITUKI-ban Pálos László által kidolgozott „vibromez" mérőfejekkel a gerenda több pontján mértünk (*25–26. ábra*). Az erőmérésekből viszont egyértelműen adódott a gerendának az a helyzetzónája, amelyben a – természetesen lefeszítés nélküli – főkiviteli betétgerenda felúszott, illetve lebegésbe kezdett volna.

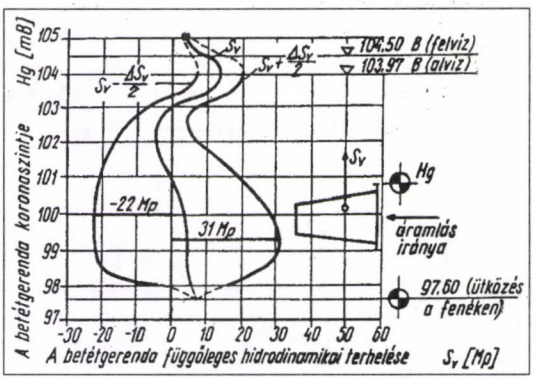
A modellvizsgálat indokolt volt, mert bizonyította, hogy



25. ábra. A rezgésmérő fejek elhelyezése a mérőoszlopon



26. ábra. Minta-oszcillogram a betétgerenda két pontjának függőleges irányú rezgéséről

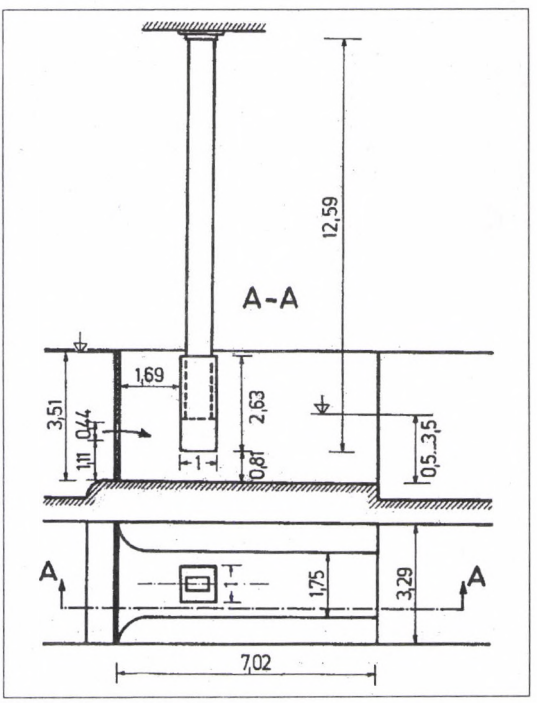


27. ábra. A felhúzóerő hidrodinamikai része (a betétgerenda önsúlya nélkül)

bizonyos nagymarosi árvízi átömlési feltételek mellett, bár ezek nem voltak mértékadónak tekintendők, a gerenda felúszhat, esetleg befeszülhet, illetve a felfüggesztésekben kétszer nagyobb erő is ébredhet, mint a tervezett (*27. ábra*). Egyébként bizonyította, hogy a mértékadó esetekben sem a felfüggesztő kábelekben, sem a hajlító rezgéseket végző betétgerendában nem lépnek fel megengedhetetlen feszültségek, megengedhetetlen alakváltozások, rezonáns rezgések.

3.2. A hidroelasztikai modellezés módszerének kísérleti igazolása és megbízhatósága (Haszpra, 1970b,1972a,b, 1974, 1976, 1980a, 1991)

Az alkalmazott hidroelasztikai modellezési módszer *hajlító rezgésekre* való ellenőrzését részben az Iowai Hidraulikai Kutatóintézetben Ford-ösztöndíjasként, részben a VITUKI-ban végeztem, egy vízbe lógó konzolszerkezet öt különböző méretarányú modelljén (*28. ábra*): egy 4,12 m hosszú acélmodellen mint főkivitelen (*29. ábra*), egy 16 cm hosszú – 1:25,8 méretarányú – plexi- (lucite) modellen és egy fából és két plexiből készült közbülső méretű modellen.



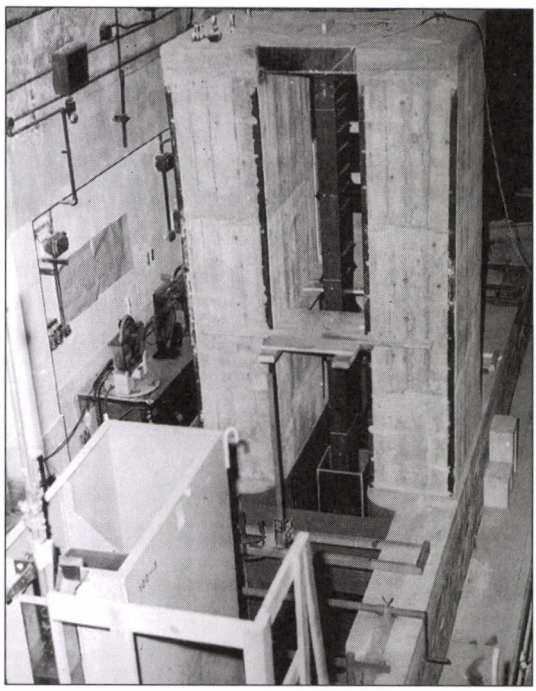
28. ábra. A rugalmas konzolmodell dimenzió nélküli kottázással (viszonyítási méret az alsó konzolvég vízszintes éleinek hossza)

E vizsgálatokból kiderült, hogy a hajlítási *amplitúdók* a jelentős belső csillapítású modellekben jobban csökkennek, mint azt a méretarány indokolná (*30. ábra*).

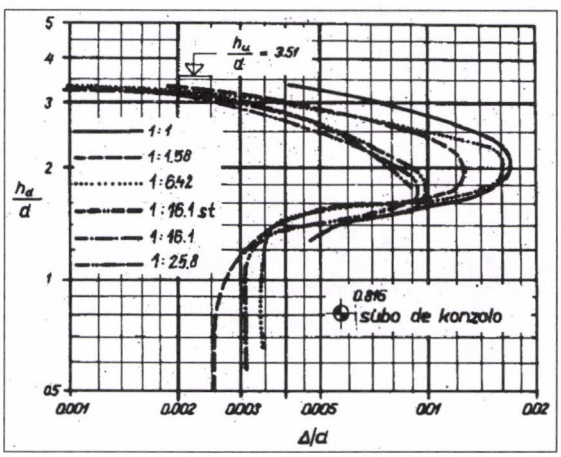
A legkisebb pleximodell amplitúdóiból számított értékhez képest csaknem kétszeres amplitúdóra is lehet számítani a főkivitelen. (A nagymarosi betétgerenda modellje hajlítási amplitúdók szempontjából nyilván jobb volt, nemcsak a viszonylag nagy méretarány, hanem a hajlító rezgések csekély volta miatt is.)

A hajlító rezgések *frekvenciája* tekintetében az eredmények nagyon jók (*31. ábra*), a különböző modellek között 5%-on belül marad az eltérés, vagyis a rezonciaveszélyek biztonsággal elkerülhetők a modellek alapján. (Ez nyilván érvényes a nagymarosi modellre is.)

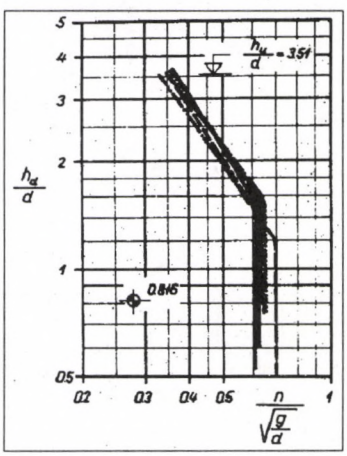
Kiegészítésként itt jegyzem meg, hogy a *felfüggesztések* modellezésében a belső csillapítás különbözősége jelentéktelen szerepet játszik a csaknem azonos viselkedésű, kis csillapítású anyagok – drótkötél, fémszál – miatt. Ezért a nagymarosi gerenda felfüggesztési pontjainak rezgéseit is kiszámíthattuk a modellből.



29. ábra. A főkivitelnek (1:1 méretűnek) tekintett acélkonzol a felvíz felől



30. ábra. A dimenzió nélküli hajlítási amplitúdók a főkivitelen és négy modelljén

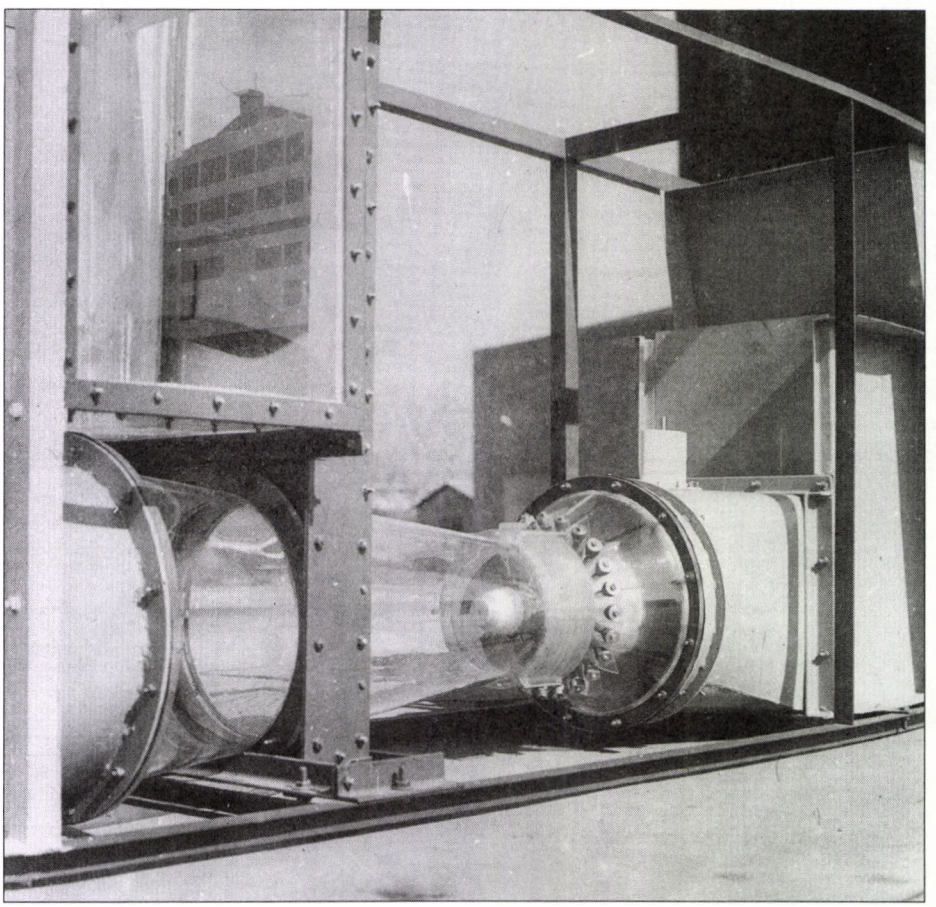


31. ábra. A dimenzió nélküli hajlítási rezgésszámok

3.3. Vízerőmű turbinazsilipje (Haszpra, 1974, 1980a)

Érdemes megemlíteni a kiskörei vízlépcső turbinazsilipjére vonatkozó (*32. ábra*), a VITUKI-ban végzett hidroelasztikai vizsgálatainkat is, ahol maga a bordás zsiliptábla merevnek volt tekinthető, de felfüggesztése nem.

A vizsgálat során, amelyet a felfüggesztés rugalmasságának figyelembevételével végeztünk, kiderült, hogy a tábla önsúlya bizonyos szinten nem elégséges a további leeresztéshez a hidrodinamikai felhajtóerőkkel szemben, és rezonáns rezgések is fellépnek. Mindkét problémát sikerült kiküszöbölni azzal, hogy bizonyos betontömeget töltöttünk a két bordaközbe.



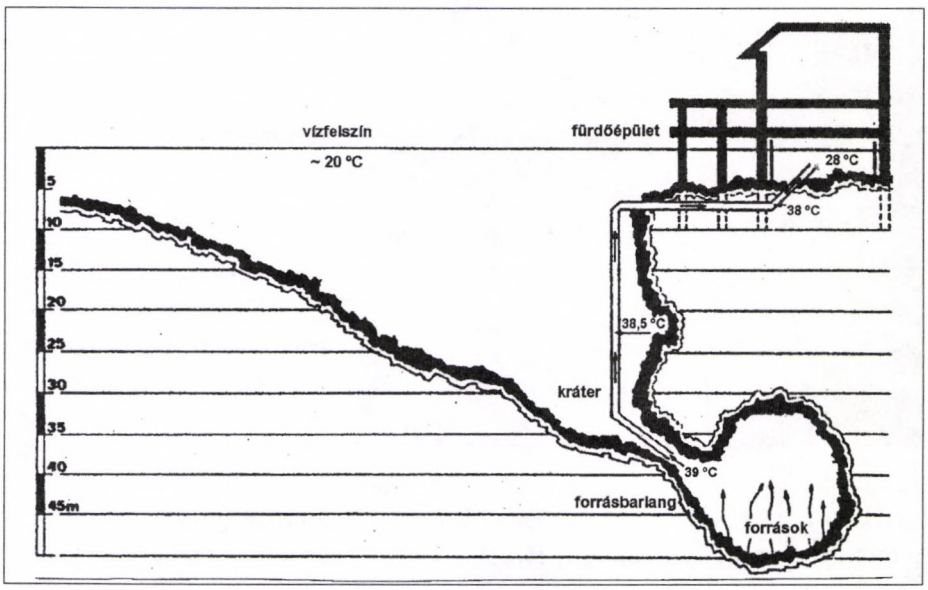
32. ábra. A kiskörei vízerőtelep egy blokkjának 1:25 *méretarányú modellje a csőturbinával és a felhúzott turbinazsilippel*

4. Mélységi és talajvizek

4.1. A Hévízi-tó melegvíz-ellátása (Haszpra, 1984, 1985)

A Hévízi-tó forrásainak hozama a bauxitbányászat szivattyúzási tevékenysége és a parazita kúthasználatok következtében a természetes 600 m^3/s-ról 300 m^3/s-ra csökkent, és emiatt télen a 20–22 °C-ra lehűlt víz már nem volt alkalmas a reumás betegek kezelésére. A forráshozam mérésének kidolgozása végett utaztam Hévízre 1983-ban a BME Vízépítési Tanszékéről, és véletlenül jutott tudomásomra a probléma egy értekezleten.

A tervező már korábban gondolt a forrásbarlang vizének valamelyik fürdőépület alá történő szivattyúzására, de ezt egy elektromos szivattyú víz alá helyezésével akarta megoldani, hogy a víz nyomása ne csökkenjen az atmoszferikus nyomás alá, és ne váljon ki belőle a gyógyhatású rádium-emanáció. Nem találtak azonban megnyugtató módot arra, hogy a fürdőzőket ne fenyegesse az áramütés veszélye. Arra sem gondoltak, hogy a meleg víz csak vékony rétegben fog szétterülni – és gyorsan lehűlni – a tó egész felszínén. Mondtam, hogy nem kell szivattyú, a magasabb hőfok miatt „magától" feljön a víz a csövön, miként a forró füst a kéményen, a fürdőépület alját viszont fenyődeszkákkal körül kell falazni, ajtózni (*33. ábra*).



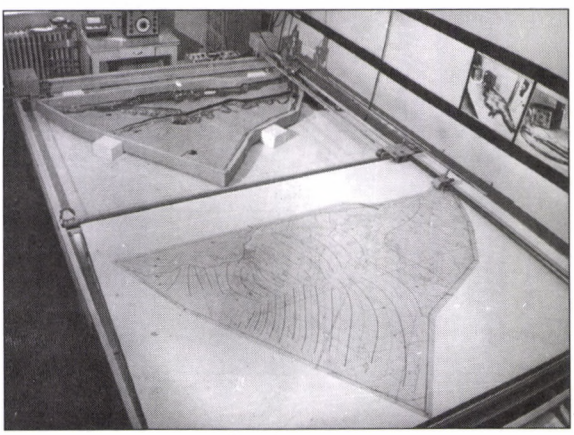
33. ábra. A Hévízi-tó függőleges metszete a forrásbarlangon keresztül

Két héten belül az *Amphora Klub* könnyűbúvárai elhelyeztek egy 250 mm átmérőjű csövet; a hideg és a meleg víz sűrűségkülönbsége folytán 50 l/s zúdult fel rajta. Terveinknek megfelelően a körülzáró falakkal három medencét is létrehoztak – a ki- és beúszást lehetővé tevő, a kis szintkülönbségek folytán automatikusan záródni képes ajtókkal –, és a meleg vízzel szabályozhatóan ellátott terek azóta is jól működnek. A medencékbe táplált meleg víz részben a falak alatt szivárog ki, részben az áramlás terelését is szolgáló lebillenthető túlfolyótáblákon bukik át, részben pedig az említett ajtókon szakaszosan távozik, illetve folyik át a következő, már valamivel alacsonyabb hőmérsékletű medencébe vagy a tó hűvös, szabad vízterébe.

4.2. A szigetközi talajvíz

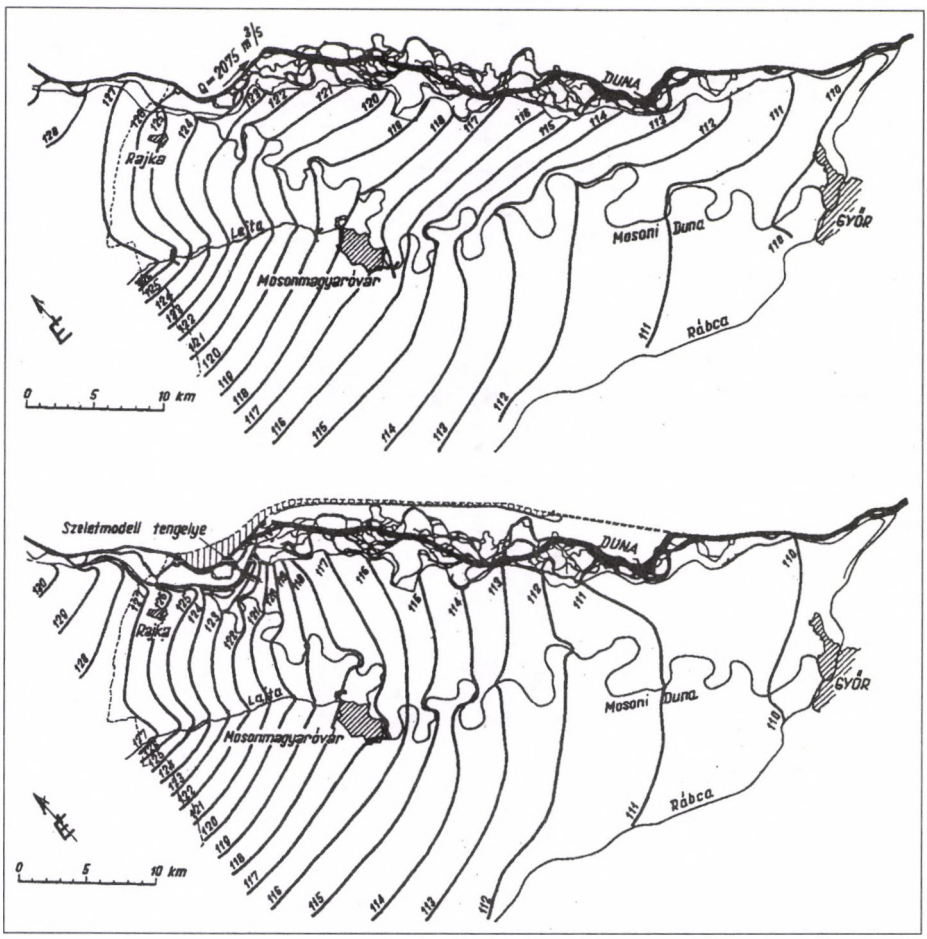
4.2.1. A dunakiliti duzzasztómű hatása a talajvízre a természetes és a tervezett üzemi állapotokban (Haszpra, 1981, 1983a,b,c, 1994a,b,c; Haszpra–Kalina–Hamvas, 1995)

Ezt a témát mintegy megörököltem Varrók Endrétől (Varrók–Haszpra, 1978), aki a VÍZDOK-ba való távozása előtt végzett vizsgálatokat a Szigetköz felszíni vízhálózatának és nagy áteresztőképességű geológiai összletének igen jó elektromos analógiás modelljén *(34 ábra)*.



34. ábra. Fent: a Kisalföld magyar oldali részének (Szigetköz és környéke) 1:25 000 *vízszintes és* 1:12 500 *függőleges méretarányú elektromos analógiás modellje. Lent: a talajvíz szintvonalainak automatikus berajzolására szolgáló térkép*

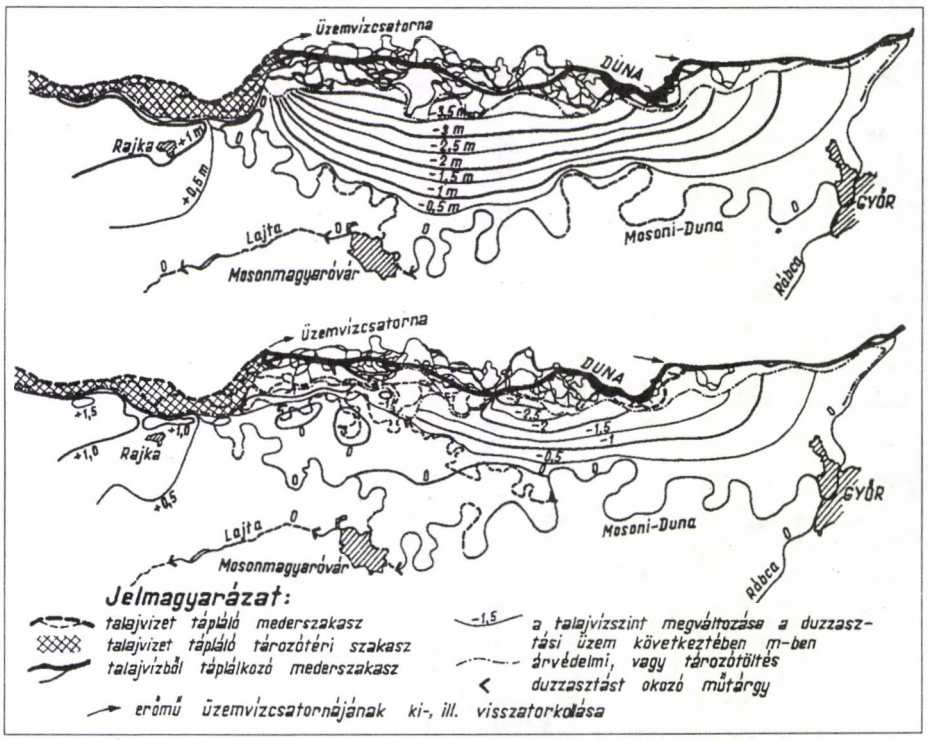
A tervező eredetileg a hullámtéri fedőrétegről azt nyilatkozta: mivel annak a szivárgási együtthatója az alatta fekvő többszáz méter vastag homokos kavicsénak kb. ezredrésze, ezért vízzárónak tekinthető, nem gondolt viszont annak hatalmas, a magyar oldalon is csaknem 15 km^2-es felületére. Miután megkaptam mégis a fedőréteg vastagságának és szivárgási együtthatójának pontosabb eloszlását, ezt bevittem a modellbe, és azt kaptam eredményül, hogy a tározóból



35. ábra. Fent: az évi átlagos talajvízszintek természetes állapotban. Lent: ugyanaz az eredetileg tervezett dunakiliti duzzasztás esetén

kiszivárgó víz 1/3-a a fedőrétegen keresztül szivárog a talajba és csak kétharmada a kavicsos mederfenéken keresztül.

Szívósan szorgalmaztam, hogy az eredetileg csak a tározó mentén tervezett szivárgócsatornát, amely a Szigetközben nyilvánvalóan nagyarányú talajvízszint-süllyedést eredményezett volna, egészítsék ki egy beszivárogtató („vízpótló"), illetve belvízgyűjtő rendszer megtervezésével. A megadott és az általam még szükségesnek tekintett variánsok vizsgálata – amit Ujfaludi Lászlóval végeztünk – azt mutatta, hogy a tározóból kiszivárgó és a szivárgócsatornában összegyűlő víznek nem közvetlenül az alvízi mederbe, hanem a mellékágakba való továbbí-



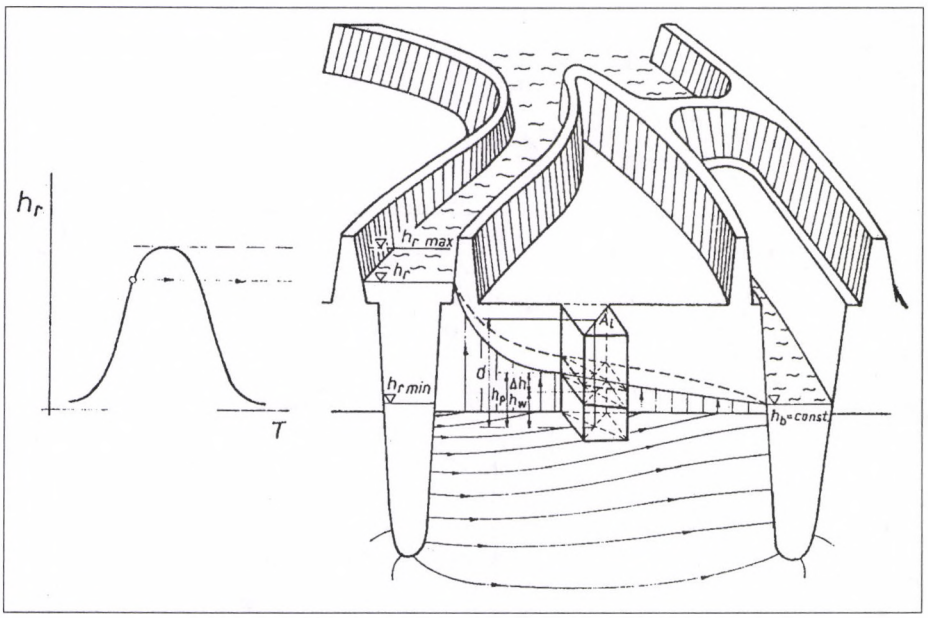
36. ábra. A duzzasztott és a természetes talajvízszintek különbsége. Fent: vízpótló rendszer nélkül; lent: vízpótló rendszerrel

tása és a talajba való beszivárogtatása („vízpótlás") elég a Szigetköz talajvízszintjének megfelelő helyreállítására, sőt szezonális szabályozására (*35–36. ábra*) is. Nagy árvizek idején viszont a vízpótló csatornarendszer belvízcsatorna-rendszerként működve a belvízveszély elhárítására is használható.

A tervezett vízpótló rendszer – a dunakiliti duzzasztás elmaradása és a dunacsúnyi vízlépcső üzembe lépése folytán – eredeti formájában nem valósult meg. A szlovák tározóból táplált Mosoni-Duna és a közreműködésemmel tervezett ideiglenes dunakiliti fenékgát által létrehozott mederduzzasztás azonban a módosítva bekapcsolt mellékágrendszeren keresztül jelenleg is több vizet képes a talajba szivárogtatni, mint amennyit a Szigetköz az utóbbi évtizedekben valaha is kapott, és a ma még ismeretlen végleges vízpótló rendszer nagyrészt egyezni fog a jelenlegivel. A szlovák oldalon egyébként később tervezték, de hamarabb létrehozták az üzemvízcsatornától délre levő, ún. Kis-Csallóköz vízpótló rendszerét, és az évek óta jól működik.

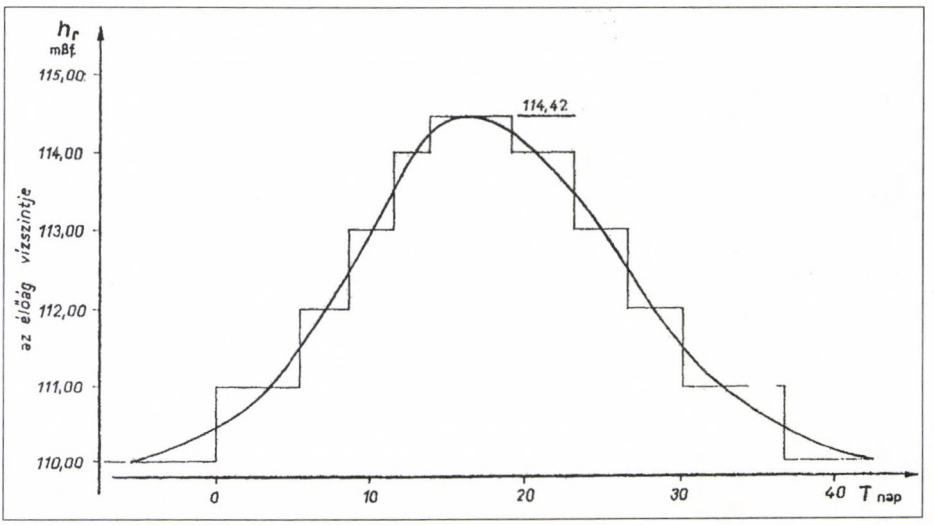
4.2.2. *Hibrid talajvízmodellezés* (Haszpra–Horváth, 1988)

A szivárgás számítására, azt hiszem, én végeztem hazánkban az egyetlen *hibrid modellezést* Horváth László segítségével a Vízépítési Tanszéken. Győr mellett terveztek egy *parkszigetet*, amelyet a Mosoni-Dunának egy élő és egy – a két végén lezárt – az árhullám alatt kevéssé változó szintű holtága vesz közre (*37. ábra*).

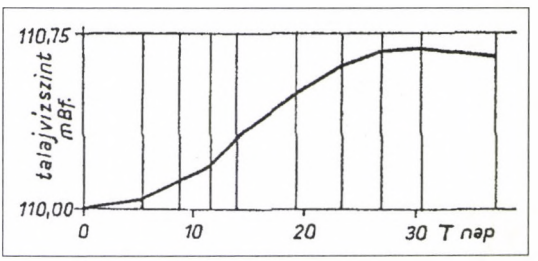


37. ábra. A győri parksziget árvízi talajvízmozgásának vázlata

Kérdés volt, hogy az élő ágon levonuló árhullám (*38. ábra*) milyen talajvízszint-változást, illetve esetleg a felszínre való kilépést eredményez a szigeten. Az alsó, nagy áteresztő képességű réteg szivárgását – amelyet a fedőrétegbe való felszivárgás alig befolyásol – háromdimenziós elektromos analóg modellen vizsgáltuk különböző árvízi vízállások esetére. Ebből – egydimenziós módon – zsebkalkulátorral számítottuk a fedőrétegben felszivárgó víz szintjének változását bizonyos elemi idő-intervallumokra a sziget egyes zónáiban (*39. ábra*). Ebből adódott, hogy mikor és hol éri el a talajvíz szintje a maximumot, illetve bizonyos zónákban a talajfelszínt, továbbá hogy ez utóbbi megakadályozására mennyi felszivárgó vizet kell a szigeten körülfutó belvízcsatornák létesítésével összegyűjteni és szivattyúzással a Mosoni-Dunába visszaemelni.



38. ábra. Minta-árhullám a Mosoni-Dunán

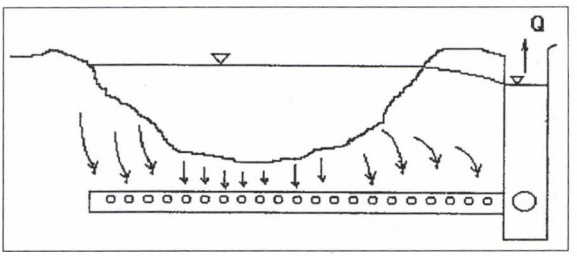


39. ábra. A talajvízszint változása árhullám idején a sziget egyik zónájában

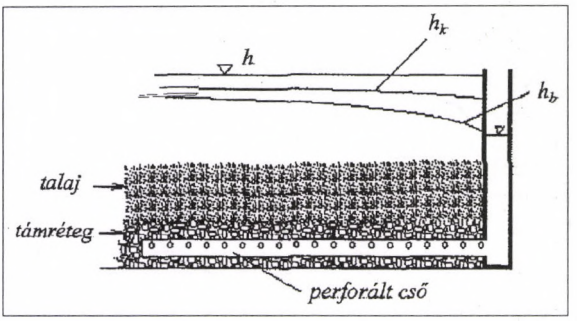
4.3. Perforált csőhálózatok (Shmela, 1996, 1997, 1998)

A Vízépítési Tanszéken két külföldi doktorandusz – S. N. Shmela és R. Fattahinafchi – végzett, illetve végez jelenleg (előreláthatólag 2002-ig) vezetésemmel kutatást nyomás alatti perforált csövű vízgyűjtő hálózatok számításáról. Ilyen feladat jelentkezhet például szabad felszínű vízfolyások, esetleg tavak fenekére fektetett vagy azok medrébe süllyesztett víznyerő rendszerek esetében (*40–41. ábra*). Utalok például a nagymarosi vízműnek 1997-ben elkészült, meder alatti vízgyűjtő csőrendszerére és más, meder alá nyúló csáposkutakra.

Az ilyen csőrendszerek optimális méretezése megkívánja a rendszer hidraulikájának részletes figyelembevételét. A víz vagy közvetlenül a szabad víztérből vagy egy szabad víztérrel borított áteresztő rétegen, illetve rétegsoron keresztül szivárogva jut a perforációhoz, majd azon keresztül a csőbe, s abban folyásirányban felnövekedve valamilyen befogadó műtárgyba. Természetesen a szivárgás, a furatokon való átfolyás és a csőbeli áramlás a folytonosság kritériuma alapján egymást kölcsönösen meghatározzák.



40. ábra. Meder alatti perforált vízgyűjtő cső



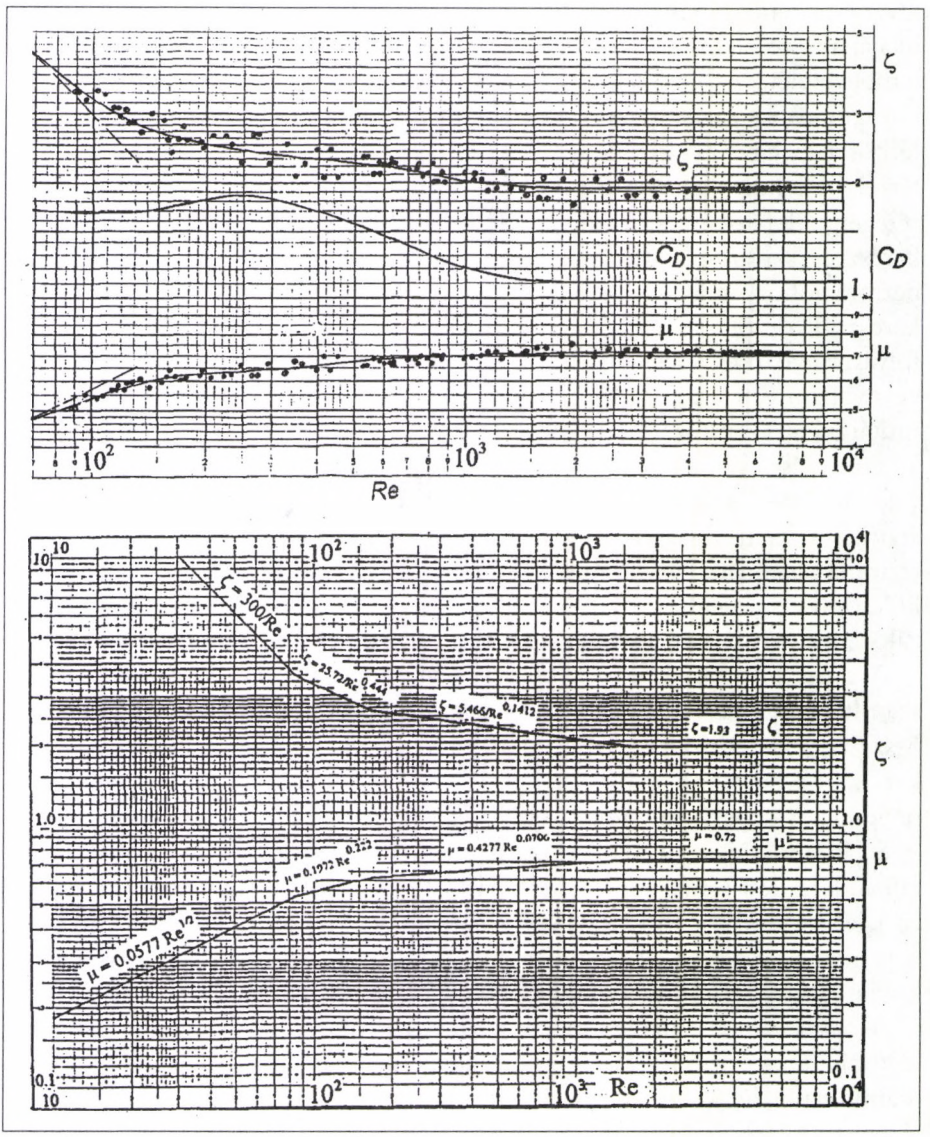
41. ábra. Perforált vízgyűjtő cső a h szabad vízfelszín, valamint a cső körüli támréteg külső oldalán uralkodó h_k, és a cső belsejében uralkodó h_b piezometrikus szintek feltüntetésével

A *szivárgás*ra vonatkozó számításokat a Darcy-összefüggésre támaszkodó két- vagy háromdimenziós potenciálos sebességtér feltételezésével végeztük, illetve végezzük.

Saját laboratóriumi mérésekkel is meghatároztuk a viszonylag vastag csőfalban létesített (tehát éles szélű nyílásnak nem tekinthető) *furatok és a környező szemcsés támréteg* veszteségtényezőjét, illetve vízhozamtényezőjét megadó egyenleteket alacsony Reynolds-számokra (pl. *42. ábra*). (Ezeket most hasítékokra és igen alacsony Reynolds-számokra is kiterjesztjük.)

A *csőbeli áramlás*t, illetve a piezometrikus nyomásszint változását a sebességváltozás, a csősúrlódás és a lendületnövelés folyamatos figyelembevételével számítottuk. Ezek közül egyik sem hanyagolható el.

A cső felső végétől számított $i + 1$-edik szelvényben uralkodó piezometrikus nyomásszint egyenlete (rendre levonva az i-edik szelvény nyomásszintjéből a fajlagos kinetikai energiatartalmak különbségét, a lendületnövelésre fordított fajlagos energiatartalmat és a csősúrlódás legyőzésére fordított fajlagos energiatartalmat):

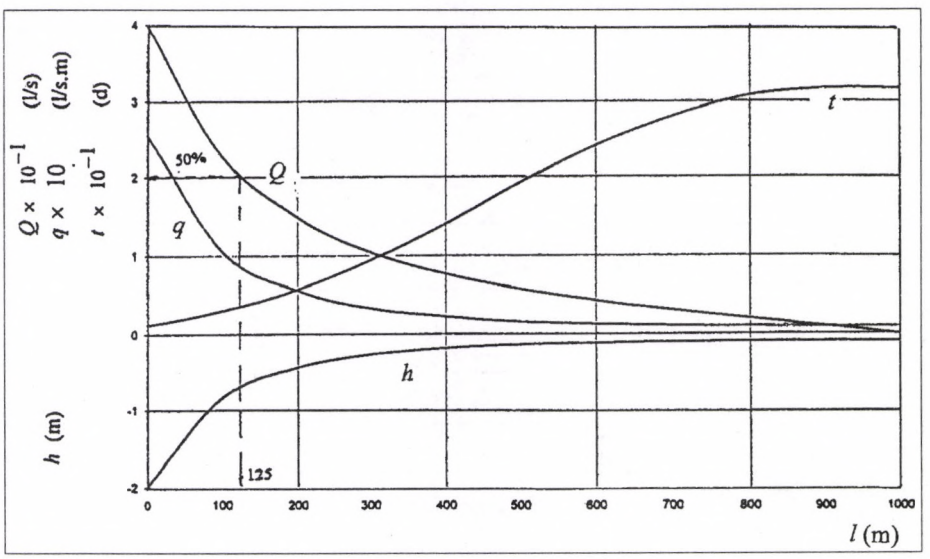


42. ábra. 1,7 mm vastag csőfal 3 mm átmérőjű furatainak μ vízhozam- és ζ veszteségtényezője a furatátmérővel számolt Reynolds-szám függvényében. (Összehasonlításul egy éles szélű körtárcsa C_D közegellenállási tényezője is szerepel a felső ábrán)

$$h_{i+1} = h_i - \\ - \frac{1}{2gA^2}(Q_{i+1}^2 - Q_i^2) - \\ - \frac{1}{gA^2}(Q_{i+1}^2 - Q_i^2) - \\ - \frac{\lambda L}{8gDA^2}(Q_{i+1} + Q_i)^2,$$

ahol g a nehézségi térerősség, A a cső keresztmetszeti területe, Q a csőben folyó vízhozam, L az i-edik és az $i+1$-edik szelvény közti csőhossz, λ e szakasz átlagos csősúrlódási tényezője (a helyi áramlási viszonyoknak megfelelően a lamináris, az instabil, az átmeneti vagy a tiszta négyzetes tartománynak megfelelően számítva), D a cső belső átmérője.

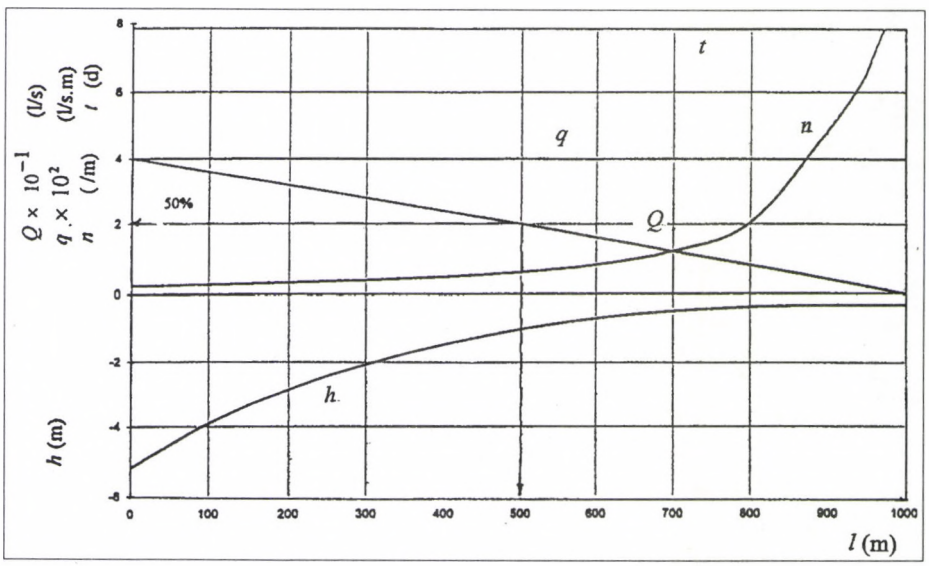
Vízminőségi szempontból felvetődik a természetes vagy mesterséges szűrőrétegen keresztül a csőbe jutásig eltelő szűrési vagy tartózkodási idő,



43. ábra. A hidraulikai paraméterek változása egy a mederfenék alatt konstans mélységben fekvő, 1000 m *hosszú,* d = 6 mm *átmérőjű furatokkal* n = 50/m *egyenletes sűrűségben perforált,* D = 159,6 mm *belső átmérőjű magányos cső mentén,* Q = 40 l/s *összvízhozam esetén. [*q l/(s.m) *a folyóméterenként beömlő fajlagos vízhozam,* h m *a piezometrikus nyomásszint a cső belsejében a vízszintes szabad vízfelszínhez viszonyítva,* t d *a szűrési időtartam]*

amelynek a mértékadó esetben a cső minden szakaszán el kell érnie egy előírt értéket. A gyakorlatban ez a követelmény a csőrendszer gazdaságtalan túlméretezését eredményezheti. Pusztán példákra szorítkozom.

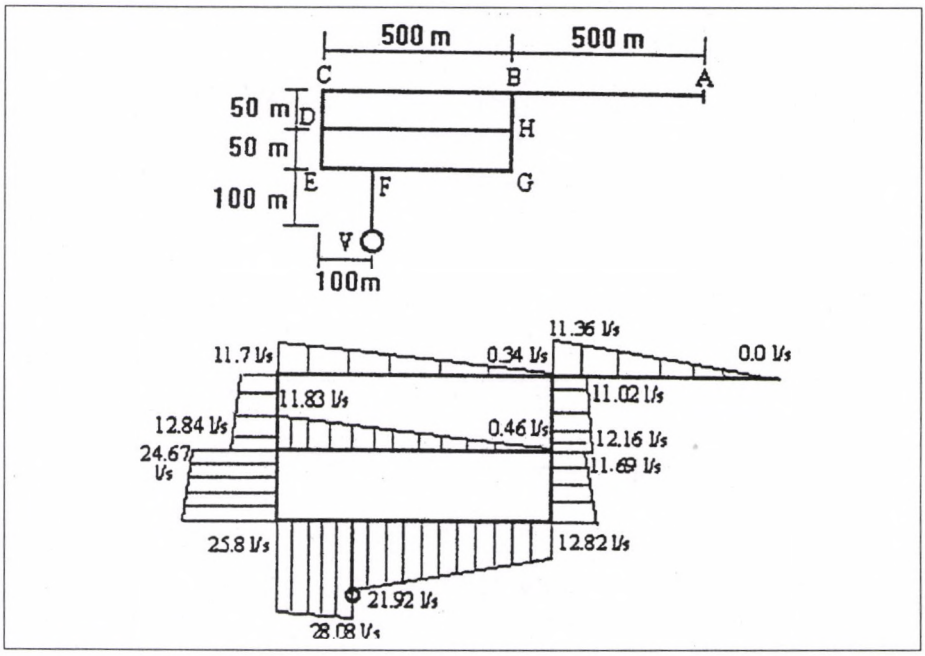
A *43. ábra* olyan példát mutat, ahol a csőhossz mentén általában alkalmazott egyenletes sűrűségű perforáció eredményeként a mederfenékbe süllyesztett magányos perforált cső távoli végén az egységhosszra jutó q l/(s.m) fajlagos beömlő hozam csekély, ezért a szűrési idő igen nagy, míg a kifolyáshoz közeledve – a csőbeli nyomásszint csökkenése folytán – q növekszik, a t szűrési időtartam pedig egyre csökken, de természetesen itt sem szabad az előírt érték alá csökkennie, különben a vízminőség nem lesz megfelelő. Az is látható, hogy az adott cső kihasználása nem gazdaságos, mert a gyűjtött vízhozam fele a cső 125 méternyi 12,5%-án jut a csőbe, és a többi 825 méter gyűjti a víz másik felét. A példa egyébként nem túl extrém, mert a cső kifolyó végén a sebesség csak 2 m/s. Nem segít az az ötlet, hogy az átlagos szűrési idő legyen az előírásnak megfelelő, mert ekkor a kifolyási véghez közel álló szakaszon a megkívántnál rosszabb minőségű víz folyik be, és ezzel elrontja az egész víz minőségét.



44. ábra. A hidraulikai paraméterek változása az előbbi cső mentén, Q = 40 l/s összvízhozam esetén, ha a fajlagosan beömlő vízhozam q l/(s.m) = const, vagyis a szűrési időtartam t d = const (n/m a folyóméterenkénti furatszám, h m a piezometrikus nyomásszint a cső belsejében a külső szabad vízfelszínhez viszonyítva)

Meghatározható azonban egy olyan perforáció-eloszlás, amelyet a csőhossz mentén megfelelően változó *n* folyóméterenkénti furatszám jellemez, s amely a cső teljes hossza mentén biztosítja az egyenletes beáramlást, vagyis a végig konstans szűrési időt és az ennek megfelelő vízminőséget. A *44. ábra* az előbbi csőre és azonos kiömlő vízhozamra és sebességre mutatja ezt az esetet. Természetesen a módosult kialakítás módosítja a cső menti veszteséget is. A tervező feladata, hogy a csőátmérő megfelelő kiválasztásával, esetleg hossz menti változtatásával megtalálja a gazdaságossági optimumot.

Végül bemutatok egy egyszerű, mederfenék alatti, 159,6 mm belső átmérőjű perforált csövekből álló gyűjtőcsőhálózatot, amelynek változó perforáció-sűrűsége konstans fajlagos beömlést [q = 0,023 l/(s.m)], ugyanakkor a teljes csőhosszon konstans szűrési időt (t = 13,816 d) biztosít Q = 50 l/s összvízhozamra (*45. ábra*).



45. ábra. Perforált csőhálózat konstans fajlagos vízbeömléssel.
Felső rajz: A hálózat helyszínrajza (a 159,6 mm *átmérőjű perforált csövek az A ponttól az F pontig vezetnek, ettől a V pontban levő gyűjtőaknáig* 300 mm *átmérőjű zárt cső visz).*
Alsó rajz: a csőbeli Q vízhozam növekedése a csőrendszerben; összes vízhozam: Q = 50 l/s

Az adatok numerikus formában láthatók az *1. táblázat*ban. Látható, hogy a beömlés kezdetén, az *A* pontban a megkívánt furatsűrűség maximális: n = 24,564/m. A perforált szakasz utolsó pontján, *F*-nél, ez 0,235/m-re csökken. A piezometrikus nyomásszint a csőben az *A* pontnál 0,174 m-rel van a szabad vízfelszín alatt. Az *F* pontnál a süllyedés 1,636 m-re nő. Ha a csőrendszer kevésbé van igénybe véve, a szűrési idő már nem lesz konstans, de mindenütt nagyobb lesz, vagyis a biztonság javára változik.

1. táblázat

A 45. ábrán vázolt csőhálózat hidraulikai adatai 50 l/s *összes vízkivételi hozam,* q = 0,023 l/(s.m) *konstans fajlagos beömlés és* t = 13,816 d *konstans szűrési idő esetén*

Csőszakasz	l * (m)	h ** (m)	Q (l/s)	n (1/m)
AB	0,0	-0,395	11,36	0,603
	50,0	-0,339	10,23	0,698
	100,0	-0,293	9,09	0,82
	150,0	-0,257	7,95	0,983
	200,0	-0,229	6,82	1,210
	250,0	-0,208	5,68	1,540
	300,0	-0,193	4,55	2,057
	350,0	-0,183	3,41	2,955
	400,0	-0,177	2,27	4,805
	450,0	-0,175	1,14	10,009
	500,0	-0,174	0,00	24,564
BH	0,00	-0,459	12,16	0,531
	10,0	-0,445	11,93	0,545
	20,0	-0,432	11,70	0,558
	30,0	-0,419	11,47	0,573
	40,0	-0,407	11,25	0,588
	50,0	-0,395	11,02	0,603
BCD	0,0	-0,706	12,84	0,389
	50,0	-0,635	11,70	0,418
	100,0	-0,576	10,57	0,447
	150,0	-0,527	9,43	0,477
	200,0	-0,488	8,30	0,506
	250,0	-0,458	7,16	0,533
	300,0	-0,434	6,02	0,556
	350,0	-0,418	4,89	0,574
	400,0	-0,407	3,75	0,588
	450,0	-0,400	2,61	0,597
	500,0	-0,396	1,48	0.601
	550,0	-0,395	0,34	0,603

Csőszakasz	l * (m)	h ** (m)	Q (l/s)	n (1/m)
HD	0,00	-0,706	11,83	0,389
	500,0	-0,645	10,69	0,413
	100,0	-0,596	9,56	0,437
	150,0	-0,556	8,42	0,459
	200,0	-0,524	7,28	0,479
	250,0	-0,500	6,15	0,496
	300,0	-0,483	5,01	0,510
	350,0	-0,471	3,87	0,520
	400,0	-0,464	2,74	0,527
	450,0	-0,460	1,60	0,530
	500,0	-0,459	0,46	0,531
HGF	0,0	-1,636	21,92	0,235
	50,0	-1,435	20,78	0,253
	100,0	-1,255	19,65	0,273
	150,0	-1,093	18,51	0,296
	200,0	-0,949	17,37	0.322
	250,0	-0,821	16,24	0,353
	300,0	-0,710	15,10	0.387
	350,0	-0,613	13,96	0,428
	400,0	-0,529	12,83	0,476
	450,0	-0,459	11,69	0.531
DEF	0,0	-1,636	28,08	0,235
	50,0	-1,310	26,94	0,266
	100,0	-1,009	25,80	0,310
	150,0	-0,710	24,67	0,379
FV	100,0	-2,490	50,00	—

* Az l hosszúságok minden szakaszon a szakasz alvízi végétől értendők.
** A h csőbeli piezometrikus szint a szabad vízfelszínre mint alapsíkra vonatkozik.

Irodalom

1. Ackers, P., O'Garra, R. W. (1982): A novel angled-entry stilling basin. *Papers presented at the International Conference on The Hydraulic Modelling of Civil Engineering Structures.* BHRA Fluid Engineering, Coventry, September.
2. Grišin (szerk.) (1979): *Gidrotehničeskie sooruženie.* Vyssaja kola, Moskva.
3. Győrke O., Haszpra O. (1968): Erőtani kismintavizsgálatok módszerei. *Beszámoló a VITUKI 1966. évi munkájáról.* VITUKI, Budapest
4. Haszpra O. (1963): A felületi mérőfej. Hidraulikus rendszerű vízhozammérés csövekben gyakorlatilag energiaveszteség nélkül. *Hidrológiai Közlöny,* 2.
5. Haszpra O. (1964a): Kismintavizsgálatok az öntözés fejlesztésének szolgálatában. *Az MTA Műszaki Tudományok Osztályának Közleményei,* 33. köt. 1–4.
6. Haszpra O. (1964b): A felületi mérőfej alkalmazása szabadfelszínű csatornákban és csőszerű műtárgyakban. *Hidrológiai Közlöny,* 6.
7. Haszpra, O. (1965a): Flow measurement in pipes and small channels without energy loss. *Central Water and Power Research Station, Poona, Golden Jubilee Symposia, Volume two: Modern trends in Hydraulic Engineering Research.* Poona.
8. Haszpra, O. (1965b): The problem of the quadratic weir. Proportional flow measurement without disturbance of the water surface. *Acta Technica , 1–2.*
9. Haszpra O. (1965c): Vízépítési szerkezetek rezgéstani kismintavizsgálatának elméleti alapjai. *Hidrológiai Közlöny,* 9.
10. Haszpra O. (1965d): *Az esésveszteségek csökkentése és kiküszöbölése az öntözővíz mérésében.* Kandidátusi disszertáció, Budapest.
11. Haszpra O. (1968): Hajlító, nyújtó és csavaró rezgésekre igénybevett vízépítési szerkezetek kismintavizsgálatának néhány elméleti kérdése. *Hidrológiai Közlöny,* 7.
12. Haszpra O. (1970a): Hidraulikai rezgéstani vizsgálatok betétgerenda rugalmas kismintáján, I–II. rész. *Hidrológiai Közlöny,* 2, 3.
13. Haszpra, O. (1970b): Hydroelastic experiments on a stop-log model of a river barrage. *Proc. IAHR Symposium, F5.* Stockholm.
14. Haszpra O. (1972a): A hidroelasztikai hasonlóságelmélet kísérleti ellenőrzése. *Hidrológiai Közlöny,* 9.
15. Haszpra, O. (1972b): Verificación experimental de la teoría de la semejanza hidroelástica. *Memorias del V Congreso Latinoamericano de Hidráulica de la AIIH-IAHR,* Lima.
16. Haszpra O. (1974): Vízépítési szerkezetek rezgéseinek modellezése. Elmélet, kísérleti igazolás, alkalmazások. *Beszámoló a VITUKI 1971. évi munkájáról.* Budapest.
17. Haszpra, O. (1976): Verification of hydroelastic similitude criteria. *Proc. ASCE HY 4 Journal of the Hydraulic Division,* April.
18. Haszpra, O. (1980a): *Modelling Hydroelastic Vibrations.* Akadémiai Kiadó, Budapest, 1978, 1980 és Pitman, London, San Francisco, Melbourne, 1979, 1980.
19. Haszpra O. (1980b): Rugalmas vízépítési szerkezetek vizsgálata főkiviteli anyagból készült modellen, ha a nehézségi erő befolyása elhanyagolható. *Hidrológiai Közlöny,* 7.
20. Haszpra, O. (1981): Regional groundwater problems and their solution in connexion with the Dunakiliti barrage on the Danube. Session IV/2. *Proc. SVIEKO,* Svištov.
21. Haszpra O. (1983a): A dunakiliti duzzasztómű és a szigetközi talajvíz. *Vízügyi Közlemények,* 4.

22. Haszpra, O. (1983b): A threedimensional analogue model study to determine the changes and control possibilities of the groundwater table in a 1000 km^2 region around a large river barrage. *Proceedings XXth Congress* of IAHR, Vol. II. (Subject A. a.) Moscow.
23. Haszpra O. (1983c): *Előzetes szakvélemény a GNV-vel kapcsolatban a Szigetköz-menti régi Duna-meder hullámterének elárasztásáról szivárgási szempontból.* BME Vízépítési Tanszék, Budapest, jún. 15.
24. Haszpra O. (1984): *A hévízi tófürdő hidraulikai-hődinamikai vizsgálata.* Zárójelentés. BME Vízépítési Tanszék, Budapest, ápr. 10.
25. Haszpra O. (1985): Kémény a Hévízi-tóban. *Élet és Tudomány*, 7.
26. Haszpra O. (1991): *A hidroelasztikai hasonlóság kritériumainak igazolása* [kínai nyelven]. Vízépítési szerkezetek áramláskeltette rezgéseiről szóló, kínaira fordított tanulmányok gyűjteménye. Yangtze River Scientific Research Institute, Wuhan.
27. Haszpra O. (1994a): *A Magyar Tudományos Akadémia és a tudományos egyesületek szerepe. Dokumentumok és vélemények a bős-nagymarosi vízlépcsőrendszerről.* Szakemberi kollektíva kiadása, Budapest, ápr. 20.
28. Haszpra O. (1994b): *A szigetközi vízpótló rendszer változatai és vizsgálatuk összefoglalása* (Tanulmány a VITUKI, illetve a Külügyminisztérium részére). Budapest.
29. Haszpra, O. (1994c): *Groundwater recharge system alternatives in the Szigetköz area.* Tanulmány. VITUKI, Budapest
30. Haszpra O., Decsi S-né (1970): A Sió torkolati művének hidraulikai kismintavizsgálata. *Hidrológiai Közlöny*, 5.
31. Haszpra O., Horváth L. (1988): Háromdimenziós szabadfelszínű, nempermanens szivárgás vizsgálata hibrid (analóg-digitális) számítástechnikával. *Hidrológiai Közlöny*, 6.
32. Haszpra O., Kalina E., Hamvas F. (1995): *Felsődunai kőgátak állékonysági kérdései a dunakiliti fenékgát példáján, különös tekintettel a szivárgásra.* Tanulmány az Observator Mérnöki Kft. részére. Budapest, máj.
33. Haszpra, O., Kalina, E., Papp, G. (1982): A 70 m high morning glory spillway and its broken-axis stilling basin system. *British Hydromechanics Research Association, International Conference on The Hydraulic Modelling of Civil Engineering Structures.* Coventry.
34. Haszpra, O., Komora, J., Sikora, A., Starosolszky, Ö. (1981): Issledovanija, svjazannye s proektirovaniem gidrouzlov „Gabčikovo-Nad'maroš". *Informacionnyj bjuleten, po vodnomu hozjajstvu*, 2.
35. Hayde L. (1995): *Törttengelyű energiatörő medence-rendszerek hidraulikai vizsgálata.* Egyetemi doktori értekezés. BME Vízépítési Tanszék, ápr.
36. Kolkman, P. A. (1976): *Flow-induced gate vibrations.* Delft Hydraulics Laboratory, Publication Nr. 164.
37. Novák, P., Čábelka, J. (1981): *Models in Hydraulic Engineering.* Pitman Advanced Publishing Program, Boston, London, Melbourne.
38. Papp G. (1993): Törttengelyű energiatörő medencerendszer kismintavizsgálata. *Hidrológiai Közlöny*, 5.
39. Shmela, S. N. (1996): Hydraulics of perforated pipe under constant water head. *Proc. 4th International Symposium on Civil Engineering*, Sharif University, Tehran, May. (Készült a BME Vízépítési Tanszékén.)
40. Shmela, S. N. (1997): *Hydraulics of perforated pipes aiming at uniform influx distribution.* Doktori (Ph. D.) értekezés. BME Vízépítési Tanszék, Budapest.

41. Shmela, S. N. (1998): Perforated pipes as a part of the filtering process. *Proc. 2nd International Ph. D. Symposium in Civil Engineering*. Technical University of Budapest, Budapest.
42. Slisskij, S. M. (1979): *Gidravličeskoe izmerenie gidrotehničeskih sooruženijah*. Energiya, Moskva.
43. US Bureau of Reclamation (1965): *Design of Small Dams*. US Department of Interior, Washington.
44. Varrók E., Haszpra O. (1978): *A dunakiliti tározó szivárgócsatornáinak hatékonyság-vizsgálata*. Közbenső jelentés. VITUKI, Budapest.

VII. KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA

Tóth Klára
az MTA levelező tagja

Szelektív érzékelők jelentősége a kémiai analízisben

Elhangzott 1996. június 18-án

Mint minden tudományterületnek, az analitikai kémiának a fejlődését is egyfelől a társadalmi igények, elvárások, másfelől pedig a tudományos, technológiai háttéreredmények határozzák meg. A társadalom elvárásai húzóerőként jelentkeznek, míg az új technológiai eredmények mint „tolóerők" a fejlődés lehetőségét biztosítják. Napjainkban a környezetünk és egészségünk védelme, az új energiaforrások keresése, az új ipari technológiai folyamatok bevezetése és nyomon követése számos olyan analitikai problémát vet fel, amely komoly kihívást jelent az analitikai kémia számára. Az e területeken jelentkező elvárások, valamint a számítástechnika, az elektronika és az anyagtudomány eredményei serkentőleg hatnak a kémiai analízis különböző területeinek a fejlődésére, és fokozatosan formálják, gazdagítják eszköztárát. Így a különböző fizikai, kémiai és élettani folyamatok nyomon követése iránt megnövekedett igények, valamint a mikroelektronika és a számítástechnika eredményei biztosította lehetőségek – egymás hatását erősítve – azt eredményezték, hogy a szenzorkutatás a modern analitikai kémia egyik legdinamikusabban fejlődő területévé nőtte ki magát. A mikroelektronikában bekövetkezett fejlődés két irányból is hozzájárult az érzékelők fejlesztéséhez. Egyrészt a kidolgozott, új félvezető-technológiák lehetővé tették új típusú, miniatürizált szenzorok kialakítását, másrészt az elektronika és a számítás-

technika fejlődésével terjedt a technológiai folyamatok automatizáltsága, növelve ezzel az érzékelők alkalmazásának a feltételeit és lehetőségeit. A legtöbb, gyakorlatban használt érzékelő fizikai sajátosság (hőmérséklet, nyomás, helyzet stb.) jelzésére szolgál, de jelentős az igény környezetünk kémiai összetételéről információt adó kémiai és bioszenzorokra is.

A kémiai érzékelők (szenzorok) integrált analitikai eszközök, amelyek alkalmasak egy adott, bonyolult összetételű rendszerben az ionok vagy molekulák kvalitatív felismerésére és mennyiségi meghatározására. A kémiai szenzorok esetében a mennyiségi meghatározás alapját képező, az adott anyagféleség koncentrációjától függő analitikai jel képzése általában felbontható egy molekuláris szintű kémiai felismerési és egy – a felismeréssel együtt járó – a kémiai információt átalakító jelátvivő folyamatra. A jelképzés bizonyos mértékű jelerősítéssel jár együtt, nagysága a jelátvitelre választott analitikai módszertől függ. A jelenleg használt kémiai érzékelők jelentős része elektrokémiai jel mérése alapján működik. Ismerünk potenciometriás, voltammetriás, konduktometriás és félvezető típusú kémiai érzékelőket. Emellett fontosak az optikai jel mérésén, illetve tömegmérésen alapuló szenzorok is.

A kémiai érzékelők analitikai jellemzői közül fontos kiemelni a szelektivitást, a szenzor azon tulajdonságát, amellyel különbséget tud tenni a kémiailag hasonló ionok és molekulák között. Ez a tulajdonság összhangban van a szenzor működését megszabó felismerő anyag, illetve a felismerési folyamat jellegével, és jellemzésére a szelektivitási tényező szolgál. A jelenleg használt különböző típusú felismerő anyagokról az *1. táblázat* ad áttekintést. (A kémiai érzékelők azon alcsoportját, amelyeknél a felismerő anyag biológiai eredetű és/vagy a szelektív jelzés biológiai jellegű felismerési folyamatra épül, *bioszenzor*oknak nevezzük.) A szelektivitás mellett a kémiai szenzorok jellemzésére olyan paraméterek szolgálnak, mint a koncentrációérzékenység, válaszidő, stabilitás és reprodukálhatóság. Végül fontos megemlíteni, hogy a szenzorok működését megszabó kémiai folyamatok általában reverzibilisek, ami biztosítja az ismételt felhasználhatóságot.

A kémiai érzékelők fő alkalmazási területei a klinikai kémia, a fiziológia, a környezetvédelem, az élelmiszer-kémia és a gyógyszer-analitika. Kémiai szenzorok segítségével történik például az altatógázok (N_2O), a toxikus gázok (CO, H_2S, Cl_2, NH_3) és a légzésben részt vevő gázok monitorálása. Fontosak a neonatológiában használatos oxigénmérő elektródok, az emberi szervezet elektrolit-háztartását jellemző ionok meghatározására alkalmas ionszenzorok és a különböző élettani szempontból fontos molekulákat, metabolitokat (glükóz, karbamid) mérő molekulaszelektív érzékelők. A kör-

1. táblázat

Különböző típusú szenzorfelismerő anyagok

Felismerő anyag	Biokatalizátorok	Receptor típusú anyagok
Biológiai eredetű	Izolált enzimek Mikrobák Élő szövetek Sejtszervek	Fehérjék Antitestek DNS-szegmensek
Nem biológiai eredetű	Szintetikus enzimek	Szervetlen sók Szerves komplexképzők Kontrollált kötőhelyeket tartalmazó polimerek

nyezetanalitikában többek között a nehézfémionok, légszennyező gázok, toxikus szerves gőzök és növényvédőszer-maradványok koncentrációjának a nyomon követése valósítható meg szelektív kémiai szenzorokkal.

Előadásomban a kémiai érzékelők közül részleteiben a szerves komplexképző ligandum (ionofór) alapú ionszelektív elektródok és optikai szenzorok csoportját szeretném bemutatni, kiemelve analitikai jelentőségüket, fejlesztésük főbb irányvonalait és speciális alkalmazásukat.

Az ionszelektív elektródok (szenzorok) fejlesztésének főbb állomásai

Az ionszelektív elektródok kutatása a hidrogénion-szelektív üvegelektród felfedezésével indult el a 20. század elején [1, 2], és a potenciometriás elektródok és méréstechnikák ugrásszerű fejlődését eredményezte.

A potenciometriás ionszelektív elektródok történetében a hazai kutatások többször is iránymutató, meghatározó szerepet játszottak. Az alkáliionszelektív üvegmembránok fejlesztése Lengyel és Blum munkássága nyomán indult el (1934), akik az üvegmembrán szerkezetének Al_2O_3- és/vagy B_2O_3-dal való módosításával jelentős nátriumion-szelektivitást értek el [3]. A hazai üvegelektród-kutatásokat Lengyel, Boksay és Csákvári vitték tovább, nemzetközileg elismert eredményeket érve el [4–6].

Az üvegelektródok terén nyert eredmények indították el a nem üvegmembrán alapú elektródok fejlesztésére irányuló vizsgálatokat. Számos egyéb anyagból, elsősorban zeolitokból, szervetlen csapadékokból, ioncserélő

tulajdonságú porózus membránokból alakítottak ki heterogén és homogén felépítésű membránokat, és vizsgálták szelektív ionfelismerő tulajdonságukat az 1930-as évektől kezdődően [pl. 7–11]. A nem üvegmembrán alapú ionszelektív elektródok fejlesztése területén Pungor Ernő és munkatársai végeztek nemzetközileg elismert, úttörő munkát (1961–1970). Az első átütő sikert a heterogén felépítésű jodidion-szelektív elektród kialakítása jelentette [12], amelyet a szilikongumi hordozófázisú elektródok egész sora követett [13–20]. Alapkutatási munkáik kiterjedtek a szervetlen csapadék alapú elektródok potenciometriás tulajdonságainak (szelektivitás, válaszidő) tanulmányozására is [21–24]. A szervetlen csapadék, illetve egykristály alapú elektródok közül a kémiai analízisben a fluorid-, klorid-, szulfid-, cianid-, ólom-, kadmium- és réz(II)elektródok terjedtek el.

Az első szerves komplexképző (ionofór) alapú elektródról szóló közlemény bemutatta (1967), hogy a biológiai membránokon keresztül szelektív iontranszportot biztosító makrociklusos vegyületek – antibiotikumok, mint a nonactin, monactin vagy valinomycin – mesterséges hidrofób membránokban is kitüntetett ionszelektivitást mutatnak [25–28]. Ezzel a felismeréssel indult el a természetes és szintetikus ionofórok ionszelektív elektródok felismerő anyagaként történő alkalmazására irányuló, Wilhelm Simon és munkatársai végezte úttörő munka. Több mint ezer vegyületet szintetizáltak ionszelektív elektródok kialakítása céljából, és számos, elsősorban alkáli- és alkáliföldfém-ion mérésére fejlesztettek ki szelektív érzékelőket ionofórok felhasználásával [29–32].

Az ionszelektív elektródok kutatásának főbb állomásait, beleértve a potenciometriás gázérzékelőket és bioszenzorokat is, összefoglalóan a *2. táblázat* tartalmazza.

2. táblázat

Az ionszelektív elektródok kutatásának rövid története

1906	H^+-szelektív üvegelektród	Cremer, Haber & Klemensiewicz
1934	Na^+-szelektív üvegelektród	Lengyel & Blum
1958	Potenciometriás CO_2-gázszenzor	Severinghaus
1961–65	Szervetlen csapadék alapú szilikongumi (SR) elektród (Cl^-, Br^-, I^-, Ag^+)	Pungor
1966	LaF_3 alapú F^--szelektív elektród	Ross & Frant
1966	Valinomycin alapú K^+-szelektív elektród	Simon
1967	Folyékony ioncserélő alapú Ca^{2+}-szelektív érzékelő	Ross
1969	Potenciometriás bioszenzor	Guilbault
1970	Ionszelektív térvezérlő tranzisztor (ISFET)	Bergveld
1980	Potenciometriás immunérzékelő	Umezawa

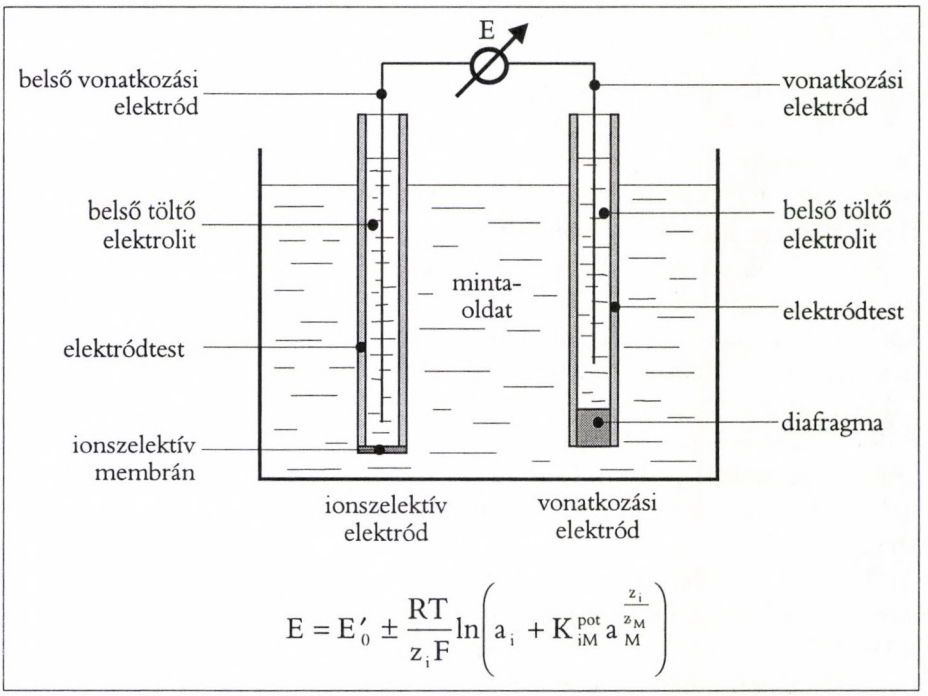
Szerves ligandum (ionofór) alapú ionszelektív elektródok

Az elektródok felépítése és jelentősége

Az ionszelektív elektródok membrán alapú érzékelők, melyek a szelektív felismerő anyagot membránban immobilizálva tartalmazzák. A biológiai minták analízisére különösen elterjedt ionszelektív érzékelők felismerő anyaga természetes vagy szintetikus, vízben rosszul oldódó, elektromosan semleges szerves ligandum (ionofór, receptor). Az ionofór-tartalmú membránokat korábban oly módon állították elő, hogy a szerves ligandumot egy vízzel nem elegyedő oldószerben feloldották, majd az oldatot alkalmas hordozóra, például egy porózus membránra vitték fel. Ez a membrán képezte az elektródok érzékelőrészét. Napjainkban a porózus membránokat szinte teljesen kiszorították a lágy poli(vinil-klorid) (PVC) membránok (folyadékmembránok) [33], amelyek tipikus összetétele: 1% ionofór (felismerő anyag), 33% PVC, 66% PVC-lágyító [pl. bis(2-etilhexil)szebacát, DOS vagy 2-nitrofenil-oktil-éter, oNPOE], valamint néhány tizedszázalék ioncserélő tulajdonságú lipofil só, ún. adalékanyag [pl. kálium-tetrakis(4-klorofenil)borát, KTpClPB]. A PVC-membránok mellett kifejlesztettek még szilikongumi [34–37] és poliuretán hordozófázisú membránokat is, elsősorban biológiai célokra [38–40].

Az ionszelektív elektródok általában szimmetrikus felépítésűek; az ionszelektív membrán és az elektrokémiai műszer közötti kapcsolatot egy adott összetételű elektrolit és egy állandó potenciálú vonatkozási elektród (referenciaelektród) biztosítja. A potenciometriás jelképzés felismerési lépése a vízzel nem elegyedő membrán/oldat határfelületen lejátszódó szelektív komplexképzési reakció. A konvencionális felépítésű (makroméretű) ionszelektív elektródot tartalmazó potenciometriás mérőcella felépítését és az elektródpotenciál (cellafeszültség) ionaktivitás-függését az *1. ábra* szemlélteti.

Az ionofór alapú ionszelektív elektródok analitikai szempontból fontos jellemzőit az ionofór tulajdonságai és az ionszelektív membrán sajátságai együttesen határozzák meg. Az elektródok élettartama a membránösszetevők lipofilitásától függ. Az analitikai jellemzők közül elsőrendűen fontos a szelektivitási tényező (K_{iM}^{pot}), amely különböző potenciometriás módszerekkel határozható meg [41]. Az elektródok szelektivitási sajátsága általában kedvező, működési koncentrációtartományuk több nagyságrendet fog át, és a dinamikus viselkedésükre jellemző válaszidő néhány 100 ms-os tartományban van. Ezek az analitikai tulajdonságok különösen vonzóvá teszik ezen szenzorokat ionaktivitások *in situ* nyomon követésére.



$$E = E'_0 \pm \frac{RT}{z_i F} \ln\left(a_i + K_{iM}^{pot} a_M^{\frac{z_i}{z_M}}\right)$$

1. ábra. Potenciometriás mérőcella felépítése

a_i: a mérendő ion aktivitása, a_M: a zavaró ion aktivitása, K_{iM}^{pot}: szelektivitási tényező, E: cellafeszültség, E'_0: a mérendő ion aktivitásától független állandó

A klinikai kémiai és neurofiziológiai jelentőséggel bíró ionok potenciometriás vizsgálati lehetőségeiről a *3. táblázat* ad eligazítást [42]. A jelenleg ismert lítium- és magnéziumérzékelők szelektivitása nátrium- és kalciumionok jelenlétében gyakran nem éri el a biológiai minták által megkívánt értékeket, ezért ezen ionok zavaró hatása csak megfelelő matematikai módszerek (kemometria) segítségével szűrhető ki. Számos, biológiai szempontból fontos anion mérésére még nem áll rendelkezésre ionszelektív elektród, illetve az elektródfejlesztés jelenleg még kísérleti stádiumban van. Látható viszont, hogy a kálium-, nátrium- és a kalciumszelektív elektródok a klinikai kémia és fiziológia mindennapi vizsgálóeszközeivé váltak. A teljes vérben, vérszérumban és vizeletmintákban az ionaktivitások, ionkoncentrációk mérését a nagyszámú minta analízisigényét kielégítő, átáramlásos analizátorokkal végzik átfolyó mérőcellába épített ionszelektív elektródokkal, amelyek az esetek többségében ionofór alapúak. Kivételt a pH és a kloridion mérése jelent,

amelyre a klinikai gyakorlatban gyakran üvegelektródot, illetve folyékony anioncserélő alapú elektródot használnak. Az ionszelektív elektródokra épülő, átáramlásos analizátorok óránként több száz minta analízisét végzik el rutinszerűen, esetenként egy mintából több összetevőt is meghatároznak. Az analízis mintaigénye néhány száz μl.

3. táblázat

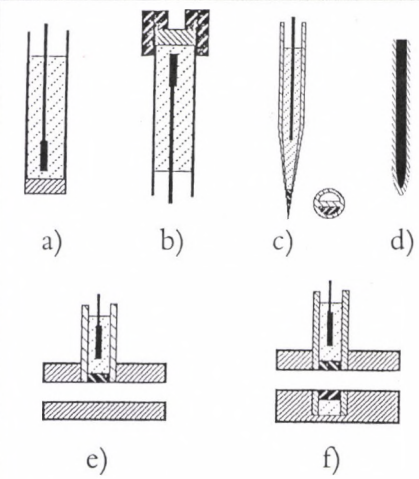
Az ionszelektív elektródok klinikai, neurofiziológiai alkalmazásai

Mérendő ion	Intracelluláris	Extracelluláris
H_3O^+	igen	igen
Li^+	*	kemometria
Na^+, K^+	igen	igen
Mg^{2+}	igen	kemometria
Ca^{2+}	igen	igen
HCO_3^-	*	igen
CO_3^{2-}	*	igen
Cl^-	*	igen
Br^-	–	–
HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$	–	–
SCN^-, SO_4^{2-}	–	–

* fejlesztés alatt

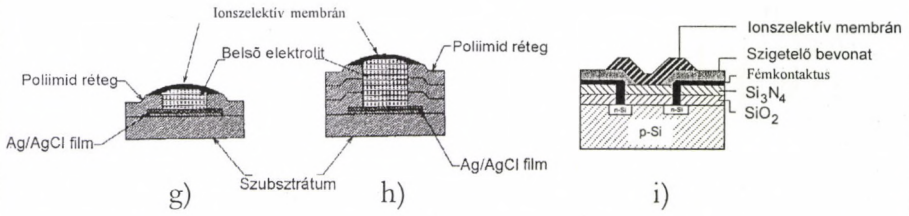
Az ionszelektív mérőérzékelők fiziológiai vizsgálatokhoz történő adaptálása megköveteli a szenzor méreteinek μm tartományig történő csökkentését, miniatürizálását, geometriájának gondos megválasztását. A lágy PVC-membránok biztosította előnyök felhasználásával rendkívül sokféle geometriájú, ionofór alapú elektródot sikerült kidolgozni, amelyek skáláját, felépítését a *2. ábrán* mutatom be, feltüntetve a mérőcsúcsadatokat is. A sejtfelszíni, a sejt közötti térben és a sejten belüli mérésekre a mikropipetta típusú mikroelektródok, a szilárd belső elvezetésű bevont huzal-elektródok és a planáris felépítésű mikroelektród-konstrukciók bizonyultak előnyösnek. A 0,1 μm mérőcsúcs-átmérőjű, mikropipetta típusú kalciumion-szelektív szenzort például sikeresen használták sejtek (mintatérfogat: 10^{-12} l) kalciumion-koncentrációjának mérésére [43]. Az érzékelő alsó mérési határa a legjobb esetben, kalciumionra nem pufferolt oldatokban 10^{-7} mol/l, míg kalciumion pufferben 10^{-9} mól/l.

Az elmúlt húsz évben a térvezérlésű (ISFET) szenzorok iránti érdeklődés folyamatosan nőtt. Sajnálatos módon azonban ezen mikroelektronikai egységek nem terjedtek el az orvosbiológiai gyakorlatban – sokkal inkább a planáris felépítésű, ionszelektív lapok. Hidrogénion-szelektív planáris szenzorok



Ionofór alapú ionszelektív érzékelők méretei

Érzékelőtípus	Az érzékelőcsúcs mérete
PVC-membrán makroelektród	7–10 mm
PVC-membrán minielektród	1–5 mm
PVC-membránnal bevont huzal-elektród	1 mm
PVC-membrán ISFET	1 mm
Folyadék-membrán mikroelektród	0,1–1 μm



2. ábra. Ionofór alapú folyadékmembrán érzékelők geometriája és mérete

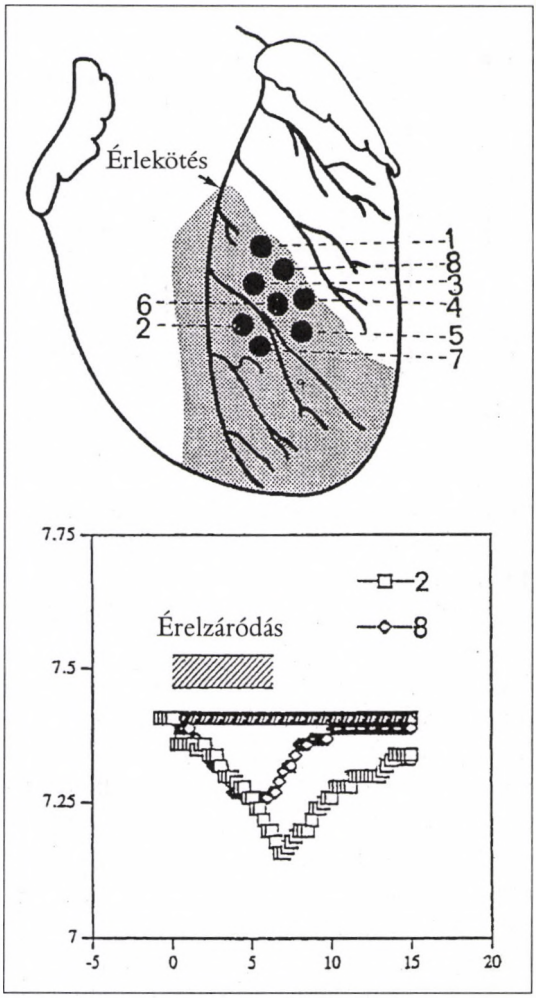
a, b: makroméretű ionszelektív elektród; *c:* mikropipetta típusú elektród; *d:* bevont huzal-elektród; *e, f:* átáramlásos elektród; *g, h:* planáris felépítésű elektród; *i:* ISFET

érdekes alkalmazása látható a *3. ábrán* bemutatott *in vivo* kísérletben [44]. A szenzoregyüttessel az O_2-hiány következtében kialakuló pH-változásokat mind térben, mind időben sikerült nyomon követni.

A folyadékmembrán szerkezete; a membránkomponensek szerepe a potenciometriás jel kialakításában

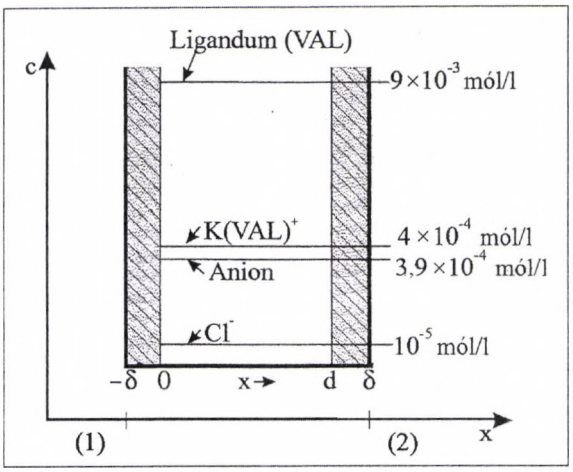
Az ionofór alapú lágy PVC-membránelektródok működési mechanizmusának felderítésére irányuló, impedancia-spektroszkópiai, atomabszorpciós, radioaktív nyomjelzéses és reflexiós infravörös spektroszkópiai (FTIR-ATR)

vizsgálatok alapján ismertté vált, hogy a PVC-membránok olyan kis ioncsere-kapacitású (kb. 0,5 mmól/kg) kationcserélők, amelyekben a kötött, negatív ioncserélő helyek koncentrációja állandó. Az ioncserélő jelleg a PVC-mátrix tulajdonsága [45, 46]. A negatív ioncserélő centrumok ellenionjai ionofórt nem tartalmazó, ún. vakmembránban leggyakrabban nátrium-, kalcium- és hidrogénionok. A membrán negatív kötőhelyeihez kapcsolódó ellenionok a vizes oldatban való kondicionálás során kicserélődhetnek a membránnal érintkező elektrolit ionjaira. A semleges természetű ionofór-tartalmú, lágy PVC-membrán tömbfázisában viszont a negatív kötőhelyek ellenionjai ionofór-kation komplexek. A negatív töltésű kötőhelyek koncentrációja a membránban növelhető lipofil sók beépítésével. A membránhoz hozzáadott lipofil só befolyásolja a membrán ioncsere-szelektivitását, csökkenti a membrán ellenállását és a válaszidőt.



3. ábra. Az oxigénhiány következtében megváltozott vér-pH in situ *tanulmányozása sertésszívre helyezett planáris szerzorok segítségével koronárialigáció után. Az elektródok elhelyezkedését a felső, a megfigyelt pH-csökkenést az alsó ábra mutatja [44]*

A PVC-membránban lévő negatív ioncserélő, illetve kötőhelyek biztosítják a membrán permszelektivitását. Az ellenionok és a kötőhelyek koncentrációja a membrán tömbfázisában jó közelítéssel megegyezik. A valóságban az ellenionok membránon belüli koncentrációja kismértékben meghaladhatja a kötőhelyek koncentrációját, mivel nem zárható



4. ábra. Káliumszelektív lágy PVC-membrán szerkezete és a membránalkotók eloszlása

Membránösszetétel: 1% valinomycin (VAL), 66% DOS, 33% PVC, ▨ határfelületi réteg

ki az ioncserélő helyekkel azonos töltésű, ún. *co-ionok* sóformában történő extrakciója [47].

A lágy PVC-membránok ioncsere-szelektivitásának a növelése, illetve nagy szelektivitású ionszenzorok kialakítása céljából elektromosan semleges ligandumot építenek a membránba. Az ionszelektív ligandumok általában nagy lipofilitásúak, és jól oldódnak a hidrofób folyadékmembránban. A megfelelő szelektivitás szempontjából kívánalom, hogy az ionofór koncentrációja (moláris koncentráció) a membránban meghaladja a kötött és/vagy az elmozdulásra képes ioncserélő helyek koncentrációját. Abban az esetben, ha az ionofór koncentráció kisebb, mint az aktív kötőhelyek koncentrációja, a membrán elveszti az ionofór által biztosított, előnyös ionszelektivitást, és a klasszikus ioncserélőkre jellemző szerényebb szelektivitási tulajdonságokat mutat. A potenciáljel az ionofór tulajdonsága által meghatározott, a membrán/oldat határfelületen lejátszódó, szelektív komplexképzési „ioncsere-folyamat" eredménye. Az ioncsere-folyamat kinetikáját nagymértékben befolyásolja a membrán oldattal érintkező határfelületi rétegének a szerkezete. Az ionszelektív folyadékmembránokkal végzett impedancia-spektroszkópiai vizsgálatok és a tranziens potenciáljelek analízisének eredményei több esetben a membrán tömbfázisától eltérő tulajdonságú határfelületi réteg jelenlétére utaltak [48, 49]. Egy tipikus összetételű valinomycin- (VAL) ligandumot tartalmazó káliumion-szelektív PVC-folyadékmembrán szerkezetét és a membránalkotók eloszlását a membrán tömbfázisában a *4. ábra* szemlélteti [47].

A membrán-határfelületi rétegek szerkezetének, a membránkomponensek eloszlásának *in situ* tanulmányozására a molekulaszelektív FTIR-ATR spektroszkópiai módszer különleges lehetőségeket kínál [50, 51, 52]. E módszerrel a PVC-membrán határfelületi rétegének általában 0,1–3,1 μm-es

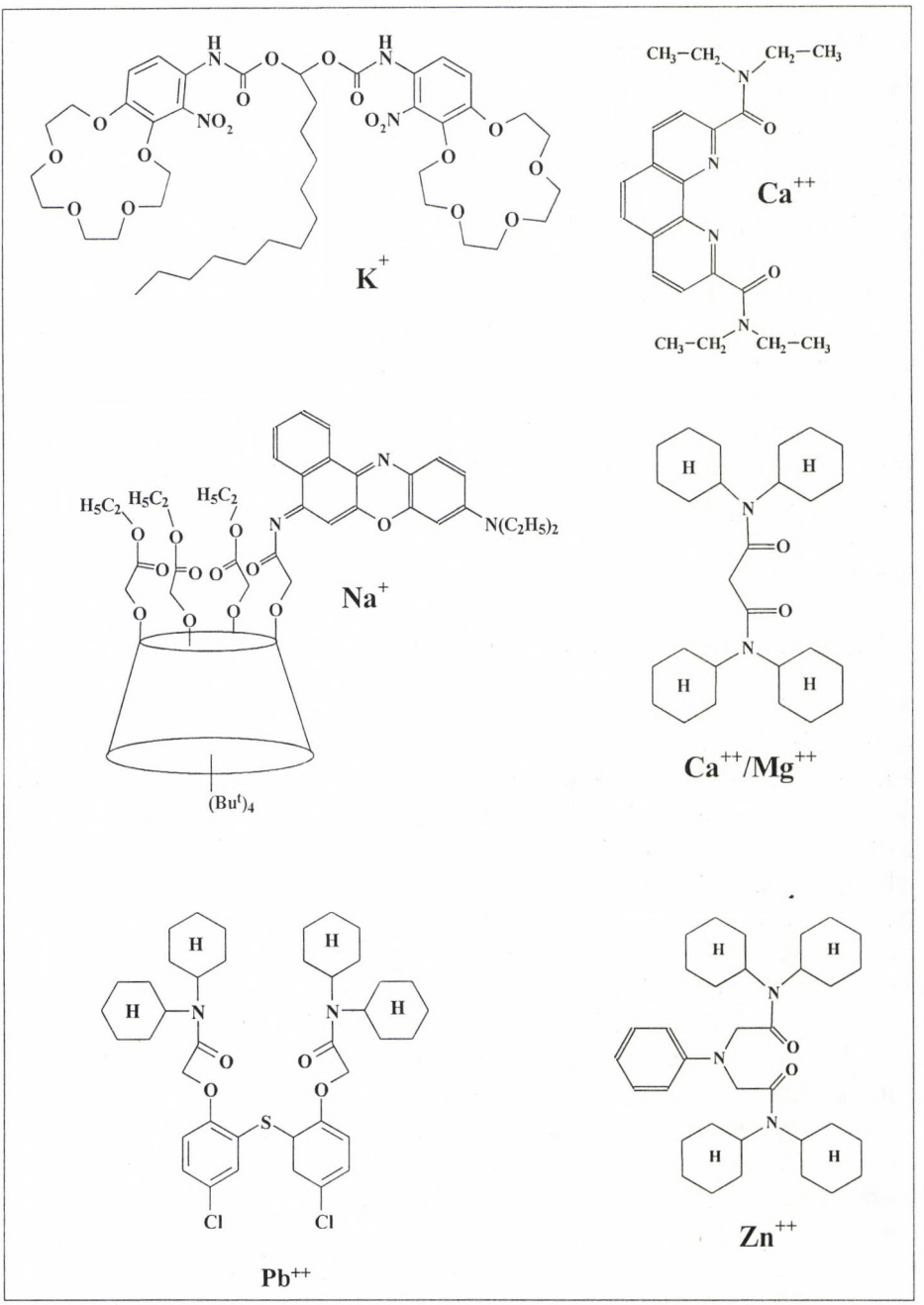
tartománya vizsgálható, lehetőséget adva a membránalkotók mélységi eloszlásának kvantitatív tanulmányozására és a határfelületi rétegek szerkezetének vizsgálatára. Az infravörös sugárzás behatolási mélysége egy adott membrán esetében a reflektáló elem anyagától és a hullámhossztól függ. A FTIR-ATR-vizsgálatok egyértelműen alátámasztották azt a feltételezést, amely szerint a PVC-membrán felületi rétegében a membránlágyító dúsult, ami eltérő elektromos tulajdonságokat (válaszidő- és membránellenállás-növekedést) kölcsönöz a membránnak.

Az *in situ* FTIR-ATR módszerrel meghatározott, a membránon belüli diffúziós folyamatok sebességére vonatkozó eredményeket a néhány 100 ms-os válaszidő mérések tükrében vizsgálva, egyértelművé vált, hogy az ionofór alapú elektródok potenciálválaszát (átmeneti függvényeit) alapvetően a fázishatáron lejátszódó, rendkívül gyors és reverzibilis töltés-szétválasztódást eredményező szelektív komplexképzési reakció, tágabb értelemben vett „ioncsere-folyamat" határozza meg [53, 54]. Ezek a vizsgálatok rendkívül fontosak voltak az ionofór alapú elektródok működésére vonatkozó elméletek (határfelületi jelenségek kontra membrántranszport) körüli dilemma tisztázásában.

Új típusú komplexképző ligandum (ionofór) alapú elektródok

Az élettani folyamatok során bekövetkező ionaktivitás-változások időben és térben történő nyomon követése iránti igények és a különböző fiziológiai kutatások során az elektródok tulajdonságaival kapcsolatosan megfogalmazódott elvárások az ionszelektív elektródok kutatásának új irányait indították el. Ez egyfelől az érzékelők élettartamát befolyásoló tényezők tanulmányozását jelentette, másfelől pedig igényként vetődött fel élettani szempontból fontos újabb ionok (pl. Zn^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}) biológiai közegekben való meghatározása [55]. Szöveteket vizsgálva az intra- és extracelluláris térben való mérések során, a biokompatibilitás kérdése is előtérbe került.

Az ionszelektív folyadékmembrán-elektródok fejlesztésének vitathatatlanul a leglényegesebb lépése a szelektív ligandumok (ionofórok) feladatorientált előállítása és kiválasztása. Emellett rendkívül fontosak az optimális membránösszetétel (membránmátrix, membránlágyító, adalékanyag) meghatározására irányuló membrántechnológiai vizsgálatok is. Annak ellenére, hogy a természetes ionofórok közül a valinomycin vált be leginkább a potenciometriás gyakorlatban, az igazi áttörést azok a szintetikus úton előállított aciklusos molekulák jelentették, amelyek segítségével számos, a periódusos rendszer 1A és 2A csoportjába tartozó kation szelektív potenciometriás meghatározása vált lehetővé. Az elmúlt években új típusú ligandumok – makro-



5. ábra. A vizsgált, új típusú ionszelektív ligandumok szerkezete

ciklusos poliéterek (koronaéter-származékok) és újabban kalixarén-származékok – új lehetőségeket kínálva kerültek be a szenzorkutatásba. Kutatócsoportunkban a BME Szerves Kémia Tanszék munkatársaival együttműködve számos új típusú, szerves ligandum alapú ionszelektív érzékelőt fejlesztettünk ki. A ligandumok kémiai szerkezetét, megjelölve kitüntetett ionszelektivitásukat is, az *5. ábrán* mutatom be.

Bisz-koronaéter alapú káliumion-szelektív elektródok

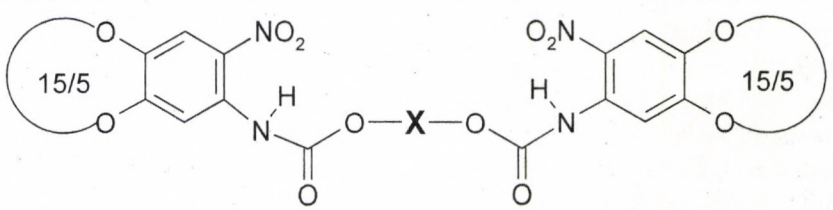
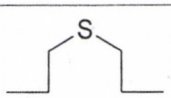
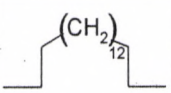
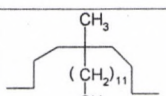
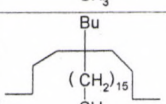
A különböző makrociklusos poliéterek (koronaéterek) megjelenését követően számos kísérlet történt ezen vegyületek ionszelektív ligandumként történő felhasználására. A különböző gyűrűátmérőjű koronaéter-származékok potenciometriás szelektivitási adatai arra utaltak, hogy a bisz-koronaéter-származékok alkalmazása különösen előnyös lehet mindazokban az esetekben, amikor a megfelelő mono-koronaéter 2:1 sztöchiometriájú komplexet képez a mérendő ionnal [56]. Továbbá feltételezni lehetett, hogy a két koronaéter-gyűrű összekapcsolása növelni fogja a molekula lipofilitását, valamint kedvező irányban befolyásolja a komplexképzés kinetikáját, azaz hosszabb élettartamú és rövidebb válaszidővel rendelkező elektródokat eredményez.

Biológiai minták direkt potenciometriás meghatározására alkalmas káliumszenzor kialakítása céljából különböző összekötő láncot és különböző szubsztituenseket tartalmazó bisz(benzo-15-korona-5) származékokat vizsgálva, a várakozásnak megfelelően azt találtuk, hogy több, szerkezetében csak alig eltérő bisz(benzo-15-korona-5) származék mutat a valinomycin alapú érzékelővel összemérhető káliumion-szelektivitást. Koronaéter-gyűrűt nem tartalmazó modellmolekulák segítségével igazolható volt, hogy ezeknél a vegyületeknél a komplexképzésben kizárólag csak a koronaéter-gyűrűk vesznek részt [57]. Ugyanakkor különbségek adódtak az egyes vegyületek felhasználásával készült elektródok szelektivitási sajátságai között a szubsztituensek fajtájának és helyzetének, valamint a benzo-koronaéter egységet összekötő lánc kémiai szerkezetének függvényében. Azt tapasztaltuk, hogy a bisz-koronaéter-származékok közül csak azok rendelkeznek a biológiai káliumelemzések megkövetelte szelektivitási adatokkal, amelyeknél a benzo-koronaéter egységek uretánkötéssel vannak összekapcsolva, továbbá NO_2 szubsztituenst tartalmaznak mindkét benzolgyűrűn, és megfelelő lipofilitási sajátságokkal rendelkeznek. A fentiekben vázolt szerkezeti elemeket tartalmazó, de eltérő lipofilitású ($\log P_{TLC}$) bisz-nitrobenzo-15-korona-5-uretánok felhasználásával készült elektródok analitikai szempontból legfontosabb jellemzőit, így a nátriumion-szelektivitást ($\log K^{pot}_{K,Na}$) és a koncentrációérzékenységet (S) a *4. táblázat* mutatja. Az összehasonlíthatóság kedvéért feltün-

tettem a valinomycin alapú elektród megfelelő adatait is. Megállapítható, hogy a bemutatott molekulák közül a BME-44 és a BME-02-85 jelzésű vegyületeket tartalmazó elektródok nátriumionok jelenlétében kitüntetett káliumion-szelektivitással rendelkeznek, ami rendkívül fontos a fiziológiásan magas nátriumion, illetve alacsony káliumion-koncentrációjú biológiai minták analízise szempontjából (vérszérum). A BME-15 molekula szerényebb analitikai jellemzői a ligandumnak a membránból való fokozatos kioldódásával magyarázható (log P_{TLC} = 2,6). A szelektivitási adatok azt mutatják, hogy a BME-44 alapú elektród mintegy 1600-szor méri jobban a káliumionokat, mint a nátriumionokat, és hasonlóan jól diszkriminálja a klinikai szempontból releváns ionokat is.

4. táblázat

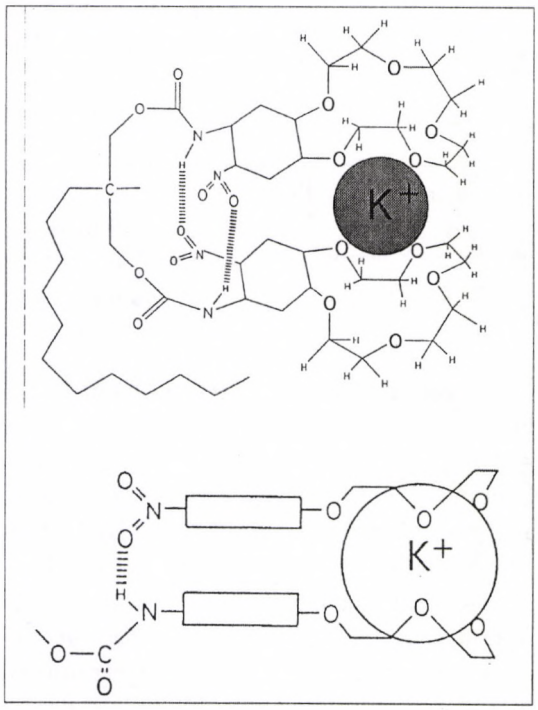
*Eltérő lipofilitású ligandumok potenciometriás jellemzői**

Ligandum	X	S [mV/dekád]	log $K^{pot}_{K,Na}$	log P_{TLC}
				
BME-15		55–51	–2,6	2,6
BME-171		57	–3,0	8,9
BME-44		58,6	–3,3	10,7
BME-02-85		58,6	–3,3	11,2
Valinomycin	–	58,6	–3,5	8,3

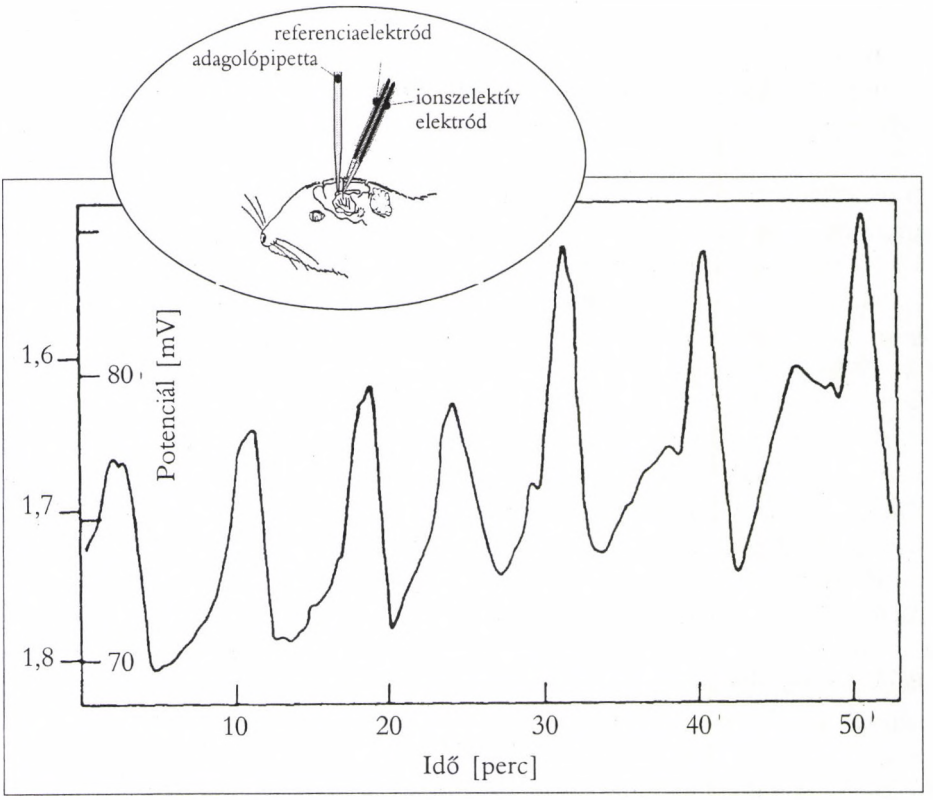
* Káliumion-szelektív bisz-benzokoronaéter-származékok koncentrációérzékenysége (S), nátriumszelektivitása (log $K^{pot}_{K,Na}$) és fordított fázisú vékonyréteg-kromatográfiás módszerrel meghatározott lipofilitása (log P_{TLC})

A bisz-nitrobenzo-15-korona-5-uretánok kedvező szelektivitási sajátságai többféleképpen magyarázhatók. Az egyik feltételezés szerint a NO_2 szubsztituens elektronszívó sajátsága következtében csökken az aromás gyűrűkhöz kapcsolódó két-két oxigénatom koordinálóképessége. Ez azt jelentené, hogy a két 15-korona-5 egység koordináció szempontjából egy 18-korona-6 molekulának megfelelően viselkedik, amely a káliumionokkal 1:1 sztöchiometriájú komplexet képez. Ezen elképzelés ellen szól a 18-korona-6 származékok szerényebb káliumion-szelektivitása. Valószínűbb, hogy a NO_2 és az uretán NH-csoportok közötti hidrogénhíd stabilizálja a két koronaéter-egységből kialakult, komplexálás szempontjából kedvező ioncsapdát. A K^+-bisz-koronaéter komplex feltételezett, indirekt módon bizonyított szerkezete a *6. ábrán* látható [57].

Az új típusú, BME-44 alapú káliumszenzor teljesítőképességét teljes vér-, vérszérum-, plazma- és vizeletminták analízise kapcsán igazoltuk. A biológiai minták összetevőinek nagy pontosságú meghatározása szigorú követelményeket támaszt az elektródparaméterekkel szemben. A megfelelő szelektivitási adatok és elméleti koncentrációérzékenység mellett hangsúlyt kapnak az elektródok jellemzésére használt egyéb paraméterek is, mint a stabilitás, a válaszidő, a potenciálmérések reprodukálhatósága és az elektródok élettartama. A klinikai gyakorlatban megkövetelt összes elvárásnak csak a megfelelő lipofilitású ligandumot és membránalkotókat tartalmazó elektródok felelnek meg. Követelmény például, hogy a ligandum lipofilitására jellemző fordított fázisú vékonyréteg-kromatográfiásan meghatározott log $P_{TLC} > 8{,}3$ legyen, ami a BME-44 ligandum esetén kiválóan teljesül [55].



6. ábra. Bisz(benzo-15-korona-5)-molekula (BME-44) káliumion komplexének feltételezett szerkezete



7. ábra. Káliumionkoncentráció-változás in situ *monitorálása patkányagyban*

Összetett biológiai rendszerekben az apoláros lágyítóval és kálium-tetrakis(4-klorfenil)borát adalékkal készített, megfelelő lipofilitású (log P_{TLC} = = 10,4), BME-44. alapú PVC-membránok használatát találtuk a legkedvezőbbnek. Ilyen összetételű membránt tartalmazó elektródokat építettük be automata klinikai elemzőbe (HORIBA SERA-210 Na^+/K^+ Ionanalyzer, Horiba, Kiotó, Japán). Az automata klinikai elemzővel teljes vér-, vérszérum- és vizeletminták kálium- és nátriumion-tartalma határozható meg párhuzamosan 150 μl mintából 50 minta/óra (70 másodperc/minta) analízissebességgel rutinszerűen. A kontroll lángfotometriás mérési eredmények tükrében megállapítható volt, hogy a BME-44 alapú, optimalizált összetételű membránnal készült elektródok sajátságai nem maradnak el a potenciometriás gyakorlatban inkább elterjedt, valinomycin alapú elektród sajátságai mellett, sőt azt meghaladják, például az elektródok élettartamát illetően [58, 59, 60].

A BME-44 alapú kálium-mikroelektród alkalmazása kiterjeszthető lokális ionkoncentrációk nyomon követésére is. A mikroelektród többek között sikeresen használható bioaktív anyagok, mint az erősen depolarizáló veratrin alkaloida hatására patkányagy extracelluláris terében bekövetkező kálium-ion-koncentrációváltozás *in vivo* monitorálására [61]. A vizsgálatokhoz 5 μm átmérőjű mérőfelülettel rendelkező, mikropipetta típusú elektródot használtunk. Az agy felszínére, a mérőelektród közelébe injektált veratrin alkaloida által előidézett periodikus káliumionszint-változás periódusideje 4–8 perc, míg a maximális káliumionkoncentráció-változás (növekedés) 30 mM volt (*7. ábra*). Voltammetriás és ionszelektív mikroelektródok együttes alkalmazásával lehetőség nyílt az extracelluláris ionkoncentráció-változás és a neurotranszmitter-felszabadulás párhuzamos vizsgálatára [62].

Bisz-karboxamid típusú, ligandum alapú érzékelők

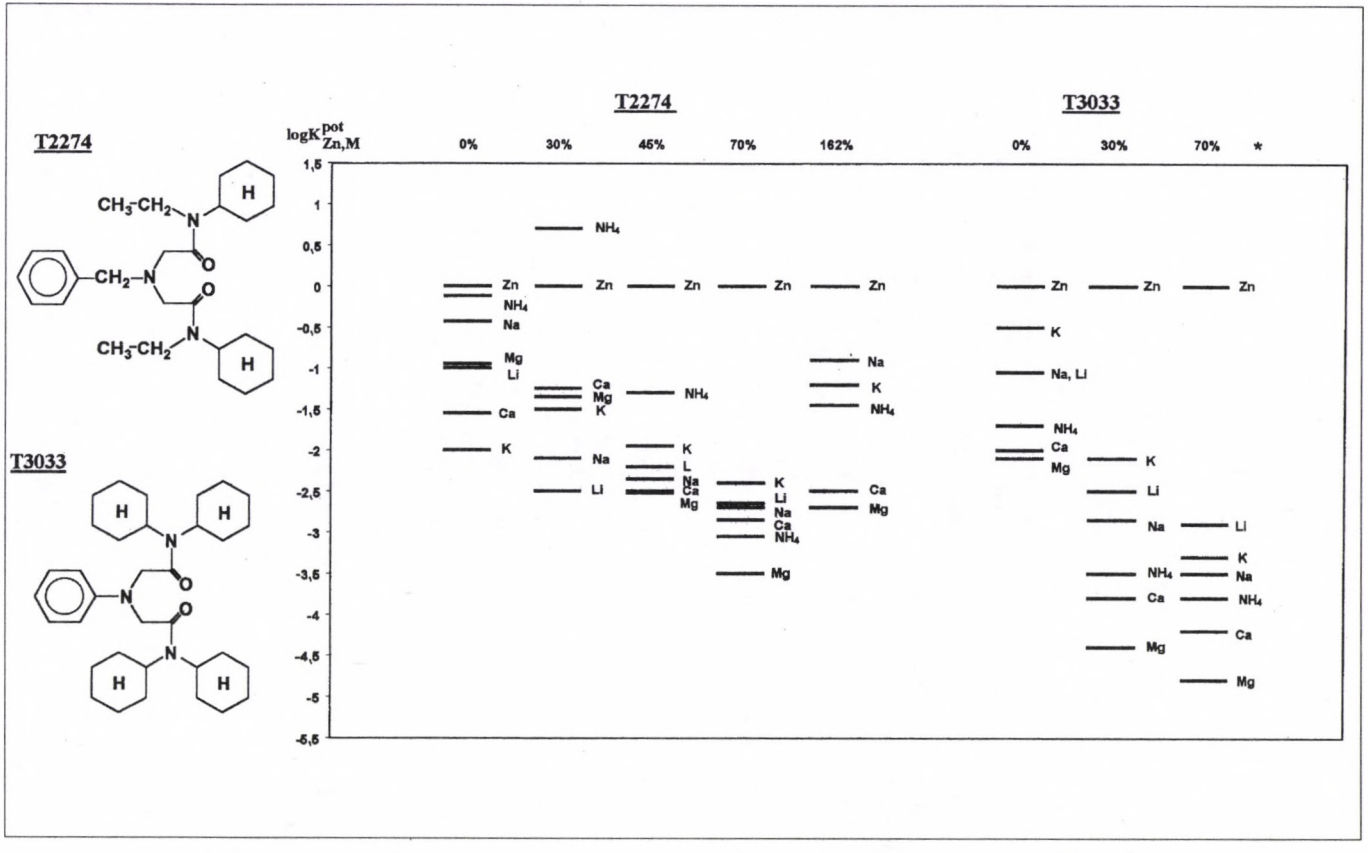
A szabad kalcium-, magnézium- és cinkionok meghatározása különös jelentőséggel bír biológiai mintákban, ahol az összes ionmennyiség jelentős része proteinekhez kötött. Általánosan elfogadott, hogy kalcium- és magnéziumionok komplexálásához a nagy elektronsűrűségű, karboxamid-csoportok előnyösek. A két ion közötti különbségtétel részben a karboxamid-csoportok számától, részben pedig a kötőhelyek molekulán belüli távolságától függ. A koordinációban résztvevő karboxamid-csoportok számának 2-ről 6-ra történő növelése egy nagyságrendbeli javulást eredményez a magnéziumion-szelektivitásban [63]. Az ionszelektivitás szempontjából legkedvezőbb komplex-sztöchiometria kialakulása a PVC-membránba adagolt lipofil só mennyiségével is befolyásolható.

A kalcium-, magnézium- és cinkionok potenciometriás meghatározását szem előtt tartva indítottunk el vizsgálatokat a különböző szerkezetű, nyílt szénláncú biszamidok (malonsav, borostyánkősav, iminodiecetsav-diamid), illetve az 1,10 fenantrolin-2,9-szubsztituált származékok (*5. ábra*) kémiai szerkezete és potenciometriás szelektivitása közötti összefüggések tanulmányozására. A különböző összetételű lágy PVC-membránok vizsgálata során a várakozástól eltérően azt tapasztaltuk, hogy a bemutatott biszamidok közül a malonsav diamid-származék alapú elektródok közel azonos szelektivitással mérik a kalcium- és a magnéziumionokat. Az ionofór a fémionokkal 2:1 sztöchiometriájú komplexet képez. A membránok lipofil sótartalmának változtatásával sem lehetett a szenzor magnéziumion-szelektivitását a kalciumionnal szemben növelni, és így nem nyílt lehetőség a malonsav diamid alapú szenzor biológiai alkalmazására. Ugyanakkor a szenzort alkalmasnak találtuk a kalcium- és magnézium-ionaktivitás összegének (vízkeménység) mérésére.

Az elektród nagy előnye, hogy sokkal jobban diszkriminálja a nátriumionokat, mint a kereskedelmi forgalomból beszerezhető folyékony ioncserélő alapú (ORION divalent cation electrode 93-32) vízkeménységmérő elektród, így nemcsak felszíni vizek keménységének a meghatározására, hanem ioncserélt „lágy" vizek vizsgálatára is ígéretes. A vízkeménységmérő elektród felhasználásával számos potenciometriás (direkt, standard addíciós és titrimetriás) módszert dolgoztunk ki különböző vízminták meghatározására. Konkrét vízminták esetében a potenciometriás úton meghatározott eredmények jó egyezést mutattak a független módszerrel meghatározott elemzési adatokkal. A szenzor a vízkeménység-változás folyamatos nyomon követése és a vízlágyítás folyamatának a szabályozása szempontjából is figyelemre méltó. Az *5. ábrán* bemutatott fenantrolin-származék pedig perspektivikus kalciumszelektív ionofór [64].

A cinkionok mérésére nincs ionszelektív elektród a kereskedelmi forgalomban, noha biológiai minták cinktartalmának a mérése rendkívül fontos és érdekes. A cink ugyanis létfontosságú nyomelem, amely különböző formákban fordul elő az élő szervezetben. Az emberi testben számos enzim kofaktora. Bizonyos regulátor, illetve receptor fehérjékben cinkionok segítségével alakulnak ki olyan térbeli szerkezetek (Zn-ujjak), amelyek lehetővé teszik a DNS-hez való kötődést. A biológiai minták szabad cinkion-koncentrációhányadának a meghatározása és makromolekulák cinkion komplexeinek a tanulmányozása szempontjából is hiánypótló egy nagy szelektivitású cinkionszelektív elektród.

A különböző szerkezetű iminodiecetsav-diamid származékok potenciometriás ionszelektivitási adatai azt mutatták, hogy a *8. ábrán* bemutatott vegyületek (T3033 és T2274 jelzésű) poláris lágyítóval és lipofil só adalékkal készült PVC-membránokba építve kitüntetett cinkion-szelektivitást mutatnak, és a biológiai mintákban előforduló ionok (Na^+, K^+, Ca^{2+}) jelenlétében is megtartják e kedvező szelektivitási sajátságukat. A lipofil só adalékot nem tartalmazó membránok ugyanakkor nem mutatnak analitikai szempontból számottevő szelektivitást. Ez a jelenség feltehetően azzal magyarázható, hogy adalékanyag távollétében az ionátlépés kinetikája gátolt a membrán/oldat határfelületen [65]. Feltehetően a lipofil sók az ionátlépést segítő fázistranszfer katalizátoraként működnek. Az adalékanyag ionofórhoz viszonyított nagy feleslegben való jelenléte viszont rontja a cinkion-szelektivitást, mivel a klasszikus ioncserélőkre jellemző szelektivitási tulajdonságot kölcsönöz a membránnak. Vizsgálataink szerint az optimális adalékanyag-koncentráció 70 mól%-nak adódott, ami 2:1 sztöchiometriájú cinkionkomplexnek felel meg. A *8. ábrán* bemutatott két ionofór szelektivitási tulajdonságát összehasonlítva, megállapítható, hogy a T3033-as molekula cinkion-szelektivitása



8. ábra. Lipofil adalékanyag (KTpClPB) hatása a cinkionszelektív membránok potenciometriás szelektivitására
**Az ábra fejlécében szereplő % a KTpClPB membránba beépített ligandumra vonatkoztatott mól%-át jelöli*

alkáli- és alkáliföldfém-ionok jelenlétében jobb, mint a T2274-es molekuláé. Így a T3033 jelű, ligandum alapú elektród javasolható biológiai minták analízisére [66].

Az új típusú cinkelektródok mindegyike jelentős hidrogénion-zavarást mutat, ami a molekulában lévő tercier amin- és karboxamid-csoportok protonkötő képességének tulajdonítható. A protonzavarás megszüntetésére irányuló szintetikus munkák nem vezettek eredményre. A cinkionszelektív ionofórok pH-érzékenysége azonban nem jelent gondot azoknál az analitikai feladatoknál, ahol a minta pufferolása egyébként is indokolt, vagy ahol a minta önmagában is pufferolt, mint a biológiai minták esetében.

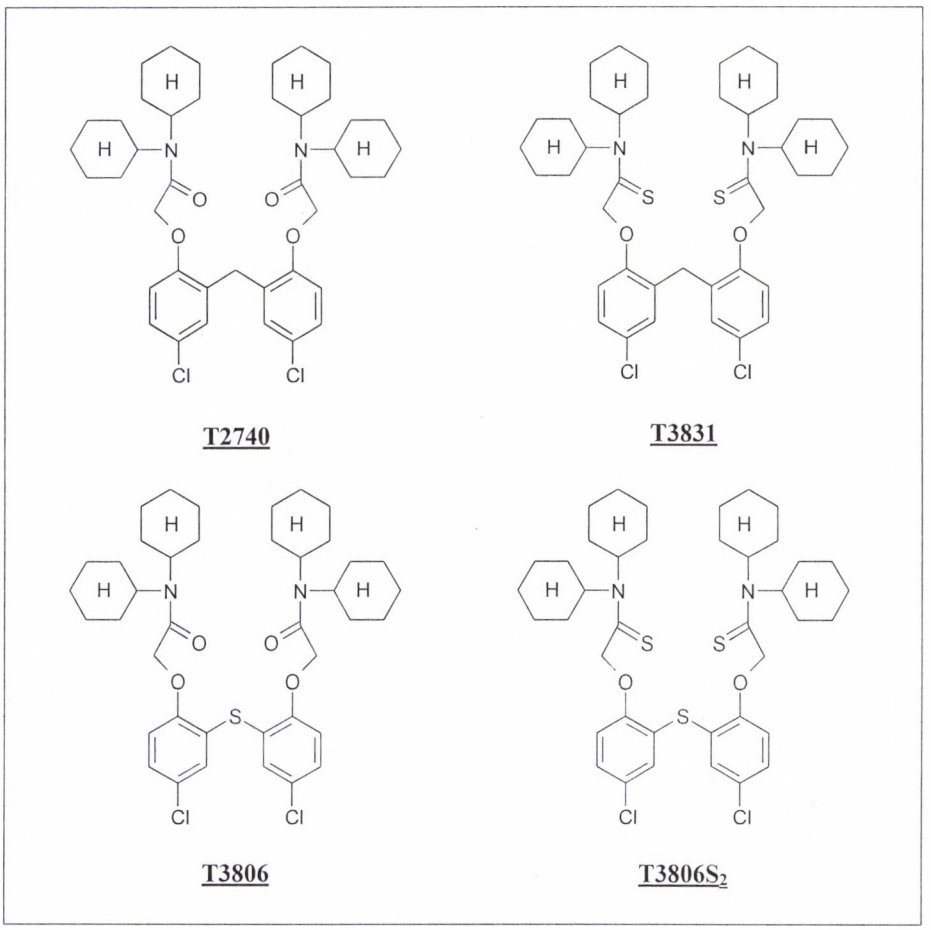
Kutatócsoportunkban évek óta foglalkozunk környezetanalitikai szempontból fontos ólomionok mérésére alkalmas ionofórok kutatásával is [67]. Az ólom és egyéb nehézfémek meghatározásának analitikai fontossága a növekvő környezeti problémák következtében az utóbbi időben egyre nőtt. A megengedett szabad ólomionok mennyisége ivóvízben például nem haladhatja meg az 50 ppb (2×10^{-7} mól/l) értéket. Noha az ólom meghatározására számos érzékeny analitikai módszer ismert, mint például a különböző elektrokémiai dúsítással kombinált eljárások (potenciometriás és voltammetriás stripping-technikák), ennek ellenére igény van ólomionmérő kémiai szenzorra is, elsősorban az ólomion-koncentráció folyamatos nyomon követése céljából. A környezeti minták elemzésére alkalmas ólomszenzorral szemben az analitikai elvárások rendkívül magasak. Kívánatos az alacsony mérési alsó határ és a nagy szelektivitás, különösen alkáli- és alkáliföldfém-ionok jelenlétében, mivel természetes vizekben ezen ionok koncentrációja relatíve magas, mmól/l tartományban van.

Az ionofórok kémiai szerkezete és ionszelektivitása közötti kapcsolat feltárását célzó kutatómunkánk során vizsgált aciklusos vegyületek (difenilmetán, illetve difenilszulfid vázhoz kapcsolt biszkarboxamid- és bisztiokarboxamid-csoportot tartalmazó aciklusos molekulák) kémiai szerkezetét a *9. ábra* szemlélteti. Az előállított vegyületek két csoportba sorolhatók:

4 donor atomos ligandumok: (O_4) és (O_2S_2);

5 donor atomos ligandumok: (O_4S) és (O_2S_3).

A megfelelő ligandumokat tartalmazó, optimális összetételű lágy PVC-membránok potenciometriás szelektivitása az *5. táblázat*ban van feltüntetve. A különböző fémionok ólomionra vonatkoztatott szelektivitási tényezőit ($K^{pot}_{Pb,M}$) ún. különoldatos potenciometriás módszerrel határoztuk meg [41]. Mint látható, a T3806 ligandum alapú elektród kiváló szelektivitási sajátosságokkal rendelkezik, az ólomionokat tízezerszer jobban méri, mint a nátrium- és a kalciumionokat. Szelektivitási adatai alapján a szakirodalomban ismert legjobb ólomelektródok közé sorolható.



9. ábra. A vizsgált ólomion-szelektív ligandunok kémiai szerkezete

A vizsgált ionofórok eltérő szelektivitási sajátosságára a koordináló atomok száma és „hard–soft" karakterének változása alapján vonható le következtetés, mivel a koordinációs szféra mérete és konformációja gyakorlatilag minden molekula esetében azonos. Eszerint megállapítható, hogy a lágy karakterű kénatomok számának növelése a kemény karakterű, kisméretű alkáli- és alkáliföldfém-ionok felismerését visszaszorítja. Ezzel párhuzamosan nő a lágy kationok (Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}) felismerése (T3831, T3806S_2 jelű molekulák). Ez a jelenség mind a 4, mind az 5 donor atomos ligandumoknál megfigyelhető. Továbbá az is megállapítható, hogy a centrális kénatom jelenléte előnyös az Pb^{2+}-ionok komplexálása szempontjából.

5. táblázat

Különböző szerkezetű $Pb2^+$-ligandumok potenciometriás szelektivitása

Zavaróion M^{z+}	log $K^{pot}_{Pb,M}$			
	T2740	**T3831**	**T3806**	**T3806S$_2$**
Na^+	–3,9	–4,2	–3,9	–4,6
K^+	–2,7	–2,6	–3,2	–3,7
Li^+	–3,3	–4,5	–4,4	–5,4
NH_4^+	–2,6	–2,9	–3,1	–3,8
Ca^{2+}	–2,5	–4,9	–4,5	–5,8
Mg^{2+}	–5,9	–3,9	–6,6	–6,3
Cd^{2+}	–3,5	–2,2	–5,2	–5,2
Ba^{2+}	–2,3	–5	–3,3	–5,2
Cu^{2+}	–2,9	0,3	–5,7	–1,5
Zn^{2+}	–3,8	–4	–6,4	–5,8
Mn^{2+}	–4,8	–3,9	–6,6	–5,1
Co^{2+}	–4,5	–4,5	–6,9	–6,3
H^+	–1,6	–1,5	–2,9	–2,1
Membránösszetétel: 1% ionofór / 70% mól% KTpClPB / PVC / oNPOE				

A vizsgált ligandumok az ólomionokat kétértékű kationokként koordinálják. Optimális PVC-membrán-összetétel mellett az elektródok lineáris koncentrációtartománya: 10^{-1}–10^{-6} mól/l, mérési alsó határa pedig 2×10^{-7} mól/l. A ligandum analitikai paraméterei alapján potenciálisan alkalmas vízminták ólomion-tartalmának mérésére [68].

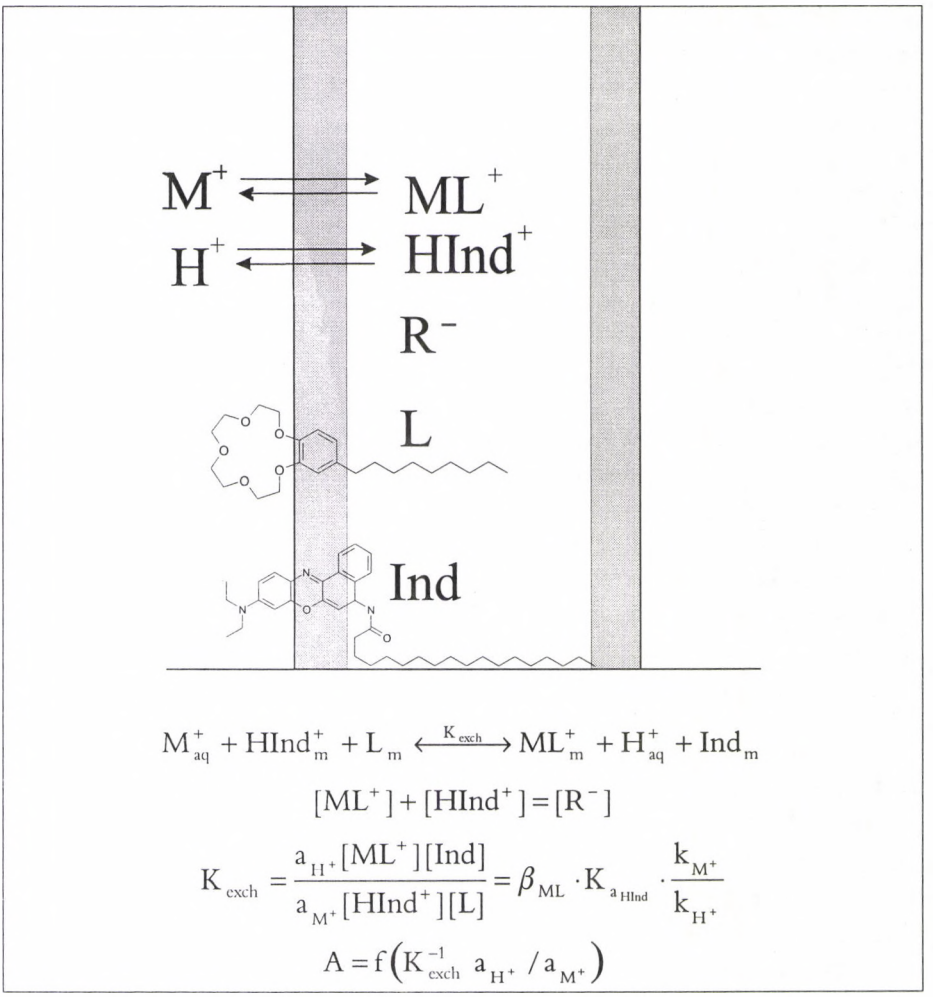
Új irányok az ionszelektív érzékelők fejlesztésében és alkalmazásában

Szelektív komplexképző alapú optikai érzékelők

Az elmúlt években jelentős előrelépések történtek optikai elven működő érzékelők (optódok, optródok) fejlesztésének területén, bízva az optikai jelmérésnek az elektrokémiai detektáláshoz viszonyított előnyeiben. Optikai szenzorok esetében az ionkoncentrációtól függő kölcsönhatások nyomon követésére az optikai jelenségek széles skálája (fény-abszorpció, fluoreszcencia, lumineszcencia, fényreflexió, fénypolarizáció) használható. Az optikai szenzorok előnyeként szokták megemlíteni, hogy az optikai jelmérés – az elektrokémiai mérésekkel ellentétben – nem igényel külön vonatkoztatási rendszert, és kevésbé érzékeny az elektromos zavarásokra. Optikai szálakkal

viszonylag egyszerűen készíthetők mikroméretű érzékelők és érzékelő-együttesek, és az analitikai jel egyszerűen továbbítható. Ezek a tulajdonságok rendkívül vonzóak az optódok *in vivo* biológiai és klinikai alkalmazása szempontjából.

Az optikai szenzorok egy csoportját, az ún. *indirekt* optódokat a közelmúltban írták le a szakirodalomban (W. Simon, 1989), demonstrálva azt az elképzelést, hogy reverzibilis tömbfázisú optódmembránok készíthetők az ionszelektív elektródok gyakorlatában jól bevált, nagy szelektivitású ionofórok felhasználásával. Megadták a membrántechnológiai útmutatásokat, és kidolgozták az optódok működésére vonatkozó elméleti alapokat [69, 70]. Az ilyen típusú optikai érzékelők felismerőegysége, az optódmembrán, két komplexképző ligandumot és egy kationcserélő tulajdonságú lipofil sót tartalmaz, többnyire lágy PVC-membránban immobilizálva. Az egyik ligandum egy elektromosan semleges, színtelen ionofór, mint pl. a valinomycin, míg a másik egy lipofil protonszelektív sav-bázis indikátor (kromoionofór, indikátor molekula). Az indikátor molekula (jeladó molekula) biztosítja a színtelen ionofór ionkoncentrációtól függő komplexképzési folyamatának jelzését. A membránban az indikátor molekula koncentrációja közel azonos, mint a lipofil só koncentrációja, amelyhez viszonyítva a színtelen ligandum feleslegben van a ionszelektivitás biztosítása céljából. Kromoionofórként az esetek többségében hidrogénion-szelektív fenoxazin-származékokat, lipofilizált níluskék sav-bázis indikátorokat használnak, amelynek protonált és deprotonált formája eltérő abszorpciós tulajdonságokat mutat az UV/Vis tartományban. Az ionofór-kation komplexek koncentrációját a membrán tömbfázisában a negatív kötőhelyek – azaz a lipofil só koncentrációja – határozzák meg. Az optódmembrán-válasz a kation/ionofór ioncsere-egyensúly alapján értelmezhető, amelyet vázlatosan a *10. ábra* szemléltet, 1:1 sztöchiometriájú komplexek képződését és egy vegyértékű kationok mérését feltételezve. Az optódválasz, azaz a protonált kromoionofór, illetve a deprotonált kromoionofór koncentrációja az ioncsere-folyamatban részt vevő kationok aktivitásának arányától függ. Az ionszelektív optikai mérés alapja tehát az, hogy a mérés során rögzített pH-n a protonszelektív kromoionofór UV/Vis abszorpciós tulajdonsága a mérendő ion komplexáltságának mértékétől függően megváltozik, így abszorbanciaméréssel az ionaktivitás optikai úton történő *indirekt* meghatározására nyílik lehetőség. Az egyensúlyi folyamat állandójának, a K_{exch} értékének, illetve a sav-bázis indikátor pK-jának és/vagy a ligandum-fémion komplex stabilitási állandójának megfelelő megválasztásával az optódmembrán mérési koncentrációtartománya hangolható, előnyösen befolyásolható.



$$M^+_{aq} + HInd^+_m + L_m \xleftrightarrow{K_{exch}} ML^+_m + H^+_{aq} + Ind_m$$

$$[ML^+] + [HInd^+] = [R^-]$$

$$K_{exch} = \frac{a_{H^+}[ML^+][Ind]}{a_{M^+}[HInd^+][L]} = \beta_{ML} \cdot K_{a_{HInd}} \cdot \frac{k_{M^+}}{k_{H^+}}$$

$$A = f\left(K_{exch}^{-1}\ a_{H^+} / a_{M^+}\right)$$

10. ábra. Indirekt optódmembrán jelképzésének vázlata

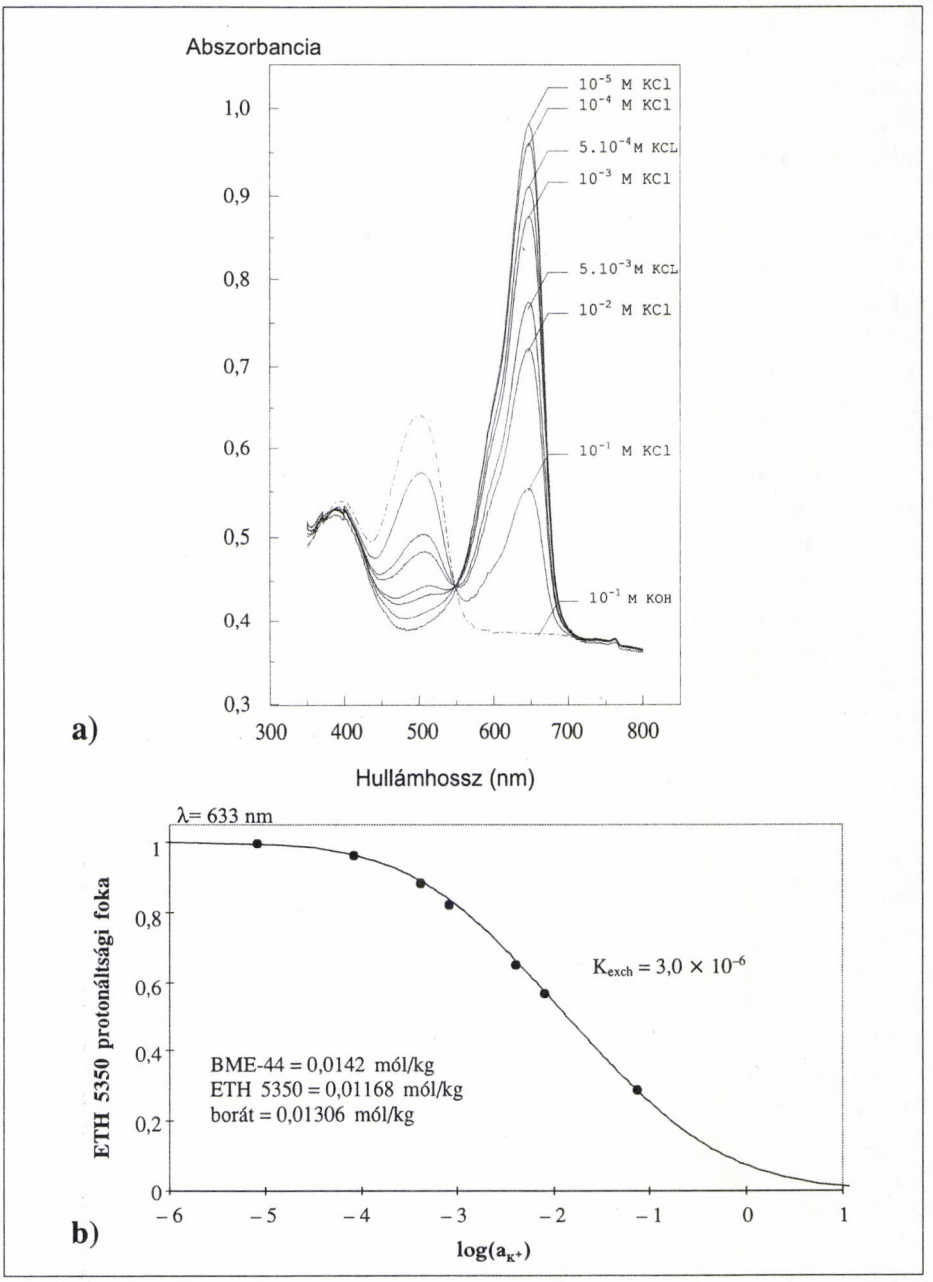
L: fémionszelektív ligandum, Ind: protonszelektív ligandum, R^-: lipofil anion, β_{ML}: komplexstabilitási állandó, $K_{a_{HInd}}$: disszociációs állandó, k: ionmegoszlási hányados

Az optikai szenzorok fejlesztésének vitathatatlanul az egyik legkritikusabb lépése a kémiai felismerési folyamat tervezése, az optódmembrán kialakítása. Az e területen folyó vizsgálataink két útvonalon haladva elsősorban az ion-felismerő optódmembrán fejlesztésére, optimalizálására terjedtek ki. Egyfelől a potenciometriás munkáink során kifejlesztett új típusú ionofórok

felhasználásával kálium-, cink- és ólomionok meghatározására alkalmas, „klasszikus" indirekt optódokat alakítottunk ki klinikai és környezetanalitikai célokra, és ezzel párhuzamosan egy új eljárást valósítottunk meg gyors válaszú, ionszelektív optódszenzor kialakítására. Másfelől kromogén kalix[4]arének felhasználásával direkt optódmembránokat, optikai érzékelőket fejlesztettünk ki.

A klinikai minták káliummérésére kialakított optódmembrán a nagy szelektivitású BME-44 ligandum mellett megfelelő pK-jú sav-bázis indikátort (lipofil fenoxazin származékot; pK_a=13,5 DOS/PVC 2:1 arányú membránban mérve) és lipofil sót tartalmaz lágy PVC-membránban immobilizálva. Az optódmembránok optimalizálására irányuló vizsgálatokat és az analitikai jellemzők meghatározását átfolyó spektrofotometriás mérőcellában üvegkorongra felvitt membránokkal végeztük. Az optódmembrán káliumion-koncentrációtól függő spektrumsorozatát a *11.a ábrán* mutatom be. Az abszorpciós spektrumon két maximum figyelhető meg a látható hullámhossztartományban; az 500 nm-hez tartozó maximum a kromoionofór deprotonált formájának az elnyeléséhez, míg a 645 nm-hez tartozó csúcs a protonált forma elnyeléséhez tartozik. Továbbmenve az is jól látszik, hogy az optódmembrán abszorbanciája viszonylag széles hullámhossztartományban függ a káliumion-koncentrációtól. A spektrumsorozat alapján felvett analitikai kalibrációs összefüggést a *11.b ábra* tartalmazza, a kihúzott vonal az ioncsere-egyensúly alapján levezetett elméleti görbe [69]. A mérési pontok jó illeszkedése az elméleti függvényhez igazolja az ioncsere-elmélet érvényességét. Az optódmembránok szelektivitási tulajdonságai gyakorlatilag megegyeznek a potenciometriás BME-44 alapú szenzor megfelelő adataival. Az optikai érzékelő alkalmasnak bizonyult vérszérum káliumtartalmának a mérésére [71].

A tömbfázisú optikai érzékelők válaszidejét a membránon belüli diffúziós folyamatok határozzák meg, és értéke még rendkívül vékony (4 μm vastagságú) membrán esetében is jelentősen hosszabb (általában néhány perc), mint a határfelületi jelképzés alapján működő ionszelektív elektródoké. Ez akadályozza ezen szenzorok alkalmazását gyors ionaktivitás-változással járó folyamatok nyomon követésére, illetve a tranziens méréstechnikákban mint az áramló oldatos, injektálásos mérésben. A válaszidő jelentős csökkenése érhető el optikai hullámvezető szenzorok kialakításával. Az optikai hullámvezetők olyan áttetsző vékonyrétegek, amelyek törésmutatója nagyobb, mint a környezetüké, és alkalmasak a fényhullám sokszoros visszaverődésén alapuló vezetésére. A hullámvezetés során a fény minden egyes visszaverődéskor behatol a hullámvezetővel érintkező közegbe, és annak abszorpciós tulajdon-



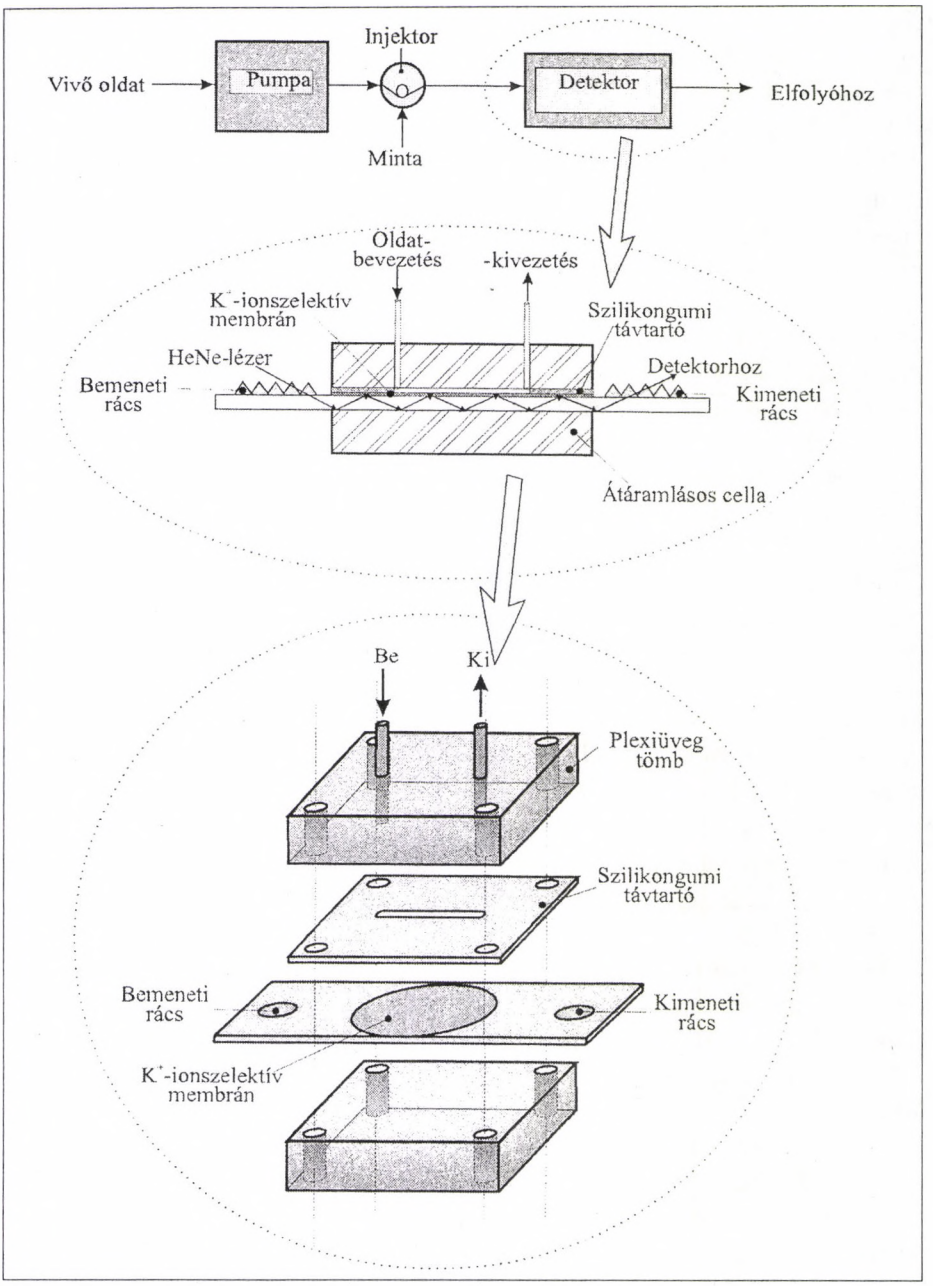
11. ábra. BME-44 alapú optódmembrán abszorpciós spektrumsorozata pH = 6,5 KCl oldatokban felvéve (a) és a megfelelő kalibrációs diagram (b)

sága befolyásolja a fényintenzitás-csökkenés mértékét. A hullámvezető természetű rétegek ionszelektív optódmembránnal történő érzékenyítésével (optikai hullámvezető ionszenzor kialakításával) lehetőség nyílik az ionaktivitástól függő kölcsönhatások fényintenzitás-csökkenés alapján történő mérésére. Az optikai hullámvezető ionszenzor kedvezőbb válaszideje annak tulajdonítható, hogy a fénysugár intenzitáscsökkenésének mérése – a tömbfázisú optódmembránokkal ellentétben – a felület síkjában, nem pedig arra merőleges irányban történik. Így ezzel a szenzorkonstrukcióval megoldható a tömbfázisú optódmembránok esetében gyakran vitatott mérésérzékenység kontra optimális válaszidő probléma, mivel vékonyabb, kémiailag szelektív membránokkal is megfelelő abszorbancia-úthossz biztosítható, ami feltétlenül kedvezőbb válaszidőt eredményez. A hullámvezető szenzorkonstrukció azzal az előnnyel is jár, hogy ebben az esetben elkerülhetők a biológiai alkalmazások során az ionszelektív membrán/oldat határfelületen esetleg fellépő adszorpció (pl. fehérje) zavaró hatásai.

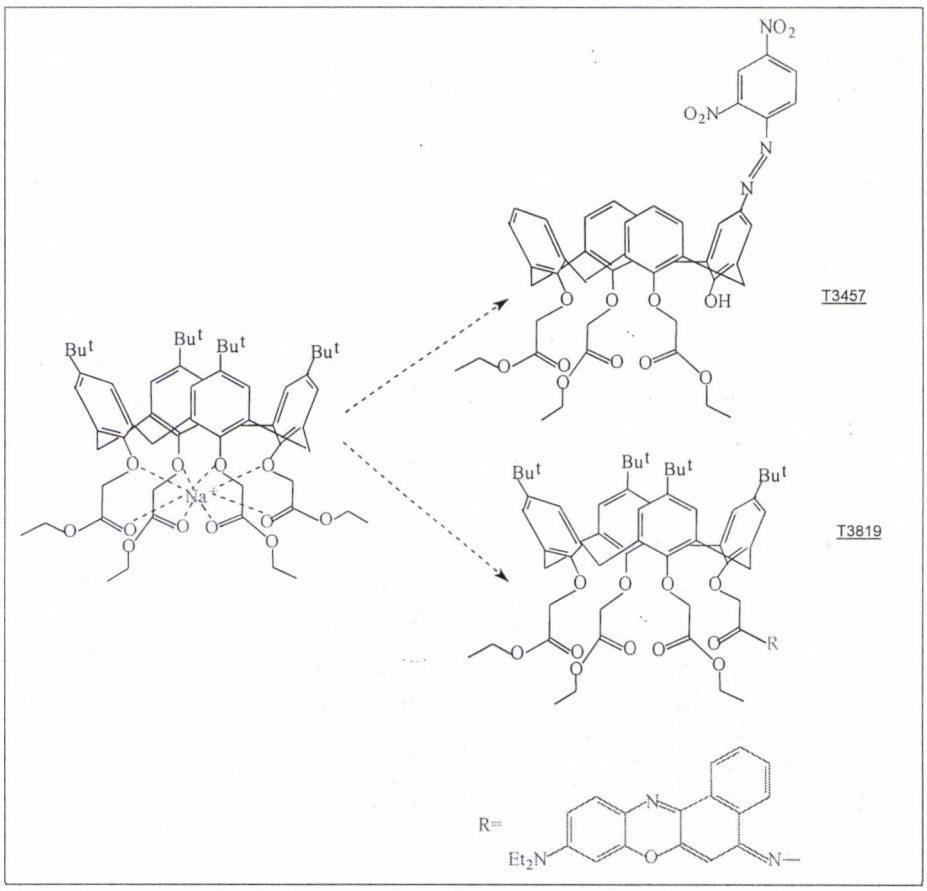
Munkánk során az ionszelektív optikai érzékelőknek egy új változatát valósítottuk meg a BME-44 ligandum alapú optódmembránnal érzékenyített, sík felületű optikai hullámvezető szenzor kialakításával. Az új típusú szenzor felépítését a *12. ábra* szemlélteti áramló oldatos injektálásos mérőrendszerbe építve. A HeNe-lézer emissziós hullámhossza 632,8 nm, ami jól megfelel a kromoionofór protonált formájához tartozó abszorpciós maximumnak. A szenzor válaszideje megengedte a szenzor áramló oldatos injektálásos rendszerbe való alkalmazását, lehetőséget kínálva kis térfogatú biológiai minták káliumion-tartalmának gyors, áramló oldatos injektálásos mérésére. A szenzor mérési alsó határa 0,05 mmól/l, míg válaszideje kb. 20 másodperc. Az áramló oldatos injektálásos rendszer óránként 180 minta analízisét teszi lehetővé [72].

Az optódmembránok az analitikai jellegű alkalmazások mellett lehetőséget kínálnak az ioncsere-folyamat egyensúlyi állandójának, a K_{exch} értékének a meghatározása alapján az ionofór-kation komplex sztöchiometriájának és stabilitási állandójának a meghatározására, sőt membrántranszport-vizsgálatokra is [73].

Az optódmembránok kialakításának egy másik lehetősége (ún. *direkt* optód) valósítható meg olyan, nagy szelektivitású, szerves ligandumok felhasználásával, amelyekben a koordináló szféra közelében optikai jelzést biztosító kromofór vagy fluorofór csoportok vannak beépítve. Az ilyen típusú kromoionofórok használata leegyszerűsíti a membránoptimalizálási eljárást, valamint alkalmazásukkal egyszerűen teljesül a stabil szenzor működéséhez megkívánt optimális ionofór/kromoinofór arány (l. *indirekt optódok*). Az opti-



12. ábra. Áramló oldatos injektálásos mérőrendszerhez illesztett K^+-szelektív planáris hullámvezető szenzor felépítése



13. ábra Kromogén kalixarén-származékok szerkezete

kai membránok az ionofórokat ez esetben is általában lágy PVC-membránban immobilizálva tartalmazzák. Membránmátrixként használhatók még poliuretán és sol-gél technológiával előállított anyagok is. A polimereket a polimer típusától függően különböző mértékben lágyítják.

Nátriumszelektív direkt optódok fejlesztése céljából egy új vegyületcsalád, a kromogén kalix[4]arének vizsgálatával foglalkoztunk. A kónikus konformációjú p-terc-butil-kalix[4]arén származékok különböző pK-jú kromofór-csoportot (2,4-dinitro-fenilazo-csoportot, T3457 ligandum-, illetve fenoxazin-csoportot; T3819 ligandum) tartalmaznak (*13. ábra*). Ezen molekulák mindegyike potenciometriás ionszelektív membránokban kiváló nátrium-ion-szelektivitást mutat. A dinitrofenilazo kromofór-csoportot tartalmazó

molekula (T3457) felhasználásával és a jól bevált PVC-membrán-technológia alkalmazásával kialakított optódmembránok abszorpciós tulajdonságait vizsgálva azt találtuk, hogy a kromoionofór abszorpciós sávjának maximuma 440 nm-nél jelentkezik [74]. Erős bázis, illetve erős bázis és fémkationok jelenlétében a kromoionofór abszorpciós spektrumában új sáv jelentkezik, amelynek intenzitása rögzített pH-n nátriumionkoncentráció-függő, és maximuma 630 nm-nél van (*14.a ábra*).

Az optódmembrán működése az indirekt optódmembránokra levezetett ioncsere-mechanizmushoz hasonlóan értelmezhető. A ligandum extrahálja a nátriumionokat a vizes oldatból a membránfázisba, és a szelektív komplexképződéssel párhuzamosan a molekula fémion indukálta deprotonálódása következik be:

$$Na^+_{aq} + HL_m \xleftrightarrow{K_{exch}} NaL_m + H^+_{aq}, \qquad (1)$$

ahol HL a kromoionofórt (T3457) jelzi;
NaL a kromoionofór (T3457) nátrium komplexét jelöli;
aq és m indexek a vizes- és a membránfázisra utalnak.

Az ioncsere-folyamat egyensúlyi állandója (K_{exch}) függ a komplexstabilitási állandótól (β), a protonálódási állandótól (K_a) és az ioncserében részt vevő ionok két fázis közötti megoszlási hányadosától (k):

$$K_{exch} = \frac{[NaL]\, a_{H^+}}{[HL]\, a_{Na^+}} = \beta_{NaL,m}(K_{a_{HL,m}})\frac{k_{Na^+}}{k_{H^+}}. \qquad (2)$$

Mivel az analitikai jel (abszorbancia) kritikusan függ a bemért ionofór koncentrációjától és az optódmembrán vastagságától, indokolt az α (protonáltsági fok), illetve az $1-\alpha$ (deprotonáltsági fok) faktor bevezetése [69]:

$$\alpha = \frac{[HL]}{[L_T]}, \text{ illetve } 1-\alpha = \frac{[NaL]}{[L_T]}, \qquad (3)$$

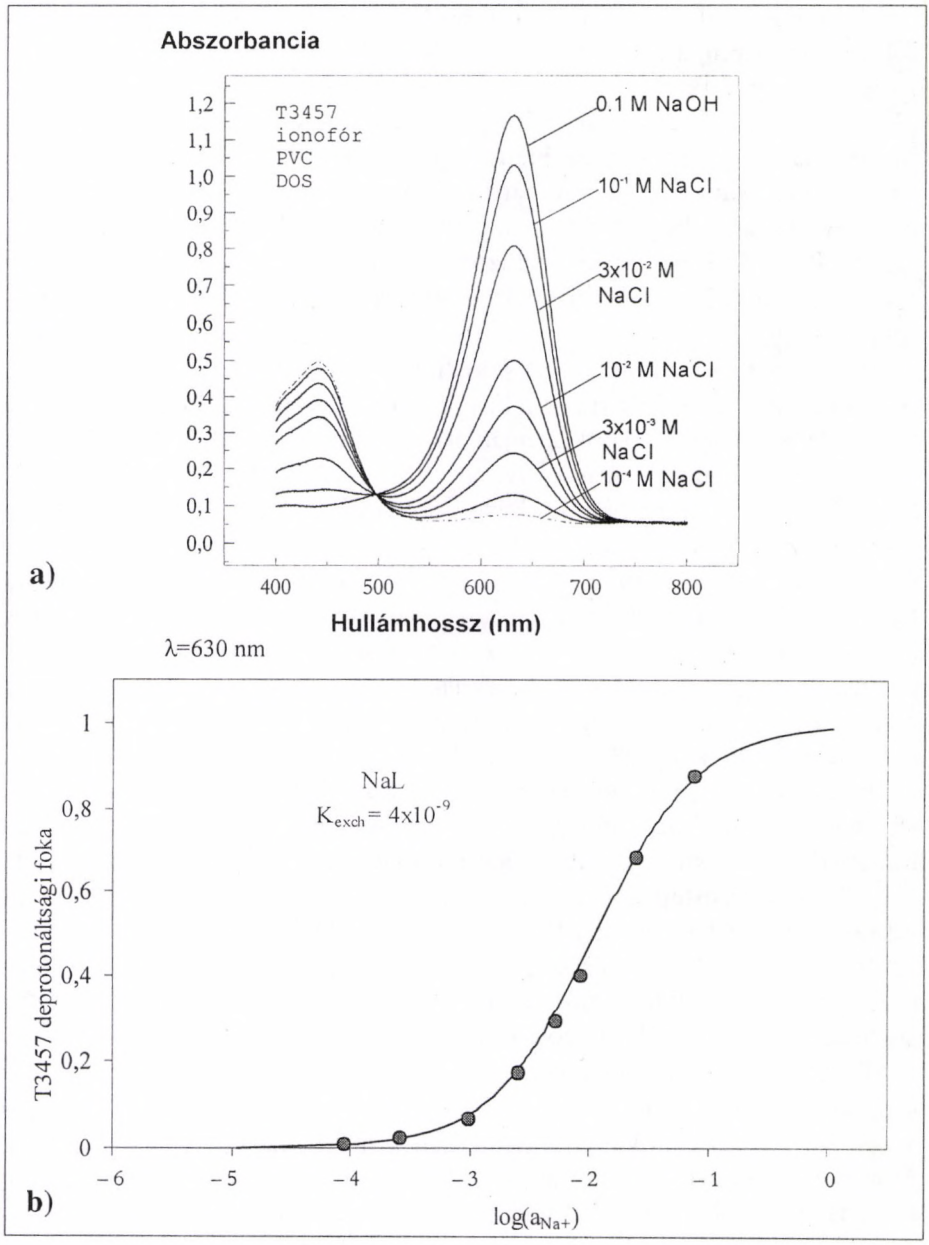
ahol $[L_T]$ a teljes kromoionofór-koncentráció a membránban.

Az ioncsere-folyamat egyensúlyi állandója, K_{exch} az α faktor alapján:

$$K_{exch} = \frac{(1-\alpha)L_T a_{H^+}}{\alpha L_T a_{Na^+}}, \qquad (4)$$

illetve az analitikai függvény:

$$\frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}} = \frac{(1-\alpha)}{\alpha K_{exch}}. \qquad (5)$$



14. ábra. Direkt optódmembrán abszorpciós spektrumsorozata pH = 10,5 NaCl oldatokban felvéve (a) és a megfelelő kalibrációs diagram (b). A NaCl-oldatok pH-ját NH_4Cl-NH_4OH pufferral állítottuk be

Mivel az optikai jelképzés a ligandum protonálódási-deprotonálódási folyamatán alapul, a ligandum protonálódási állandója nagymértékben befolyásolja az optódmembrán mérési koncentrációtartományát és működési pH-ját. A T3457 kromoionofór igen gyenge savas karaktere (pK_a=12,4 metanolban mérve) következtében az optódmembrán működési pH-ja≥10, ami hátrány a biológiai minták nátriumion-tartalmának a mérése szempontjából. A *14.a ábrán* bemutatott spektrumsorozatot pH 10,4 NaCl-oldatokban regisztráltuk. Az ioncsere-mechanizmus alapján levezetett elméleti függvény (5-ös egyenlet) jól illeszkedik a spektrumsorozat alapján felvett mérési pontokra, amely bizonyítja az ioncsere-elmélet helyességét (*14.b ábra*). Eszerint a kromoionofór-Na^+ komplex 1:1 sztöchiometriájúnak bizonyult. Az ioncsere-elmélet érvényességét független, iontranszport-vizsgálatokkal is bizonyítottuk. A kalibrációs adatok alapján megállapítható, hogy pH 10,4-nél az optódmembrán mérési tartománya 9×10^{-4} és 9×10^{-2} mól/l között van.

A nátrium optódmembrán működési pH-jának csökkentésére számos kísérletet tettünk a membránmátrix megváltoztatásával, lipofil erős bázis membránba való beépítésével, valamint a dinitro-fenilazo kromofór-csoport savasabb karakterű kromofór-csoporttal való helyettesítésével. A leglátványosabb eredményt az alap kalix[4]arén molekula fenoxazin kromofór-csoporttal való módosítása eredményezte (*13. ábra*, T3819 molekula), amely két szempontból is jelentős. A fenoxazin típusú kromoionofórral módosított molekula erősebb savas karaktere következtében az optódmembrán alacsonyabb működési pH-t és – mivel a molekula a fenoxazin-csoport beépítése után is rendelkezik a nátriumionok szelektív koordinálásához szükséges 8 oxigénatommal – jobb Na^+-szelektivitást mutatott [75]. A kromoionofórt lágy PVC-membránban rögzített pH-n (pH 7,4 TRIS-HCl pufferban) vizsgálva, meghatároztuk a molekula nátriumion-válaszát és -szelektivitását. Eszerint a működési koncentrációtartomány: $7,6 \times 10^{-6}$–$2,5 \times 10^{-3}$ mól/l között van, szelektivitása pedig valóban kedvezőbb, mint a T3457 molekula alapú optódmembráné, és gyakorlatilag megegyezik a potenciometriásan meghatározott kiváló szelektivitási adatokkal.

Összefoglalóan elmondható az optódmembránok analitikai jellemzésével kapcsolatosan, hogy az analitikai jel az ioncsere-folyamatban részt vevő ionok aktivitásarányától függ, ellentétben a potenciometriás elektródokkal. Az optódok lineáris koncentrációtartománya általában 2 nagyságrendet fog át, tehát szűkebb, mint a potenciometriás elektródoknál megszokott 5–6 nagyságrend. Viszont előny, hogy az optódmembránok mérési koncentrációtartománya a működési pH-val, illetve különböző pK-jú kromoionofórok vagy kromofórcsoportok alkalmazásával, valamint a membránmátrix megváltoztatásával, az analitikai feladatnak megfelelően hangolható.

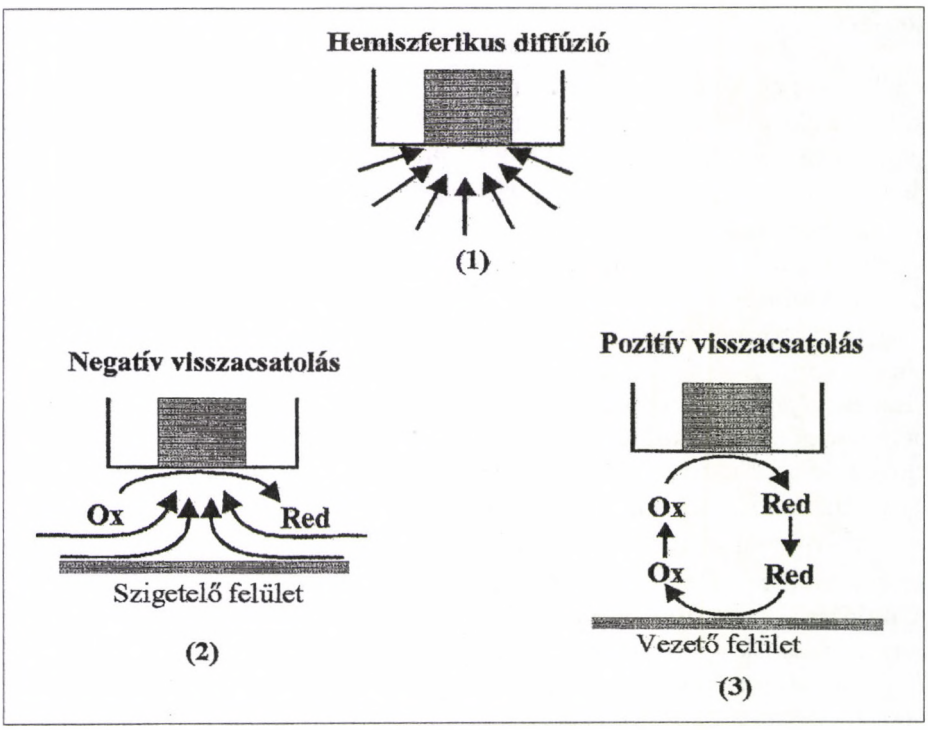
Ionszelektív mikroelektródok speciális alkalmazása

Az 1980-as évek végén kidolgozott, új mérési elvre épülő, pásztázó elektrokémiai mikroszkóp (Scanning Electrochemical Microscope, SECM) a mérőszonda-mikroszkópok csoportjába tartozik, és segítségével kémiai információt hordozó topográfiai kép készíthető különböző anyagok, így polimerek, ásványok és biológiai eredetű minták felületéről. Az elektrokémiai mikroszkópiás módszer kidolgozásában és alkalmazási körének feltárásában R. C. Engstrom és A. J. Bard (1989) végzett úttörő munkát [76, 77, 78].

A pásztázó mérőszonda-mikroszkópok a hagyományos mikroszkópoktól eltérően működésük során egy mikroméretű mérőszondát (mérőcsúcsot) visznek végig a vizsgálandó anyag (céltárgy) felülete közelében egy nagy pontosságú, a tér mindhárom irányában elmozdulást biztosító pozicionáló egység (piezoelektomos mozgatószerkezet) segítségével. A mikroszkópiás háromdimenziós kép, amely a mérőszonda és a vizsgálandó anyag (céltárgy) közötti kölcsönhatás, illetve az ezt tükröző jelintenzitás-adatok alapján szerkeszthető meg, a vizsgált felület tulajdonságától és topográfiájától függ. A módszerek felbontóképességét a mérőcsúcs mérete és a mozgatóegység elmozdulásának a finomsága határozza meg, és ideális esetben az alagút-, illetve az atomerő-mikroszkóppal atomi felbontású kép nyerhető.

A mérőszonda-mikroszkópiás módszerek elektrokémiai változatánál, a pásztázó elektrokémiai mikroszkóp esetében a mérőcsúcs egy mikroelektród, leggyakrabban egy voltammetriás ultramikroelektród, és a vizsgált minta (céltárgy) az elektrokémiai cella része. A voltammetriás mikroelektróddal a céltárgytól adott távolságban (Z), adott haladási pályát követve, a céltárgy felületével párhuzamos XY síkon pásztázva lokális áramerősségadatok gyűjthetők. Az áramjel a mérőcsúcs és a vizsgált határfelület közötti kölcsönhatás eredményeként jön létre, és függ az anyagtranszport és a mérőszonda, illetve a minta felületén lejátszódó kémiai reakció sebességétől. Ilyen értelemben a voltammetriás mérőcsúcs aktív mérőcsúcsnak tekinthető. Az elektrokémiai jelből a helykoordináták ismeretében a céltárgyról kémiai információt hordozó és topográfiai kép nyerhető.

Az elektrokémiai mikroszkópiás módszer működésének alapját, vázlatosan Bard munkájára utalva, a *15. ábrán* mutatom be [78]. A voltammetriás ultramikroelektród (mérőcsúcs pl. 0,1–2,5 μm platina korongelektród) esetén a működés feltétele az, hogy a mérőcella tartalmazzon egy reverzibilis oxidálható vagy redukálható anyagot és egy megfelelő alapelektrolitot. Alkalmas, állandó munkaelektród-potenciál beállítása után (amperometriás üzemmód), amikor az elektród távol van a vizsgálni kívánt céltárgytól [*15.a (1)*

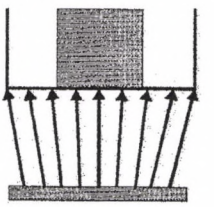


15.a ábra. Pásztázó elektrokémiai mikroszkópia működésének alapja; visszacsatolásos üzemmód

A diffúziós viszonyok alakulása a mérőcsúcs körül: (1) – a céltárgytól távol; (2) – szigetelő anyag közelében; (3) – vezető céltárgy közelében. Az Ox és Red jelölések a reverzibilis redoxirendszer oxidált és redukált formáját jelölik.

ábra], az elektroaktív anyag elektrokémiai redukciója vagy oxidációja következtében a mérőcellán stacionárius áram halad át. Az elektródot elektromosan szigetelő céltárgyhoz közelítve [*15.a (2) ábra*] az áramerősség csökken, mivel a vizsgált felület árnyékoló hatása gátolja az elektroaktív anyagnak az elektród felületére történő diffúzióját. Ezt a hatást nevezik *negatív visszacsatolás*nak. Az ultramikroelektródot vezető felülethez közelítve az ellenkező hatás tapasztalható; az áram értéke nő, mivel a vezető felület visszaalakítja a mérőcsúcson lejátszódó elektrokémiai reakció termékét, amely ismételten reagálva az elektródon, növeli az elektródon átfolyt áram intenzitását (*pozitív visszacsatolás*) [*15.a (3) ábra*]. A pozitív és negatív visszacsatolás jelenségének a monitorálása alapján a pásztázó elektrokémiai mikroszkópia alkalmas vezető

és szigetelő felületek megkülönböztetésére, kémiai információ szerzésére. Az áramerősségek mérése alapján azonban nemcsak a felületek reaktivitására lehet következtetni, hanem a vezető, illetve a szigetelő felületekre érvényes, a jelintenzitás–mérőcsúcs távolságra vonatkozó elméleti összefüggések ismeretében a mérőcsúcs céltárgytól való távolsága is meghatározható.



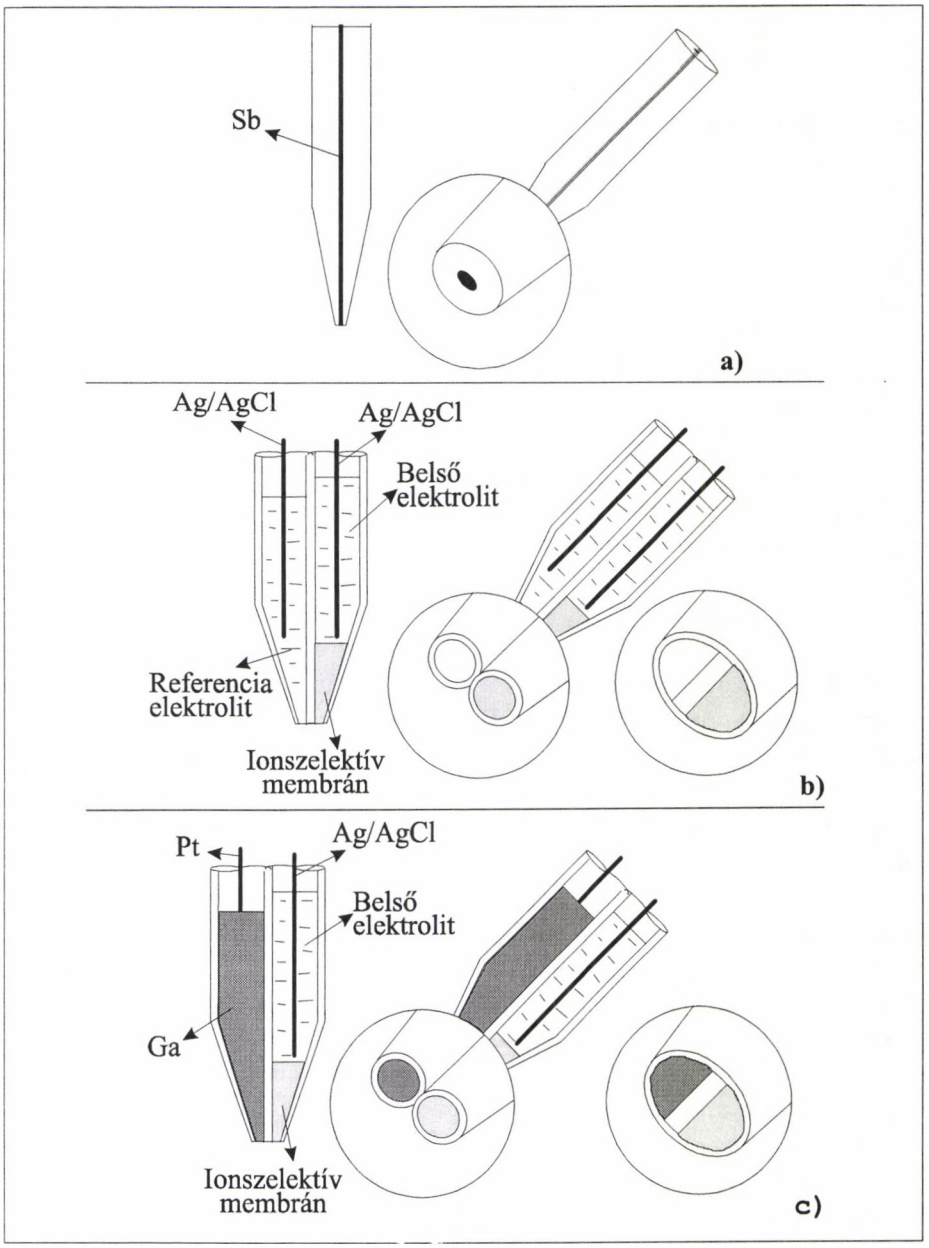
15.b ábra. Pásztázó elektrokémiai mikroszkópia működésének alapja; Generátor-kollektor üzemmód

A nyilak a céltárgy által termelt vagy átalakított anyag diffúziós profilját jelzik.

Az elektrokémiai mikroszkópia alkalmazási körének bővítése szempontjából jelentős előrelépést jelentett az ionszelektív mikroelektródok mérőcsúcsként való alkalmazásának bevezetése. Ionszelektív elektródokkal számos biológiai szempontból fontos ion, mint pl. az alkáli- és alkáliföldfém-ionok mérése valósítható meg, amelyek vizes közegben voltammetriás (amperometriás) technikával nem vizsgálhatók. Hasonlóan problematikus a biológiai és elektrokémiai szempontból fontos cinkionok amperometriás mérése az oxigénredukció és a hidrogénfejlődés miatt, ami viszont ionszelektív elektródokkal egyszerűen megvalósítható. Végül fontos szempont az ionszelektív érzékelők kiemelt szelektivitása.

A potenciometriás mérőcsúcs a voltammetriás mérőcsúccsal ellentétben passzív mérőcsúcsnak tekinthető. A passzív mérőcsúcs nem alakítja át a mérendő anyagot a mérés során, ezért különösen alkalmas lokális ionkoncentrációk nyomon követésére és a kalibrációs adatok alapján az ionkoncentrációk pontos meghatározására. Másfelől az ilyen típusú mérőcsúcs csak akkor alkalmazható előnyösen, ha a vizsgálandó céltárgy ionforrásként működik, és egy stacionárius ionkoncentráció-profil alakul ki a céltárgy felületközeli rétegében. A passzív mérőcsúcsot alkalmazó elektrokémiai mikroszkópelrendezést szokás generátor/kollektor üzemmódnak nevezni (*15.b ábra*). Fontos megjegyezni, hogy a potenciáljel, szemben a voltammetriás áramjellel, nem függ a céltárgy és a mérőcsúcs közötti távolságtól, ezért a potenciometriás mérőcsúcs pozíciójának meghatározására más megközelítést kell alkalmazni.

Kutatócsoportunk a potenciometriás mikroszkópiás technika fejlesztéséhez a nagy szelektivitású mérőcsúcsok kialakításával és a mérőcsúcs és céltárgy közötti távolság meghatározására szolgáló módszerek kidolgozásával járult hozzá [79, 80, 81, 82]. Többféle ultramikroelektód-konstrukciót alakí-

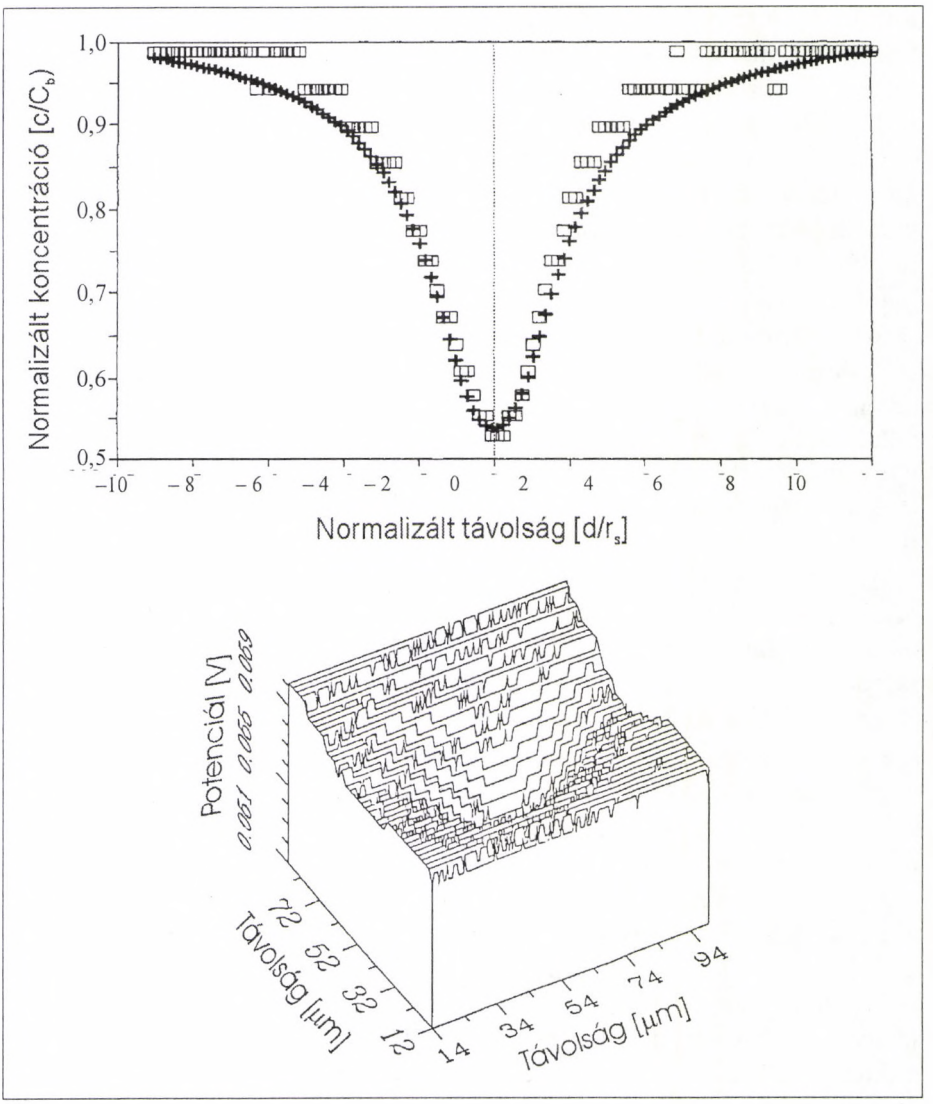


16. ábra Potenciometriás mérőcsúcsok
a) antimón mikroelektród; b) mikropipetta típusú ionszelektív elektród;
c) kombinált ionszelektív és voltammetriás elektród

tottunk ki mikroszkópiás célokra, amelyek közül néhányat a *16. ábrán* mutatok be. Fontos ezek közül kiemelni a kis ohmikus ellenállású hidrogénion-mérő antimon mikroelektródot, mely mind potenciometriás, mind pedig amperometriás üzemmódban működtethető. Az elektród az oxigén redukciós áramának a monitorálása alapján a mérőcsúcs–céltárgy távolság meghatározására és a céltárgy topográfiai vizsgálatára is alkalmas. Az élettani kutatásokban bevált, mikropipetta típusú mikroelektród-konstrukció mikroszkópiás bevezetése azzal az előnnyel jár, hogy alkalmas összetételű, ionofór-tartalmú oldatokkal, „koktélokkal" különböző ionok mérésére érzékenyíthető, és segítségükkel különböző ionkoncentráció-profilok „leképzése" valósítható meg. Az amperometriás és potenciometriás mérőcsúcs együttes alkalmazása a voltammetriás és potenciometriás mérések párhuzamos mérési lehetőségét csillantja fel. A voltammetriás mérések alapján a céltárgy–mérőcsúcs távolság meghatározására is lehetőség nyílik. A mérőcsúcsok átmérője általában néhány μm, de a mikropipetta-elektródoknál elérheti a 0,1 μm-t is.

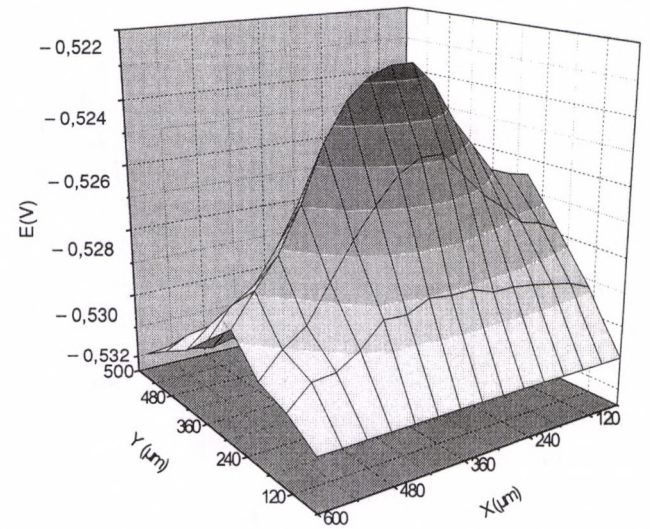
A pásztázó potenciometriás mikroszkópia előnyösen használható különböző típusú elektródok felületén lejátszódó elektrokémiai reakciók tanulmányozására. Így például a hidrogénion-szelektív antimon mikroelektród mérőcsúcsot alkalmazó pásztázó elektrokémiai mikroszkópia segítségével az ezüst-jodid elektród cianidkorrózióját sikerült tanulmányozni. Kis pufferkapacitású oldatokban vizsgálva a korróziós folyamatot, megállapítottuk, hogy az ezüst-jodid elektród működésének az alapját képező korróziós reakció ilyen körülmények között jelentős pH-változást idéz elő a mérőmembrán környezetében. Ezzel kísérleti alátámasztást adtunk az ezüst-jodid elektród potenciálja és az oldat pH-ja közötti kis pufferkapacitású oldatokban mutatkozó anomális viselkedés magyarázatához [83].

A potenciometriás mikroszkópos technika voltammetriás ultramikroelektródok rendkívül vékony diffúziós rétegében kialakuló koncentrációviszonyok vizsgálatára is sikerrel alkalmazható. Erre példaként a cinkionok mikroméretű aranyamalgám elektródon lejátszódó diffúziókontrollált redukciója során, a diffúziós rétegben kialakuló koncentrációváltozás cinkion-szelektív elektróddal történő vizsgálatát szeretném bemutatni. A vizsgálatokhoz a munkánk során kidolgozott, iminodiecetsav-amid ionofór alapú cinkion-szelektív mikropipetta elektródot használtuk. A *17.a ábra* a céltárgy feletti Z irányú koncentrációprofilt, míg az ábra *b* része a céltárgytól 11 μm magasságban mért sugárirányú koncentrációváltozást mutatja. Mindkét mikroszkópiás kép szépen mutatja az elektród feletti ionkoncentrációcsökkenést [82].

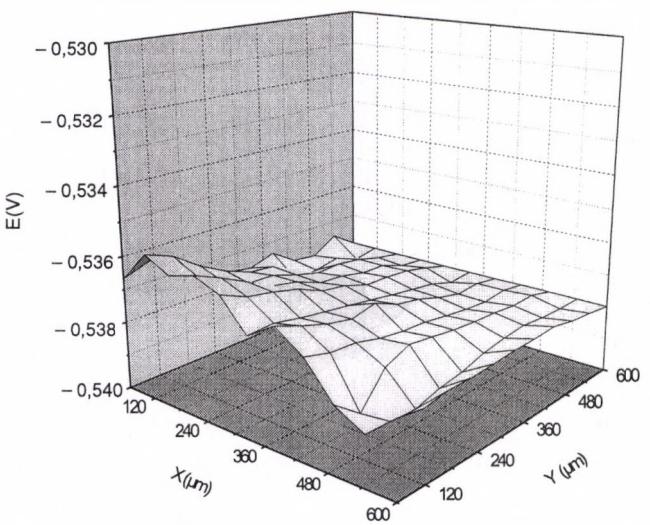


17. ábra Zn^{2+}-koncentráció profil egy 25 µm átmérőjű, higannyal bevont Au-elektród felett, cinkredukció közben
a) az elektród fölött 11 µm magasságban, sugárirányban;
b) a megfelelő topográfiai kép

Mérőcsúcs: potenciometriás cink mikroelektród
Pásztázási sebesség: 2 µm/s
□ □ □ kísérleti adat; + + + elméleti görbe



a) Agarózban rögzített pékélesztő feletti oldatrész pH-profilja. A felvétel 15 μm átmérőjű antimon mikroelektróddal készült 5–10^{-3} mól/l glükóz és 10^{-3} mól/l foszfátpuffer jelenlétében



b) Agarózban rögzített pékélesztő feletti oldatrész pH-profilja $NaHSO_3$-os kezelés után. A felvétel 15 μm átmérőjű Sb mikroelektróddal készült 5–10^{-3} mól/l glükóz és 10^{-3} mól/l foszfátpuffer jelenlétében

18. ábra. Antimon mérőcsúccsal felvett pH-profilok

Érdekes elektrokémiai mikroszkópiás alkalmazásnak tűnik az élő szervezetek metabolikus aktivitásának nyomon követése. E célra modellrendszernek a nagy metabolikus aktivitású élesztőgombát választottuk. Az agarózban immobilizált élesztősejtek a glukózt savas metabolitokká alakították. A felettük lévő oldatrész pH-jának antimon mikroelektróddal történő monitorálásával lehetőség nyílt az anyagcsere-aktivitás követésére. Nátriumszulfit hatására az élettevékenység megszűnik (*18. ábra*) [79].

Redox enzimeket tartalmazó biokatalitikus rétegek esetében az amperometriás mikroszkópiás módszer kiválóan alkalmas lokális enzimaktivitások feltérképezésére, míg potenciometriás mérőcsúccsal a mikroszkópiás vizsgálatok a hidroláz enzimek irányába is kiterjeszthetők. Munkánk során az ureáz enzim által katalizált hidrolitikus reakciót vizsgáltuk ammónium-ion-szelektív mérőcsúcs alkalmazásával karbamidmérő enzimelektródok biokatalitikus rétegének az optimalizálása céljából.

Napjainkban az elektrokémiai mikroszkóp alkalmazási köre fokozatosan bővül biológiai, korróziós, membránvizsgálatok és elektródfolyamatok tanulmányozása irányába. Az ionszelektív mikroszenzorok az új mikroszkópiás technika fejlődése révén új dimenziót nyitva kerülhetnek be a biológiai és a korróziós kutatásokba.

Befejező gondolatok

Előadásomban a szelektív érzékelők egy olyan csoportját mutattam be, amelynek fejlődését hosszú éveken át követhettem, és művelésében részt vehettem. Próbáltam kiemelni a klinikai és biológiai vizsgálatok szempontjából fontos ionszenzorok jelentőségét, utalva fejlesztésük és alkalmazásuk új irányaira is. Rámutattam a potenciometriás gyakorlatban bevált nagy szelektivitású ionofórok optikai szenzorok felismerő anyagaként való alkalmazási lehetőségeire, valamint a potenciometriás ultramikro-elektródok jelentőségére a pásztázó elektrokémiai mikroszkópiában.

Szeretném hálásan megköszönni Pungor Ernő akadémikusnak, tanáromnak, hogy a kutatói pályára elhívott. Köszönöm a kutatói példát, a bizalmat és a támogatást. Kivételes örömmel tölt el, hogy oly sok éven át együtt dolgozhattunk.

Őszintén köszönöm munkatársaim, doktoráns és diplomázó hallgatóim áldozatos munkáját, témájuk értő továbbvitelét és támogatásukat. Érdemi hozzájárulásuk segített a mai naphoz vezető úton. Köszönöm a sokéves közös kutatómunkát Fehér Zsófia, Lindner Ernő, Nagy Géza és Horvai György egyetemi tanároknak.

Szeretnék külön köszönetet mondani az együttműködő hazai és külföldi intézetek munkatársainak, mindenekelőtt a BME Szerves Kémiai Technológia Tanszék tanárainak, Ágai Béla egyetemi docensnek, Bitter István egyetemi tanárnak és Tőke László akadémikusnak. Hálásan köszönöm a kutatási lehetőséget és az együttműködést R. P. Buck, A. J. Bard, R. Belcher és R. Kellner professzoroknak.

Tisztelettel megköszönöm a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának megtisztelő bizalmát.

Irodalom

1. Cremer, M.: *Z. Biol.*, 47, 562 (1906).
2. Haber, F., Klemensiewicz, Z.: *Z. Physik. Chem.*, 67, 385 (1909).
3. Lengyel, B., Blum, E.: *Trans. Faraday Soc.*, 30, 461 (1934).
4. Lengyel, B., Csákvári, B., Boksay, Z.: *Acta Chim. Hung.*, 25, 225 (1960).
5. Boksay, Z., Csákvári, B., Lengyel, B.: *Z. Physik. Chem.*, 207, 223 (1957).
6. Boksay, Z., Rohonczy-Boksay, E., Havas, J.: In *Ion-selective Electrodes, 5.* Ed. E. Pungor. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1989, 335 p.
7. Tendeloo, H. J. C.: *J. Biol. Chem.*, 113, 333 (1936).
8. Marschall, C. E.: *J. Phys. Chem.*, 43, 1155 (1939).
9. Sollner, K.: *Z. Electrochem.*, 36, 36 (1930).
10. Kolthoff, I. M., Sanders, H. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 416 (1937).
11. Fischer, R., Babcock, R.: *Anal. Chem.*, 30, 1782 (1958).
12. Pungor, E., Hollós-Rokosinyi, E.: *Acta Chim. Hung.*, 27, 63 (1961).
13. Pungor, E., Havas, J., Tóth, K.: *Acta Chim. Hung.*, 41, 239 (1964).
14. Pungor, E., Havas, J., Tóth, K.: *Z. Chem.*, 5, 9 (1965).
15. Pungor, E., Havas, J., Tóth, K.: *Acta Chim. Hung.*, 48, 17 (1966).
16. Havas, J., Papp, E., Pungor, E.: *Anal. Chim. Acta*, 58, 9 (1968).
17. Pungor, E., Schmidt, E., Tóth, K.: *Proc. of Intern. Measurement Confederation Symposium on Electrochemical Sensors, Veszprém, Hungary.* 1968, 121 p.
18. MacDonald, A. M. G., Tóth, K.: *Anal. Chim. Acta*, 41, 99 (1968).
19. Tóth, K., Pungor, E.: *Anal. Chim. Acta*, 51, 221 (1970).
20. Pick, J., Tóth, K., Pungor, E.: *Anal. Chim. Acta*, 61, 169 (1972).
21. Pungor, E.: *Anal. Chem.*, 39, 28A (1967).
22. Pungor, E., Havas, J., Tóth, K.: Anal. *Chim. Acta*, 47, 291 (1969).
23. Pungor, E., Tóth, K.: *Analyst*, 95, 625 (1970).
24. Tóth, K., Gavallér, I., Pungor, E.: *Anal. Chim. Acta*, 57, 131 (1971).
25. Stefanac, Z., Simon, W.: *Chimia*, 20, 436 (1966).
26. Stefanac, Z., Simon, W.: *Mikrochem. J.*, 12, 125 (1967).
27. Pioda, L. A. R., Simon, W.: *Chimia*, 23, 72 (1969).
28. Pioda, L. A. R., Simon, W., Bosshard, H.-R., Curtius, H. C.: *Clin. Chim. Acta*, 29, 289 (1970).

29. Simon, W., Morf, W. E. Meier, P. C.: In *Structure and Bonding, Vol. 16.* Eds. Dunitz J. D., Hemmerich, P., Ibers, J. A., Jorgensen, C. K., Nielands, J. B., Reinen, D., Williams, R. J. P. Springer, Berlin, 1973, 113 p.
30. Ammann, D., Pretsch, E., Simon, W.: *Tetrahedron Lett.,* 2473 (1972).
31. Ammann, D., Pretsch, E., Simon, W.: *Anal. Lett.,* 5, 843 (1972).
32. Ammann, D., Pretsch, E., Simon, W.: *Helv. Chim. Acta,* 56, 1780 (1973).
33. Craggs, A., Moody, G. J., Thomas, J. D. R.: *J. Chem. Educ.,* 51, 541 (1974).
34. Piçk, J., Tóth, K., Pungor, E., Vasak, M., Simon, W.: *Anal. Chim. Acta,* 64, 447 (1973).
35. Jenny, H.-B., Reiss, C., Ammann, D., Magyar, B., Asper, R., Simon, W.: *Mikrochimica Acta,* II., 309 (1980).
36. Mostert, I. A., Anker, P., Jenny, H.-B., Oesch, U., Morf, W. E., Ammann, D., Simon, W.: *Mikrochimica Acta,* I., 33 (1985).
37. Jenny, H.-B., Ammann, D., Dörig, R., Magyar, B., Asper, R., Simon, W.: *Mikrochimica Acta,* II., 125 (1980).
38. Kambic, H. E., Kiraly, R. J., Nose, Y.: *J. Biomed. Mat. Res.,* 10, 561 (1976).
39. Cha, S. G., Liu, D., Meyerhoff, M. E., Cantor, A. C., Midgley, A. R., Goldberg, H. D., Brow, R. B.: *Anal. Chem.,* 63, 1666 (1966).
40. Lindner, E., Cosofret, V. V., Ufer, S., Buck, R. P., Kao, W. J., Neuman, M. R., Anderson, J. M.: *J. Biomed. Mat. Res.,* 28, 591 (1994).
41. Umezawa, Y., Umezawa, K., Sato, H.: *Pure and Appl. Chem.,* 67, 507 (1995).
42. Morf, W. E., Seiler, K., Lehmann, B., Behringer, C. H., Tan, S., Hartman, K. , Sorensen, R. P., Simon, W.: In *Ion-selective Electrodes, 5.* Ed. E. Pungor. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1989, 115 p.
43. Kelepouris, E., Agus, Z. S., Civan, M. M.: J. *Membr. Biol.,* 88, 113 (1985).
44. Cosofret, V. V., Lindner, E., Johnson, T. A., Neuman, M. R.: *Talanta,* 41, 931 (1994).
45. Horvai, G., Graf, E., Tóth, K., Pungor, E., Buck, R. P.: *Anal. Chem.,* 58, 2735 (1986).
46. Lindner, E., Graf, E., Niegreisz, Zs., Tóth, K., Buck. R. P., Pungor, E.: *Anal. Chem.,* 60, 295 (1988).
47. Buck, R. P., Tóth, K., Graf, E., Horvai, G., Pungor, E.: *J. Electroanal. Chem.,* 223, 51 (1987).
48. Tóth, K., Graf, E., Horvai, G., Pungor, E., Buck, R. P.: *Anal. Chem.*, 58, 2741 (1986).
49. Huser, M., Gehrig, P. M., Morf, W. E., Simon, W., Lindner, E., Jeney, J., Tóth, K., Pungor, E.: *Anal. Chem.,* 63, 1380 (1991).
50. Kellner, R., Götzinger, G., Pungor, E., Tóth, K., Pólos, L.: *Fresenius Z. Anal. Chem.,* 319, 839 (1984).
51. Kellner, R., Fischböck, G., Götzinger, G., Pungor, E., Tóth, K., Pólos, L., Lindner, E.: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 322, 151 (1985).
52. Kellner, R., Jippel, E., Pungor, E., Tóth, K., Lindner, E.: *Fresenius Z. Anal. Chem.,* 328, 464 (1987)
53. Tóth, K., Lindner, E., Pungor, E., Kellner, R.: *Fresenius Z. Anal. Chem.,* 331, 448 (1988).
54. Tóth, K., Lindner, E., Jeney, J., Graf, E., Horváth, M., Pungor, E., Bitter, I., Meisel, Jr. T., Ágai, B., Tőke, L., Buck, R. P., Kellner, R.: In *Ion-selective Electrodes, 5.* Ed. E. Pungor. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1989. 181 p.
55. Oesch, U., Anker, P., Ammann, D., Simon, W.: In *Ion-Selective Electrodes, 4.* Ed. E. Pungor. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1985, 81 p.
56. Kolthoff, I. M.: *Anal. Chem.*, 51, 1R (1979).

57. Lindner, E., Tóth K., Horváth, M., Pungor, E., Ágai, B., Bitter, I., Tőke, L., Hell, Z.: *Fresenius Z. Anal. Chem.,* 322, 157 (1985).
58. Tóth, K., Lindner, E., Horváth, M., Jeney, J., Bitter, I., Ágai, B., Meisel, T., Tőke, L.: *Anal. Letters,* 22(5), 1185 (1989)
59. Lindner E., Tóth K., Jeney J., Horváth, M., Pungor, E., Bitter, I., Ágai, B., Tőke, L.: *Mikrochimica Acta,* I, 157 (1990).
60. Jeney, J., Tóth, K., Lindner, E., Pungor, E.: *Microchemical J.*, 45, 232 (1992).
61. Tarcali, J., Nagy, G., Tóth, K., Juhász, G., Kukorelli, T., Pungor, E.: *Anal. Chim. Acta,* 178, 231 (1985).
62. Nagy, G., Tarcali, J., Tóth, K., Adams, R. N., Pungor, E.: In *Ion-Selective Electrodes, 4.* Ed. E. Pungor. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1985, 567 p.
63. Spichiger, U. E., Eugster, R., Haase, E., Pumpf, G., Gehrig, P. M., Schmid, A., Rusterholtz, B., Simon, W.: *Fresenius Z. Anal. Chem.,* 341, 727 (1991).
64. Tóth, K., Lindner, E., Horváth, M., Jeney, J., Pungor, E., Bitter, I., Ágai, B., Tőke, L.: *Electroanalysis,* 5, 781 (1993).
65. Gehrig, P. M., Morf, W. E., Welti, M., Pretsch, E., Simon, W.: *Helv. Chim. Acta,* 73, 203 (1990).
66. Lindner, E., Horváth, M., Tóth, K., Pungor, E., Bitter, I., Ágai, B., Tőke, L.: *Anal. Letters,* 25(3), 453 (1992).
67. Lindner, E., Tóth, K., Pungor, E., Behm, F., Oggenfuss, P., Welti, D. H., Ammann, D., Morf, W. E., Pretsch, E., Simon, W.: *Anal. Chem.,* 56, 1127 (1984).
68. Tóth, K., Lan, B. T. T., Horváth, M., Bitter, I.: *Anal. Chim. Acta* (közlésre előkészítve)
69. Morf, W. E., Seiler, K., Sorensen, P. R., Simon, W.: In *Ion-Slective Electrodes, 5.* Ed. E. Pungor. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1989, 141 p.
70. Morf, W. E., Seiler, K., Lehmann, B., Behringer, C., Hartman, K., Simon, W.: *Pure and Appl. Chem.,* 61, 1613 (1989).
71. Wang, K., Seiler, K., Morf, W. E., Spichiger, U. E., Simon, W., Lindner, E., Pungor, E.: *Anal. Sciences,* 6, 7151 (1990).
72. Tóth, K., Nagy, G., Lan, B. T. T., Jeney, J., Choquette, S. J.: *Anal. Chim. Acta* (közlésre elfogadva)
73. Lindner, E., Zwickl, T., Bakker, E., Lan, B. T. T., Tóth, K., Pretsch, E.: *Anal. Chem.* (közlésre elfogadva)
74. Tóth, K., Lan, B. T. T., Jeney, J., Horváth, M., Bitter, I., Grün, A., Ágai, B., Tőke, L.: *Talanta,* 41, 1041 (1994).
75. Yamada, A., Murase, T., Kikukawa, K., Arimura, T., Shinkai, S.: *Chem. Soc. Perkin Trans.,* 2, 793 (1991).
76. Engstrom, R. C., Pharr, C. M.: *Anal. Chem.,* 61, 1099A (1989).
77. Bard, A. J., Fan, F.-R. F., Kwak, J., Lev, O.: *Anal. Chem.,* 61, 132 (1989).
78. Bard, A. J., Fan, F.-R. F., Pierce, D. T., Unwin, P. R., Wipf, D. O., Zhou, F.: *Science,* 245, 68 (1991).
79. Horrocks, B. R., Mirkin, M. V., Pierce, D. T., Bard, A. J., Nagy, G., Tóth, K.: *Anal. Chem.,* 65, 1213 (1993).
80. Wei, Ch., Bard, A. J., Nagy, G., Tóth, K.: *Anal. Chem.,* 34, 1346 (1995).
81. Tóth, K., Nagy, G., Wei, Ch., Bard, A. J.: *Electroanalysis,* 7, 801 (1995).
82. Wei, Ch., Bard, A. J., Kapui, I., Nagy, G., Tóth, K.: *Anal. Chem.,* 68, 2651 (1996).
83. Tóth, K., Nagy, G., Horrocks, B. R., Bard, A. J.: *Anal. Chim. Acta,* 282, 239 (1993).

Bérces Tibor
a MTA rendes tagja

A gyökreakciók sokszínű világa: a reakciók kinetikája és termokémiája

Elhangzott 1998. november 17-én

1. Bevezetés

Az 1970-es évek energiaválsága és a felső légköri ózonréteg vékonyodásának felismerése, de különösen az ózonlyuk felfedezése az Antarktisz fölött 1985-ben [1], előre nem látott, igen jelentős következményekkel járt a kémiai kinetika fejlődése szempontjából. Ugyanis az említett események sürgetően felvetették egyrészt a gazdaságos energiatermelési technológiák, az energiatakarékos benzinmotorok és az alternatív üzemanyagok kifejlesztésének szükségességét, másrészt reflekorfénybe helyezték a légkörkémiai folyamatok részletes feltárásának fontosságát. Gyorsan világossá és általánosan elfogadottá vált, hogy az égésekben lejátszódó termikus oxidációs folyamatok és a légkörkémiai fotooxidációs folyamatok megismerése és befolyásolása a folyamatok bonyolultsága következtében csak számítógépes kémiai modellek felhasználásával lehetséges. E modellek létrehozása és alkalmazása természetesen feltételezte az oxidációs folyamatok részletes mechanizmusának és a mechanizmust alkotó elemi reakciók kinetikai paramétereinek ismeretét. Mindez a kinetikai kutatás, különösen a szabadgyök-reakciók kinetikai kutatása terén az 1980-as évek elejétől kezdve drámaian gyors fejlődést eredményezett. Ennek következtében ezen a területen az utolsó másfél évtizedben

sokkal több új ismeretanyag halmozódott föl, mint az azt megelőző száz év alatt, a kinetika kezdeteit jelentő Arrhenius-egyenlet felismerése óta.

Az 1930-as években is észlelhető volt egy jelentős fellendülés a gázkinetikai kutatásokban. Ezt a korszakot gyakran „a kinetika aranykorának" szokták nevezni. A fellendülésben meghatározó szerepet játszott egy nagy felfedezés, mégpedig az átmeneti állapot elmélet megfogalmazása [2], ami századunk két valószínűleg legnagyobb fizikokémikusa, Henry Eyring és Polányi Mihály nevéhez fűződik.

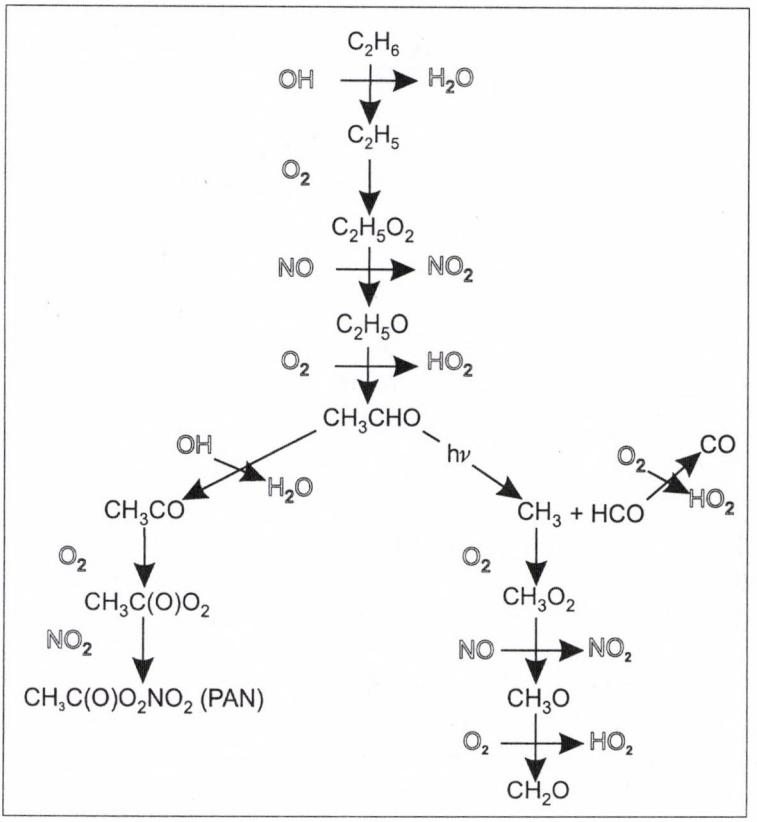
Hasonlóképpen az 1930-as évekhez, a gázkinetikai kutatásoknak az 1980-as években tapasztalt és mindmáig tartó gyors feljődésében a gyakorlati kérdések mellett szerepet jászottak más tényezők is. Itt elsősorban az elemi gyökreakciók tanulmányozására alkalmas új kísérleti módszerek, az úgynevezett közvetlen módszerek kifejlesztését kell megemlíteni. E módszerek két kiemelkedően fontos képviselője a lézervillanófény-fotolízis és a gyorsáramlásos módszer. Ezek a módszerek lézereket alkalmaznak szabad gyökök előállítására, illetve detektálására, és így használatuk csak a lézerek széles körű elterjedésével válhatott általánossá. Erre történik utalás akkor, amikor a gázkinetikának ezt a második fellendülését „a kinetika lézeres korszakának" nevezik.

2. A gyökreakciók típusai

A gyökreakciók sokféleségének szemléltetésére az *1. szkéma*ban bemutatom az etán légköri oxidációjának reakcióútjait. Az etán fotooxidációja is tanúsítja, hogy a légkör kémiájában meghatározó szerepet játszanak a szabadgyök-reakciók. Már ennek az egyszerű, két szénatomos molekulának a légköri oxidációjában ezen egyszerűsített szkéma szerint is összesen 11 szabad gyök vesz részt, mégpedig 5 különféle típusú reakcióban.

Az *1. táblázat*ban bemutatom a szabadgyök-reakciók egyfajta csoportosítását, először a reakciók molekularitása szerint megkülönböztetve az unimolekulás és bimolekulás gyökreakciókat, majd a második oszlopban megjelölve az egyes reakciótípusokat. Végül az utolsó oszlopban példákat mutatok be a különféle reakciótípusokra, amelyeket a saját laboratóriumunkban tanulmányozott reakciók köréből választottam.

A 2-pentoxilgyök a szennyezett légkörben lejátszódó szénhidrogén-fotooxidációs folyamatok fontos köztiterméke, amely háromféle, egymással versengő átalakulásban vesz részt. Ezek a gyök elbomlása, izomerizációja és oxidációja (*2. szkéma*). A háromféle átalakulás más-más reakcióútakat indít el a légköri fotooxidációban, és más reakciótermékekhez vezet. Ezért fontos volt

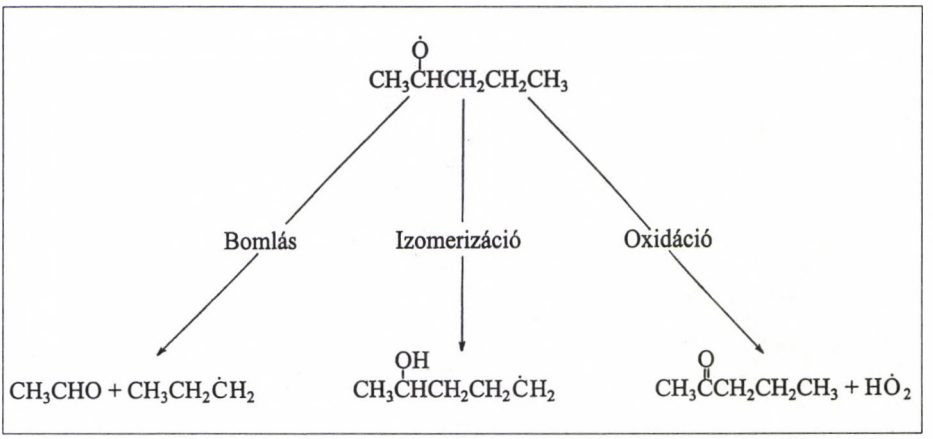


1. szkéma

1. táblázat

Szabadgyök-reakciók típusai

Unimolekulás reakciók	Bomlás	$CH_3CH(\dot{O})CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CHO + CH_3CH_2\dot{C}H_2$ [3]
	Izomerizáció	$CH_3CH(\dot{O})CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2CH_2\dot{C}H_2$ [3]
Bimolekulás reakciók	Metatézis	$\dot{O}H + \begin{matrix}CH_2\\ \\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!(CH_2)_n \rightarrow H_2O + \begin{matrix}\dot{C}H\\ \\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!(CH_2)_n$ [4]
		$\dot{O}H + RCHO \rightarrow H_2O + R\dot{C}O$ [5] [6]
		$Br + RCHO \rightarrow HBr + R\dot{C}O$ [7]
		$Br + CH_3OH \rightleftharpoons HBr + \dot{C}H_2OH$ [8]
	Addíció	$\dot{C}F_3 + CH_2{:}CH_2 \xrightarrow{M} CF_3CH_2\dot{C}H_2$ [9]
	Kombinálódás	$\dot{C}H_3 + \dot{O}H \xrightarrow{M} CH_3OH$ [10]
		$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \xrightarrow{M} CH_3CH_3$ [10]
	Diszproporcionálódás	$H + CH_3\dot{O} \rightarrow H_2 + CH_2O$ [11]
		$H + \dot{C}H_2OH \rightarrow H_2 + CH_2O$ [12]



2. szkéma

meghatározni a három folyamat relatív jelentőségét, az ún. elágazási arányokat és különösen az izomerizációs folyamat kinetikai paramétereit, amelyekre megbízható adat, vizsgálatainkat megelőzően, nem állt rendelkezésre a szakirodalomban.

A metatézis vagy más néven atomlehasítási reakciók igen jelentős csoportját több reakció is képviseli. Az első három sorban homológ reakciósorok találhatók, mégpedig a hidroxilgyök reakciói cikloalkánokkal, azután a hidroxilgyök, illetve a brómatom reakciói alifás aldehidekkel. Egyes reakciók légkörkémiai jelentősége mellett ezeket a vizsgálatokat elsősorban az indokolta, hogy ismereteket szerezzünk a hidrogénatom-lehasítási reakciók sebességét meghatározó tényezőkről, a reakciókészség és szerkezet kapcsolatáról.

Az utolsóként felsorolt hidrogénatom-lehasítási reakció a brómatom reakciója metanollal és a fordított irányú reakció a hidroximetilgyök és hidrogén-bromid között. Ezeknek a reakcióknak a tárgyalásával egy példát szeretnék bemutatni a reakciókinetika és termokémia kapcsolatára, mégpedig arra, hogy kinetikai kutatások eredményei miként vezethetnek szabad gyökök termokémiai, illetve termodinamikai sajátságainak meghatározásához.

A bimolekulás reakciók következő típusa egy gyök addíciója kettős kötésre, amely a gyökbomlási reakció fordított irányú folyamata. Ilyen típusú reakciók vesznek részt például láncnövekedési folyamatokban, amelyek a korom képződéséért felelősek égésekben és lángokban.

Végül a táblázat utolsó két rovatában a gyök–gyök reakciók találhatók, mégpedig a gyökök kombinálódási és diszproporcionálódási reakciói. A gyök-gyök reakciók igen fontos szerepet játszanak olyan nagy gyakorlati

jelentőséggel rendelkező folyamatokban, mint a szénhidrogének pirolízise, szerves anyagok égése vagy a környezetre káros nitrogén-oxidok keletkezése belső égésű motorokban és hőerőművek kazánjaiban.

3. A gyökreakciók kutatásának közvetlen kinetikai módszerei

A bemutatásra kerülő kísérleti eredményeket két, ún. közvetlen kísérleti eljárással, a lézervillanófény-fotolízis és a gyorsáramlásos módszerrel nyertük. Ezek a gázfázisú kinetikai kutatás legkorszerűbb kísérleti technikái közé tartoznak, amelyeket azért nevezünk közvetlen módszereknek, mert a reagáló rövid élettartamú tranziensek (atomok és szabad gyökök) közvetlen észlelésén, azok koncentrációidő-profiljainak közvetlen mérésén alapulnak.

A lézervillanófény-fotolízis és a gyorsáramlásos módszer mind a gyök előállításában, mind a kinetikai mérés megvalósításának módjában alapvetően különbözik, és mindkét eljárásnak többféle változata lehetséges, attól függően, hogy miképpen történik a gyökök mérése, követése. A gyakrabban alkalmazott módszerekről áttekintést ad a *2. táblázat:*

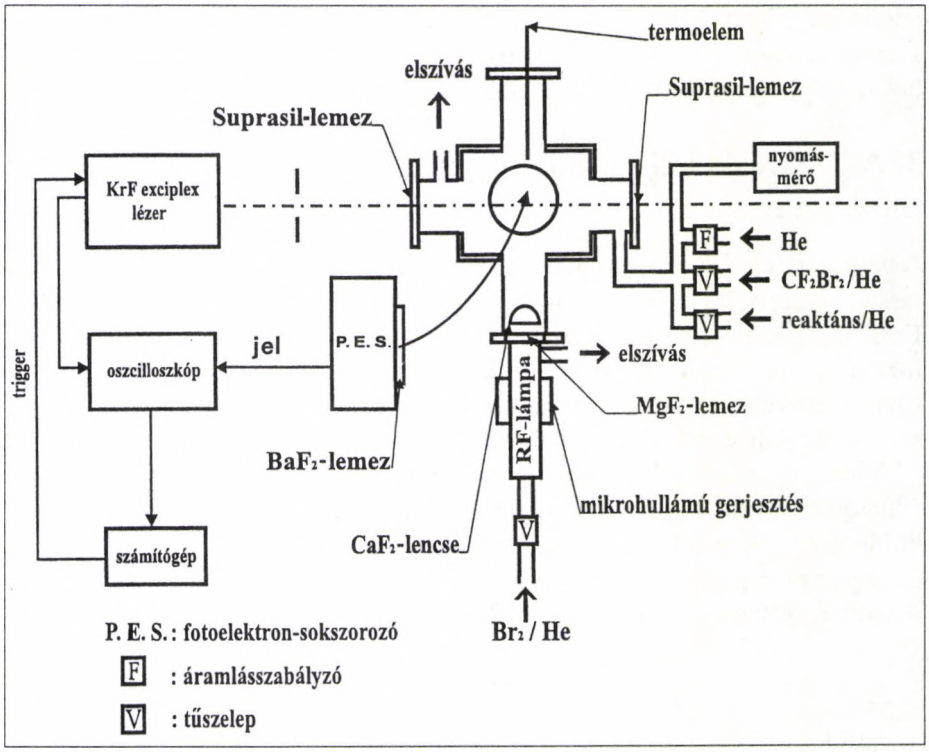
2. táblázat

Gázfázisú reakciók közvetlen kinetikai módszerei

Módszer	Gyorsáramlásos módszer			
Detektálás	Rezonancia-fluoreszcencia	Lézerindukált fluoreszcencia	Tömeg-spektrométer	Lézermágneses rezonancia

Módszer	Lézervillanófény-fotolízis módszer		
Detektálás	Abszorpciós spektroszkópia	Rezonancia-fluoreszcencia	Lézerindukált fluoreszcencia

A lézervillanófény-fotolízis elve nagyon egyszerű. Az atom vagy szabad gyök prekurzorából, a másik reaktánsból és egy nemesgázból álló gázeleggyel feltöltik a reaktort, majd egy lézerimpulzus segítségével fotolitikus úton előállítják a kívánt atomot vagy szabad gyököt. A szabad gyök reagál a másik reaktánssal, és az ennek következtében bekövetkező tranziens koncentrációcsökkenést időfelbontott detektálási technika alkalmazásával nyomon követik. Az *1. ábrán* a brómatom és szerves vegyületek részvételével lejátszódó metatézisreakciók vizsgálatánál használt lézerfotolízis-berendezés főbb alkotóelemeit tüntettem fel. Ebben a műszeregyüttesben a brómatomok koncentrációprofilját időben felbontott brómatom-rezonanciafluoreszcenciás detektálással határoztuk meg.



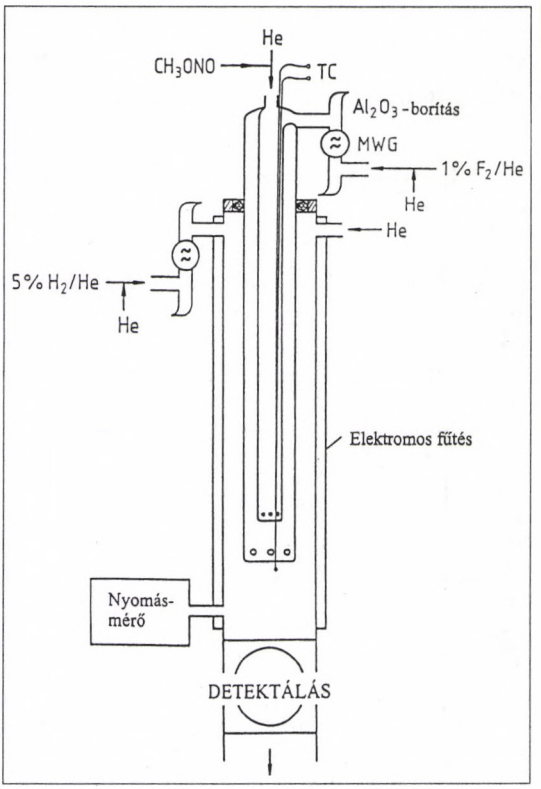
1. ábra. Brómatom + szerves vegyületek reakcióinak vizsgálatában használt lézerfotolízis-berendezés vázlata

A gyorsáramlásos módszer lényegét a metoxilgyök és hidrogénatom között lejátszódó reakció vizsgálatánál használt reaktorkonstrukció segítségével a *2. ábrán* szemléltetem. Az egyik reaktáns, esetünkben a hidrogéatom, a reaktorcső felső végén lép be, közvetlenül azután, hogy a megfelelő kétatomos molekulából mikrohullámú kisülésben előállítottuk. A másik reaktáns (az adott esetben a metoxilgyök) a reaktorcső középvonalában mozgatható injektorcső végén lép be a reaktorba. A két reaktáns e helyen keveredik, és a reakciózóna hossza az injektor végétől a detektorig tart. A módszer lényege abban áll, hogy az injektor mozgatásával a reakciózóna hosszát és ezzel a reakcióidőt változtathatjuk, ugyanis a reaktort állandó térfogatos gázsebességnél és dugószerű áramlási viszonyok mellett üzemeltetjük. Így tehát különféle reakcióidőknél megmérhetjük az egyik, általában a rövid élettartamú reaktáns koncentrációját.

A kinetikai méréseket mind a lézerfotolízissel, mind a gyorsáramlásos módszerrel általában ún. pszeudo-elsőrendű kísérleti körülmények mellett végeztük. Ez egy

$$X + RH \xrightarrow{k} HX + R \qquad (1)$$

típusú atomlehasítási reakció esetében azt jelentette hogy az egyik, pl. a *RH* reaktáns koncentrációját nagy fölöslegben alkalmaztuk a másik, *X* reaktánshoz képest, úgyhogy a feleslegben alkalmazott *RH*-molekula koncentrációját a reakció alatt állandónak lehetett tekinteni. Ilyen körülmények mellett a mért *X* reaktáns amely általában a reakcióban részt vevő, rövid élettartamú komponens elsőrendű kinetika szerint cseng le, azaz koncentrációjának a logaritmusát a reakcióidő függvényében ábrázolva egyenest kapunk:



2. ábra. A $CH_3\dot{O} + H$ reakció vizsgálatában használt gyorsáramlásos reaktor vázlata

$$-\ln[X] = k't + \text{konstans.} \qquad (2)$$

A k' pszeudo-elsőrendű lecsengési paraméter értéke arányos a feleslegben alkalmazott reaktáns koncentrációjával,

$$k' = k[RH], \qquad (3)$$

így tehát különféle RH-koncentrációknál meghatározott pszeudo-elsőrendű lecsengési paramétereknek a (3) egyenlet szerinti ábrázolásából meghatározható a vizsgált reakció keresett k sebességi együtthatója.

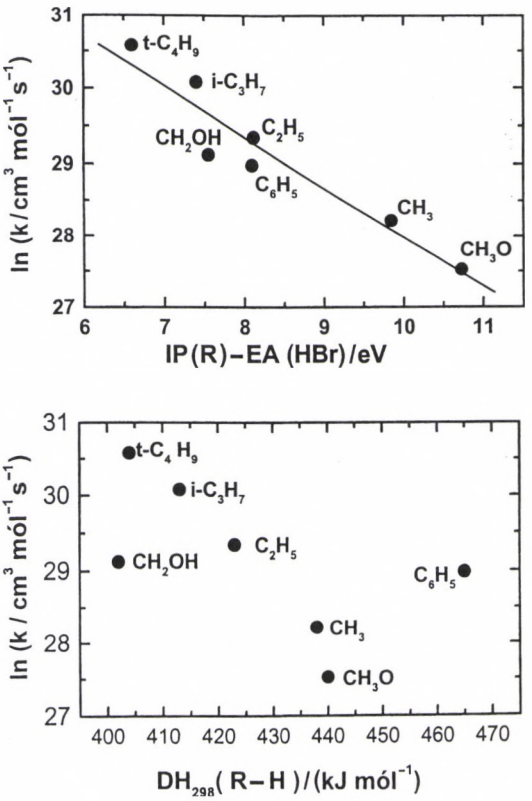
Elemi gyökreakciók kinetikai paramétereinek a pszeudo-elsőrendű kinetikán alapuló meghatározása egyszerűsége mellett azért is előnyös, mert a

pszeudo-elsőrendű kísérleti feltételek biztosításával általában elérhető, hogy a vizsgált reakciót gyakorlatilag teljes izoláltságban, egyéb reakciók zavaró hatásától mentes körülmények között tanulmányozzuk.

4. A szabadgyök-reakciók néhány jellemző sajátossága

4.1. A reakciókészség és szerkezet kapcsolata a hidrogénatom-lehasítási reakciók körében: a reakciósebességet meghatározó tényezők

Már hosszabb ideje ismeretes [13], hogy az atomtranszfer-reakciók körében a kémiai reakció sebességét két tényező jelentősen befolyásolja. Ezek a reakciót kísérő entalpiaváltozás és az átmeneti állapot polaritása vagy egyszerűbben: az ún. poláris hatás.



3. ábra. A ln k ábrázolása (a) az IP(Ṙ)–EA(HBr), illetve (b) a DH°_{298}(R –H)-val szemben a Ṙ + HBr → RH + Br reakciósorban, ahol Ṙ = alkil, fenil vagy alkoxil szabad gyök

A hidrogéatom-lehasítási reakciók jelentős csoportjában a poláris hatás elhanyagolható. Az ilyen reakciók homológ sorában, ahol a támadó *X* reaktáns állandó, és a másik reaktáns (*RH*) változik, gyakran közvetlen kapcsolat állapítható meg a reakció aktiválási energiája és a felhasadó kötés erőssége között:

$$E_A = \alpha[D(R-H)] + \beta. \quad (4)$$

Ez az egyenlet, amely közvetlen kapcsolatot állapít meg egy kinetikai és egy termokémiai mennyiség között, az ún. Evans–Polányi-egyenlet [14].

A metatézisreakciók egy másik csoportját, például a halogénatom-lehasítási reakciókat, poláros átmeneti állapot jellemzi, és így ezen reakciók sebességét a poláris effek-

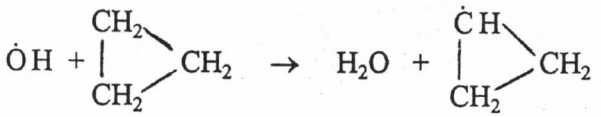
tus határozza meg. Gyakran korreláció állapítható meg egyrészről a reakciósebességet meghatározó aktiválási energia (illetve sebességi együttható logaritmusa), másrészről az elektrondonor reaktáns ionizációs potenciáljának (*IP*) és az elektronakceptor reaktáns elektronaffinitásának (*EA*) különbsége között [22]:

$$\ln k = a[\mathrm{IP(donor)} - \mathrm{EA(akceptor)}] + b, \qquad (5)$$

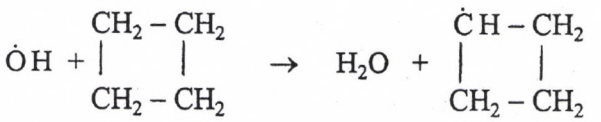
ahol a és b egy reakciósorban állandók. A poláris effektus érvényesülésére jó példát szolgáltatnak a szabad gyökök reakciói hidrogén-bromiddal, ahol a ln k sokkal inkább az (IP – EA) különbséggel, mint a képződő C – H kötés disszociációs energiájával mutat korrelációt (*3. ábra*).

4.1.1 A hidroxilgyök reakciója cikloalkánokkal

A reakcióenergetika által kontrollált elemi folyamatok köréből bemutatom a hidroxilgyök cikloalkánokkal, pontosabban ciklopropánnal és ciklobutánnal lejátszódó hidrogénatom-lehasítási reakcióinak kinetikai vizsgálatát [4].



(6)



(7)

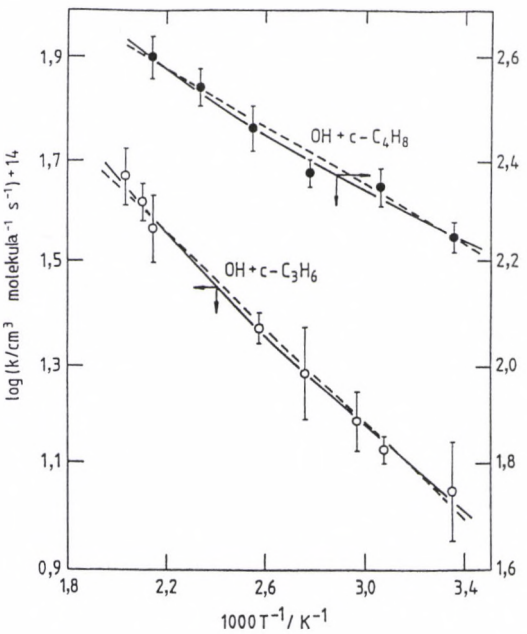
A méréseket lézervillanófény-fotolízis módszerrel végeztük, az OH gyökök koncentrációjának követésére rezonanciafluoreszcencia-detektálást alkalmaztunk. A kinetikai vizsgálatok legfontosabb eredményeit az Arrhenius-ábrán (*4. ábra*) összegeztem. Az ábrára tekintve látható, hogy a sebességi együtthatók hőmérsékletfüggése egyik reakciónál sem követi a jól ismert Arrhenius-egyenletet:

$$k = A \exp(-E_A / RT). \qquad (8)$$

A hőmérsékletfüggést a két-paraméteres Arrhenius-egyenlet helyett egy

$$k = BT^n \exp(-H / RT) \qquad (9)$$

alakú, három-paraméteres függvénnyel írjuk le. A nemlineáris illesztéssel meghatározott paraméterek felhasználásával számított hőmérsékletfüggést az Arrhenius-ábrán folytonos vonalak jelölik.



4. ábra. A (6) reakció (○) és (7) reakció (●) Arrhenius-ábrái

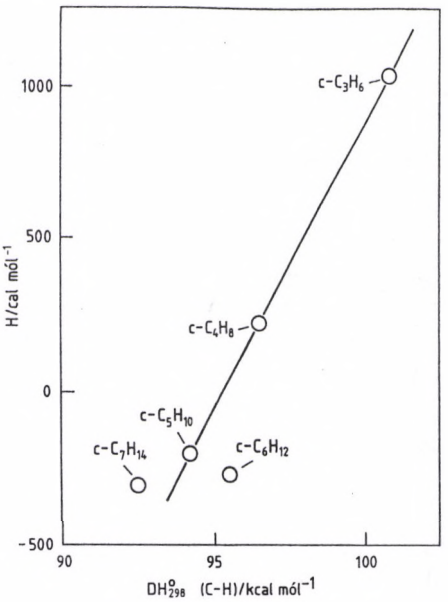
– – – : az Arrhenius-egyenlet; —— : a (9) egyenlet. A hibahatárok 2 σ hibát képviselnek

Saját vizsgálataink eredményeit kiegészítve irodalmi adatokkal, kimutattuk, hogy az OH + cikloalkán reakciók sebességi együtthatóinak hőmérsékletfüggését leíró (9) egyenlet H paramétere és a cikloalkánok felhasadó C–H kötésének disszociációs energiája között szoros korreláció állapítható meg, amint ez az *5. ábrán* jól látható. Ez azt jelenti, hogy az OH + cikloalkánok reakciósorban a felhasadó C–H kötés erőssége határozza meg a reakciósebességet. A gyűrűfeszülési energia hatása a hidrogénatom-lehasítási reakciók sebességére csak annyiban érvényesül, amennyiben az a C–H kötés disszociációs energiáját befolyásolja.

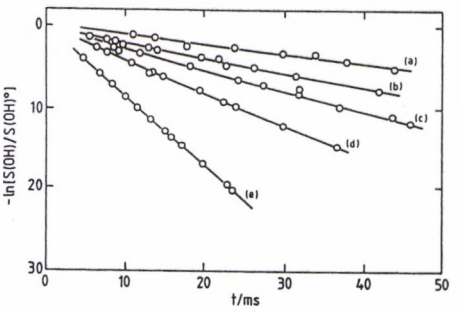
4.1.2. A hidroxilgyök és a brómatom reakciója alifás aldehidekkel

A hidroxilgyök [5] és brómatom [7] reakcióit vizsgáltuk acetaldehiddel és szubsztituált acetaldehidekkel. A szubsztitutens-hatás felderítése céljából a metilcsoport hidrogénjeit egyrészt szisztematikusan kicseréltük elektrondonor-sajátságú metilcsoportokkal, másrészt elektonegatív halogénatomokkal (klóratomokkal, illetve fluoratomokkal) helyettesítettük.

A hidroxilgyökök és brómatomok reakcióit aldehidekkel a lézervillanófény-fotolízis módszerrel és a gyorsáramlásos technikával egyaránt tanulmányoztuk; a brómatomok, illetve az OH szabad gyökök koncentrációjának követésére rezonancia-fluoreszcenciás detektálást alkalmaztunk. A vizsgálatokat pszeudo-elsőrendű kísérleti feltételek mellett végeztük, nagy feleslegben alkalmazva az aldehideket a másik reakciópartnerhez, a hidroxilgyökhöz, illetve a brómatomhoz képest.

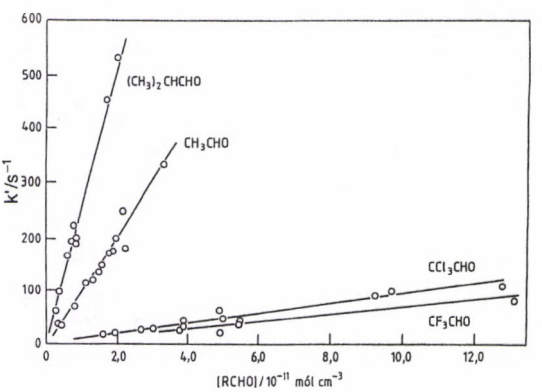


5. ábra. A (9) egyenlet által definiált H paraméter és a felhasadó C–H kötés-disszociációs energia kapcsolata az OH + cikloalkán reakciósorban

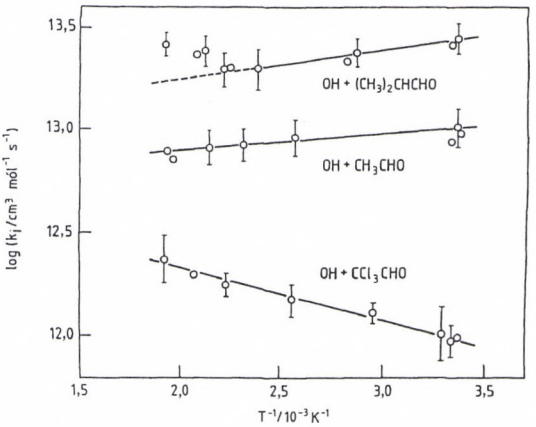


6. ábra. Pszeudo-elsőrendű OH-koncentráció-lecsengés az $\dot{O}H + CCl_3CHO \rightarrow H_2O + CCl_3\dot{C}O$ *reakciósorban. A* CCl_3CHO*-koncentráció (*10^{-11} *mól cm*$^{-3}$ *egységekben): 0 (a); 1,56 (b); 3,01 (c); 5,02 (d); 9,25 (e)*

A *6. ábrán* hidroxilgyökkoncentráció-lecsengési görbéket mutatok be, amelyeket a OH + CCl_3CHO reakció vizsgálatánál mértünk szobahőmérsékleten, pszeudo-elsőrendű körülmények közt, gyorsáramlásos technikával. A legfelső vonal az aldehid távollétében, míg a továbbiak lefelé haladva az egyre nagyobb aldehid-koncentrációknál mért lecsengéseket ábrázolják. Az OH rezonancia-fluoreszcencia jel az idő függvényben ebben a féllogaritmikus ábrázolásban jó egyeneseket ad, amelyek meredeksége megadja a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat. Ezeknek az együtthatóknak az ábrázolása az aldehidkoncentrációkkal szemben, ismét szobahőmérsékleten, látható a *7. ábrán*. Az ábrából szembetűnő a különböző aldehidek nagyon eltérő reakciókészsége: az acetaldehid és a metil-szubsztituált



7. ábra. Az OH + aldehid reakciók pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatóinak ábrázolása az aldehidkoncentráció függvényében



8. ábra. Az OH + aldehid reakciók Arrhenius-ábrázolása

acetaldehid nagy sebességgel reagál az OH gyökkel (az egyenesek meredeksége, vagyis a bimolekulás sebességi együtthatók értéke nagy), míg a halogénszubsztituált aldehidek reaktivitása OH gyökkel szemben közel két nagyságrenddel kisebb (amit az egyenesek kis meredeksége, azaz a kis bimolekulás sebességi együttható jelez).

A *8. ábrán* bemutatom három OH-reakció Arrhenius-ábráját. Az ábrán ismét két teljesen eltérő viselkedéstípust lehet felismerni. Ha eltekintünk az izobutiraldehidnél magasabb hőmérsékleten észlelhető anomáliáktól (ami mechanizmusváltástól ered), akkor azt látjuk, hogy a két nagyobb reaktivitású aldehid (az acetaldehid és izobutiraldehid) sebességi együtthatója a szokásostól eltérő negatív hőmérsékletfüggést mutat, míg a kisebb reaktivitású triklór-acetaldehid és hidroxilgyök reakciójának sebessége a hőmérséklettel nő, ahogy az pozitív aktiválási energiák esetén várható. Egyébként az ábrán bemutatott három reakció aktiválási energiája az izobutiraldehid, acetaldehid és triklór-acetaldehid sorban $-0{,}65$, $-0{,}4$ és $+1{,}2$ kcal mól^{-1}.

A reakciókészség és szerkezet közötti kapcsolat jól szemléltethető a szobahőmérsékletű sebességi együtthatók bemutatásával. A *3. táblázat*ban összegeztem azokat a kinetikai eredményeket, amelyeket acetaldehid és szubsztituált származékainak hidroxilgyökökkel [5], illetve brómatomokkal [7] 298 K-en lejátszódó reakcióinak kinetikai vizsgálata során nyertünk. A táblázatba foglalt adatokat vizsgálva, hangsúlyozottan kiemelendő az, hogy mind a hidroxilgyök-reakciók, mind a brómatom-reakciók körében rendkívül nagy mértékű változás észlelhető a reaktivitásban az aldehid szerkezetének megváltozásával. Az effektus nagyobb a brómatom reakcióinak körében, ahol a sebességi együtthatók változása több mint négy nagyságrendnyi. Fokozatosan helyettesítve az acetaldehid metilcsoportjának hidrogénatomjait metilcsoporokkal, az aldehid reaktivitása folyamatosan nő. Ezzel ellentétben a metilcsoport hidrogénjeinek helyettesítése halogénatomokkal a reaktivitás több nagyságrendnyi csökkenését eredményezi.

3. táblázat

Acetaldehidnek és származékainak reakciói hidroxilgyökkel [5] és brómatommal [7], 298 K

OH-gyök-reakciók		Br-atom-reakciók	
Reakció	k_{OH}/cm^3 mól^{-1} s^{-1}	Reakció	k_{Br}/cm^3 mól^{-1} s^{-1}
$\dot{O}H + CH_3CHO$	$(1{,}0 \pm 0{,}2) \times 10^{13}$	$Br + CH_3CHO$	$(2{,}1 \pm 0{,}2) \times 10^{12}$
$\dot{O}H + CH_3CH_2CHO$	$(1{,}2 \pm 0{,}4) \times 10^{13}$★	$Br + CH_3CH_2CHO$	$(4{,}3 \pm 0{,}4) \times 10^{12}$
$\dot{O}H + (CH_3)_2CHCHO$	$(2{,}7 \pm 0{,}8) \times 10^{13}$	$Br + (CH_3)_2CHCHO$	$(6{,}3 \pm 1{,}4) \times 10^{12}$
$\dot{O}H + (CH_3)_3CCHO$	$(3{,}1 \pm 1{,}4) \times 10^{13}$	$Br + (CH_3)_3CCHO$	$(8{,}5 \pm 0{,}8) \times 10^{12}$
$\dot{O}H + CF_3CHO$	$(6{,}7 \pm 4{,}0) \times 10^{11}$	$Br + CF_3CHO$	$(4{,}1 \pm 0{,}8) \times 10^{7}$★★
$\dot{O}H + CCl_3CHO$	$(9{,}4 \pm 2{,}0) \times 10^{11}$	$Br + CCl_3CHO$	$\leq 1 \times 10^{9}$

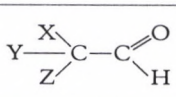
★ Kinetikai adatok kritikai elemzése [5]
★★ Klasszikus fotobrómozás [16]

A bemutatott eredmények értelmezésére kétféle tényezőt kell figyelembe venni: egyrészt a reakciók termokémiáját, másrészt a poláris hatást.

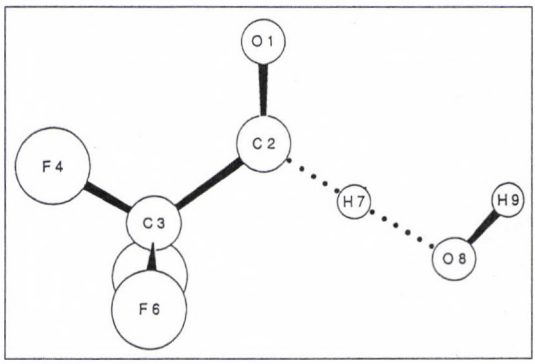
A *4. táblázat* 2. oszlopában bemutatom a tanulmányozott reakcióban felhasadó formil C–H kötések disszociációs energiáját. A 3. oszlopban pedig az acetaldehid metilcsoportja X, Y és Z szubsztituensei elektronegativitásainak összegét E(EN) tüntettem fel. A E(EN) összeget a szubsztituált metilcsoport elektronszívó vagy elektronküldő jellegének közelítő mértékének lehet tekinteni.

4. táblázat

A formil C–H kötés disszociációs energiája és a metilcsoport szubsztituenseinek elektronegativitása

	D(RC(O)–H)★ kcal mól^{-1}	E(EN)$_i$★★ i = X, Y, Z
CH_3CHO	88,3	6,6
CH_3CH_2CHO	87,9	6,22
$(CH_3)_2CCHO$	87,7	5,84
$(CH_3)_3CCHO$	87,5	5,46
CCl_3CHO	91,4	9,48
CF_3CHO	92,7	11,94

★ Saját publikálatlan eredmények [17]
★★ Az elektronegativitásokat – F (3,98), Cl (3,16), H (2,20) – Paulingtól vettük [18], [19], a $\dot{C}H_3$-ra vonatkozó adat (1,82) Seetulától és Gutmantól származik [20]



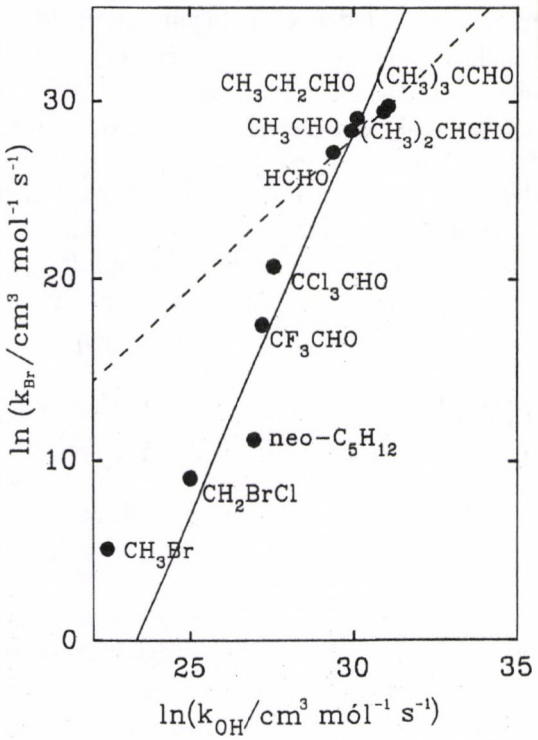
9. ábra. Az OH + acetaldehid reakció átmeneti állapotának szerkezete

A C–H kötés-disszociációs energiák a vizsgált aldehidek körében nem sokat változnak. Az acetaldehid és metil-szubsztituált származékainak kötés-disszociációs energiája gyakorlatilag egyenlő, míg a halogénszubsztituált származékok is csak néhány kcal/móllal nagyobbak. Így az acetaldehid-származékok és brómatomok, illetve hidroxilgyökök között lejátszódó reakciókban észlelt több nagyságrendnyi reaktivitás-különbség energetikai okokkal nem értelmezhető. A reaktivitások nagymértékű megváltozása inkább poláris hatás következményének tűnik. Szemiempirikus számításokkal [21] ugyanis kimutattuk, hogy a hidroxilgyök reakciója acetaldehiddel és szubsztituált származékaival poláros átmeneti állapoton keresztül megy végbe. Amikor az elektrofil OH gyök vagy Br-atom közelít az aldehid felé, egy parciális pozitív töltéssel rendelkező hidrogénatommal találkozik (*9. ábra*). Minél kisebb a pozitív töltés a formil-hidrogénatomon, annál könnyebben tudja azt az elektrofil reaktáns megközelíteni, és annál könnyebben fog a reakció lejátszódni. Az acetaldehid metil-hidrogénjeinek helyettesítése az elektronküldő metilcsoportokkal csökkenti a pozitív töltést a lehasítandó hidrogénatomon, stabilizálja a poláros átmeneti állapotot, és ezzel növeli a reakciósebességet. Ezzel szemben a metil-hidrogének helyettesítése az elektronegatív halogénatomokkal növeli a pozítiv töltést a formil-hidrogénatomon, destabilizálja a poláros átmeneti állapotot, és így csökkenti a reakció sebességét.

Az *3. táblázat*ban közölt adatokból jól látható, hogy a hidroxilgyök és aldehidek, valamint a brómatom és aldehidek reakcióiban a szubsztituens-hatás kvalitatív szinten hasonló, ami a reakciómechanizmusok hasonlóságára utal. Emellett azonban kvantitatív különbségek is megfigyelhetők, nevezetesen a brómatomok reakcióiban a sebességi együtthatók kisebbek, míg a szubsztituens-hatás nagyobb, mint a hidroxilgyök-reakciók körében. A brómatomok kisebb reakciókészsége nyilvánvalóan e reakciók kismértékű endotermicitásának és ebből következően a nagyobb reakciógátaknak a következménye. A szubsztituens-hatás nagyságában mutatkozó eltérésnek értelmezéséhez figyelembe kell venni azt, hogy a brómatom elektronaffinitása (3,365 eV)

lényegesen nagyobb, mint a hidroxilgyöké (1,82767 eV), és így a brómatom reakcióiban polárosabb átmeneti állapot kialakulása és ennek következtében nagyobb szubsztitúciós hatás megnyilvánulása várható, összhangban a kísérleti tapasztalatokkal [5], [7] és az elméleti számítások eredményeivel [6].

Mindeddig a hidroxilgyök és brómatom reakcióit aldehidekkel egyszerű metatézis-reakcióknak tekintettük. Mivel azonban a hidroxilgyök és egyszerű alifás aldehidek reakciói esetében kis negatív aktiválási energiákat találtunk, felvetődik az a gondolat, hogy itt nem is egyszerű hidrogénatom-lehasítási reakciókról van szó, hanem komplex képződésével járó, ún. addíciós-eliminációs mechanizmus érvényesül. A kérdés eldöntésére megvizsgáltuk egy ún. lineáris szabadenergia-összefüggés érvényességét. A *10. ábrán* a brómatom és aldehidek reakcióinak sebességi együtthatóit ábrázoltuk a hidroxilgyök ugyanezen aldehidekkel lejátszódó reakciói sebességi együtthatóival szemben, logaritmikus skálán. Hasonló lineáris szabadenergia-ábrázolásokon mutatták be Bierbach és munkatársai [23] a sebességi együtthatók kapcsolatát egyrészről a brómatomok telített és telítetlen szénhidrogénekkel lejátszódó reakciói, másrészről a OH, NO_3, Cl és $O(^3P)$ gyököknek ugyanezen szénhidrogénekkel végbemenő reakciói között. Azt találták, hogy a kísérleti eredmények ebben a logaritmikus ábrázolásban két egyenessel írhatók le, amelyeket a gyökreakciók absztrakciós és addíciós reakciócsatornáival hoztak kapcsolatba. A Bierbach és munkatársai által meghatározott regressziós egyeneseket feltüntettem a *10. ábrán*, mégpedig az absztrakciós mechanizmust folytonos, az addíciót pedig szaggatott vonallal



10. ábra. A ln k(Br + aldehid) ábrázolása ln k(OH + aldehid)-del szemben.
——— : absztrakció, – – – : addíció

jelölve. Mint látható, a halogénezetlen aldehidek az egyenesek kereszteződésének tartományába esnek, és így egyikfajta mechanizmussal sincsenek ellentmondásban. Ezzel szemben a trifluór-acetaldehid és a triklór-acetaldehid reakciói egyértelműen absztrakciós reakcióknak tűnnek. Ezek alapján feltételezhető, hogy a brómatomok és hidroxilgyökök reakciói alifás aldehidekkel egylépéses hidrogénatom-lehasítási reakciók. Ez a következtetésünk további alátámasztást nyer mind kísérleti vizsgálatokból, amelyekben a brómatom-reakciókat aldehidekkel nyomásfüggetlennek találtuk [7], mind pedig elméleti munkánkból [21], amely szerint az addíciós-elimimációs út kevéssé valószínű, mint a közvetlen hidrogénatom-lehasítási csatorna.

4.2. A kinetika és termokémia kapcsolata: gyökképződéshők meghatározása kinetikai módszerekkel

A reakciókinetika és a termodinamika kapcsolatát kifejező

$$K = k_1 / k_{-1} \tag{10}$$

egyenlet összefüggést állapít meg egy reakció K egyensúlyi állandója, valamint a reakció oda és vissza irányú részfolyamatai k_1 és k_{-1} sebességi együtthatói között. A (10) egyenlet képezi az alapját a képződéshők kinetikai módszerekkel történő meghatározásának, az ún. „kinetikus egyensúlyi vizsgálatoknak" is, amelyre példaként a hidroximetilgyök képződéshőjének meghatározása szolgálhat. A hidroximetil ($\dot{C}H_2OH$) és az izomer metoxilgyök ($CH_3\dot{O}$) jelentős köztitermék a metanol és más szerves anyag oxidációjában, és ezért termodinamikai sajátságaik pontos ismerete különösen fontos.

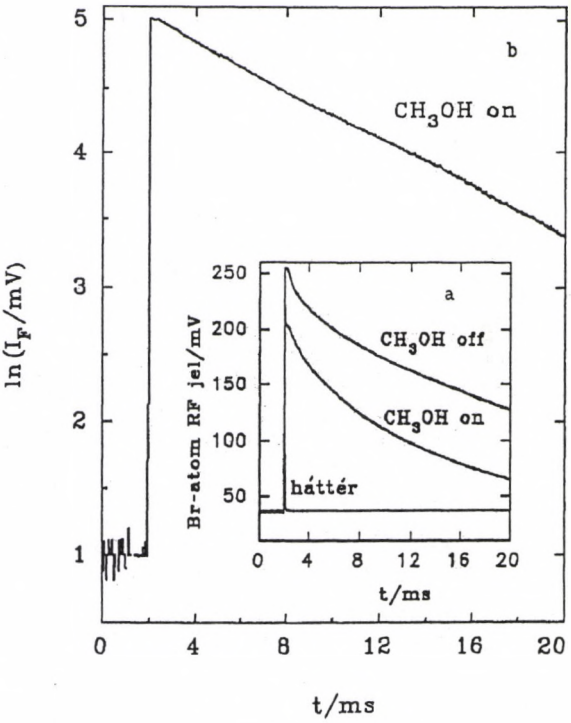
4.2.1. A $Br + CH_3OH \rightleftharpoons HBr + \dot{C}H_2OH$ reakció kinetikai vizsgálata

A brómatom reakcióját metanollal

$$Br + CH_3OH \rightleftharpoons HBr + \dot{C}H_2OH \tag{11}$$

lézervillanófény-fotolízis módszerrel vizsgáltuk, a reakció követésére időben felbontott brómatom-rezonanciafluoreszcenciás módszert alkalmaztunk [8]. A brómatom előállítása CF_2Br_2 fotolízisével történt 248 nm hullámhossznál. A kinetikai méréseket pszeudo-elsőrendű körülményeknél végeztük, a metanolt nagy fölöslegben alkalmazva a brómatomhoz képest. Példaként egy brómatomkoncentráció-lecsengési görbét mutatok be a *11. ábrán*. Az elsőrendű lecsengési kinetika következményeként ebben a fél-logarimikus ábrá-

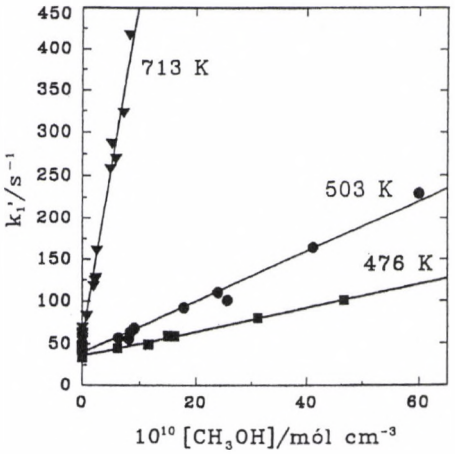
zolásban a mérési eredmények, amint látható, jó egyenest adnak. Ilyen egyenesek meredekségéből nyert pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók ábrázolása a metanolkoncentrációval szemben látható a *12. ábrán*. Ezeknek az egyeneseknek a meredekségéből származtatható a Br + + CH_3OH reakció keresett bimolekulás sebességi együtthatója. A 439–713 K hőmérséklet-tartományban nyert eredmények összefoglalásaként a *13. ábrán* bemutatom az Arrhenius-ábrát. Az eredmények gondos vizsgálatából kitűnik, hogy az ábrázolás kismértékű, de határozott eltérést mutat az egyenestől. A sebességi együttható hőmérsékletfüggése a 439–713 K hőmérséklet-tartományban legjobban egy három-paraméteres egyenlettel írható le:



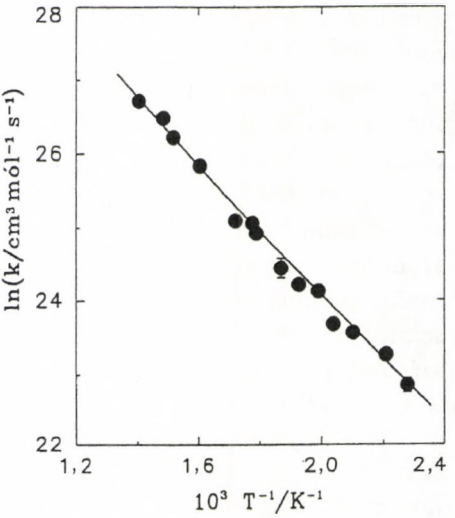
11. ábra. Háttérkorrigált brómatomrezonancia-fluoreszcencia lecsengése a Br + CH_3OH reakcióban, 503 K-nél

$$k_{11} = (3{,}41 \pm 0{,}89) \times 10^9 T^{1{,}5} \times \exp[-(7{,}15 \pm 0{,}35) \text{ kcal mól}^{-1} / RT] \text{ cm}^3 \text{ mól}^{-1} s^{-1}. \quad (12)$$

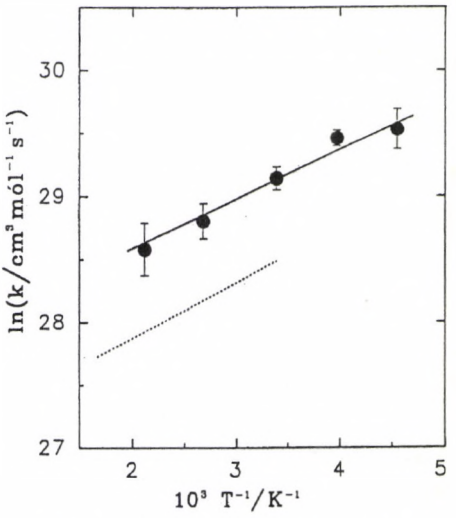
A fordított irányú reakciót, a hidroximetilgyök reakcióját hidrogén-bromiddal gyorsáramlásos módszerrel tanulmányoztuk; a reakciókövetést a hidroximetilgyök koncentrációjának lézer-mágneses-rezonancia módszerrel történő mérésével végeztük [8]. A kísérleti eredmények összefoglalásaként ismét az Arrhenius-ábrát mutatom be (*14. ábra*). A saját eredmények mellett az ábra alján feltüntettem még Gutman és munkatársainak néhány évvel korábban közölt eredményeit [24] is. A két laboratóriumból származó sebességi együtthatók közel 2-es faktorral különböznek. A számszerű eltéréstől függetlenül figyelmet érdemel az a körülmény, hogy mindkét kutatócsoport negatív hőmérsékletfüggést és ennek megfelelően negatív aktiválási energiát



12. ábra. A pszeudo-elsőrendű sebességi együttható ábrázolása a metanolkoncentráció függvényében 476, 503 és 713 K-en



13. ábra. A $Br + CH_3OH \rightarrow HBr + \dot{C}H_2OH$ reakció Arrhenius-ábrája ——: a három-paraméteres (12) egyenlettel számolva



14. ábra. A $\dot{C}H_2OH + HBr \rightarrow Br + CH_3OH$ reakció Arrhenius- ábrája .....: a [24] irodalomból

talált. Vizsgálataink alapján a $\dot{C}H_2OH$ + HBr reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése 220–473 K hőmérséklet-tartományban a következő egyenlettel írható le:

$$k_{-11} = (1{,}20 \pm 0{,}25) \times 10^{12} \times \exp[(0{,}77 \pm 0{,}11)\ \text{kcal mól}^{-1} / RT]\ \text{cm}^3\ \text{mól}^{-1}\ s^{-1}. \quad (13)$$

4.2.2. A $\dot{C}H_2OH$ és $CH_3\dot{O}$ gyök képződéshője

Miután meghatároztuk a Br + CH_3OH reakció mindkét irányú elemi folyamatainak kinetikai paramétereit, lehetőség nyílott a reakciót kísérő entalpia-változás, következésképpen a hidroximetilgyök képződéshőjének a meghatározására. Ezt a feladatot kétféleképpen oldottuk meg [8], mégpedig az ún. második főtételen és a harmadik főtételen alapuló, származtatás néven ismert eljárások alkalmazásával.

A termodinamika második főtételén alapuló eljárás szerint a reakció-entalpiát az oldairányú és visszairányú elemi reakciók aktiválási energiái különbségeként nyerjük:

$$\Delta_r H^\circ_{11} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k_{11}}{\partial T} - \frac{\partial \ln k_{-11}}{\partial T} \right). \quad (14)$$

Míg a harmadik főtételen alapuló eljárásban a reakciót kísérő szabadentalpia-változást az egyensúlyi állandóból származtatjuk,

$$\Delta_r G^\circ_{11} = -RT \ln (k_{11} / k_{-11}), \quad (15)$$

majd a reakcióentrópia irodalomból vett értékével kapjuk a reakcióentalpiát:

$$\Delta_r H^\circ_{11} = \Delta_r G^\circ_{11} + T\Delta_r S^\circ_{11}. \quad (16)$$

Végül a Br, HBr és CH_3OH ismert termodinamikai mennyiségeinek felhasználásával számítjuk a hidroximetilgyök képződéshőjét:

$$\Delta_f H^\circ(\dot{C}H_2OH) = \Delta_r H^\circ_{11} + \Delta_f H^\circ(CH_3OH) + \Delta_f H^\circ(Br) - \Delta_f H^\circ(HBr). \quad (17)$$

A kinetikus egyensúlyi vizsgálatainak végeredményeit a *5. táblázat*ban összegeztem. Mint látható, a második és harmadik főtételen alapuló származtatás eredményei jól egyeznek, és egy $-3{,}97 \pm 0{,}31$ kcal mól^{-1} javasolt hidroxilmetilgyök-képződéshőt eredményeznek szobahőmérsékleten. Ez az érték megegyezik a legjobb fotoionizációs tömegspektrometriás meghatározással [25], és jó összhangban van a legújabb magas színtű ab initio számítások eredményeivel [26], [27] (lásd a *6. táblázat*ot). Mindezen vizsgálatok eredményei alapján várható, hogy véget ér az a vita, amely a szakirodalomban a hidroxilmetilgyök képződéshője körül kibontakozott.

5. táblázat

A $\dot{C}H_2OH$ gyök képződéshője (kcal mól^{-1})

A második főtétel alapján	A harmadik főtétel alapján	Javasolt érték
– 3,71 ± 0,37	– 4,50 ± 0,51	– 3,97 ± 0,31

6. táblázat

A $\dot{C}H_2OH$-képződéshők (kcal mól^{-1}) különféle forrásokból

Kinetikus egyensúlyi	Fotoionizációs tömegspektrométer	Elméleti
– 3,97 ± 0,31	– 3,97 ± 0,22	– 3,73 ± 0,36

Újabb fotodisszociációs dinamikai vizsgálatok eredményei pontos értéket szolgáltattak az izomer metoxilgyök képződéshőjére [28]. Ezáltal pontosan ismertté váltak a metanolmolekula kötésenergiái. A 7. *táblázat*ban közölt adatok azt mutatják, hogy a metanolmolekulában az O–H kötés közel 10 kcal mól^{-1}-lal erősebb, mint a C–H kötés.

7. táblázat

Kötés-disszociációs energiák (kcal mól^{-1}) metanolban

DH°_{298}(H–CH_2OH)	DH°_{298}(CH_3O–H)
96,2 ± 0,3	105,2 ± 0,3

4.2.3. Karbonilgyökök képződéshője

A kinetikus egyensúlyi módszer alkalmazása gyökképződéshők meghatározására akadályokba ütközhet, amennyiben az egyensúly valamelyik részfolyamata a rendelkezésre álló módszerekkel nehezen vagy egyáltalán nem tanulmányozható, például a reakcióban részt vevő szabad gyökök termikus instabilitása miatt. Ilyenkor közelítésekhez vagy feltételezésekhez folyamodhatunk. Erre szolgáljon példaként a RĊO általános képlettel jellemzett karbonilgyökök képződéshőinek becslése.

A karbonilgyökök képződéshőinek általunk alkalmazott becslése a

$$Br + RCHO \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} HBr + R\dot{C}O \qquad (18)$$

reakció energetikai viszonyainak tanulmányozásán alapul, és a következő részlépésekből áll:

1. A Br + RCHO reakciók sebességi együtthatóinak ismert, a (4.1.2 fejezetben bemutatott) szobahőmérsékletű értékeit felhasználva, egy feltételezett A faktor (a Br + CH_3CHO reakció A = 7,8 × 10^{12} cm^3 $mól^{-1}$ s^{-1} pre-exponenciális tényezője [15]) segítségével nyerjük az odairányú reakciók aktiválási energiáit: $E_f = RT \ln(A_f/k_f)$.

2. Kísérleti tapasztalatok alapján becsüljük a visszairányú reakciók aktiválási energiáit: $E_b = 0 \pm 2$ kcal $mól^{-1}$ halogénezetlen karbonilgyökök esetén, és $E_b = 2 \pm 2$ kcal $mól^{-1}$ per-halogénezett karbonilgyökök reakciói esetén.

3. Végül a gyökképződéshőket a második főtételen alapuló származtatás alapján nyerjük.

8. táblázat

Karbonilgyökök képződéshői és a formil C–H kötés disszociációs energiái aldehidekben. Egység: kcal $mól^{-1}$

RĊO	Kísérlet		Elmélet		Irodalom	
	$\Delta_f H^\circ_{298}$ (RĊO)	DH°_{298} (RC(O)–H)	$\Delta_f H^\circ_{298}$ (RĊO)	DH°_{298} (RC(O)–H)	$\Delta_f H^\circ_{298}$ (RĊO)	DH°_{298} (RC(O)–H)
$CH_3\dot{C}O$	– 3,5	88,3	– 3,0	88,8	– 2,4	89,4
$CH_3CH_2\dot{C}O$	– 9,7	87,9	– 8,6	89,0	– 10,2	87,4
$(CH_3)_2CH\dot{C}O$	– 16,7	87,7	– 14,7	89,7		
$(CH_3)_3C\dot{C}O$	– 27,1	87,5	– 23,1	91,5		
$CCl_3\dot{C}O$	– 7,0	91,4	– 15,0	83,4		
$CF_3\dot{C}O$	– 144,5	92,7	– 151,3	85,9		91,1

A kísérleti kinetikai adatokon alapuló becslés eredményei a *8. táblázat* 2. és 3. oszlopában találhatók, „Kísérlet" fejléc alatt. Mint látható, a kötésdisszociációs energiák egyezése az irodalmi adatokkal ott, ahol ilyenek egyáltalán léteznek, igen jó. Az eredmények további alátámasztása céljából magas szintű ab initio számításokat végeztünk [17] a gyökképződéshők meghatározására, Complete Basis Set 4 (CBS 4) és Gaussian-2 (G2(MP2, SVP)) módszerek segítségével. A számítások eredményeit a *8. táblázat* 4. és 5. oszlopában mutatom be „Elmélet" fejléc alatt. Az elméleti eredmények valóban megerősítik a kísérleti adatokon alapuló értékeket. Számottevő eltérés tulajdonképpen csak

a két halogéntartalmú karbonilgyöknél tapasztalható, ami nem is meglepő ezeknél a sokelektronos, éppen ezért elméletileg nehezen kezelhető részecskéknél.

4.3. A sebességi együtthatók hőmérsékletfüggése: az Arrhenius-egyenlet

Az eddigiekben tárgyalt metatézisreakciók nagy részénél a sebességi együttható hőmérsékletfüggését az első megfogalmazásának 110. évfordulóját jövőre ünneplő Arrhenius-egyenlettel [29],

$$k = A \exp(-E_A / RT), \tag{18}$$

írtuk le. Esetenként, mégpedig az általunk vizsgált reakciók közül a hidroxilgyök és cikloalkánok reakcióinál, valamint a brómatom és metanol reakciójánál az Arrhenius-egyenlettől eltéréseket, az Arrhenius-ábrázolás görbültségét észleltük. Az ilyen kis eltéréseket a kémiai kinetika alapvető elméletei, az átmenetiállapot-elmélet és az ütközési elmélet értelmezni tudják, az előbbi a megoszlási függvények, míg az utóbbi a reakció-keresztmetszetek hőmérsékletfüggésével. (Az alagút-effektus jelentőségéről és a nem-Arrhenius viselkedés egyéb okairól lásd a szakirodalmat [30], [31]).

4.3.1. Negatív aktiválási energiák a metatézisreakciók körében

Az Arrhenius aktiválási energia, amelynek definiáló egyenlete

$$E_A = -R \frac{\mathrm{d} \ln k(T)}{\mathrm{d}(1/T)}, \tag{19}$$

általában pozitív mennyiség, ami megfelel annak, hogy a sebességi együttható nő a hőmérséklet növekedésével. Azonban az utolsó évtizedben több laboratóriumból is negatív aktiválási energiák meghatározásáról számoltak be atomtranszfer-reakciók vizsgálata során, mégpedig a korszerű és megbízható közvetlen kísérleti módszerek alkalmazásával. Az ilyen reakciókat két csoportba célszerű sorolni, mégpedig attól függően, hogy milyen okokra vezethető vissza az észlelt negatív hőmérsékletfüggés:

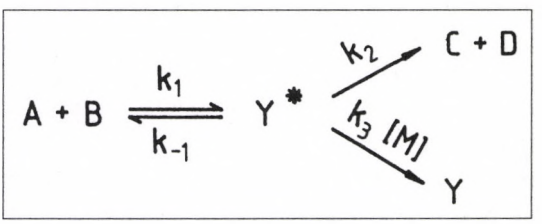
1. A negatív hőmérsékletfüggés az egy lépésben lejátszódó, úgynevezett direkt elemi reakciók valódi hőmérsékletfüggése.

2. A negatív hőmérsékletfüggés egy összetettebb mechanizmus következménye, amelyben egy rövid élettartamú komplex képződése játszik főszerepet.

Az első csoportba sorolhatók például a hidroxilgyök reakciói egyszerű alifás aldehidekkel, amelyeket az előzőekben részletesen bemutattam. Ezek az erősen exoterm reakciók kis aktiválási gáttal rendelkeznek. Ennek, valamint a pre-exponenciális faktor határozott hőmérsékletfüggésének következménye a kis negatív aktiválási energia. A kérdést az átmenetiállapot-elmélet alapján megvizsgálva, szélső esetben $E = -3/2\,RT = -0{,}9$ kcal mól^{-1} aktiválási energiákat lehet értelmezni, amennyiben az átmeneti állapot és a reaktánsok megoszlási függvényeinek a hányadosa független a hőmérséklettől.

A második csoportba sorolható reakciók körébe tartozik például az általunk tanulmányozott $\dot{C}H_2OH + HBr$ reakció, valamint általában a szénatomon-centrált szabad gyökök reakciója HBr és HI molekulákkal. Továbbá idesorolandó még a OH és CO reakciója (bizonyos kísérleti körülményeknél), amely az égésekben és a légkörkémiában is kiemelkedően fontos szerepet játszik. (A témakör részletesebb ismertetését lásd Berkowitz és munkatársainak újabb összefoglaló közleményében [32].)

A szénatomon-centrált szabad gyökök és hidrogénhaloidok közötti reakciók negatív aktiválási energiáival és azok értelmezésével már eddig is több közlemény foglalkozott, amelyek közül itt csak néhány fontosabbra hivatkozom [33], [34], [35].



3. szkéma

Valamennyi értelmezés egy egyszerű kémiai aktivációs reakciószkémából (*3. szkéma*) indul ki, amely egy komplex képződését, annak elbomlását az eredeti reaktánsokra, illetve a reakciótermékekre, valamint a komplex ütközéses stabilizálódását tartalmazza.

A kémiailag aktivált Y* komplexre a kvázistacionaritási feltevést alkalmazva, a kísérletileg meghatározott bruttó sebességi együttható a következő összetett kifejezéssel adható meg [34]:

$$k_{\text{kísérl.}} \equiv \frac{-1}{[A][B]} \frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = \frac{k_1(k_2 + k_3[\mathrm{M}])}{k_{-1} + k_2 + k_3[\mathrm{M}]} \equiv k_1 \varepsilon(T, \mathrm{M}), \tag{20}$$

amelynek jobb oldalán a komplexképződés k_1 sebességi együtthatója mellett található függvényt $\varepsilon(T, \mathrm{M})$-el jelöljük, és hatékonysági tényezőnek nevezzük (utalva arra, hogy ez a termékképződés hatékonyságának kifejezője).

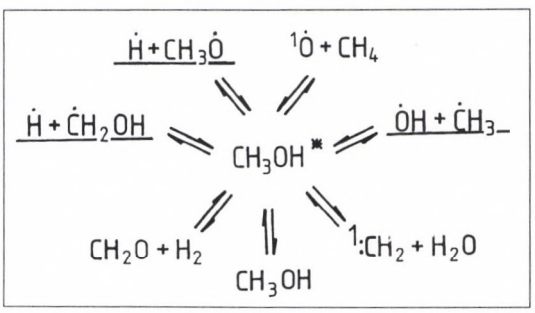
A további tárgyalás egyszerűsítése érdekében tételezzük fel, hogy kis nyomásoknál dolgozunk, ahol a stabilizációs termékképződés elhanyagolható, azaz k_3 [M] << k_2 . Ekkor két határesetet kell megkülönböztetnünk, mégpedig

1. ha $k_{-1} >> k_2$, akkor $k_{\text{kísérl.}} = K_1 k_2$ és $\varepsilon(T) = k_2/k_{-1} << 1$
2. ha $k_{-1} << k_2$, akkor $k_{\text{kísérl.}} = k_1$ és $\varepsilon(T) = 1$.

A 2. pontban leírt határesetben a sebességmeghatározó részfolyamat a komplex képződése a k_1-gyel jellemzett részfolyamat, és formálisan egy direkt folyamattal állunk szemben, mintha a komplex ott sem lenne. A kísérleti sebességi együttható hőmérsékletfüggése pozitív, és a hatékonysági tényező értéke 1. Ezzel szemben az 1. pontban leírt határesetben az $\varepsilon(T)$ hatékonysági tényező hőmérsékletfüggő. Mivel a k_2 és k_{-1} értékét a megfelelő aktiválási entrópiák és reakciógát-magasságok együttesen határozzák meg, a $k_{-1} >> k_2$ egyenlőtlenség megvalósulhat úgy is, hogy $\varepsilon(T)$ nő, vagy úgy is, hogy csökken a hőmérséklettel. Az $\varepsilon(T)$ akkor csökken a hőmérséklettel, ha az Y* komplex képződéséhez vezető első átmeneti állapot egy ún. „laza", míg a komplex termékre bomlásának megfelelő második átmeneti állapot egy ún. „szoros" aktivált komplex. Ekkor a $k_{-1} > k_2$ feltétel teljesülhet, annak ellenére, hogy $E_{-1} > E_2$. Ez esetben $\varepsilon(T)$ csökkenni fog a hőmérséklet növekedésével, és a kísérleti bruttó sebességi együttható hőmérsékletfüggésének előjele a komplexképződési részlépés potenciálgátjának nagyságától függ. Ha ez a gát nagy, a bruttó folyamat aktiválási energiája pozitív, míg ha a gát kicsi, az aktiválási energia negatív. Ez utóbbi teljesül a szénen-centrált szabad gyökök és hidrogénhaloidok reakciói esetében.

4.4. Gyök-gyök reakciók kinetikája

Két szabad gyök vagy egy gyök és egy atom reakciója, az ún. gyök-gyök reakció megkülönböztetett érdeklődést vált ki, és nagy kihívást jelent mind a kísérletező, mind pedig az elméleti kutatással foglalkozó kinetikusok körében. Ennek elsődleges oka az a jelentős szerep, amit a gyök-gyök reakciók égésekben és lángokban betöltenek. A gyök-gyök reakciók kutatása különösen nehéz feladat, mivel általában többcsatornás folyamatokról van szó, amelyek között gyak-



4. szkéma

ran direkt reakciók és komplex részvételével végbemenő folyamatok versengenek egymással.

Ez irányú kutatásaink az ún. metanol-problémakörrel foglalkoztak, olyan reakciókkal, amelyek rezgésileg gerjesztett metanolmolekula részvételével játszódnak le. Ezekről a rekciókról nyújt áttekintést a *4. szkéma*. A feltüntetett reakciók közül vizsgálataink hárommal, a $H + CH_3\dot{O}$, $H + \dot{C}H_2OH$ és $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ reakcióval foglalkoztak.

4.4.1. A hidrogénatom reakciója metoxilgyökkel

A hidrogénatom és metoxilgyök reakcióját gyorsáramlásos módszerrel tanulmányoztuk [11]. A hidrogénatomokat mikrohullámú kisüléssel, a metoxilgyököket fluoratom és metilnitrit reakciójával állítottuk elő. A reakciót, pszeudo-elsőrendű körülmények között, a metoxilgyök lézerindukált fluoreszcenciás mérésével követtük. A vizsgált reakció gyök-gyök jellege, valamint a gyökképződési csatornák jelentőségét kifejező elágazási arányok meghatározása is szükségessé tette, hogy meghatározzuk a szabad gyökök abszolút koncentrációját. Ez gáztitrálással történt [11], [12].

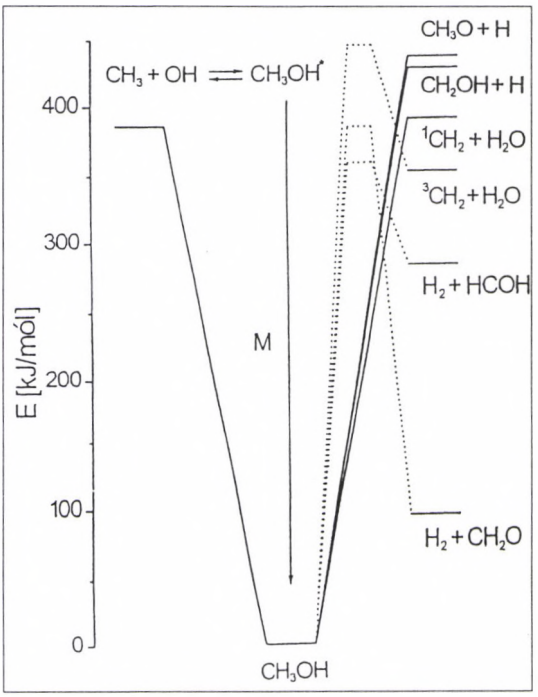
Azt találtuk, hogy a reakció bruttó sebességi együtthatója nem függött a reakció hőmérsékletétől. A hőmérséklet-független bruttó sebességi együttható vizsgálataink szerint:

$$k(CH_3\dot{O} + H) = (2{,}0 \pm 0{,}6) \times 10^{13}\ \mathrm{cm^3\ mól^{-1}\ s^{-1}}. \qquad (21)$$

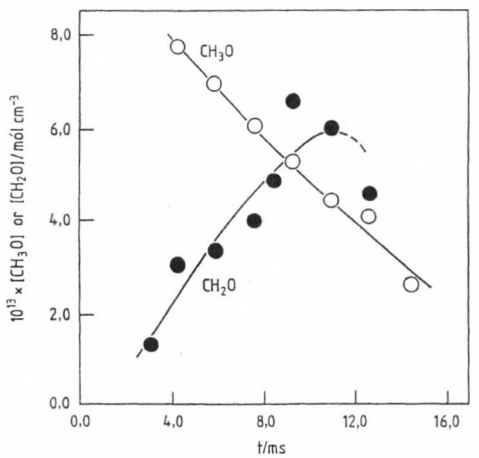
Az energetikai viszonyokat bemutató diagramból (*15. ábra*) látható, hogy a $CH_3\dot{O} + H$ reakcióban valamennyi részreakció exoterm, azaz energetikai szempontból valamennyi lehetséges csatorna nyitva áll. Alapvető jelentőségű tehát a hozzájárulások mértékének, az ún. elágazási arányoknak a meghatározása, amelyek definíciója:

$$\rho_i = \frac{k_i}{\sum_{j=1}^{n} k_j}. \qquad (22)$$

A *16. ábrán* bemutatom, hogyan határoztuk meg a reakció egyik terméke, a formaldehid képződésének elágazási arányát. Az ábrán a formaldehid termék felépülésének és az egyik reaktáns, a metoxilgyök lecsengésének időbeli menete látható, amelyek méréséhez lézerindukált fluoreszcenciás módszert alkalmaztunk. A formaldehid-képződési csatorna elágazási arányát a felépülési és lecsengési görbék kezdeti meredekségének hányadosaként nyertük.



15. ábra. A CH_3OH^* komplexen keresztül végbemenő reakciók energiadiagramja



16. ábra. A $[CH_2O]$ felépülési és a $[CH_3\dot{O}]$ lecsengési profilja a $CH_3\dot{O} + H$ reakciósorban

A *9. táblázat*ban mutatom be a $CH_3\dot{O} + H$ reakció termékcsatornáit, feltüntetve az egyes reakciókhoz rendelhető reakcióentalpiákat és az elágazási arányokat. A javasolt mechanizmus szerint két meghatározó folyamat megy végbe: a reaktánsok közvetlen diszproporcionálódása, amely CH_2O és H_2 termékekhez vezet, valamint a reaktánsok kombinálódása egy rezgésileg erősen gerjesztett metanolmolekulát képezve. Az utóbbi ütközéses energiavesztés révén stabilizálódik vagy elbomlik.

A reakció főterméke formaldehid és molekuláris hidrogén, amelyek elvben közvetlen úton és az egyik addíciós-eliminációs csatorna útján is képződhetnek. Mind elméleti meggondolások, mind kísérleti észlelések arra mutatnak, hogy a formaldehid-képződés a diszproporcionálódási csatornában történik [11]. A rezgésileg gerjesztett metanol képződésén keresztül végbemenő reakciók közül kis nyomásoknál a C–O kötéshasadás és ennek során a $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$-képződés a legjelentősebb. A stabilizációs termék képződése nyomásfüggő reakció, amely nagyobb nyomásoknál jelentős lehet.

9. táblázat

A $CH_3\dot{O} + H$ reakció termékcsatornái a reakcióentalpiákkal és elágazási arányokkal

Reakció	ΔH°_{298} / kcal mól^{-1}	ρ
$CH_3\dot{O}+H \rightarrow CH_2O+H_2$	– 82,2	0,81 ± 0,12
$\rightarrow CH_3OH^\star \xrightarrow{+M} CH_3OH$	– 105,2	0,04 ± 0,03
$\rightarrow CH_3OH^\star \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{O}H$	– 12,2	0,07 ± 0,03
$\rightarrow CH_3OH^\star \rightarrow \dot{C}H_2OH+H$	– 9,0	ca. 0,02
$\rightarrow CH_3OH^\star \rightarrow CH_3\dot{O}+H$	0,0	ca. 0,01
$\rightarrow CH_3OH^\star \rightarrow {}^1:CH_2 + H_2O$	– 11,2	≤ 0,05
$\rightarrow CH_3OH^\star \rightarrow CH_2O+H_2$	– 82,2	< 0,01

4.4.2. A hidrogénatom reakciója hidroximetilgyökkel

A hidrogénatom és hidroximetilgyök reakcióját (ugyanúgy, mint a metoxilgyök-reakciót) gyorsáramlásos módszerrel tanulmányoztuk [12]. A hidrogénatomokat mikrohullámú kisüléssel, a $\dot{C}H_2OH$ gyököket pedig a konszekutív

$$F + HCl \rightarrow HF + Cl \qquad (23)$$

$$Cl + CH_3OH \rightarrow HCl + \dot{C}H_2OH \qquad (24)$$

reakciósorral állítottuk elő. A reakciókövetés, pszeudo-elsőrendű kísérleti körülmények mellett, a $\dot{C}H_2OH$ mérésével történt. Ez utóbbit H_2-alakban mértük, felhasználva a gyors és kvantitatív

$$\dot{C}H_2OH + O_2 \rightarrow CH_2O + H\dot{O}_2 \qquad (25)$$

konverziós reakciót. Analitikai módszerként lézer-mágneses-rezonancia módszert alkalmaztunk. A gyökök abszolút koncentrációjának megállapítását itt is gáztitrálásos módszerekkel végeztük.

A termékelágazási arányméghatározások szemléltetéseként a *17. ábrán* bemutatok egy hidroxilgyök-felépülési és hidroximetilgyök-lecsengési görbét. Az OH-képződés elágazási arányát ez esetben a koncentrációprofilok számítógépes modellezésével határoztuk meg. A számított koncentrációprofilokat folytonos vonallal tüntettem fel az ábrán.

A $H + \dot{C}H_2OH$ reakció mechanizmusát és a termékcsatornákat a *10. táblázat*ban mutatom be. A $H + \dot{C}H_2OH$ reakció esetében is két meghatározó folyamatot kell megkülönböztetni, mégpedig a közvetlen diszproporcionálódást, amely $CH_2O + H_2$ termékekhez vezet, és a kombinálódást, amely energiadús $CH_3OH^\star$ komplex képződését eredményezi. A diszproporcioná-

lódás elágazási arányát a $H + \dot{C}H_2OH$ reakcióban kísérletileg nem határoztuk meg, de irodalmi adatok alapján egy 0,7-es érték becsülhető. Az addiciós-eliminációs csatornák ρ'-vel jelölt relatív elágazási arányai (1-nek véve az addíciós csatorna hatásfokát) a *10. táblázat* utolsó oszlopában találhatók.

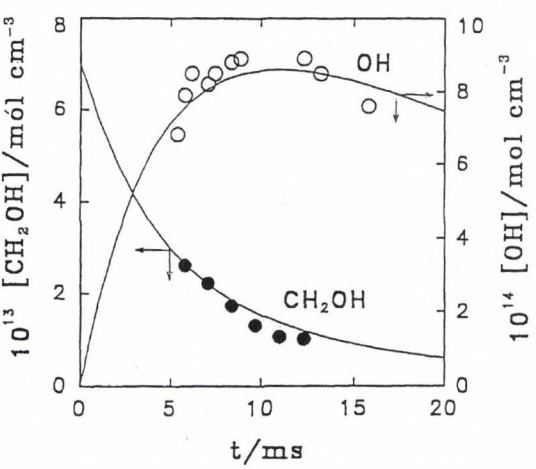
10. táblázat

A $H + \dot{C}H_2OH$ reakció termékcsatornái

Reakció	ρ'
$H+\dot{C}H_2OH \rightarrow CH_2O+H_2$	
$\rightarrow CH_3OH^* \xrightarrow{+M} CH_3OH$	0,01
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow H+\dot{C}H_2OH$	0,01
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow \dot{C}H_3OH$	0,94
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow H+CH_3\dot{O}$	< 0,0001
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow CH_2O+H_2$	0,0002
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow :CHOH+H_2$	0,02
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow^1 :CH_2 + H_2O$	0,001–0,002

A kutatásaink eredményei lehetővé teszik, hogy a $CH_3\dot{O}+H$ és $H+\dot{C}H_2OH$ rendszerek főbb kinetikai sajátságait összehasonlítsuk:

1. mindkét rendszer esetében két meghatározó folyamat megy végbe, a reaktánsok diszproporcionálódása, amely stabil végtermékekhez vezet, és a kombinálódás, amely rezgésileg gerjesztett metanolmolekulát eredményez;



17. ábra. A [ȮH] felépülési és a [$\dot{C}H_2OH$] lecsengési profilja a $H + \dot{C}H_2OH$ reakcióban

2. a diszproporcionálódás/kombinálódás arány nagyobb 1-nél (5, illetve 3 a $H+CH_3\dot{O}$, illetve a $H+\dot{C}H_2OH$ reakcióknál), teljes összhangban azzal a tapasztalattal, amely szerint ez az arány oxigéntartalmú gyökök reakcióinál lényegesen nagyobb, mint alkilgyökök

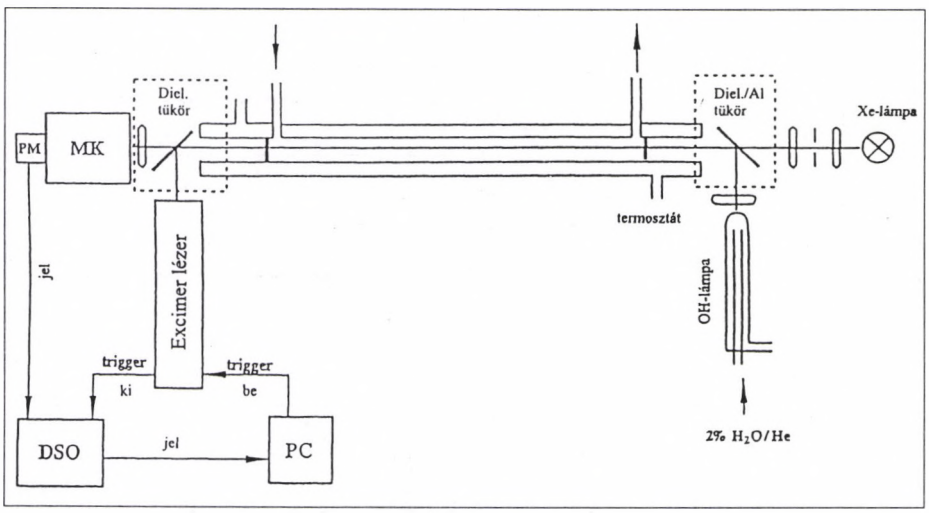
reakcióinál. Ez a különbség értelmezhető az oxigéntartalmú gyökök poláros jellegével, ami kedvez a diszproporcionálódásnak;

3. az addíciós-eliminációs reakciók közül mindkét rendszernél a $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ termékekhez vezető C–O kötéshasadás dominál.

4.4.3. A metilgyök reakciója hidroxilgyökkel

A metilgyök reakciója hidroxilgyökkel igen fontos szerepet játszik szénhidrogének égésében, mivel e reakció meghatározza a képződött metilgyök további oxidációjának útját és ezáltal az égés során bekövetkező hőfelszabadulás sebességét. A reakció nagy gyakorlati jelentősége ellenére csak újabban sikerült Pilling és munkatársainak [36] a reakció kinetikáját zavaró mellékreakcióktól mentes körülmények között vizsgálni. Ezek a vizsgálatok a sebességi együttható nyomásfüggetlen tartománya közelében (tehát viszonylag nagy nyomáson) történtek, ahol elsősorban a stabilizációs termék, a metanol képződött. Így a kinetika és a termékeloszlás kis nyomásoknál továbbra is felderítetlen maradt.

Munkánkban a reakciót széles nyomástartományban (0,7–1500 mbar tartományban) vizsgáltuk, héliumot alkalmazva inert adalékgázként [10]. Nagy nyomásoknál (45–1500 mbar) a kísérletekben lézervillanyófény-fotolízist

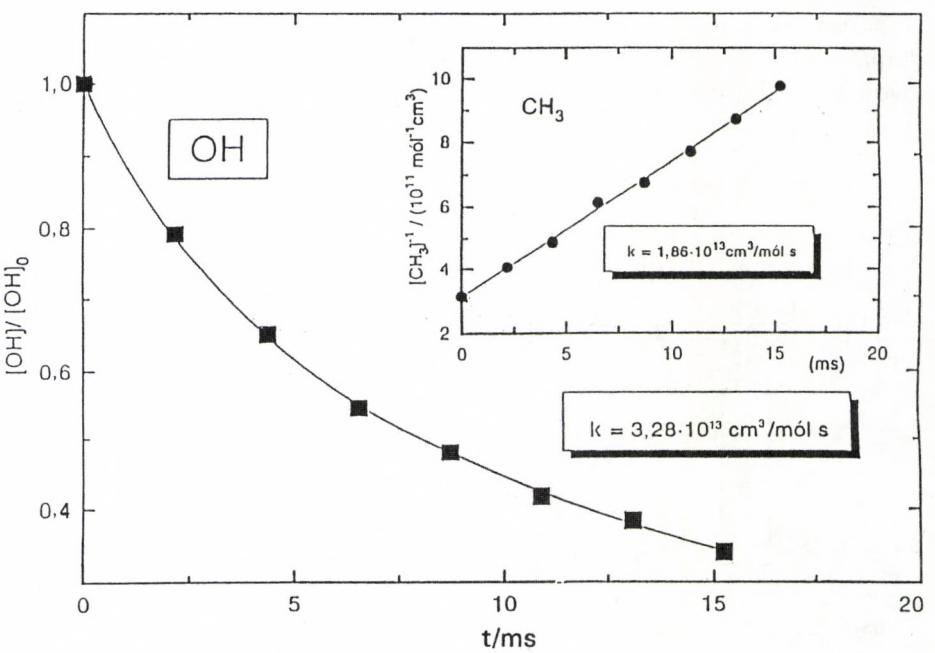


18. ábra. A $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ reakció vizsgálatára nagy nyomásoknál használt lézervillanófény-fotolízis/tranziens-abszorpciós berendezés vázlata

használtunk a gyökök előállítására. A reakcióelegy aceton, dinitrogén-oxid és vízgőz elegyéből állt. A metilgyök az aceton elbomlásával keletkezett, míg a hidroxilgyök-forrás a N_2O fotolízisével képződött szingulett oxigénatom és a víz reakciója volt.

A reaktánsok koncentrációjának lecsengését tranziens abszorbciós módszerrel követtük. A kialakított kísérleti technika lehetővé tette két rövid élettartamú szabad gyök koncentrációjának egyidejű időfelbontott mérését (*18. ábra*). Kis nyomásoknál (0,7–4,0 mbar), a bruttó reakció kinetikáját és az elágazási arányokat gyorsáramlásos módszerrel tanulmányoztuk; a $\dot{C}H_3$ és $\dot{O}H$ reaktánsok lecsengését és a CH_2 biradikális termék felhalmozódását lézer-mágneses-rezonancia módszerrel vizsgáltuk.

A bruttó reakció sebességi együtthatójának a meghatározását kis $\dot{O}H$-koncentrációknál és jelentős $\dot{C}H_3$-felesleg jelenlétében végeztük. Ilyen körülményeknél a metilgyök-koncentráció lecsengése másodrendű kinetika szerint történik, a hidroxilgyök lecsengési kinetikája pedig egy egyszerű analitikai



19. ábra. Jellemző $\dot{O}H$ koncentrációprofil és $\dot{C}H_3 + \dot{O}H \rightarrow CH_3OH$ keresztkombinálódási sebességi együttható. (A kis ábrán a másodrendű $\dot{C}H_3$- lecsengés és a $\dot{C}H_3$-önkombinálódás sebességi együtthatója látható)

kifejezéssel adható meg, amely az alábbi háromlépéses reakciószkémából származtatható [10]:

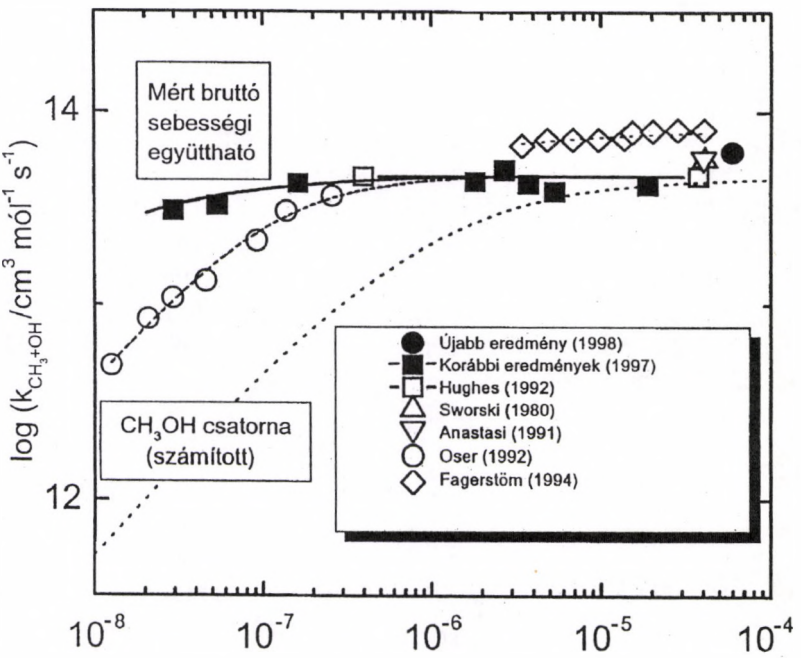
$$\dot{C}H_3 + \dot{O}H \rightarrow \text{termékek} \tag{26}$$

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \rightarrow C_2H_6 \tag{27}$$

$$\dot{O}H \rightarrow \text{termékek} \tag{28}$$

Jellemző $\dot{C}H_3$ és $\dot{O}H$ koncentrációprofilokat mutatok be a *19. ábrán*, ahol a metil-önkombinálódás sebességi együtthatóját és az analitikai egyenlet szerinti illesztésből nyert $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ keresztkombinálódási reakció sebességi együtthatóját is feltüntettem.

A *20. ábrán* bemutatom a $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ reakció bruttó sebességi együtthatója logaritmusának ábrázolását a nagy feleslegben alkalmazott He adalékgáz nyomásának (koncentrációjának) függvényében. Az ábrán feltüntettem saját újabb és korábbi mérési eredményeinket, valamint az irodalomban hozzáférhető adatokat is. Az eredmények alapján a (26) keresztkombináló-



20. ábra. A $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ reakció bruttó sebességi együtthatójának nyomásfüggése

dási reakció sebességi együtthatójának nagynyomású határértéke 298 K-nél [10], [36]:

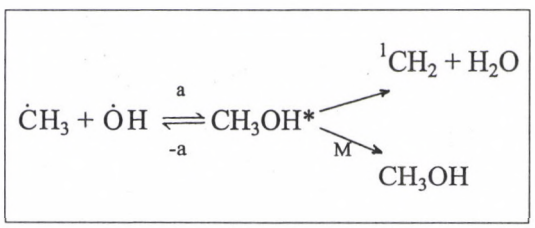
$$k_{26} = (6{,}2 \pm 1{,}4) \times 10^{13}\ \mathrm{cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}. \qquad (29)$$

A $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ reakció kinetikájának kutatásában a legizgalmasabb és egyben legnehezebb feladatot a termékképződés vizsgálata és az elágazási arányok meghatározása jelentette. Különféle meggondolások arra vezettek, hogy a $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ reakcióban a közvetlen diszproporcionálódás számottevő szerepet nem játszhat, és minden termékképződési folyamat a CH_3OH^* gerjesztett metanolmolekula részvételével megy végbe. Ez utóbbi ütközések révén stabilizálódik, vagy termékekre bomlik. Az addíciós-eliminációs termékek azonosítása és elágazási arányaik megállapítása a legújabb időkig váratott magára. Különösen nagy gondot jelentett a szingulett metilén ($^1CH_2$) + víz termékcsatorna vizsgálata, mivel az elágazási arány meghatározása egy igen reaktív gyök, a szingulett metiléngyök képződésének mérését igényelte. Valószínűleg az említett technikai problémának tulajdonítható, hogy a szingulett metilén elágazási arányára vonatkozó irodalmi adatok ellentmondásosak.

A $^1CH_2$-képződés elágazási arányának felderítése céljából közvetlen méréseket végeztünk a $\dot{C}H_3$ és $\dot{O}H$ reaktánsok lecsengési és a $^1CH_2$ felépülési profiljainak meghatározására. (Megjegyzem, hogy az $^1CH_2$-mérés tulajdonképpen $^3CH_2$ alakjában történt, mivel a képződött $^1CH_2$-t a gyors $^1CH_2 + He \rightarrow {}^3CH_2 + He$ reakció alapállapotú $^3CH_2$ -vé alakította.) Jellemző koncentrációprofilokat mutatok be a *21. ábrán*. A kísérleti eredmények értékelése számítógépes modellezéssel történt. Három kinetikai paramétert illesztettünk, ezek a metil-önkombinálódás, a $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ keresztreakció és a $^1CH_2$-képződés elágazási aránya voltak. Az értékelés eredményeként kapott két sebességi együttható igen jól egyezett a közvetlen mérésekben meghatározott értékekkel. A szingulett metilén-képződés elágazási arányára pedig 1,33 mbar nyomásnál és 298 K hőmérsékleten

$$\rho(\dot{C}H_3 + \dot{O}H \rightarrow {}^1CH_2 + H_2O) = 0{,}89 \pm 0{,}09 \qquad (30)$$

értéket határoztunk meg [10], [36]. Az elágazási arányra kapott igen magas érték tulajdonképpen azt jelenti, hogy a $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ reakció kinetikája szobahőmérsékleten igen egyszerű mechanizmussal írható le (*5. szkéma*).



5. szkéma

Magasabb hőmérsékleten várhatóan a CH_3OH^* komplex egyéb elbomlási csatornái is megnyílnak. Az egyszerű szobahőmérsékletű szkémából kiindulva és alkalmazva a CH_3OH^* komplexre a kvázistacionaritási feltevést, a bruttó sebességi együttható alábbi kifejezését kapjuk:

$$k_{\text{kísérl.}} = \frac{k_a (k_b + k_c[\text{M}])}{(k_{-a} + k_b + k_c[\text{M}])}. \qquad (31)$$

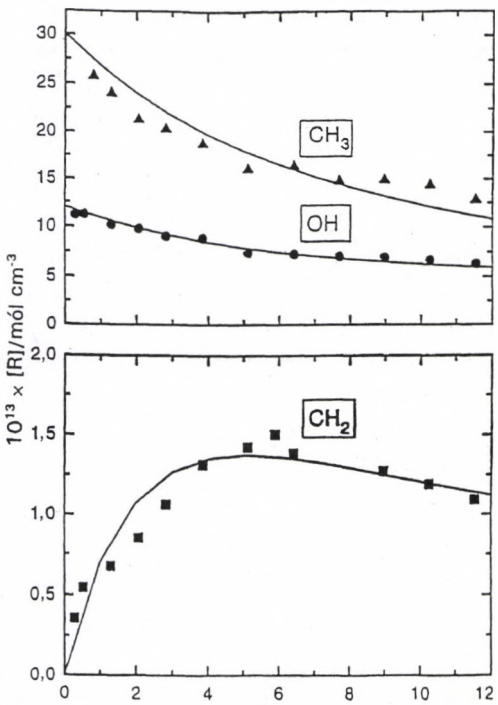
A képletből közvetlenül látható, hogy a bruttó sebességi együttható nyomásfüggő, amelyeknek kis- és nagynyomású határértékei

$$k^\circ = \frac{k_a k_b}{k_{-a} + k_b} \quad \text{és} \quad k^\infty = k_a. \qquad (32)$$

Ez összhangban van azzal, amit kísérletileg tapasztaltunk, és amit a bruttó sebességi együttható nyomásfüggését szemléltető ábrán (*20. ábra*) az előbbiekben bemutattam.

Utószó

Előadásomat egy Fred Kaufmantól, az általam és munkatársaim által művelt szakterület egyik kiemelkedő képviselőjétől származó idézettel, tudományos hitvallásával szeretném befejezni, amelyet az átmenetiállapot-elmélet születésének ötvenedik évfordulóját ünneplő konferencián megtartott előadásából [37] vettem: „Nem ismerek semmit, ami érdekesebb lenne és nagyobb kihívást jelentene, mint elméleti és kísérleti módszerekkel felfedni azokat a tényezőket, amelyek meghatározzák az atomok, szabad gyökök és molekulák elemi reakcióinak sebességét."



21. ábra. A $\dot{C}H_3$ és $\dot{O}H$ reaktánsok lecsengése és a $^1CH_2$ termék felépülése a $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ reakcióban; p = 1,33 mb nyomáson és T=298 K hőmérsékleten. $[\dot{C}H_3]_0 >> [\dot{O}H]_0$

Köszönetnyilvánítás

Tudományos pályámat meghatározó jelentőségű volt számomra az az idő, amit a Szegedi Tudományegyetemen a Szabó Zoltán akadémikus által vezetett Reakciókinetikai Kutatócsoportban töltöttem. Köszönöm Márta Ferenc akadémikus támogatását, amely sok éven át igazgatóként részéről irántam és munkatársaim iránt megnyilvánult, valamint köszönöm tanácsait és közvetlen részvételét kutatásainkban.

Köszönetet mondok munktársaimnak, akik az előadásomban áttekintett kutatásokból és a jelenleg folyó gázkinetikai vizsgálatokból rész vállaltak. Mindenekelőtt Dóbé Sándor meghatározó szerepét, továbbá Bencsura Ákos, Imrik Krisztina, László Barna, Lendvay György, Szilágyi István, Turányi Tamás és Viskolcz Béla munkáját köszönöm meg.

Köszönet illeti még azokat a munkatársaimat, akikkel más területen működtem együtt, így Biczók László, Demeter Attila, Förgeteg Sándor, Nemes Péter és Zalotai Lajos kollégákat és Imrik Zsuzsanna titkárnőmet.

Köszönettel tartozom számos külföldi együttműködő partnernek, mindenekelőtt a H. Gg. Wagner és F. Temps professzorok által vezetett göttingeni csoportnak.

Az anyagi és erkölcsi támogatásért köszönet illeti a Magyar Tudományos Akadémiát, az Európa-közösség 4. Keretprogram „Környezet és Éghajlat" programját, az OMFB és OTKA pályázati programokat.

Végezetül, de nem utolsósorban őszinte köszönetemet fejezem ki az MTA Kémiai Tudományok Osztálya tagjainak megtisztelő bizalmukért, valamint feleségemnek megértéséért és támogatásáért.

Irodalom

1. Farman, J. C., Gardiner, B. L., Shanklin, J. D.: *Nature*, 1985, 315, 207–210.
2. Eyring, H., Polanyi, M.: *Z. Phys. Chem*, 1931, B12, 279–311.
3. Dóbé, S., Bérces, T., Márta, F.: *Int. J. Chem. Kinet.*, 1986, 18, 329–344.
4. Dóbé, S., Turányi, T., Iogansen, A. A., Bérces, T.: *Int. J. Chem. Kinet*, 1992, 24, 191–198.
5. Dóbé, S., Khachatryan, L. A., Bérces, T.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*, 1989, 93, 847–852.
6. Rayez, M.-T., Rayez, J.-C., Bérces, T., Lendvay, G.: *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 5570–5576.
7. Szilágyi, I., Imrik, K., Dóbé S., Bérces, T.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1998, 102, 79–84.
8. Dóbé, S., Bérces, T., Turányi, T., Márta, F., Grussdorf, J., Temps, F., Wagner, H. Gg.: *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 19864–19873.
9. Dóbé, S., Bérces, T., Márta, F.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1982, 111, 43–58.
10. Deters, R., Otting, M., Wagner, H. Gg., Temps, F., László, B., Dóbé S., Bérces, T.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1998, 102, 58–72.

11. Dóbé, S., Bérces, T., Szilágyi, I.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87, 2331–2336.
12. Dóbé, S., Bérces, T., Temps, F., Wagner, H. Gg., Ziemer, H.: *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 9792–9800.
13. Tedder, J. M.: *Tetrahedron*, 1982, 38, 313–329.
14. Evans, M. G., Polanyi, M.:*Trans. Faraday Soc.*, 1938, 34, 11–29.
15. Atkinson, R., Bauch, D. L., Cox, R. A., Hampson, R. F., Jr., Kerr, J. A. Troe, J.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1992, 21, 1125–1568.
16. Amphlett, J. C., Whittle, E.: *Trans. Faraday Soc.*, 1970, 66, 2016–2021.
17. Viskolcz, B., Bérces, T.: „Ab initio Study of the Heat of Formation of Selected Carbonyl Free Radicals". *Poster presented at the 15th International Symposium on Gas Kinetics*, September 6–10, 1998, Bilbao, Spain.
18. Huheey, J. E.: *Inorganic Chemistry.* Harper and Row, New York, 1972, 4, 60.
19. Pauling, L.: *The Nature of the Chemical Bond.*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
20. Timonen, R. S., Seetula, J. A., Niiranen, J., Gutman, D.: *J. Phys. Chem*, 1991, 95, 4009–4014.
21. Rayez, M.-T., Rayez, J.–C., Bérces, T., Lendvay, G.: *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 5570–5576.
22. Paltenghi, R., Ogryzlo, E. A., Bayes, K. D.: *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 2595–2599.
23. Bierbach, A., Barnes, I., Becker, K. H.: *Int. J. Chem. Kinet.*, 1996, 28, 565–577.
24. Seetula, J. A., Gutman, D.: *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 5401–5405.
25a. Ruscic, B., Berkowitz, J.: *J. Chem. Phys.*, 1991, 95, 4033–4039.; b) Ruscic, B., Berkowitz, J.: *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 11451–11455.
26. Espinosa-Garcia, J., Olivares del Valle, F. J.: *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 3377–3378.
27. Johnson III., R. D., Hudgens, J. W.: *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 19874–19890.
28. Osborn, D. L., Leahy, D. J., Ross, E. M., Neumark, D. M.: *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 235, 484–489.
29. Arrhenius, S.: Z. *Physik. Chem.*, 1989, 4, 226-242.
30. Zellner, R.: *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 18–23.
31. Furue, H., Pacey, P. D.: *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 397–400.
32. Berkovitz, J., Ellison, G. B., Gutman, D.: *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 2744–2765.
33. Golden, D. M. : *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 108–113.; McEven, A. B., Golden, D. M.: *J. Mol. Structure*, 1990, 224, 357–362.
34. Mozurkewich, M., Benson, S. W.: *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 6429–6435.
35. Chen, Y., Rauk, A., Tschuikow-Roux, E.: *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 9900–9908.; Chen, Y., Tschuikow-Roux, E., Rauk, A.: *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 9832–9836.; Chen, Y., Tschuikow-Roux, E.: *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 3742–3749.
36. Bencsura, Á., Bérces, T., Deters, R., Dóbé, S., Temps, F., Wagner, H. Gg.: Overall Rate and Product Formation Studies of the Reaction CH_3 + OH at 298, 377 and 473 K. *Poster presented at the Twenty-Seventh International Symposium on Combustion*, Boulder, U. S. A., August 2–7, 1998.
37. Kaufman, F.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1982, 86, 362–367.

Orbán Miklós
az MTA levelező tagja

Kémiai periodicitás időben és térben

Elhangzott 1998. november 17-én

Bevezetés

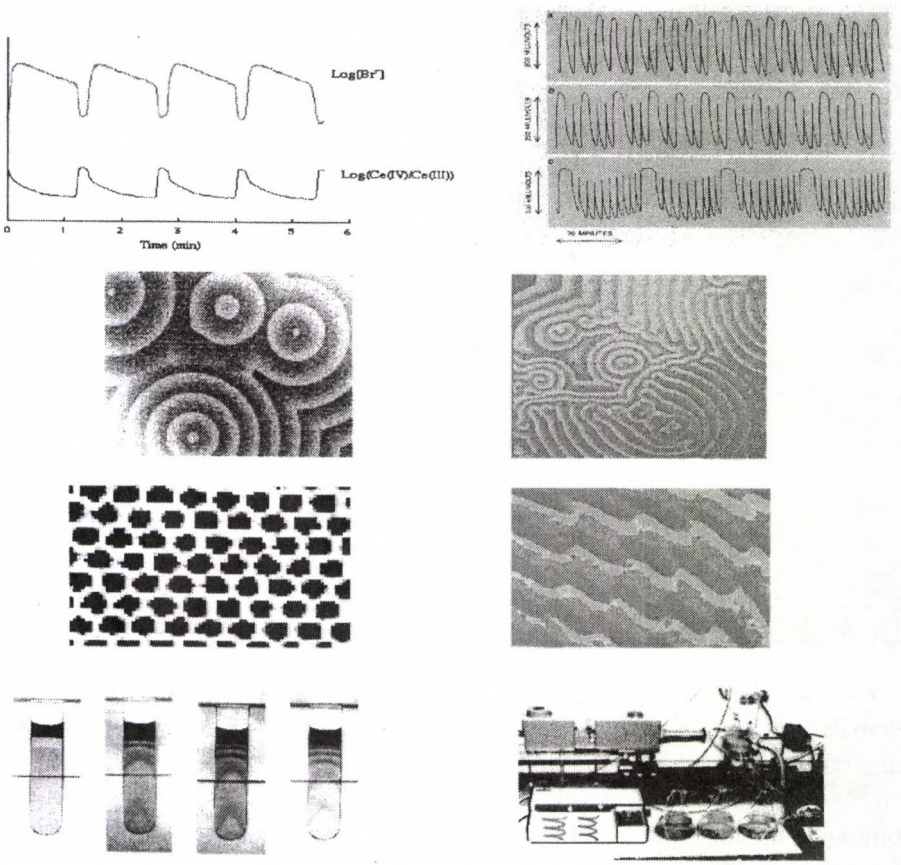
Periodicitás alatt egy anyagi rendszer olyan strukturáltságát értjük, amelyben szabályosan ismétlődő szakaszok figyelhetők meg az időben vagy a térkoordináták függvényében. A periodicitás *általánosan* megnyilvánuló jelenség. Az anyag valamennyi szerveződési szintjén kialakulhat, tehát a kémiai, fizikai, biológiai, geológiai, meteorológiai, technológiai, sőt a társadalmi és gazdasági folyamatokban is találkozunk időben vagy térben periodikus változásokkal, azok eredményeként megvalósuló periodikus struktúrákkal.

Előadásomban olyan kémiai reakciókról lesz szó, amelyek bizonyos feltételek teljesülése esetén képesek *időben szabályos jelek*, ún. *oszcillációk* létrehozására, továbbá *térben szabályos mintázatok*, pl. koncentrikus körökből, spirálhullámokból, pontokból, csíkokból, sávokból álló szerkezetek kialakítására. Néhány ilyen szerkezet látható az *1. ábrán.*

A kémiai periodicitást vagy kémiai struktúrákat speciális tulajdonságokkal bíró, speciális körülmények között lejátszódó *kémiai reakciók* és kapcsolódó *fizikai folyamatok* (pl. anyagtranszport, szorpció) együttesen hozzák létre és tartják fenn.

A *kémiai eredetű* periodicitásnak 2 alapvető megjelenési formája van:

a) Koncentráció oszcilláció az időskálán, amely az *oszcilláló kémiai reakciókban* valósul meg. Az oszcillációk időben stabil ciklusok, ezért az oszcilláló kémiai reakciók *időben periodikus struktúráknak* tekinthetők.



1. ábra. Periodikus koncentráció-eloszlások időben (oszcillációk), térben (2 és 1 dimenziós kémiai mintázatok) és oszcilláló kémiai reakciók tanulmányozására összeállított kísérleti berendezés

b) Koncentráció oszcilláció a térkoordináták mentén, amelynek következménye a *kémiai mintázatképződés,* azaz *térben periodikus struktúra* kialakulása.

A továbbiakban bemutatom, hogy mik azok a *speciális tulajdonságok*, amelyekkel egy kémiai rendszernek rendelkeznie kell, és mik azok a *speciális feltételek*, amelyek teljesülése szükséges ahhoz, hogy időben vagy térben periodikus struktúrák létrejöhessenek.

Időbeli vagy térbeli koncentrációváltozás spontán kialakulása egy kezdetben homogén kémiai rendszerben *kinetikai és termodinamikai feltételekhez* kötött.

A kinetikai feltételek a következők: a) nemlinearitás a kinetikában, b) visszacsatolások a mechanizmusban, c) parametrikus feltételek teljesülése.

a) A *nemlinearitás* viszonylag könnyen megvalósítható, hiszen a nemlinearitás a kémiai kinetikában inkább szabály, mint kivétel.

b) A *visszacsatolás* ritkábban teljesülő feltétel. A visszacsatolás azt jelenti, hogy egy folyamat mechanizmusában egy későbbi lépés terméke (eredménye) befolyásolja egy korábbi lépés sebességét, ezáltal a bruttó sebességet is: a (+) visszacsatolás növeli, a (–) visszacsatolás csökkenti. A periodikus jelenségekben a (+) és (–) visszacsatolások szimultán fordulnak elő: egy cikluson belül a (+) visszacsatolás destabilizálja (gerjeszti), egy késleltetett (–) visszacsatolás restaurálja a rendszert. A kémiai visszacsatolások legismertebb *példái:* oldatfázisban az autokatalízis, gázfázisban a gyökös láncelágazások, szilárd fázisban a kooperatív adszorpciót követő, a borítottságtól függő felületi reakciósebesség.

c) *A parametrikus* feltétel kielégülése azt jelenti, hogy van a paramétereknek olyan értéktartománya, amelyeknél a rendszerben monoton vagy stacionárius viselkedés helyett periodikus állapot valósul meg.

A termodinamikai feltétel azt követeli meg, hogy a rendszer az egyensúlytól távoli állapotban legyen. Egyensúlyi helyzetben koncentráció oszcilláció nem léphet fel, ezt tiltja a termodinamika II. főtétele.

Zárt rendszerben a reakció kezdeti szakasza tekinthető az egyensúlytól távoli állapotnak.

Nyitott rendszerben folyamatos *anyagtranszporttal,* pl. átáramlásos kevert reaktort (CSTR) alkalmazva teljesül a feltétel.

Az említett kinetikai és termodinamikai követelmények érvényesülése esetén a kémiai rendszerben *időbeli koncentráció oszcilláció* vagy *térbeni periodikus szerkezet* alakulhat ki, attól függően, hogy a reakció erős keverés vagy a keverés kizárása mellett zajlik. A két periodikus kémiai szerkezeten kívül – más kezdeti feltételeknél vagy reaktorkonfigurációnál – egyéb érdekes jelenségek is felléphetnek, pl. *multistabilitás, gerjeszthetőség, fázisszinkronizáció* stb. Az egyensúlytól távoli állapotban lévő nemlineáris kémiai rendszerekben létrejövő viselkedési formákat közös néven *egzotikus kémiai jelenségeknek* hívjuk. Előadásomban csak az időbeli és a térbeli szerkezetek kialakulását tárgyalom.

Koncentráció oszcilláció az időben

Egy egyszerű modellreakción mutatom be, hogy miként alakulhat ki időbeli koncentráció oszcilláció a (+) és (–) visszacsatolások eredményeképpen.

Legyen egy feltételezett kémiai reakció bruttó egyenlete a következő:

$$A \xrightarrow{X,Y} Z$$

(Az A kiindulási anyag X és Y köztiterméken át Z végtermékké alakul.)

Normális esetben az A koncentrációja monoton csökken, Z koncentrációja monoton nő, X és Y koncentrációja egyetlen maximumot mutatva változik az időskálán.

Speciális esetben viszont (ha a már említett kinetikai és termodinamikai feltételek teljesülnek) X és Y koncentrációja ismétlődő minimum- és maximumértékeket vesz fel, azaz *oszcillál.*

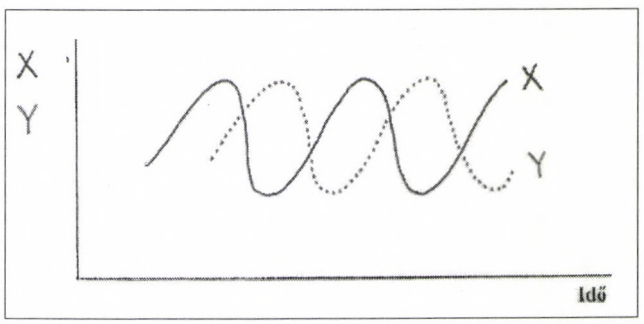
Oszcillációs mechanizmus többféleképpen felírható és magyarázható, pl. a következő három elemi reakcióval is:

$$A + X \rightarrow 2X \quad (1)$$

$$X + Y \rightarrow 2Y \quad (2)$$

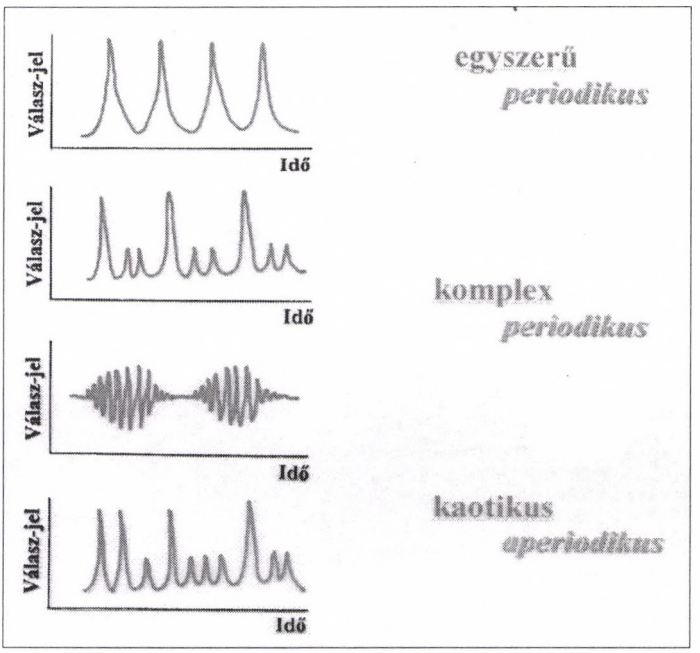
$$Y \rightarrow Z \quad (3)$$

A reakció indukciós tartományában, lassú folyamatban, kevés X és Y képződik. Ezt követően X és Y autokatalitikusan keletkezik [(+) visszacsatolás], de fáziskéséssel, azaz Y gyors keletkezése csak bizonyos X érték elérése után kezdődik. A (2) lépés elfogyasztja X-et [(–) visszcsatolás], majd Y a (3) reakcióban Z végtermékké alakul, mert képződéshez további X nem áll rendelkezésre. Ezzel X-re és Y-ra nézve visszaáll az eredeti állapot.



2. ábra. Az $A \rightarrow Z$ reakció köztitermékeinek (X, Y) koncentráció oszcillációja az idő függvényében

Ha az A reagens nagy feleslegben van, vagy ha az elreagált A anyagot folyamatosan pótoljuk (tehát az egyensúlytól távoli állapot áll fenn), akkor a ciklus újra indulhat. Az elemi lépések bizonyos sebességi állandói mellett X és Y koncentrációjának fáziseltolással jelentkező csillapítatlan oszcillációját tapasztaljuk (*2. ábra*).



3. ábra. Kémiai oszcillációk típusai

Az oszcilláció többféle alakban jelentkezhet, pl. lehet periodikus (szabályos) egyszerű, periodikus komplex vagy aperiodikus (kaotikus) *(3. ábra).*

Koncentráció oszcilláció a térben

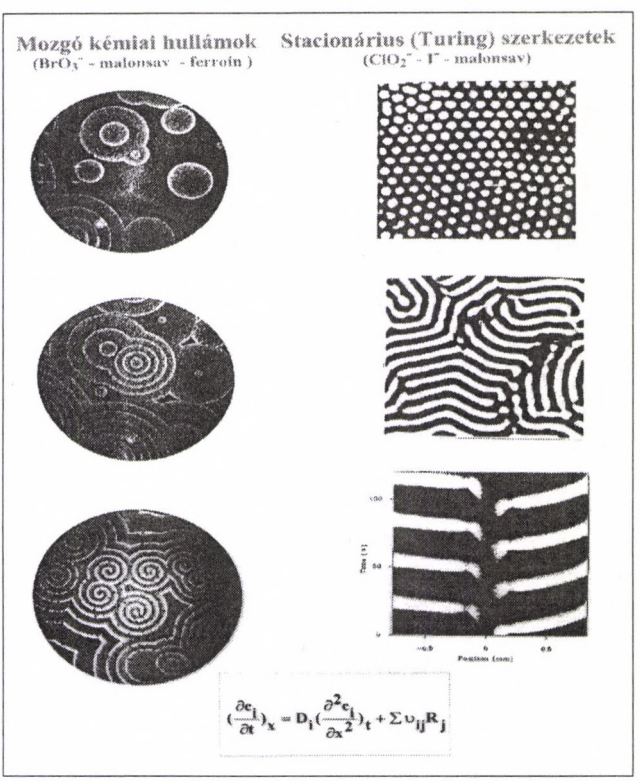
Ha az összetétele alapján időbeli koncentráció oszcillációra képes *homogén* oldatban a mechanikai keveredést megakadályozzuk (pl. az elegyet néhány mm átmérőjű csőbe töltjük, vagy vékony rétegben oszlatjuk el, vagy gélbe ágyazzuk), akkor a reaktánsok csak diffúzió útján találkoznak. A reakció és diffúzió együttes hatása eredményeként a kezdetben homogén oldat elveszti homogenitását, és spontán, szerkezettel bíró rendszerré szerveződhet. Ezekben a szerkezetekben a koncentráció oszcillációja a hely- vagy térkoordináták irányában alakul ki, ami *kémiai mintázatképződést* eredményez 1, 2 vagy 3 dimenzióban. Függően a visszacsatolásokért felelős aktivátor és inhibitor speciesek diffúzióállandójának arányától, vagy *dinamikus,* vagy *stacionárius szerkezet* jöhet létre. Közel azonos diffúziós állandók esetén időben mozgó, nagyon eltérő diffúziós állandóknál időben állandó mintázat keletkezik.

Dinamikus struktúra kialakulásakor egy ütemszabályozó (aktív) centrumból szabályos időközönként kémiai hullámfront indul el és terjed a közegben néhány mm/perc sebességgel. Oldatrétegben (2 dimenzióban) ez egyenletes sebességgel haladó *koncentrikus köröket,* mechanikus kezdeti beavatkozás esetén *spirálhullámokat* eredményez.

A stacionárius szerkezetek (Turing-struktúrák) – 2 dimenzióban – szabályosan elhelyezkedő, néhány tizedmilliméter hullámhosszal jellemezhető *foltokból, csíkokból* vagy *sávokból* álló, időtől független rendezett mintázatok.

Dinamikus és stacionárius kémiai szerkezetek 2 dimenziós változatban a *4. ábrán* láthatók.

Térben periodikus kémiai struktúrák kialakulása a *kémiai reakció* és a *molekuláris diffúzió* eredménye, tehát modellezésükhöz olyan parciális differenciálegyenlet-rendszert használunk, amely a kémiai mechanizmus megfelelő része mellett a diffúziós tagot is tartalmazza.



4. ábra. Mozgó (bal oldali képsor) és álló (jobb oldali képsor) kémiai hullámok

Kutatói pályám utóbbi 25 évében az időbeli és térbeli periodicitás csaknem valamennyi jelenségével foglalkoztam. Munkámban az időbeli periodicitás képviselte a legnagyobb részarányt, ezért – és a limitált előadási idő miatt is – a továbbiakban csak az oszcilláló kémiai reakciókkal kapcsolatos eredményeinket ismertetem.

Bevezetésként idézem Ilya Prigogine Nobel-díjas fizikus véleményét az oszcilláló kémiai reakciókról, amely Prigogine akadémiai székfoglalóján hangzott el:

„Chemical oscillations are perhaps one of the most unexpected experiments of the century", azaz: „A kémiai oszcillálók felfedezése századunk egyik legváratlanabb (legérdekesebb) kísérleti eredménye."

Oszcilláló kémiai reakciók oldatfázisban

Felfedezés és elismerés

Az első oldatfázisú kémiai reakciót (H_2O_2 bomlása IO_3^- jelenlétében) Bray 1921-ben, a másodikat [citromsav Ce(IV)-katalizálta bromátos oxidációja] Belousov 1951-ben fedezte fel, de megfigyeléseiket műterméknek (a II. főtétel megsértésének) tekintették. A kémiai oszcilláció realitását a tudományos világ csak az 1960-as évek közepén ismerte el, az irreverzibilis termodinamika fejlődése (Prigogine), az első biokémiai oszcillátor felfedezése (Chance) és a Belousov-reakció részletes tanulmányozása következményeként. Ez Zhabotinsky nevéhez fűződik, aki megismertette a világgal a Belousov-reakciót.

A Zhabotinsky által módosított Belousov-reakció (amit B–Z-reakcióként ismer a kémiai irodalom) gyors és sikeres karriert futott be: az 1970-es évek elején ismertté vált a mechanizmusa (Field–Kőrös–Noyes), matematikai modellt származtattak a mechanizmus alapján (Oregonator), és több, már említett jelenséget elsőként a B–Z-rendszerben észleltek.

Saját előállítású rendszerek

A tudományág továbbfejlődése a Bray- és B–Z-rendszerek mellett más oszcilláló kémiai reakciók felfedezését igényelte. Ezek keresésében és kutatásában, versenyezve más laboratóriumokkal, az 1970-es évek végétől veszünk részt, eredményesen. Az elmúlt közel húsz évben 7 *oszcillátor-család* több mint *100 variánsát* állítottuk elő, amely szám a kémiai szakirodalomban nyilvántartott oldatfázisú oszcilláló rendszerek kb. háromnegyedét teszi ki. Rendszereinket számos ország laboratóriumában *modellként használják* térbeni szerkezetek előállítására, dinamikai viselkedések tanulmányozására, kémiai káosz létrehozására, demonstrációs kísérletként, sőt még analitikai célra is.

A 7 *oszcillátor-családot* és tagjait összetételük szerinti bontásban mutatom be a *5. ábrán*. Az ábrán [zárójelben] tüntettem fel a család nem saját előállítású, de igen lényeges tagjait. A normál betűkkel szedettek a „nagy értékű", zárt rendszerben is működő oszcillátorok, a *dőlt* betűsök csak nyitott (CSTR) rendszerben oszcillálnak, a **félkövér** jelűek az ún. minimális oszcillátorok.

Bromát oszcillátorok:		
$[BrO_3^- - \text{citromsav} - Ce(IV) - (H_2SO_4)]$	Belousov	1951
$[BrO_3^- - \text{malonsav} - \text{kat} - (H_2SO_4)]$	B–Z	1964
$BrO_3^- - ArOH/NH_2$	Nem-katalizált	(≈30 var.)
BrO_3^- – Red. – Kat.	Red. = 7; Kat. = 3	
BrO_3^- – Br^- – Kat.	Kat. = 3	
BrO_3^- – I^-		
Klorit oszcillátorok:		
$[ClO_2^- - IO_3^- - I^- - H_3AsO_3]$	De Kepper 1980	
ClO_2^- – IO_3^- – Red.	Red. = 6	
ClO_2^- – I_2 – Red.	Red. = 3	
ClO_2^- – I^- – Ox.	Ox. = 4	
ClO_2^- – I^-		
ClO_2^- – $S_2O_3^{2-}$		
ClO_2^- – S^{2-} – Cu(II)		
ClO_2^- – I^- – MA		
Kén oszcillátorok:		
S^{2-} – H_2O_2		
$S_2O_3^{2-}$ – H_2O_2 – Cu(II)	Cu(II)-katalizált	
S^{2-} – ClO_2^- – Cu(II)		
$S_2O_3^{2-}$ – $S_2O_8^{2-}$ – Cu(II)		
$SCN^- - H_2O_2 - Cu(II)$		
pH oszcillátorok:		
H_2O_2 – S^{2-}	egyszubsztrátos	
H_2O_2 – $S_2O_3^{2-}$ – Cu(II)		
IO_3^- – HSO_3^- – $Fe(CN)_6^{4-}$	kétszubsztrátos	
BrO_3^- – HSO_3^- – $Fe(CN)_6^{4-}$		
Átmenetifém (Mn) oszcillátorok:		
$[MnO_4^- - H_2O_2 - H_3PO_4]$	Treindl	1986
MnO_4^- – Red. – Stab.	Red. = 11; Stab. = 3	
MnO_4^- – Red.	Red. = AsO_3^{3-}	
Mn(II) – Ox.	Ox. = IO_4^-	
MnO_4^- – Mn(II) – Stab.	Stab. = 3	
Bromit oszcillátorok:		
BrO_2^- – Red. – Fenol	Red. = 2	
BrO_2^- – I^-		
Heterogén oszcillátorok:		
X – H_2 – Pt	X = 6	

5. ábra. Oszcilláló kémiai reakciók 7 családja és variánsok
[variánsok száma = alaprendszer × (Kat. / Red. / Ox. / Stab. / X)]

A *minimális oszcillátor* a legegyszerűbb összetételű, legkevesebb komponensből álló, de az oszcillációhoz szükséges (+) és (–) visszacsatolásokat még tartalmazó, CSTR-ben oszcillációra képes rendszer. A minimális tag az oszcillátor-család szíve, motorja. A család többi tagja ennek bővített variánsa.

Bromát oszcillátorok

A legrégibb, legnépesebb és legtöbbet tanulmányozott csoport, kb. 50 variánst foglal magába. Idetartozik a híres B–Z-rendszer is, amelynek összetétele: BrO_3^- – MA – H_2SO_4 – katalizátor. Kezdeti (1970-es évek) kutatásaink a B–Z-rendszerrel kapcsolatosak.

A BrO_3^- csoporthoz kötődő *legfontosabb eredményeink* a következők:

a) A B–Z-rendszerben *új kísérleti technikákat* – kalorimetriát és polarográfiát – alkalmazva meghatároztuk az egy ciklusban átalakuló anyagmennyiséget és a keletkező hőt, továbbá sok összetevő reakció és a bruttó reakció entalpiaváltozását.

b) A kaloriméter igen intelligens műszernek bizonyult: önállóan, minimális kutatói közreműködéssel felfedezte az irodalomban *UBO*-nak (uncatalyzed bromate oscillators) elnevezett, katalizátor nélküli bromát oszcillátorokat, az első körben ezek 23 variánsát. Az UBO-rendszerek igen egyszerű összetételűek: két komponensből, BrO_3^- és fenol- vagy anilinszármazékokból állnak.

c) Az UBO-rendszerek *vázmechanizmusát* is felírtuk (a vázmechanizmus egy oszcillátor-család kvalitatív leírására szolgáló egyszerűsített modell).

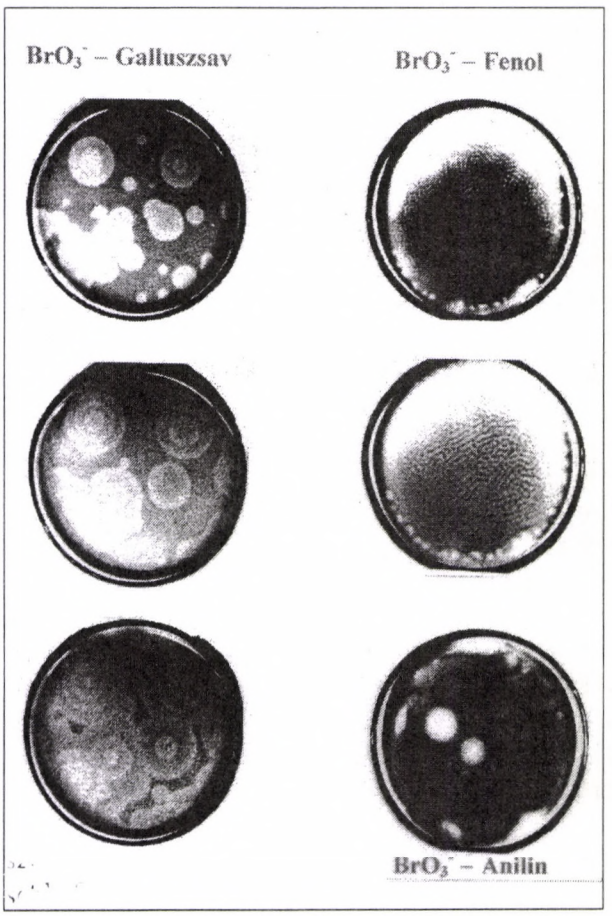
d) Az oszcilláló rendszerekben alkalmazható szubsztrátok nagy számából és a vázmechanizmussal történő szimulációból arra lehetett következtetni, hogy a *szubsztrát szerepe* a BrO_3^--hoz képest *másodlagos*, tulajdonképpen csak a szabályozó köztitermék, a Br^--ion újratermelődésében van szerepe.

e) A szerves szubsztrát *szervetlen vegyületekkel* is helyettesíthető.

f) Redukálószerként Br^--iont alkalmazva is oszcillációkat kaptunk: így jutottunk el a *„minimális BrO_3^- oszcillátor"* megtaláláshoz.

g) Az UBO-rendszerekben mozgó *kémiai hullámokat* és *stacionárius szerkezeteket* észleltünk, ha erősen színes köztitermékek keletkeztek. Néhány ilyen szerkezetet a *6. ábra* mutat be.

h) Mozgó kémiai hullámokat színtelen oldatokban is kimutattunk. Különböző *redox-indikátorok* segítségével zöld, piros, kék stb. szerkezeteket állítottunk elő, pl. a BrO_3^- – 1,4-ciklohexándion (CHD)-rendszerben.



6. ábra. Mozgó kémiai hullámok és stacionárius szerkezetek UBO-rendszerekben

Klorit oszcillátorok

A család kb. 15 rendszert tartalmaz. Az első, a legtöbb összetevőből álló tag (a zárójeles rendszer az *5. ábrán*) előállításában csak közvetett szerepem volt.

a) Az *egyszerűsített változatok* saját termékek.

b) Legjelentősebb családtag a $ClO_2^- - I^-$ rendszer, ez *minimális változat*nak tekinthető;

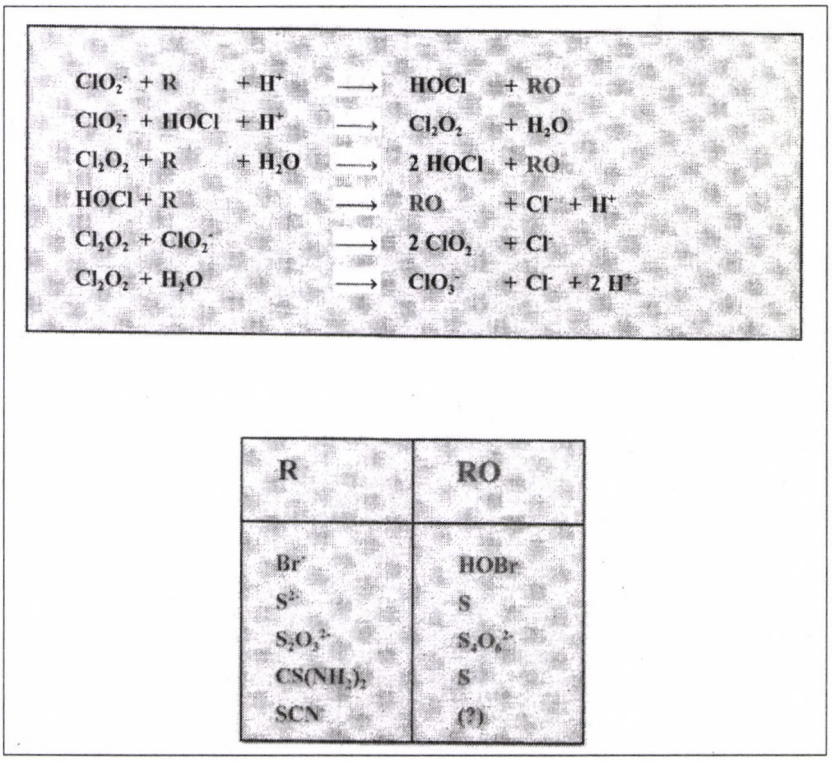
(i) ennek a rendszernek ismerjük legpontosabban a *kémiai mechanizmusát* az összes oldatfázisú oszcillátor közül (a mechanizmusban I_2 az aktivátor, I^- az inhibitor);

(ii) a $ClO_2^- - I^-$ rendszert malonsavval kombinálva *zárt rendszerben* is oszcilláló variánssá alakítottuk, amellyel gyönyörű *kémiai hullámok* és még szebb stacionárius *Turing-struktúrák* állíthatók elő.

c) Létrehoztunk ClO_2^- oszcillátorokat *egyéb szubsztrátokkal* is.

d) Megfogalmaztuk ezek *vázmechanizmusát,* amely mechanizmusban az autokatalizátor a HOCl (*7. ábra*).

e) A $ClO_2^- - S_2O_3^{2-}$ rendszerben *kémiai káoszt* mutattunk ki, amelyet oldatfázisban eddig csak a B-Z-rendszerben találtak. (Már másodszor említem a káoszt, itt most definiálom: a *káosz* determinisztikus rendszerben létrejövő véletlenszerű viselkedés, esetünkben ez aperiodikus, reprodukálhatatlan oszcillációt jelent.)



7. ábra. Klorit oszcillátorok általános mechanizmusa

Kén oszcillátorok

Kénvegyületek oxidációján alapulnak. Nagyrészük csak Cu(II) katalizátor jelenlétében oszcillál. Két rendszert emelek ki:

a) A H_2O_2 *–KSCN – Cu(II)* rendszer az egyik legnépszerűbb oszcillátorunk. Zárt rendszerű, ezért:

(i) Kiváló *demonstrációs* reakció: luminollal sötétben, kevert oldatban fényoszcillációkat, nem kevert oldatrétegben lumineszkáló szerkezeteket láthatunk.

(ii) Cu(II) katalizátorral reagáló szubsztrátok *analitikai meghatározását* dolgozták ki az oszcillációs paraméterek változása alapján.

b) *Csak kén speciest* tartalmazó tag is van, a $S_2O_8^{2-} - S_2O_3^{2-}$ rendszer. Ez az egyetlen tisztán *gyökös mechanizmusú,* oldatfázisú oszcillátor. Feltételezett mechanizmusát *(8. ábra)* azért mutatom be, hogy én is bizonyítsam Bérczes Tibor kollégám megállapítását: „a gyökös reakcióknak sokszínű a világa",

Egyszerű modell:

$S_2O_3^{2-}$	+	Cu^{2+}	→	Cu^{+}	+	$S_2O_3^{\bullet-}$			(M1)
$S_2O_3^{\bullet-}$	+	$S_2O_8^{2-}$	→	SO_4^{2-}	+	$SO_4^{\bullet-}$	+	S_2O_3	(M2)
S_2O_3	+	$S_2O_3^{2-}$	→	$2\ S_2O_3^{\bullet-}$					(M3)
		$2\ S_2O_3^{\bullet-}$	→	$S_4O_6^{2-}$					(M4)
Cu^{+}	+	$S_2O_8^{2-}$	→	Cu^{2+}	+	SO_4^{2-}	+	$SO_4^{\bullet-}$	(M5)
Cu^{2+}	+	$S_2O_8^{2-}$	→	Cu^{3+}	+	SO_4^{2-}	+	$SO_4^{\bullet-}$	(M6)
Cu^{3+}	+	$SO_4^{\bullet-}$	→	Cu^{2+}	+	SO_4			(M7)
SO_4	+	SO_4^{2-}	→	$2\ SO_4^{\bullet-}$					(M8)
		$2\ SO_4^{\bullet-}$	⇔	$S_2O_8^{2-}$					(M9)

(+) visszacsatolás:

$2\ S_2O_8^{2-}$	+	$2\ S_2O_3^{2-}$	+	$S_2O_3^{\bullet-}$	→	$2\ SO_4^{2-}$	+	$2\ SO_4^{\bullet-}$	+ $3\ S_2O_3^{\bullet-}$ (a)
		$S_2O_8^{2-}$	+	$SO_4^{\bullet-}$	→	$3\ SO_4^{\bullet-}$			(b)

(-) visszacsatolás:

láncáró lépések: (M4) és (M9)

Bővített modell:

$SO_4^{\bullet-}$	+	H_2O	→	HSO_4^{-}	+	$OH^{\bullet}$			(M10)
$S_2O_3^{2-}$	+	$OH^{\bullet}$	→	$S_2O_3^{\bullet-}$	+	OH^{-}			(M11)
		HSO_4^{-}	⇔	H^{+}	+	SO_4^{2-}			(M12)
$S_2O_3^{\bullet-}$	+ O_2	+	H^{+}	→	$HO_2^{\bullet}$	+	S_2O_3		(M13)
		$2\ HO_2^{\bullet}$	→	H_2O_2	+	O_2			(M14)
H_2O_2	+	$OH^{\bullet}$	→	$HO_2^{\bullet}$	+	H_2O			(M15)

8. ábra. $S_2O_8^{2-}$– $S_2O_3^{2-}$– Cu(II) rendszer mechanizmusa

részt vesznek mind a (+), mind a (–) visszacsatolásokban. A mechanizmussémában a gyökök félkövér szedéssel, dőlt betűvel jelöltek.

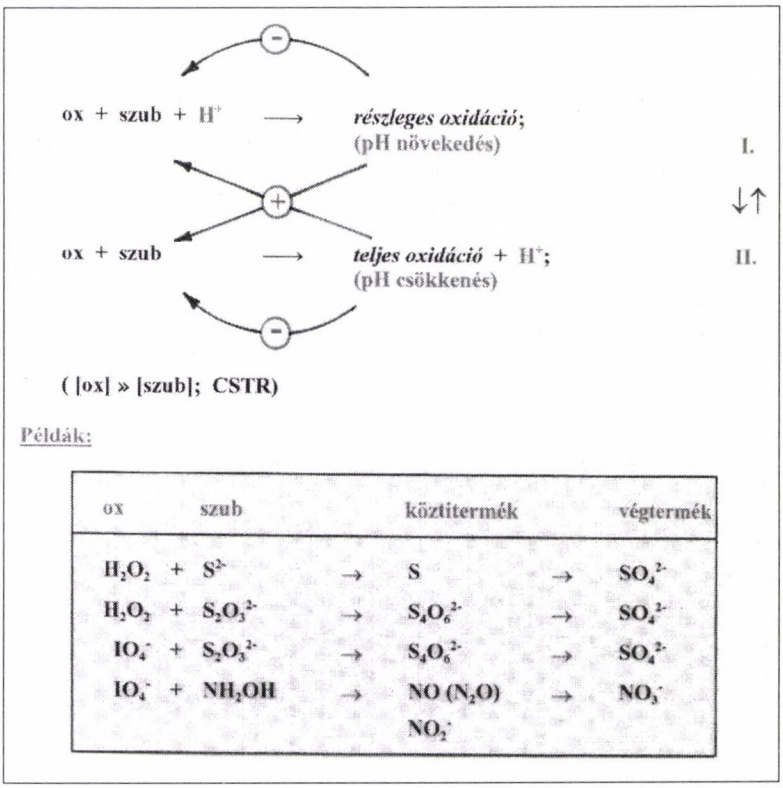
pH oszcillátorok

Jellemzőjük, hogy a 3-4 egységet magába foglaló pH oszcilláció *nem következménye,* hanem a *hajtóereje* az oszcillációs mechanizmusnak. A pH-oszcilláció mindig egy *savtermelő* (pH-csökkentő) és *savfogyasztó* (pH-növelő) reakció egymást váltó, időben elkülönülő lejátszódásának eredménye.

Egy és *két szubsztrátos* változatokat állítottunk elő:

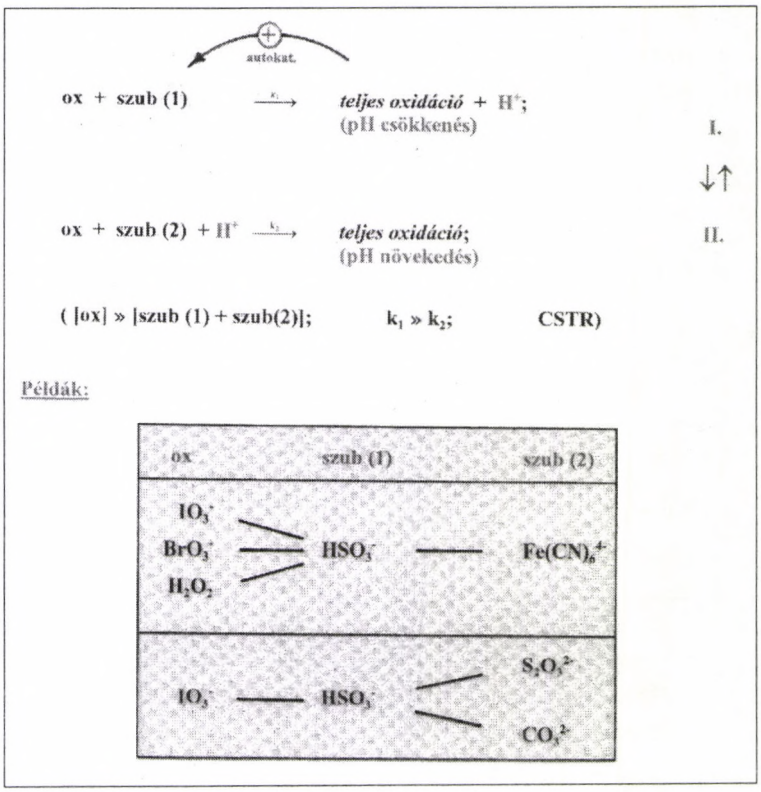
a) Az *egy szubsztrátos* a bonyolultabb; a szubsztrát részleges és teljes oxidációján alapszik. A következőképp működik: kis pH-nál csak a *részleges oxidáció* mehet, de ez a reakció H^+-t fogyaszt, a pH nő, ezért a részleges oxidáció leáll. A *teljes oxidáció* nagy pH-nál indul, de savat termel, a közeg pH-ját lecsökkenti, önmagát leállítja, és újraindítja az első lépést, a részleges oxidációt. A reagensek pótlását anyagtranszporttal biztosítjuk.

A *9. ábrán* láthatók az egy szubsztrátos pH oszcillátorokban előforduló (+) és (–) visszacsatolások, a kiindulási reagensek, a részleges és a teljes oxidáció termékei.



9. ábra. pH oszcillátorok egy szubsztráttal

b) A *két szubsztrátos* rendszereken két szubsztrátot oxidálunk a *maximális oxidációs állapotig*. Az egyik reakció *savtermelő*, a másik *savfogyasztó*. A két reakciót úgy kell kiválasztani és vezetni, hogy azok időben eltolódva játszódjanak le. A *10. ábra* bemutatja a két szubsztrátos pH oszcillátor folyamatábráját és az ismert összes két szubsztrátos rendszert (az alsó sorban feltüntetetteket Rábai Gyula találta).



10. ábra. pH oszcillátorok két szubsztráttal

Mangán oszcillátorok

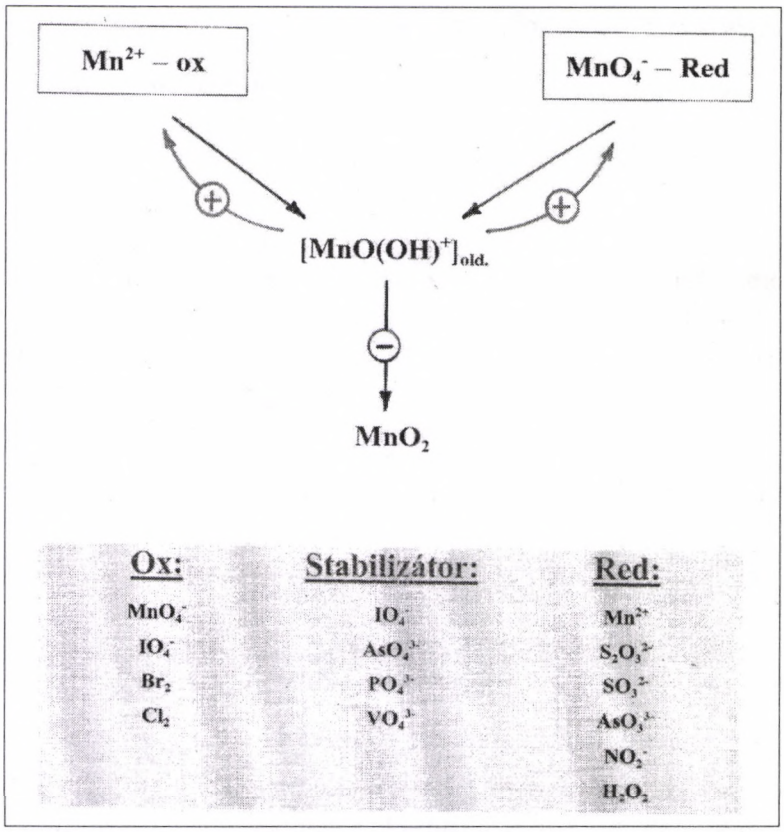
Talán a legelegánsabb és legnépesebb csoport, több mint 30 variánssal, köztük a csak mangán speciest tartalmazó *minimális* változat is szerepel.

Az oszcilláció elsősorban két folyamat eredménye:

a) az oldott Mn(IV) autokatalitikus keletkezése;

b) a Mn(IV) vegyület lassú, csapadékos formában történő eltávozása a rendszerből.

A Mn(IV) intermedier mind a MnO_4^- *redukációjával*, mind a Mn^{2+} *oxidációjával* termelhető, stabilizátorral az eltávolítás sebessége szabályozható, így mangán oszcillátor akár MnO_4^- redukálásával, akár Mn^{2+} oxidálásával is előállítható. Az oszcillációs ciklusban szerepet játszó (+) és (–) visszacsatolásokat, az alkalmazható oxidáló- és redukálószereket, valamint a stabilizátorokat a *11. ábra* mutatja be.



11. ábra. Mangán oszcillátorok előállításának lehetőségei

Bromit oszcillátorok

A legfiatalabb oszcillátor-család, ezek viselkedéséről most nem beszélek. Ugyancsak elhagyom a 7. oszcillátor-csoportban összefoglalt néhány *heterogén* fázisban megvalósuló oszcillátorhoz kötődő eredmények ismertetését.

A továbbiakban röviden kifejtem, milyen úton jutottunk el *oszcilláló rendszereink előállításához.*

A véletlen felfedezéstől a tervezésig

Bray és Belousov felfedezése nem várt, *véletlenszerű eredmény* volt. A *véletlen* elemeknek a saját oszcilláló rendszereink előállításában is döntő szerep jutott, de tapasztalatainkat felhasználó *tudatos* kísérletezés, néhány esetekben pedig a *tervezés* szintjén értünk el sikereket.

a) Véletlen felfedezést eredményezett *pl. új kísérleti technika* (kalorimetria) más célból történő alkalmazása (nemkatalizált BrO_3^- oszcillátorok), a desztillált vizünk réz(II)-*szennyezettsége* [Cu(II)-katalizált rendszerek], a kísérletező *hanyagsága* (kevert Landolt-oszcillátor), *vízcsőtörés* a laborban [a zárt rendszerben is működő $SCN^- - H_2O_2 - Cu(II)$ oszcillátor], a N_2-*gázpalack kiürülése* (H_2 oszcillátorok) stb. Ezek a példák arra intenek, hogy *a véletlen szerepét nem szabad alábecsülni a kutatásban!* A „vak tyúk"-effektus azonban csak akkor működik, a „vak tyúk csak akkor talál szemet", ha keres; tehát a kutató is csak akkor bukkan véletlen útján érdekességre, ha keres, ha sokat keres (nem pénzre gondolok).

b) Tudatos elemek alkalmazása, pl. analóg reakciók használata, tapasztalati szabályok követése, két bistabil rendszer összekapcsolása vezetett több új rendszer, főleg variáns felfedezéséhez.

c) Tervezésszerű előállítás a következő módszerekkel lehetséges:

i) Elméleti jóslás alapján: Ismert mechanizmusú reakciók viselkedése számítógéppel szimulálható. Ha a számítások a rendszer oszcillációját jelzik bizonyos kényszerparamétereknél, akkor meg kell keresni az oszcillációt a jósolt környezet közelében.

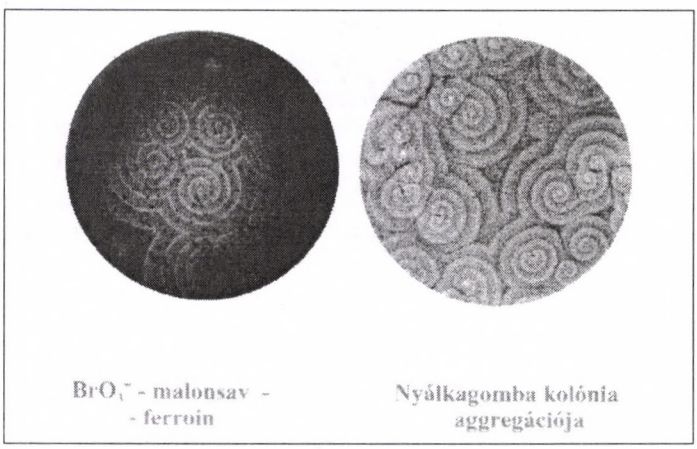
ii) X alakú fázisdiagram-módszer: Elemei: autokatalitikus reakció, áramlásos reaktor (CSTR) és perturbáló reagens. Az autokatalitikus reakció CSTR-ben sokszor bistabilitást eredményez. Alkalmazni kell olyan perturbáló reagenst, amely a bistabilitás tartományát az oszcillációs tartományba viszi, azaz a bistabil állapotot instabillá teszi, ahol a rendszer oszcillálóvá válik.

iii) Számítógépes tervezés (lenne a legelegánsabb, ha gyakorlatilag is menne): Lényege: felírunk egy oszcillációs matematikai modellt (sok ilyen van), és a számítógép végtelen paraméterkészletét alkalmazva meghatározzuk az oszcillációs feltételeket. Annak azonban igen kicsi a valószínűsége, hogy reális kémiai rendszerben olyan mechanizmus és olyan sebességi együtthatók fordulnak elő, mint amilyeneket a számítógépes szimuláció javasol.

A téma jelentősége: kapcsolódás más tudományterületekhez

Az oszcilláció és a rokon jelenségek nemcsak *kémiai*, hanem *biológiai*, *fizikai*, *geológiai* és más rendszerekben is általánosan előforduló viselkedési formák. A téma tehát *interdiszciplináris* kutatási terület. Ezen belül a *kémiai* alapkutatás kiemelt jelentőségű, mert az egzotikus jelenségeket molekuláris szinten, egyszerű kémiai reakciókban tudja előállítani, tanulmányozni és megérteni. Eredményei várhatóan felhasználhatók lesznek a bonyolultabb rendszerek viselkedésének magyarázatában, és elvezetnek hasznos alkalmazásokhoz is. Bemutatok néhány *példát* a más tudományterületekhez való kapcsolódásra.

Az egzotikus kémiai jelenségek mindegyikéhez *formális biológiai analógia* társítható, tehát a kémiai rendszer biológiai folyamatot modellezhet (pl. az oszcilláció a különböző biológiai ritmusokat; a káosz a szívinfarktust; a gerjeszthetőség az ingerületvezetést; a bistabilitás a biológiai membrán működését; a fázisszinkronizáció a Nap/Hold hatását biológiai rendszerekre; a mozgó kémiai hullámok a kiéheztetett sejtes nyálkagomba aggregációját; a Turing-struktúrák a mintázatok kialakulását a növény- és állatvilágban stb.). Bemutatok egy tisztán kémiai és tisztán biológiai rendszerben kialakult kétdimenziós spirálszerkezetet a *12. ábrán*, amelyek *meglepő a hasonlóság*ot mutatnak.



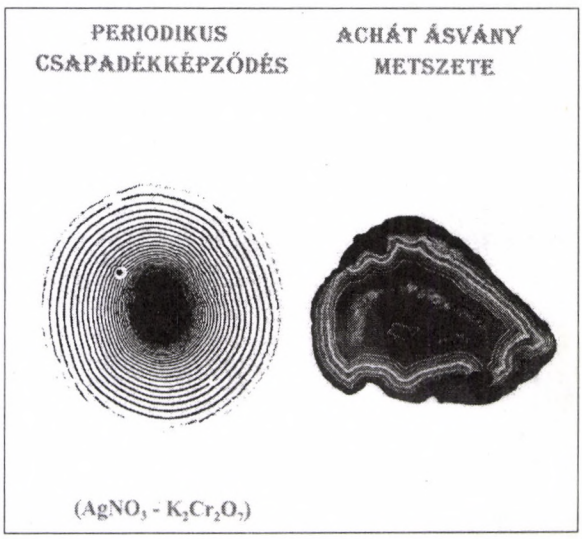
12. ábra. A B–Z kémiai rendszerben és nyálkagomba-kolóniában kialakuló spirálszerkezetek

A modern biológia izgalmas kérdése az *élő szervezetet időben és térben koordináló speciális mechanizmusok* megértése. A biológiai óra működése és a biológiai rend biztosítása igen nagyszámú – köztük sok nemlineáris elemet tartal-

mazó – kémiai reakció és transzportjelenség összehangolt lejátszódását követeli meg. Nyitott kérdés, hogy a kémiai, azaz a molekuláris szabályozás ismerete milyen módon hasznosítható a bonyolultabb biokémiai, majd a még összetettebb biológiai mechanizmusok feltárásában.

A *műszaki kémia* a folyamatos reaktorokban előforduló instabilitások, az oszcillációs folyamatban történő termék-előállítás vagy a katalizátorműködés mechanizmusának vizsgálata terén juthat újabb adatokhoz az egzotikus jelenségekkel kapcsolatos megfigyelések alapján.

Csapadékos reakciókkal létrehozható szerkezet és a *geológiai* folyamatban kialakuló néhány kőzet metszetének mintázata közötti rokonságot jól illusztrálják a *13. ábrán* bemutatott példák.



13. ábra. Mintázatképződés csapadékos reakcióban és achátásványban

A *populációs dinamikában* vagy a *társadalmi-gazdasági* szférában periodikusan jelentkező válságokban is oszcillációs kinetika érvényesül.

A periodikus struktúrák kialakulása a legkülönbözőbb rendszerekben, molekuláristól a társadalmi szintig, kvantitatíve hasonló módon, *univerzális törvényszerűségek* szerint történik. A törvényszerűségek feltárásának legígéretesebb útja a kémiai struktúrák létrejöttének tanulmányozása és pontos értése.

Köszönetnyilvánítás

Előadásom zárásaként köszönetemet fejezem ki mindazoknak, akiktől *szellemi*, *anyagi* és *erkölcsi* támogatást kaptam kutatómunkámban.

Elsőként volt *munkahelyi főnökeimet*, tanszékvezetőimet, *Schulek Elemér, Szabó Zoltán* és *Nagy Ferenc* professzorokat, akadémikusokat említem. Külön tisztelettel emlékezem meg Szabó Zoltán professzorról, akinek tanszékvezetése alatt kezdtem a jelen előadás témájának kutatását. Érdeklődését, támogatását munkám és kutatói karrierem alakulása iránt mindig is éreztem és élveztem.

Hálával és köszönettel tartozom a *téma(be)vezetőmnek*, *Kőrös Endre* akadémikus egyetemi tanárnak. Kőrös professzor 1971-ben vont be a laboratóriumában akkor induló témába, és szoros együttműködésben dolgoztunk kb. egy évtizedig. Szakmai kapcsolatunk, személyes barátságunk a mai napig is élő.

Munkatársaimnak mondok köszönetet, akikkel *közös publikációink* vannak. Elsőként *Csörgeiné Kurin Krisztina* Bolyai-ösztöndíjas kutatónak, aki az utóbbi öt évben az első számú munkatársam. Korábbi időszakban dolgoztam együtt *Burger Mária*, *Nagy Zsuzsa*, *Györgyi László* és *Ladányi László* kandidátusokkal.

Tanszékünkön kívüli *hazai* tudományos kooperációs partnereim voltak: *Rábai Gyula*, a KLTE Fizikai Kémiai Tanszék főmunkatársa, és *Szókán Gyula*, az ELTE Szerves Kémiai Tanszék docense.

Külföldi kooperációs partnereim közül elsőként említem *Irving R. Epstein* nevét, aki az amerikai Brandeis University jelenlegi alelnöke. Epstein professzorral húsz éve szoros szakmai és baráti kapcsolatban állunk, kb. 30 publikációban vagyunk társszerzők. *Anatol M. Zhabotinsky* professzorral (a B–Z-reakcióban a Z-vel) 1994 óta dolgozunk együtt. Kapcsolatunk mérlege: rengeteg izgalmas eszmecsere és vita, továbbá öt tudományos közös közlemény. További fontos kapcsolat és partner *Patrick De Kepper* Bordeaux-ból. Közvetve nyújtottak segítséget: *Kenneth Kustin* (USA) és *Val Tyrrell* (London).

PhD-munkáját Budapesten, laboratóriumunkban végző két amerikai doktorandusz, *Liz Edblom* és *Chris Doona* segítsége is fontos volt.

Köszönet illeti az egzotikus kémiai reakciók kutatásán a BME Fizika Tanszékén, a KLTE Fizikai Kémiai Tanszékén, a JATE Fizikai Kémai Tanszékén dolgozó kollégáimat és barátaimat a hasznos konzultációkért, valamint a Kémiai Tudományok Osztálya néhány munkabizottságának tagjait a különböző előadásaim iránti érdeklődésükért.

Anyagi támogatásért köszönetemet fejezem ki a Magyar Tudományos Akadémiának, az Oktatási Minisztériumnak és a National Science Foundation szervezetnek.

Végül *családomnak, feleségemnek* köszönöm a munkámhoz elengedhetetlenül szükséges nyugodt családi háttér megteremtését és máig tartó, folyamatos biztosítását.

Köszönöm az *MTA Kémiai Tudományok Osztálya* tagjainak, hogy ma itt székfoglalót tarthattam, végül köszönöm az előadásomat meghallgató *kedves vendégek* megtisztelő figyelmét.

Irodalom

1. Kőrös, E., Orbán, M., Nagy, Zs.: Periodic Heat Evolution during Temporal Chemical Oscillations. *Nature,* 242, 1973, 30.
2. Kőrös, E., Orbán, M.: Uncatalyzed Oscillatory Chemical Reactions. *Nature,* 273, 1978, 371.
3. Orbán, M., Kőrös, E.: Chemical Oscillations during the Uncatalyzed Reaction of Aromatic Compounds with Bromate. I. Search for Chemical Oscillators. *J. Phys. Chem.,* 82, 1978, 1672.
4. Orbán M.: Stacionary and Moving Structures in the Uncatalyzed Oscillatory Chemical Reactions. *J. Am. Chem. Soc.,* 102 , 1980, 4311–4314.
5. Orbán, M., De Kepper, P., Epstein, I. R., Kustin, K.: New Family of Homogeneous Chemical Oscillators: Chlorite-Iodate-Substrate. *Nature,* 292, 1981, 816–818.
6. Dateo, C. E., Orbán, M., De Kepper, P., Epstein, I. R.: Bistability and Oscillation in the Autocatalytic Chlorite-Iodide Reaction in a Stirred Flow Reactor. *J. Am. Chem. Soc.*, 104 , 1982, 504–509.
7. Orbán, M., De Kepper, P., Epstein, I. R.: An Iodine-Free Chlorite Based Oscillator: The Chlorite-Thiosulfate Reaction in CSTR. *J. Phys. Chem.,* 86, 1982, 431–433.
8. De Kepper, P., Epstein, I. R., Kustin, K., Orbán, M.: Batch Oscillations and Spatial Wave Patterns in Chlorite Oscillating Systems. *J. Phys. Chem.*, 86, 1982, 170–171.
9. Orbán, M., De Kepper, P., Epstein, I. R.: The Minimal Bromate Oscillator: Bromate-Bromide-Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.,* 104, 1982, 2657–2658.
10. Orbán, M., Epstein, I. R.: Complex Periodic and Aperiodic Oscillations in the Chlorite-Thiosulfate Reaction. *J. Phys. Chem.,* 86 , 1982, 3907–3910.
11. Epstein, I. R., Kustin, K., De Kepper, P., Orbán, M.: Oscillating Chemical Reactions. *Scientific American*, March 1983, 112–123.
12. Orbán, M., Epstein, I. R.: A New Halogen-Free Chemical Oscillator: The Reaction between Sulfide Ion and Hydrogen Peroxide in a CSTR. *J. Am. Chem. Soc.,* 107, 1985, 2302–2305.
13. Edblom, E. C., Orbán, M., Epstein, I. R.: A New Iodate Oscillator: The Landolt Reaction with Ferrocyanide in a CSTR. *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 1986, 2826–2830.
14. Orbán, M.: Oscillations and Bistability in the Cu(II)-Catalyzed Reaction between H_2O_2 and KSCN. *J. Am. Chem. Soc.,* 108, 1986, 6893–6898.
15. Orbán, M., Epstein, I. R.: Chemical Oscillators in Group VIA: The Cu(II)-Catalyzed Reaction between Hydrogen Peroxide and Thiosulfate Ion. *J. Am. Chem. Soc.,* 109, 1987, 101–106.
16. Orbán, M., Epstein, I. R.: Chemical Oscillators in Group VI/A: The Cu(II)-Catalyzed Reaction between Thiosulfate and Peroxodisulfate Ions. *J. Am. Chem. Soc.,* 111, 1989, 2891–2896.
17. Orbán, M., Epstein, I. R.: Minimal Permanganate Oscillator: The Guyard Reaction in a CSTR. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1989, 8543–8544.
18. Orbán, M., Epstein, I. R.: The Minimal Permanganate Oscillator and Some Derivatives: Oscillatory Oxidation of $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} and S^{2-} by Permanganate in a CSTR. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, 1812–1817.
19. Rábai, G., Orbán, M., Epstein, I. R.: Design of pH-Regulated Oscillators. *Accts. Chem. Res.,* 23, 1990, 258–263.

20. Orbán, M., Lengyel I., Epstein, I. R.: A Transitional Metal Oscillator: Oscillatory Oxidation of Manganese(II) by Periodate in a CSTR. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1991, 1978–1982.
21. Orbán, M., Epstein, I. R.: A New Type of Oxyhalogen Oscillator: The Bromite-Iodide Reaction in a CSTR. *J. Am. Chem. Soc.,* 114, 1992, 1252–1256.
22. Rábai, Gy., Orbán, M.: General Model for the Chlorite Ion Based Chemical Oscillators. *J. Phys. Chem.,* 97, 1993, 5935–5939.
23. Orbán, M., Epstein, I. R.: Simple and Complex pH Oscillations and Bistability in the Phenol-Perturbed Bromite-Hydroxilamine Reaction. *J. Phys. Chem.,* 98, 1994, 2930–2935.
24. Orbán, M., Epstein, I. R.: A New Bromite Oscillator: Large-Amplitude pH Oscillations in the Bromite-Thiosulfate-Phenol Flow System. *J. Phys. Chem.,* 99, 2358–2362 (1995)
25. Kurin-Csörgei, K., Orbán, M., Rábai, Gy., Epstein, I. R.: Model for the Oscillatory Reaction between Hydrogen Peroxide and Thiosulfate Catalysed by Copper(II) Ions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92(16), 1996, 2851–2855.
26. Kurin-Csörgei, K., Orbán, M.: Oscillatory Chemical Reactions in Heterogeneous Systems: Oxidation of Hydrogen on Platinum Surface by Strong Oxidants in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.,* 100, 1996, 19023–19028.
27. Kurin-Csörgei, K., Zhabotinsky, A. M., Orbán, M., Epstein, I. R.: The Bromate-1,4-Cyclohexanedione-Catalyst Photosensitive Bubble-free Oscillating Reactions. Illumination Control of Pattern Formation. *J. Phys. Chem.*, 101, 1997, 6827.
28. Orbán, M. , Kurin-Csörgei, K., Zhabotinsky, A., M., Epstein, I., R.: New Indicators for Visualizing Pattern Formation in Uncatalyzed Bromate Oscillatory Systems. *J. Am. Chem. Soc.,* 120(6), 1998, 1146–1150.

Hollósi Miklós
az MTA levelező tagja

Kiroptikai spektroszkópia: változatok egy témára

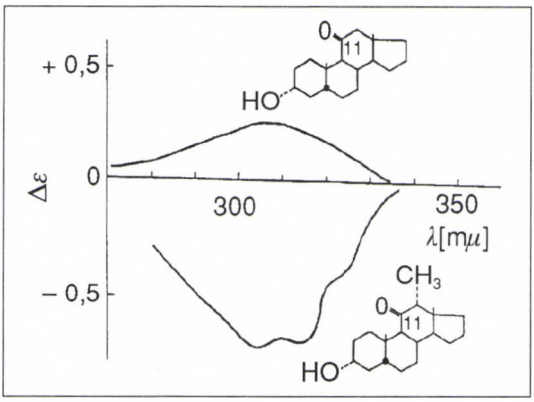
Elhangzott 1998. december 15-én

Előadásom címe kiroptikai spektroszkópiai munkáimról szóló beszámolót ígér. Bevezetésként megpróbálok választ adni arra a kérdésre, hogy mit is értünk kiroptikai tulajdonságokon és kiroptikai spektroszkópián.

Kiroptikának nevezzük az anizotóp (polarizált) fény és a királis anyag bomlással nem járó kölcsönhatásán alapuló módszereket, amelyek alkalmasak enantiomerek megkülönböztetésére. A síkban polarizált fény két cirkulárisan polarizált komponensre bontható, ezek különböző sebességgel haladnak át egy királis közegen, a *fénytörés anizotrópiája* a Fresnel-egyenlet értelmében optikai forgatóképességet eredményez. Egyetlen vagy néhány diszkrét hullámhosszon vizsgálva a jelenséget, *optikai aktivitás*ról beszélünk, a forgatóképesség hullámhosszfüggése pedig az *optikai rotációs diszperzió* (ORD). Ha egy elekronátmenet gerjesztéséhez szükséges hullámhossztartományban a Lambert–Beer-összefüggésben szereplő extinkciós koefficiens, az ε hullámhosszfüggését mérjük mindkét – balra és jobbra – cirkulárisan poláris komponens esetében, úgy a *fényelnyelés anizotrópiájának* hullámhosszfüggése a *cirkuláris dikroizmus* (CD).

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_b - \varepsilon_j$$

Az optikai forgatóképesség mérésén alapul többek között a monoszacharidok relatív konfigurációjának meghatározása. A polarimetria zseniális alkalmazása E. Fischer nevéhez fűződik, aki végső soron a *forgat vagy nem forgat* kérdés megválaszolásával határozta meg a monoszacharidok teljes sorozatának relatív konfigurációját.

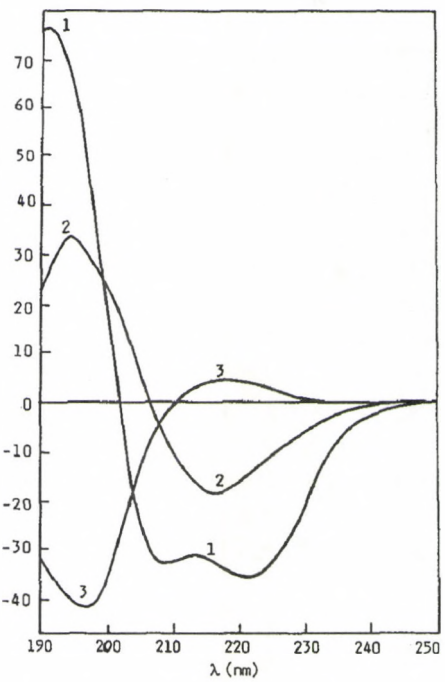


1. ábra. Az oxocsoporttal szomszédos axiális helyzetű metilcsoport hatása a 3α-hidroxi-11-oxo-5α-androsztán CD-spektrumára

A kiroptika egyik kezdeti sikere a ketoszteroidok és tágabb értelemben a királis gyűrűs ketonok sztereokémiai viszonyainak tisztázása volt. Az *1. ábrán* látható CD-spektrumok az oxocsoportot azonos helyzetben tartalmazó molekulákhoz tartoznak, az $n\pi^*$ sáv ellentétes előjele a metilcsoport jelenlétével és térállásával magyarázható (1).

A *CD-spektroszkópia* diadalútja a peptidek és fehérjék másodlagos szerkezetének meghatározásával kezdődött. Mint a *2. ábrán* látható, az α-hélix, β-redőzött réteg és rendezetlen (random coil) konformáció CD-spektruma jellegzetesen különbözik egymástól, a vizsgált fehérje vagy polipeptid CD-spektrumának dekonvolúciója már az 1960-as évek végén lehetőséget nyújtott a fenti konformációk részarányának meghatározására (2).

A kiroptikai spektroszkópia – a spektrumokban rejlő térkémiai információk gazdasága következtében – az NMR előtti korszak legfontosabb szerkezetanalitikai módszerévé vált. A *számítástechnika* fejlődése, majd a személyi számítógépek általános elterjedése újabb fellendülést hozott. A fegyvertárat az *elméleti kémiai* számítások tették teljessé, lehetővé téve a spektrumok értelmezését, sőt egyszerűbb esetben kiszámítását. Az α-hélix CD-spektrumának $\pi\pi^*$ tartományá-



2. ábra. Az α-hélix (1), β-redőzött réteg (2) és rendezetlen (3) másodlagos szerkezetű fehérjék CD-spektruma

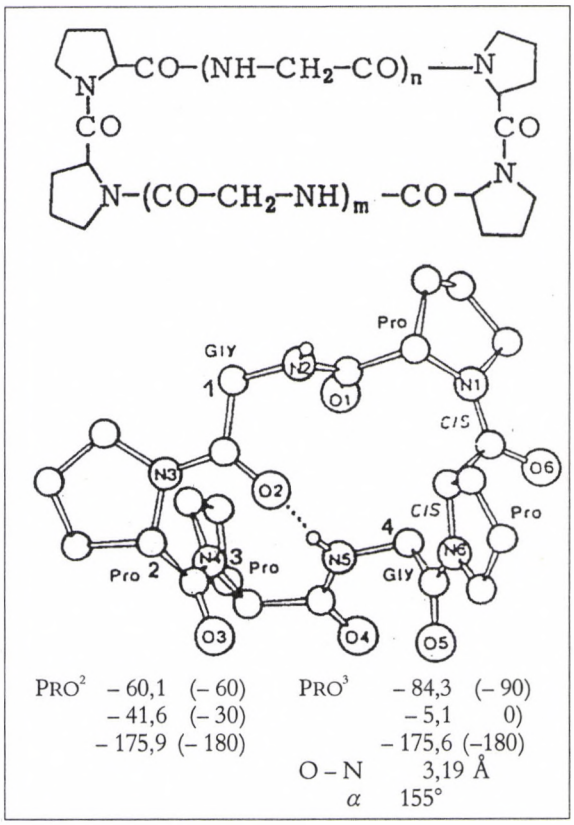
ban jelentkezõ negatív–pozitív sávpár, az ún. *exciton couplet* az amidkromoforok gerjesztésének csatolt jellegére utal (2). A sávok elõjelsorrendjébõl végsõ soron a hélix jobbmenetûsége következik, ami értékes térszerkezeti információ. A sávpár elõjelsorrendjének számítására kidolgozott ún. *csatolt oszcillátor elmélet* az elméleti kémia egyik korai és sikeres térkémiai alkalmazása. Másfelõl viszont hangsúlyozni kell, hogy a CD-spektrumot meghatározó *rotátorerõsség* elõjelének és nagyságának kiszámítása még ma is elméleti kémiai bravúrnak számít, hiszen az átmeneti elektromos és mágneses momentumok kiszámításához a gerjesztett állapotok hullámfüggvényeit is ismerni kell, továbbá konformerelegyek esetében a számítást minden egyes konformerre el kell végezni. A fenti nehézségek miatt a CD-spektrumok értelmezése többnyire még ma is *empirikus szabályokon* alapul, és gyakran szükség van röntgenkrisztallográfia vagy NMR segítségével meghatározott térszerkezeti adatokra is.

A kiroptikai spektroszkópia elsõ hazai peptidkémiai alkalmazása Kajtár Márton nevéhez fûzõdik (3). A bakteriális eredetû γ-poliglutaminsavak konformációvizsgálatához ismert konstitúciójú oligo- és poliglutaminsav-modellekre volt szükség. Hamarosan kiderült, hogy az *oligopeptid modellek* térszerkezetére is a *flexibilitás* jellemzõ, az esetek többségében a CD-spektrum nem rendelhetõ hozzá egyetlen térszerkezethez, hanem csak a konformerek egy adott – és a kísérleti körülményektõl függõ – összetételû elegyéhez. A konformációs szabadság csökkentése gyûrûs modellvegyületekkel érhetõ el (4), ez ösztönzött – Kajtár Márton munkatársaként – újabb és újabb ciklopeptidek szintézisére.

Az 1960-as évek végén (az elsõ ciklopeptidszintézisek idején) itthon tömegspektrometriás vizsgálatokra még nem nyílt lehetõség. A ciklopeptidek gyenge hozammal képzõdnek, a feldolgozás során kapott anyagkeverékbõl gyakran mûvészet volt a ciklikus termék kinyerése, a szerkezetigazolásról nem is beszélve.

Elsõ önálló CD-spektroszkópiai kísérleteimet a heidelbergi Max Planck Intézetben végeztem, ahol a gyilkos galóca, az *Amanita phalloides* által termelt *ciklopeptidek* kutatásába kapcsolódtam be. Nem a toxinok, hanem egy ártalmatlan, sõt bizonyos védõhatással rendelkezõ molekula, az *antamanid* nevû ciklopeptid analógjainak szintézisével és CD-vizsgálatával foglalkoztam. A ciklopeptidek CD-spektrumának változatossága meglepõ volt (5). Hamarosan kiderült, hogy a térszerkezeti viszonyok tisztázása nélkül a CD-spektrumok hozzárendelése nem több, mint fantáziálás, a spektrumszerkezet-összefüggések pedig rendszerint csak gyenge lábakon álló hipotézisek.

A Heidelbergben elkezdett szintetikus és CD-spektroszkópiai munkát az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén folytattam. A ciklopeptidek szerkezetvizs-



3. ábra A kristályos ciklo*(Pro-Pro-Gly) (n = m = 1) ciklohexapeptid röntgenkrisztallográfiai módszerrel meghatározott térszerkezete. A molekula bal oldalán egy prolinrészekből felépített β-turn látható*

gálatára a Központi Kémiai Kutatóintézetben került sor Radics Lajos, Czugler Mátyás és Sasvári Kálmán közreműködésével.

A ciklohexapeptid röntgenanalízise meglepő eredményt hozott (6). A molekula egyik térfelén két prolinrészből felépített *β-kanyar, β-turn* szerkezeti elem található (*3. ábra*). A szerkezetanalitikusok körében akkoriban az a nézet uralkodott, hogy a *β*-kanyar két prolinrészből nem alakulhat ki. Ez irányította figyelmemet a *β-kanyar szerkezetek* vizsgálatára. Ezen a területen – ahogy ezt a fenti példa is mutatja – a kis tagszámú, elsősorban gyűrűs peptidek röntgenanalízise döntő szerephez jutott. De az 1970-évek közepére már a fehérjék röntgenkrisztallográfiája is olyan bőséges adatbázissal rendelkezett, hogy lehetővé vált a turn-szerkezetek részletes jellemzése, továbbá csoportosítása is (7). Kanyarok főleg a fehérjelánc felületi régióiban fordulnak elő. Kiderült, hogy a globuláris fehérjékben – ide tartoznak az enzimek és más funkcionális szempontból jelentős fehérjék – az aminosavak mintegy 30%-a kanyarszerkezet részeként fordul elő. De ami ennél sokkal fontosabb, a kanyarokban nagy gyakorisággal megtalálható aminosavak közé tartoznak a fehérjék biológiai hatásában szerepet játszó szerin, treonin, aszparaginsav, hisztidin, aszparagin és lizin. Ezek közül az aszparagin, a szerin és a treonin azok az aminosavak, amelyek a fehérjeszintézist követően *glikozileződhetnek* vagy (az utóbbiak) *foszforileződhetnek*. Szerepe

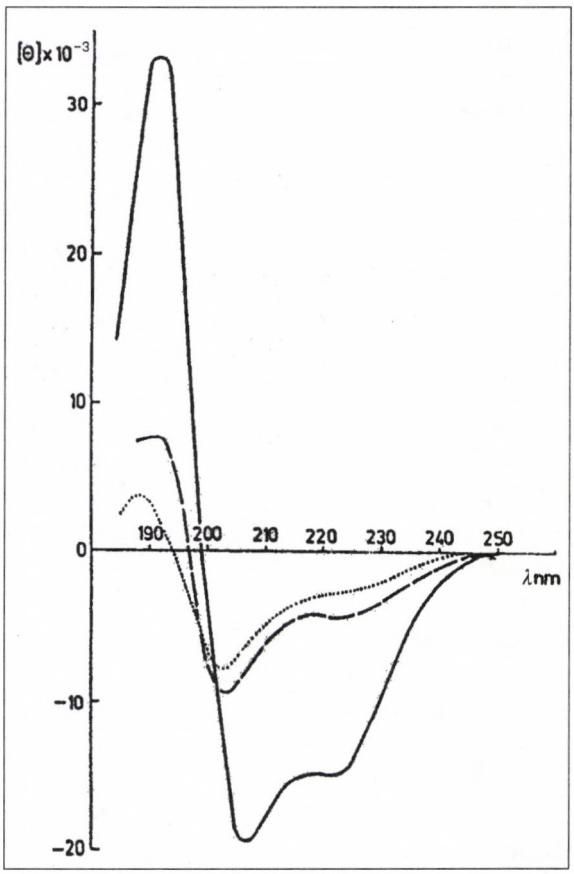
van a kanyaroknak a teljes térszerkezet kialakulásában, a fehérjelánc *hajtogatódásában, a folding*ban is. Némi túlzással azt mondhatjuk, hogy minden, ami a fehérjék biológiai funkciójával kapcsolatos, a kanyarok közreműködésével megy végbe.

Engem elsősorban a *kanyarok kiroptikai tulajdonságai* foglalkoztattak. A Brandeis Egyetem professzorával, Gerald D. Fasmannel együttműködve szisztematikus vizsgálatot folytattunk a különböző kanyartípusok CD-spektroszkópiai viselkedésének felderítése céljából. Együttműködésünket az MTA, az NSF és az NIH is támogatta, lehetőséget nyújtva fiatal munkatársaimnak is hosszabb-rövidebb tanulmányutakra.

Az együttműködés keretében az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén közel kétszáz kanyar-modellvegyületet állítottunk elő és jellemeztünk különböző spektroszkópiai módszerekkel. Egyik legfontosabb eredményünknek az I-es típusú kanyar CD-spektrumának tisztázását tartom (8).

Még ma is nagy kihívást jelent a közepes tagszámú, 5–30 aminosavból felépített peptidek, az ún. *oligopeptidek szerkezeti biológiai jellemzése*. A CD-spektroszkópia itt lehetővé teszi a környezet – oldószer, pH, sók, tenzidek stb. – térszerkezetre gyakorolt hatásának részletes tanulmányozását.

Az első ilyen munkám a morfinhatással rendelkező, ún. *opiát peptidek* közül a *β-endorfin* CD-spektroszkópiai vizsgálata volt (9). A



4. ábra. A morfinszerű (opiát) hatással rendelkező β-endorfin peptidhormon (—) és fragmenseinek CD-spektruma trifluor-etanolban

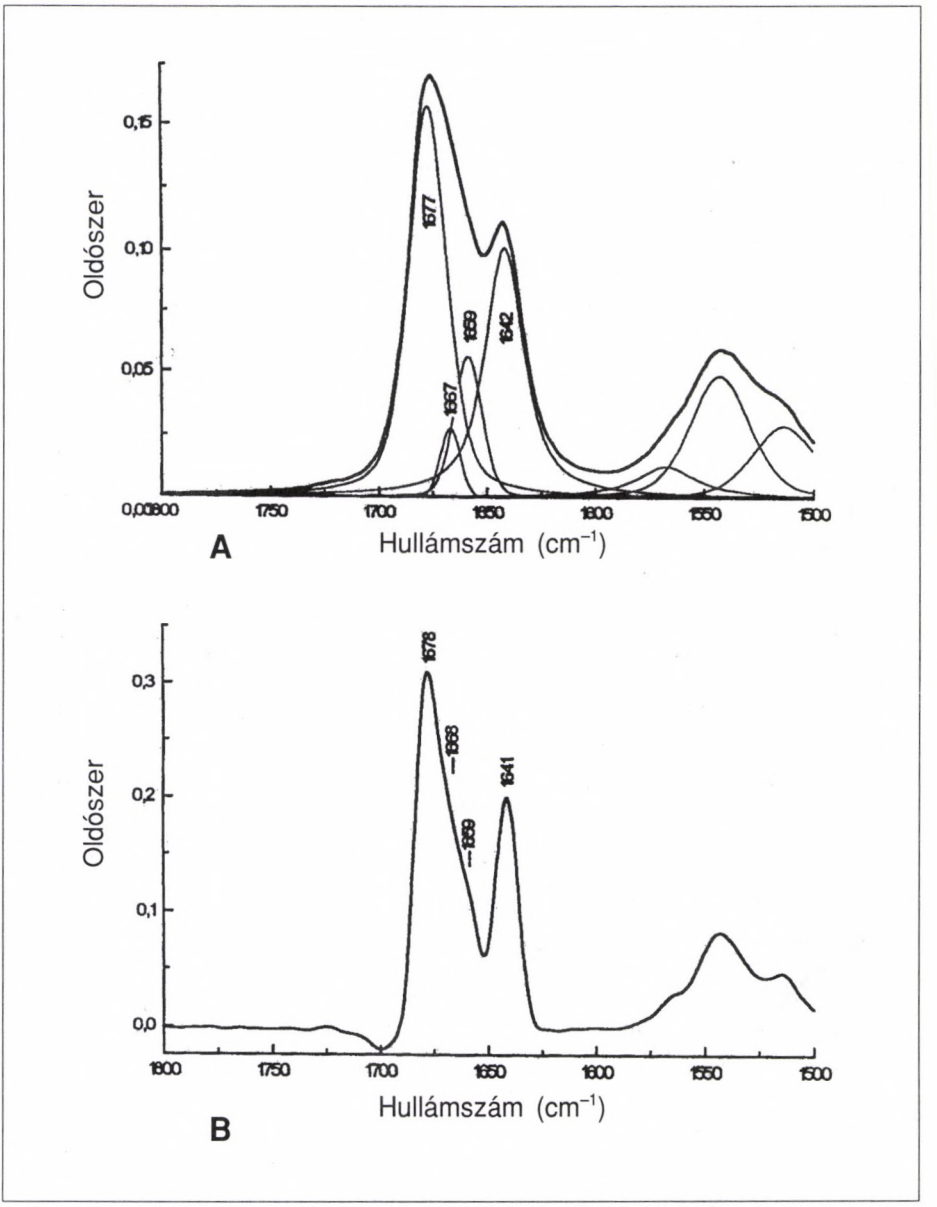
munkát Gráf László kezdeményezte, és munkatársaival együtt ő izolálta és tisztította a peptideket is. A CD-spektrum (*4. ábra*) világosan mutatta, hogy a β-endorfin nemcsak a rendezett szerkezet kialakulását elősegítő „mágikus" oldószerben, a trifluor-etanolban, hanem vizes oldatban is túlnyomólag α-hélix térszerkezetet vesz fel, és ez kapcsolatba hozható biológiai hatásával.

A külföldi és hazai peptidkémiai műhelyek ontották az érdekesebbnél érdekesebb oligopeptideket. Voltak köztük peptidhormonok, immunogén peptidek, enzimgátlók, idegingerület-átvivők, szignálpeptidek. Sok izgalmas, térszerkezeti alátámasztást igénylő biológiai funkció. Le kell-e mondanunk ezeknek a funkcionálisan rendkívül érdekes, nem rögzített térszerkezetű peptideknek a vizsgálatáról?

A megoldást *több spektroszkópiai és számítástechnikai módszer együttes alkalmazása* jelentheti. Rendkívül jó módszerkombináció a *CD- és FTIR-spektroszkópia*. A vibrációs spektroszkópia makromolekulák esetében elsősorban a szerkezetet rögzítő *H-kötések jelenlétéről és erősségéről* szolgáltat adatokat. Leginkább az infravörös (IR) spektroszkópia, annak is Fourier-transzformációs (FT) változata terjedt el. Ez utóbbi módszer lehetővé tesz olyan matematikai beavatkozásokat – ilyen a spektrumok deriválása és a sávszélesség-csökkentés –, amelyeknek alkalmazása segít elválasztani a bonyolult makromolekulák spektrumkomponenseit (10). Elsősorban az infravörös spektrum amid I tartományát használjuk, amely közvetlen kapcsolatba hozható a különböző másodlagos szerkezetekben eltérő erősségű *H-kötések* jelenlétével és típusával. Az elmúlt tíz év vibrációs spektroszkópiai eredményei alapján ismertté váltak a különböző konformációk jellemző vibrációs spektrumtartományai. A spektrumból megállapítható, hogy milyen másodlagos szerkezetek vannak jelen és milyen arányban.

A vibrációs és CD-spektroszkópia jól kiegészíti egymást, a két módszer időskálája hasonló és rendkívül gyors, a spektrumban a különböző konformerek spektruma együtt – egymásra fényképezve – jelenik meg, a térszerkezeti információ görbefelbontási módszerekkel kinyerhető.

A laboratóriumomban szintetizált nagyszámú modellvegyület FTIR-spektroszkópiai vizsgálata alapján lehetőség nyílt a β-kanyarokat rögzítő 1←4 (C_{10}) H-kötések FTIR-spektroszkópiai jellemzésére. Vizsgálataink szerint a jól definiált geometriájú és erősségű belső – intramolekuláris – C_{10} H-kötésre jellemző sáv egy viszonylag szűk spektrumtartományban, 1640 cm^{-1} táján jelentkezik az infravörös spektrumban (*5. ábra*) (11). Fehérjékben gyakoriak a belső H-kötésekkel stabilizált szerkezetek. Nemcsak β-kanyarokat, hanem γ-kanyarokat is ismerünk, utóbbiakban 7 tagú gyűrűs H-kötés alakul ki. Sőt,

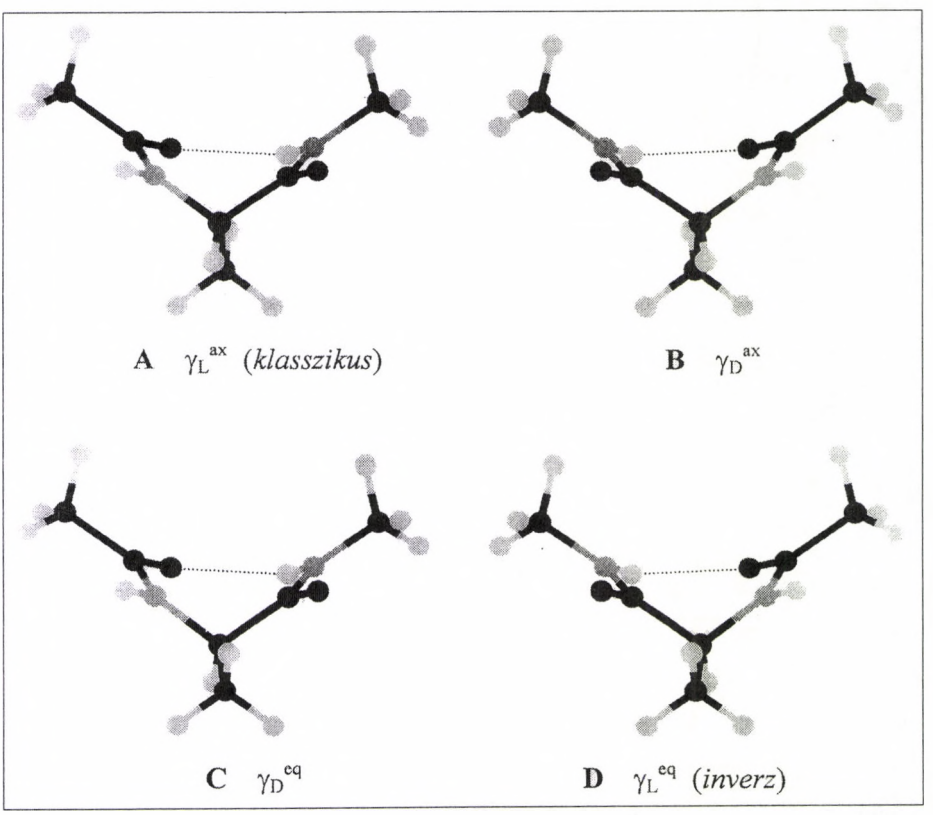


5. ábra. A ciklo*(Gly-Pro-Gln-Gly–δ-Ava) ciklopeptid görbeillesztett (A) és öndekonvolúciós (FSD; B) FTIR-spektrumának amid I és amid II tartománya DMSO oldószerben. A ~1640 cm^{-1} hullámszámnál jelentkező sávkomponens a β-kanyarokat rögzítő 1←4 (C_{10}) H-kötéshez tartozik, és alkalmas a β-kanyarok kimutatására*

létezik 5 tagú H-kötéses gyűrű is. Még izgalmasabbak a több-, leggyakrabban háromcentrumos H-kötések, ezt hívjuk *bifurkáció*nak.

A vibrációs spektroszkópia területén kezdetben Henry H. Mantsch professzor (Biodiagnosztikai Intézet, Winnipeg), Magyarországon Holly Sándor (MTA, KKKI) volt az együttműködő partnerem. Ezeket a vizsgálatokat ma már az ELTE Kémiai Tanszékcsoportjának Bruker FTIR-spektrométerén végezzük a CD-mérésekkel párhuzamosan.

Munkánk egyik legfontosabb eredményének a CD- *és* FTIR-spektroszkópia együttes alkalmazásán alapuló *módszer* kifejlesztését tartom, amely alkalmas nemcsak a rögzített szerkezetű globuláris fehérjék, hanem az oligopeptidek térszerkezetének jellemzésére is (12). Mindkét módszer érzékeny a környezeti hatások által előidézett konformációs változásokra, így

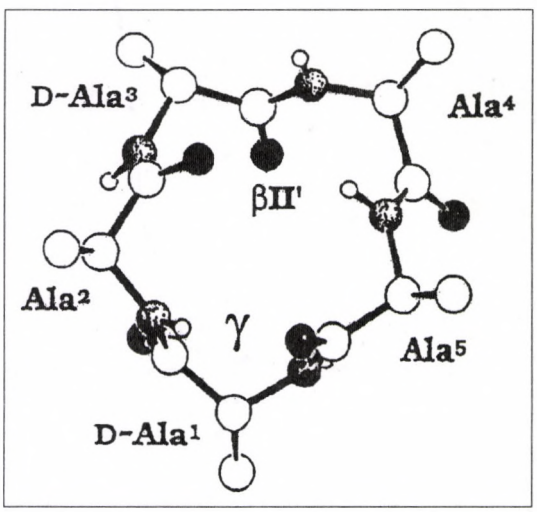


6. ábra. A γ-kanyarok (γ-turnök) lehetséges típusai. Fehérjékben az inverz (γ_L^{eq}) és kisebb gyakorisággal a klasszikus (γ_L^{ax}) γ-turn fordul elő, mindkettőt 1←3 H-kötés rögzíti

együttesen különösen jól használhatók oligopeptidek biokémiai – inkább úgy fogalmaznék, hogy *szerkezeti biológiai* – vizsgálatára.

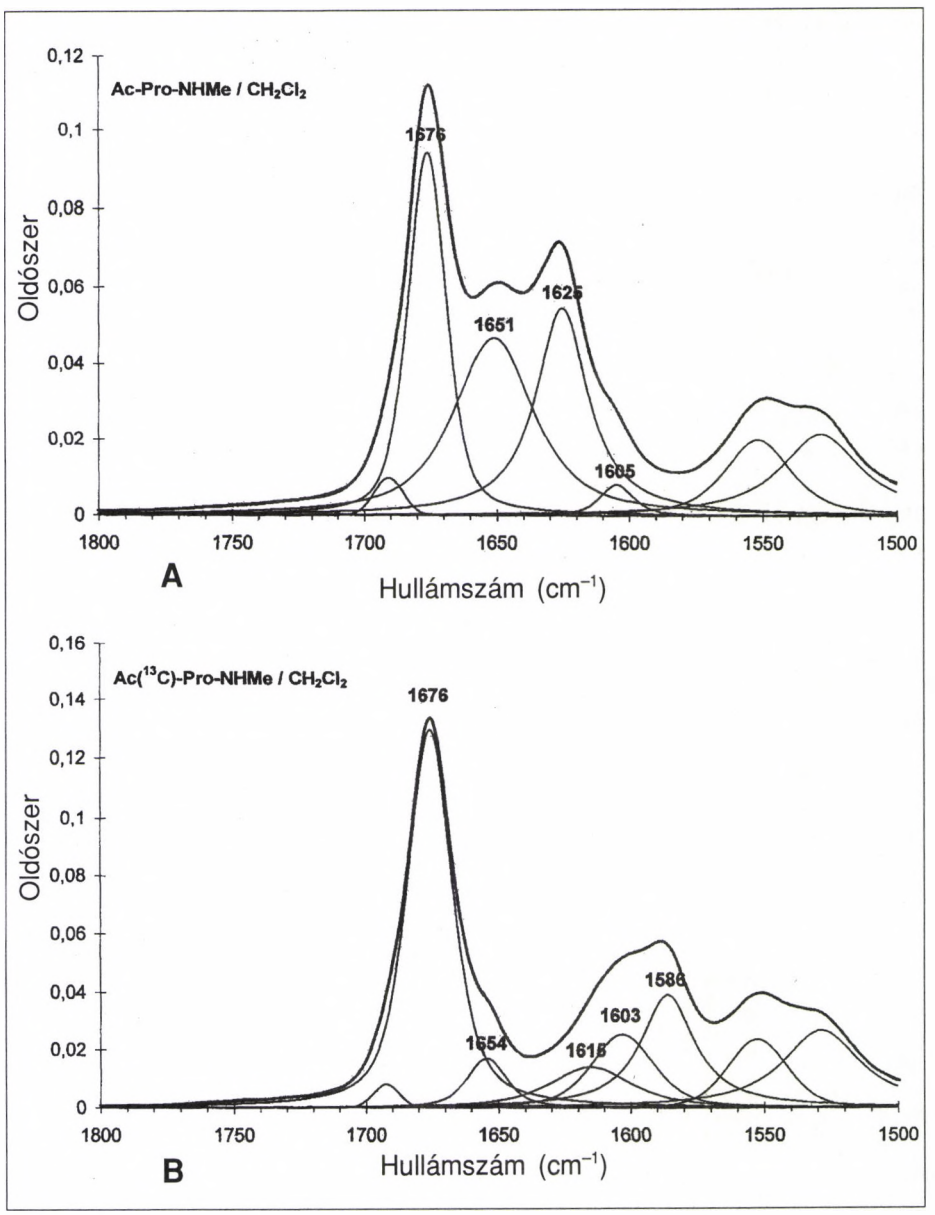
A kanyarszerkezetek másik fő csoportjába a *γ-kanyarok* tartoznak, ezekben a β-kanyarokat gyakran rögzítő C_{10} H-kötés helyett C_7 H-kötés található. Két típusuk ismeretes, az *inverz* és a *klasszikus* γ-kanyarok (*6. ábra*). Globuláris fehérjékben krisztallográfiai vizsgálatok szerint főleg inverz γ-kanyarok fordulnak elő.

Horst Kessler professzorral (München) folytatott együttműködés keretében nagyszámú β- és γ-turn modellvegyület CD- és FTIR-spektroszkópiai vizsgálatát végeztük el. A CD-spektrumok értelmezése a D-aminosavak jelenléte miatt nehézségekbe ütközött, de lehetőség nyílt az NMR-módszerrel meghatározott térszerkezet és a vibrációs spektrum összehasonlítására (13). Egyetlen példát emelnék csak ki. A 7. *ábrán* látható ciklopeptid szerkezetét a ROESY-vizsgálatok és a molekuladinamikai szimulálás eredményei alapján egy II′ β-turn és egy γ-turn rögzíti. A DMSO-ban felvett NMR- és FTIR-spektrumok közvetlen spektroszkópiai összehasonlítást tettek lehetővé. A különböző oldószerekben (DMSO, TFE, D_2O) mért vibrációs spektrumok viszont az oldószerhatás tanulmányozását segítették. A DMSO-ban mért ^1H NMR-spektrumban az NH-protonok hőmérsékletfüggése szolgáltat adatokat az intramolekuláris H-kötések erősségéről, a *szekvenciális hozzárendelés* a ROESY-adatok alapján nem ütközik nehézségekbe. Ahogy már korábban is tapasztaltuk, a β-kanyarok 1←4 (C_{10}) H-kötéséhez 1645–1635 cm^{-1} közötti akceptor amid I frekvencia tartozik. Az FTIR-spektrumban 1635–1625 cm^{-1} között megjelenő sávot az 1←3 (C_7) H-kötéssel rögzített inverz γ-kanyar akceptor CO-csoportjához, végül az 1600 cm^{-1}-hez közeli amid I sávokat háromcentrumos (bifurkált) két donor–egy akceptor típusú H-kötésrendszerekhez rendeltük (13).



7. ábra. A ciklo*(D-Ala¹-Ala²-D-Ala³-Ala⁴-Ala⁵) ciklopeptid NMR-kísérleteken és molekuladinamikai számításokon nyugvó térszerkezete*

A γ-kanyarok vibrációs spektroszkópiai tulajdonságai-



8. ábra. Az Ac-Pro-NHMe γ-turn modellvegyület FTR-spektrumának amid I és amid II tartománya CH_2Cl_2 oldószerben. Az 1625 cm^{-1}-nél jelentkező sávkomponens az 1←3 (C_7) H-kötéshez tartozik. Az acetilcsoportban ^{13}C izotóppal jelölt modellvegyület egyértelmű spektrális hozzárendelést tesz lehetővé

nak végleges tisztázása céljából szintetizáltunk olyan lineáris modellvegyületeket is, amelyek csak C_7 H-kötés kialakítására képesek. Ezek a modellek az N-acetil-aminosav-N'-metilamidok (Ac-Xxx-$NHCH_3$) voltak. Előállítottunk az egyik vagy másik karbonilcsoportban ^{13}C izotóppal jelölt modellvegyületeket is, ezek a közel 40 cm^{-1}-es izotópeltolódás miatt egyértelmű sáv-amid hozzárendelést tesznek lehetővé (*8. ábra*). A négy különböző oldószerben felvett spektrumok alátámasztották korábbi, γ-kanyarokkal kapcsolatos eredményeinket. Egyrészt nyilvánvalóvá vált, hogy a ~1625 cm^{-1} értéknél megjelenő amid I sáv a C_7 H-kötést létesítő CH_3-CO-NH- molekularészlethez, a ~1600 cm^{-1}-nél jelentkező pedig az oldószer (TFE vagy víz) részvételével kialakuló bifurkált acetamidocsoporthoz rendelhető.

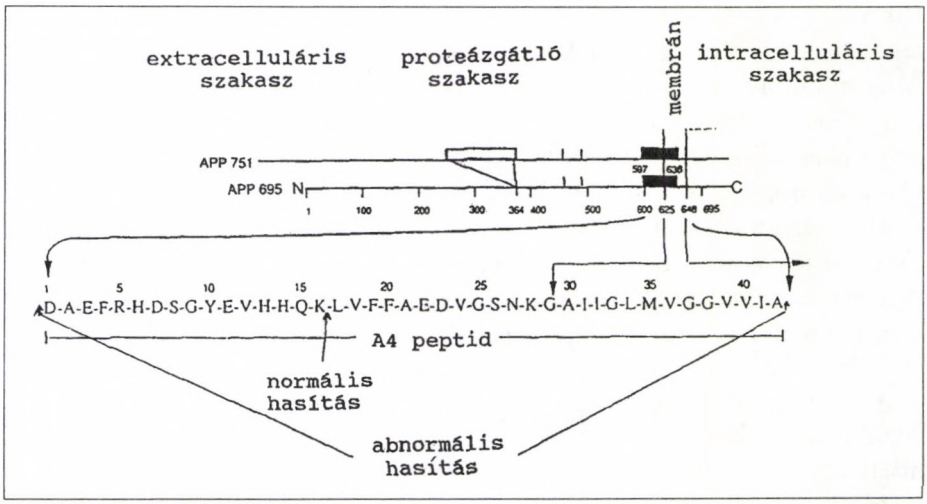
A legmeglepőbb eredmény az volt, hogy az Ac-Xxx-$NHCH_3$ modellek közül csak az Xxx = Pro vegyület létesít C_7 H-kötést apoláris oldószerben, a másik kettő (Xxx = Ala, Gly) spektrumában az akceptor amid I sáv túl nagy (>1660 cm^{-1}) frekvenciaértéknél található. Az egyetlen lehetőség a C_5 H-kötés kialakulása, amely meglehetősen gyenge, így az akceptor -CO-$NHCH_3$ karbonil nagy frekvenciánál nyel el, és a sáv átfed a másik amidcsoport amid I sávjával. A C_5 H-kötéses konformer dipólusmomentum-kompenzált, a szolvatáció sem játszik szerepet a stabilizálásában.

A C_7 H-kötés hiányát alátámasztja a Holly Sándor (MTA KKKI) által felvett GC/IR-spektrum is, amely lényegesen különbözik egymástól az Xxx = Pro és Ala modellek esetében, az Ala modell amid I sávja nem hasad fel.

Sikeresen dolgoztunk a *glikopeptidek* szilárd fázisú peptidszintézissel történő előállítása területén is. A végső cél itt is az volt, hogy vizsgálni tudjuk a glikozilezésnek a turn-szerkezetekre gyakorolt hatását. Több olyan módszert is sikerült kifejlesztenünk a philadelphiai Wistar Intézet kutatóival, elsősorban ifj. Ötvös Lászlóval együttműködve, amelyek alkalmasak monoszacharidokkal vagy diszacharidokkal kapcsolt szerin- vagy aszparaginpeptidek előállítására. Csak egy példát említenék, amit azóta is széles körben idéznek a szakirodalomban, ez a glükozilezett vagy galaktozilezett peptidek előállítására alkalmas *oxazolin-módszer* (14).

Végül egy igazi *szerkezeti biológiai* probléma. 1986-ban kerültem tudományos kapcsolatba a University of Pennsylvania neves kutatóival, Virginia Lee-vel és John Trojanowskival, és rajtuk keresztül az Alzheimer-kór kialakulásában szerepet játszó fehérjeaggregátumok vizsgálatával.

Az Alzheimer-kór tudományos szempontból is jelentős idegrendszeri betegség. A betegségben elhunytak agyában hisztokémiai módszerekkel könnyen kimutatható elváltozások – fonadékok és plakkok – találhatók.



9. ábra. A β-amiloid [A4(1-42)] peptid képzõdési mechanizmusa és szekvenciája

Egyre inkább elfogadottá válik az a nézet, hogy az Alzheimer-kór kialakulásáért végső soron egy 40–43 aminosavból felépített peptid – vagy fehérje –, a *β-amiloid* felelős. Ez egy 700-nál is nagyobb tagszámú prekurzor transzmembrán fehérje, az APP hibás enzimatikus hasadásának terméke (*9. ábra*). A β-amiloid *aggregációra* képes. Az aggregátumok az idegsejtek közötti ún. extracelluláris térben keletkeznek, és mennyiségük növekedésétől függő mértékben a neuronok elhalását idézik elő. Az amiloid önmagában nem toxikus, hiszen kis mennyiségben jelen van az egészséges emberek vérében és cerebrospinális folyadékában is, egyes feltételezések szerint egyfajta szabályozó szerepe van. Az *aggregáció olyan, mint a kristályosodás,* a leglassúbb lépése a csíraképződés, amely termodinamikailag kedvezőtlen folyamat. A csíra vagy góc lehet valamilyen idegen anyag is, de gyakori, hogy az amiloid leghosszabb, β-redőzött réteg kialakulására különösen hajlamos 43-as formája végzi el a „beoltást". Tartósan megnövekedett amiloidkoncentráció esetén a β-láncokból és β-rétegekből a háromdimenziós aggregátumok kialakulása már nagy sebességgel megy végbe.

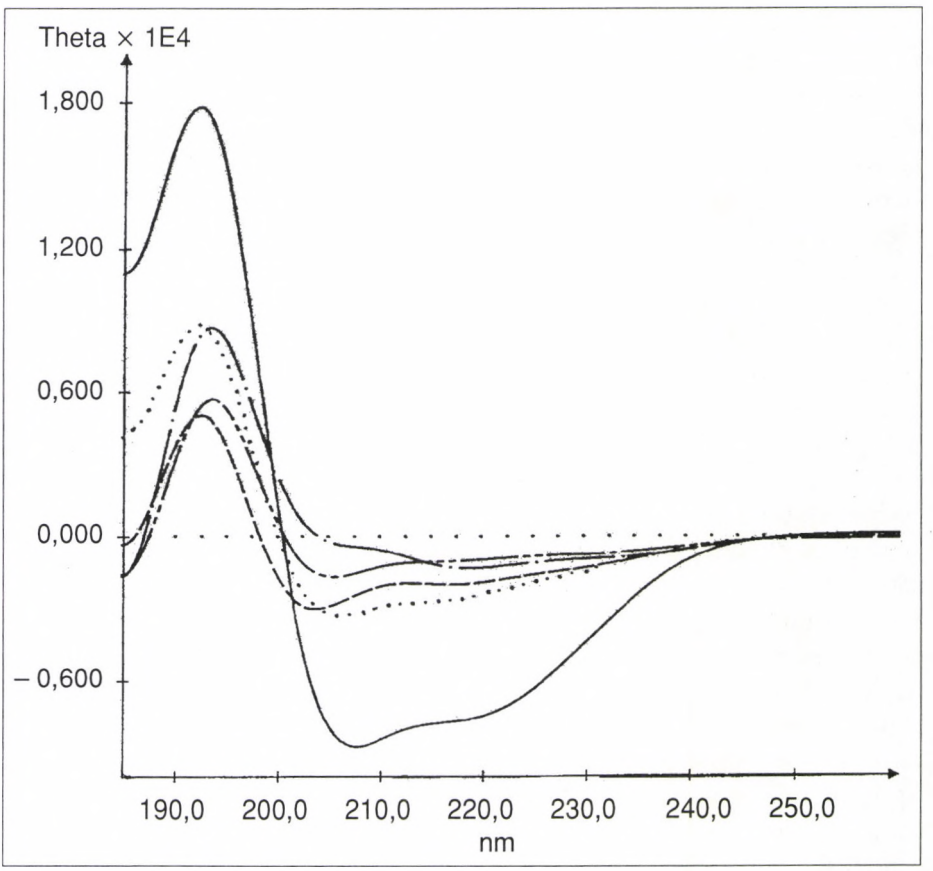
Mi tíz évvel ezelőtt vizsgálni kezdtük az amiloid aggregációs tulajdonságait, megpróbáltuk a szekvencián belül a β-redőződésre különösen hajlamos szakaszt kiválasztani. Már az első CD-spektroszkópiai vizsgálatok is érdekes eredményt hoztak. Kiderült, hogy a 11–25-ös peptid vizes oldatban szinte kizárólagosan β-szerkezetet vesz fel, tehát a β-amiloid középső része is szerepelhet aggregációs gócként. Még érdekesebb volt az a CD- és FTIR-spektro-

szkópia együttes alkalmazásán alapuló megfigyelés, miszerint a β-konformáció és így az aggregáció kialakulását *micellák* is elõidézhetik (15).

Foglalkoztunk az *amiloidaggregátumok* kialakulásának vizsgálata mellett az idegsejten belüli *fonadékok* (tangles) képződési mechanizmusával is. Bár az amiloidaggregátumok vagy *plakkok* (plaques) elsődlegessége ma már aligha vitatható, az idegsejtek elhalásáért végső soron a fonadékok felelősek. Itt is szerepet játszanak aggregátumok, ezek alkotórészei a mikrotubulus-asszociált *tau*, valamint a *neurofilamens* fehérje. Az aggregációt a túlfoszforileződés és bizonyos környezeti hatások (pl. toxikus kationok) válthatják ki. Ifj. Ötvös Lászlóval és G. D. Fasmannel együttműködve számos közleményben foglalkoztunk az NF-M neurofilamens fehérje ismétlődő szakaszának aggregációs tulajdonságaival.

Csak röviden térhetek ki a *bioszervetlen kémia és a szerkezeti biológia* határterületére vezető munkáink bemutatására. Ismeretes, hogy az Alzheimer-kórban elhunyt betegek agyszövetéből izolált β-amiloidban a 7-es és 23-as helyzetben előforduló aszparaginsav, továbbá a 8-as és 26-os szerin az átlagosnál lényegesen nagyobb mértékben racemizált. Ennek több oka is lehet, az egyik közülük az, hogy a βA prekurzorja, az APP ún. *hosszú életű fehérje*, amelynek aminosavrészei – különösen az Asp és Ser – az öregedéssel párhuzamosan részlegesen racemizálódnak. Ez a jelenség régóta ismeretes, különösen sok D-aminosavrészt tartalmaz a mielin, a mielin bázikus fehérje, a fogak dentinje, valamint a szemlencsében található krisztallin, ez utóbbi fehérje öregkori részleges racemizációja összefüggésbe hozható bizonyos hályogok kialakulásával. Mi a D-aminosavrészt, illetve izoaszparaginsavat tartalmazó β-amiloid szekvenciák konformációs viselkedését vizsgáltuk a korábbihoz hasonló módon. Szilárd fázisú peptidszintézissel elkészítettük az N-terminális és láncközti szekvenciákat, és felvettük a CD- és FTIR-spektrumukat különböző oldószerekben.

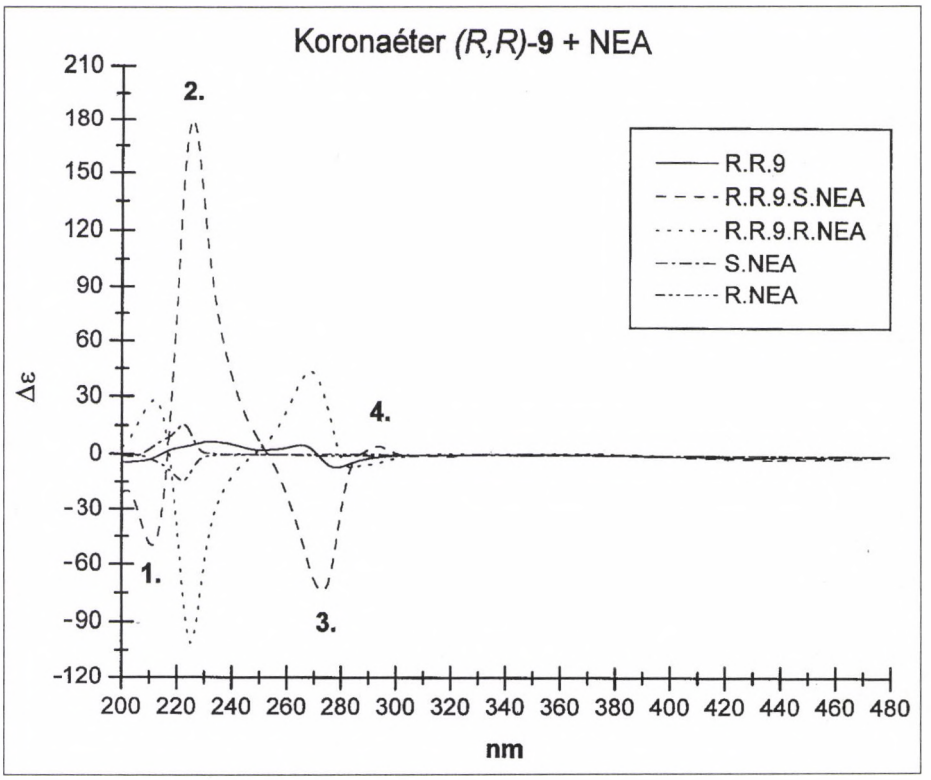
A CD-spektrum szerint az N-terminális fragmens α-helicitása D-Asp, D-Ser vagy iAsp jelenlétében jelentősen lecsökken még a hélix kialakulását elősegítő oldószerben, a TFE-ben is (*10. ábra*, vö. a *2. ábrával*). A CD-görbék alakja, illetve az FTIR-spektrumok felbontásával nyerhető adatok a β-redőzött és a rendezetlen, valamint turn-konformáció arányának növekedését mutatták (16). Ez végső soron azt jelenti, hogy a vizsgált aminosavak racemizációja megnöveli a βA aggregációs hajlamát, létrejönnek olyan gócok, amelyek jelentős mértékben gyorsítják a plakkok képződését. Ez az eredmény magyarázatul szolgálhat az *öregkori Alzheimer-kór* kialakulására: ha a plakkok az adattárolásért – vagyis emlékezetünkért – felelős agyrégiókat (elsősorban a hippokampuszt) károsítják, akkor kialakul a betegség.



10. ábra. A β-amiloid 2-11 fragmens (A1; vö. a 9. ábrával*), valamint D-aminosavakkal, illetve izoaszparaginsavval (iAsp) helyettesített származékainak CD-spektruma TFE-ben. A1 (—), (D-Asp^7)A1 (...), iAsp^7 (– – –), (D-Asp^7, D-Ser^8)A1 (— – – —), (iAsp^7, D-Ser^8) A1 (— · —)*

A CD- és FTIR-spektrumokból az is kiolvasható, hogy az aggregációs hajlam – különösen Ca^{2+}- és Al^{3+}-ionok jelenlétében – tovább nő. Ez a megfigyelés alátámasztja azt a véleményt, miszerint bizonyos kationok tartósan megemelkedett koncentrációja az agyban *kockázati tényező* lehet a fiatalkori Alzheimer-kór vagy más idegrendszeri megbetegedések kialakulásában.

Az elmúlt években munkáim egyre nagyobb hányada alkalmazott spektroszkópiai jellegű volt. Itt már „hozott anyagból" dolgoztunk, és a CD-vizsgálatok célja a vizsgált molekulák kiroptikai és térszerkezeti jellemzése volt. Kooperációs munkáink eredményeiből számos (több mint harminc) közle-



11. ábra. A (3R, 13R)-dimetil-fenazino-18-korona-6 koronaéter (9), az 1-(α-naftil)-etil-ammónium-perklorát (NEA) enantiomerek, valamint a diasztereoizomer komplexek CD-spektruma acetonitrilben (l. az ábra melletti görbe-hozzárendeléseket)

mény született. Egyetlen, inkább érdekességnek szánt példát szeretnék csak kiragadni ezek közül.

Huszthy Péter mintegy tíz éve foglalkozik piridin-alapú királis *koronaéterek* és királis aril-ammónium-sók kölcsönhatásának vizsgálatával. A kiroptikai spektroszkópia alkalmas módszernek bizonyult az enantiomerszelektivitás kvalitatív és félkvantitatív jellemzésére (17). A királis piridino-18-korona-6-diészter az α-naftil-etil-ammónium perkloráttal szemben *heterokirális* szelektivitást mutat, vagyis az (S,S)-(R) 1:1 komplex képződése a kedvezményezett. A komplexet H-kötések és π-π kölcsönhatás stabilizálják. A szelektivitás kérdése annak alapján dönthető el, hogy mennyiben tér el az 1:1 komplex CD-spektruma a komponensek spektrumának összegétől. A *11. ábra* jól

mutatja a fenti szelektivitást. A legizgalmasabb megfigyelés az volt, hogy a komplex CD-spektruma akkor is látványosan különbözik az „összegspektrumtól", ha a koronaéter akirális. Ebben az esetben szelektivitásról természetesen nem beszélhetünk, de a két sáv helyzete és intenzitása jelentős π-π kölcsönhatásra enged következtetni. Ez a jelenség *analitikai célokra* is felhasználható, hiszen a komplex spektrumában a CD-sávok lényegesen nagyobb intenzitással jelentkeznek, mint a vendégmolekuláéban.

*

E rövid visszatekintés végéhez érve annyit szeretnék még elmondani, hogy szerencsés embernek érzem magam, munkám során elkalandozhattam a kémia, a biokémia és a spektroszkópia számos izgalmas területére. Kiváló embereket ismertem meg, kiváló kutatókkal dolgoztam együtt. A magam és munkatársaim által szintetizált peptidek voltak azok, amelyeknek vizsgálata az első hazai peptid-röntgenkrisztallográfiai, peptid-NMR és peptid-IR-spektroszkópiai közleményeket eredményezték. Hiszek abban, hogy ha néha fáradságos, nehézkes vagy emberi problémák miatt gyakran vitatható hatásfokú is a kooperációs kutatás, ma már csak a fizikus, vegyész, biológus, orvos és a számítógépes szakember együttműködése hozhat új és jelentős eredményeket az élettudományok területén.

Irodalom

1. Velluz, Leon, Legrand, Maurice, Grosjean, Marc: *Optical Circular Dichroism.* Weinheim, 1965, Verlag Chemie GmBH, 95.
2. Yang, Jen T., Wu, Chuen-Shang C., Martinez, Hugo M.: Calculation of Protein Conformation from Circular Dichroism. *Methods in Enzymology*, 1986, 130, 208–269.
3. Kajtár, Márton, Bruckner, Győző: The Optical Rotatory Disporsion of γ-linked Oligo- and Polypeptides of Glutamic Acid. *Tetrahedron Letters*, 1966, 40, 4813–4818.
4. Kajtár, Márton, Hollósi, Miklós, Snatzke, Günther: Circular dichroism of cyclo-γ-oligoglutamic acids. *Tetrahedron,* 1971, 27, 5659–5671.
5. Hollósi, Miklós, Wieland, Theodor: Ion binding properties in acetonitrile of cyclopeptides built up from proline and glycine residues. *Int. J. Peptide Protein Res.,* 1977, 10, 329–341.
6. Czugler, Mátyás, Sasvári, Kálmán, Hollósi, Miklós: Crystal structure of cyclo (Gly-L-Pro-L-Pro-Gly-L-Pro-L-Pro) trihydrate. Unusual conformational characteristics of a cyclic hexapeptide. *J. Amer. Chem. Soc.,* 1982, 104, 4465–4469.
7. Chou, Peter, Fasman, Gerald D.: β-Turns in proteins. *J. Mol. Biol.,* 1977, 115, 135–175.
8. Hollósi, Miklós, Kövér, Katalin E., Holly, Sándor, Radics, Lajos, Fasman, Gerald D.: β-Turns in bridged proline-containing cyclic peptide models. *Biopolymers,* 1987, 26, 1555–1527.

9. Hollósi, Miklós, Kajtár, Márton, Gráf, László: Conformation of β-endorphin and its constituent fragments in water and trifluoroethanol by CD spectroscopy. *FEEBS Letters,* 1977, 74, 185–186.
10. Mantsch, Henry H., Moffatt, Douglas J., Casal, Hector C.: Fourier Transform Methods for Spectral Resolution Enhancement. *J. Mol. Sturcture,* 1988, 173, 285–298.
11. Mantsch, Henry H., Perczel, András, Hollósi, Miklós, Fasman, Gerald D.: Characterization of β-turns in cyclic hexapeptides in solution by Fourier transform IR spectroscopy. *Biopolymers,* 1993, 33, 201–207.
12. Hollós, Miklós, Majer, Zsuzsa, Rónai, András Z., Magyar, Anna, Medzihradszky, Kálmán, Holly, Sándor, Perczel, András, Fasman, Gerald D.: CD and Fourier transform IR spectroscopic studies of peptides. II. Detection of β-turns in linear peptides. *Biopolymers,* 1994, 34, 177–185.
13. Vass, Elemér, Kurz, Michael, Konat, Robert K., Hollósi, Miklós: FTIR and CD spectroscopic studies on cycle penta- and hexapeptides. Detailed examination of hydrogen bonding in β- and γ-turns determined by NMR. *Spectrochim. Acta,* Part A, 1998, 54, 773–786.
14. Hollósi, Miklós, Kollát, Emma, Laczkó, Ilona, Medzihradszky, Kálmán, Thurina, Jan, Ötvös, László Jr.: Solid-phase synthesis of glycopeptides: glycosylating of resin-bound serine-peptides by 3,4,6-tri-acetyl-D-glucose-oxazoline. *Tetrahedron Letters,* 1991, 32, 1531–1534.
15. Laczkó-Hollósi, Ilona, Hollósi, Miklós, Lee, Virginia M.-Y., Mantsch, Henry H.: Conformational change of a synthetic amyloid analogue des [$Ala^{21,30}$] A42 upon binding to octyl glucoside micelles. *Eur. Biophys. J.,* 1992, 21, 345–348.
16. Láng, Emma, Majer, Zsuzsa, Vass, Elemér, Szabó, Sándor, Hallgas, Balázs, Hollósi, Miklós: Racemization-induced defolding and aggregation of fragments of β-amyloid protein: an early step in the formation of amyloid plaques. *Clinical Neurosci.,* 1998, 51, 11–12.
17. Somogyi, László, Huszthy, Péter, Köntös, Zoltán, Hollósi, Miklós: CD-monitored Enantiomeric Discrimination of Organic Ammonium Salts by Chiral Pyridino Macrocycles. *Enantiomer,* 1998, 3, 439–451.

Vértes Attila
az MTA rendes tagja

Fullerénvegyületek Mössbauer-spektroszkópiája

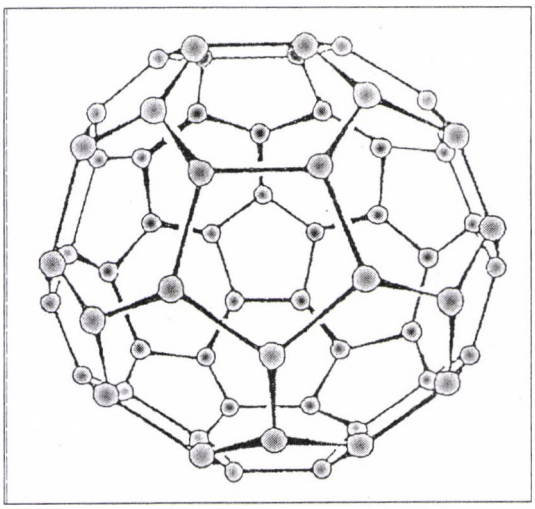
Elhangzott 1998. december 15-én

Apám emlékének és
Édesanyámnak ajánlom e dolgozatot.

A fullerén szerkezetének létezését 1970-ben jósolta meg Osawa [1]. A C_{60} felfedezését Smalley, Kroto, Curl, Heath és O'Brien dolgozata jelentette be 1985-ben [2], és makroszkopikus mennyiségben Huffman és Krätschmer izolált először fullerént 1990-ben [3]. A fullerének számos új kutatási irányt indítottak el a kémia területén. A különböző módon előállított koromban (például ívfényben, héliumatmoszférában elpárologtatott grafitban) C_{60} is képződik, illetve igen kis mennyiségben C_{70} és C_{84} is. Speciális körülmények között előállíthatók nanocsövek és nonokapszulák is.

A C_{60} az ikozaéderből csonkítással leszármaztatható félig szabályos test, amelynek hatvan csúcspontján helyezkednek el a szénatomok, kilencven él köti össze ezeket a pontokat, és a testeket húsz darab szabályos hatszög és tizenkét darab szabályos ötszög határolja, a szabályos sokszögek oldalai azonos hosszúságúak. A csúcspontokban rendre egy ötszöglap és két hatszög találkozik, így a test rövid jelölése ikoza [5, 6, 6]. A C_{60} modelljét az *1. ábra* szemlélteti.

A C_{60}-molekula átmérője 710 pm, az egymással kapcsolódó hatszög-hatszöglapok C–C kötéshossza 140 pm, míg az illeszkedő ötszög-hatszöglapok C–C távolsága 145 pm (110 K hőmérsékleten mérve).



1. ábra. A buckminsterfullerén szerkezete

A fullerénmolekulák megjelenése kihívást jelentett a preparatív vegyészek számára, ugyanis nyilvánvaló, hogy ezek lehetőséget nyújtanak új típusú, ismeretlen tulajdonságokkal rendelkező vegyületek szintetizálására.

A molekulaszerkezet-vizsgálattal foglalkozó kutatókat viszont az lelkesíti, hogy az új, fullerént tartalmazó anyagok szerkezetét, kémiai és fizikai tulajdonságait felderítsék.

Évente mintegy másfél ezer fullerénekkel foglalkozó dolgozat jelenik meg, és ez a szám is jelzi, hogy méltán kapták meg az 1996-os kémiai Nobel-díjat a fullerén felfedezői közül hárman: Curl, Kroto és Smalley.

A mi kutatócsoportunk számára is nagy örömöt jelent minden olyan fullerénvegyület megjelenése az irodalomban és a valóságban, amelyik Mössbauer-aktív elemet is tartalmaz (általában központi fématomként), mert ez lehetőséget nyújt ahhoz, hogy a Mössbauer-spektroszkópia módszerével is hozzájáruljunk ezen új anyagok szerkezetének minél részletesebb felderítéséhez.

A Mössbauer-spektroszkópia a gamma-fotonok visszalökődés-mentes magrezonancia-abszorpcióján alapul. Ezzel a módszerrel az atommag energianívóját igen nagy pontossággal ($\sim 10^{-13}$ eV) lehet mérni. Ez az érzékenység lehetővé teszi, hogy az atommag és az elektronok közötti kölcsönhatás révén az elektronszerkezetben létrejövő változásokat érzékeljük és meghatározzuk.

A Mössbauer-spektroszkópia elméleti hátterének tárgyalására szűk keret egy székfoglaló. Ilyen információk találhatók magyar [4, 5] és angol nyelvű [6–8] monográfiákban is.

Jelen munkában két Mössbauer-paramétert az izomereltolódást és a kvadrupólus-felhasadást használom, ezért ezúttal csak ezek meghatározására szorítkozom.

Az izomereltolódás (δ) a magenergiában bekövetkező olyan változás, amely az atommag és az őt körülvevő elektronfelhő elektrosztatikus kölcsönhatásának a következménye:

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Ze^2 (R_g^2 - R_a^2)(|\psi_S(O)|^2 - |\psi_A(O)|^2), \quad (1)$$

ahol Z a rendszám, R_g és R_a a mag sugara gerjesztett, illetve alapállapotban, $|\psi_S(O)|^2$ az elektronok sűrűsége az atommag helyén a sugárforrásban, és $|\psi_A(O)|^2$ az elektronsűrűség a mag helyén az abszorbensben.

A legnagyobb hatása az s elektronoknak van a δ-értékre, ugyanis ezeknek nem nulla a sűrűségük az atommag helyén. Az s elektronok populációját az oxidációs állapot határozza meg, de a nagyobb ($l > 0$) mellékkvantumszámú pályákon lévő elektronok betöltöttsége is, az árnyékoló hatásuk révén, befolyásolják az s elektronok sűrűségét az atommag helyén. Tehát δ értékét a Mössbauer-aktív atom adott elektronszerkezete határozza meg.

A mért izomereltolódás az elektronszerkezettől függő tagot és az úgynevezett másodrendű Doppler-eltolódást is (δ_D) tartalmazza:

$$\delta_{\text{mért}} = \delta + \delta_D. \quad (2)$$

Az utóbbi a Mössbauer-nuklid rácsrezgésének átlagos sebességnégyzetétől $\langle v^2 \rangle$ függ:

$$\delta_D - \frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} E_\gamma, \quad (3)$$

ahol E_γ a Mössbauer-effektust szolgáló gamma-fotonok energiája.

A *kvadrupólus-felhasadás* a Mössbauer-aktív nuklidot körülvevő ligandumok és a kötő elektronok által létrehozott inhomogén elektromos tér következménye. Ez a kölcsönhatás az atommag kvadrupólus-momentuma (Q) és az atommag helyén lévő elektromostér-gradiens között jön létre, és a Hamilton-operátor technikával lehet leírni:

$$H = \frac{e^2 \cdot q \cdot Q}{4I \cdot (2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_x^2 + I_y^2) \right], \quad (4)$$

ahol $e \cdot q$ a z irányú elektromos térgradiens (V_{zz}) abszolút értéke az atommag helyén. Q az atommag kvadrupólusmomentuma, I az atommag spinje.

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}},$$

ahol az indexek úgy vannak megválasztva, hogy

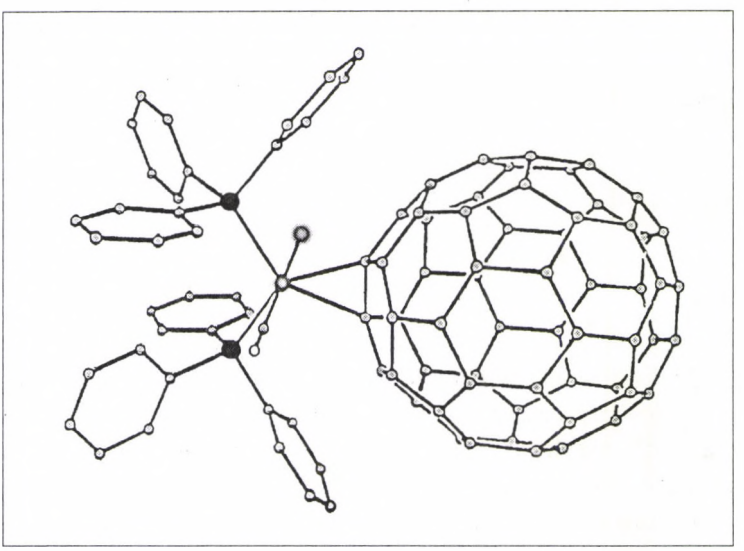
$$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|.$$

A Mössbauer-spektrumban mért, kvadrupólus-felhasadásból származó vonalak a Hamilton-operátor saját értékeit reprezentálják.

Székfoglalómban olyan, fullerént is tartalmazó anyagok Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatáról számolok be, amelyekben a Mössbauer-aktív atomok ^{193}Ir, ^{57}Fe és ^{151}Eu voltak.

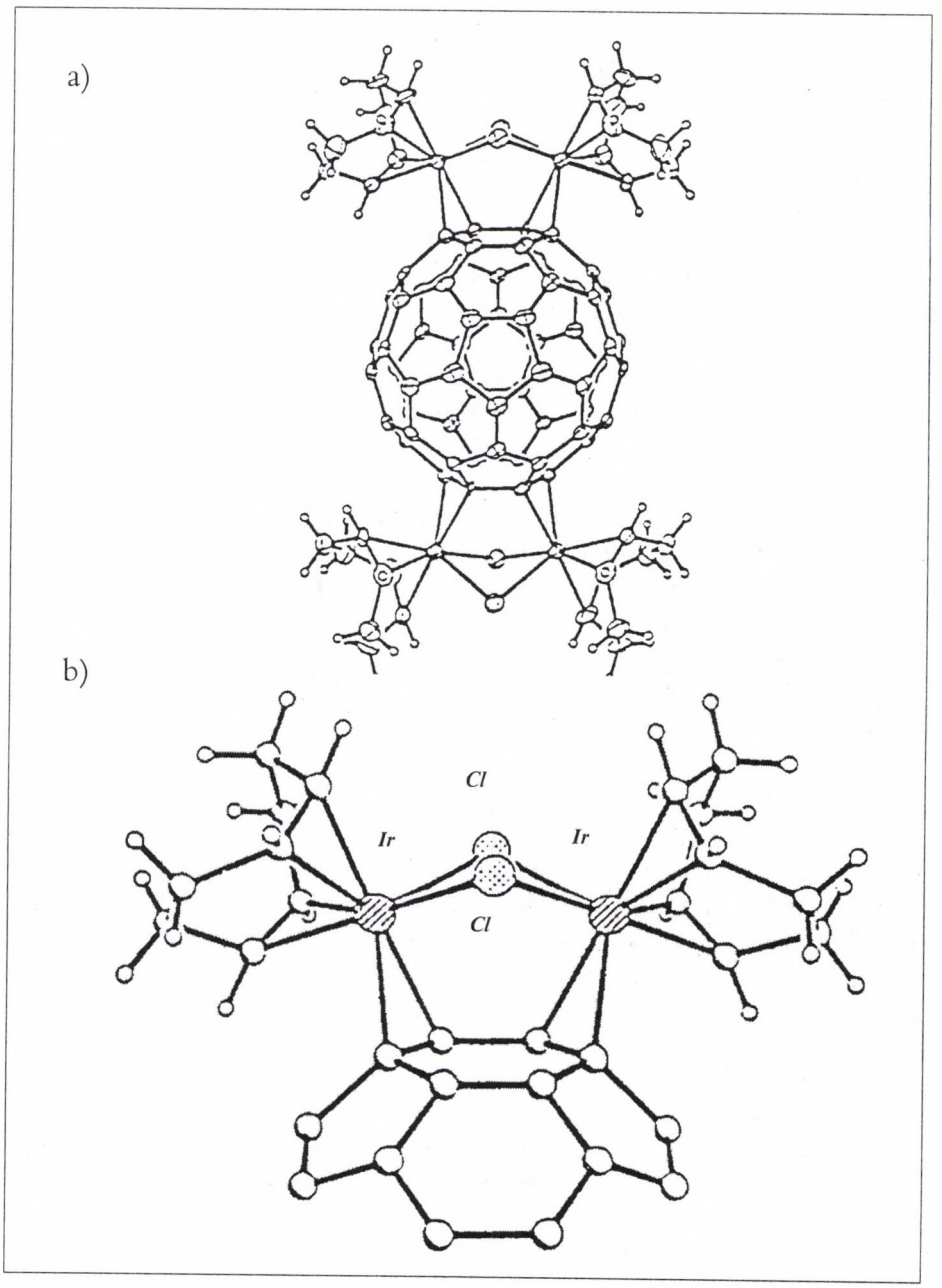
1. ^{193}Ir Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatok

Balch és munkatársai 1991-ben számoltak be arról, hogy előállították a Vaska-féle komplex és a buckminsterfullerén adduktumját, a kloro-(karbonil)-bisz(trifenil-foszfin)-buckminsterfullerén-irídiumot:



2. ábra. A (η^2-C_{60})Ir(CO)Cl(PPh_3)$_2$ perspektivikus képe

(η^2-C_{60})IrCl(CO)(PPh_3)$_2$ [9]. A vegyület szerkezetét a *2. ábra* szemlélteti. Az általuk elvégzett szerkezetvizsgálat eredménye azt mutatta, hogy a fullerén két hatos gyűrűjének közös C-C atompárja koordinálódik a Vaska-féle komplex [10] központi irídiumatomjához. A η^2 kötésben az Ir-C távolság 219 pm, míg a C-C távolság 153 pm, és a C-Ir-C kötésszög 41° nagyságú. A komplex további kötéstávolságai: Ir-P 238 pm, Ir-Cl 240 pm értékek, míg a P-Ir-P 113,3°, Cl-Ir-C(CO) 179,6° szöget zárnak be. A sík-



3. ábra. A $C_{60}\{Ir_2Cl_2(1,5\text{-}COD)_2\}_2$ perspektivikus képe (a). Egy kinagyított rész (b) külön látható

négyzetes geometriájú Vaska-féle komplexben a két trifenil-foszfin transzhelyzetű, azonban a buckminsterfullerénnel képezett vegyületben sztérikus okok miatt közel cisz helyzetűvé deformálódnak. Így az ekvatoriális síkban helyezkedik el a két trifenil-foszfin P-atomja és a buckminsterfullerén két kötésbeli C-atomja, a karbonilcsoport és a klóratom pedig axiális helyzetű ligandummá válik.

Mivel a P-Ir-P kötésszög közel háromszorosa a C-Ir-C szögértékének, így a buckminsterfullerén adduktum erősen torzult oktaéderes geometriájú, szinte trigonális bipiramissá torzul.

Hogy a Mössbauer-spektrumok alapján jobban megértsük a (η^2-C_{60}) hatását az irídium elektronszerkezetére, ezért, összehasonlításul a Vaska-komplex és tetraciano-etilén adduktumját is elkészítettük, és felvettük Mössbauer-spektrumát.

Rasinkangas és munkatársai 1993-ban számoltak be egy újabb, általuk előállított irídiumfullerén vegyületről, a di-μ-kloro-bisz(1,5-ciklooktadién)-diirídiumnak a buckminsterfullerénnel képzett adduktumáról: $C_{60}[Ir_2Cl_2(1,5\text{-}COD)_2]_2$ [11]. A vegyület perspektivikus képét a *3. ábra* mutatja be.

Az általuk elvégzett egykristály röntgensugár-diffrakciós mérések azt mutatták, hogy az irídium és a C_{60} szénatomjai közötti távolságok a 220–223 pm intervallumba esnek, és a két irídiumatom közötti távolság 346,5 pm.

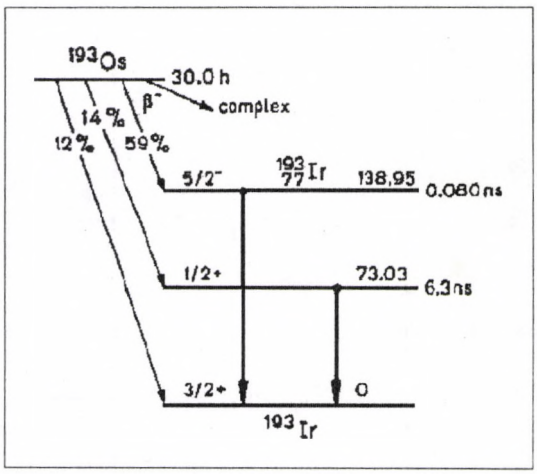
1.1. A felhasznált anyagok készítése

A Vaska-féle komplexet standard irodalmi eljárás alapján készítettük el, irídium(III)-triklorid-trihidrátból, átkristályosított trifenil-foszfinból és frissen desztillált dimetil-formamidból [12]. A buckminsterfullerén adduktum szintézisére a Balch és munkatársai [9] által közölt eljárást használtuk fel. Eszerint nitrogén-atmoszférában a C_{60} bíborszínű, ekvimolekuláris benzolos oldatát adtuk a Vaska-komplex sárga színű benzolos oldatához. A keletkezett mélybarna oldatból barnásfekete kristályok formájában jött létre az öt benzomolekulát is tartalmazó (η^2-C_{60})Ir(CO)Cl(PPh_3)$_2$·$5C_6H_6$.

A tetraciano-etilén komplexeket szintén ekvimolekuláris mennyiségű kiindulási anyagok benzolos oldataiból választottuk le nitrogén-atmoszférában [13].

Az $Ir_2Cl_2(COD)_2$ prekurzor előállításához az irodalomban található rutinmódszert használtuk [14]. Ebből 272 mg-ot adtunk nitrogén-atmoszférában, egy 148 mg C_{60}-at tartalmazó 100 cm^3-es benzolos oldathoz. A homogén oldatból, 50 °C-on, nitrogénárammal párologtattuk el a ben-

zolt. A maradék 15 cm^3-es oldatból 407 mg $C_{60}[Ir_2Cl_2(COD)_2]_2 \cdot 2X_6H_6$ terméket lehetett leszűrni.



4. ábra. A ^{193}Ir-mag bomlási sémája

1.2. A ^{193}Ir Mössbauer-spektroszkópiája

A ^{193}Ir a ^{193}Os leányeleme, és a bomlási sémát a *4. ábra* szemlélteti. Ebből látható, hogy a ^{193}Os közepes élettartama 30 óra, és ez azt jelenti, hogy a sugárforrást minden mérés után, nagy fluxusú reaktorban ($>10^{14}$ neutron $s^{-1}cm^{-2}$) fel kell aktiválni. A mi esetünkben ez a Garchingban (Németországban) működő kutatóreaktorban történt.

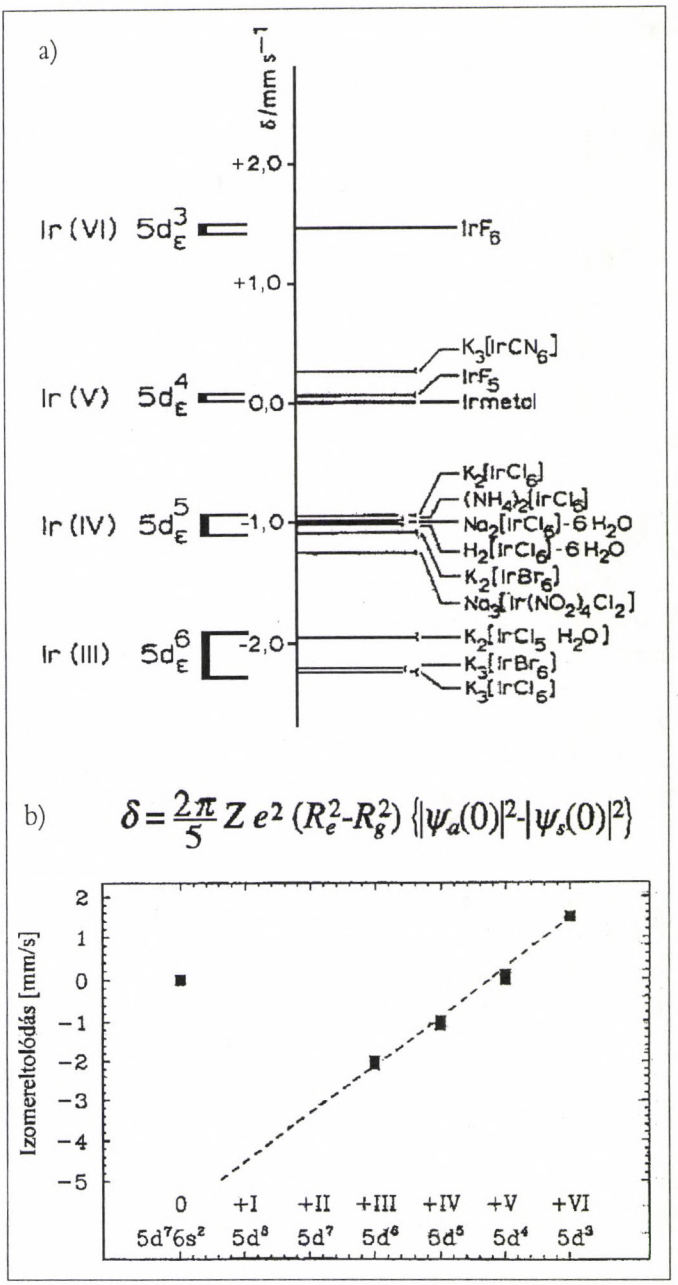
Az ^{193}Ir-mag 73 keV-es gamma-sugárzásával 4,2 K hőmérsékleten történtek a mérések. A Mössbauer-forrás hexagonális szerkezetű ^{193}Os-fém volt, amelynek a kvadrupólus-felhasadása 0,48 mm/s. Ezért a tanulmányozott minták kvadrupólus-dublettjeinek egyedi sávjai nem írhatók le egyszerű Lorentz-függvénnyel, és ezt a tényt figyelembe vettük az illesztési eljárások során.

Az *5/a* és *5/b ábra* bemutatja a Mössbauer-spektrumok izomereltolódása és az irídium oxidációs állapota közötti kapcsolatot [15].

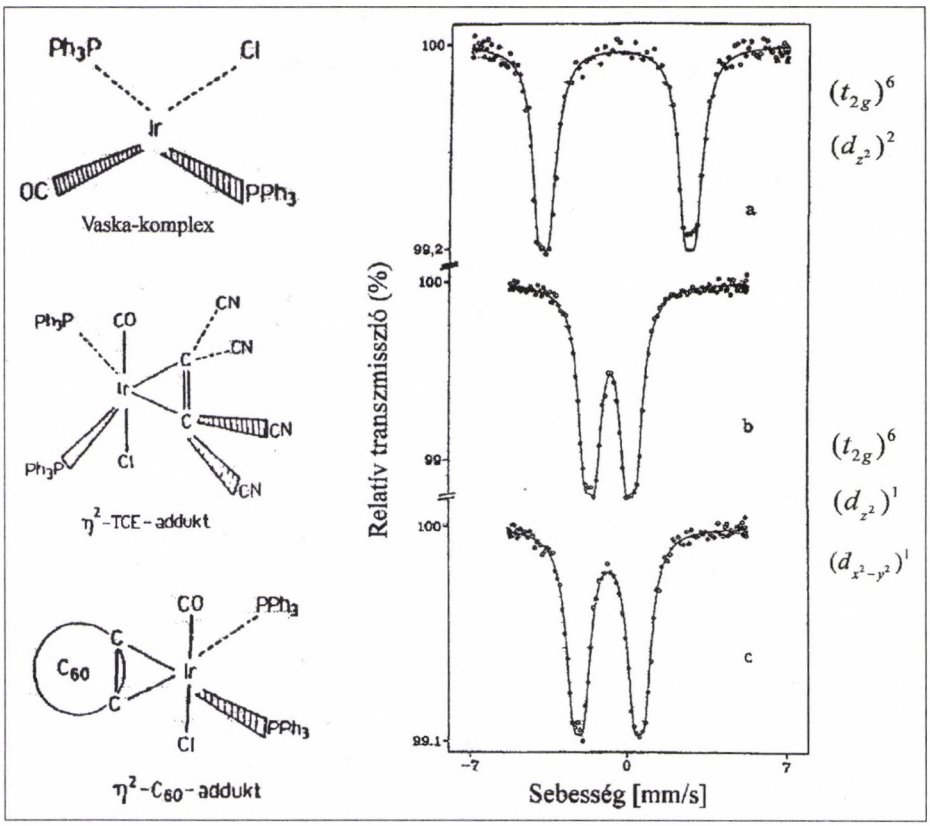
Az ábra alapján látható, hogy az izomereltolódás értéke nő (pozitív irányban), ha a d-elektronok száma csökken. Ez az eredmény azt is jelzi, hogy a $\Delta R/R$ arány (a Mössbauer-aktív atommag sugarának relatív változása a gerjesztés hatására) a ^{193}Ir-magban pozitív.

1.3. A mérési eredmények és azok értékelése

Megmértük a kloro-karbonil-bisz(trifenil-foszfin)-buckminsterfullerén-irídium (KKTFBI) Mössbauer-színképét, és újramértük a Vaska-féle komplexet és annak a tetraciano-etilén (TCE) adduktumját, a kloro-(karbonil)-bisz(trifenil-foszfin)-(tetraciano-etilén)-irídium Mössbauer-színképét is, hogy ezen mérések révén gondosabb összehasonlítást és értékelést adhassunk.



5. ábra. A ^{193}Ir (73 keV) izomereltolódása az oxidációs állapot (a) és az elektronszerkezet (b) függvényében (δ-izomereltolódás)

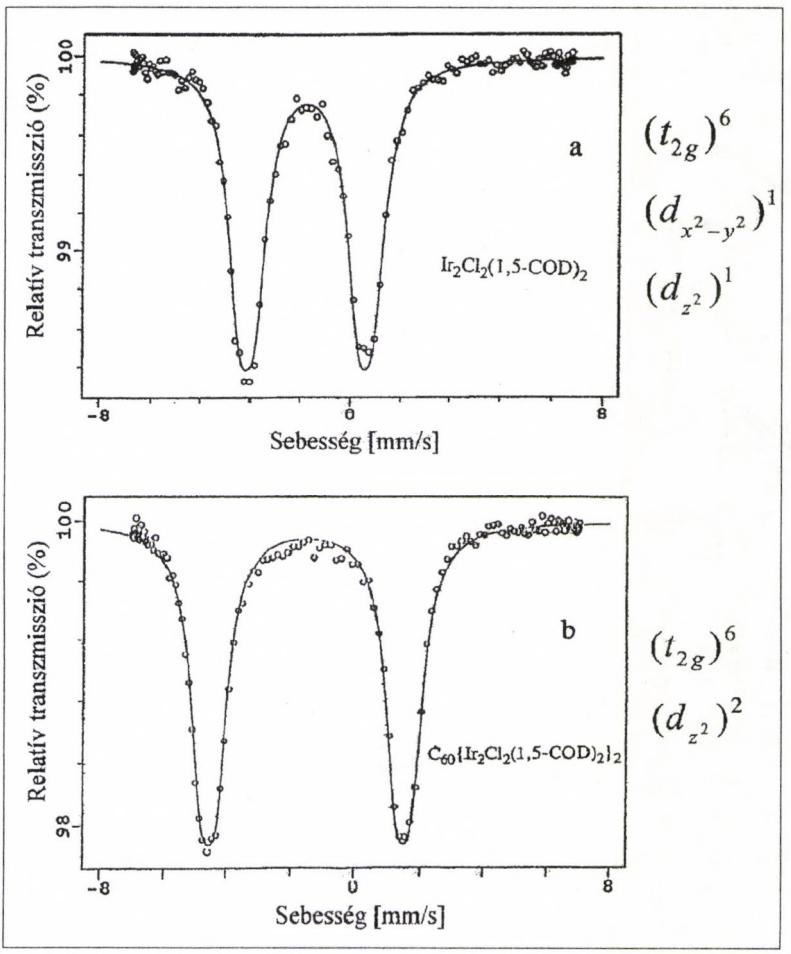


6. ábra. A Vaska-komplex és adduktumjainak ^{193}Ir Mössbauer-spektrumai
a) $IrCl(CO)(PPh_3)_2$; b)$IrCl(\eta^2\text{–TCE})(CO)(PPh_3)_2$; c) $IrCl(\eta^2\text{–}C_{60})(CO)(PPh_3)_2 \cdot 5C_6H_6$

Felvettük a di-μ-kloro-bisz(1,5-ciklooktadién)–diirídium (KCOI) Mössbauer-spektrumát, és ennek a buckminsterfullerénnel képzett adduktumáról (KCOIB) is készült Mössbauer-felvétel.

A spektrumokat a *6. ábra* [16] és a *7. ábra* [17] mutatja be. A Mössbauer-paramétereket az *1. táblázat* foglalja össze. A KKTFI-t több szerző is megmérte előttünk [18–20], a KKTFI-TCE-re vonatkozóan pedig egy korábbi eredményt találtunk [21]. Ezek a mérések a hibahatáron belül megegyeztek az *1. táblázat*ban közölt eredményeinkkel.

A KKTFI-nek elektronszívó olefinekkel képzett adduktumaiban az infravörös spektroszkópia segítségével mérhető CO-nyújtási frekvenciát, ν(CO), szokták használni annak jelzésére, hogy milyen mértékű a fém → olefin irányú elektronelszívás [9, 10]. A KKTFI -ben ez az érték ν(CO) = 1953 cm^{-1}, és ez



7. ábra. A di-μ-kloro-bisz(1,5-ciklooktadién)-diirídium és fullerénnel képzett adduktumjának ^{193}Ir Mössbauer-spektruma

a) $\{Ir(\mu\text{-}Cl)(COD)\}_2$; b) $\{[Ir(\mu\text{-}Cl)(COD)]_2\}_2 \cdot (\mu\text{-}C_{60}) \cdot 2C_6H_6$

nő egy elektronszívó ligandum hatására, jelezve, hogy a központi fématom elektrondonáló képessége csökken a CO nemkötő π-pályájának irányában.

A KKTFI-TCE és a KKTFI-C_{60} adduktumokban a mért ν(CO) értékek rendre 2057 cm^{-1} és 2014 cm^{-1} értéknek adódtak [9], és ezekből az értékekből arra lehetett következtetni, hogy a C_{60} valamivel gyengébb elektronakceptor, mint a TCE. Ezek az adatok fontos támpontot adnak a mért Mössbauer-spektroszkópiai adatok értelmezéséhez.

1. táblázat

A mért ^{193}Ir Mössbauer-spektrumok paraméterei

A tanulmányozott minta-felhasadás	Izomer-eltolódás* mm/s	Kvadropólus-felhasadás mm/s
$IrCl(CO)(PPh_3)_2$ (KKTFI)	+ 0,2 ± 0,01	6,52 ± 0,03
$IrCl(\eta^2\text{-TCE})(CO)(PPh_3)_2$ (KKTFI-TCE)	– 0,19 ± 0,01	1,84 ± 0,02
$IrCl(\eta^2\text{-}C_{60})(CO)(PPh_3)_2 \cdot 5C_6H_6$ (KKTFIB)	– 0,26 ± 0,01	2,71 ± 0,02
$\{Ir(\mu\text{-Cl})(COD)_2\}_2$ (KCOI)	– 0,88 ± 0,01	3,81 ± 0,015
$\{[Ir(\mu\text{-Cl})(COD)]_2\}_2 \cdot (\mu\text{-}C_{60}) \cdot 2C_6H_6$ (KCOIB)	– 0,98 ± 0,01	6,18 ± 0,01

* A fém Ir-ra vonatkoztatva

A tiszta KKTFI komplex Mössbauer-spektruma a *6/a ábrán* látható. A mért izomereltolódás szokatlanul alacsony, közel van a nullához, tehát a fémirídiumra vonatkozó értékhez. Az ionos, oktaéderes irídiumvegyületekre vonatkozó izomereltolódás-értékek, az oxidációs állapot függvényében, az *5. ábrán* vannak bemutatva [15]. Ha ezeket az értékeket a d^8s^0 konfigurációra extrapolálnánk, akkor egy – 4 mm s^{-1} körüli izomereltolódás-értéket kellene kapnunk. Az ehhez az extrapolált értékhez képest jelentősen pozitívabb mért érték (~ 0 mm s^{-1}) azt jelzi, hogy a 6s pályán jelentős a populáció. Ez a mérési eredmény az 5d és a 6s pályák hibridizációjával értelmezhető, ugyanis mindkét pálya az irreducibilis négyzetessík (D_{4h}) szimmetriához tartozik.

A fentebb említett vibrációs adatok azt jelzik, hogy a CO nyújtási frekvenciájával detektálható d-elektronsűrűség az anya-komplexhez (Vaska) képest csökken a KKTFI adduktumokban. Ily módon azt lehetne várni, hogy az izomereltolódás értéke megnő az adduktumokban a KKTFI-hez képest. Ezzel szemben a mérések azt mutatták, hogy az izomereltolódás-értékek negatív irányban változtak (– 0,26 mm s^{-1} a KKTFI-C_{60}-ban és 0,20 mm s^{-1} a KKTFI-TCE esetén). Ez az eredmény úgy magyarázható, hogy a 6s pályán az elektronsűrűség csökken az adduktumokban, és ez túlkompenzálja a π-viszontkoordináció hatását, amely csökkenti a d-elektronok sűrűségét, illetve a d-elektron árnyékoló hatását. A 6s elektronok sűrűségének csökkentése érthető, ha figyelembe vesszük, hogy az adduktumokban lévő torzult oktaéder szimmetriája csökkenti az 5d-6s hibridizációt, a KKTFI-ben lévő négyzetessík szerkezetéhez képest. Mindazonáltal a 6s pálya betöltöttsége még jelentős a KKTFI-TCE adduktumban. (Az *5. ábra*

alapján látható, hogy az üres 6s pályának sokkal negatívabb izomereltolódás-értéket kellene eredményeznie.) Egy ideális oktaéderes szimmetria nem engedne meg s-d hibridizációt, így fel kell tételezni, hogy a viszonylag nagy s-elektronsűrűség oka az, hogy az adduktumokban az 0_h szimmetria erősen torzult. Továbbá még figyelembe kell venni azt is, hogy a két elektrongazdag foszfincsoport is növeli a 6s pálya elektronsűrűségét a KKTFI-ben és az adduktumokban egyaránt.

Az irídiumion körüli koordinációs geometria nagyon hasonló a TCE és C_{60} adduktumokban. Mindkét molekula kétfogú ligandumként (η^2) kapcsolódik a központi irídiumhoz [9, 22]. Ugyancsak hasonlóan nagy az elektronaffinitása a TCE-ben lévő két központi szénatomnak (a négy cianocsoport hatására) és a C_{60} szénatomjainak egyaránt [23]. Mivel a C_{60} és a TCE egyaránt lényegesen gyengébb σ-donor, mint a két foszfinligandum, feltehető, hogy az irídiumban az „s" elektronsűrűség összemérhető a kétféle adduktumban, és az izomereltolódásban mért kis különbség a „d" pályák betöltöttségében fellépő különbségekre vezethető vissza. Ugyanis a KKTFI-TCE izomereltolódása egy kissé kevésbé negatív (– 0,20 mm s^{-1}), mint a KKTFI-C_{60}-ban mérhető ilyen érték (– 0,26 mm s^{-1}), és a TCE erősebb d-elektron akceptor, mint a C_{60}. [Ez a sorrend összhangban van a korábban említett ν(CO) adatokkal.]

Végül tekintsük át a kvadrupólusfelhasadás-értékeket. Formálisan a központi Ir-atom oxidációs állapota +1 (kötőpályáinak szerkezete $5d^86s^0$). Az *1. táblázat*ban feltüntetett nagy kvadrupólus-felhasadás (6,5 mm s^{-1}) az alacsony spinállapotú d^8 konfigurációval, illetve az üres ($d_{x^2-y^2}$) pályával magyarázható, ugyanis ez az elektronszerkezet jellemző a VIII-as csoport fémionjainak négyzetes-planáris koordinációs vegyületeire. A két adduktumban mért érték (KKTFI-TCE: 1,8 mm s^{-1} és KKTFI-C_{60}: 2,7 mm s^{-1}) lényegesen kisebb, mint az alapvegyületben talált érték. Ez a nagy különbség azzal magyarázható, hogy az e_g pályák nagyjából egyformán vannak betöltve az adduktumokban: $(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^1$, míg a Vaska-komplex elektronszerkezetére a $(t_{2g})^6(d_{z^2})^2$ formalizmust használhatjuk.

Mérési eredmények azt mutatták, hogy a KKTFI adduktumokban nőtt a kvadrupólus-felhasadás, ha csökkent a η^2 szubsztituens π-akceptor-képessége [16], tehát minél kisebb a η^2 ligandum π-akceptor-intenzitása, annál inkább nő a töltéssűrűség az ekvatoriális síkban. A KKTFI-C_{60}-ra vonatkozó nagyobb kvadrupólus-felhasadás (a KKTFI-TCE-hez képest) a C_{60} gyengébb π-akceptor-képességére utal (a TCE-hez képest). Ez a modell összhangban van a Mössbauer-izomereltolódás értékének és a CO-nyújtási frekvenciák fentebb tárgyalt kapcsolatával.

A ciklooktadiénes mintákra vonatkozó mérési eredményeket értékelve, a következőket kell végiggondolnunk. A KCOI prekurzorban az irídium körüli szimmetria közelítőleg sík-négyzetes [24], tehát hasonló a Vaska-komplex szimmetriájához. Mégis a kvadrupólus-felhasadás értéke lényegesen kisebb a KCOI-ben (3,81 mm s^{-1}) [25], mint a KKTFI-ben (6,18 mm s^{-1}). Ennek az adja magyarázatát, hogy az előbbiben sokkal gyengébb a szigma-lazító kölcsönhatás a ciklooktadién és a két klorid között, mint az utóbbiban a foszfinligandumok és a karbonilklorid között. Így a KCOI-ben könnyebben kialakul a $(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^1$ szimmetrikusabb töltéseloszlás, mint a KKTFI-ben.

A ciklooktadién gyengébb szigmadonációja a 6s pályára abban is megnyilvánul, hogy az izomereltolódás értéke jóval kisebb (– 0,88 mm s^{-1}), mint a foszfinligandumok esetén (+ 0,2 mm s^{-1}).

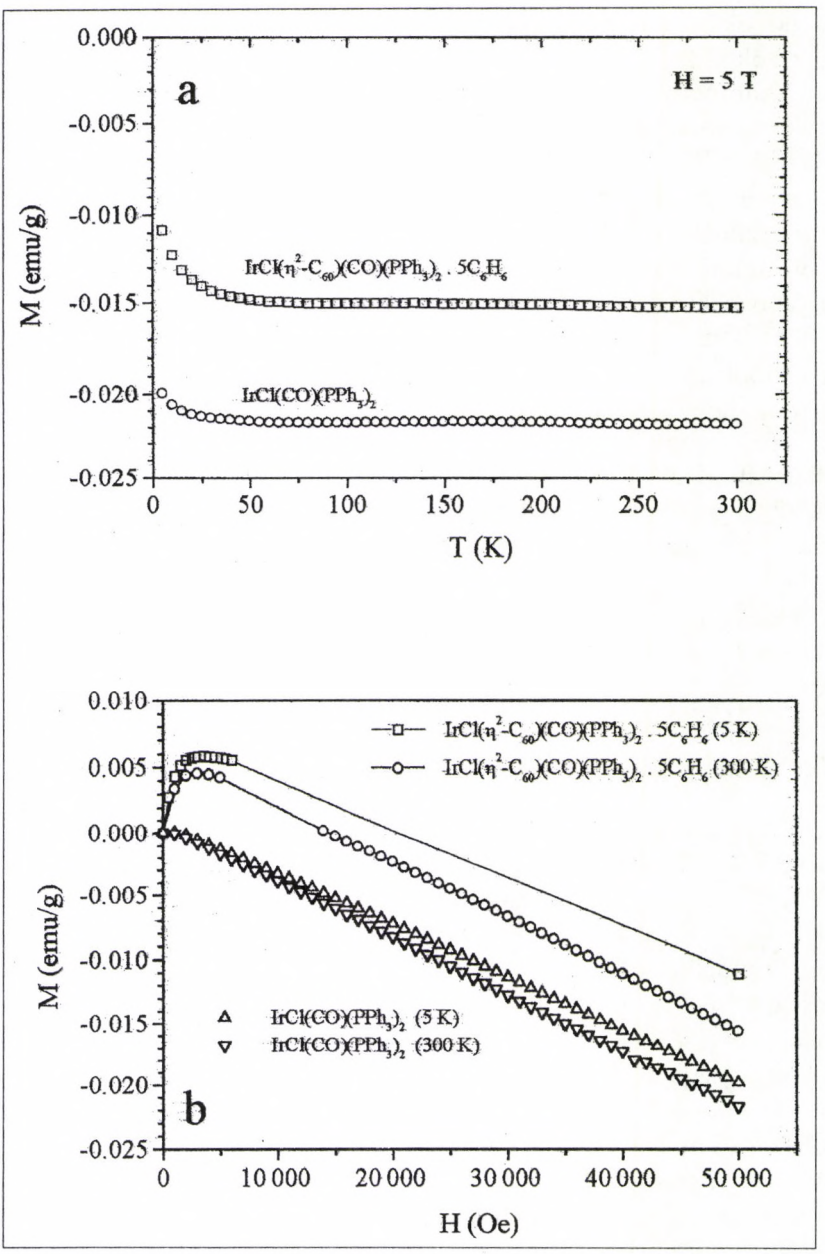
Ha aztán a KCOI-ból adduktumot képezünk: KCOIB, akkor a $(d_{x^2-y^2})^1$ pálya töltése erősen delokalizálódik a π-akceptor fullerén irányába, ami csökkenti a töltéseloszlás szimmetriáját, tehát megnő a kvadrupólus-felhasadás.

Az elektronkonfigurációra vonatkozó feltevésünket mágneses méréssel is igyekeztünk igazolni [26].

1.4. A Vaska-komplex és a Vaska-fullerén adduktum mágneses viselkedésének vizsgálata

Az előző fejezetben feltételeztük, hogy a Vaska-komplexben mért nagy kvadrupólus-felhasadás (~ 6,5 mm s^{-1}) a szingulett elektronszerkezetet $[(t_{2g})^6(d_z^2)^2]$ jelzi, míg az adduktumokban erősen lecsökkent ΔE_Q értékek (lásd *1. táblázat*) pedig inkább a triplett $(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^1$ elektronszerkezethez rendelhetők. Ennek a munkahipotézisnek az igazolására mágneses méréseket végeztünk. SQID (Superconducting Quantum Interference Device) készülékkel megmértük a Vaska-komplex és a Vaska-fullerén adduktum mágnesezettségének hőmérsékletfüggését 5T állandó mágneses térben (*8/a ábra*) és a mágneses tértől való függését 5 K és 300 K hőmérsékleteken (*8/b ábra*).

Mindkét mérés jelzi, hogy a mindkét anyagban lévő nagy hőmérséklet-független diamágneses járulék mellett az adduktumban lényegesen nagyobb az alacsony hőmérsékleten megjelenő paramágneses járulék. A Curie–Weiss-törvény illesztésével számolható Bohr-magneton értékek $\mu_{eff} = 0{,}047$ és $\mu_{eff} = 0{,}127$ a Vaska-komplexre, illetve a Vaska-fullerén adduktumra vonatkozóan. Ha figyelembe vesszük, hogy a tiszta triplett állapothoz



8. ábra. Az $Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$ és az $IrCl(\eta^2\text{-}C_{60})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2 \cdot 5C_6H_6$ mágnesezettségének függése a hőmérséklettől (5T állandó mágneses térben) (a) és a mágneses tértől (állandó 5 K és 300 K hőmérsékleten) (b) [26]

μ_{eff} = 2 Bohr-magneton érték tartozna, azt kell feltételeznünk, hogy a ΔE_Q értékek változása nem tiszta szingulett-triplett állapotátbillenést jelez, hanem csak elektronszerkezet-változási tendenciákat.

Meg kell jegyezni, hogy a *8/a* és *8/b ábrá*kon bemutatott eredmények értékeléséből gyenge ferromágneses járulék és antiferromágneses kölcsönhatás is látszott. Ezek is hatással lehetnek a meghatározott Bohr-magneton-értékekre. A tisztább kép eléréséhez további mérésekre és a kristályszerkezet és a mágneses tulajdonságok összehasonlítására lesz szükség.

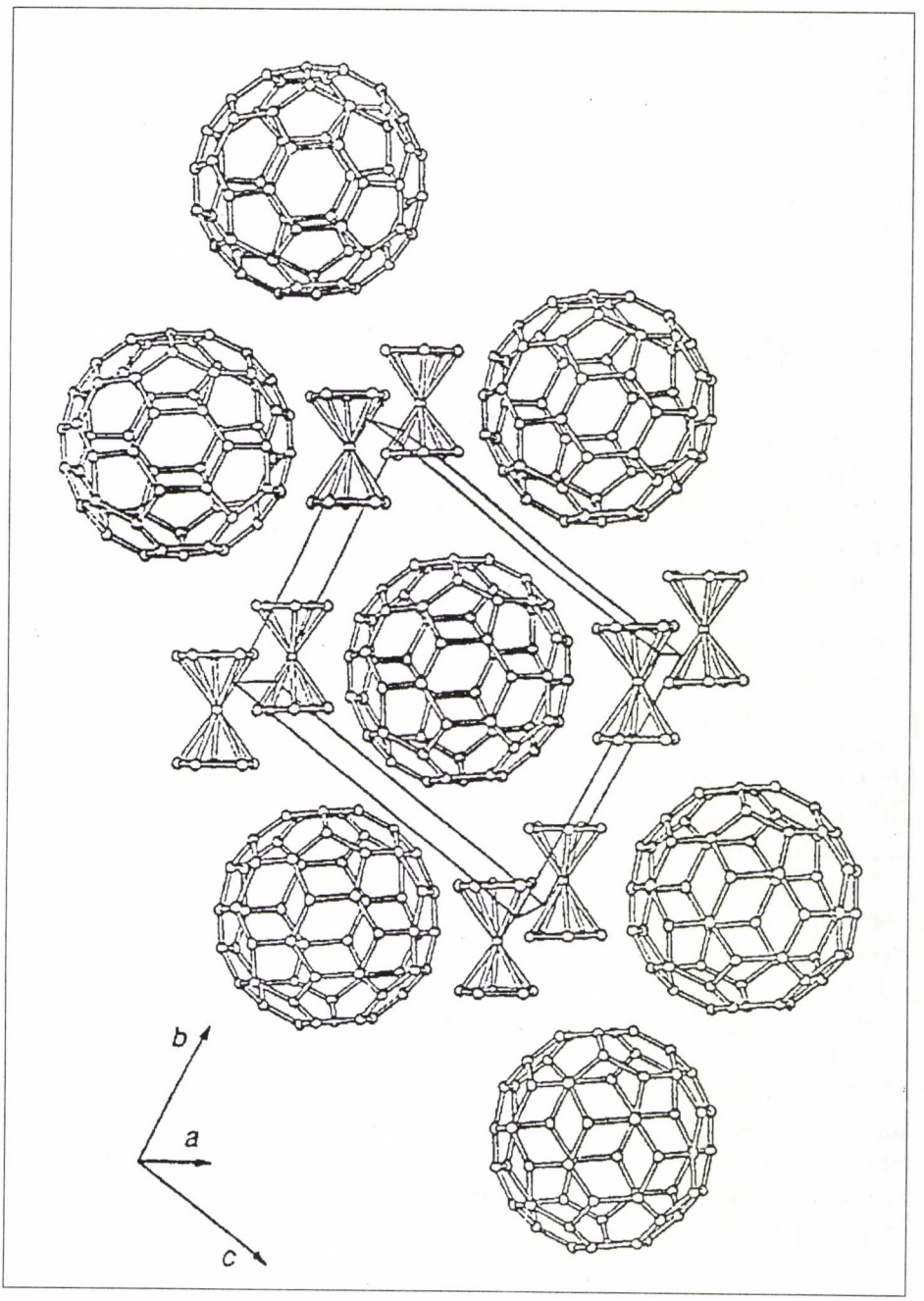
2. ^{57}Fe Mössbauer-mérések

Az első megbízható eredményekről ebben a témakörben Misof és szerzőtársai számoltak be [27]. Nagy energiájú vasionokat implantáltak C_{60} és C_{70} fullerénekbe, és az úgynevezett „in-beam" Mössbauer-spektroszkópia segítségével tanulmányozták a vasbeépülés helyzetét. A Mössbauer-paraméterek alapján arra következtettek, hogy az intersticiálisan beépülő vasatomok jelentős része két ötös gyűrű között helyezkedik el, és a vasatomoknak hasonló szerkezete alakul ki, mint a két ciklopentadién között lévő vasnak a ferrocénben.

A $C_{60}Fe(CO)_4$ előállítását Douthwaite és szerzőtársai írták le először [28], és a Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatokat két laboratóriumban is elvégezték [29, 30]. A Mössbauer-paraméterek igen közel estek a maleinsav-anhidrid-$Fe(CO)_4$-ben mért értékekhez, és így a szerzők feltételezik, hogy a fullerén két, kettős kötéssel összekapcsolódó szénatomja koordinálódik a vashoz.

A fullerén(ferrocén)$_2$ molekulakristályt Crane és munkatársai preparálták elsőként [31], és mi ennek a komplexnek a Mössbauer-vizsgálatát végeztük el.

Ebben a munkában az ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálata útján arra a kérdésre kerestük a választ, hogy miként befolyásolja a C_{60}(ferrocén)$_2$ komplexben a fullerén az ^{57}Fe-magok kémiai környezetét. Hogy teljesebb képet kapjunk a ferrocénhez csatlakozó ligandumoknak az ^{57}Fe-magra kifejtett hatásáról, méréseket végeztünk a dekametil-ferrocén vegyületen is, valamint eredményeinket összevetjük a ferrocénvegyületen végzett Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatok eredményeivel.



9. ábra. A $C_{60}(ferrocén)_2$ szerkezeti elrendeződése a bc síkban

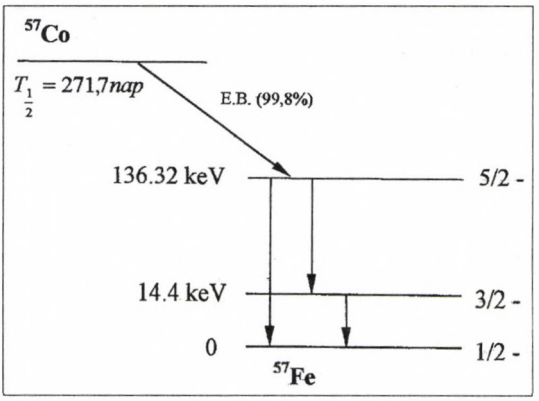
2.1. A vizsgált minták készítése

A $C_{60}(C_5H_5)_2Fe_2$ *komplexet* J. D. Crane és munkatársai által leírt módon [31] állították elő. Az előállítás a C_{60} és ferrocén 2 : 1 térfogatarányú telített benzolos oldatának 2-3 napig történő kikristályosítása útján történt. Az így nyert kristályok szerkezetének azonosítása egykristály-röntgendiffraktometriai vizsgálat útján történt [31], és az eredményt a *9. ábra* szemlélteti.

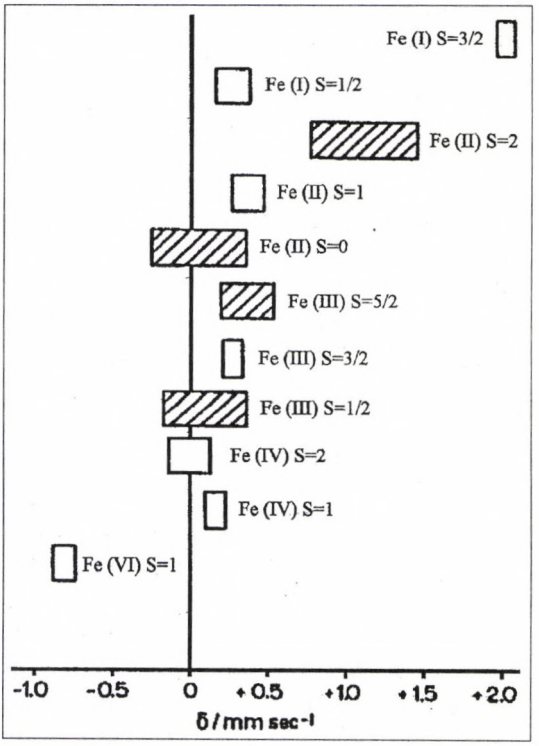
A dekametil-ferrocén előállítása a King és Bisnett [32] által leírt módon történt. Az így kapott vegyület további tisztításra került dietil-éterben való feloldás és újrakristályosítás útján. Röntgen- [33, 34] és elektrondiffrakciós [35] vizsgálatok szerint az Fe-C és C(Cp)-C(Cp) kötéstávolságok azonosak a dekametil-ferrocén és ferrocén vegyületekben.

2.2 ^{57}Fe Mössbauer-mérések

A gerjesztett állapotú vas-57 a kobalt-57 nuklidból keletkezik elektronbefogással a *10. ábrán* bemutatott bomlási séma szerint.



10. ábra. Az $^{57}Co \xrightarrow{E.B.} {}^{57m}Fe \rightarrow {}^{57}Fe$ bomlás sémája



11. ábra. Az ^{57}Fe izomereltolódása a vas oxidációs állapotának és spinállapotának függvényében

A minták ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálata transzmissziós geometriában, 10^9 Bq aktivitású ^{57}Co(Rh)-forrás segítségével történt. A megadott izomereltolódás értékek az α-vas szobahőmérsékleten mért izomereltolódásához viszonyítva értendők.

A Mössbauer-spektrumok hőmérsékletfüggésének mérésére egy Leybold típusú kriosztát szolgált. A Mössbauer-spektrumok kiértékelése Lorentz-vonalak illesztése útján a Mosswinn-program [36] alkalmazásával történt.

Vas esetén az izomereltolódás függését az oxidációs állapottól és a spinállapottól a *11. ábra* mutatja be. Ennek alapján megállapítható, hogy a vas-atommag sugara gerjesztett állapotban kisebb, mint alapállapotban: $\Delta R < O$, tehát az atommag helyén lévő elektronsűrűség fordítva arányos az izomereltolódással [6].

2.3. Eredmények és értékelésük

A dekametil-ferrocén- és fullerén(ferrocén)$_2$-minták Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatát több hőmérsékleten is elvégeztük. A kapott Mössbauer-spektrumok valamennyi esetben dekomponálhatóak voltak egyetlen kvadrupólus-felhasadást tükröző dublett feltételezésével. Az egyes hőmérsékleteken megfigyelt Mössbauer-paraméterek [^{57}Fe izomereltolódás (IS) és kvadrupólus-felhasadás (ΔE_Q)] láthatók a *2.* és *3. táblázat*ban, rendre a fullerén(ferrocén)$_2$- és dekametil-ferrocén-minták esetére.

A ferrocén esetében csak szobahőmérsékleti mérést végeztünk, ugyanis a ferrocén Mössbauer-paraméterei az irodalomból már ismertek [30,37,38]. A ferrocén esetére általunk kapott szobahőmérsékleti Mössbauer-paraméterek (IS = 0,451 mm/s, ΔE_Q = 2,378 mm/s) jó egyezésben vannak az irodalmi adatokkal. A ferrocén és származékainak szobahőmérsékleti Mössbauer-spektruma az *12. ábrán* látható.

A ferrocén és C_{60}(ferrocén)$_2$ szobahőmérsékleti Mössbauer-paraméterei nem különböznek jelentősen. Ez arra utal, hogy a ferrocén két π-ciklopentadién (cp) gyűrűje oly mértékben stabilizálja az ^{57}Fe elektronszerkezetét, hogy azt a fullerén már nem képes lényegesen befolyásolni a C_{60}(ferrocén)$_2$ komplexben.

A dekametil-ferrocén esetében tapasztalt alacsonyabb ^{57}Fe izomereltolódás (*3. táblázat*) az elektrondonor metilcsoportoknak tulajdonítható. A metilcsoportok hatásaként a cp gyűrűkön, majd azokon belül az ^{57}Fe-mag 4s elektronpályáján megjelenő többlet-elektrontöltés ugyanis az ^{57}Fe-mag helyén az elektronsűrűség megnövekedését eredményezi, ami az ^{57}Fe izomereltolódás csökkenésében nyilvánul meg.

2. táblázat

A fullerén(ferrocén)$_2$ ^{57}Fe Mössbauer-paramétereinek hőmérsékletfüggése

T[K]	Izomereltolódás mm s^{-1}	Kvadrupólus-felhasadás mm s^{-1}
79,4	0,527	2,375
90,0	0,525	2,371
100,0	0,521	2,367
120,0	0,516	2,366
140,0	0,509	2,362
160,0	0,500	2,361
179,3	0,490	2,362
199,2	0,485	2,367
221,3	0,478	2,376
246,8	0,470	2,391
270,0	0,454	2,393
288,6	0,450	2,391

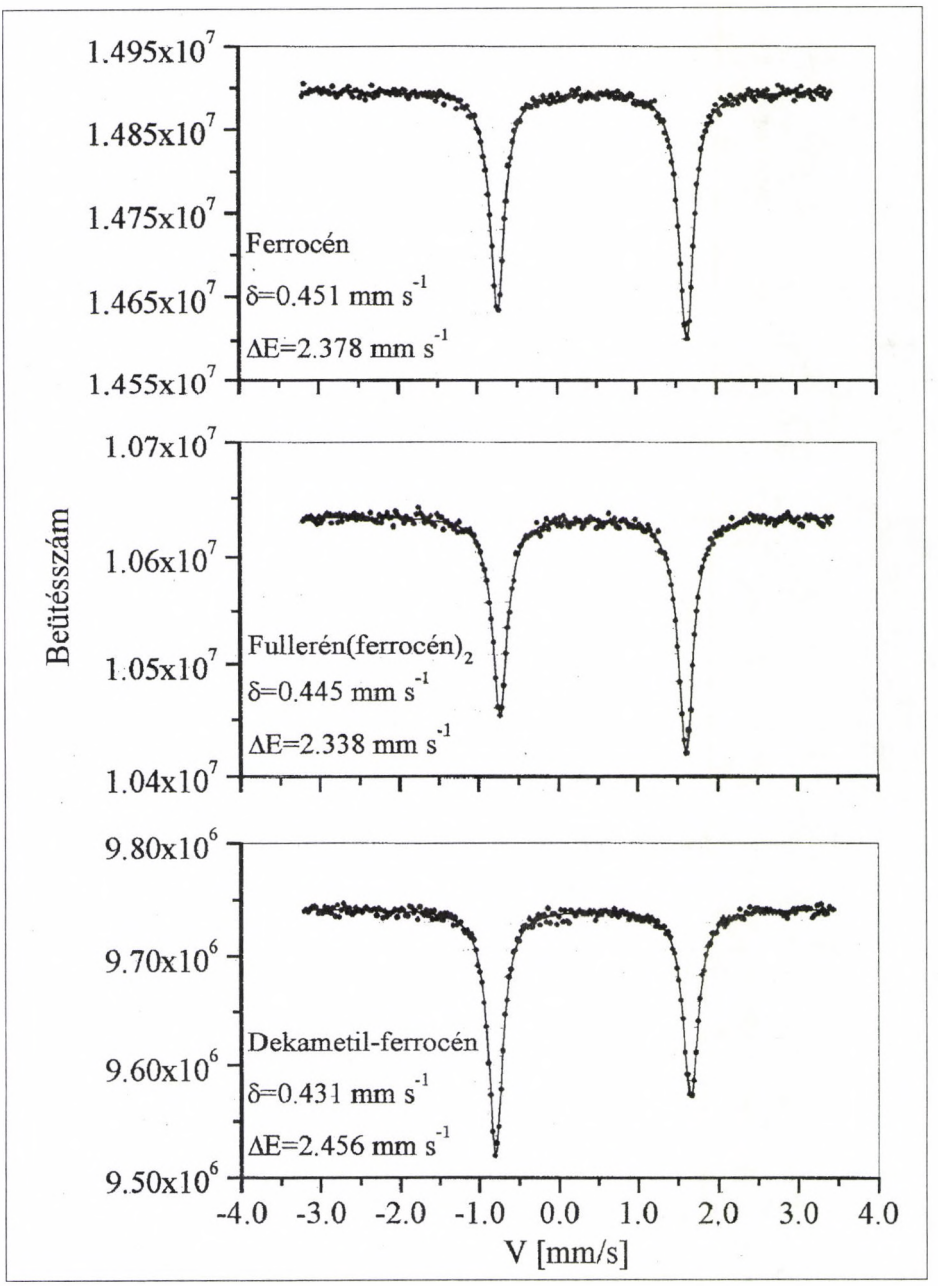
Az izomereltolódás- és kvadrupólusfelhasadás-értékek bizonytalansága rendre 0,001 mm/s és 0,003 mm/s

3. táblázat

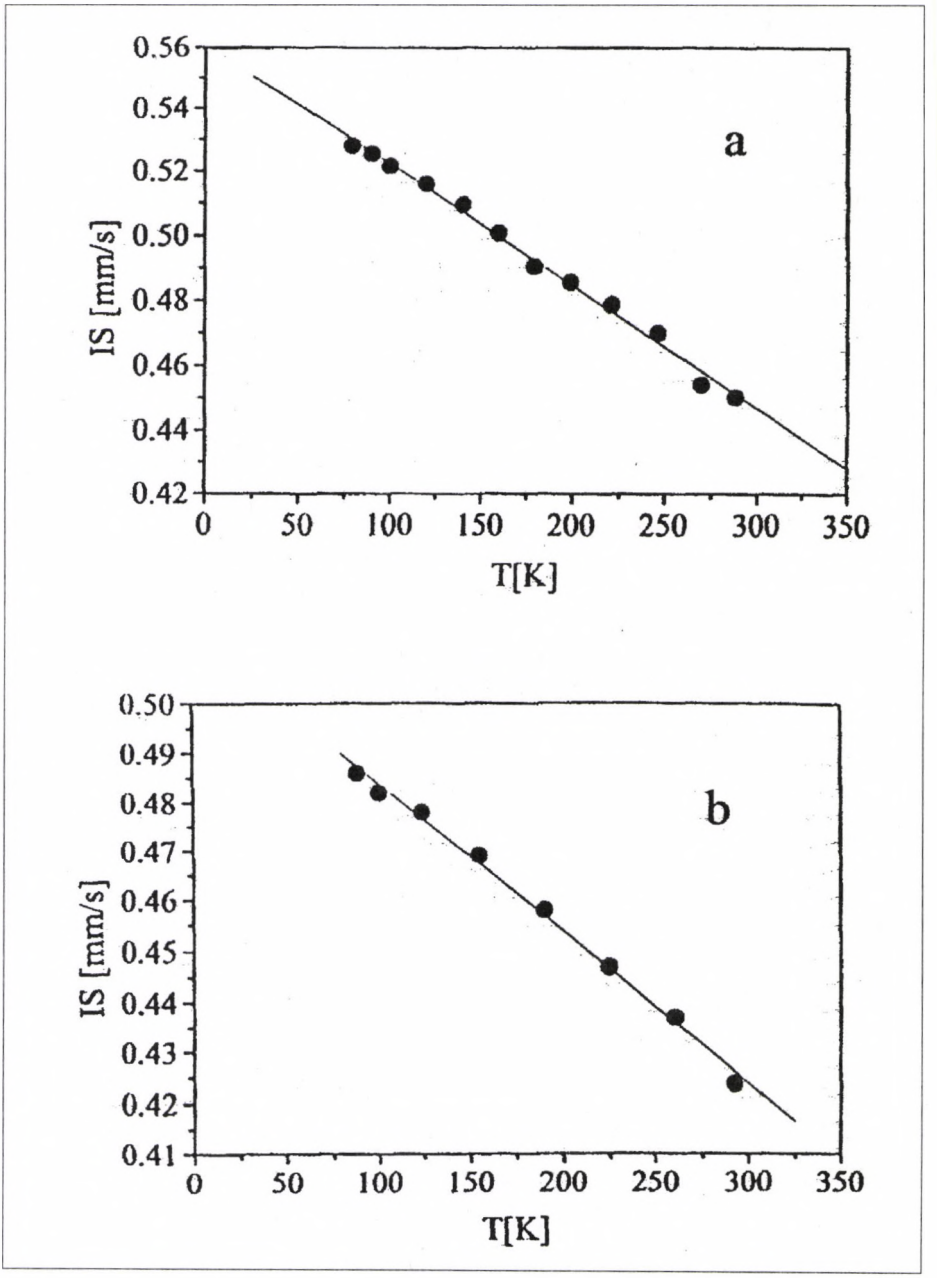
A dekametil-ferrocén ^{57}Fe Mössbauer-paramétereinek hőmérsékletfüggése

T[K]	Izomereltolódás mm s^{-1}	Kvadrupólus-felhasadás mm s^{-1}
88,3	0,486	2,478
100,0	0,482	2,471
124,0	0,478	2,477
155,0	0,469	2,478
190,0	0,458	2,491
224,5	0,447	2,529
260,4	0,437	2,605
292,5	0,424	2,565

Az izomereltolódás- és kvadrupólusfelhasadás-értékek bizonytalansága rendre 0,001 mm/s és 0,003 mm/s



12. ábra. A ferrocén, fullerén(ferrocén)$_2$ és dekametil-ferrocén szobahőmérsékleten felvett ^{57}Fe Mössbauer-spektruma



13. ábra. A fullerén(ferrocén)$_2$ (a), és dekametil-ferrocén (b) ^{57}Fe izomereltolódása a hőmérséklet függvényében

Ugyancsak a metilcsoportok hatásának tulajdonítható a dekametil-ferrocén esetében tapasztalt magasabb ^{57}Fe-kvadrupólus-felhasadás is (*3. táblázat*). A megnövekedett ^{57}Fe-kvadrupólus-felhasadás az elektromos térgradiens megnövekedésére utal az ^{57}Fe-mag helyén.

A *13. ábra* mutatja a fullerén(ferrocén)$_2$ és dekametil-ferrocén ^{57}Fe-izomereltolódásának hőmérsékletfüggését. Ennek a függvénykapcsolatnak az ismeretében lehetőség nyílik az ^{57}Fe-magok *effektív rezgő tömegének* megbecsülésére az egyes vegyületekben. Az *effektív rezgő tömeg* szemléletesen azon atomok összes tömegét jelenti, melyek az ^{57}Fe-maggal együtt rezegnek a szilárdtestben [39].

Az ^{57}Fe effektív rezgő tömegének kiszámításához a másodrendű Doppler-eltolódást, tehát az izomereltolódás hőmérsékletfüggését használjuk fel [39]. Abban a hőmérsékleti tartományban, amiben méréseink készültek, a másodrendű Doppler-eltolódás meredekségére a következő közelítés adható meg:

$$\frac{dIS}{dT} = \frac{-3 \cdot k_B}{M_{vibr} \cdot c}. \qquad (5)$$

A fenti kifejezésben k_B a Boltzmann-állandót, c pedig a fénysebességet jelöli vákuumban. (5) alapján megkaphatjuk az M_{vibr} effektív rezgő tömeg kifejezését mint az ^{57}Fe izomereltolódás hőmérsékletfüggésének függvényét:

$$M_{vibr} = \frac{-3k_B}{c \cdot \frac{dIS}{dT}}. \qquad (6)$$

A fullerén(ferrocén)$_2$-, dekametil-ferrocén- és ferrocénvegyületek esetében (6) alapján számított M_{vibr} tömegértékeket a *4. táblázat* tartalmazza.

4. táblázat

A Mössbauer-spektrumok hőmérsékletfüggése alapján megállapított mennyiségek

Vegyület	IS (0 K) [mm/s]	-dIS/dT [10^{-4} mm/s/K]	-dlnA/dT [10^{-3} K^{-1}]	M_{vibr} [g/mól]	Θ_D [K]	Móltömeg [g/mól]
Fullerén (ferrocén)$_2$	0,560(2)	3,77(10)	5,26(2)	110 ± 2,8	115,7 ± 2,5	806,4
Dekametil-ferrocén	0,514(2)	2,98(8)	9,9(8)	140 ± 4	75 ± 3,2	326,4
Ferrocén*	–	3,9	9,49	107	88	186,4

* A ferrocénre vonatkozó adatok a [30] referenciából valók

Mint az a *4. táblázat*ban látható, a ferrocén- és C_{60}(ferrocén)$_2$-mintákban gyakorlatilag azonos az ^{57}Fe-maghoz tartozó effektív rezgő tömeg (M_{vibr}) értéke. Ez azt mutatja, hogy az ^{57}Fe-atom rezgési állapotára nincs hatással a fullerén jelenléte a C_{60}(ferrocén)$_2$ komplexben. Ez arra utal, hogy a fullerén és ferrocén között nem lép fel *erős* kémiai kölcsönhatás a C_{60}(ferrocén)$_2$ vegyületben.

A dekametil-ferrocén móltömege kevesebb mint fele a C_{60}(ferrocén)$_2$ komplexének, mégis az ^{57}Fe effektív rezgő tömege a dekametil-ferrocénben $\cong$ 30%-kal meghaladja a C_{60}(ferrocén)$_2$ komplexben mért M_{vibr} effektív rezgő tömeg értékét (*4. táblázat*). Ez azt mutatja, hogy a fullerénnel ellentétben a metilcsoportok erős kémiai kötéssel kapcsolódnak a Cp-gyűrűkhöz.

A Mössbauer-effektus lejátszódásának a valószínűsége a szilárdtestben arányos az ún. Mössbauer–Lamb faktorral (*f*). A Debye-modell alapján a Mössbauer–Lamb faktor hőmérséklettől való függésére (6) figyelembevételével a következő kifejezést kapjuk [39]:

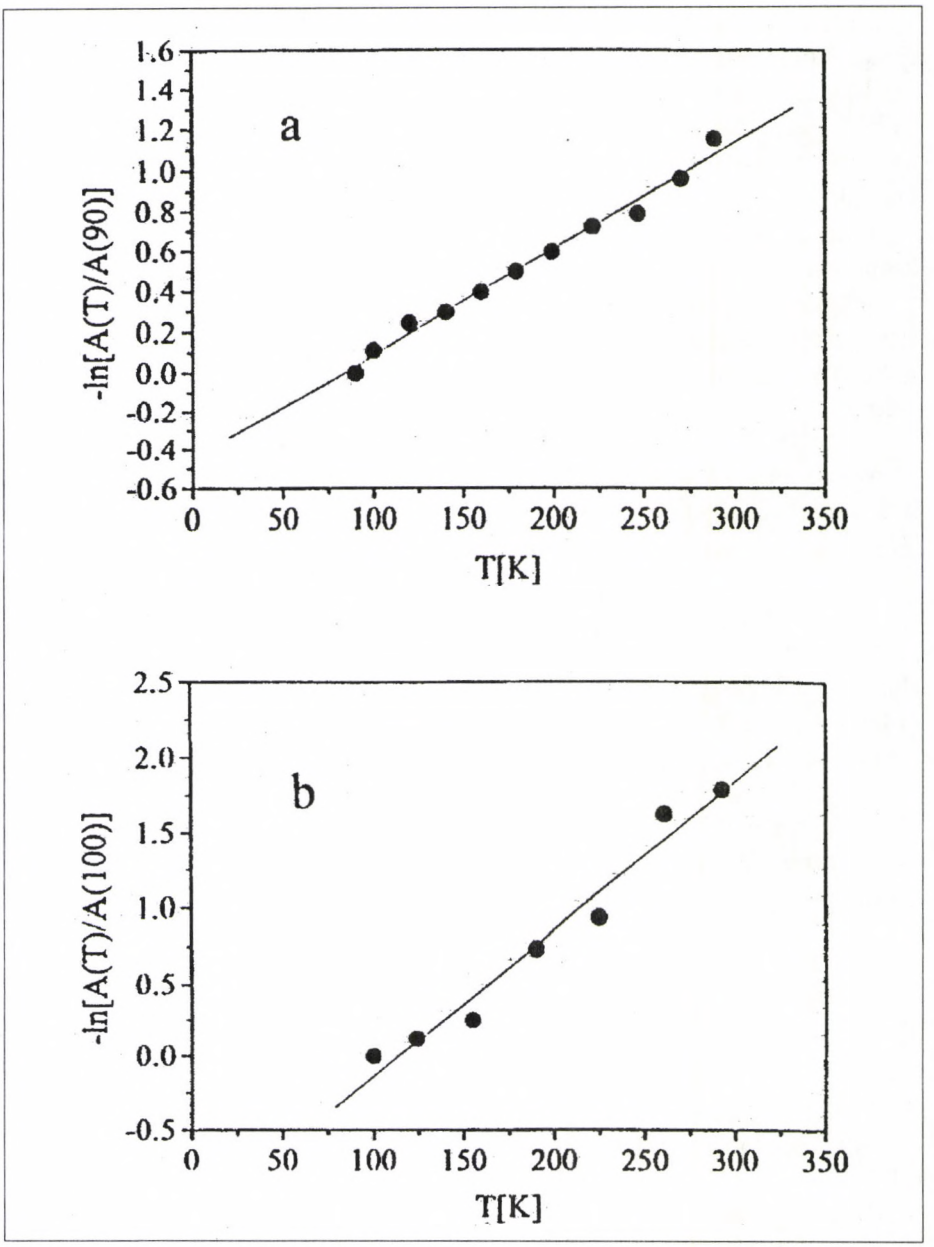
$$\frac{d(\ln f)}{dT} = \frac{-3E_\gamma^2}{M_{vibr} \cdot c^2 \cdot k_B \cdot \Theta_D^2}, \qquad (7)$$

ahol Θ_D a Debye-hőmérsékletet, E_γ pedig a Mössbauer-átmenet energiáját (14,4 keV) jelenti. Tekintettel arra, hogy a Mössbauer-spektrum alatti terület arányos a Mössbauer–Lamb faktorral, a $\frac{d(\ln f)}{dT}$ meredekség közelíthető a méréseink alapján (*14. ábra*) megállapítható $\frac{d(\ln \frac{A(T)}{A(T_0)})}{dT}$ meredekséggel. A fentiek szerint a (7) kifejezés alapján a Debye-hőmérséklet értékére a következő adódik:

$$\Theta_D = \sqrt{\frac{E_\gamma^2 \cdot \frac{dIS}{dT}}{k_B \cdot c \cdot \frac{d(\ln A)}{dT}}}. \qquad (8)$$

A Debye-hőmérsékletre (8) alapján kapott értékek a *4. táblázat*ban láthatók.

Mind a dekametil-ferrocén, mind pedig a C_{60}(ferrocén)$_2$ ^{57}Fe Mössbauer-spektruma *aszimmetrikus* kvadrupólus dublettet tartalmaz. Ennek az aszimmetriának legvalószínűbb okai a mért pormintában esetleges textúra jelenléte vagy a Goldanskii–Karyagin effektus lehetnek [6]. Utóbbi az ^{57}Fe-mag rezgési amplitúdójának térbeli anizotrópiája miatt léphet fel.

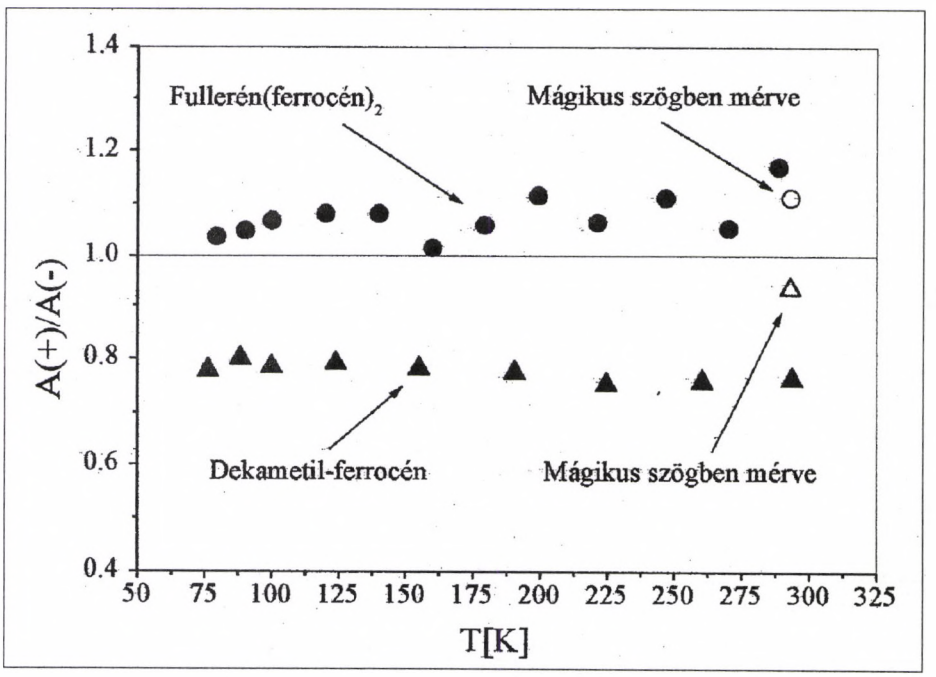


14. ábra. Az ^{57}Fe Mössbauer-spektrum alatti relatív terület, A(T), a hőmérséklet exponenciálisan csökkenő függvénye mind a fullerén (ferrocén)$_2$ (a), mind pedig a dekametil-ferrocén (b) esetében

Míg az úgynevezett mágikus szögben történő méréssel (amikor a sugárzás iránya a minta felületének normálisával 54,7°-os szöget zár be) kiküszöbölhető a textúra következményeképpen előálló aszimmetria, addig a hőmérséklet csökkentése a Goldanskii–Karyagin effektus következtében előálló aszimmetriát csökkenti. Az aszimmetria jellemzésére a kvadrupólus dublett pozitív és negatív sebességekhez tartozó abszorpciós vonal területeinek A(+)/A(–) hányadosát használjuk. A mágikus szögben való mérés, valamint a hőmérséklet csökkentése szobahőmérsékletről a nitrogén forráspontjára az aszimmetria értékét 0,77-ről rendre 0,94-re és 0,80-ra redukálja a dekametil-ferrocén esetében.

A C_{60}(ferrocén)$_2$ esetében ugyanakkor az aszimmetria 1,17-ről 1,11-re, illetve 1,04-re csökken rendre a mágikus szögben való mérés és a hőmérsékletnek a nitrogén forráspontjára való csökkentése következtében (*15. ábra*).

A fenti eredmények azt mutatják, hogy mind a minták texturáltsága, mind pedig a Goldanskii–Karyagin effektus szerepet játszik a mért Möss-



15. ábra. A Mössbauer-spektrumok aszimmentriája a hőmérséklet függvényében. A(+) és A(–) rendre a pozitív, illetve negatív sebességhez tartozó vonalterületet jelenti. Üres szimbólumok jelölik a mágikus szögben történt mérés során kapott aszimmetria-értékeket

bauer-spektrumok aszimmetriájának meghatározásában. Azonban míg a dekametil-ferrocén esetében a textúra szerepe a domináns az aszimmetria kialakításában, addig a C_{60}(ferrocén)$_2$ ^{57}Fe Mössbauer-spektrumában fellépő aszimmetria elsősorban a Goldanskii–Karyagin effektus számlájára írható.

3. ^{151}Eu Mössbauer-vizsgálatok

Az európium-fullerid több változatát is elkészítették és leírták az utóbbi időben. Ginwolla és szerzőtársai az Eu_xC_{60} (x = 1–6) sorozatot állították elő és röntgendiffrakciót, optikai spektroszkópiát és mágneses szuszceptibilitást használtak az anyagok vizsgálatára [40]. A röntgendiffrakció szerint termékeiket amorfnak találták. Claves és munkatársai az Eu_3C_{60} és az Eu_6C_{60} tanulmányozásáról számoltak be [41, 42]. Azt találták, hogy a minták összetétele nem teljesen sztöchiometrikus, és a röntgendiffrakciós méréseik azt mutatták, hogy az Eu_3C_{60}-minta vakanciákat tartalmazó, felületen középpontban köbös (f. c. c.), míg az Eu_6C_{60} szerkezete térben, középpontban köbös (b. c. c.) szerkezetű.

A Mössbauer-mérések számára Pekker Sándor [43] Eu_3C_{60}- és $RbEu_2C_{60}$- összetételű mintákat készített. Mi ezeknek a mintáknak a Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatát végeztük el. Ugyanezen mintákon szinkrotronos röntgendiffrakciós mérések is készültek.

3.1. Az európium-fulleridek előállítása

Az Eu_3C_{60} és az $RbEu_2C_{60}$ só előállítása folyékony ammóniában történt [43]. A módszer előnye az, hogy nem illékony fémek esetében is alkalmazható, továbbá az alacsony hőmérsékleten zajló folyamat miatt sem a C_{60} bomlásával, sem pedig a fémnek az edény falával történő reakciójával nem kell számolni. Ugyanakkor hátránya, hogy az ammónia nehezen távolítható el, a köztes termékek pedig a fulleridsókhoz képest is nagyon érzékenyek az oxigénre.

A komponensek sztöchiometrikus arányú keverékét (0,5 mmól) száraz kamrában (dry boxban) bemértük egy tefloncsappal ellátott, Schlenk típusú lombikba, majd ezt egy inertgázvákuum-rendszerhez csatlakoztattuk. Nagy tisztaságú ammóniagázt további szárítás és oxigénmentesítés érdekében fém-nátriumra kondenzáltunk, majd a (kb. 10 ml) folyékony ammóniát krio-desztillációval reaktoredénybe juttattunk. Az edények hőmérsékletét folyékony nitrogén fölötti légtér segítségével szabályoztuk. Első lépésben az aktuális fém oldódott az ammóniában, amit a folyadék sötétkék színe jel-

zett. A hőmérséklettől függően 5–10 perc alatt beindult a kémiai reakció, ami a hőfejlődés miatt néhány percig a folyadék erőteljes forrását eredményezte. Kb. fél óra alatt az oldat elszíntelenedett, a fekete csapadék leülepedett. Ezt követően az ammóniát visszakondenzáltuk a tárolóedénybe, majd a jobb homogenizálás érdekében a teljes folyamatot megismételtük. Az ammónia másodszori elpárologtatása után a rendszert evakuáltuk, majd a reaktoredényt leforrasztottuk. A termék ebben az állapotában nagy ammóniatartalmú, bizonytalan összetételű, amorf fekete por. A finom eloszlású szemcsék levegőre rendkívül érzékenyek.

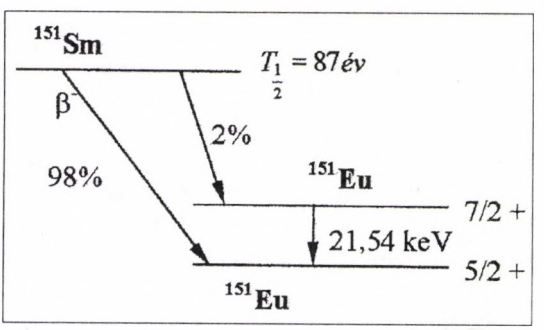
Az ammónia vákuumban történő hevítéssel távolítható el. Dinamikus körülmények között nem sikerült olyan oxigénmentességet biztosítani, ami megakadályozta volna az anyag károsodását hevítés közben. Ezért a szárazkamrában őrléssel tovább homogenizált mintát leforrasztott, L alakú evakuált csőben hőkezeltük. A cső mintát tartalmazó szárát fokozatosan 330 °C hőmérsékletre melegítettük, miközben a másikat folyékony nitrogénben tartottuk. Négy nap hőkezelés után a mintát tartalmazó részt leforrasztottuk. Az így kapott anyag már nem tartalmaz ammóniát, de kristályossági foka még nem kielégítő. A kristályosítást 400 °C-on két hétig tartó hőkezeléssel végeztük.

Az Eu_3C_{60} mikrokristályos porok röntgendiffrakciós csúcsai élesek, a kapott rácsállandó megegyezik az irodalomban található szilárd fázisú reakcióval előállított mintáéval [41]: a = 2,821 ± 0,002 nm. A $RbEu_2C_{60}$ összetételű minta esetén nem sikerült tiszta fázist meghatározni.

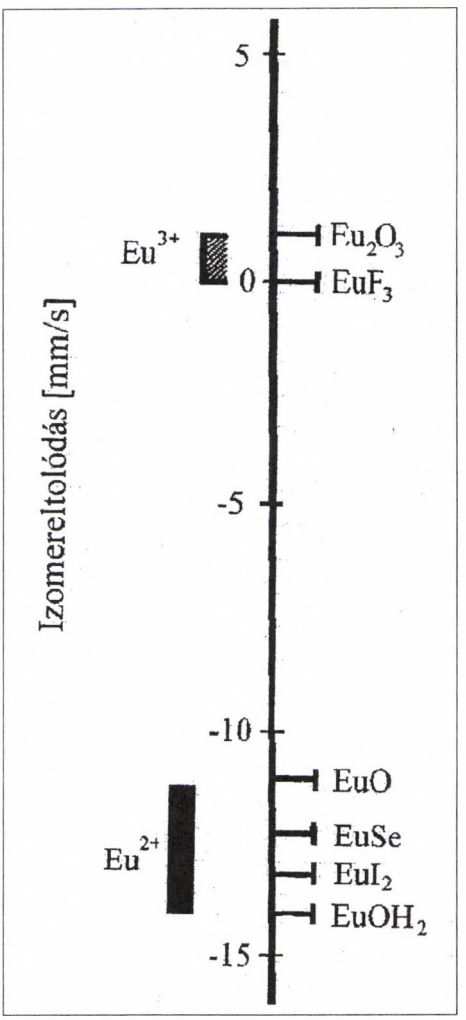
3.2. ^{151}Eu Mössbauer-spektroszkópia

A ^{151}Eu anyaeleme a ^{151}Sm, amelyik 87 éves felezési idővel, béta-bomlással alakul át európium-151-es nukliddá. A ^{151}Sm bomlásgörbéjét a *16. ábra* szemlélteti. Ebből látszik, hogy a névleges aktivitásnak csak 2%-a szolgáltat 21,6 keV energiájú Mössbauer-aktív átmenetet.

A spektrumok felvételéhez 3×10^9 Bq aktivitású $^{151}SmF_3$ sugárforrást használtunk. A $4f^65d^16s^2$ elektronszerkezetű fémes európium kettes oxidációs állapotban (Eu^{2+}-



16. ábra. A ^{151}Sm-mag bomlási sémája



17. ábra. Különböző oxidációs állapotú európiumvegyületek és európiumötvözetek izomereltolódásai

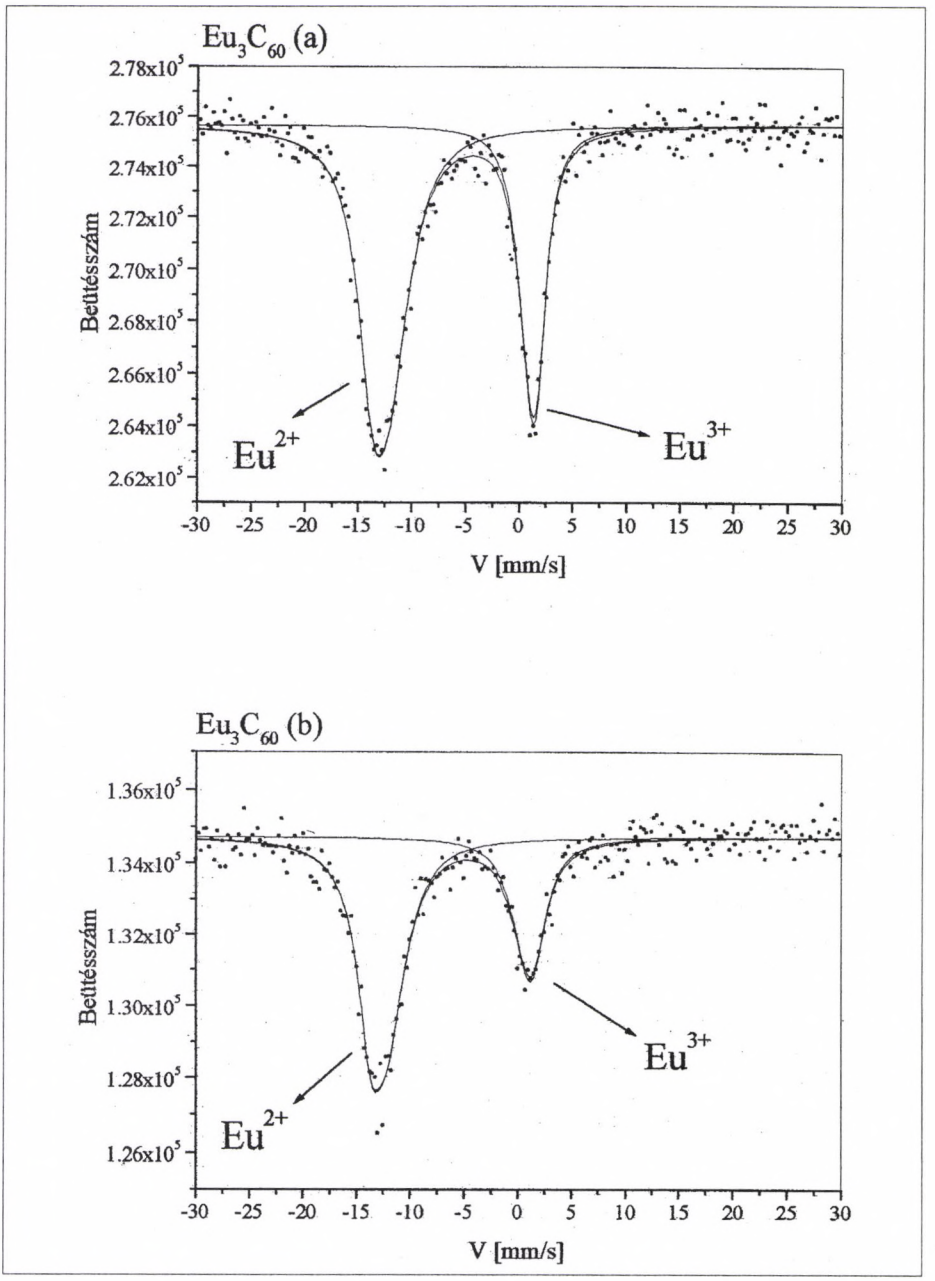
vegyületekben) $4f^6 5d^1$ elektronkonfigurációjú, és izomereltolódása –14 és –11 mms^{-1} között található. Az Eu^{3+} vegyületek $4f^6$ konfigurációjához –1–+0.3 mm s^{-1} izomereltolódás tartozik. Ezekből az adatokból következik, hogy a $\Delta R>0$, tehát gerjesztett állapotban nagyobb a ^{151}Eu-mag sugara. Néhány európiumvegyület izomereltolódás-értékét a *17. ábra* mutatja be.

3.3. A mérések és értelmezésük

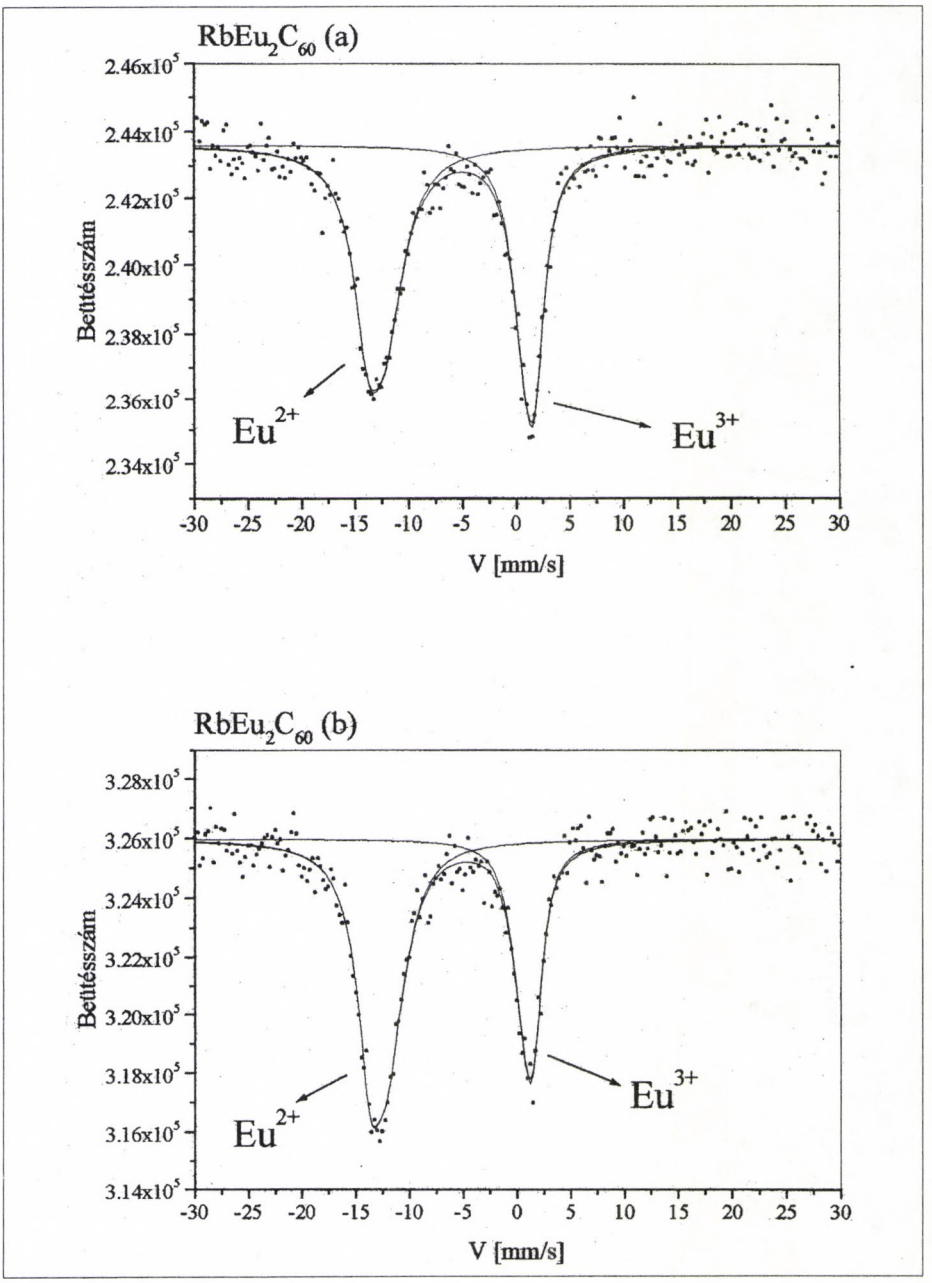
A mérések kiértékeléséhez rögzítettük a kvadrupólus-momentumot a gerjesztett és alapállapotban is: $Q_{gerj} = 1{,}5{,}10^{-28} m^2$ és $Q_{alap} = 1{,}14{,}10^{-28} m^2$ [44]. A spektrumokat a *18.* és *19. ábra* mutatja be, és a kiértékelések eredményeit, a spektrumok paramétereit az *5. táblázat* sorolja fel. A leglényegesebb eredmény, hogy az európium mindkét oxidációs állapota jelen van, és az utólagos hőkezelés hatására (400 °C-on, két hétig) megnő az Eu^{2+} részaránya az Eu_3C_{60}- és $RbEu_2C_{60}$-mintában egyaránt. Ez a mérés azt jelzi, hogy a töltésmennyiség vándorol az Eu és C_{60} között, a hőkezelés hatására. Ez igen érdekes és új eredmény.

Az aszimmetria-paraméter (η) az Eu^{3+}-ban közel van a nullához mindkét mintában (lásd az *5. táblázat*-t). Ez egy axiálisan szimmetrikus elektromos térgradiensre utal az Eu^{3+} atommagja helyén.

Az Eu_3C_{60}-ban és a $RbEu_2C_{60}$-ban az Eu^{2+} és Eu^{3+} Mössbauer-paraméterei, a hibahatáron belül, megegyeznek. Ez az eredmény azt sugallja, hogy a leírt preparáció során nem vegyes rubídium-európium-fullerid



18. ábra. Az Eu_3C_{60} Mössbauer-spektruma szobahőmérsékleten, az első négynapos, 330 °C-on (a) és a második kéthetes, 400 °C-on elvégzett hőkezelés után (b)



19. ábra. A $RbEu_2C_{60}$ Mössbauer-spektruma az első négynapos, 330 °C-on (a) és a második kéthetes 400 °C-on elvégzett hőkezelés után (b)

keletkezett, hanem külön-külön képződött a fullerid az európiummal és rubídiummal.

A székfoglaló elmondásakor és e kézirat befejezésekor az európium-fulleridok vizsgálata még folyamatban van.

5. táblázat

Az Eu_3C_{60} és az Eu_2RbC_{60} Mössbauer-paraméterei

		Eu_3C_{60} (a)	Eu_2RbC_{60} (a)	Eu_3C_{60} (b)	Eu_2RbC_{60} (b)
Relatív terület	(Eu^{2+})	66,5%	57,4%	69,%	65,6%
	(Eu^{3+})	33,5%	42,6%	30,5%	34,4%
Izomereltolódás [mm s^{-1}]	(Eu^{2+})	–12,66(4)	–12,84(6)	–12,69(5)	–12,72(5)
	(Eu^{3+})	1,23(4)	1,26(5)	1,07(7)	1,04(5)
V_{zz} [10^{21} V/m^2]	(Eu^{2+})	–6,7(3)	–6,7(3)	–6,7(3)	–6,7(3)
	(Eu^{3+})	3,7(4)	3,7(4)	3,7(4)	3,7(4)
η	(Eu^{2+})	0,5(1)	0,5(1)	0,5(1)	0,5(1)
	(Eu^{3+})	0,00(2)	0,00(2)	0,00(2)	0,00(2)
A vonalak félérték-szélessége [mm s^{-1}]	(Eu^{2+})	3,5(2)	3,3(2)	3,1(2)	2,9(2)
	(Eu^{3+})	2,1(1)	2,4(2)	2,9(2)	2,0(2)

A minták négy napig 330 °C-on (a) és a Mössbauer-spektrumok felvétele után, ismét, két hétig 400 °C-on lettek hőkezelve (b). A kiértékelésnél a V_{zz} és η azonosnak lett választva a 4 db spektrumban. (A V_{zz} és az η definíciót a 4. egyenlet tartalmazza)

Köszönetnyilvánítás

Úgy alakult a pályám, hogy a nukleáris tudomány eredményeit igyekeztem a kémiai kutatásokban hasznosítani. Így aztán tartós módszereim voltak, de a témáim nagy frekvenciával változtak. Ez csak úgy volt lehetséges, és úgy lehetett valamennyire eredményes, ha mindig volt olyan társam is, aki már hosszabban elidőzött az adott témában, és számomra, az átutazó számára, megbízható idegenvezető lehetett. Ennek következménye, hogy az elmúlt negyven évben többszáz, minden földrészről származó kollégának tartozom hálával, akik dolgozataim társszerzői voltak, vagy én voltam az ő társszerzőjük. Név szerinti felsorolásuk hosszadalmas lenne, de néhány nevet mégis említek.

Henry Leidheiserrel másfél évtizeden keresztül dolgoztunk igen szoros együttműködésben, miközben a több tucat cikk mellett magyar és amerikai fiatalemberek diplomamunkái, doktori, PhD- és kandidátusi disszertációi is elkészültek. Életem egy fontos szakasza zárult le, amikor Henry visszavonult.

Burger Kálmánnal harminc esztendeje, folyamatosan cseréljük gondolatainkat, és rakjuk és csiszoljuk össze részmunkáinkat. Ezek aztán, hál' Isten, sokszor álltak össze dolgozattá.* Egyszer, néhai Korecz László barátunk közreműködésével is, könyvként jelent meg a közös munka. Jó érzés volt látni, hogy sok fiatal kutató a világ különböző részein ebből a könyvből tanulta a Mössbauer-spektroszkópiát.

Gál Miklós sok, Mössbauer-aktív atomot tartalmazó, izgalmas vegyületet készített nekünk az elmúlt évtizedekben. A fullerénvegyületek nagyobb részét is ő készítette. Köszönet érte.

Tanszéki kollégáimnak is köszönettel tartozom.

Amikor 1969-ben pozitronannihilációs labor építésébe kezdtem, Lévay Béla hamarosan csatlakozott hozzám, és a munka jelentős részét átvállalta. Nem biztos, hogy lett volna kémikus pozitronlabor Magyarországon Béla nélkül. Nagy Sanyi időnkénti „gógyizásai" jelentős lendületet adtak egy-egy munkának. Magduska (Suba Lászlóné) precíz munkája évtizedeken keresztül jelentett számomra biztos, nyugodt hátteret. Cila (Nagyné Czakó Ilona) igen jó vegyészként és ügyes kezű kísérletezőként készített el sok, sikeres publikációt a Lehigh- és az Eötvös-egyetemen egyaránt. Homonnay Zoli lassan húsz éve megállás nélkül, folyamatosan, megbízhatóan és tehetségesen szolgálja, műveli és gazdagítja a magkémiát. Kuzmann Ernő lehengerlő munkakedvvel és munkabírással tolja, tuszkolja előre a tanszék szekerét. Süvegh Karcsi a pozitronmezők őre és művelője. Nélküle talán már nem is pozitronoznánk, és szegényebbek lennénk jó néhány „pozitronok látta" szép és érdekes történettel. A tanszék zökkenőmentes működését Fruzsinának (Börcsök Lászlóné), Gabinak (Bor Istvánné), Mártinak (Jambrik Jánosné) és „pénzügyminiszterünknek", Magdikának (Benke Magdolna) is meg kell köszönnöm.

Az ifjú kollégák – Vankó Gyuri, Klencsár Zoli, Domján Attila, Bokor Mónika és Marek Tamás – a tehetségüket és fel-felbuzgó szorgalmukat hozták a Magkémiára. Hogy meddig lesz folytatásunk?... Az rajtuk múlik.

Feleségem gyakran egyedül vigyázott fiainkra, amikor én jöttem-mentem a világban. Köszönet érte.

* Burger Kálmán 2000. Június 8-án elhunyt, de közös gondolataink cikké érése még folytatódni fog néhány esztendeig.

Irodalom

1. Osawa, E.: *Kagaku*, 1970, 25, 854.
2. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. and Smalley, R. E.: *Nature*, 1985, 318, 162.
3. Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. and Huffman, D. R.: *Nature*, 1990, 347, 354.
4. Vértes A.: *Oldatszerkezeti vizsgálatok Mössbauer-spektroszkópiával.* Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975.
5. Kiss I., Vértes A.: *Magkémia.* Akadémiai Kiadó, Budapest, 1979.
6. Vértes, A., Korecz, L., Burger, K.: *Mössbauer spectroscopy.* Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1979.
7. Vértes, A., Nagy, D. L.: *Mössbauer spectroscopy of frozen solutions.* Akadémiai Kiadó, Budapest, 1990.
8. Vértes, A., Homonnay, Z.: *Mössbauer spectroscopy of sophisticated oxides.* Akadémiai Kiadó, Budapest, 1997.
9. Balch, A. L., Catalano, V. J., Lee, J. W.: *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 3980.
10. Vaska, L.: *Science*, 1963, 140, 809. és *Accts. Chem. Res.*, 1968, 1, 335.
11. Rasinkangas, M., Pakkanen, T. T., Pakkanen, T. A., Ahlgren, M., Rouvinen, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 4901.
12. *Inorg. Synth.*, 1968, XI, 102.
13. Baddley, W. H.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, 4545.
14. *Inorg. Synth.*, 1974, XV, 18.
15. Shenoy, G. K., K., Wagner, F. E.: *Mössbauer isomer shifts.* North-Holland, 1978.
16. Vértes, A., Gál, M., Wagner, F. E., Tuczek, F., Gütlich, P.: *Inorganic Chemistry*, 1993, 20, 4478.
17. Tuczek, F., Gál, M., Wagner, F. E., Vértes, A.: *Fullerene Science and Technology*, 1997, 5(2), 443–4452.
18. Wickman, H. H., Silverthorn, W. E.: *Inorg. Chem.*, 1971, 10. 2333.
19. Williams, A. F., Bhaduri, S., Maddock, A. G.: *J. Chem. Soc. Dalton*, 1975, 1958.
20. Holsboer, F., Beck, W., Bartunik, H. D.: *J. Chem. Soc. Dalton*, 1973, 1828.
21. Holsboer, F., Beck, W., Bartunik, H. D.: *Chem. Phys Lett.*, 1973, 18, 217.
22. McGinnetty, J. A., Ibers, J. A.: *Chem. Commun.*, 1968, 235.
23. Ohsawa, V., Saji, T.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 781.
24. Cotton, F. A., Lahuerta, Sanau, M., Schwotzer, W.: *Inorg. Chim. Acta.*, 1986, 120, 153.
25. Tuczek, F., Gál, M., Wagner, F. E., Vértes, A.: *Electrochemical Society Proceedings*, 1995, 95–10, 1092.
26. Kiss László publikálatlan eredménye.
27. Misof, K., Vogl, G., Fratzl, P., Sielemann, R., Keck, B., Yoshida, Y.: *Springer Series in Solid State Sciences, 117: Electronic Properties of Fullerenes.* Eds.: H. Kuzmany, J. Fink, M. Mekring, S. Roth: Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1993, 44–47.
28. Douthwaite, R. E., Green, M. L. H., Stephens, A. H. H. and Turner, J. F. C.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993, 1522.
29. Christides, C., Devlin, E., Simopoulos, A., Meidine, M. F., Evans, D. J., Paul, R. L.: *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 11666.

30. Herber, R. H., Bauminger, E., Felner, I.: *J. Chem. Phys.*, 1996, 104, 1.
31. Crane, J. D., Hitchcock, P. B., Kroto, H. W., Taylor, R., Walton, D. R.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 1764.
32. King, R. B., Bisnette, M. B.: *J. Organomat. Chem.*, 1967, 8, 287.
33. Struchkov, Yu. T., Andrianov, V. G., Sal'nikova, T. N., Lyafitov, I., Materikova, B.: *J. Organomet. Chem.*, 1978, 145, 213.
34. Freyberg, D. P., Robbins, J. L., Raymond, K. N., Smart, J. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 101, 892.
35. Almenningen, A., Haaland, A., Samdal, S., Brunvoll, J., Robbins, J., Smart, J. C.: *J. Organomet. Chem.*, 1979, 173, 293.
36. Klencsár, Z., Kuzmann, E., Vértes, A.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles,* 1996, 210, 105.
37. Nagy, G., Dézsi, I., Hillman, M.: *Journal de Physique,* 1976, 37, C6–471.
38. Wertheim, G. K., Herber, R. H.: *J. Chem. Phys.*, 1963, 38, 2106.
39. Herber, R. H.: *Chemical Mössbauer Spectroscopy.* Plenum Press, New York, 1984, 199.
40. Ginwalla, A. S., Balch, A. L., Kauzlarich, S. M., Irons, S. H., Klavins, P., Shelton, R. N.: *Chem. Mater.*, 1997, 9, 278.
41. Claves, D., Ksari-Habiles, Y., Chouteau, G., Touzain, Ph.: *Solid State Communications*, 1998, 106, 431.
42. Ksari-Habiles, Y., Claves, D., Chouteau, G., Touzain, Ph., Jeandey, Cl., Oddou, J. L., Stepanov, A.: *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, 58, 1771.
43. Vértes, A., Klencsán, Z., Kuzmann, E., Forro, L., Oszlányi, G., Pekker, S.: *J. Phys. Chem. Solids.* (Közlésre elfogadva.)
44. Lindén, J., Hietaniemi, J., Ikonen, E., Lippmaa, M., Tittonen, I., Katila, T., Karlemo, T., Karppinen, M., Niinistö, L., Ulakko, K.: *Phys. Rev.* 1992, B. 46, 8534.

Náray-Szabó Gábor
az MTA rendes tagja

Elektrosztatikus katalízis

Elhangzott 1999. január 19-én

A természetben kémiai folyamatok sokasága játszódik le, melyek során megváltozik a részt vevő anyagok minősége. Többezer éve ismerjük az alkoholos erjedést, az élő szervezet maga is olyan, mint egy vegyi gyár, és a 19. században létrejött a vegyipar, mely az egyre bővülő kémiai ismereteinket kiaknázva, számtalan új, életünk minőségét javító anyagot állít elő: gyógyszereket, műanyagokat, hajtóanyagokat, festékeket és még százféle terméket. Érthető tehát, miért olyan fontos a kémiai folyamatok elemi lépéseinek megértése és a megszerzett ismeretek alapján ezek befolyásolása, a termékek arányának eltolása vagy a reakciók sebességének felgyorsítása. Ez utóbbi különösen jelentős szerepet játszik a vegyipar mellett az életfolyamatokban is, hiszen az életműködés egyik alapvető összetevője bizonyos biokémiai reakciók szelektív felgyorsítása. A gyorsulás bekövetkezhet mesterséges vagy természetes anyagok hatására is, ekkor beszélünk katalízisről. Az alábbiakban erről a jelenségről lesz szó, mivel az 1990-es évtizedben elsősorban ennek, különösen az enzimkatalízisnek a kutatásával foglalkoztam. Az alkalmazott módszerek a számítási kémia és a fehérje-krisztallográfia, melyek kombinációja lehetővé teszi az elemi folyamatok igen részletes leírását, megértését és ennek alapján a tudatos tervezését is.

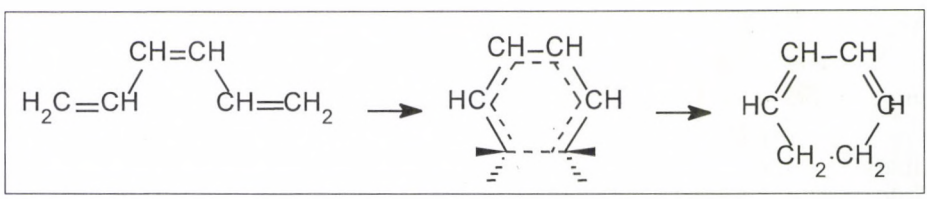
Katalízison azt a jelenséget értjük, amelyben egy kémiai reakció sebessége megnövekszik valamely molekuláris rendszer (katalizátor) hatására, anélkül, hogy az utóbbi szerkezete tartósan megváltozna, ugyanakkor változatlan marad a kiindulási és végtermékek közötti egyensúly is. Az átmeneti állapotok elméletének keretei között ez a legtöbb esetben azt jelenti, hogy az átmeneti komplex a katalizátor hatására energetikailag stabilizálódik. Miután a sta-

bilizáció általában nem-kovalens kölcsönhatások következménye, kézenfekvő az a feltételezés, hogy az ionos vagy poláris szerkezetek között létrejövő elektrosztatikus hatások fontos szerepet játszanak a folyamatban. Ebben az értekezésben nem beszélünk az átmeneti fémek hatására bekövetkező katalízisről, melynek során az átmeneti komplex stabilizálásában a *d* pályák átfedésével létrejövő gyenge, kovalens kötések is fontos szerepet játszhatnak. Az alábbiakban csakis az ún. *elektrosztatikus katalízis*ről lesz szó [1], melyet a következőképpen definiálunk: ha egy reakcióban az átmeneti komplex dipólusnyomatéka nagyobb a kiindulási állapoténál, a környezet dipólusainak elektrosztatikus stabilizáló hatása katalitikus sebességnövekedéshez vezethet. Ugyanakkor ennek ellentéte is bekövetkezhet: bizonyos reakcióknál a kiindulási állapot dipólus-nyomatéka nagyobb, mint az átmeneti állapoté, így a poláris környezet ezt stabilizálja, és a reakció lelassul a gázfázisú referenciához képest. A jelenséget a fenti analógiára a továbbiakban *elektrosztatikus antikatalízis*nek nevezzük.

Számos molekuláris rendszer működhet elektrosztatikus katalizátorként, pl. oldatfázisban egyetlen fémion, poláris oldószerek, zeolitok poláris üregei, kristályos vagy amorf anyagok határfelületei és természetesen az enzimek. Az alábbiakban néhány jellegzetes példán részletesebben tárgyaljuk azokat a reakciókat, melyek sebességének meghatározásában a környezet elektrosztatikus hatása jelentős szerepet játszik.

Homogén katalízis

Ha a reagáló molekulák és a katalizátor azonos fázisban (pl. vizes oldatban) vannak, homogén katalízisről beszélünk. A homogén katalízis egyik érdekes esete a periciklikus reakciók felgyorsulása lítium kation jelenlétében [2], ilyen folyamatra példa az 1,3-*cisz*-5-hexatrién gyűrűzáródása szimmetrikus átmeneti komplexen keresztül (*1. ábra*). Az *1. táblázat*ban látható néhány periciklikus reakció kísérleti és számított aktiválási energiája. Jó az egyezés a kétféle módon kapott értékek között, ami azt jelenti, hogy megbízhatók az



*1. ábra. Az 1,3-*cisz*-5-hexatrién gyűrűzáródási reakciójának sémája*

utolsó oszlopban feltüntetett számok is, melyek az aktiválási energia lítium-ion hatására bekövetkező csökkenésének elektrosztatikus komponensét mutatják. E_{akt} értéke a katalizátor távollétében megfigyelhető aktiválási energia 15–100%-a, ami jelentős mértékű elektrosztatikus katalízisre utal.

1. táblázat

A Li^+ kation hatása periciklikus reakciók aktiválási energiájára (kJ/mól)

Reakció	E_{akt} számított	E_{akt} kísérleti	ΔE_{akt} elektrosztatikus
ciklopentadién 1,5-H eltolódás	115	102	33
1,3-pentadién 1,5-H eltolódás	154	152	22
1,3-*cisz*-5-hexatrién gyűrűzáródás	127	125	39
szemibullvalén Cope-átrendeződés	17	20	20

Vizes fázisban figyelhető meg az elektrosztatikus antikatalízis, amire Jorgensen és munkatársai hívták fel a figyelmet [3]. A metil-klorid esetében lejátszódó Walden-inverzió kiindulási állapota [Cl^- + CH_3Cl] jobban hidratálódik, ennek megfelelően elektrosztatikusan jobban stabilizálódik, mint az átmeneti állapot [$ClCH_3Cl]^-$. A különböző mértékű stabilizáció megmutatkozik az aktiválási energia értékében: ez vízben 110 kJ/mól, nagyobb, mint gázfázisban, ahol csak 58 kJ/mól.

Heterogén katalízis

Heterogén katalízisről akkor beszélünk, ha a katalizátor és a reagáló molekulák különböző fázisban vannak, a reakció ebben az esetben a határfelületen megy végbe, ez tölti be a katalizátor szerepét. Különleges tulajdonságokkal rendelkeznek a zeolitok, melyben a fázishatár nem olyan éles, mint egy fémfelület esetében, hanem a zeolit belsejében megtalálható, legfeljebb néhány nm átmérőjű pórusokban jön létre. Több számítási modell szerint a zeolitok üregeiben erős, akár a 30 V/nm értéket is elérő elektrosztatikus tér alakul ki, mely felgyorsítja a katalitikus reakciót [4–7]. Bár vita folyik arról, hogy ez az erős tér kizárólag a pórusokban megkötött kationok helyi hatásának tudható-e be, vagy pedig a hosszú távú kölcsönhatások játszanak meghatározó szerepet, kétségtelen az elektrosztatika fontossága a zeolitok katalitikus reakcióinál. A katalízis ebben az esetben kétféleképpen történhet: a pórusok erősen negatív elektrosztatikus potenciálja stabilizálja a protonfelvétellel létrejövő, pozitív töltésű átmeneti állapotokat, illetőleg az erős elektrosztatikus tér pola-

rizálhatja a kiindulási állapotban semleges vagy gyengén poláris kötéseket, ezáltal növelve reakcióképességüket. Utóbbira példa a metán disszociációja a ZSM-5 elnevezésű zeolit galliummal dúsított változatában [8].

Az elmúlt években behatóan tanulmányoztuk az elektrosztatikus katalízis lehetőségét a kristályos szilícium felületén [9–13]. Ab iníció és AM1 szemiempirikus molekulapálya-számítások segítségével meghatároztuk az elektrosztatikus tér nagyságát különböző típusú felületek közelében. A *2. táblázat*ban látható, hogy a meglehetősen bonyolult szerkezetű Si(111)–(7×7) felület esetében a tér és a pontszerű dipólusnak tekinthető ammóniamolekula kötési energiája egymással párhuzamosan változik, vagyis az elektrosztatikus tér a dipólus-molekulák kötéserősségének jó mérőszáma. Ez abból is látható, hogy a becsült sorrend alapján helyesen adódik az ammónia kísérleti kötődési képessége a Si(111) felülethez [9–10].

2. táblázat

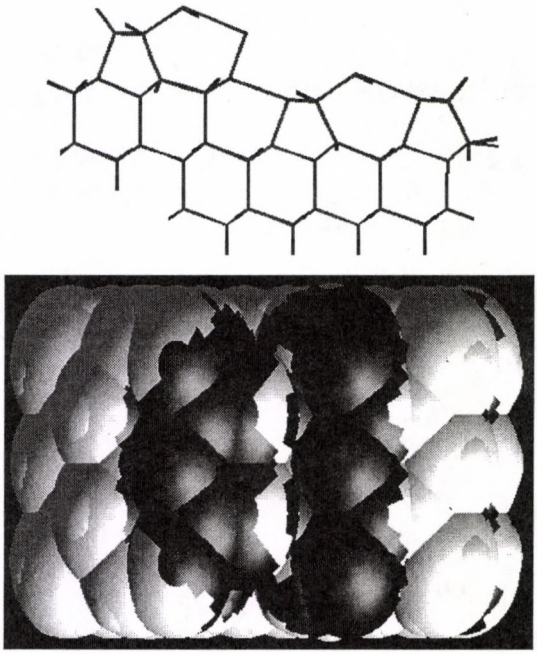
Az elektrosztatikus tér és az NH_3-molekula kötési energiájának számított értéke a Si(111)-(7×7) felülettől 300 pm távolságban

Atomtípus	Alegység	Tér(3-21G) V/nm	Tér(AM1) V/nm	ΔE kJ/mol
maradék-atom	hibás	13,0	6,3	284,2
	hibátlan	–	4,7	283,2
központi adatom	hibás	8,4	2,7	181,3
	hibátlan	7,4	2,1	178,1
sarok-adatom	hibás	*8,7*	1,4	179,9
	hibátlan	*8,5*	1,2	175,2

A kísérleti kötéserősségi sorrend: maradékatom > központi adatom > sarok-adatom, hibás > hibátlan. Dőlt számokkal jelöltük a helytelenül jósolt kötődési sorrendet.

Számításaink arra is rámutattak, hogy a Si(100)-felületen létrejövő lépcső környezetében viszonylag nagy elektrosztatikus tér alakul ki. A *2. ábrán* látható a felületi lépcső sematikus rajza és a környezetében kialakuló elektrosztatikus tér, melynek értéke egyes helyeken nagyobb, mint 8 V/nm [11]. Az ehhez hasonló Si(111)–(2×1) felületi lépcső közelében is létrejöhet elektrosztatikus katalízis, amit kvantumkémiai számítások alapján támaszthatunk alá [12, 13]. Megvizsgáltuk az $NH_3 \rightarrow NH_2 + H$ bomlási folyamatot gázfázisban (az elektron-korrelációt figyelembe vevő, igényes ab iníció módszerrel) és a rekonstruált lépcső majdnem 100 szilíciumatomot és 70 hidrogénatomot tartalmazó, nagyméretű modelljének környezetében (szemiempiri-

kus AM1 módszerrel). Azt találtuk, hogy a gázfázisban külső, rendre 5, 10 és 20 V/nm erősségű elektrosztatikus tér hatására 468 kJ/mól értékről rendre 456, 444 és 408 kJ/mólra csökkent az aktiválási energia. Ez érthető, ha meggondoljuk, hogy az elektrosztatikus tér stabilizálja a poláris NH kötést, ami a disszociációs energia és közvetve az aktiválási energia csökkenéséhez vezet. A sima Si(111)–(2×1) felületen az ammónia úgy bomlik, hogy a keletkezett termékek (NH_2 és H) a felület szomszédos szíliciumatomjaihoz kötődnek, majd egy következő lépésben leszakadnak róla. Míg a sima felületen lejátszódó folyamat aktiválási energiája 258 kJ/mól, a lépcső közelében csak 217 kJ/mól. Ez a csökkenés párhuzamba állítható az elektrosztatikus tér erősségének növekedésével 2,5 V/nm értékről 13 V/nm értékre. Egyszerű becslésünk alapján az aktiválási energia csökkenése döntő mértékben az elektrosztatikus komponens változására vezethető vissza.



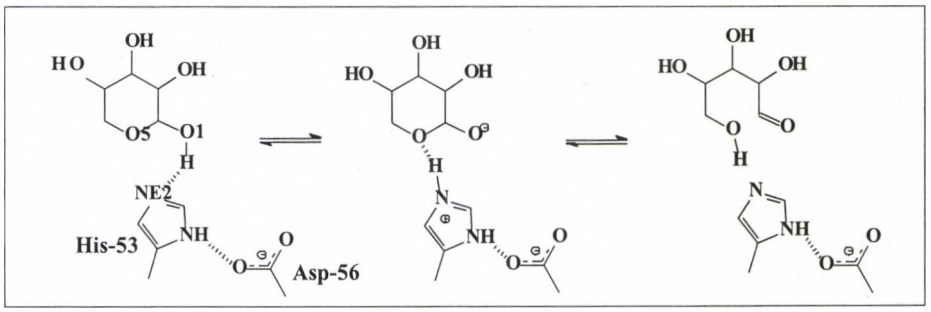
2. ábra. Felül: a Si(100)-felület rekonstruált lépcsőjének sematikus rajza,alul: az elektrosztatikus tér ábrázolása a Van der Waals-felületen. A sötét részeken a tér nagyobb, mint 8 V/nm

Enzimkatalízis

Régóta folyik a vita arról, mire vezethető vissza az enzimreakciók sebességének növekedése 6–8 nagyságrenddel a nem katalizált reakcióhoz képest. Kevés mesterséges katalizátort ismerünk, melynek hatásfoka az enzimekéhez mérhető, ezért jogos a kíváncsiság: mi okozza ezt a rendkívüli gyorsulást? Egyre szélesebb körben terjed az a nézet, hogy számos enzim esetében elektrosztatikus katalízis valósul meg, a gyorsulás egyik oka az, hogy a poláris átmeneti terméket a fehérje elektrosztatikus tere jelentősen stabilizálja a kiindulási állapothoz képest [14–18]. Az alábbiakban leírjuk a xilóz izomerázban

lejátszódó elektrosztatikus katalízist, ezután bemutatunk egy más típusú jelenséget is: hogyan befolyásolja a fehérje-elektrosztatika a szabad elektron elhelyezkedését peroxidázok aktív helyén?

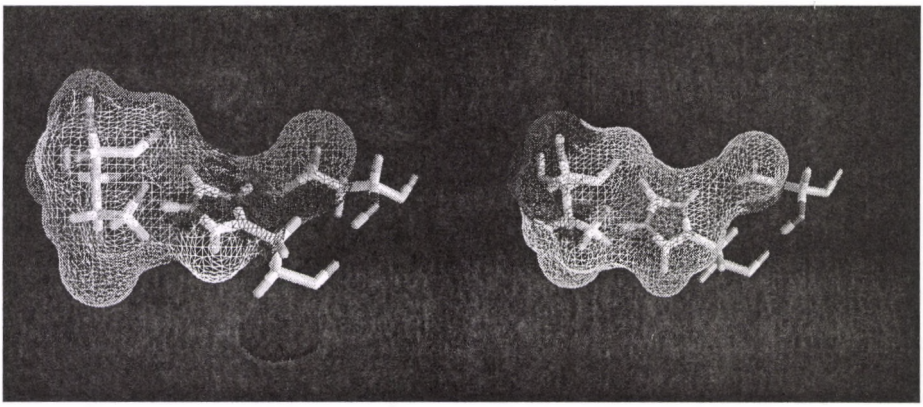
A D-xilóz izomeráz D-xilóz reverzibilis átalakulását katalizálja D-xilulózzá, és más cukrokat is képes aldózból ketózzá alakítani. Az enzim Mg^{2+}-, Mn^{2+}- vagy Co^{2+}-ion jelenlétében aktiválódik, míg más kétértékű kationok gátolják a reakciót, mely lényegileg három lépésből áll. Ezek: gyűrűfelnyílás, az aciklusos intermedier izomerizációja és a sebességmeghatározó hidrideltolódás. A gyűrűfelnyílás sémáját a *3. ábrán* mutatjuk be



3. ábra. A gyűrűfelnyílási reakciólépés mechanizmusa a D-xilóz izomeráz-katalízisben

Az ábra közepén elhelyezkedő átmeneti termék polaritása a (- + -) mintázat kialakulása következtében jóval nagyobb, mint a kiindulási terméké, ebben a reakciólépésben tehát az elektrosztatikus katalízis fontos szerepet játszik. Ezt igazolja a *4. ábra*, melyen látható, hogy az átmeneti állapotot az enzimkörnyezet elektrosztatikusan stabilizálja. Ebben a stabilizációban meghatározó szerepet játszik az aktív helyen elhelyezkedő, ún. szerkezeti magnéziumion, mely pozitív potenciáljával stabilizálja a mellette lévő negatív aszpartát oldalláncot, és csökkenti az átmeneti állapot energiáját.

A (- + -) töltésmintázat más enzimekben (pl. szerin proteázok, lipázok, acetilkolinészteráz, lizozim) is létrejön, ezekben is bekövetkezik az elektrosztatikus hatásra beálló sebességnövekedés [19]. Megvizsgáltuk öt különböző szerin proteáz (α-kimotripszin, β-tripszin, α-litikus proteáz, szubtilizin *Novo*, szubtilizin *Carlsberg*) kinetikai viselkedését azonos szubsztráttal, a szukcinil-Ala-Ala-Pro-Phe-*p*-nitro-aniliddel szemben. Azt találtuk, hogy a kísérletileg meghatározott aktiválási energiák jó közelítéssel egyenes arányban változnak a számított elektrosztatikus kötési energiákkal, ami azt jelenti, hogy a változás döntő tényezője elektrosztatikus jellegű. Ugyanilyen jó lineáris kap-



4. ábra. Az elektrosztatikus potenciál ábrázolása a D-xilóz izomeráz aktív helyének Van der Waals-felületén. Balra: az aktív hely potenciálja, jobbra: a fehérjekörnyezet potenciálja az aktív helyen. Világos árnyalattal jelöltük a pozitív, sötéttel a negatív régiókat. Figyeljük meg, hogy az aktív hely és a környezet negatív, illetve pozitív potenciállal jellemzett régiói megfelelnek egymásnak, ami kedvező kölcsönhatást jelent!

csolat van az aktiválási energiák meg a Nakamura és munkatársai által javasolt elektrosztatikus komplementaritási index között, melyet a következőképpen definiálunk [23]:

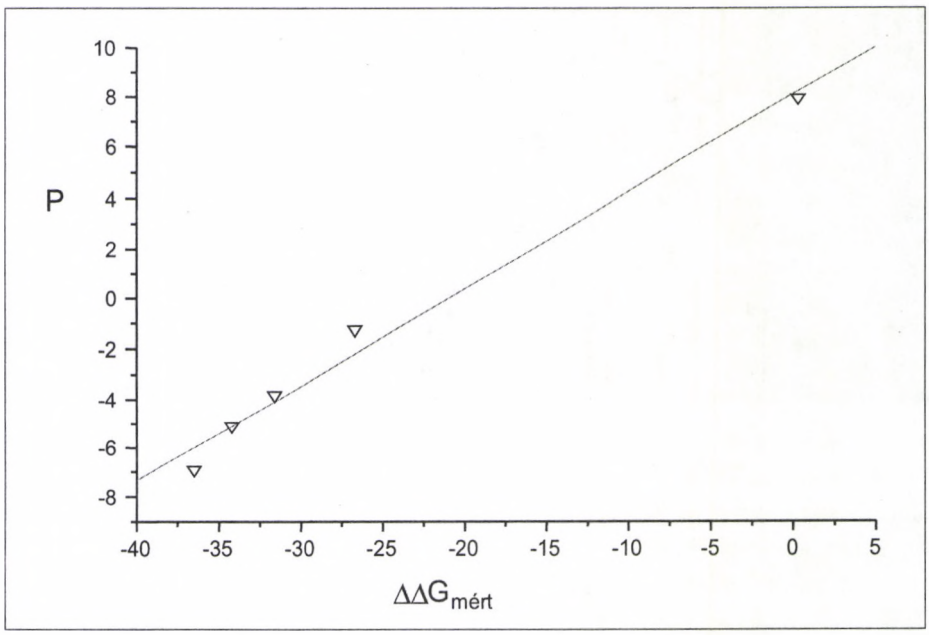
$$P = \Sigma P_i / N \tag{1}$$

$$P_i = \text{sign}(V_i \times V_i^G)(V_i^H \times V_i^G)^{1/2}. \tag{2}$$

Ha az (1) egyenletben az összegezésből kihagyjuk a CC és CH kötésekhez tartozó atomok körül elhelyezkedő pontokat, igen jó korrelációt kapunk, ami az *5. ábrán* látható. Ebből az következik, hogy az elektrosztatikus komplementaritás mérőszáma felvilágosítást ad a kölcsönhatási energia változására, ez jelentős egyszerűsítést jelent a molekulamodellezési vizsgálatok során.

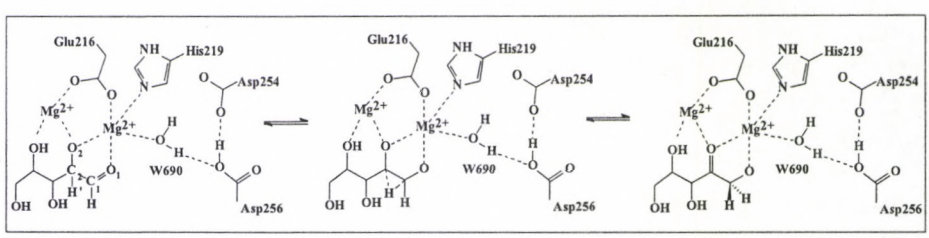
A hidrideltolódás sémája a *6. ábrán* látható. Kinetikai vizsgálatok és szemiempirikus molekulapálya-számítások szerint ez a leglassúbb lépés, ezért ez határozza meg az egész reakció sebességét [20–22]. Ezt a lépést is befolyásolja az elektrosztatika, amire az enzim egy kettős pontmutánsának vizsgálatával mutattunk rá.

Molekuláris biológusokkal együttműködve előállítottuk a xilóz izomeráz D254E/D256E kettős pontmutánsát, és röntgendiffrakciós módszerrel meghatároztuk a térszerkezetét [24]. Azt vártuk, hogy az enzim katalitikus üregét beszűkítve kiszoríthatjuk az aktív helyről a reakciót gátló kalcium-kationt



5. ábra. Szerin proteázok és a szukcinil-Ala-Ala-Pro-Phe-p-nitro-anilid szubsztrát elektrosztatikus komplementaritásának összefüggése a kísérleti aktiválási energiákkal. P definícióját lásd az (1) és (2) egyenletben. A koordinátákon feltüntetett mennyiségek kJ/mól egységben értendők

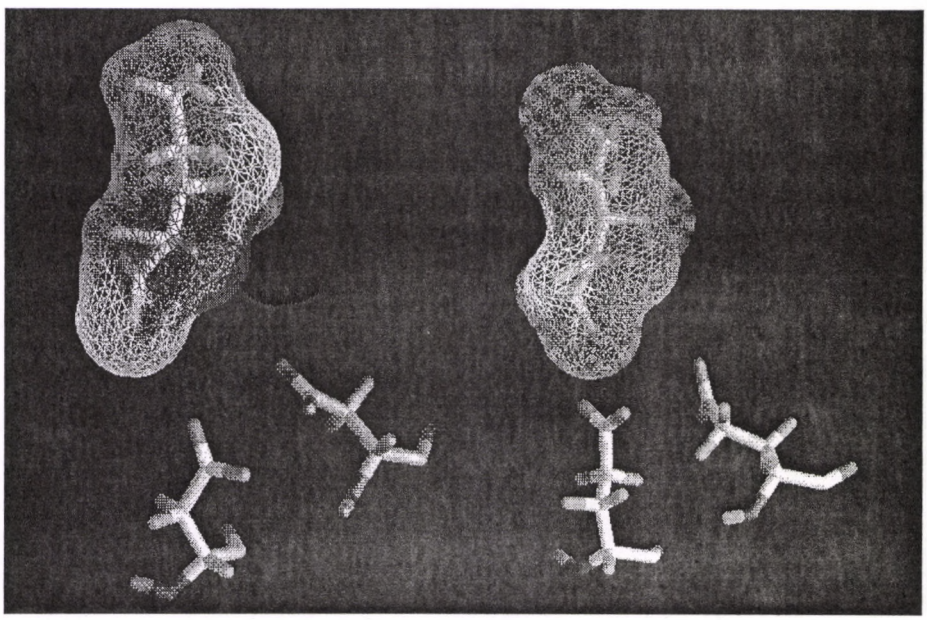
anélkül, hogy a kisebb sugarú, aktiváló magnézium kiszorulna, és a reakció sebessége lényegesen csökkenne. Ez a hatás kedvezőbbé tenné a kukoricaszirup ipari méretben lezajló enzimes átalakításának körülményeit. Várakozásaink nem teljesültek, a reakció jelentősen lelassult, ami egyrészt az aktív helyen kötött vízmolekula kiszorulásának, másrészt az aktív hely megváltozott környezetéből eredő elektrosztatikus hatásnak tudható be. A kettős



6. ábra. A hidrideltolódási reakciólépés D-xilóz izomerázban

mutánsban ugyanis közelebb kerülnek a negatív töltésű, ionizált karboxilátcsoportok a szubsztrát negatív oxigénatomjához, így ezt destabilizálják. Miután számításaink szerint az átmeneti állapotban ez az oxigénatom nagyobb negatív töltést hordoz, mint az alapállapotban, az átmeneti komplex jobban destabilizálódik, így a Walden-inverzió fent tárgyalt esetéhez hasonlóan elektrosztatikus antikatalízis figyelhető meg. A viszonyítási alap a vad típusú enzim által katalizált reakció, ehhez képest csökken a sebesség, mely még mindig lényegesen nagyobb, mint vizes oldatban.

Elektrosztatikus hatások figyelhetők meg a peroxidázok által katalizált reakciók esetében is. Itt a fehérjekörnyezet nem közvetlenül befolyásolja az enzimreakció sebességét, hanem arra van döntő befolyással, hogy egy szabad elektron az aktív hely mely pontján lokalizálódik. A peroxidázok hémet tartalmazó enzimek, melyek számos oxidációs reakciót katalizálnak. Hidrogénperoxiddal reagálva viszonylag stabil aktív helyet alakítanak ki, így oxidációs központot tudnak tárolni, mely más reakciókban vesz részt. A



7. ábra. A környezettől származó elektrosztatikus potenciál a xilóz izomeráz szubsztrátjának Van der Waals-felületén. A világos árnyalattal jelölt pozitívabb potenciál kevésbé destabilizálja a szubsztrát alsó részén elhelyezkedő, negatív töltésű oxigénatomot a vad típusban (balra), mint a D254E/D256E kettős mutánsban (jobbra)

folyamat mechanizmusa a következő (Enz az enzimet, P a porfiringyűrűt, S a szubsztrátot jelenti):

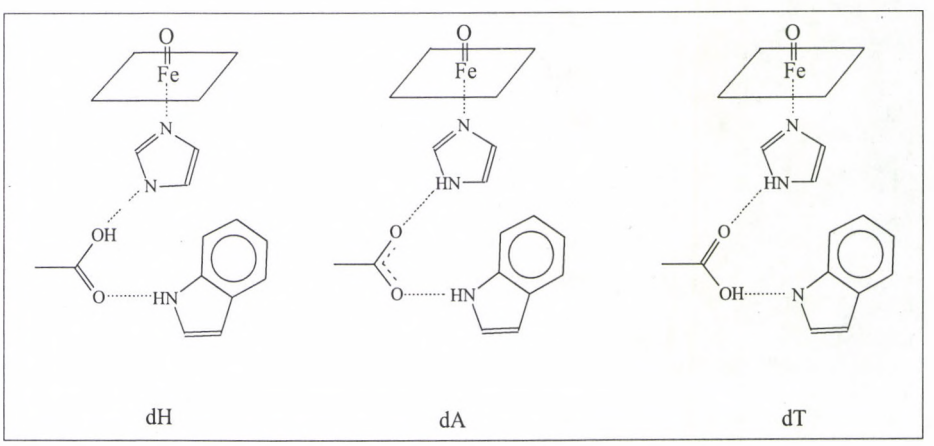
$$\text{Enz}\,(Fe^{3+}P) + H_2O_2 \rightarrow \text{I vegyület}\ (Fe^{4+}=O^{2-}P\bullet) + H_2O$$

$$\text{I vegyület}\ (Fe^{4+}=O^{2-}P\bullet) + S \rightarrow \text{II vegyület}\ (Fe^{4+}=O^{2-}P) + S\bullet$$

$$\text{II vegyület}\ (Fe^{4+}=O^{2-}P) + S + 2H^{+} \rightarrow \text{Enz}\ (Fe^{3+}P) + H_2O + S\bullet$$

Először az I jelű vegyület jön létre, melyben kialakul egy ferriloxicsoport, és a porfiringyűrű elektront veszít, melyet egy szubsztrát molekuláról pótol. A keletkező II jelű vegyületről víz képződése közben távozik az oxigénatom, és visszaáll az eredeti állapot.

A legtöbb peroxidázban, mint az aszkorbát peroxidázban (Apx), a szabad gyök a porfiringyűrűn lokalizálódik, ugyanakkor a citokróm C peroxidáz (CcP) esetében ez a gyök áthelyeződik az aktív hely közelében lévő triptofán oldalláncra. A gyök elhelyezkedése fontos kérdés, mert ha az a porfiringyűrűn van, az enzim kis molekulákkal reagál, melyek el tudnak jutni az enzim belsejébe. Nagy fehérjemolekulák, mint a citokróm C, csak úgy tudnak reagálni, ha a gyök a felszín közelében, a Trp oldalláncon lokalizálódik, és így az érintkezés biztosított. Egy korábbi hipotézis szerint, melyet szemiempirikus molekulapálya-számításokra alapoztunk, a gyök elhelyezkedését közvetve a környezet elektrosztatikus potenciálja határozza meg [25], mely befolyásolja a hém közelében lévő oldalláncok protonálódási állapotát. A *8. ábrán* mutatjuk a három lehetséges elrendeződést, és látható, hogy a



8. ábra. Lehetséges protonálódási állapotok peroxidázok aktív helyén. A porfiringyűrűt négyzettel jelöltük. dH, dA és dT rendre a deprotonált His, Asp és Trp oldalláncot jelöli

fehérje elektrosztatikus potenciálja változó mértékben stabilizálja a három szerkezetet, melyek töltéseloszlása jelentősen eltér egymástól. Ab iníció és szemiempirikus molekulapálya-számítások alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a *8. ábrán* látható dH szerkezet energiája igen nagy, ezért nem valószínű, hogy az enzimben ki tud alakulni. A DelPhi módszerrel végzett számítások szerint [26] a dA szerkezetet a környezet a CcP-ben –78,3, az Apx-ben –97,5 kJ/mól energiával stabilizálja, ezzel szemben a dT szerkezet –111,1 és –97,0 kJ/mól energiával stabilizálódik a két enzimben. Ez azt jelenti, hogy a CcP-ben a dT, az Apx-ben pedig a dA szerkezet kialakulása valószínűbb. A proton elhelyezkedésétől függően eltérő helyen lokalizálódik a szabad gyök (*3. táblázat*), a CcP esetében a Trp oldalláncon, az Apx esetében a hémen, ami megegyezik a kísérleti tapasztalattal [27].

3. táblázat

Ab iníció molekulapálya-módszerrel, minimális bázissal számított spinsűrűségek a CcP és az Apx aktív helyének különböző protonálódási állapotaiban

Molekula-részlet	CcP		Apx	
	dA	dT	dA	dT
Fe = O	3,10	2,05	1,73	1,99
porfirin	– 0,07	– 0,11	1,30	0,04
triptofán	0,00	1,05	0,00	1,03
His karbonil	0,00	– 0,01	0,08	0,00

Fehérje-krisztallográfia

Az enzimek működési mechanizmusának megértéséhez fontos elméleti számításokhoz jó szerkezeti modellekre van szükség. Tudnunk kell, hol helyezkednek el a térben a fehérje oldalláncai, az aminosavgerinc, a felszín közelében lévő ellenionok. Ilyen szerkezeti modelleket elsősorban a fehérje-krisztallográfia segítségével kaphatunk, mely röntgendiffrakcióval képes meghatározni az atomok helyzetét egy megfelelően kristályosítható fehérjében. Érthető tehát, hogy ez a kvantumkémiától ugyan távol álló, a molekulagrafikával azonban rokon terület már régen felkeltette érdeklődésemet. Ezt az érdeklődést fokozta, hogy számos sikeres példa szerint a fehérje-krisztallográfia jó segítője az ésszerű gyógyszertervezésnek, és a Chinoin Gyógyszer- és Vegyészeti Termékek Gyárában eltöltött két évtized alatt ezzel, főleg a tervezési módszerek kifejlesztésével foglalkoztam.

Az 1980-as évek közepén ismerkedtem meg Hajdú Jánossal, aki Oxfordban a világ egyik vezető laboratóriumában, igen magas színvonalon tanulmányozta különböző fehérjék szerkezetét. Vele együtt szerveztünk különböző összejöveteleket, melyek során hol egyikünk, hol másikunk lakásán, hideg sör és vörösbor mellett álmodoztunk arról, hogyan lehetne meghonosítani Magyarországon a fehérje-krisztallográfiát. Emlékezetem szerint Arányi Péter, Asbóth Bence, Bálint Miklós, Böcskei Zsolt, Czugler Mátyás, Fülöp Vilmos, Gráf László, Hajdú János, Hermecz István, id. Horváth István, Hollósi Miklós, Kálmán Alajos, Mátyus Péter, Párkányi László, Polgár László, Simon Kálmán, Szabó Erika, Szilágyi László voltak a törzstagok, és a rendszerváltásnak köszönhetően a beszédet tett is követhette. Először 1991-ben az Országos Tudományos Kutatási Alapnál pályáztunk, akkor még csak fél sikerrel, bár az odaítélt támogatásból vásárolt Silicon Graphics munkaállomás nagyon jól segítette munkánkat. 1992-ben a Felzárkózás az Európai Felsőoktatáshoz Alap pályázatán nyertünk annyi pénzt, amivel berendezhettünk egy fehérje-krisztallográfiai laboratóriumot az Eötvös Loránd Tudományegyetem Elméleti Kémiai Tanszékén. A labor Böcskei Zsolt vezetésével, a Chinoin erkölcsi, időnként anyagi támogatásával működik. Zsolt ért a mérésekhez, én pedig a tudományszervezéshez, ezáltal élvezhetem azt az előnyt, ami a krisztallográfiai, molekulagrafikai és számítási kémiai módszerek együttes alkalmazásából fakad. Magyar szerkezeti biológusok közreműködésével megjelentek első közleményeink is [24, 28–30], bizonyítva, hogy ezen a területen sem nélkülözhető az interdiszciplináris szemlélet. Különös örömömre szolgál, hogy egy oxfordi és két budapesti magyar kollégám cikket közölt a világ legidézettebb tudományos folyóiratában, a *Cell*ben [31], melyben a szerin proteázok egy új családjához tartozó enzim, a prolil oligopeptidáz szerkezetét írják le. Ez a közlemény a magyarországi szerkezeti biológia egyik fontos mérföldkövét jelenti, és minden remény megvan arra, hogy követik még hasonlóak. A babérokat már nem én fogom learatni, de a sikernél is nagyobb örömmel fog eltölteni, ha tanítványaim, munkatársaim és barátaim szép eredményeiben gyönyörködhetem.

Irodalom

1. Náray-Szabó, G.: Electrostatic Catalysis. In P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P.R. Schreiner, (szerk.): *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 1. John Wiley & Sons, Chichester, 1998, 905–912.
2. Jiao, H., Schleyer, P. v. R.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, 90, 1559.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 11529.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, 32, 1760.

3. Chandrasekhar, J., Smith, S. F., Jorgensen, W. L.: *J. Am. Chem. Soc.,* 1985, 107, 155.
4. Dempsey, E.: *J. Phys. Chem.,* 1969, 73, 3660.
5. Rabo, J. A.: *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1981, 23, 293.
6. Ángyán, J. G., Ferenczy, G., Nagy, P., Náray-Szabó, G.: *Collect. Czech. Chem. Commun.,* 1988, 53, 2308.
7. White, J. C., Nicholas, J. B., Hess, A. C.: *J. Phys. Chem.,* 1997, 101, 590.
8. Broclawik, E., Himei, H., Yamadaya, M., Kubo, M., Miyamoto, A.: *J. Chem. Phys.,* 1995, 103, 2102.
9. Kádas, K., Farkas, Ö., Náray-Szabó, G.: *ACH Models Chem.*, 1995, 132, 125.
10. Kádas, K., Kugler, S., Náray-Szabó, G.: *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 8462.
11. Kádas, K., Náray-Szabó, G.: *J. Mol. Struct. THEOCHEM,* 1998, 455, 257.
12. Kádas, K., Náray-Szabó, G.: *ACS Symp. Series*, 1999, 721, 286.
13. Kádas, K., Füsti Molnár, L., Náray-Szabó, G.: *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2000, 501–502, 459.
14. Warshel, A., Levitt, A. M.: *J. Mol. Biol.,* 1976, 103, 227.
15. Perutz, M. M.: *Science*, 1978, 201, 1187.
16. Hol, W. G. J., van Duijnen, P. T., Berendsen, H. J. C.: *Nature,* 1978, 273, 443.
17. Náray-Szabó, G.: *Int. J. Quant. Chem.,* 1979, 16, 265.
18. Náray-Szabó, G., Fuxreiter, M., Warshel, A.: Electrostatic Basis of Enzyme Catalysis. In G. Náray-Szabó, A. Warshel (szerk.): *Computational Approaches to Biochemical Reactivity*, Kluwer, Dordrecht, 1997, 237–293.
19. Gérczei, T., Asbóth, B., Náray-Szabó, G.: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.,* 1999, 39, 310.
20. Rangarajan, M., Hartley, B. S.: *Biochem. J.,* 1992, 283, 223.
21. Zheng, Y. J., Merz, K. M. jr.: *Protein Eng.,*1993, 6, 479.
22. Fuxreiter, M., Farkas, Ö., Náray-Szabó, G.: *Protein Eng,* 1995, 8, 925.
23. Nakamura, H., Komatsu, K., Nakagawa, S., Umeyama, H.: *J. Mol. Graphics,* 1985, 3, 2.
24. Fuxreiter, M., Böcskei, Z., Szeibert, A., Szabó, E., Dallmann, G., Náray-Szabó, G., Asbóth, B.: *Proteins: Struct. Funct. Gen.,* 1997, 28, 183.
25. Náray-Szabó, G.: *J. Biol. Inorg. Chem.,* 1997, 2, 135.
26. Sharp, K., Honig, B.: *Ann. Rev. Biophys. Biophys. Chem.,* 1990, 19, 301.
27. Patterson, W. R., Poulos, T. L., Goodin, D. B.: *Biochemistry,* 1995, 34, 4342.
28. Vértessy, B. G., Böcskei, Z., Harmat, V., Náray-Szabó, G., Ovádi, J.: *Proteins: Struct. Funct. Gen.,* 1997, 28, 131.
29. Böcskei, Z., Fuxreiter, M., Náray-Szabó, G., Szabó, E., Polgár, L.: *Acta Cryst,.* 1998, D54, 1414.
30. Vértessy, B., Harmat, V., Böcskei, Z., Náray-Szabó, G., Orosz, F., Ovádi, J.: *Biochemistry,* 1998, 37, 15300.
31. Fülöp, V., Böcskei, Z., Polgár, L.: *Cell,* 1998, 94, 161.

Fonyó Zsolt
az MTA levelező tagja

Integrált vegyipari rendszerek folyamatszintézise

Elhangzott 1999. február 16-án

Bevezetés

A műszaki kémia egyik legfontosabb feladata a vegyipari termelőfolyamatok optimális kialakítása, vagyis a *vegyipari folyamattervezés*. E tevékenység célja a műszaki kémiai termelőfolyamatoknak mint rendszereknek optimális kijelölése, alkalmasan megválasztott műszaki-gazdasági célfüggvény és korlátozó feltételek alapján. A vegyipari termelőfolyamatok megválasztása, a megvalósításokhoz szükséges berendezések és a köztük kialakítandó anyag-, energia- és információs hálózatok tervezése a vegyészmérnök legszebb, legtöbb kreativitást igénylő feladatai közé tartozik.

A folyamattervezés tevékenysége azonban bonyolult, mert a) a tervezés során különböző – sokszor egymásnak ellentmondó és nem összemérhető – célokat kell mérlegelnünk, b) be kell tartanunk azokat a korlátokat, amelyeket a magasabb hierarchiaszintű rendszer optimális kialakítása igényel, c) a folyamatok értékelésénél mára már meghatározóvá váltak a környezettudomány által szolgáltatott szempontok, azaz a környezet védelme a folyamattervezés egy új vezérlőelve lett. Ezeknek megfelelően a hangsúly eltolódott a keletkezett kémiai hulladékok kezeléséről a hulladék keletkezésének csökkentésére. Ennek legfontosabb eszköze a hulladék anyagok és hulladék energiák célirányos felhasználása az anyag- és energiaátalakító folyamatok mind teljesebb integrációjával.

A folyamattervezés alapjai

A modellezés hierarchiaszintjei

A vegyipari folyamattervezésnél az alrendszereket képező műveleti egységek számának, típusának, optimális kapcsolási módjának, szerkezeti és üzemeltetési paramétereinek meghatározása a feladatunk. Az ilyen összetett és interaktív részproblémákat magában foglaló feladatokat tapasztalatok szerint csak azok hierarchikus felbontása után lehet sikeresen megoldani.

Az ún. *hierarchikus modellezés* módszere szerint a következő hierarchiaszintek megkülönböztetése bizonyult hasznosnak:

- egy- és többfokozatú (egyszerű és összetett) műveleti egységek szintje,
- a műveleti egységek hálózatának szintje (üzemi szint) és
- vállalati szint.

A hierarchikus modellezés általánosan elfogadott gyakorlata szerint a rendszertani tárgyalás a hierarchiaszinteknek megfelelő matematikai modelleket igényel, vagyis a felsőbb szintű modellektől nem követelhetjük meg az alsóbb szinten szükséges részletességet. Ez a megállapítás voltaképpen azt jelenti, hogy a struktúrának stabilabbnak kell lennie alkotóelemei modelljénél, továbbá, hogy a modellezés felsőbb szintjén létjogosultsága van az alrendszerek zárt analitikus közelítő összefüggéseinek, melyeket régebben – a számítógép előtti korszakban – az alsóbb hierarchiaszinteken használtak. Így kerülnek helyükre a különböző vegyészmérnöki tudománytörténeti korokból származó matematikai modellek.

Műveleti egységek szintje

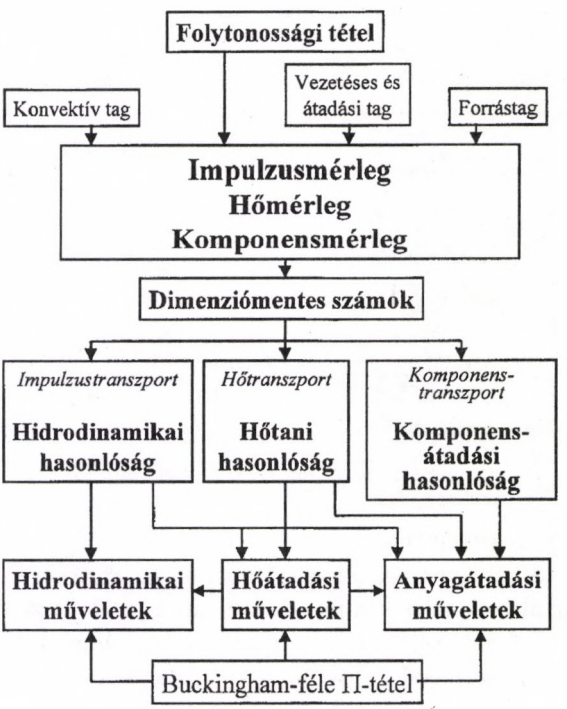
Az egyszerű és összetett műveleti egységek rendszeres kutatásainak eredményeképpen a műveleti szintű modellezés igen fejlett fokot ért el. E tématerületen belül világosan megfigyelhető a tudományos absztrakció előrehaladása és elmélyülése [1–3].

A fejlődést tömören úgy vázolhatjuk, hogy az akkoriban leíró jellegű *kémiatechnológiából* – amely az idetartozó ismeretkört eredetileg leíró módon kezelte – a 20. század első felében kivált és idővel kifejlődött a *művelettan* mint hasonló célú berendezések (készülékek, gépek) általános, vagyis a konkrét gyártási eljárástól (technológiától) független elmélete. A korai művelettan már elemző jellegű ismeretanyag volt, de igazán tudományos megalapozottságot csak az 1950-es években fejlődésnek indult *transzportfolyamatok elmélet*ének bevonásával nyert.

Az így körülhatárolt „chemical engineering" területén ugyanis a 20. század egyik alapvető tudománytörténeti felismerése az volt, hogy a különböző műveleteknek azonos fizikai és kémiai alapjai vannak, nevezetesen a komponens-, hő- és impulzustranszport. Ezeknek az alapoknak az általánosítása és rendszerezése ma már lehetővé teszi a művelettan egységes tárgyalását. Tehát egy újabb absztrakciós lépéssel – a transzportfolyamatok elméletének bevonásával – kidolgozhatóvá vált a tudományos megalapozottságú művelettan.

Fábry György kollégámmal közösen írott és a közelmúltban megjelent könyvünk [4] részletesen rámutat a hasonlóságelmélet fontos és áthidaló szerepére az elmélet és a mérnöki gyakorlat között. A hasonlóságelmélet segítségével ugyanis a transzportfolyamatok elméletéből következő differenciális mérlegegyenleteket dimenziómentes mennyiségek összefüggéseire vezethetjük vissza. Ennek alkalmazása során a helyi differenciális mérlegegyenletek tagjaiból makroszkopikus vezetési és konvektív tagok, a térbeli határfeltételekből pedig átadási tagok lesznek. A hasonlóságelmélet az e tagok dimenziómentes arányairól, illetve az egyes transzportjelenségekhez tartozó (energia-, impulzus-, komponenstranszport) dimenziómentes arányok közti összefüggésekről ad számot.

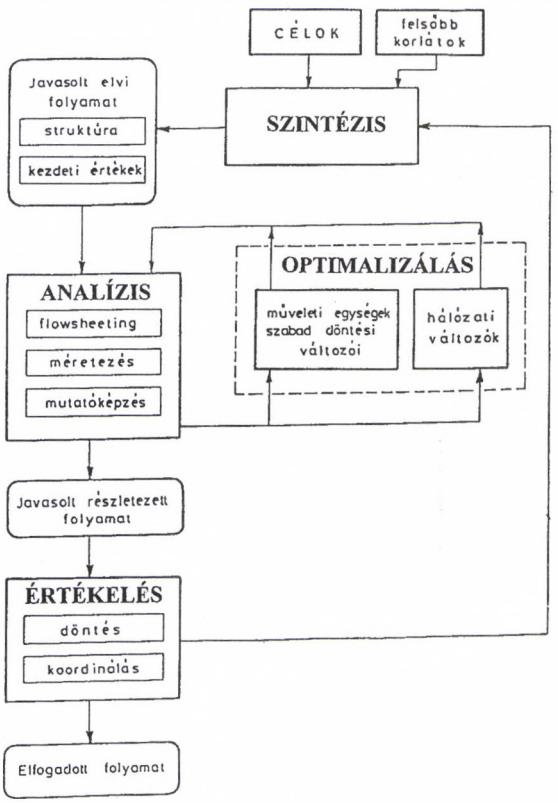
Könyvünkben rámutattunk arra is, hogy a hasonlóságelmélet nemcsak a vegyipari folyamatok biztonságosabb méretnövelését segíti elő laboratóriumi méretről üzemire, hanem a kísérleti adatok és tapasztalatok általánosításával lehetővé teszi a hidrodinamikai, hőtani, anyagátadási és kémiai műveletek egységes tárgyalását is. A vegyipari műveletek ilyen értelmű felépítését vázolja egyszerűsítve az *1. ábra.*



1. ábra. A műveletek felépítése

Műveleti egységek hálózatának szintje

Jelen székfoglaló előadás *fő célja* azonban nem a műveleti, hanem *a hálózati szintű modellezés újabb eredményeinek ismertetése.* A vegyipari folyamattervezés főbb mozzanatai a szintézis, az analízis, az optimalizálás és az értékelés (*2. ábra*). Mivel a tervezés ciklusában a szintézismozzanat szerepel, a folyamattervezés egészében véve szintézisfeladat, így a folyamattervezés kifejezés szinonimája a folyamatszintézis. A szintézis típusú feladatok a szimulációs és irányítás-orientált rendszerproblémákhoz képest újszerű elméleteket és módszereket igényelnek [5, 6].



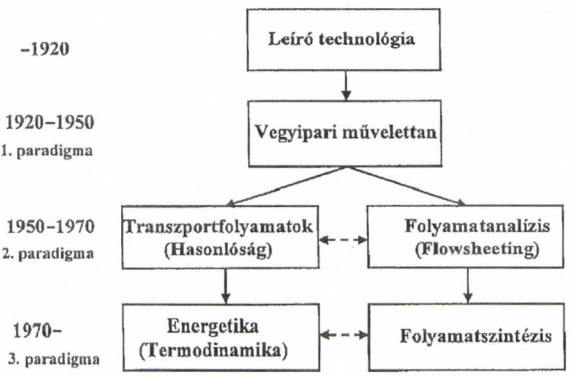
2. ábra. A folyamattervezés elvi vázlata

A szintézis során jelöljük ki a rendszert alkotó elemek számát, típusát, a szabad tervezési változók megengedett tartományát és kezdeti értékét, valamint a rendszer elemeit összekötő áramok kiindulási és végpontjait, továbbá az áramokat jellemző állapottér változóinak és a hálózati változóknak megengedett tartományát és kezdeti értékét. Mindez azt jelenti, hogy a szintézis során megtervezzük a vegyipari folyamatot megvalósító rendszer struktúráját (elemeinek számát és típusát, valamint az elemeket összekötő hálózat topológiáját), továbbá az adott struktúrájú rendszer szabad döntési változóinak egy a javasolt folyamatra jellemző tartományát és kezdeti értékét.

A tervezés szintézis részét hosszú ideig elhanyagolták. A kutatók figyelme csak az utóbbi időkben irányult a szisztematikus *folyamatszintézis* témakörére. Ma már állíthatjuk, hogy a folyamatszintézis az utóbbi három évtizedben a műszaki kémia egyik legdinamikusabban fejlődő, legalkotóképesebb területe

volt, és ezáltal lényeges hatást gyakorolt a vegyipari folyamatok fejlesztésére, tervezésére és működtetésére. A folyamatszintézis a vegyipari folyamatok fizikai-kémiai jelenségeit és kölcsönhatásait felhasználva, *rendszeres megközelítést javasol a folyamatok vegyészmérnöki tervezésére.*

Jelen előadás keretében nem kívánok mélyebben belebocsátkozni *a Kuhn-féle paradigma-elméletbe,*[1] vagyis a tudósiskolák témaváltása történelmi folyamatának filozófiájába, mégis célszerűnek látszik a folyamatszintézis helyének megjelölése a „chemical engineering"-iskolák tudománytörténetében. Az *első paradigma* korszakát képező vegyipari műveletek iskolája után a fejlődés és a hozzátartozó témaváltás *két* egymást befolyásoló, párhuzamosan haladó, *különböző szinten történt* (*3. ábra*). A *mikroszintű fejlődés* eredményezte a transzportfolyamatok elméletét, és tette lehetővé a különböző műveletek tudományos igényű megértését és leírását. E mikroszintű kutatás napjainkban a műveletek energetikájával folytatódik, ennek célja a változások magyarázata a hajtóerők, az energiafajták és a nem megmaradó entrópia segítségével. A párhuzamosan végbement *makroszintű fejlődés* a folyamatok rendszeres vegyészmérnöki tervezését tette lehetővé. Ennek első fejlődési fokozata a folyamatanalízis, vagyis a műveletek hálózatának anyag- és hőmérlegszámítása, értékelése és optimálása volt, a második fokozat pedig a rendszeres folyamatszintézis. Ennek eredményeképpen ma már nyilvánvaló, hogy az elszigetelt és integrált műveletek optimális jellemzői (konverzió, refluxarány, nyomás stb.) különbözőek, továbbá, hogy az üzemi rendszerjellemzőket (lefúvatás, recirkuláció, regenerálás stb.) is figyelembe kell vennünk az optimalizálandó változók között.



3. ábra. A „chemical engineering" paradigmái

A jelen székfoglaló előadás a folyamatszintézissel foglalkozik, mely az előbbi besorolás szerint már a vegyészmérnöki tudomány *harmadik paradig-*

1 A paradigma ebben a kontextusban a valóságos gyakorlat egyes elfogadott mintáit jelenti, melyek magukban foglalják a megfelelő törvényeket, elméletet, az alkalmazást és a kutatási eszközöket együtt. A közös paradigmák alapján a kutatókat azonos szabályok és minták vezérlik. Ez az elkötelezettség és a hozzákapcsolódó közmegegyezés előfeltétele a normál tudománynak, azaz egy bizonyos kutatási hagyomány létrejöttének és fennmaradásának.

ma-korszakához tartozik. A bemutatandó kutatási eredmények pedig hozzájárulást jelentenek a folyamatszintézis megvalósításához *generikus tervezési módszerek és eszközök* kidolgozása formájában.

Hierarchikus és környezetközpontú folyamattervezés

A hierarchikus folyamattervezés legcélszerűbben az ún. *„hagymadiagram"*-on szemléltethetõ (*4. ábra*). E diagram különbözõ rétegei jelképezik a folyamattervezés egymást követõ lépéseit. A folyamattervezés a legbelsõ réteggel a reaktor megtervezésével kezdõdik, majd kifelé haladva az elválasztó rendszerrel és recirkulációval, a hõcserélõ hálózattal, az energia-, és segédanyagrendszerrel folytatódik.



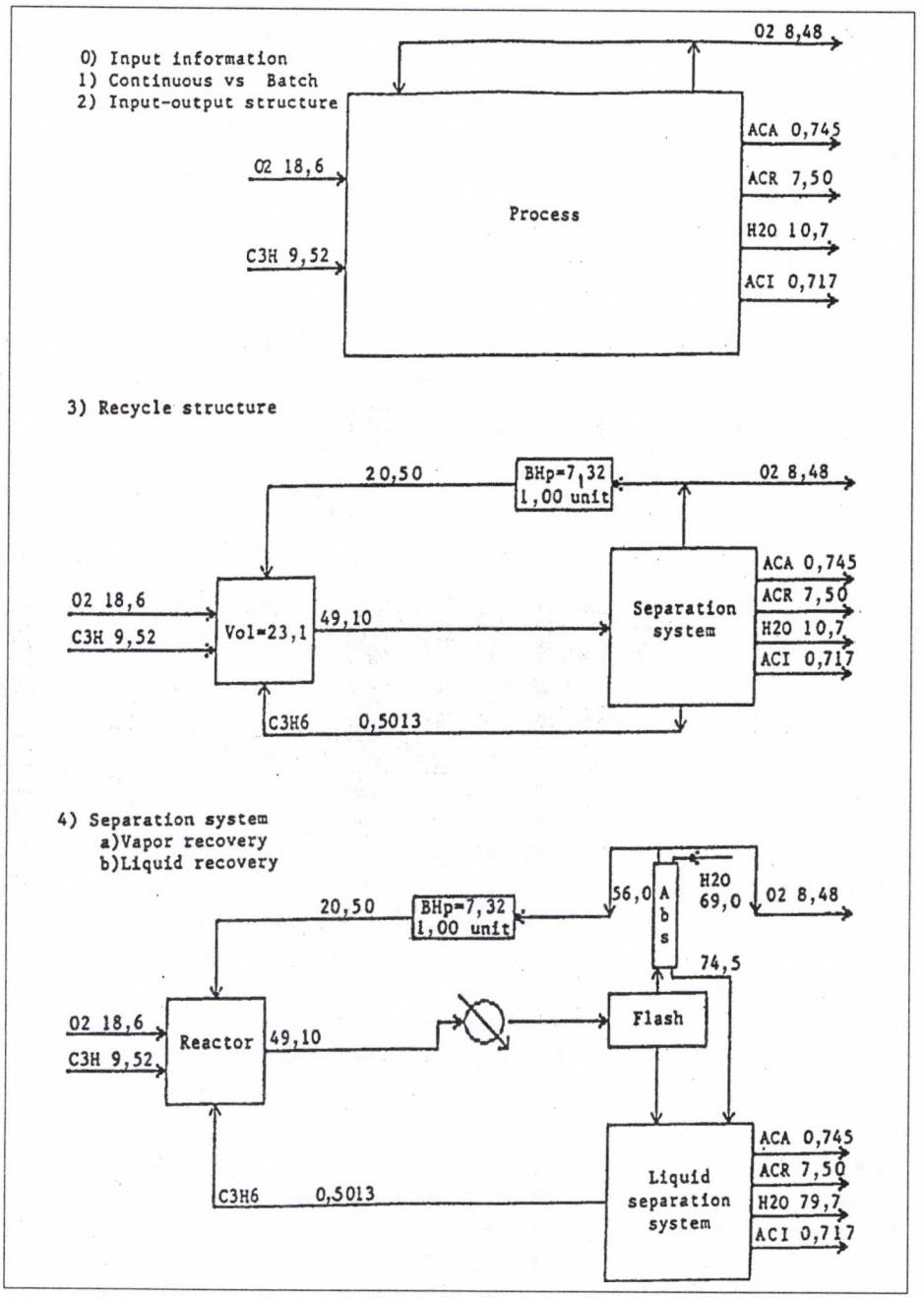
4. ábra. A hierarchikus folyamattervezés „hagymadiagram"-ja

A hierarchikus folyamattervezési eljárás [7, 8] tehát evolúciós (fokozatosan fejlesztő) megközelítéssel, az ábrán látható döntési szintek hierarchiája szerint lépésről lépésre építi fel és tökéletesíti a folyamatot. Ezt az építkezést mutatjuk be az akroleingyártás példáján az *5a* és *5b ábrák*on. Ennek során a folyamat egyre több részletét dolgozzuk ki heurisztikus szabályok felhasználásával gazdaságossági mutatók generálásával, analízisével és értékelésével. A heurisztikus szabályok alapja lehet:

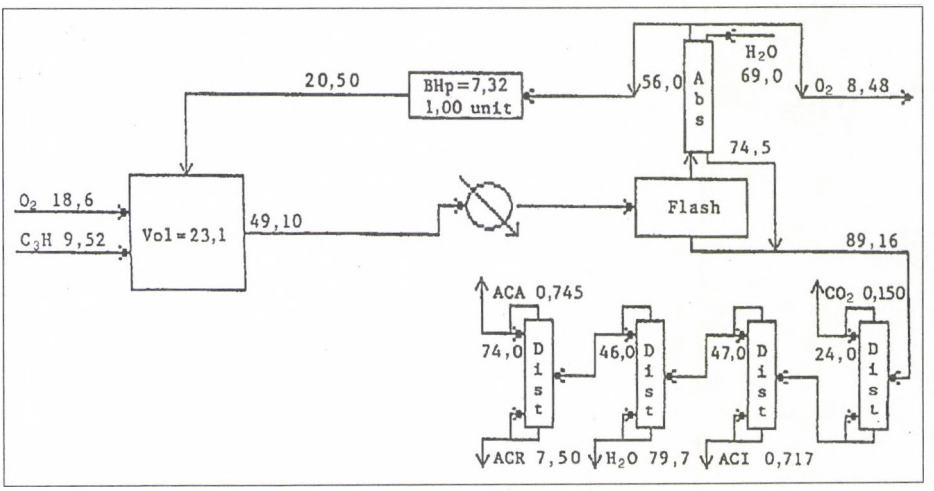
- egyszerű természettudományos vagy műszaki-gazdasági tapasztalat,
- kvalitatív mérnöki meggondolások,
- kvantitatív meggondolások és numerikus vizsgálatok.

A heurisztikus szabályok bizonytalanságai és ellentmondásai miatt az utóbbi években próbálkozások történtek e szabályok kvantitatív átfogalmazására, valamint az ellentmondó és bizonytalan döntési helyzetek megoldási folyamatainak algoritmizálására.

A műszaki kémia történetének korábbi szakaszaiban a folyamatszintézis célfüggvényében és korlátaiban, a meghatározó jelentőségű *gazdasági szempontok* mellett, szerepeltek ugyan olyan tételek, mint a szabályozhatóság, üzemeltethetőség, megbízhatóság, biztonság, rugalmasság, környezeti előírások, azonban ezek gyakorlatilag csak a gazdasági értékelés részletesebb kifejtését



5a ábra. A hierarchikus folyamattervezés első négy szintje



5b ábra. A hierarchikus tervezési módszerrel szintetizált folyamat

jelentették. Jelenleg azonban a környezeti szempontok meghatározóvá váltak, azaz a *környezet védelme* a folyamatszintézis új vezérlőelve lett. A hangsúly tehát eltolódott a keletkezett kémiai hulladékok kezeléséről a *hulladék keletkezésének csökkentésére.* Ennek legfontosabb eszközei:

– az áttérés a hulladékszegény folyamatok alkalmazására,

– a mégis keletkezett kémiai hulladékok mind teljesebb körű újrafelhasználása és visszaforgatása, valamint

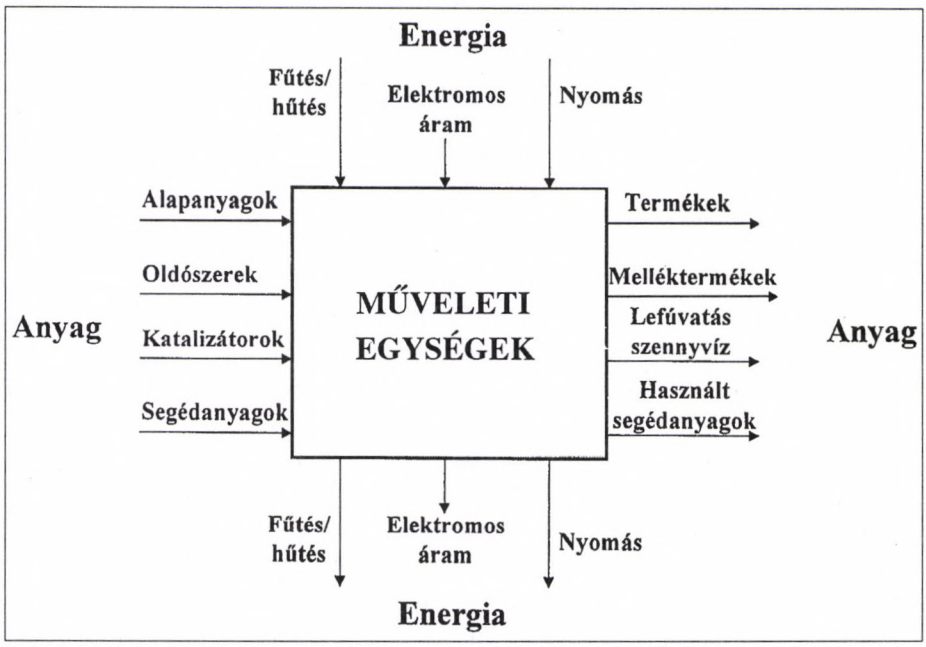
– a hulladék anyagok és a hulladék energiák célirányos felhasználása az anyag- és energia-átalakító folyamatok mind teljesebb integrációjával.

Ezeknek megfelelően az ún. környezetközpontú folyamattervezés legnagyobb kihívása napjainkban már nem csupán a szintézisprobléma kombinatorikus kezelhetősége, hanem olyan anyag- és energiahulladékokban szegény integrált műszaki kémiai eljárások kifejlesztése, amelyek az alrendszereket képező műveletek belső fizikai-kémiai összefüggései figyelembevételével, integrációval, a hulladékok csökkentésével hozzáadott nyereséget eredményeznek.

Az elmúlt három évtizedben elért kutatási eredményeink tételes ismertetése előtt – a fenti kihívásnak megfelelően – az anyag- és energiaintegrációt megvalósító szintézisproblémák olyan fontos vezérlőelveit szükséges röviden áttekintenünk, mint az energiaintegrációs hálózatok hőkaszkádelmélete, az anyagintegrációs hálózatok komponenskaszkád-elmélete vagy az integrált megközelítés algoritmikus kezelése ún. vegyes-egész értékű programozással.

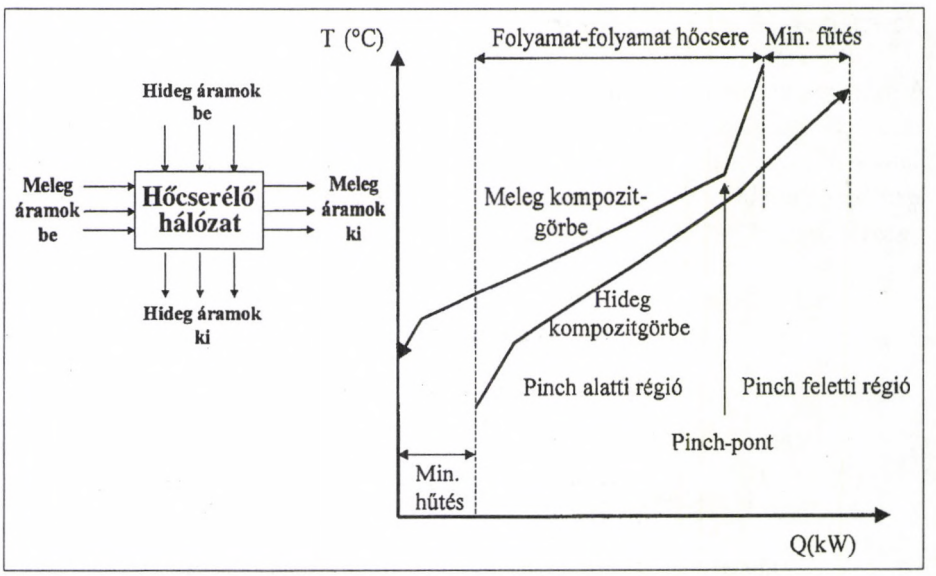
Az energia- és anyagintegráció alapjai

A műszaki kémiai eljárások az anyag- és energiaáramok intenzív integrációját valósítják meg. A vegyipari üzemek célja általában az anyag, pontosabban a kémiai komponsek átalakítása, szeparációja és kezelése. Energia is szükséges azonban például a kémiai reakciók, a szeparáció, a szivattyúzás és kompresszió megvalósításához *(6. ábra)*.



6. ábra. A vegyipari folyamatok anyag- és energiamátrixa

Az energiaintegráció hőkaszkádelmélete rendszeres módszert kínál az energiaveszteségek csökkentésére és az energia-visszanyerés maximálására (Pinch-módszer) [9]. A módszer lehetővé teszi a vegyipari rendszerek energiafogyasztásának csökkentését az áramok energiatartalmának gazdaságos felhasználásával, illetve visszaforgatásával. A módszer alapját képező úgynevezett hőkaszkád felírásakor arra az egyszerű tényre támaszkodunk, hogy adott technológiai folyamat esetén a hőátadások adott hőmérsékleten játszódnak le. Áramok felmelegedése és lehűlése esetén egy bizonyos hőmennyiség ugyanis adott hőmérséklethatárok között lép át egyik közegből a másikba. A hő-

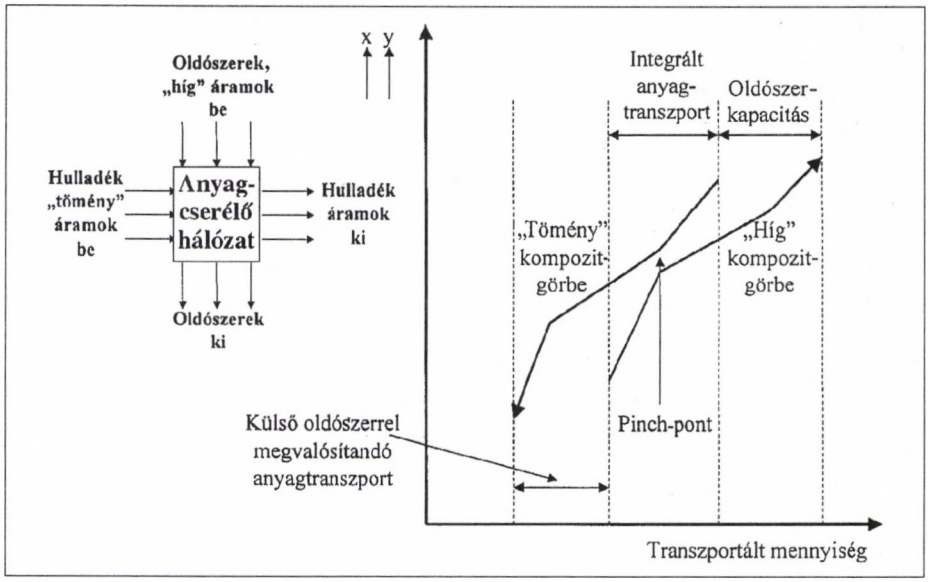


7. ábra. Energiaintegráció és a Pinch-módszer T-Q diagramja

kaszkádot valamilyen véges minimális hőmérséklet-különbség függvényében írhatjuk fel.

Először a hőkínálatokat és hőigényeket vesszük számba hőmérséklet-intervallumonként, majd ezekből *hőkaszkád*ot képezünk. A magasabb hőmérsékletű intervallumok energiafeleslegüket átadhatják az alacsonyabb hőmérsékletűeknek, de fordítva nem. Ez a termodinamika II. főtétele alapján ugyanis lehetetlen. Kiválasztva azonban a legnegatívabb fiktív hőátadást, és ennek megfelelő energiát közölve a rendszerrel, megalkotható olyan kaszkád, melynek hőátadásai reálisak. Az így adódó fűtés és hűtés biztosan a rendszer minimális fűtése és hűtése, mert kevesebb külső hőforgalom esetén a kaszkádban valahol negatív hőátadást kapnánk. Azt a hőmérséketet, melynél ez a negatív érték fellépne, szűkületi hőmérsékletnek (vagy Pinch-hőmérsékletnek) nevezzük (*7. ábra*).

A módszer további grafikus és numerikus eszközei lehetőséget nyújtanak az anyagáramok energia- és segédanyag-hálózattal kialakítandó kapcsolatának megtervezésére, továbbá a hőerőgépek, hőszivattyúk és a termikus műveletek megfelelő illesztésére. A minimális fűtési és hűtési igény meghatározásán túlmenően a módszer lehetőséget nyújt a beruházási költségek és így az integrált műszaki kémiai rendszer összes költségének becslésére, sőt a technológiai kapcsolások előzetes tervezésére is.



8. ábra. Anyagintegráció és a Pinch-módszer. Koncentráció–transzponált mennyiség diagramja

Az anyagintegrációs hálózatok komponenskaszkád-elmélete (*8. ábra*) lehetőséget teremt bizonyos nemkívánatos komponensek racionális kinyerésére úgynevezett hulladék áramokból *„oldószerekbe"*, azaz *„híg áramokba"* (mass separating agents) [10, 11]. Az anyagintegráció az energiaintegrációnál általánosabb és bonyolultabb, ugyanis megvalósításához

– számos műveletet kell mérlegelnünk (pl. abszorpciót, adszorpciót, extrakciót, deszorpciót, kigőzölést);

– általában nagyon sok oldószer közül választhatunk;

– az oldószeráram is optimalizálandó;

– az áramok csatolását és a műveletek hálózatának struktúráját is meg kell választanunk.

A módszer alapját képező komponenskaszkád kémiai komponensenként vizsgálható a koncentráció–transzportált mennyiség összefüggésekkel. A komponenskaszkád is valamilyen véges minimális koncentrációkülönbség függvényében írható fel, és segítségével meghatározható:

– az integrált anyagtranszport,

– a vegyipari eljáráson belül még rendelkezésre álló, de termodinamikailag nem hasznosítható oldószer-kapacitás és

– a külső oldószerekkel megvalósítandó anyagtranszport.

Az anyagintegrációs hálózatokra kidolgozott *„mass exchange network" Pinch-módszer* ma már lehetővé teszi a beruházási költségek és így az integrált műszaki kémiai rendszer összes költségének becslését, sőt a technológiai kapcsolások előzetes tervezését is.

Algoritmikus megközelítés

A heurisztikus szabályok alkalmazása a vegyipari folyamatok beható ismerete és mérnöki tapasztalatok alapján a folyamattervezés elején lehetővé teszi a szelekciót és ezzel a rendszerprobléma kezelését. A hő- és komponenskaszkád figyelembevételével kifejlesztett folyamattervezési módszerek pedig termodinamikai elveken alapulnak, ezáltal a vegyészmérnök számára jó áttekintést szolgáltatnak a folyamat belső lényegéről (insight based approaches). E módszerekhez képest elvileg is új szemléletű az úgynevezett *algoritmikus megközelítés*, mely a folyamatszintézis-problémát koncepcionális szempontból integer és folytonos optimalizálási feladatként kezeli, és azt matematikailag egy *vegyes egészértékű–nemlineáris programozási feladatként* (MINLP = mixed integer nonlinear programming) fogalmazza meg [12].

Hangsúlyozni kell azonban, hogy mindhárom megközelítésnek (heurisztikus, termodinamikai és algoritmikus) létjogosultsága, sőt meghatározott helye van a folyamattervezés különböző stádiumaiban.

Az algoritmikus megközelítés három fő lépése:

1. Az összes lehetséges, egymással konkuráló folyamatstruktúra-változatot *lefedő ún. szuperstruktúra generálása* (*9. ábra*).

2. A posztulált szuperstruktúra MINLP feladatként történő *modellezése*:

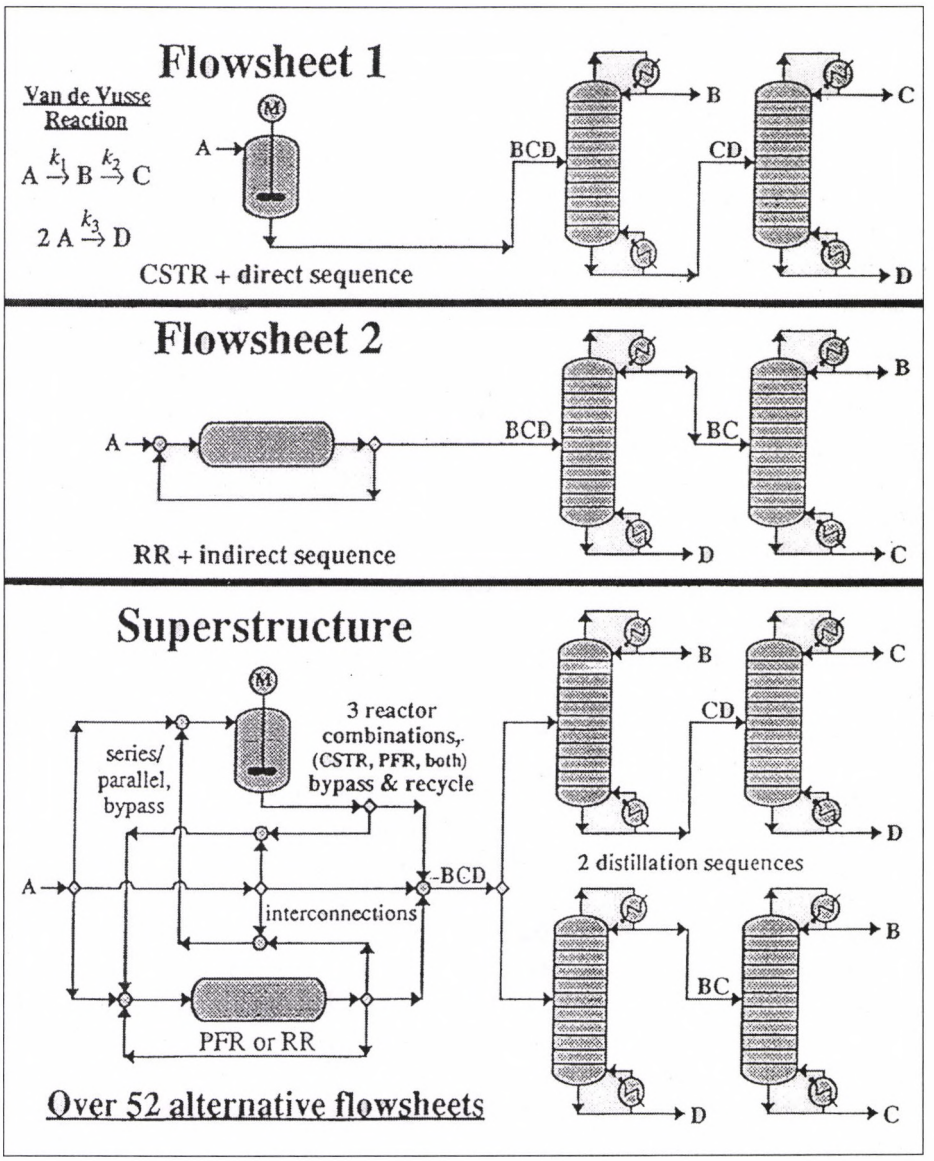
$$Z = \min_{y,x} C(y,x) \tag{1}$$

$$h(y,x) = 0$$
$$g(y,x) \leq 0$$
$$y \in \{0,1\}^m, x \in R^n,$$

ahol y az integer 0 – 1 változókat (0 nem tartalmazza, 1 tartalmazza), x a folytonos változókat, $C(y, x)$ a célfüggvényt, $h(y, x)$ az egyenlőséget, $g(y, x)$ az egyenlőtlenség típusú korlátozásokat jelenti.

3. Az *MINLP feladat megoldása* a szuperstruktúra extrakciójaként.

Az algoritmikus megközelítésnél a folyamattervezést általában szekvenciális dekompozícióval két lépésben kezelhetjük. A nemlinearitásokat a folyto-



9. ábra. Szuperstruktúra generálása

nos változókra korlátozva ugyanis az integer változókat az első lépésben lineáris programozással (MILP) rögzíthetjük, és csak a második lépésben vesszük figyelembe a nemlinearitásokat (NLP).

Kutatási eredmények

Reverzibilis rektifikáló modell

Szakmai pályafutásom kezdetén az Olajterv tervezőjeként, majd a Budapesti Műszaki Egyetemen tudományos érdeklődésem a szétválasztó műveletek kutatásához, tehát a „hagymadiagramon" belülről a második szinthez kapcsolódott. Ennek keretében az 1960-as évek végén frissen végzett mérnökként feladatul kaptam az ország ma is legnagyobb kőolajipari atmoszferikus és vákuumrektifikáló kolonnájának műveleti és technológiai tervezését. A feladat összetett mibenlétét jellemzi, hogy a kolonnák hosszadalmas hőtani és hidrodinamikai műveleti számításait követően a tervezőnek az ilyen munkák során számos koncepcionális döntést kell meghoznia.

A koncepcionális döntések jelentős része abban az időben *a rektifikálás energiaszükségletének csökkentésére* irányult. Példaképpen megemlítem, hogy csak a kőolaj és a belőle előállított primér benzin desztillácójához a Dunai Finomító 6,5 millió tonna kapacitás esetén kb. $8 \cdot 10^8$ kJ hőt használ fel óránként. E hőmennyiség mindössze 1%-os csökkentése kb. $1{,}5 \cdot 10^6$ kg fűtőolaj megtakarítását teszi lehetővé évente. A példa arra utal, hogy a korszerű kőolaj-feldolgozó, petrolkémiai és gázszétválasztó ipari desztilláló rendszerek méretezését és üzemeltetését az apparatív szempontok mellett a termékekre vonatkozó minőségi, mennyiségi és – a műveletrugalmassági követelmények teljesítésén túlmenően – energetikai szempontok figyelembevételével is meg kellett vizsgálni. A téma aktualitását az 1974-ben kirobbant világméretű energiaválság tovább fokozta: egyre sürgetőbbé vált az energiafelhasználó létesítmények energetikai hatásfokának javítása.

Az első kedvező nemzetközi visszhangot kiváltó közlemények a többkomponensű rektifikáló rendszerek termodinamikai meggondolásainak egységes elméletbe foglalásából születtek, melyet az elmélet alapján konkrét javaslatok követtek az ipari desztillálóberendezésekben lejátszódó irreverzibilitások gazdaságilag célszerű csökkentésére, a beruházási költség, terhelhetőség, termékminőség és termékrugalmasság figyelembevételével. E munkák *tulajdonképpen a termikus elválasztási műveletek energetikai javításának termodinamikai megalapozását jelentették* [13–19].

Az úgynevezett *reverzibilis rektifikáló modell* szerint a többkomponensű elegyek termodinamikailag reverzibilis rektifikálásánál (ellentétben a binér elegyek korlátozatlan elválasztásával) az elválasztás élessége rendkívül korlátozott, a fejtermékből csak a legnehezebb, a fenéktermékből csak a legkönnyebb komponens vonható el teljesen, a többi komponens megoszlik a

fej- és fenéktermék között. Ezen túlmenően az oszlopban az anyagáramokat (és vele együtt a komponensek koncentrációját is) az oszlop magassága mentén folytonosan pontról pontra változtatni kell. Ez csak a dúsító szekció valamennyi közbülső pontjához való infinitézimálisan kis mennyiségű hő bevezetésével, illetve a szegényítő szekció valamennyi közbülső pontjából infinitezimálisan kis mennyiségű hő elvezetésével biztosítható még végtelen számú elválasztási fokozatú oszlop esetén is (mely infinitezimálisan kis hajtóerőértékeket biztosít). Ezekből nyilvánvaló tehát, hogy *„adiabatikus desztillációval"* (hőcsere csak az oszlop két végén van) termodinamikailag reverzibilis desztillációt nem lehet megközelíteni.

Egynél több komponensből álló termékek esetén az egyensúlyi reflux és kiforralási anyagáramokat nem kaphatjuk meg a kolonnából távozó gőz, illetve folyadék egyszeri kondenzációjával, illetve elgőzölögtetésével (az így kapott folyadék, illetve gőz nem lesz egyensúlyban az oszlop végein távozó gőz-, illetve folyadékáramokkal).

Ez a többkomponensű elegyek desztillációjára vonatkozó megállapítás – az elválasztási élesség korlátozottsága mellett – a másik nagy jelentőségű eltérés a binér elegyek rektifikációjához képest, és azt jelenti, hogy a reverzibilis rektifikálás egyensúlyi reflux és kiforralási anyagáramait valamilyen más módon kell biztosítani, például a következő kolonnából való visszatáplálással vagy segédrektifikálással.

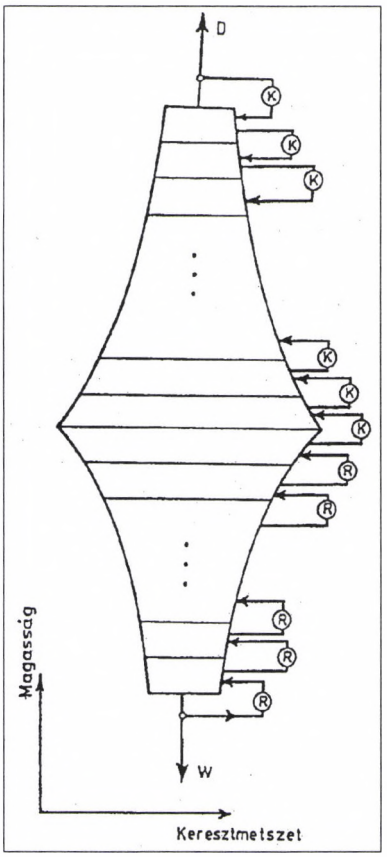
Az ipari gyakorlatban általában megvalósított desztillálófolyamatoknál a károsan nagy hajtóerők létrejötte és ezzel a rektifikációs folyamat irreverzibilitása főként két okra vezethető vissza:

– irreverzibilitás a betáplálásnál (másodosztályú elválasztás potenciálisan sem lehet reverzibilis, továbbá az anyagáramok folyamatos változása az oszlop magassága mentén nincs biztosítva);

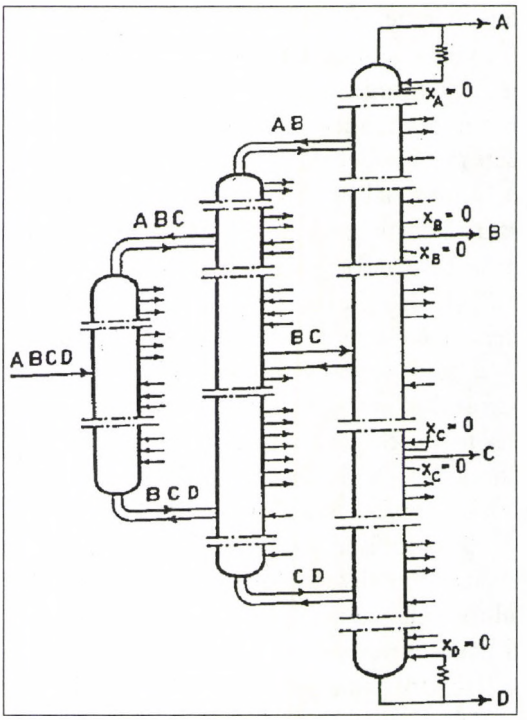
– irreverzibilitás a kolonna végein (a reflux és a visszaforralt gőz nincs egyensúlyban az eltávozó termékekkel).

A tervező feladata mindkét irreverzibilitási forrás minimálisra csökkentése. Az előző meggondolások alapján összefoglalhatók a reverzibilis rektifikáló modell sajátságai:

1. végtelen számú elválasztási fokozat biztosítása;
2. a dúsító szekció valamennyi közbülső pontjából infinitezimálisan kis hőelvezetés, a szegényítő szekció valamennyi közbülső pontjához infinitezimálisan kis hőhozzávezetés biztosítása, ezzel a fázisegyensúly megvalósítása az oszlop teljes hossza mentén;
3. valamennyi szekcióban legfeljebb egy komponenst lehet teljesen elválasztani (a terméket egyetlen komponenstől lehet mentesíteni). Ez azt jelenti,



10. ábra. Reverzíbilis desztillálóoszlop anyagáram-eloszlása
(K – kondenzátor, R – visszaforraló, az oszlop végtelen magas



11. ábra. Négykomponensű elegy szétválasztásának reverzíbilis folyamata (végtelen oszlopméretek)

hogy fejtermékből csak a legnehezebb, a fenéktermékből csak a legkönnyebb komponens vonható el teljesen;

4. a kulcskomponensek kimerítésének pontjaiban a reflux és gőzáramok értékei nem lehetnek zérussal egyenlők, és egyensúlyi összetételük egyszeri kondenzációval vagy elgőzölögtetéssel nem, csak segédrektifikálással biztosítható;
5. a kolonnában elhanyagolhatóan kicsiny nyomásesést kell biztosítani a végtelen tányéron keresztül.

A 2. feltételt teljesítő desztillálóoszlopot a *10. ábra* mutatja, ahol a keresztmetszetet a belső anyagárammal arányosan rajzoltuk föl. A végtelenül hosszú

oszlop minden keresztmetszetében (tehát folytonosan) végtelenül kicsiny nagyságú hőcseréket biztosítunk; a dúsító szakaszban hőelvonásokat, a szegénnyítő szakaszban fűtéseket.

A többkomponensű elegyek szétválasztását pedig a 3. feltételnek megfelelően olyan kapcsolási elrendezésű desztillálórendszerben lehetne reverzibilisen megvalósítani, amit a *11. ábra* mutat. Az egyes oszlopszekciók végtelenül hosszúak (1. feltétel), az oszlopok közti ún. „termikus csatolások" következtében (az utolsó oszlopot kivéve) egyensúlyi a reflux és az elgőzölés (4. feltétel), és végtelenül kicsinynek képzeljük a nyomásesést (5. feltétel).

A termikus elválasztó műveletek energetikai értelmezése

A reverzíbilis rektifikáló modell kritériumainak ismeretében nyilvánvalóvá vált, hogy az üzemeltetési és beruházási költségeket együttesen figyelembe vevő, egységes elveken alapuló, műszaki-gazdasági optimalizálási módszer megmutathatja a tervezőnek a határt a hagyományos szétválasztási folyamatoknak a véges méretű, „termodinamikailag optimális" szétválasztási folyamathoz való közelítésében. A desztillálórendszerek teljes folyamathoz kapcsolódó energiaintegrációs tervezéséhez tehát egy általános érvényű stratégia kidolgozására volt szükség, és ez megkövetelte a termikus elválasztóműveletek energetikai értelmezését, valamint a csökkenthető energiaveszteségek lokalizálását.

A csatolt folyamatok termodinamikai elmélete alapján a rektifikálást formálisan *elsőrendű stacionárius rendszernek* tekinthetjük, ahol a hőmérséklet-különbség (általunk beállított hajtóerő) hatására hőáram jön létre, melyhez komponensáramok kapcsolódnak, de a bruttó komponensáramok zérussá válnak, és a rektifikáló oszlopban kifejtett szétválasztási munkát a hőáram elértéktelenedése fedezi [27].

A ∅-entrópia-forrássűrűség ebben a formalizmusban:

$$\varnothing = \sum_K J_K X_K \geq 0, \tag{2}$$

ahol J_K a K-adik termodinamikai áram, X_K a hozzárendelt hajtóerő.

Általános esetben az áramok az összes hajtóerő függvényei:

$$J_K = \sum_n L_{nK} X_n, \tag{3}$$

és így

$$\varnothing = \sum_K \sum_n L_{nK} X_n X_K \geq 0, \tag{4}$$

ahol L_{nK} a transzportegyüttható.

A csatolt folyamatok esetében a folyamat célja az entrópiacsökkentéssel járó elválasztás, amit a termodinamika törvényei értelmében csak a célfolyamathoz csatolt entrópiatermelő folyamattal együtt lehet megvalósítani. Ezért az entrópiafogyasztó folyamatok hatásfokát csak a hozzácsatolt kényszerítő (hajtó) folyamattal együtt lehet helyesen értelmezni. Például két áramot és hajtóerőt tekintve:

$$\varnothing = \varnothing_1 + \varnothing_2 = J_1 X_1 + J_2 X_2 = L_{11} X_1^2 + (L_{12} + L_{21}) X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 \geq 0, \quad (5)$$

de a folyamat úgy is megvalósulhat, hogy az egyik részfolyamat entrópiát fogyaszt:

$$\varnothing = J_2 X_2 = L_{21} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 < 0, \quad (6)$$

amennyiben a másik részfolyamat entrópiatermelése ezt a csökkenést kompenzálja. Ilyen esetben a két folyamat csatolásáról, illetve *csatolt folyamatról* beszélünk. Ez valósul meg általánosítva a termikus szétválasztási eljárásoknál, így a desztilláció esetén is.

Stacionárius állapotban az állapotváltozók időfüggetlenek, de mivel véges hajtóerők hatnak, az entrópiatermelés nem zérus. Ezért stacionárius nem egyensúlyi rendszerek fontos tulajdonsága, hogy bizonyos feltételek teljesítése esetén minimális entrópiatermeléssel jellemezhetők (*Glansdorf–Prigogine-elv*), miközben bizonyos számú hajtóerőt külső kényszerrel állandó értéken tartunk. A külső kényszerrel állandó értéken tartott áramok száma szerint megkülönböztetünk zérus rendű (egyensúlyi), elsőrendű, másodrendű stb. stacionárius rendszereket.

A relaxációs folyamatoktól eltekintve egy kétváltozós – az 1. áramra elsőrendű stacioner – rendszer X_2 hajtóereje és entrópiaforrás sűrűségfüggvénye a

$$\frac{\partial \varnothing}{\partial X_2} = (L_{12} + L_{21}) X_1 + 2 L_{22} X_2 = 0 \quad (7)$$

helyi minimumnál

$$X_2 = \frac{L_{12} + L_{21}}{2 L_{22}} X_1 \quad \text{és} \quad (8)$$

$$\varnothing = L_{11} X_1^2 \left[1 - \frac{(L_{12} + L_{21})^2}{4 L_{11} L_{22}} \right] = L_{11} X_1^2 (1 - p^2), \quad (9)$$

ahol p a csatolási tényező, az entrópiafolyamatok csatolásának mértéke.

A rektifikálásnál külső kényszerrel állandó értéken tartott X_1 hajtóerő a hőmérséklet-különbség, az általa kiváltott 1. áram a hőáram, a 2. pedig az eredő átadásos komponensáram. Esetünkben az oszlop hőtranszportja által termelt entrópiát a komponensek szeparációjának entrópiafogyasztó folyamata használja fel. A csatolási tényező értéktartománya:

$$0 \leq p \leq 1. \tag{10}$$

Belátható, hogy $p = 0$ esetén a rendszer teljesen irreverzibilis, ugyanis $\varnothing = L_{11} X_1^2$, vagyis csak az entrópiatermelő folyamat játszódik el, és p = 1 esetén $\varnothing = 0$, vagyis a rendszer reverzibilis, a hőáram entrópiatermelését a komponensek szétválasztásának entrópiafogyasztó folyamata teljesen felhasználja.

Rámutattunk arra is, hogy a *csatolási tényező négyzete* voltaképpen *a csatolt folyamat termodinamikai hatásfoka,* mely a hő és komponensáramok csatolásának mértékét méri:

$$\eta_s^C = \frac{L_{22} X_2^2}{L_{11} X_1^2} = \frac{L_{22} (L_{12} + L_{21})^2 X_1^2}{L_{11} X_1^2 4 L_{22}^2} = \frac{(L_{12} + L_{21})^2}{4 L_{11} L_{22}} = p^2. \tag{11}$$

E *mérték* jellemzője, hogy nem veszi figyelembe a csatoláson kívüli entrópiatermelő részfolyamatokat.

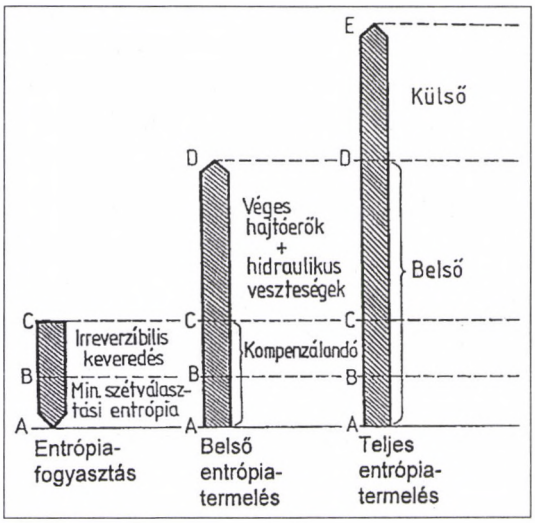
A termikus elválasztó műveleteknél a hőtranszport mellett azonban más entrópiatermelő folyamatok is lejátszódnak. Mivel célunk a termelt entrópia mind teljesebb hasznosítása a komponens-szétválasztás entrópiafogyasztásához, az egész rendszerre definiált termodinamikai hatásfok nevezőjében már az összes entrópiatermelést figyelembe kell vennünk:

$$\eta_s = \frac{L_{22} X_2^2}{L_{11} X_1^2 + \Delta S_L} = \frac{\Delta S_{SEP}}{\Delta S_H + \Delta S_L}, \tag{12}$$

ahol $L_{22} X_2^2$ a komponens-szétválasztás entrópiafogyasztását, $L_{11} X_1^2$ a csatolt hőtranszport entrópiatermelését, ΔS_L az egyéb részfolyamatok (pl. hidraulikai ellenállások, kiegészítő hőcserélők stb.) entrópiatermelését jelenti.

A rektifikálás energetikai javítása

A fölös (vagy káros) entrópiatermelés forrásait lényegében három csoportba sorolhatjuk, ezeket ábrázolja sematikusan a *12. ábra.* A B → A szakasz mutatja a célként kitűzött szétválasztás entrópiafogyasztását. Az oszlopban főként a betáplálásoknál és elvételeknél, de más helyeken is fellépő irreverzibilis keveredések miatt azonban a szétválasztási munka valójában nagyobb, ezt mutatja



12. ábra. Az entrópiatermelés forrásainak csoportosítása

a C → B, illetve együttesen a C → A szakasz. A hőenergia degradációja során elsősorban ezeket az entrópiafogyasztásokat kell entrópiatermeléssel kompenzálni (A → C szakasz), ez a termelés azonban az oszlop belsejében fellépő véges hajtóerők és hidraulikai ellenállások (súrlódás) miatt jelentősen nagyobb (C → D szakasz). Az A → D belső entrópiatermeléshez külső veszteségek is hozzáadódnak (D → E szakasz), s végül a teljes addicionális entrópiaváltozást a B → E szakasz, a teljes ráfordítást pedig az A → E szakasz mutatja. Reverzíbilis esetben a B → E szakasz eltűnik.

Az energiatakarékos megoldásokat a *12. ábra* felosztásának megfelelően aszerint csoportosíthatjuk, hogy elsődleges vagy domináló hatásukat az irreverzíbilis keveredések csökkentése, a hajtóerők egyenletesebbé tétele vagy a külső veszteségek csökkentése révén fejtik-e ki. Az alábbi módszereket tárgyaljuk:

1. csoport: az irreverzíbilis keveredések csökkentése
- tányérok vagy töltet pótlólagos felszerelése;
- a betáplálás helyének és hőállapotának optimalizálása;
- a nyomásesés csökkentése révén a hőmérséklet-különbség csökkentése;
- több betáplálás és több elvétel alkalmazása;
- termikusan csatolt desztilláló rendszerek alkalmazása.;
- osztott kolonnák alkalmazása.

2. csoport: egységesebb hajtóerő-eloszlás elérése
- közbenső hőforgalmazás;
- közbenső hőszivattyúk alkalmazása;
- speciális ellenáramú készülékek alkalmazása;

3. csoport: a külső veszteségek csökkentése
- energiaintegráció;
- a csatlakozó hőcserélő rendszer optimális kialakítása;
- az anyagáramok üzemek közti közvetlen átvezetése;
- hőszivattyúk alkalmazása.

Az itt követett besorolás nem kizáró jellegű, az egyik csoportba sorolt módszernek többnyire olyan hatása is van, aminek alapján a másik csoportba is sorolhatnánk, ez a hatás lehet pozitív és negatív. Például a közbenső hőszivattyúk alkalmazása (2. csoport) tekinthető a 3. csoport szerinti javításnak is (hőszivattyú), mégis a 2. csoportban tárgyaljuk a közbenső hőközlés megvalósítása miatt; vagy a termikusan csatolt rendszer kialakítása (1. csoport) negatív hatású a hajtóerők szemszögéből (2. csoport). A besorolásnál a lényegesebb hatást vettük figyelembe.

Példaképpen az úgynevezett *közbenső vagy lépcsős hőforgalmazású desztillációt* említem, mely különösen fontos komplex elegyek rektifikálásának speciális esetében, a kőolajipari atmoszferikus és vákuumdesztilláció megvalósításnál, amikor több (általában 3) oldalterméket vesznek el a kolonnából. Az úgynevezett *cirkulációs refluxok* elvétele és visszaadagolása közti tányérok keverő kondenzátorként működnek, így nem fejtenek ki megfelelő rektifikáló hatást.

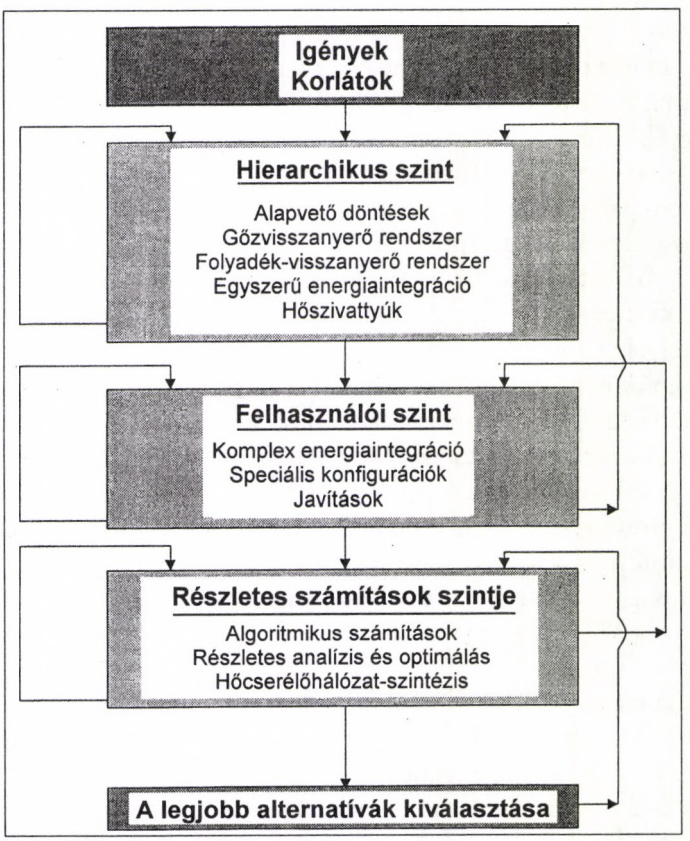
Régebben a cirkulációs refluxokat a termékkel együtt csapolták meg, és a hőcserélés után az elvétel felett két-három tányérral táplálták vissza. Az ilyen rendszerű cirkulációs reflux azzal a hátránnyal járt, hogy növelte az elvételi tányér egyébként is nagy folyadékterhelését, az elvételi tányérra nagy mennyiségű könnyebb párlat is visszafolyt, ezért romlott az elválasztás élessége. A tapasztalatok szerint a frakcionálás minősége jelentősen javul, ha a cirkulációs refluxok megcsapolási helye a termékelvétel alatti negyedik-ötödik tányér, visszatáplálási helye pedig a megcsapolások alatti első-második tányér. A cirkulációs reflux ilyen kialakítása azonban rosszabb minőségű hőcserét tesz lehetővé. Ennek javítására a korábbi üzemek tervezői az AV-desztillálókolonnák termékcsapolásaira *vaktányérok* beépítését javasolták a szokásos teljes átfolyású tányéros kolonnák helyett. A vaktányérokon folyadéklefolyó nincs, az összes folyadékot termékként vezetik el. Könnyen belátható, hogy vaktányéros oszlopokkal valósítható meg a leggazdaságosabb hőcsere. Számításokkal és ipari mérésekkel igazoltuk, hogy a vaktányérok kedvezőtlenül hatnak a kapacitásbővítés és a -szűkítés lehetőségére („kapacitásrugalmasság"), a termék mennyiségének variálhatóságára („termékhozam-rugalmasság") és a termékminőségek változtathatóságára („termékminőség-rugalmasság") is.

Vizsgálataink végül is bebizonyították, hogy vaktányérok alkalmazására egyáltalán nincs szükség. Ha ugyanis a vaktányér nélküli oszlopokban a cirkulációs refluxokat a hőmérlegnek megfelelően maximálisra növeljük, elérhető, hogy csak annyi gőz áramoljék felfelé, amennyi az oszlop felsőbb részéből eltávozik, így a belső reflux szélső esetben megszüntethető. Ezzel az oszlopot úgy működtetjük, mintha vaktányéros lenne, a gazdaságosabb

hőcsere így is megvalósítható. A korábban említett üzem rektifikálóoszlopainak cirkulációs refluxait a reverzibilis modell elve alapján terveztük meg, és ezáltal a korábbi üzemekhez képest lényeges energetikai és termékhozam-rugalmasság-javítást értünk el.

Reaktorrészrendszer és a kombinált tervezési módszer

Új vegyipari folyamatok tervezése természetesen a „hagymadiagram" legbelső szintjével, tehát a kémiai reaktorokkal a rendszer input-output struktúrájának és recirkulációs hálózatának szintézisével kezdődik. Tapasztalataink szerint azonban például a *Douglas-féle hierarchikus módszert* követő úgynevezett PIP (Process Invention Procedure) szakértői rendszert alkalmazva [19] a hie-



13. ábra. Kombinált folyamattervezési rendszer

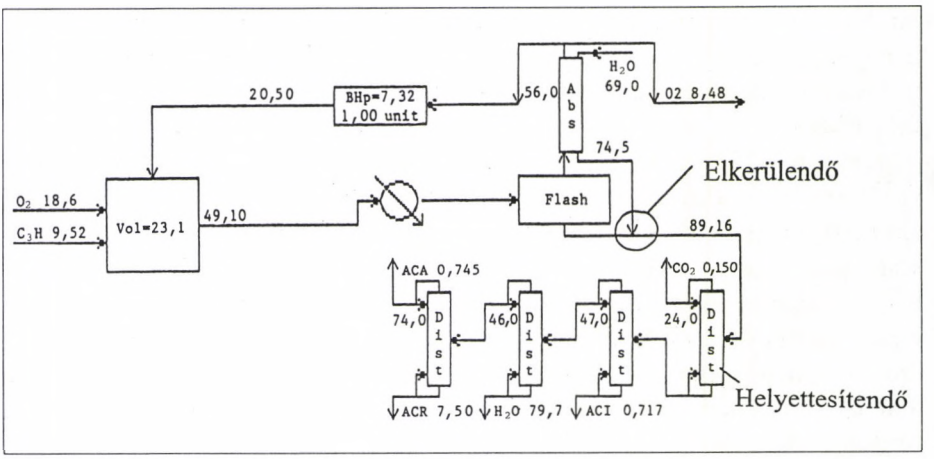
rarchikus és algoritmikus módszerek önmagukban nem képesek gyakorlatban használható folyamatok szintetizálására. Az általunk javasolt új kombinált módszer lehetőséget biztosít a tervező aktív és kreatív közreműködésére egy új, *felhasználó-irányított (user driven)* tervezési lépés beiktatásával (*13. ábra*).

A kombinált módszernél a hierarchikus tervezési stratégiát a folyamattervezés kezdeti stádiumában használjuk fel. Eszerint a megoldások különböző alternatíváit generáljuk és minősítjük a vizsgálati tartományban tapasztalati szabályok, gyors, rövidített számítási módszerek és a költségek egyszerűsített becslése alapján. A felhasználó által irányított tervezési lépések a hierarchikus tervezési stratégia alkalmazása közben szerzett tapasztalatok és eredmények értékelésére és a folyamat további tökéletesítésére szolgálnak. A tervezőnek itt lehetősége nyílik az előre nem látott problémák kreatív megoldására, speciális megoldások és korlátozások figyelembevételére.

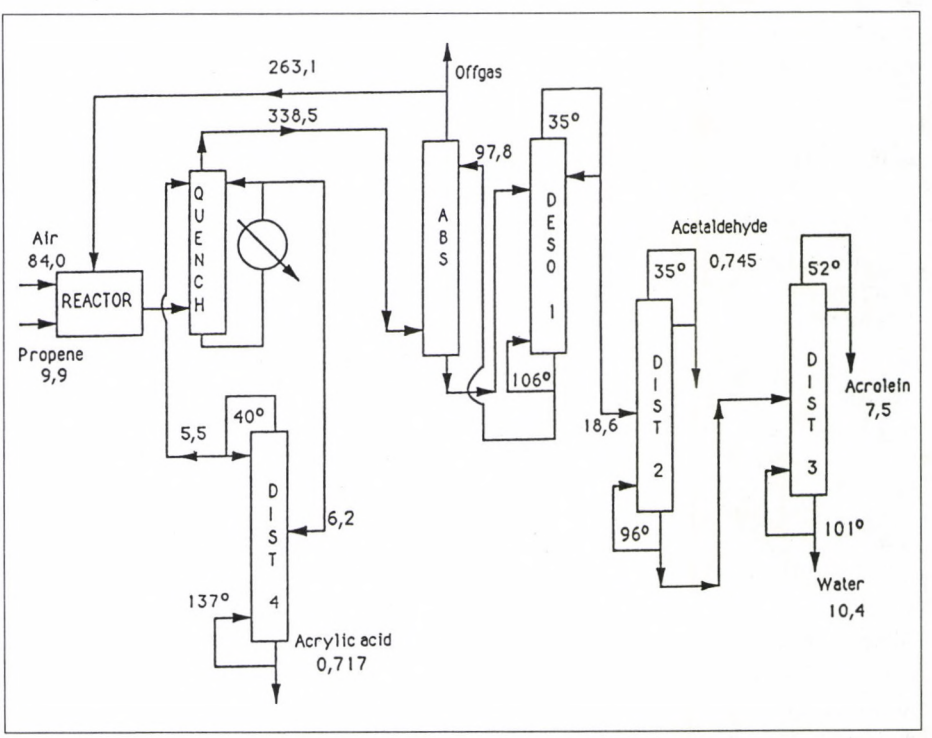
1. táblázat

Az akroleingyártás alapadatai

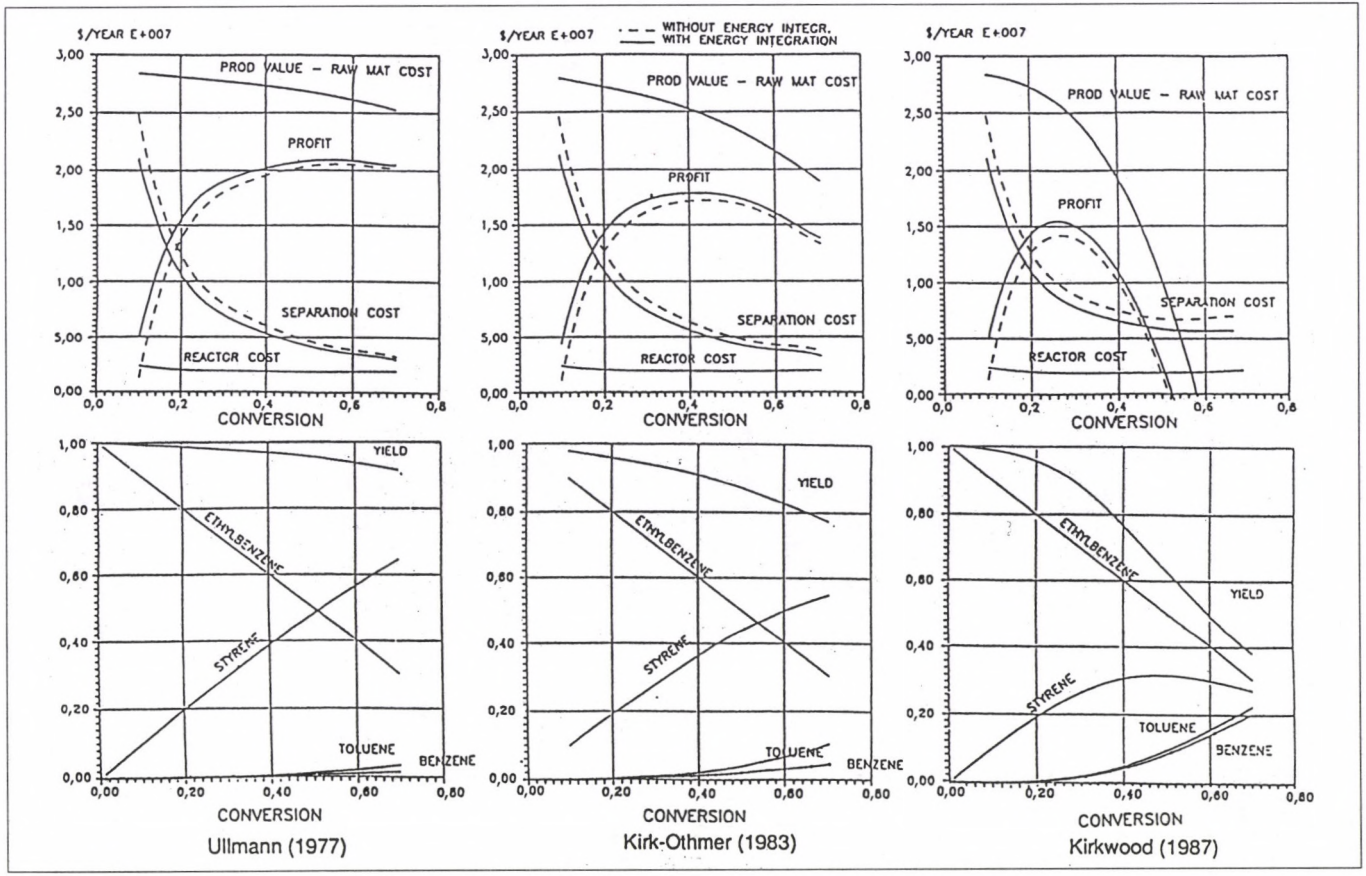
Reaction system	Heat of the reaction (kJ mol^{-1})	
C_3H_6 + acrolein + H_2	–341	
Acrolein + 3,5 O_2 → 3 CO_2 + 2 H_2O	–1582	
C_3H_6 + 4,5 O_2 → 3 CO_2 + 3 H_2O	–1923	
Acrolein + 2 O_2 → 3 CO + 2 H_2O	–742	
C_3H6_3 O_2 → 3 CO + 3 H_2O	–1083	
C_3H_6 + 2 O_2 → acetaldehyde + CO_2 + H_2O	–757	
Acrolein + 3,5 O_2 → acrylic acid	–254	
Production rate = 7,5 mol h^{-1} Temperature = 400 °C Pressure = 2,5 bar		
The reaction rate expressions	Pre-exp factor (m^3 $kmol^{-1})^{1-n}$ (h^{-1})	Activation energy (kJ $kmol^{-1}$)
$r_1 = k_1 \times c_a0{,}95 \times c_b0{,}05$	$5{,}44 \times 10^7$	$5{,}365 \times 10^4$
$r_2 = k_2 \times c_c \times c_b0{,}05$	$9{,}79 \times 10^9$	$1{,}014 \times 10^5$
$r_3 = k_3 \times c_a0{,}95 \times c_b0{,}05$	$2{,}34 \times 108$	$1{,}015 \times 10^5$
$r_4 = k_4 \times c_c \times c_b0{,}05$	$1{,}70 \times 107$	$1{,}014 \times 10^5$
$r_5 = k_5 \times c_a0{,}95 \times c_b0{,}05$	$3{,}71 \times 107$	$1{,}015 \times 10^5$
$r_6 = k_6 \times c_a0{,}95 \times c_b0{,}05$	$1{,}71 \times 107$	$7{,}349 \times 10^4$
$r_7 = k_7 \times c_c \times c_b0{,}05$	$4{,}00 \times 107$	$9{,}231 \times 10^4$
Material price		
C_3H_6 = 9,5 $Skmol^{-1}$ Acetaldehyde = 8,0 $Skmol^{-1}$ Acrolein = 25,40 $Skmol^{-1}$ Acrylic acid = 21,20 $Skmol^{-1}$		



14. ábra. Az akroleingyártás szintetizált folyamatábrája

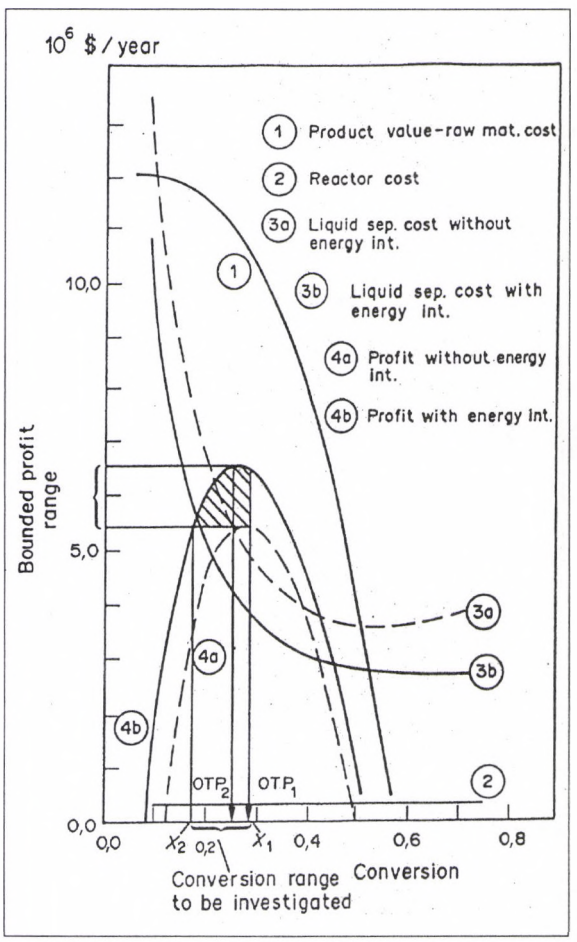


15. ábra. Módosított folyamatábra



16. ábra. Sztirolgyártási technológiák összehasonlítása

A módszer további jellemzője egy új, korlátozásos stratégia alkalmazása a vizsgálati tartományok csökkentésére. A stratégia a *prediktor alapú rendezett keresés* elvét hasznosítja, és három korláton (konverziós, hőszivattyús és rigorózus) alapul. A különböző esettanulmányok alapján általános következtetések vonhatók le a korlátok általánosságára és alkalmazhatóságára. A kombinált módszer hatékonyságát számos vegyipari folyamaton és esettanulmányon teszteltük és igazoltuk.



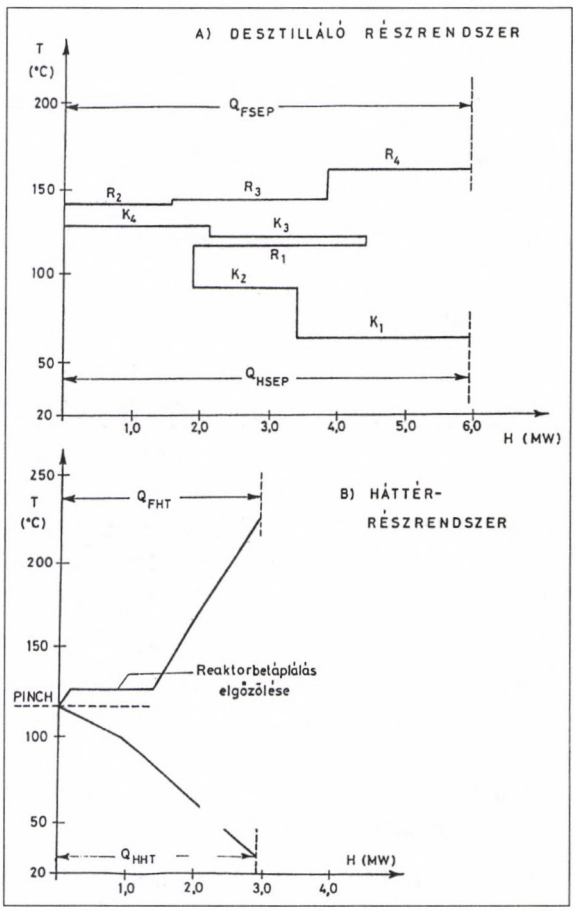
17. ábra. Az ún. konverziókorlátozás

Példaképpen az akroleingyártás alapadatait mutatom be (*1. táblázat*) és a szakértői rendszerrel szintetizált folyamatábrát (*14. ábra*). A szintetizált struktúrák analízisével könnyen beláthatjuk, hogy az első desztillálóoszlop a következő oszlop parciális kondenzátorával helyettesíthető, továbbá, hogy akroleindús abszorber-fenéktermékét és az akrilsavdús egyensúlyi desztilláció folyadéktermékét nem célszerű elegyíteni. A kombinált módszerrel módosított folyamatábrát a *15. ábra* mutatja.

Szemléltetésképpen tekintsük az úgynevezett konverziós korlátozást, mely azon a megfigyelésen alapul, hogy az energiaintegrált folyamatok optimális konverziója mindig kisebb, mint az integrálatlan folyamatoké (*16. ábra*). A vizsgált konverziótartomány tehát a legjobb integrálatlan konverzióval felülről korlátozott, a keresés alsó korlátját pedig az optimális integrálatlan profit szolgáltatja (*17. ábra*).

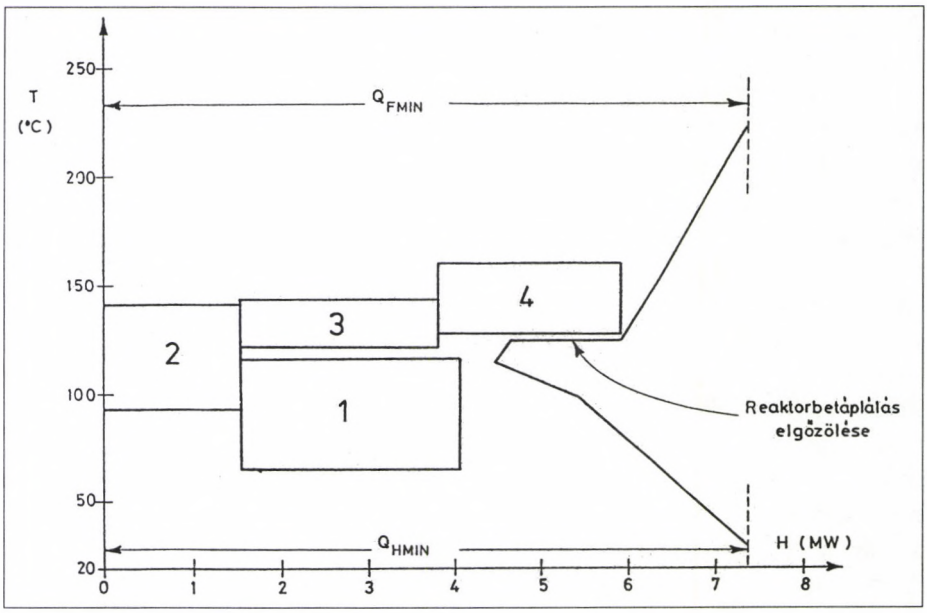
Energiaintegrációs és hőszivattyúval segített desztilláció

Az energiafogyasztás csökkentésének az előzőekben felsorolt módszereit korábban általában egyedi oszlopok tervezésénél vizsgálták. Mivel azonban a desztillálóműveletek legtöbbször nem izoláltak, hanem a teljes folyamat részei, tervezésüket is a teljes vegyipari folyamat figyelembevételével kell végeznünk [19–23]. A részfolyamatok T-H diagramon történő illesztése jó segítséget nyújt az energiaintegrációs folyamatok kialakításához. Példaképpen egy négykolonnás direkt szétválasztási sorrend desztilláló részrendszerének és háttér-részfolyamatának (reaktor, quench) T-H profilját mutatja a *18. ábra.* Ugyanezen folyamat együttes T-H diagramját ábrázoltuk a szemléletesebb Andrecovich–Westerberg-féle ábrázolásmóddal a *19. ábrán.* Mivel a 4. kolonna kondenzátorában leadott hő a kolonnanyomás megfelelő megválasztásával felhasználható a reaktortáp elgőzölögtetésére, a teljes folyamat összes fűtési és hűtési igénye az így „átlapolt" hőmennyiséggel kisebb a részfolyamatok összegzett fűtési és hűtési igényénél.



18. ábra. Részrendszerek H, T profiljai (R = reboiler; K = kondenzátor)

Általában a hőkaszkád elemzése megmutatja, hogy többnyire van egy olyan hőmérséklet, melyen keresztül nincs hőátadás, ha a rendszer fűtése és hűtése minimális; ez az úgynevezett szűkületi hőmérséklet. A szűkületi

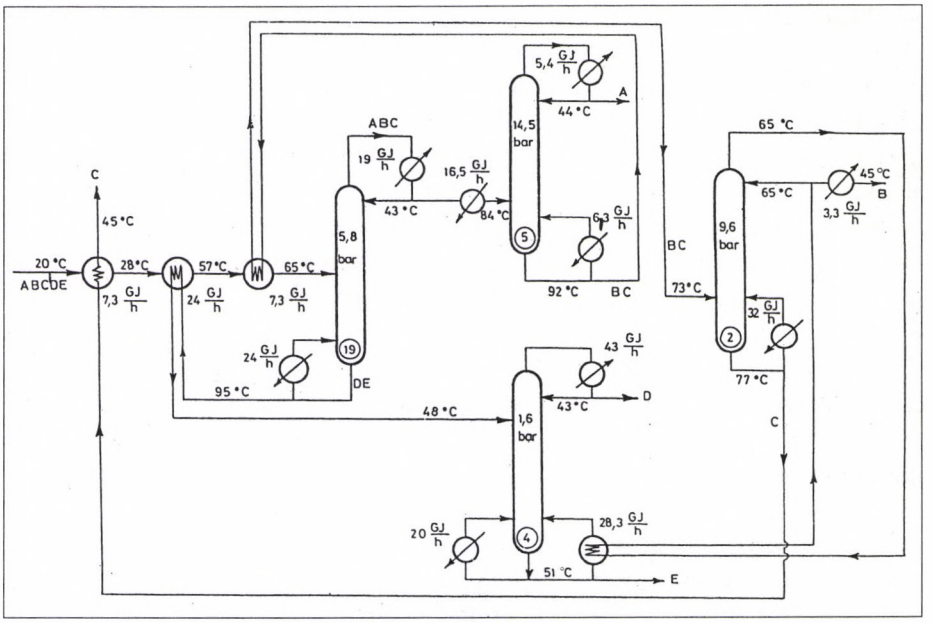


19. ábra. A teljes folyamat T, H diagramja az Andrecovich–Westerberg-féle ábrázolásmódban

hőmérséklet létezése alapján megadható három olyan egyszerű szabály, mely a minimális energiaforgalmú rendszer tervezésének szükséges és elégséges feltétele:

1. *szabály:* a szűkületi hőmérséklet átfedésével nem szabad hőátadást tervezni, ugyanis ez ugyanannyi felesleges fűtéshez és hűtéshez vezet.
2. *szabály:* a meleg oldalon nem szabad hűtést tervezni, ugyanis ez ugyanannyi felesleges fűtéshez vezet.
3. *szabály:* a hideg oldalon nem szabad fűtést tervezni, ugyanis ez ugyanannyi felesleges hűtéshez vezet.

E három szabály és általában a hőkaszkádelmélet következetes alkalmazása alapján számítási eljárást dolgoztunk ki ipari desztillálórendszerek *energia-integrációs tervezésére.* Az algoritmikus döntési mechanizmusú módszerünk alapelve, hogy a szűkületi hőmérsékletet átfedő energiaintegrációkat a részletes számítások megkezdése előtt kizárjuk, és így a tervezés teljes számítási ideje a teljes leszámláláshoz képest lényegesen csökken. Egy könnyű szénhidrogénelegy hőcserélő rendszerrel kiegészített integrált folyamatábráját mutatjuk be a *20. ábrán*, melynél az ötkomponensű elegy lehetséges 126 energia-



20. ábra. Hőcserélő rendszerrel kiegészített integrált folyamat

integrációja helyett a hőkaszkádelmélet alkalmazásával mindössze csak 43 alproblémát kellett mérlegelnünk.

A bemutatott tervezési eljáráson túlmenően paraméter-vizsgálatok alapján heurisztikus szabályokat fogalmaztunk meg a kolonnák energiaintegrációjára. E szabályokból kitűnt, hogy az oszlopok hőforgalmának és hőmérséklet-különbségének kiemelkedő szerepe van az integráció gazdaságosságának alakulásában:

1. *szabály:* válasszunk pótfűtést igénylő csatolásokat, azaz olyan struktúrákat, ahol a magasabb hőmérsékletű oszlop hőforgalma nem fedezi a nyelőoszlop energiaigényét!
2. *szabály:* kerüljük a magas hőmérséklet és ily módon drága fűtőközegek használatát!
3. *szabály:* válasszunk nagy hőforgalmú csatolást!

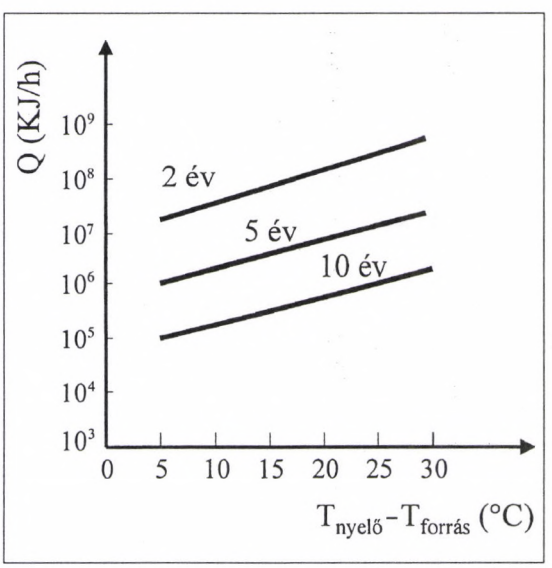
Az általunk kidolgozott és a fentiekben vázolt általános tervezési stratégia alapján kutatócsoportunk számos ipari szétválasztó rendszer rekonstrukciójára, intenzifikálására és módosított üzemeltetésére tett javaslatot.

A *hőszivattyú-körfolyamat* desztillálóberendezéshez történő kapcsolásával a kolonnából kilépő termékek energiatartalmát ismételten felhasználjuk. Ezzel

a külső entrópiatermelés és így a szétválasztáshoz szükséges energia mennyisége csökkenthető. A hőszivattyú külső munka vagy hő befektetésével a kolonnából távozó alacsonyabb hőmérsékletű, nagy hőtartalmú párát alkalmassá teszi a kolonna fűtésére. Ezáltal a szétválasztó művelet energiafelhasználása csökken, és így az üzemeltetési költségben jelentős megtakarítás érhető el. Az üzem beruházási költsége azonban megnő, elsősorban a beépítendő kompresszor vagy az abszorpciós berendezés miatt. Ezért a tervező mérnöknek minden esetben mérlegelnie kell, hogy a bonyolultabb hőszivattyús technológia a hagyományos, illetve egyéb technológiáknál gazdaságosabb-e vagy sem.

Munkaközeges hőszivattyúval biztonságos hőátvitel valósítható meg nemcsak a desztillálóoszlopok kondenzátora és kiforralója között, hanem egy vegyipari technológia bármely két pontja között is. Erre az esetre egy általános nomogramot szerkesztettünk, amely ilyen esetekben segít megbecsülni egy hőszivattyú beruházásának megtérülési idejét (*21. ábra*).

A hőszivattyúk alkalmazása az üzemi rekonstrukciók új területének bizonyult. Meglevő üzemek korszerűsítésénél ugyanis a berendezések konstrukciós paraméterei korlátozzák az energia-visszanyerési lehetőségeket. A hőszivattyú, különösen a munkaközeges hőszivattyú azonban képes olyan energiaintegrációs kolonnakapcsolások megvalósítására, melyeket különben a meglévő berendezések szerkezeti paraméterei korlátoznának.



21. ábra. Zárt körű hőszivattyúval dolgozó energiaintegráció gazdasági potenciálja (a paraméter a leírási évek száma)

Legújabb, az abszorpciós hőszivattyúk elemzését is magában foglaló gazdaságossági elemzésünk szerint kisebb hőforgalomnál általában csak az energiaintegrációt, közepes és nagy hőforgalomnál és kis hőmérséklet-különbségnél a mechanikus hőszivattyúzást, nagyobb hőmérséklet-különbségnél pedig az abszorpciós hőtranszformációt célszerű elsősorban mérlegelnünk (*2. táblázat*).

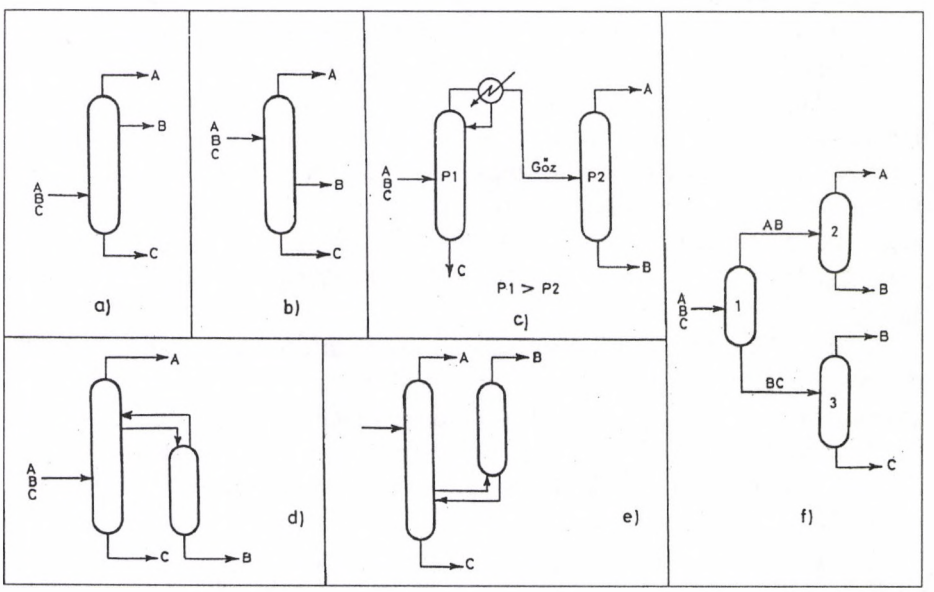
2. táblázat

Tervezési javaslat hőszivattyúk alkalmazására

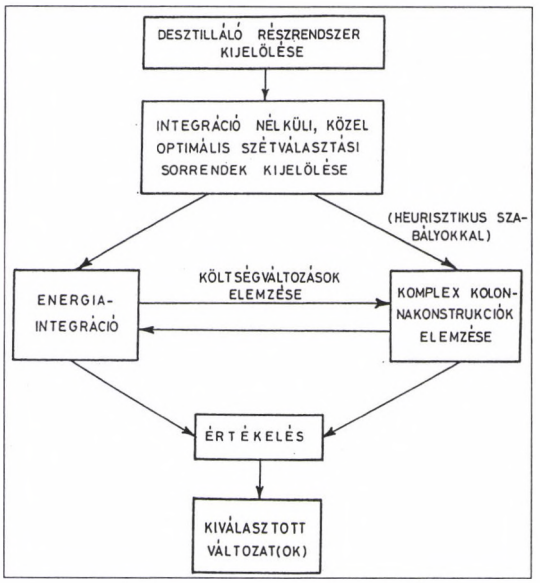
ΔT	Hőterhelés		
	kicsi	közepes (> 2MW)	nagy
Kicsi (< 20 °C)	még az energia-integráció is kérdéses	mechanikus hőszivattyú	mechanikus hőszivattyú
Közepes	még az energia-integráció is kérdéses	mechanikus hőszivattyú	mechanikus hőszivattyú abszorpciós hőszivattyú abszorpciós hőtranszformálás
Nagy	csak energiaintegráció	abszorpciós hőtranszformálás	abszorpciós hőtranszformálás

Komplex kolonnaelrendezések és nem ideális elegyek

A hagyományos energiaintegráció megvalósításának legegyszerűbb eszköze a kolonnanyomások megválasztása. Esetenként azonban az úgynevezett komplex elrendezéseket is mérlegelnünk kell (*22. ábra*). Az általános tervezési stratégiánkat úgy alakítottuk ki, hogy az egyes elválasztási sorrendeket mindkét irányban az energiaintegráció és a komplexesítés irányában is számba vesszük, és költséghatásukat vizsgáljuk (*23. ábra*). A stratégia főbb lépései:



22. ábra. A leggyakrabban vizsgált komplex elrendezések



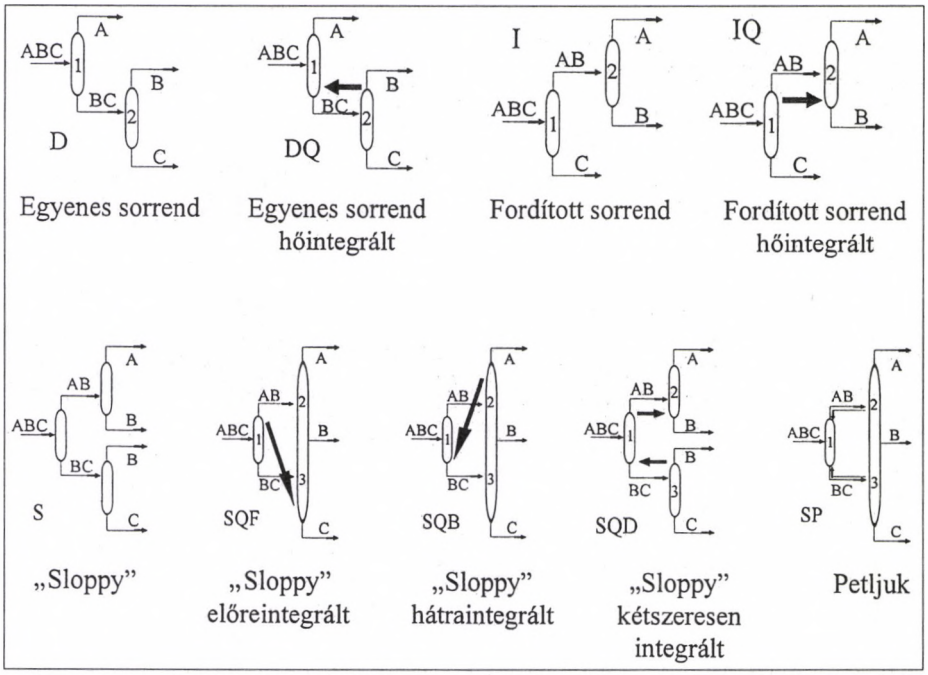
23. ábra. Tervezési stratégia

1. a desztilláló részrendszer kijelölése,
2. heurisztikus vagy egyszerűsített módszerekkel néhány közel optimális integráció nélküli sorrend meghatározása,
3. energiaintegráció, közbülső hőforgalmazás, betáplálás előmelegítésének vizsgálata a kiválasztott sorrendekre (nyomás változtatása),
4. komplex kolonnakonstrukciók elemzése energiaintegráció nélkül,
5. integráció nélküli komplex kolonnakonstrukciókat tartalmazó sorrendek kialakítása,
6. komplex sorrendek energiaintegrációjának, közbülső hőforgalmazásának, a betáplálás előmelegítésének elemzése (nyomás változtatása),
7. az előző lépések eredményeképpen kapott legjobb struktúrák pontos szimulációja, optimális paraméterek megkeresése.

Példaképpen a napjainkban a szakirodalomban gyakran javasolt ún. *Petljuk-elrendezés* és a különböző energiaintegrált kolonnakonstrukciók energiafelhasználását hasonlítottuk össze egy terner elegyre. Vizsgálataink szerint a Petljuk-elrendezés általában nem eredményez kisebb energiaköltséget, és az üzemeltetési és szabályozhatósági elemzéseink alapján az energiaintegrált konstrukciók kedvezőbb tulajdonságokat mutatnak (*24.* és *25. ábrák*).

Nemideális elegyek elválasztásnak folyamatszintézise a desztillációs maradékgörbék elemzése alapján történik [24]. Ezek a görbék szakaszos desztillációnál az üstbeli összetartozó folyadékkoncentrációkat ábrázolják a koncentrációk terében. Nemideális elegyeknél az ún. egyszerű desztillációs tartományokat *határgörbék* választják el egymástól, melyeket egyszerű desztillációval nem lehetséges átlépni.

Példaképpen egy olyan négykomponensű ipari *hibrid eljárást* mutatunk be, melynek kifejlesztésénél kihasználtuk az elegy korlátolt oldhatóságát pótlólagos oldószer-adagolással. Ily módon tehát tulajdonképpen az extraktív desz-



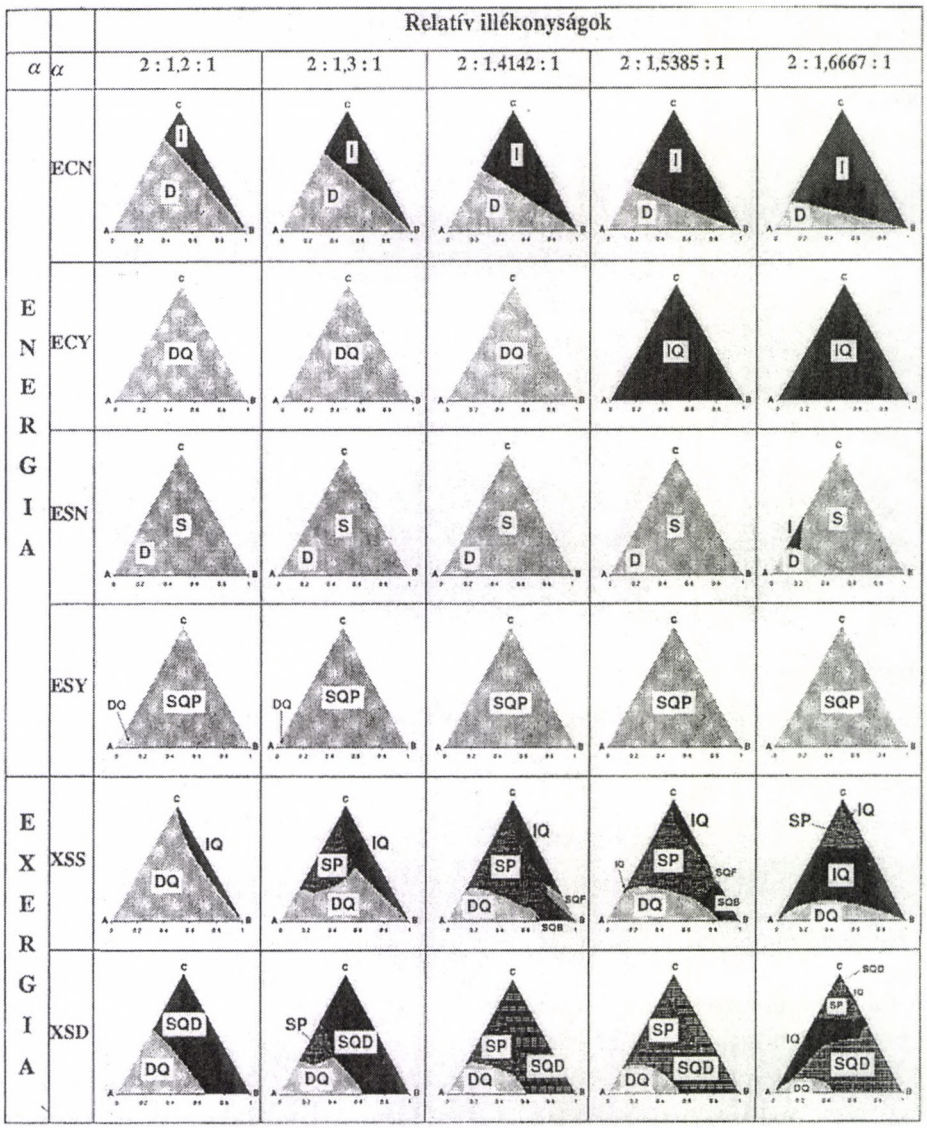
24. ábra. A vizsgált komplex és integrált elrendezések

tilláció és a dekantálás hibrid szétválasztó rendszerét szintetizáltuk (*26. ábra*), és ezáltal lehetővé tettük az átjárhatóságot a háromdimenziós desztillációs határfelületen.

Hőcserélő rendszerek szintézise

A folyamattervezés harmadik szintjének, azaz a *hőcserélő hálózatok szintézisének* tipikus megfogalmazása a következő:

Adva van a műveleti áramok egy halmaza, mindegyikhez kiindulási és véghőmérséklet, árammennyiség és fajhő. Azokat az áramokat, melyeknek hőtartalmát növelni kívánjuk, hideg áramoknak nevezzük, az ellenkezőket pedig meleg áramoknak. Adottak az elvben végtelen mennyiségben rendelkezésre álló fűtő és hűtő segédközegek, a becsült hőátbocsátási tényezők, továbbá valamilyen korreláció a beruházási költség becslésére a hőcserélő felülettől és a segédközegek fajlagos költsége. Végül a költségbecsléshez és -optimalizáláshoz szükség van még a segédközegek be- és kilépési hőmérsékletére, a gőz kondenzálási hőjére, az éves üzemórák számára és az éves értékcsökkenési leírás arányára is.

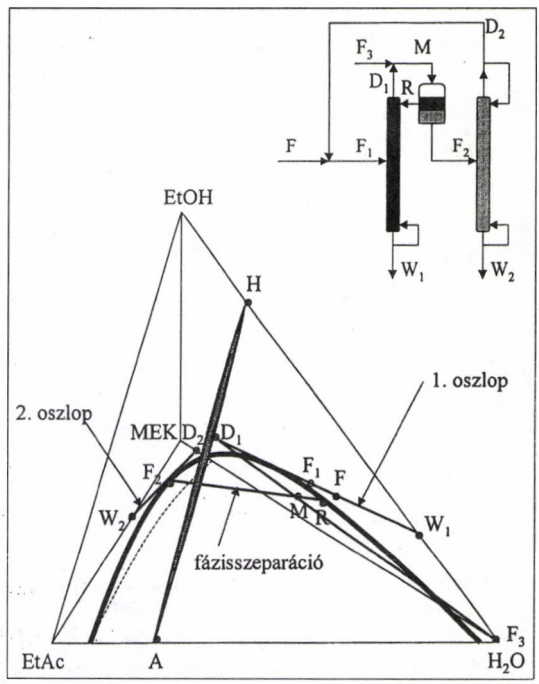


25. ábra. A legkisebb energia- és exergiaigényű elrendezések

A hőcserélő rendszerek szintézisének egésze tartalmazza a struktúraszintézist, a paraméter optimalizálását, a részletes tervezést, a hő- és anyagmérleg-számítást és a kiértékelést is. A döntő mozzanat azonban a struktúraszintézis, vagyis a szintézis, eredeti értelmében. A különböző szintézismódszerek

célja a meleg és a hideg áramok és hőátszármaztató egységek optimális hálózatának kialakítása.

A szintézisprobléma kezelésére számos termodinamikai és algoritmikus módszer látott napvilágot. A különböző nagyságrendű film-hőátadási együtthatójú áramok esetére dolgoztuk ki az úgynevezett *sokrétű Pinch (diverse Pinch) -módszert* [25]. Alkalmazásával a hagyományos Pinch-módszernél realisztikusabb fűtő- és hűtőszükséglet, -összesköltség és kezdőstruktúra szintetizálható. A módszer abból a tapasztalati tényből indul ki, hogy a kisebb átadási tényezőjű áramhoz nagyobb optimális hőfokkülönbséget várhatunk, mint a nagyobb hőátadási tényezőjű áramok esetén.

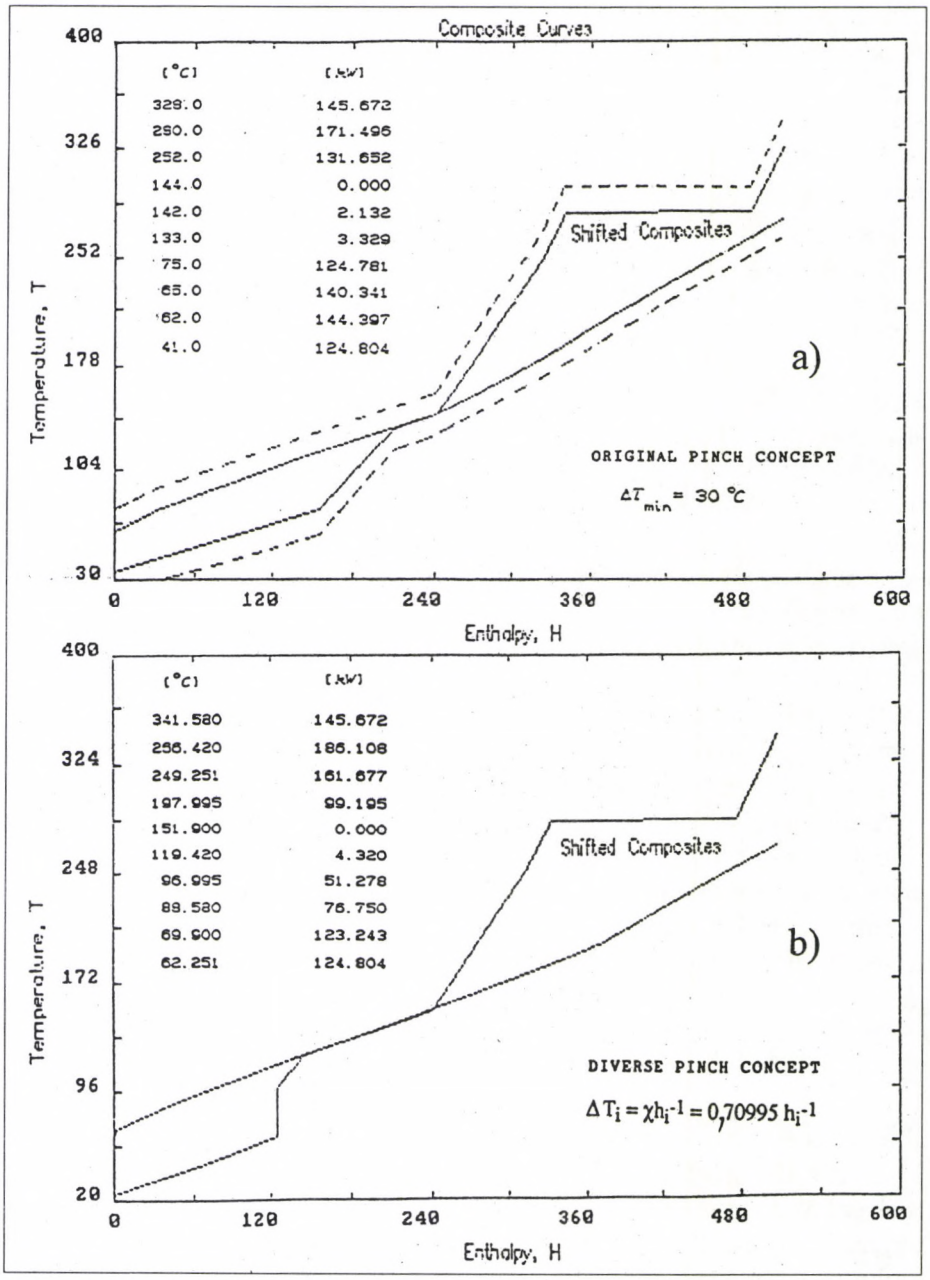


26. ábra. Autoentrainer extraktív desztilláció

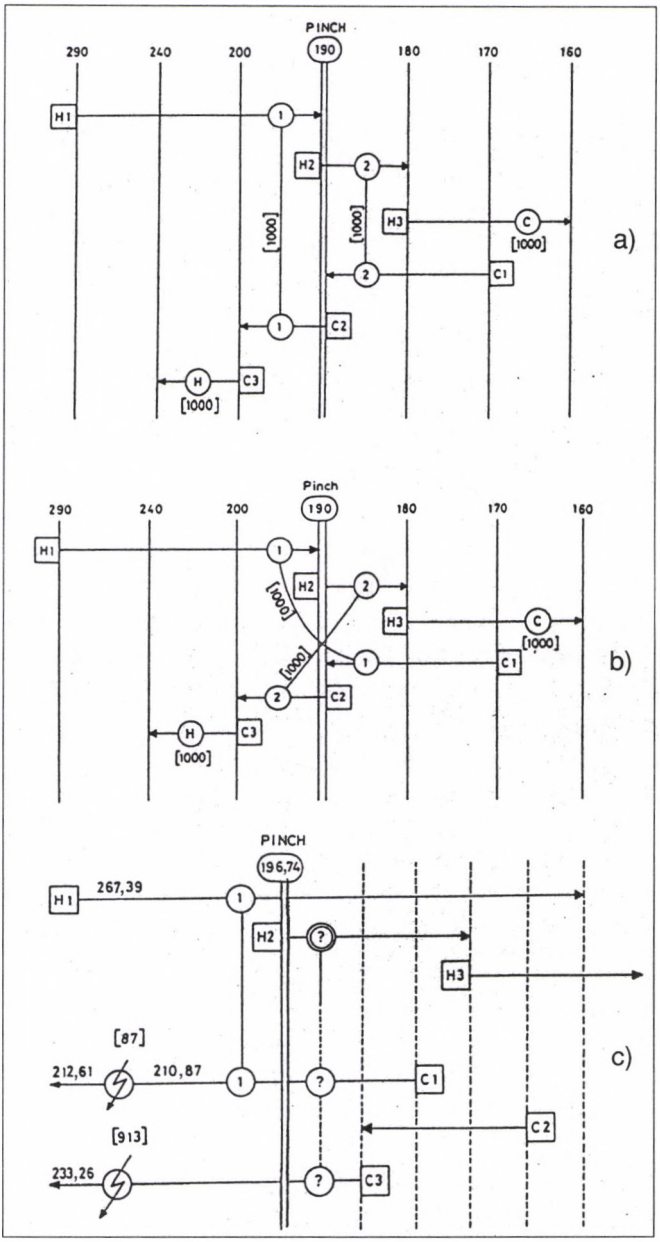
Az összetett vonalak szerkesztését vagy a hőkaszkádszámítást ún. shifted (módosított) hőmérsékletekkel végezzük. De nem egységes minimális $T/2$ értékkel módosítjuk az egyes áramok hőmérsékleteit, hanem minden egyes áramhoz eltérő értékekkel. Az egyes áramokhoz tartozó egyedi hőmérséklet-módosításokat fordítottan arányosnak vesszük az áram hőátadási tényezőjével:

$$\Delta T_i = \frac{K}{\alpha_i},$$

ahol az egész rendszerre nézve közös paraméter, ami a minimális $T/2$ szerepét veszi át. Ezzel a konvencióval olyan hőcserélő hálózatot tervezünk, melyet közel egyenletes hőáramsűrűség (Q/A) jellemez. Bizonyos esetekben ugyanis ha a konvencionális módszert követjük, tehát egységes $\Delta T/2$-vel számolunk, akkor úgynevezett topológiai csapdába kerülhetünk. Ez azt jelenti, hogy a fokozatos fejlesztés módszerével nem jutunk el az optimális megoldáshoz.



27. ábra. Hőcserélő hálózat kompozitgörbéi
a) hagyományos Pinch-módszerrel; b) sokrétű Pinch-módszerrel



28. ábra. Hőcserélőhálózat-tervezés
a) hagyományos Pinch-módszerrel; b) javítása „criss crossing" alkalmazásával; c) sokrétű Pinch-módszerrel

Általában mondható, hogy a különböző nagyságrendű film-hőátadási együtthatójú áramok esetén az új módszer alkalmazásával a *hagyományoshoz képest eltérő kompozitgörbéket* kapunk (*27. ábra*), és így elkerülhető a hagyományos módszerrel szintetizált „vertikális hőcserének" ún. „criss crossing" segítségével történő módosítása (*28. ábra*).

Vegyipari üzemek vízháztartásának optimalizálása

Legújabb vizsgálataink az anyagintegrációs hálózatok algoritmikus tervezéséhez kapcsolódnak, ezen belül is a vegyipari üzemek vízháztartásának optimális kialakításához. A vegyipari üzemek ugyanis a jelenlegi gyakorlat szerint igen nagy mennyiségű vizet használnak fel, és nagy mennyiségű szennyvizet bocsátanak ki.

Általában vizet használunk abszorpcióhoz, extrakcióhoz, mosáshoz, kigőzöléshez, továbbá hűtővízként, viszonylag alacsony ára és előnyös fizikai-kémiai tulajdonságai miatt. Ezenkívül alapanyag, reagens és melléktermék is lehet. A használt vagy keletkezett víz a vegyiparban általában erősen szennyezett, ezért nem bocsátható közvetlenül a környezetbe, előzetesen kezelni kell. Az üzemi költségek csökkentésének és a környezet védelmének egy lehetséges módja a felhasznált víz újrafelhasználása, illetve regenerálás utáni újrafelhasználása más egységekben vagy recirkulációval. Az anyagintegrációs hálózatok Pinch-analízise és az algoritmikus módszer kombinálásával hatékony tervezési stratégiát dolgoztunk ki az ipari szennyvízkezelés optimális kialakítására [26]. A *29. ábrán* egy ilyen ipari feladat megoldását mutatjuk be számottevő (63%-os) összköltségcsökkentéssel.

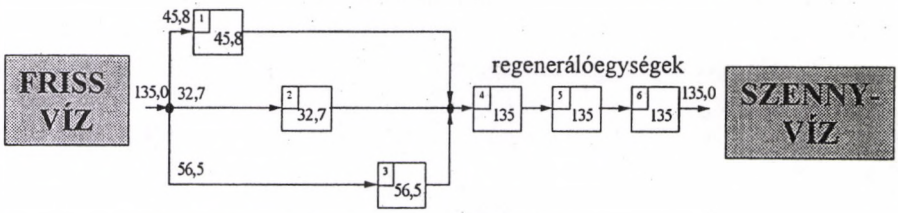
További kutatási feladatok

E székfoglaló előadásban, időkorlátok miatt, természetesen nem részletezhettem a vegyipari folyamattervezés összes aktuális kutatási irányát vagy akár csak a kutatócsoportunk által publikált munkákat sem. Az előadásomat tehát csak azokra az elvekre és eredményeimre korlátoztam, melyek az elmúlt három évtizedben e tématerület kutatásának általunk követett útját főbb vonalakban meghatározták.

Természetesen a folyamattervezés kutatása jelenleg is rohamléptekben halad, és ma már mondható, hogy e témakör az ezredfordulóra a *modern „chemical engineering" egyik leginkább fejlődésben lévő területének bizonyul*. A további kutatást igénylő és megoldásra váró feladatokat itt most csak felsorolásszerűen és a teljesség igénye nélkül jelölöm meg:

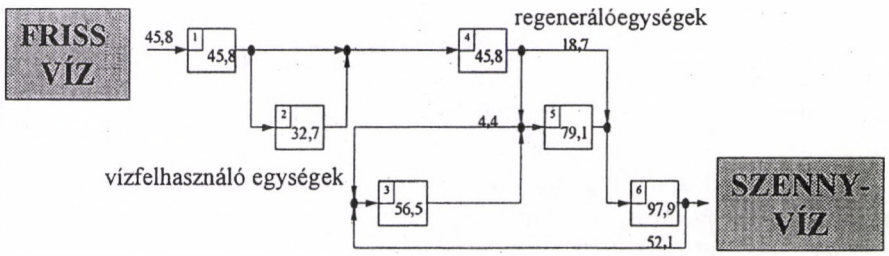
Vízháztartás

Újrafelhasználás
Regenerálás
Recirkuláció



Hagyományos struktúra

Frissvíz-költség:	323
Üzemeltetési költség:	1087
Beruházási költség:	1060
Éves összköltség:	1550



Optimális struktúra

Frissvíz-költség:	110
Üzemeltetési költség:	372
Beruházási költség:	658
Éves összköltség:	568

29. ábra. Ipari vízhálózat esettanulmánya

- a folyamattervezés ismeretbázisának bővítése és új generikus tervezési módszerek kifejlesztése
  - szilárd anyagokkal végzett műveletekre,
  - biokémiai folyamatokra,
  - műanyagipari eljárásokra,
  - komplex kémiai reakciókra,
  - reaktív elválasztó folyamatokra,
  - szakaszos műveletekre,
  - hibrid folyamatokra;
- az új folyamatok tervezése mellett a meglévő folyamatok javításának kutatása (retrofitting);
- a működőképességi, rugalmassági és szabályozhatósági elemzések rendszeres kutatása;
- a környezetbarát (hulladékszegény és energiaracionalizált) folyamatok fejlesztése;
- az algoritmikus megközelítés eszközeinek fejlesztése, ezen belül
  - a matematikai programozás reprezentációjának és programnyelvének kutatása,
  - a szuperstruktúra generálásának és optimalizálásának gráfelméleti kutatása,
  - a globális optimalizálás kutatása.

Köszönetnyilvánítás

E székfoglaló előadás végén fontosnak tartom hálával megemlíteni tanáraimat, akik velem a „chemical engineering" szakmát megszerettették, illetve tanítványaimat, akik megteremtették annak lehetőségét, hogy tanszékünkön nemzetközileg is elismert kutatócsoport jöjjön létre.

Egyéni szerencsém, hogy a graduális, illetve posztgraduális tanulmányaim során mindkét hazai művelettani iskola (először a veszprémi, majd a budapesti iskolák) műhelytitkait és szemléletét elsajátíthattam. Ez a többoldalú neveltetés nagymértékben hozzásegített a folyamattervezés és művelettan rendkívül sokrétű tématerületén kialakított számos kooperációs kutatás sikeres megvalósításához.

Szakmai és menedzseri tanítóim közül elsősorban *Benedek Pál, Földes Péter, László Antal, Szolcsányi Pál, Tettamanti Károly, Pleva László* és *Pallai Iván* professzorokat emelem ki, munkatársaim, illetve tanítványaim közül pedig a kutatócsoport jelenlegi és a korábbi meghatározó egyéniségeit, elsősorban *Mizsey Péter, Rév Endre, Mészáros István, Lesták Frigyes, Torma Árpád, Tegyey*

Ágnes, Balog György, Kalmár István, Kaszás Mihály, Semih Kürüm, Roger Kurrat, Szoboszlai László, Benkő Norbert és *Szitkai Zsolt* vegyészmérnök kollégákat. Külön hálával emlékezem meg korábbi tanszékvezetőmről, a tragikus hirtelenséggel elhunyt *Földes Péter* professzorról, aki nemcsak meghívott kutatónak, hanem a későbbiekben is, kutatási témám ügyét messzemenően magáévá téve, munkámat mindig nagy érdeklődéssel kísérte és bátorítással támogatta.

A zürichi Svájci Szövetségi Műszaki Főiskolán (ETH), a Tokiói Egyetemen és más külföldi intézeteknél eltöltött vendégtanári és vendégkutatói évek során további kiváló kutatókkal dolgoztam együtt. Ezek közül kiemelném a következő kutatókat és professzorokat, akik a kutatási együttműködéseink során segítőink, illetve partnereink voltak, és így jelentős hatást gyakoroltak munkáinkra: *H. Nishimura, Y. Yamashita, Y. Naka (JPN), D. Rippin, M. Rose, O. Kut (CH), I. Grossmann, M. Doherty, J. Douglas (USA), B. Linnhoff, R. Smith (UK), L. Puigjaner (SPA)* és *G. Heyen, B. Kalitvenzeff (BEL).*

Természetesen a bemutatott eredmények csak olyan kollektívában és munkahelyi légkörben születhettek meg, ahol az emberek kölcsönösen érzik munkájuk, az oktatás és a kutatás felelősségét. Szerencsés embernek mondhatom magam, mert én már közel három évtizede egy ilyen kollektívában munkálkodom. Külön köszönetet mondok tehát a Budapesti Műszaki Egyetem Vegyipari Műveletek Tanszék oktatóinak: *Manczinger Józsefnek, Sawinsky Jánosnak, Sárkány Györgynek, Mizsey Péternek, Rév Endrének, Hajdu Hajnalkának, Békássyné Molnár Erikának, Borus Andornak, Deák Andrásnak, Kemény Sándornak, Láng Péternek, Havas Gézának, Hunek Józsefnek, Rezessy Gábornak, Simándi Bélának,* továbbá az adminisztrációs és műszaki személyzetnek: *Danics Istvánnénak, Lingné Mihalovics Gabriellának, Benkéné Lődy Ilonának, Panyi Lászlónénak, Lantos Bélának, valamint Virágh Eörsnének,* akik messzemenően magukévá tették tanszékünk oktatásának és kutatásának ügyét, és így hozzájárultak az előadásban bemutatott eredmények létrejöttéhez.

Irodalom

1. Benedek P.–László A.: *A vegyészmérnöki tudomány alapjai.* Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964.
2. Szolcsányi P.: *Transzportfolyamatok.* Tankönyvkiadó, Budapest,1972.
3. Szolcsányi P.: *Vegyipari műveleti egységek energetikai analízise.* Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1972.
4. Fonyó Zs.–Fábry Gy.: *Vegyipari művelettani alapismeretek.* Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1998.

5. Fonyó Zs.: *Vegyipari rendszertechnika és matematikai modellezés,* I. Tankönyvkiadó, Budapest, 1982.
6. Fonyó Zs.–Rév E.: *Vegyipari rendszertechnika és matematikai modellezés,* II. Tankönyvkiadó, Budapest, 1988.
7. Linnhoff, B., Townsend, D. W., Boland, D., Hewitt, G. F., Thomas, B. E. A., Guy, A. R., Marsland, R. H.: *User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy,* IChemE, Rugby, UK, 1982.
8. Douglas, J. M.: *Conceptual Design of Chemical Processes.* McGraw-Hill, New York, 1998.
9. Linnhoff, B.–Flower, J. R.: *AIChE J.*, 1978, 24, 633, 642.
10. El-Halwagi, M. M. – Manousiouthakis, V.: *AIChE J.*, 1989, 35, 1233.
11. El-Halwagi, M. M.: *Pollution Prevention through Process Integration.* Academic Press, San Diego, 1997.
12. Grossmann, I. E.: *Mixed-Integer Optimization Techniques for Algorithmic Process Synthesis.* Advances in Chemical Engineering, Vol. 23. Academic Press, San Diego, 1996.
13. Fonyó Zs.: *Chemical Engng.*, 1974, 14, 1, 18; 1974, 14, 2, 203.
14. Földes P.–Fonyó Zs.: *Rektifikálás.* Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1978.
15. Fonyó, Zs. – Rév, E.: *Chem. Eng. World Congress, Montreal, Canada*, 1981 Oct. 4–9, paper 6. 9. 4. proceedings, II. 298–302.
16. Fonyó, Zs.–Nishimura, H.–Yamashita, Y.: *AIChE Journal*, 1983, 29, 38.
17. Deák A.–Fonyó Zs.–Földes P.–Hunek J.–Kemény S.–Láng P.–Rév E.: *Elválasztási műveletek.* Tud. Szervezési Int., Budapest, 1985.
18. Pallai, I.–Fonyó, Zs. (szerk.): *Studies in Computer-Aided Modelling, Design and Operation.* Elsevier, Amsterdam, 1992.
19. Mizsey, P.–Fonyó, Zs.: *Comp. and Chem. Engng.* 1990, 14, 1213.
20. Mészáros I.–Fonyó Zs.: *Chem. Eng. Sci.,* 1988, 43, 3109–3112.
21. Fonyó, Zs.–Mizsey, P.: *Heat Recovery System CHP,* 1994, 14, 249–263.
22. Fonyó, Zs.–Kurrat, R.–Rippin D. W. T.–Mészáros, I.: *Computers Chem. Engng.,* 1995, 19, S1–S6.
23. Fonyó, Zs.–Benkő, N.: *Trans IChemE,* 1998, 76, Part A, March, 348–360.
24. Rév, E.–Mizsey, P.–Fonyó, Zs.: *Computers Chem. Engng.*, 1994, 18, S43–S47.
25. Rév, E.–Fonyó, Zs.: *Chem.Eng. Sci.,* 1991, 46, 1623–1634.
26. Rév, E.–Fonyó Zs.–Benkõ N.: *„The Use of Nonlinear Programming to Optimal Water Allocation".* Accepted for publication by Chem. Eng. Commun., 1999.
27. Fonyó, Zs.–Rév, E.: *„Energy Saving Techniques in Distillation".* Chapter in Kluwer NATO Series Book, Amsterdam, 1999.

VIII. BIOLÓGIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA

Csányi Vilmos
az MTA levelező tagja

Viselkedés, környezet, gének – etológiai tanulmányok

Elhangzott 1997. január 21-én

Bevezetés

Az állati viselkedés tanulmányozása hagyományosan két különböző megközelítés alapján folyik. Az etológiai szemlélet alapján végzett vizsgálatokban elsősorban arra vagyunk kíváncsiak, hogy milyen a természetes környezetben megfigyelt állat spontán viselkedése. Jellemző viselkedési egységek és azok sorozatainak megfigyelése alapján igyekszünk az állat életmódját, ökológiai kapcsolatait, viselkedésének evolúcióját rekonstruálni.

A kísérleti állatpszichológia viszont főleg olyan laboratóriumi módszereket fejlesztett ki, amelyek a pontos, megismételhető méréseket teszik lehetővé. A kísérleti állatot mesterséges, minden apró részletében gondosan megtervezett környezetbe helyezi, és viselkedésének rendszerint csak egy-két részletét figyeli, de azt igen pontosan, többnyire automatikus műszerek segítségével. Az állat rendszerint valamilyen „feladatot" kap, és viselkedésének *belső* tényezőire a feladat megoldásának módjából lehet következtetni.

Minthogy az etológia elsősorban az állat spontán viselkedését tanulmányozta, az etológiai kutatásokban leginkább az állatok fajspecifikus, öröklött tényezők szabályozta viselkedésformái kerültek előtérbe. A pszichológia azzal, hogy elsősorban a külső ingerekre, a környezet megváltozására adott választ figyelte, főként az állatok tanulásáról szerzett új ismereteket, amivel viszont az etológia kevesebbet foglalkozott. A pszichológia számára az állati magatartás elsősorban az emberi viselkedés modellje. A tanulás sok szem-

pontból hasonló az ember és a magasabb rendű állatok esetében, így az állatok laboratóriumi tanulmányozásával az emberre is érvényes összefüggésekhez lehet jutni.

A két eltérő szemléletű, különböző módszereket alkalmazó tudomány nehezen vagy egyáltalán nem képes a másik eredményeit a sajátjai közé illeszteni (Johnston, 1981; Domján–Galef, 1983). Amint ez ilyenkor történni szokott, jó ideig mind az etológusok, mind a pszichológusok csupán kifogásaikat sorolták. Sok pszichológus szerint az etológusok adatai megbízhatatlanok, mert a természetes környezet nagyon változó, rendszerint csak kevés egyedet figyelnek meg, nehezen lehet a megfigyeléseket megismételni, ezért nehéz az eredmények általánosítása. Az etológusok viszont éppen az ismételhetőséget biztosító mesterséges környezet alkalmazását kifogásolják. A mesterséges környezet sokszor rendellenes viselkedést vált ki az állatból, s így nehezen lehet megítélni, hogy a laboratóriumban mért válaszreakciók milyen természetes viselkedésformáknak felelnek meg, hogyan illeszkednek az állat ökológiai környezetébe, a fennmaradáshoz szükséges viselkedésformák repertoárjába.

Újabban több viselkedéskutató, köztük jómagam is, úgy gondolja, hogy a legeredményesebb megközelítés valamiféle szintézis lenne (Csányi, 1986). Az etológusoknak a természetes környezetben vagy a természetes környezethez hasonló laboratóriumi berendezésben végzett megfigyeléseit ki lehet egészíteni a pontosabb, megismételhető állatpszichológiai módszerekkel. Különösen eredményes lehet effajta szintézis keresése olyan magatartásformák vizsgálatában, amelyek során az állat a természetes környezetében is tanul valamit.

A magatartási egységekre alapozott megfigyelhető magatartás, valamint a különböző tanulási és problémamegoldó viselkedésformák együttes vizsgálata alapot ad arra, hogy megkíséreljük a magatartás teljes értékű leírását, legalábbis a saját szerveződési szintjein. Egy ilyen leírástól a magatartás olyan modelljét várhatjuk, amely autonóm, önszervező, a környezet kihívásaira adaptív válaszokat adó rendszer, amelyben tükröződik a fajspecifikus öröklött és a tanult tényezők harmonikus összefonódása.

Az ELTE Etológiai Tanszékén egy évtizede foglalkozunk a paradicsomhal (*Macropodus opercularis L.*) etológiai és állatpszichológiai vizsgálatával, egy ilyenfajta szintézis reményében. Ez a kis termetű, 6–8 centiméteres állat, amelynek természetes élőhelyei Délkelet-Ázsia apró tavai s a rizsföldek csatornái, nagyon alkalmas etológiai megfigyelésekre, életmódja jól ismert (Forselius, 1957a, 1957b). Megfelelően berendezett akváriumokkal könnyen utánozható természetes környezete, és mivel nappali állat, viselkedése

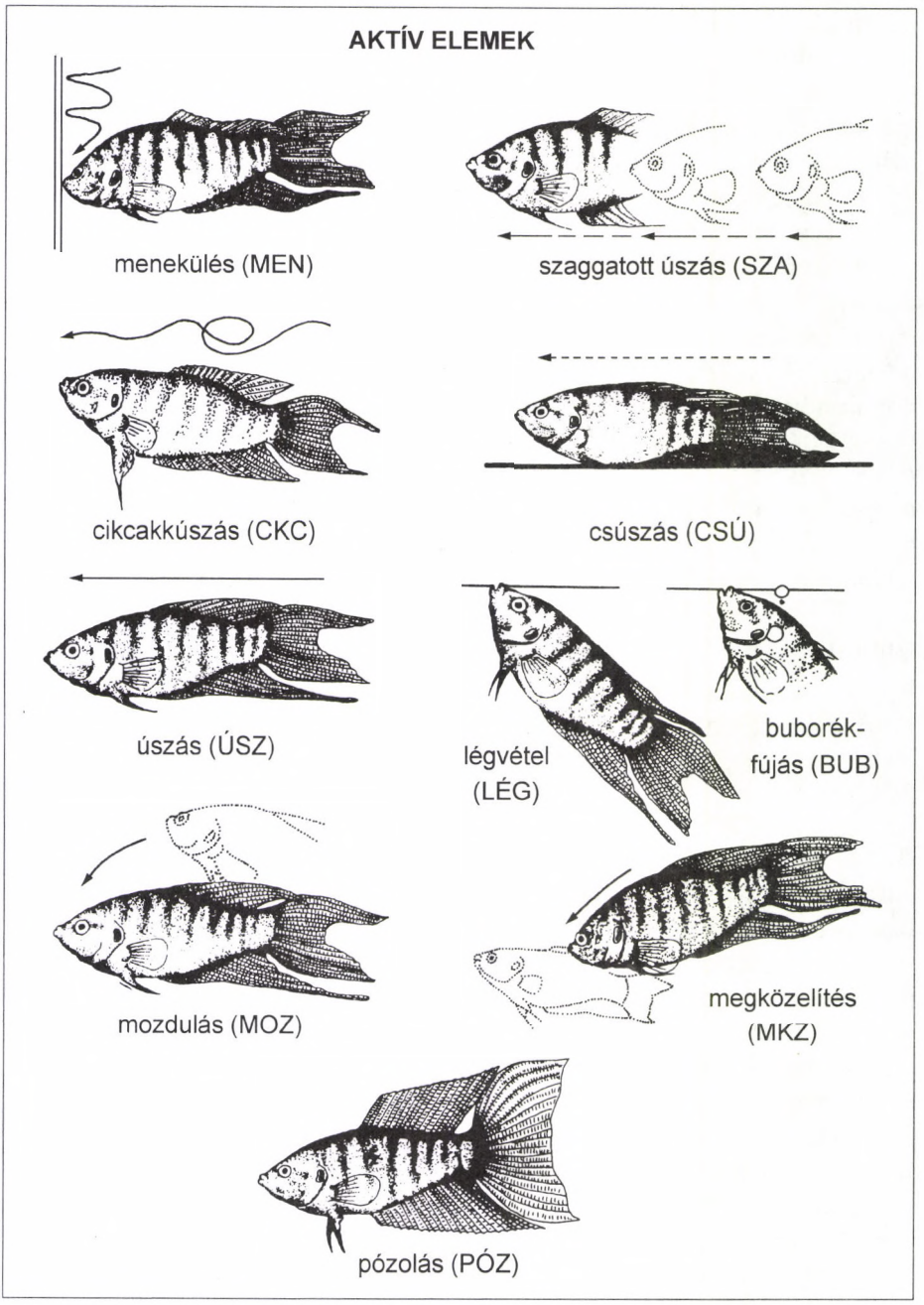
nagyon kifejező és könnyen megfigyelhető. Fészket épít, udvarol, agresszíven védelmezi és gondozza ivadékait, nagyon kíváncsi, gyorsan tanul, és fajtársaival bonyolult kapcsolatokat tart. Ideális alanya laboratóriumi etológiai és állatpszichológiai vizsgálatoknak. A paradicsomhal viselkedési repertoárja meglehetősen gazdag, és mivel agya mindössze 20-30 mg tömegű, valószínűleg egyszerűbb szabályozórendszerekkel bír, mint, mondjuk, a tízszeres agytömeggel rendelkező egér – ez is alkalmazása mellett szól.

Az elmúlt évtizedben számos megfigyelést és kísérletet végeztünk paradicsomhalakon. Ezeket egy a laboratóriumunkban fenntartott kültenyésztett populáció szolgáltatta, amelyet különböző országokban akvaristáktól beszerzett egyedekből hoztunk létre. Egy kisebb vizsgálat szerint ennek a populációnak az egyedei viselkedés szempontjából nagyon közel állanak a természetes környezetből befogott egyedekhez (Csányi et al., 1984a). A kültenyésztett populáció mellett beltenyésztett törzseket és rekombináns törzseket is kialakítottunk, amiről a genetikai fejezetben részletesebben is beszámolunk. A törzsek tartására, tenyésztésére és az alkalmazott genetikai technikákra vonatkozó adatok az idézett közleményekben megtalálhatók. A következőkben a paradicsomhalon végzett viselkedésvizsgálatainkat mutatjuk be.

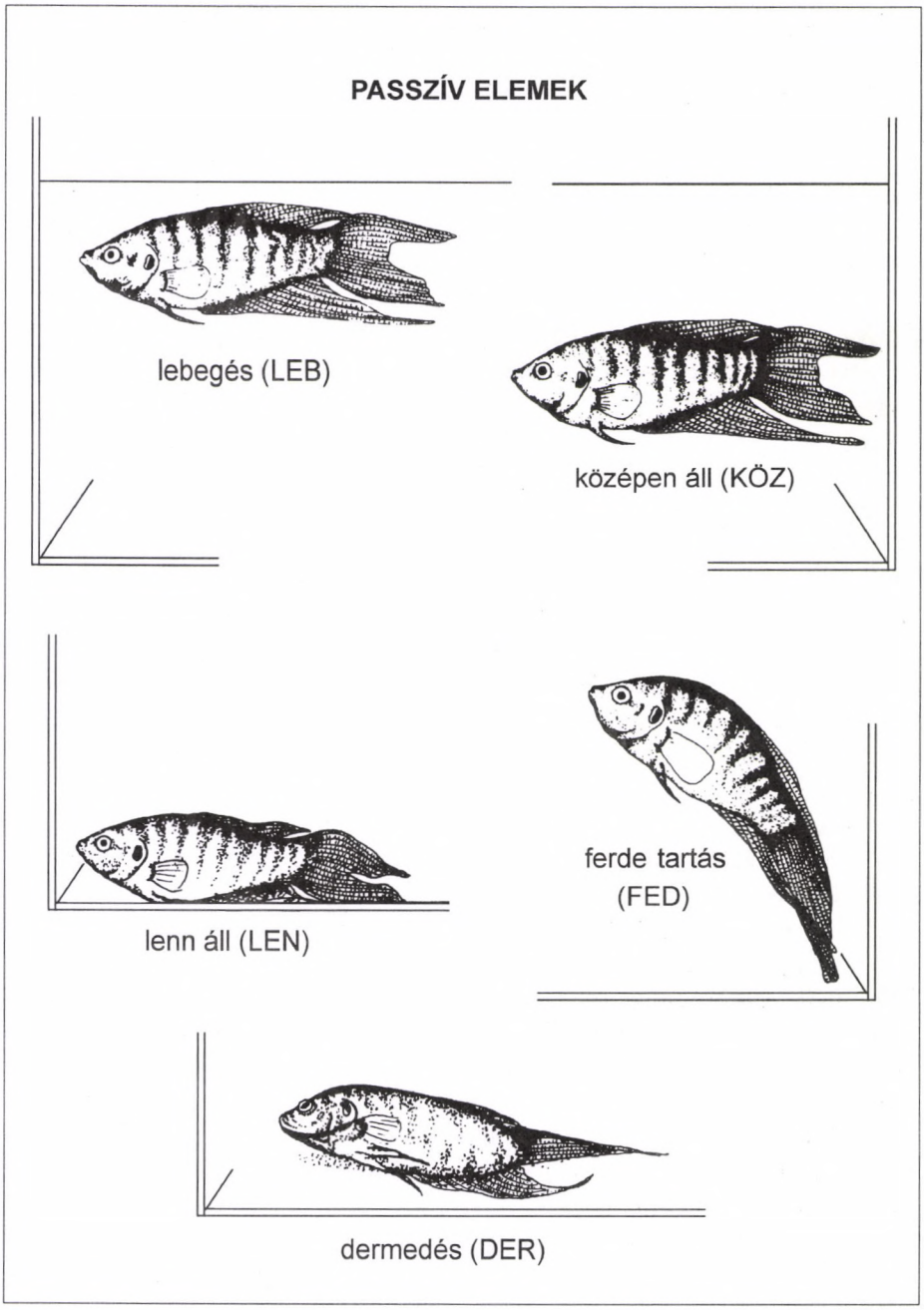
A viselkedés egységei és az analízis szintje

Módszer

Az állat élete komplex viselkedésmintázatok folyamával jellemezhető, amelyben nagymértékű szabályszerűség mutatható ki. Az etológusok általában megegyeznek abban, hogy a természetes viselkedésformákban megnyilvánuló szabályszerűségek hosszabb idő alatt végzett megfigyelések alapján, megfelelően definiált magatartási egységek sorozataival leírhatók (Baerends, 1957; Schleidt–Crawley, 1980). Az egyes egységeket az állat topográfiájával, térbeli elhelyezkedésével és a környezet meghatározott tényezőihez történő orientációjával lehet jellemezni (Drummond, 1981). A paradicsomhal sokszáz órás megfigyelése után határoztuk meg a viselkedési egységeit a fenti három kritérium alapján. Az egységek által képzett „szótár" mindazokat a magatartásformákat magában foglalja, amelyek a paradicsomhal repertoárjában előfordulnak, ha megszokott helyén vagy idegen környezetben tartózkodik. Nem foglalkoztunk az udvarlás, ivadékgondozás és a tartós agresszió viselkedési formáival. A viselkedéskódunk elemei egymást kizáróak, és átfedik a teljes megfigyelési periódust. A megfigyelések rögzítésére kis compu-


AKTÍV ELEMEK
menekülés (MEN)
szaggatott úszás (SZA)
cikcakkúszás (CKC)
csúszás (CSÚ)
úszás (ÚSZ)
légvétel (LÉG)
buborék-fújás (BUB)
mozdulás (MOZ)
megközelítés (MKZ)
pózolás (PÓZ)

1. ábra


PASSZÍV ELEMEK
lebegés (LEB)
középen áll (KÖZ)
lenn áll (LEN)
ferde tartás
(FED)
dermedés (DER)

2. ábra

tereket használtunk (Nagy et al., 1985). Az egyes elemek részletes leírása megtalálható korábbi közleményekben (Csányi et al., 1984a, 1984b). Itt csak a további funkcionális elemzéshez nélkülözhetetlen rövid leírásra szorítkozunk, és az egyes elemeket ábrákkal illusztráljuk (*1. és 2. ábra*).

Az elemeket aktív és passzív kategóriába osztottuk.

Aktív elemek: Menekül (MEN): az állat az akvárium üvegfalára merőlegesen oda-vissza úszik. *Úszás* (ÚSZ): normális előrehaladó úszás. *Mozgás* (MOZ): lassú megállásokkal, egyéb elemekkel gyakran megszakított úszás. *Csúszás* (CSÚ): lassú, csak a mellúszók segítségével végrehajtott úszás. *Szaggatott* (SZA): gyors elindulások és hirtelen fékezések sorozata. *Ugrás* (UGR): a farokúszó hirtelen csapásával végrehajtott, ugrásszerű helyváltoztatás. *Cikcakk*úszás (CKC): rendkívül gyors, szabálytalan cikcakkformában végrehajtott mozgás. *Kiugrás* (KIU): rendszerint az akvárium átlátszatlan fala mellett vagy egy sarokban a test jellegzetes meghajlításával kezdődő, majd hirtelen farokcsapással segített ugrás, az állat elhagyja a vízteret. *Légvétel* (LÉG): a paradicsomhal, mint minden labirintkopoltyús hal, időnkét a víz felszínére jön, és levegőt vesz, amely a szájüregben található labirintszervben az oxigénfelvételt szolgálja. *Buborékeregetés* (BUB): hasonlít a LÉG-hez, de a levegő egy része buborékok formájában a kopoltyúkon keresztül távozik. *Megközelítés* (MKZ): normális úszómozgással megközelít vagy körülúszik valamilyen tárgyat. *Pózolás* (PÓZ): egy fajtárs, esetleg egy tárgy előtti fel-alá úszás kifeszített úszókkal. *Csipegetés* (CSIP): táplálékdarabkákra vagy a tárgyak felszínének kiugrásaira irányuló csipkedés. *Hátrafelé úszás* (HÁT): lassú hátrafelé úszás. *Orientáció* (ORI): fajtársakkal vagy egyéb állatokkal, esetenként tárgyakkal (modell) történő kontaktusfelvétel, amit rendszerint MKZ és PÓZ is kísér.

Passzív elemek: Lebegés (LEB): a hal a víz felszínével párhuzamosan 1-2 cm-rel a felszín alatt mozdulatlanul áll. *Középen áll* (KÖZ): az állat mozdulatlanul áll a víz középső rétegeiben. *Lenn áll* (LEN): az állat mozdulatlanul fekszik az akvárium talaján. *Ferde tartás* (FED): a hal összecsukott hát- és farokúszóval 20–40 fokos szögben áll, rendszerint növény vagy akváriumfal közelében. *Dermedés* (DER): a teljes mozdulatlanság állapota, a mellúszók is mozdulatlanok, csak a kopoltyú emelkedik, esetleg a szemek mozognak. *Dermedés a felszín alatt* (DEF): az állat a felszín alatt áll, felváltva teljesen mozdulatlan, vagy levegőt vesz.

A megfigyeléseket izolált helységekben végeztük egy zárt tv-lánc segítségével. A paradicsomhalak a kísérletek előtt több nappal kerültek az izolált helységbe. A megfigyelések vagy a lakóakváriumban megzavarás nélkül tartózkodó, vagy a kísérleti berendezésbe helyezett állaton történtek, általában

5–15 percig, folyamatosan. Részletes kísérletekkel tisztáztuk, hogy a tartás és megfigyelés körülményei, pl. a napszak, etetés, nemi különbségek, genotípus, a megfigyelők személye stb. hogyan befolyásolják az eredményeket (részletes adatokat lásd Csányi et al., 1984a és 1984b). Összegezve ezeket a vizsgálatokat, kitűnt, hogy a legmegbízhatóbb paramétere a megfigyeléseknek az az időtartam, amelyet a paradicsomhal meghatározott magatartáselemmel tölt el, ezt az összes megfigyelési idő százalékában adtuk meg. Általában igen magas szignifikáns korrelációt találtunk az egyes elemek előfordulási gyakorisága és az időszázalék között. Igen rövid ideig tartó elemeknél, mint a LÉG, KIU, a gyakoriságot használtuk.

A fentiek és még néhány hasonló összefüggés, lényegében a megfigyelési módszer megbízhatóságáról szolgáltattak adatot, a továbbiakban ezekkel nem foglalkozunk, talán csak annyit említenénk meg, hogy megfelelő statisztikai módszerekkel akkor sem találtunk értékelhető különbséget ugyanazon genotípusú paradicsomhal-csoportok ugyanazon kísérleti berendezésben végzett megfigyelése esetén, ha a megfigyelések között több év telt el (Gervai–Csányi, 1985). Vagyis a megfigyelési módszert nagymértékben megbízhatónak találtuk.

Magatartási egységek és a belső állapot

A magatartási elemeket a formájuk alapján határoztuk meg mint a megfigyelő számára elkülöníthető egységeket. A viselkedés megértése szempontjából fontos annak tisztázása, hogy az egyes elemek rendelkeznek-e valamilyen adaptív értékű funkcióval, tükröznek-e valamilyen belső állapotot, és van-e közöttük valamilyen kapcsolat, amely a szerveződés magasabb szintjén működő viselkedésszabályozásra utalna.

A kérdés vizsgálatára különböző környezetekbe helyezett paradicsomhalak viselkedését figyeltük. Négyfajta környezetet hasonlítottunk össze. Előzetes megfigyelések alapján tudtuk, hogy az egyes elemek megjelenését nagymértékben befolyásolja a környezetül szolgáló akvárium mérete, berendezettsége, valamint az, hogy az állatnak volt-e alkalma azt jól megismerni, ennek megfelelően a következő berendezéseket készítettük: A „szeminaturális" (SN) akvárium 200 literes volt, növényekkel gazdagon berendezve, két nőstényből és két hímből álló paradicsomhal-csoporttal (az értékelésben csak a nőstényeket vettük figyelembe), a megfigyelések 11 napos habituációs periódus után kezdődtek. A „nagy új környezet" (NÚ) szintén 200 literes akvárium volt, de csak kevés növénnyel, és a megfigyelés azonnal a behelyezés után kezdődött. A „kis otthon" (KO) akvárium

mindössze 6 literes volt egyetlen szál növénnyel, az állatok láthatták a szomszédos akvárium lakóját, és a megfigyelés 11 napos habituáció után kezdődött. A „kis új" (KÚ) akvárium 20 × 20 × 20 cm méretű volt, üres, amelyet egy zöld plasztiklapokból készített nagyobb zárt térbe helyeztünk, és a megfigyés a behelyezés pillanatában kezdődött. Végül a nevelő akvárium (NA) (80 l), amelyben az állatok húszas csoportokban éltek. A fenti négy környezetben az egyes magatartáselemek időparaméterei csaknem valamennyi elem esetében szignifikánsan különböztek. Ez a kísérlet egyértelműen mutatja tehát, hogy a környezeti hatások nagymértékben befolyásolják az egyes magatartási elemek megjelenését (Csányi et al., 1984b).

A fenti kísérlet adatai még egy fontos felismerést szolgáltattak. Megvizsgáltuk, hogy kimutatható-e korreláció az egyes környezetekben megjelenő elemek között, számos elempár esetében kaptunk magas, szignifikáns korrelációt, vagyis a különböző környezetek az elemek meghatározott csoportjait hasonló módon befolyásolták. Nem találtunk viszont olyan magatartási-elem-párost, amelynek tagjai előfordulási valószínűségének korrelációja minden környezetben azonos lett volna. Ez az eredmény azt sugallja, hogy az egyes, általunk definiált magatartáselemek többé-kevésbé *független* paraméterei a környezetfüggő belső állapotnak. Egy-egy meghatározott belső állapot viszont az elemek meghatározott *együttesével* jellemezhető, kimutattuk ezt a szexuális viselkedés elemeinek esetében is (Vadász et al., 1978b).

A külső környezeti tényezők mellett az egyes magatartási egységek előfordulását az egyedek *genotípusa* is nagymértékben befolyásolja. A kültenyésztett populáció, a beltenyésztett törzsek (Gervai–Csányi, 1985), ezek hibridjei (Csányi–Gerlai, 1988), rekombináns törzsek (Gervai–Csányi, 1989a), valamint rokon fajok (Vadász 1978a; Csányi et al., 1984b; Gervai–Csányi, 1986b) a magatartási egységek időbeli eloszlása alapján jól megkülönböztethetők, e vizsgálatok részleteiről a genetikai fejezetben számolunk be.

A magatartási egységek és a környezet

Az általános környezethatás mellett vizsgáltuk azt is, hogy egyes meghatározott magatartáselemek megjelenése és a környezet meghatározott jegyei között van-e valamilyen összefüggés. Kimutattuk, hogy bizonyos esetekben közvetlen kapcsolat található az egyes magatartáselemek és a környezet bizonyos komponensei között. A MEN elem például csak akkor jelenik meg, ha az akváriumnak van átlátszó fala, vagy legalább egy néhány mm-es rés vagy korong alakú terület a falon átlátszó. A meneküléssel töltött idő és

az akvárium fedettsége között szoros összefüggés található. A MEN elemet egyértelműen az akvárium üvegfala mögött látható szabad tér indukálja. Egy kívülről lefestett, nem átlátszó akváriumot két részre osztottunk átlátszó üveglappal, az egyik részbe helyeztük a kísérleti állatot, a másik részben pedig az elválasztó lap mögé különböző távolságra nem átlátszó lapot tettünk, és mértük, hogy az átlátszó és nem átlátszó lap közötti távolság miként befolyásolja a MEN elem időszázalékát. 0–7 mm távolság között a menekülés egészen kismértékű, 7 mm felett a MEN időszázaléka meredeken és szignifikánsan emelkedik (Tóth–Csányi, 1989).

Keskeny, hosszú akváriumban a paradicsomhal az averzív (ragadozó, háló) ingerekkel ellentétes oldalfalon végzi a MEN-aktivitást, míg vonzó ingerek, pl. fajtárs jelenléte esetében az ingerhez legközelebb álló falon (Csányi et al., 1984b). Ezekből a megfigyelésekből nyilvánvalóan arra lehet következtetni, hogy a MEN elem akkor jelenik meg, ha az állat az akváriumnak az átlátszó falakkal korlátolt területét elhagyni igyekszik, tehát menekül, vagy valamilyen vonzó tárgyat meg akar közelíteni. A MEN megjelenése szinte kizárólag a vizuális ingerek kontrollja alatt áll, a taktilis ingerek nem befolyásolják, mint a fenti kísérletek is mutatták. Hasonló viselkedést figyeltek meg üvegfalú szekrénybe zárt denevérnél (Chase–Suthers, 1969). Nagyon jellemző, hogy az idegen helyre került paradicsomhalnál hosszabb tartózkodási idő alatt a MEN elem időszázaléka csak akkor mutat bizonyos fokú csökkenést, ha az állatot tartalmazó akváriumnak legalább egyik oldala átlátszatlan, mind a négy oldalon átlátszó kis akváriumban a MEN még hosszabb idő után sem szűnik meg (Tóth–Csányi, 1989).

A MEN elem megjelenését a rendelkezésre álló fizikai tér *mérete* is erősen befolyásolja. Kisméretű (6 l) akváriumba helyezett paradicsomhal ideje nagy részét menekléssel tölti, és az időarány hetekkel a kihelyezés után is magas marad. Nagyméretű akváriumba (240 l) helyezett állat is mutat néhány százalék MEN-t, de néhány óra alatt habituálódik a körülményekhez, és a MEN részaránya jelentéktelenné válik. A fizikai tér méretein kívül a társak jelenléte is befolyásolja a MEN megjelenését. Egyedül vagy párban elhelyezett nőstényeknél mindig megfigyelhető valamennyi MEN. Nagyobb térben kevesebb, kisebb térben több. Hímek jelenléte szeminaturális környezetben gyakorlatilag kioltja a MEN megjelenését. Feltehető, hogy a paradicsomhal számára kielégítő körülmények csak akkor állnak fenn, ha a megfelelő méretű téren kívül hímek és nőstények is vannak jelen. Szűk tér, fajtársak vagy az ellenkező nem hiánya a paradicsomhalban keresőtevékenységet indukál, ami az akváriumi körülmények között mint MEN figyelhető meg (Tóth–Csányi, 1989).

A MEN *célorientált* jellege farmakológiai kísérletekkel is megerősítést nyert. Idegen helyre helyezett paradicsomhal MEN-jét apomorfin-injekciókkal erősen gátolni lehet, amit Pimozin antagonizál. Más fajokon is végeztek hasonló kísérleteket. Freed és Yamamoto (1985) kimutatta, hogy a dopaminmetabolizmus erősen kapcsolódik a patkány mozgásának irány- és sebességmeghatározásához. Az apomorfin, ami a dopaminrendszert gátolja, csökkenti a meghatározott *irányba* történő mozgásokat, és erősíti a sztereotípiákat emlősöknél (Randrup–Munkval, 1974) és halaknál (Munro, 1986).

A fenti jelenségek a menekülés, közeledés, helyváltoztatás bonyolult szabályozására utalnak. A vizuálisan felfogható távlat a paradicsomhalban kiválthatja a MEN elemet, de attól függően, hogy a fizikai és szociális környezete milyen. Bizonyos méretű (néhány tíz liter) tér, hímek és nőstények jelenléte már elegendő arra, hogy az állat az adott körzetben maradjon. Ha egyedül új, ismeretlen helyre kerül, a MEN azonnal aktiválódik, ha a megfelelő távolság vizuális kulcsa jelen van. Borított falú akváriumban MEN sohasem figyelhető meg. A szociális környezet hiányához az állat néhány nap alatt hozzászokik, és a MEN kialszik. Nagyon szűk térhez képtelen habituálódni. Valószínűleg ennek tulajdonítható, hogy a MEN-t először leíró szerző azt a szaporodással kapcsolatos migrációs késztetés következményének tulajdonította (Forselisus, 1957a).

Funkcionális szempontból a MEN elemhez kapcsolódik a MKÖ elem is, ezt akkor figyelhetjük meg, ha az állat érdeklődését felkeltő valamilyen ismeretlen tárgy vagy élőlény, ragadozó vagy fajtárs az akváriumon belül jelenik meg. Ha ugyanezek az akváriumon kívül vannak, akkor a hozzájuk legközelebbi üvegfalon végzi a MEN-t a paradicsomhal. Ha a MEN eltávolodást szolgál, az akvárium zárt terében az állat nagyon gyorsan eléri az üvegfalat, és a MEN tulajdonképpen a gyors egymásutánban ismételt áttörési kísérletnek tekinthető. Lényeges rámutatni arra, hogy a MEN megközelítő és eltávolító funkciója egyaránt azonos viselkedési mintázatban jelenik meg. Azonos magatartási elem mögött többféle belső állapot létezhet, tehát többféle funkció is levezethető belőle. Vagyis a magatartási elem megjelenését magasabb szerveződési szinten zajló folyamatok döntik el. Ez a további következtetéseink számára igen fontos konklúzió.

Két további magatartáselem esetében tudtuk kimutatni, hogy megjelenésüket vizuális kulcsok, pontosabban a tér átláthatósága befolyásolja. A KIU sohasem jelenik meg olyan akváriumban, amelynek mind a négy oldala átlátszó, de 10–15 perces tartózkodás során megfigyelhető, ha az akváriumnak legalább egy oldala fedett. Ha mind a négy oldal átlátszatlan, akkor a kiugrási kísérletek az állat elhelyezése után azonnal megindulnak. Miután a

paradicsomhal természetes élőhelyén sokszor kerülhet a nyílt víztől ideiglenesen vagy végleg elzáródott területre, a kiugrás fontos eszköze a visszatérésnek.

Kisebb mértékű vizuális kontroll alatt áll a dermedés. Ezt a magatartáselemet sokféle helyzetben megfigyelhetjük, a szeminaturális körülmények között élő állatok is mutatják az idő 2-3 százalékában (Csányi et al., 1984a), minden látható kiváltó inger nélkül. Gyakoribb a megjelenése, ha kisméretű akváriumban tartózkodik az állat, vagy ha zsúfoltak a medencék. Taktilis ingerekkel lehet a legeredményesebben kiváltani. Megfigyelhető ez néha hálózás közben, de ha kisméretű (300 ml), nem átlátszó falú csészébe helyezünk egy paradicsomhalat, az idő kb. húsz százalékát tölti DER-ben, és ez az arány még a megfigyelés nyolcadik órájában is megmarad (Csányi et al., 1984b). Vizsgáltuk az akvárium oldalak átlátszóságának hatását is a dermedés gyakoriságára, és megállapítottuk, hogy új helyen a tartózkodás első tizenöt percében az egy vagy több átlátszatlan oldallal rendelkező akváriumba, míg a tartózkodás második tizenöt percében a kevés vagy átlátszatlan oldallal nem rendelkező akváriumokba helyezett paradicsomhalak hajlamosabbak inkább a dermedésre (Tóth–Csányi, 1989). Erős, kellemetlen ingerek (elektromos áram) hatása alatt teljesen átlátszó falú akváriumban nem lehet tartósan a dermedési reakciót kiváltani, mert a MEN minden más magatartásegységet elnyom. Ugyanezen inger átlátszatlan falakkal rendelkező medencében tartós dermedést idéz elő (Csányi–Altbäcker, 1990).

Valószínűleg a DER magatartásegység is legalább két különböző belső állapotban jelenik meg. Ismeretlen környezetben erős taktilis inger vagy megismételt menekülési reakció sikertelensége váltja ki, míg a megszokott otthoni körülmények között egyfajta pihenési reakciónak fogható fel (Gerlai–Csányi, 1989a).

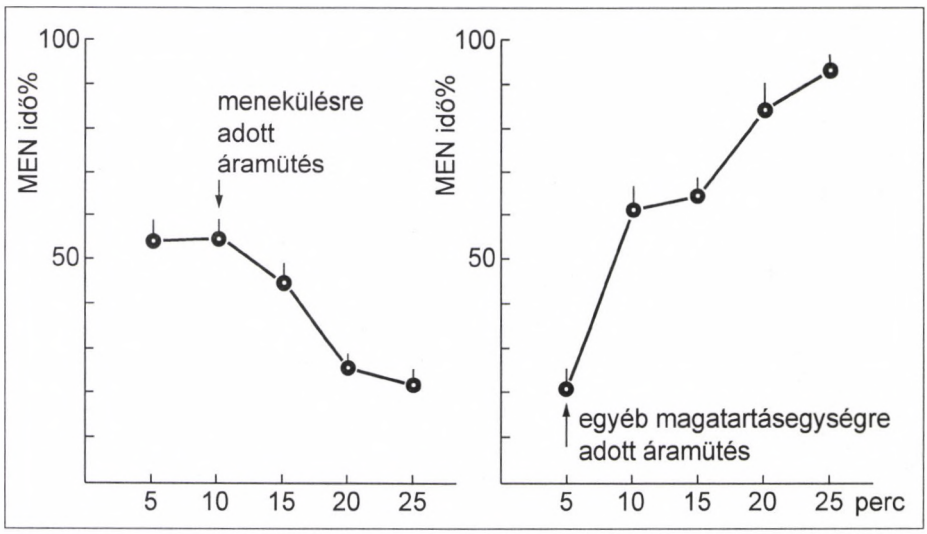
Az eddigieknél kevésbé specifikus hatások befolyásolják a két légvétellel kapcsolatos magatartási elemet. Jól ismert az, hogy a levegőből lélegző halak levegővételét számos környezeti tényező – mint a víz oxigéntartalma, hőmérséklet, az oxigénigény – befolyásolja. Azt is megfigyelték, hogy a szociális körülmények is hatással vannak a légvételre. Halrajokban az egyedek oxigénfogyasztása csökken (Parker, 1973), fokozott oxigénfogyasztás kíséri az agressziót (Brett–Sutherland, 1965), ugyancsak fokozott oxigénfogyasztás kíséri a nem specifikus, kellemetlen ingereket (See, 1980). Mi nem mértünk oxigénfogyasztást, így óvatosan kell értékelnünk a magatartási adatainkat, de az egyértelműen látszik, hogy a paradicsomhalakat egyedenként ismeretlen környezetbe helyezve, a LÉG erősen megnövekszik, és csak több óra múlva tér vissza az eredeti gyakoriság. Ragadozók jelenléte

erősen csökkenti a légvételek számát, noha az általános aktivitás jelentősen megnövekszik (Csányi et al., 1984a).

A BUB magatartáselemet Forselius (1957a) a fészeképítő tevékenység részeként írta le. Kétségtelen, hogy az BUB a hímek fészeképítése közben a leggyakoribb, de megfigyeléseink szerint megjelenik mindenfajta izgalmi állapotban. Így pl. a legegyszerűbben úgy lehet magas gyakoriságú BUB-t kiváltani, ha paradicsomhalakat tartalmazó akváriumba egy paradicsomhal-buborékfészket helyezünk, ez rendkívül vonzó és izgató inger számukra, azonnal a fészek alá gyűlnek, és sok LÉG és BUB elemet figyelhetünk meg. Ismeretlen környezetben is megnő az BUB gyakorisága, és sokkal lassabban tér vissza a normális értékre, mint a LÉG. Szociálisan izolált állat aránylag ritkán vesz buborékosan levegőt, ilyenkor a fajtársak puszta látványa is elegendő a BUB gyakoriságának szignifikáns növekedésére, ugyancsak növeli a BUB gyakoriságát, ha a paradicsomhalak a megszokottnál nagyobb egyedsűrűségben vannak, vagy ha éheznek (Csányi et al., 1984b). A később tárgyalandó kondicionálási kísérletekben megfigyeltük, hogy az elektromos árammal ingerelt állatoknál jó ideig igen gyakori a BUB elem. A BUB tehát a szociális vagy egyéb erőteljes ingerek hatására kialakuló fokozott izgalmi állapot külső megnyilvánulása.

A különböző magatartáselemeket úgy tekinthetjük, mint öröklődő mozgásmintázatokat, legalábbis semmiféle irodalmi adat vagy saját megfigyelés nem szól e felfogás ellen. Az öröklődő mozgásmintázatok mellett a fajok magatartás-repertoárjának szerves része a tanulási képesség (Breland–Breland, 1961; Seligman, 1970; Lorenz, 1981). Ez nemcsak abban nyilvánulhat meg, hogy az adott faj milyen bonyolultságú feladatot képes megoldani, hanem abban is, hogy egyes meghatározott magatartáselemek gyakorisága milyen külső ingerek segítségével változtatható, kondicionálható (Shettleworth, 1978). Vizsgáltuk egyes, a környezet bizonyos tényezőivel indukálható magatartáselemek kondicionálhatóságát, valamint azt is, hogy több magatartáselemből felépülő, bonyolultabb feladatot miképpen képesek a paradicsomhalak megtanulni.

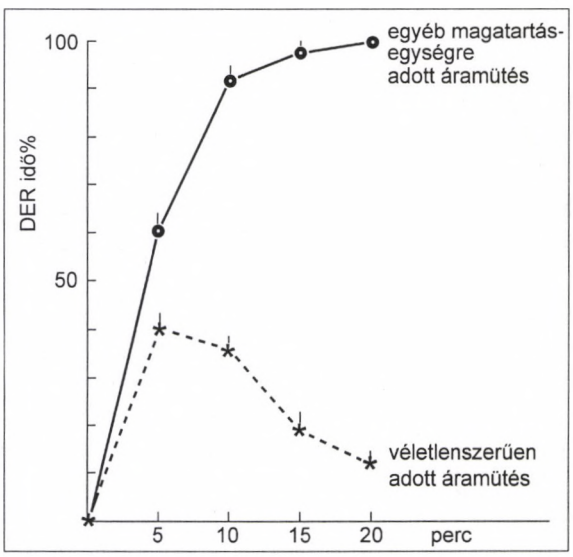
Egy kisméretű, (20 × 20 × 20 cm) akváriumba helyeztük egyenként a állatokat. Az akvárium két oldalán elhelyezett dróthálóra adott enyhe elektromos feszültség szolgált büntetésként. A berendezésben egy ideig figyeltük az egyes magatartáselemek spontán megjelenésének gyakoriságát, majd egy-egy elemet kiválasztva, az egyik kísérleti csoportban az adott elem megjelenését büntettük kontingensen, végül az összes többi elem megjelenését büntettük, vagy a büntetést abbahagytuk, és az állatokat tovább így figyeltük (Csányi–Altbäcker, 1990). A kondicionálási kísérletek eredmé-



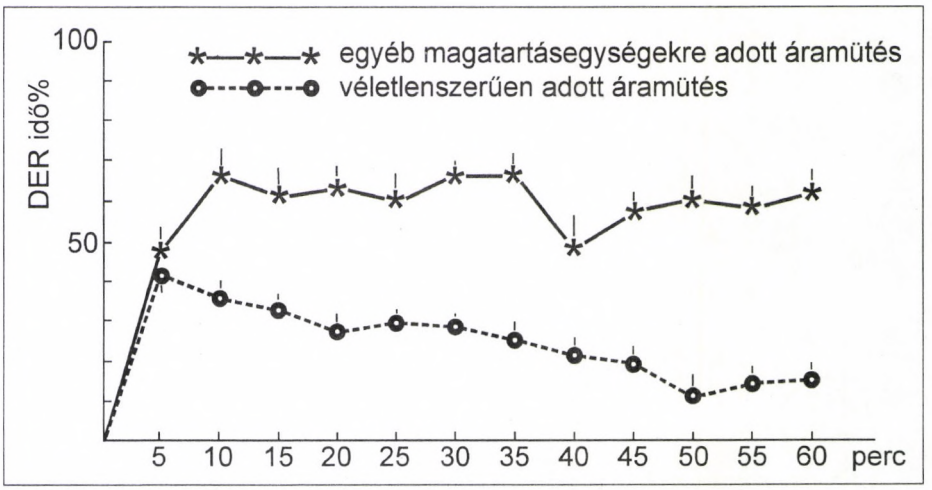
3. ábra

nyeit a következőkben foglalhatjuk össze: A kiválasztott MEN, DER, LÉG elemek mindegyikének gyakorisága mindkét irányban megváltoztatható, de az egyes elemek esetében különböző korlátok figyelhetők meg.

A MEN elem gyakorisága büntetéssel kb. 55%-ról 20%-ra csökkenthető, további csökkenés nem érhető el. Gyorsan növelhető viszont a gyakoriság, ha az egyéb elemeket büntetjük (*3. ábra*). A DER elem nem kontinges büntetés hatására megnövekszik ugyan, de kezdeti emelkedés után gyakorisága csökken. Az egyéb elemekre adott kontinges büntetéssel elérhető, hogy a DER elem időaránya tartósan 100% legyen, de csak abban az



4. ábra

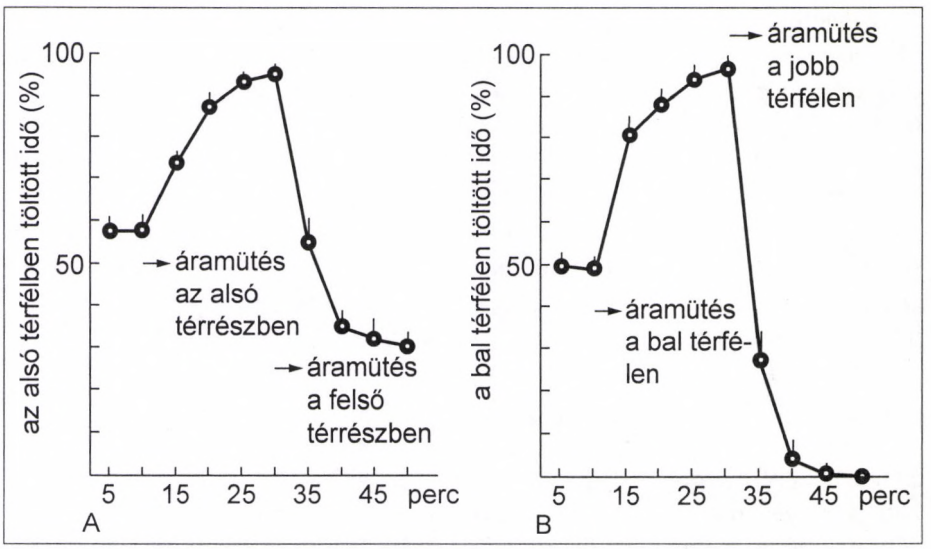


5. ábra

esetben, ha az akvárium falai nem átlátszóak (*4. ábra*). Átlátszó akváriumban igen hosszú kondicionálással sem érhető el ez a szint (*5. ábra*). A LÉG elem gyakorisága is csökken büntetés hatására, de igen hosszú ideig tartó kondicionálás során sem szorítható gyakorisága egy bizonyos szint alá.

A magatartáselemek mellett megvizsgáltuk, hogy bonyolultabb feladatok hogyan kondicionálhatók. Két ilyen feladatot választottunk. Az egyik kísérletben az akvárium középvonalától lefelé, illetve felfelé elhelyezkedő térben tartózkodás növelése volt a kondicionálás célja, így az e térből történő eltávozást büntettük, a másik kísérletben a középvonaltól balra, illetve jobbra eső térben tartózkodást büntettük. Könnyen elérhető, hogy a hal állandóan a felső térben tartózkodjék, de tartós büntetéssel sem kényszeríthető teljesen a paradicsomhal az akvárium alsó részébe, valószínűleg azért, mert időnként levegőt kell vennie, és ezt a büntetés ellenére is megteszi (*6a ábra*). Érdekes, hogy ha fedett akváriumban a dermedést kivéve minden egyéb magatartáselemet büntetünk, akkor igen hosszú, akár egy óráig tartó dermedés is jelentkezhet, vagyis élettani okok nem kényszerítik az állatot a felszínre. A legeredményesebben a paradicsomhal az akvárium jobb, illetve bal felében történő folyamatos tartózkodásra kondicionálható (*6b ábra*).

Ezekből a kísérletekből azt a következtetést vontuk, le, hogy más állatokhoz hasonlóan a paradicsomhal tanulását is korlátok befolyásolják, amelyek különösen jelentősek akkor, ha egyes elemeket akarunk kondicionálni. Összetett, sokféleképpen megoldható feladat esetében mint pl. a bal/jobb



6. ábra

oldal választása, korlátok nem jelentkeznek. Az állat agyában az egyes viselkedési elemek kiválasztása körülményektől függően különböző szinteken történhet. Ha az adott feladat csak egy meghatározott elemmel oldható meg, különböző korlátok érvényesülnek, elsősorban a percepción keresztül, ha pl. az állat aktív menekülési lehetőséget *lát,* akkor nem képes még büntetés hatására sem folyamatosan dermedésben maradni. Ha viszont a feladat többféleképpen megoldható, mint pl. a bal/jobb választás esetén, ahol az állat bármilyen magatartáselemmel válaszolhat, csupán adott térbeli helyzet vált ki büntetést, speciális korlátok valószínűleg nem érvényesülnek. Az a véleményünk tehát, hogy az egyes elemek kiváltását szabályozó mechanizmusok szerveződési szintje fölött mindenképpen létezik egy magasabb szabályozási szint is, amely az egyes elemekből bizonyos mértékig szabadon képes viselkedési komplexeket, bonyolultabb akciókat megszervezni.

Végül egészen röviden említjük meg a magatartási elemek és az egyedfejlődés kapcsolatát. Jól ismert, hogy a különböző állatoknál a jellegzetes magatartási elemek megjelenése az egyedfejlődés különböző szakaszaiban történhet (Wyman–Ward, 1973). A paradicsomhalakon végzett megfigyelések szerint a legkorábban az egyszerű lokomociós mozgások, valamint a nyugalmi állapotok elemei jelennek meg. Kb. 10-12 napos ivadéknál már ki lehet mutatni a MEN elemet, ha a rendelkezésre álló tér korlátozott. A légvétellel kapcsolatos LÉG ugyancsak korán, kb. 10 napos korban már

megfigyelhető, bár más vizsgálatok szerint a légzésre alkalmas labirintszerv kb. 20 napos korban alakul ki (Ebeling, 1966). Megfigyeléseink szerint ebben az időben ugrásszerűen nő a LÉG gyakorisága, és egyben kimutatható, hogy az előbb említett külső körülmények is megkezdik a befolyásukat. A fajtársakkal kapcsolatos SZO és MKZ saját és mások (Davis–Kessel, 1975) megfigyelése szerint is kb a 20. napon jelentkezik először. 35 napos paradicsomhalakon már kimutatható, hogy megkülönböztetik a heterospecifikus halak közül a ragadozókat és a békés fajokat. Ugyancsak kimutatható, hogy néhány órás együttlét egy ragadozóval tartós memórianyomot hagy (Miklósi et al., 1992).

A magatartáselemek egymás közötti kapcsolata

Már rövidebb megfigyelés alapján is nyilvánvaló, hogy egy-egy meghatározott környezetben az egyes magatartáselemek csoportokba rendeződve jelennek meg. Feltételezhető az egyes elemek között valamiféle laza kapcsolat. Az aktívabb elemek megjelenése után például nagyobb a valószínűsége újabb aktív elem jelentkezésének, és ugyanígy van ez a passzív elemek esetében is. Idegen környezetben a MEN elemet gyakran kíséri a CKC, a UGR, míg a LEB inkább a MOZ, ÚSZ, CSIP kíséretében fordul elő. Etofarmakológiai kísérletek során figyeltünk fel először arra, hogy averzív ingerek erősebb fokozatainak hatására az egyes laza csoportokon belül valamiféle szabályszerűséggel jelentkeznek az egyes elemek.

Morfin hatását vizsgáltuk szűk, idegen környezetben, különböző erősségű averzív ingereknek kitett paradicsomhalak viselkedésére. Azt találtuk, hogy genotípustól függően a morfin erőteljesen befolyásolja a viselkedést, anélkül, hogy az aktív vagy passzív viselkedési elemek *arányán* változtatna. Megnöveli mind az aktív, mind a passzív kategóriában, egymáshoz hasonló elemek csoportján belül azoknak az előfordulási gyakoriságát, amelyek funkcionális szempontból erőteljesebbnek tekinthetők. Így pl. a passzív KÖZ, LEB helyett az ugyancsak passzív LEN, FER, DER jelentkezik, az aktív kategóriában MOZ, MEN helyett UGR, CKC figyelhető meg. A morfin hatása alatt az állat hirtelen változtatja a passzív és az aktív elemeket, a vad mozgást, ugrásokat a teljes mozdulatlanság formái váltják fel (Csányi et al., 1984a; Dóka et al. 1985). Feltételeztük, hogy a magatartáselemek elkülöníthető, bár részben átfedő funkcionális csoportokba sorolhatók, amelyek közösen jellemeznek egy-egy adott belső állapotot, és az egyes elemek konkrét megjelenése a belső állapot kvantitaív jellemzőivel, *fokozataival* kapcsolatos.

Ugyancsak az egyes elemek közötti kapcsolatra utaló adatokat szolgáltattak szelekciós kísérleteink is. Többféle magatartáselem előfordulási valószínűségének növelésére/csökkentésére folytattunk szelekciós kísérleteket. A leggyorsabban a SZA elem reagált a szelekcióra. A kültenyésztett populációban ez az elem idegen környezetbe helyezett állatoknál néhány százalékos időszázalék-értékkel fordult elő. Hat generáción keresztül folytatott intenzív szelekció után a pozitív törzsekben a SZA átlagértéke meghaladta a 20%-ot, a negatív törzsekben pedig a kiindulási kültenyésztett populáció amúgy is alacsony előfordulási értéke alá csökkent. A genetikai paraméterekből aránylag egyszerű, néhány génes háttérre lehet következtetni. Megvizsgáltuk, hogy a SZA elemet gyakrabban mutató törzsekben miként változott meg az egyéb elemek időbeli aránya. Többféle eredmény várható, lehetséges, hogy minden elem időszázaléka arányosan csökken a SZA növekedése miatt, de az is elképzelhető, hogy egy vagy néhány meghatározott elem időszázalékának arányos csökkenése kompenzálja a SZA növekedését. Mint a *11. ábrán* látható, a SZA időszázalékának növekedése egyedül az ÚSZ és kisebb mértékben a CSÚ elem időszázalékának arányos csökkenésével kompenzálódik. Ebből az eredményből arra következtethetünk, hogy a SZA valamiképen az ÚSZ elem származéka. A SZA gyors elindulások és hirtelen megtorpanások sorozataként írható le. Minden bizonnyal az ÚSZ elem kibocsátására ható valamiféle *gátló* mechanizmus közbeavatkozása vezet a SZA elem megjelenéséhez. A szelekciós kísérlettel tehát az ÚSZ és a SZA elem közötti szabályozási kapcsolat igen nagy valószínűséggel támasztható alá (Gerlai–Csányi, 1989b).

Viselkedési komplexek és a belső állapot

Az eddigiekben bemutatott vizsgálatok központjában a paradicsomhal megfigyelhető magatartáselemei voltak, keveset foglalkoztunk az egyes elemek megjelenését kiváltó szituáció egészével és az egyes elemek által jelzett belső állapot esetleges minősítésével. A viselkedésformák legszigorúbb formai leírásainál is szükséges a külső körülmények jellemző vonásait, pl. új környezet, averzív ingerek jelenléte, izoláció stb. megemlíteni. Amíg a viselkedés formai leírásában elég szigorú kritériumok alkalmazhatók, a környezet leírása rendszerint igen sok szubjektív elemet tartalmaz. Különösen érvényes ez a laboratóriumban dolgozó etológusra, aki a „természetes környezet" kevéssé meghatározott, de elfogadott terminusa helyett kénytelen az általa létrehozott mesterséges környezetet leírni. Bonyolítja a kérdést az is, hogy a környezet tényezőinek leírása nehezen választható el az adott környezet-

ben tevékenykedő állat belső állapotára való utalástól. Az „averzív" inger fogalma eleve meghatározza az állat és az adott környezeti tényező viszonyát. Így a viselkedés pontos formai leírása mellett megjelennek a belső állapotra vonatkozó, bizonyos mértékig szubjektív fogalmak, mint pl. a félelem, az emocionalitás, az exploráció, az averzió stb. A kísérleti pszichológia elterjedten használja a félelem vagy emocionalitás kifejezéseket bizonyos belső állapotok jellemzésére, és igyekszik ezeket valamilyen egységes skála mentén kísérletileg is mérni. Az egyik legrégebben kidolgozott ilyen teszt pl. az „open field", amelyben a kísérleti állatot, rendszerint patkányt vagy egeret, egy tágasabb, körülhatárolt térre helyeznek, mérik a mozgásaktivitást, a vizelések és a székletkibocsátások számát, és ezekkel a paraméterekkel jellemzik az állat félelmi állapotát (Hall, 1934; Broadhurst, 1957).

Az etológus általában kettős meghatározást használ: egyrészt a konkrét viselkedésformáktól függetlenül elbírálható viszonyítási keretet említi, mint pl. ragadozókkal szembeni védekezés, táplálékszerzés, szaporodás stb., másrészt megadja az ezekkel összefüggésbe hozható viselkedésformák listáját. Így pl. a félelmi viselkedés alatt azokat a viselkedésformákat értik, amelyek az állatot megvédik vagy eltávolítják valamilyen kellemetlen vagy veszélyes inger forrásától (Hinde, 1970; Archer, 1976, 1979).

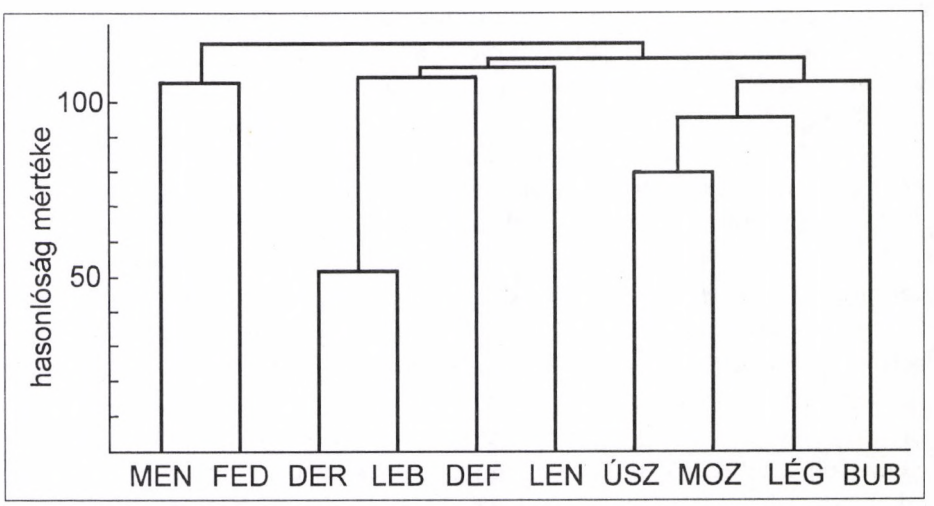
A kétféle megközelítés a legjobban úgy hasonlítható össze, ha a kísérleti pszichológia mesterséges környezeteibe helyezett állatokon elvégzik az etológiai viselkedéselemzést is (Jones, 1977; Gallup–Suarez, 1980; Suarez–Gallup, 1981; Wilson et al., 1976). Számos esetben használtuk ezt a módszert a paradicsomhalnál is, és ilyen összehasonlító elemzésekből alakult ki koncepciónk a környezet, a belső állapot és a magatartáselemek közötti összefüggésekről, amit a következőkben foglalunk össze.

A szeminaturális környezetben tartott kis csoportokon végzett megfigyeléseket (Csányi et al., 1984a) tekintjük viszonyítási alapnak. Az ilyen körülmények között élő paradicsomhalak idejük legnagyobb részét (kb. 65%) aktív magatartási elemekkel töltik, amelyekben sok a lassú mozgás (MOZ, 30%) és a gyorsabb úszás (ÚSZ, 17%), ezeket gyakran szakítja meg légvétel (LÉG), csipegetés (CSIP), valamint szociális kontaktus (SZO, 10%). A passzív elemek közül kb. egyforma arányban (16–16%) figyelhető meg a LEB (ez rendszerint a hímek által épített habfészek körüli tevékenység során figyelhető meg) és a KÖZ. A maradék néhány százalékot kitevő idő a többi passzív elem között oszlik meg. Teljesen hiányzik a CKC, nagyon ritka a FER, a SZA a LEN és a DER.

Ha paradicsomhalak viselkedését különbözőképpen összeállított, *ismeretlen* környezetbe helyezve figyeljük, azt egészen más elemek jellemzik, és az

egyes magatartáselemek előfordulása, valamint a szokatlan környezet averzív tulajdonságai között szoros összefüggés mutatható ki. Az averzív hatás növeléséhez olyan eszközöket használtunk, mint enyhe elektromos áram, az akvárium felett hirtelen elinduló forgó korong (amelynek két szemben álló negyede feketére, a másik kettő fehérre volt festve), valamint az akvárium falainak átláthatósága, illetve borítottsága. Ezeket a jegyeket kilencféle kombinációban vizsgáltunk, és kerestük az egyes környezetekre jellemző magatartáselem-csoportokat. Általában jellemző, hogy az átlátszó falú akváriumokban az idő legnagyobb részét a MEN tölti ki, míg az átlátszatlan medencékben, különösen erős averzív inger mellett, a DER és egyéb passzív elemek. Az egyes elemek előfordulási időszázalékait standardizálva és cluster-analízist végezve a 7. *ábrán* látható elemcsoportokat találtuk. Egy clusterbe került az ÚSZ, MOZ, LÉG, KÖZ elem, éppen azok, amelyek a CSIP-pel együtt a domináns aktív elemei a szeminaturális környezetnek. A passzív elemek egy csoportja, a LEB, LEN és a DER, szintén egy clustert alkotnak, itt meg kell jegyeznünk, hogy az új környezetekben a LEB sohasem a fészeképítéssel kapcsolatos, tehát nem tekinthető azonosnak a szeminaturális környezetben megfigyelt LEB-el. Ugyancsak külön csoportba került az aktív MEN és a passzív FER. Ezek az elemek tulajdonképpen a menekülés aktív illetve passzív formáinak tekinthetők.

Egy másik kísérletben (Csányi et al., 1984b) vizsgáltuk a domináns és szubordinált helyzet hatását nőstény paradicsomhalakra. A domináns állatra



7. ábra

jellemző elemek a MOZ, ÚSZ, ORI, CSIP, KÖZ. A szubordinált paradicsomhal aktív elemeinek aránya csak a fele a dominánsénak, ennek is nagyrésze ORI, ami a domináns egyed aktivitására adott válaszreakciónak értelmezhető. Teljesen hiányzik a CSIP, nagyon alacsony a KÖZ és a MOZ, ellenben megjelenik a FER, valamint a DER (55%), ez utóbbi a domináns állatnál is magas (24%), amit további megfigyelések alapján az ebben a kísérletben használt szűk kísérleti akváriumnak (6 l) lehet tulajdonítani. A domináns állatot tehát a DER-től eltekintve pontosan azokkal az elemekkel jellemezhetjük, amelyek a szeminaturális környezetben is jellemzők, míg a szubordináció a paszív elemekkel jár együtt.

Vizsgáltuk hirtelen megjelenő averzív inger hatását idegen, kisméretű környezetbe helyezett állatokon (Csányi et al., 1984b). Egy 20 × 20 × 20 cm-es, átlátszó akváriumba helyeztük a paradicsomhalakat, és tízperces habituáció után elindítottunk egy az előbbiekben említett forgó korongot az akvárium felett. Itt jegyezzük meg, hogy a paradicsomhalakra az akvárium felett megjelenő árnyékok igen erős averzív hatással vannak, valószínűleg azért, mert a természetes élőhelyen a halfogyasztó madarak a paradicsomhal legnagyobb pusztítói, ezért a felső, mozgó árnyéktól való menekülés adaptív értékű lehet. A forgó korong elindulása után percenként vizsgáltuk az éppen emittált magatartáselemeket. A habituációs periódus végét, a korong indítása előtt, igen magas százalékú (73%) MEN jellemezte. A korong indítása után ez tekintélyesen lecsökkent (6%), és az aktív elemek közül a CKC, az UGR és a SZA jelentkezett, a passzív elemek közül a LEN, FER, és DER volt domináns. A korong indítása utáni 2–5. percben az aktív elemek közül a SZA magas aránya megmaradt, kezdett visszatérni a MEN, és megjelent a CSÚ, de magasabb értékeket csak még később vett fel, a CKC és az UGR többet nem volt megfigyelhető. Figyelemre méltó az is, hogy a korong indítása utáni első percben volt az egyedek viselkedése a legváltozatosabb, később a variabilitás erősen lecsökkent.

Az eddig említett megfigyeléseket a következőképpen összegezhetjük:

A paradicsomhal viselkedése leírható lazán kapcsolódó magatartáselemeket tartalmazó *viselkedés-komplexekkel.* Egy-egy komplex meghatározott belső állapotot tükröz, és bizonyos környezeti feltételekhez köthető. Az egyes belső állapotoknak megfelelő komplexek bizonyos mértékig átfedők, egy-egy elem több komplexben is megjelenhet (pl. a légvétel minden valamennyire is hosszabb ideig érvényesülő komplexben). Ugyancsak alkotóeleme lehet az eltérő funkciójú komplexeknek az ÚSZ, ami egyszerűen a lokomoció eleme, egyfajta alapaktivitás. A legfontosabb komplexek a következők:

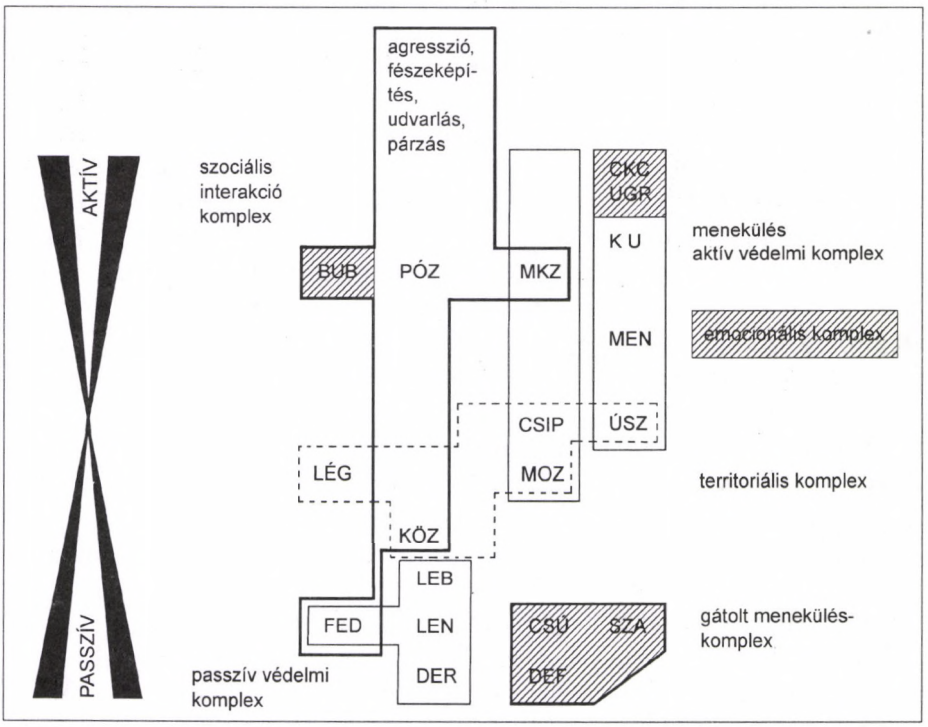
Territoriális komplex (ÚSZ, MOZ, KÖZ, CSIP, LÉG), amely a békés, otthon élő állatot jellemzi.

Az *emocionális komplex* (CKC, UGR, BUB, CSÚ, SZA, DEF) három alcsoportot tartalmaz, a CKC és az UGR magas félelmi szintet, illetve emocionalitást jelölnek, közvetlenül a veszélyforrás megjelenése után figyelhetők meg, és részei az aktív védekezési komplexnek is. A CSÚ, SZA és a DEF a gátolt menekülés jellemzői, és egyfajta, a passzív és aktív viselkedés közötti alternálásnak tekinthetők. Végül a BUB elem általában pozitív izgalmi állapotot fejez ki.

Az *aktív védelmi komplex* (MEN, CKC, UGR, KIU) a veszélyhelyzetből való menekülést szolgálja.

A *passzív védelmi komplex* (LEN, DER, FED és részben a LEB) rendszerint akkor jelentkezik, ha az aktív menekülés nem lehetséges, vagy nem éri el célját.

Az elemek komplexekbe szerveződését mutatja a *8. ábra*. Jellemző a szerveződésre, hogy az egyes komplexek eltérő elemei adott külső körülmé-



8. ábra

nyek hatására részben helyettesíthetik egymást, ilyenek pl. a DER, FED és a LEN. Egyes elemek egyértelmű környezeti kontroll alatt vannak, mint pl. a MEN csak az átlátható térben jelenik meg, a KIU csak akkor, ha a állatot körülvevő tér nem átlátszó részt, falat tartalmaz

Ezeket az eredményeket számos további kísérlettel sikerült megerősíteni. Főkomponens-analízis segítségével vizsgáltuk, hogy az akvárium mérete, a szociális struktúra és az új helyen eltöltött idő hogyan befolyásolja a magatartási komplexeket (Csányi–Tóth, 1985). Ha hímek és nőstények együtt kerülnek nagyobb akváriumba (200 l), az állatok viselkedését kezdetben egy explorációs fázis jellemzi, amelynek fő komponense az ÚSZ és a SZA, ezután jelennek meg a territoriális komplexnek megfelelő elemek (MOZ, KÖZ, CSIP). A két komplex a főkomponens-analízis során jól elkülönült. Ha az állatokat egyenként helyeztük a nagy akváriumba, akkor kezdetben a menekülés volt a domináns elem, és sokkal magasabb az emocionális komponensek aránya. Kis akváriumba egyedenként elhelyezett állatoknál az explorációs fázis szinte teljesen hiányzik, dominál az eltávozási tendencia, ami a MEN elemben fejeződik ki.

Kültenyésztett populáció és beltenyésztett törzsek felhasználásával vizsgáltuk különböző pszichológiai tesztek halakra alkalmazott változatainak és a magatartási komplexeknek a kapcsolatát (Gervai–Csányi, 1985; Gerlai–Csányi, 1987). A tesztek között volt open field, egy ismeretlen mozgó tárgy megközelítése, fedett üregből való kilépés és hasonlók. A magatartási egységeket egy 20×20×20 cm-es, átlátszó akváriumban, új környezetben mértük. Összesen 11 különböző tesztparaméter és 12 magatartási elem közötti kapcsolatot vizsgáltuk faktoranalízis segítségével. Hét különböző faktort különítettünk el, amelyek az egyedi variabilitás 68,7%-át magyarázták. A faktorok között tisztán megjelentek a magatartás-komplexek így pl. a IV. faktornál a legnagyobb súllyal az ÚSZ, MOZ, KÖZ, LÉG elemek szerepelnek (territoriális komplex). A II. faktornál a FED-ből és a DER-ből (passzív védelmi komplex) negatív terhelése van az open field tesztben mért mozgásaktivitásoknak, a III. faktornál domináns a SZA és CSÚ (emocionális komplex), ugyancsak pozitív terhelése van a fedett búvóhelyről történő kilépési latenciának és az open field belső területén mutatott mozgásaktivitásnak, míg a VII. faktornál a BUB (emocionális komplex) az egyetlen jelentős tényező. Végül érdekes az I. faktor kompozíciója, a magatartáselemekből az ÚSZ, MOZ és LÉG szerepel pozitív terheléssel, míg a tesztparaméterekből az ismeretlen mozgó tárgy közelében történt tartózkodási idő, a tárgyat tartalmazó kompartmentbe történő belépésszám pozitív terhelése nagy, negatív terhelése van a búvóhelyről történő kilépésnek, ezek

alapján ez a faktor leginkább explorációs tendenciának tűnik, ami a magatartáselemekben csupán az ÚSZ és MOZ elemekben jelentkezik, de a pszichológiai tesztek alapján mégis megbízhatóan minősíthető.

További faktoranalízisre támaszkodó vizsgálatokat is végeztünk, amelyekről a következő genetikai fejezetben számolunk be. Valószínű, hogy a viselkedés komplexek csupán nagyobb funkcionális szerveződési egységeknek tekinthetők, amelyek egy-egy speciális környezetben alegységekre bomlanak, így gyakran találjuk a passzív védelmi komplex egyes tagjait két különböző faktorban, ugyanez jellemző az emocionális komplexre is. Mindenesetre, ismerve a faktoranalízis limitációit, lényegesnek tartjuk, hogy különböző kísérleti helyzetekben, különböző genotípusú állatok esetében különböző számítási módszereket alkalmazva, némi átfedéssel nagyjából ugyanazokat a magatartási egységcsoportokat különíthetjük el, és e csoportok funkcionális jellemzése nem ütközik különösebb ellentmondásokba. A komplexek finomszerkezetének felderítése további kísérleteket igényel.

A paradicsomhal viselkedésének vannak olyan jellegzetességei is, amelyek a viselkedés szeminaturális környezetben történő megfigyelésével nem vagy csak igen nehezen fedezhetők fel, csak megfelelően tervezett speciális tesztek segítségével tanulmányozhatók. Ezek a viselkedési jellegzetességek általában az explorációs tevékenység során nyilvánulnak meg, és a környezet meghatározott fizikai tulajdonságainak percepcióján alapulnak.

Már vizsgálataink kezdetén megfigyeltük, hogy a paradicsomhal igen erőteljesen reagál a fizikai környezet gazdagságára. Készítettünk egy sakktábla alakú akváriumot, amely 25 db 15 × 15 × 15 cm méretű, egymásból átjárható kompartmentből állott. Az egyes kompartmentek növényekkel, kavicsokkal és műanyag tárgyakkal különbözőképpen voltak berendezve. A kísérleti állatokat egyenként helyeztük a középső kompartmentbe, és egy felső tükörből figyeltük az állat mozgását. A paradicsomhalak rendszerint már néhány másodperc múlva elindultak, és sorra bejárták az egyes kompartmenteket. A felderítőtevékenység értékelésére többféle számítási módszert is használtunk, pl. megszámoltuk, hogy az első 25 átlépés során hány új kompartmentbe látogatott az állat. Különböző törzseknél ennek az értéknek az átlaga 16–18 között mozgott. Computerszimulációval kiszámítottuk, hogy memóriamentes, véletlen sétálást feltételezve, 11-es értékhez jutottunk. Különböző korrekciókat figyelembe véve sem sikerült a szimulációs kísérletekben 13-as érték fölé jutni. A 16–18-as átlag természetesen olyan egyedeket is takar, amelyeknél ez az érték 20–23 is volt. Ebből az eredményből arra következtettünk, hogy a paradicsomhal képes meg-

jegyezni a már látogatott kompartmenteket, és aktívan keresi a még ismeretleneket (Székely et al., 1978).

Más kísérletben egy kereszt alakú akváriumot alkalmaztunk, amelynek négy szárát műanyag lemez zárta el, a lemezen 3 cm átmérőjű nyílással. Számítógéphez kötött fotoelektronikus berendezéssel rögzítettük az egyes rekeszekbe történt belépések számát és az ott töltött időt. A paradicsomhal még a teljesen üres berendezésben is folyamatosan bejárja a rendelkezésére álló területet. Ez az aktivitása több hét után sem csökken. Ugyancsak kimutatható, hogy az üres akváriumba helyezett növények vagy egyéb tárgyak növelik az átlépésszámot. Idővel a hímek valamelyik kompartmentben jelentősen több időt töltenek, mint a többiekben. A nőstényeknél ez a viselkedés nem figyelhető meg.

Miután a paradicsomhal természetes élőhelyén megszokott dolog a környezet kompartmentalizációja, vizsgáltuk, hogy a fizikai környezet milyen tényezői befolyásolják az egyik kompartmentből a másikba történő áthaladását (Tóth–Csányi, 1989). Megállapítottuk, hogy a térfélváltást befolyásolja a fogadó kompartment megvilágítása (a sötétebb tér averzív hatású), a kompartmenthez vezető nyílás mérete. Ha a nyílás a paradicsomhal testátmérőjének háromszorosát nem haladja meg, akkor ez késlelteti a belépést. Ugyanilyen hatású az elhagyandó kompartment falainak átlátszósága, mivel a paradicsomhal általában előnyben részesíti az átlátszó üvegfalon történő menekülési kísérletet az átlépéssel szemben. Ha mindkét kompartment átlátszatlan, akkor a megvilágítás és az átvezető nyílás mérete játszik fontos szerepet.

Vizsgáltuk azt is, hogy milyen fizikai tényező tesz egy fizikai teret a paradicsomhal számára egy vagy két kompartmentté (Csányi–Tóth, 1989). Egy keskeny, hosszú akváriumot két részre osztottunk üvegből vagy zöld műanyagból készült, különböző szélességű lécekkel, és vizsgáltuk, hogy a paradicsomhalak mozgásmintázata miként változik a lécek szélességének növelése során. Azt találtuk, hogy az átlátszatlan műanyag léceket már akkor is felismerik, ha azok csupán 1 mm szélesek, de az akvárium falai mentén történő mozgásukat a halak csak jóval szélesebb, kb. 10 mm feletti lécből álló kapu esetében változtatják meg. Az ennél szélesebb lécekből álló kapuknál az állatok sokáig maradnak a kiindulási kompartmentben, és végül azt mindig az akvárium középső részén hagyják el, a keskeny lécek esetében mozgásukat a teljes rendelkezésre álló oldalfalon végzik, csupán a kis akadályt képező lécet kerülik meg. A paradicsomhal tehát képes megkülönböztetni az egy vagy két kompartmentből álló fizikai teret. Ennek a képességnek az esetleges adaptív értéke további vizsgálatok tárgya lehet.

A viselkedés genetikai vizsgálata

A hagyományos magatartásgenetikai vizsgálatokban az összehasonlító pszichológiai tesztek egyes változóinak genetikai variabilitását vizsgálják, beltenyésztett törzseken és azok hibridjein (Broadhurst, 1960; Royce–Mos, 1979), újabban rekombináns törzsek (Eleftheriou et al., 1974) felhasználásával. Az etológiai szemlélet térhódítása a magatartás-tudományokban felkeltette az érdeklődést az etológiai kritériumok alapján meghatározott fajspecifikus viselkedési jegyek genetikai hátterének vizsgálatára is (Abeelen, 1979; Henderson, 1986), bár egészen a legutóbbi időkig meglepően kevés ilyen vizsgálatot végeztek (Rothenbuhler, 1964; Abeelen, 1975; Vadász et al., 1983).

Ennek valószínűleg az az oka, hogy a patkányon és egéren és háziállatokon kívül más állatokból nemigen állnak rendelkezésre a hagyományos genetikai technikákhoz szükséges beltenyésztett törzsek. Az etogenetika művelését azért tartjuk igen fontosnak, mert a természetes környezetben élő állatok megfigyelésénél a környezeti és a genetikai variabilitás tényezői együttesen jelentkeznek, és igen nagy mértékben megnehezítik a magatartási szabályozómechanizmusok tiszta elkülönítését. Genetikailag homogén törzsek segítségével egyrészt a környezeti hatások, tanulás során kialakuló változások nagy biztonsággal felismerhetők, másrészt az etológiai kritériumok alapján meghatározott természetes magatartási jegyek kitűnő taxonómiai bélyegek, amelyek genetikai mechanizmusának felderítése értékes ismereteket nyújthat a magatartás szerveződéséről és evolúciójáról is.

A paradicsomhalból kialakított beltenyésztett törzsek jellemzésére és ellenőrzésére megfelelő genetikai markereket izoláltunk (Gervai–Csányi, 1984; Monostori et al., 1984; Gervai, 1986). A beltenyésztett törzsek és hibridjeik vizsgálata mellett a gerinces állatok genetikájának a legfejlettebb eszköze a rekombináns törzspopuláció vizsgálata. Ezt a módszert legelőször Bailey (1971) használta egereken. Két, egymástól sok tulajdonságban különböző beltenyésztett egértörzs keresztezésével F_1 hibrideket készített, és ezekből 39 generáción keresztüli testvérpárosítással homozigóta törzseket alakított ki. Miután a két eredeti szülői törzs homozigóta volt, a homozigóta törzsek e két törzs genomjának véletlenszerű kombinációit hordozzák. A szülői fenotípusoknak a megoszlása a törzspopulációban olyan adatokat szolgáltat, amelynek segítségével a genetikai architektúra számos fontos paramétere meghatározható. A rekombináns törzsek segítségével magatartási fenotípusokat – elkerülés (Oliverio et al., 1972), agresszió (Eleftheriou et al., 1974), tanulási képesség (Oliverio et al., 1973) – is vizsgáltak sikeresen (a genetikai technikák részletesebb ismertetését lásd Csányi, 1984).

Halakon mesterséges gynogenezis (a szűznemzés speciális formája) segítségével a testvérpárosításnál is gyorsabban lehet beltenyésztett törzsekhez jutni (Nagy–Csányi, 1982, 1984; Nagy et al., 1983). A paradicsomhalakból gynogenezis alkalmazásával készítettünk rekombináns törzspopulációt is (Gervai–Csányi, 1984, 1986a).

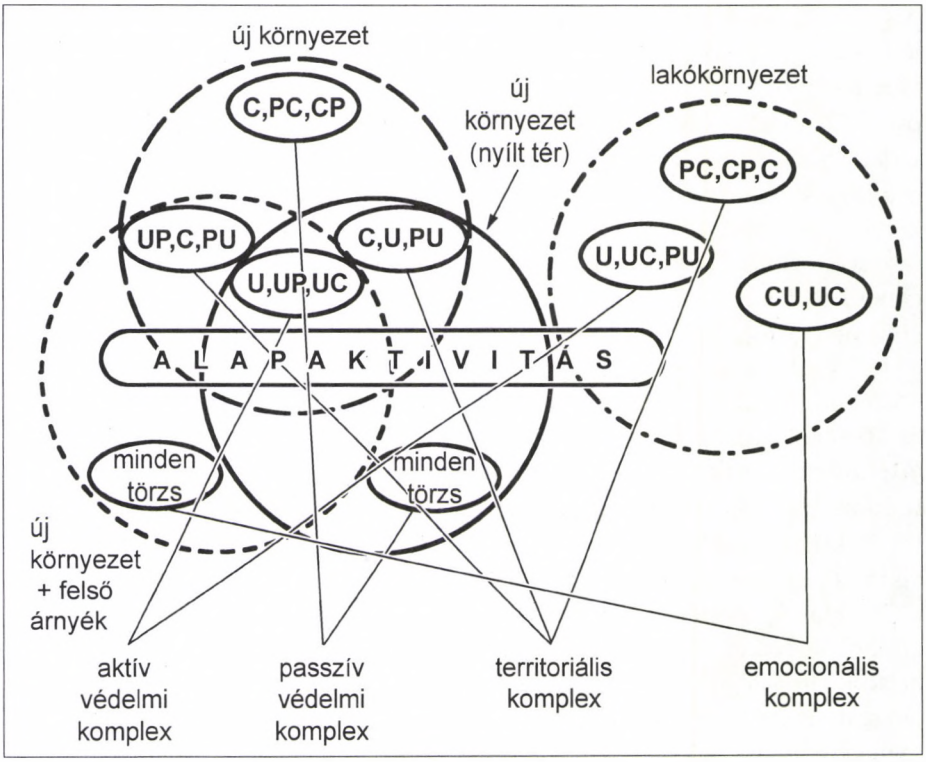
A különböző genetikai technikákkal a pszichológiai tesztek paramétereinek, valamint a magatartási egységeknek a genetikai architektúráját vizsgáltuk és hasonlítottuk össze. Az első ilyen vizsgálatban (Gervai–Csányi, 1985) négy beltenyésztett törzs és a kültenyésztett populáció magatartását vizsgáltuk. Kitűnt, hogy az egyes törzsek mind a tesztparaméterekkel, mind pedig a magatartási egységek időbeli eloszlásával jól jellemezhetők és jól megkülönböztethetők. A magatartási egységek heritabilitása igen nagy volt, ami jól alátámasztja az eredeti meghatározásaink relevanciáját. A magatartási egységek eloszlása alapján a törzsek különböző csoportokba oszthatók, és az egyes csoportok jellemzői az egyes magatartási elemek kapcsolatára is utalnak. Így az új környezetben végzett etológiai összehasonlítás azt mutatja, hogy az egyes törzsek nagymértékben különböznek az ÚSZ, SZA és CSÚ elemek időszázalékában, de e három elem együttes időszázalékában a törzsek között nincs szignifikáns különbség. Ez a megfigyelés megerősíti azt a már említett elképzelésünket, hogy a SZA elem az ÚSZ-ból származik, egy arra valamiképpen ráépülő gátlás következtében, valószínűleg ugyanilyen kapcsolat lehet az ÚSZ és a CSÚ között, végül is mindhárom elem helyváltoztatásra szolgál, de ismeretlen környezetben, averzív ingerek jelenlétében a normálisan használt ÚSZ helyén jelenik meg a SZA vagy CSÚ. Ezt támasztja alá a törzsek adatain végzett faktoranalízis is, a III. faktorban nagyobb pozitív terheléssel szerepel a CSÚ és a SZA, míg negatív a terhelése az ÚSZ-nak. Fontos itt felhívni a figyelmet arra, hogy ebben az esetben az egyes magatartáselemek egymásból származtathatóságáról van szó, nem pedig a korábban tárgyalt magatartási komplexekről, hiszen a CSÚ és a SZA az emocionális komplex része, amelynek nem tagja az ÚSZ. Az új magatartáselemek kifejlődését az evolúció során valószínűleg éppen a már kialakult elemekre rátelepedő, eltérő szelekciós hatásokat tükröző új motivációs központ szabályozó hatása hozta létre, mint ezt általában feltételezik a ritualizáció esetében is (Wickler, 1966).

Beltenyésztett törzsek keresztezésével kapott mendeli populációk viselkedését vizsgáltuk open field-tesztben, amit a magatartásegységek megfigyelésével egészítettünk ki, és a genetikai analízisben Mather–Jink (1971) parametrikus módszerét alkalmaztuk (Csányi–Gerlai, 1988). Az egyik törzs (U) általában magas aktivitással volt jellemezhető, a másik (P) viszont

passzív volt. Számos magatartási egység (MEN, MOZ, KÖZ, UGR) öröklődésében mutattunk ki anyai hatást és a SZA, valamint a LEN egység esetében szexhez kötött öröklődést. Az ÚSZ, LEB, KÖZ és két open field-paraméterben a szegregációs egységek száma 1 körül volt, tehát nem lehetetlen, hogy a szülői törzsek között megfigyelhető különbségek monogénes öröklődésűek. Az adatokkal főkomponens-analízist is végeztünk, a négy kapott főkomponens nagyjából megfeleltethető a korábban tárgyalt magatartási komplexek valamelyikének. Az egyedi faktorértékek alapján végzett genetikai analízis minden faktor esetében komplex genetikai architektúrát eredményezett.

Két szülői beltenyésztett törzzsel (U és S), valamint az ezektől származó 16 rekombináns törzzsel vizsgáltuk pszichológiai tesztek (16-féle paraméter és 10-féle magatartási elem) genetikai hátterét. A komplex analízisből egyértelműen kiderült, hogy a tesztparaméterek öröklődése komplex poligénes módon történik, míg a magatartáselemek megjelenésében megmutatkozó törzsi különbségek egyszerűbb, néhány génes genetikai háttérre vezethetők vissza (Gervai–Csányi, 1989a, 1989b).

Nagyobb számú populáció megfelelő óvatossággal végzett genetikai analíziséből következtetni lehet a vizsgált jegyek evolúciós múltjára. Ilyen vizsgálatokban a legfontosabb az adott jegyre kifejtett szelekció típusát meghatározni. Ha egy természetes körülmények között élő populáció stalilizáló szelekció alatt volt hosszú ideig, akkor a genetikai architektúra ambidirekcionális (vagyis bizonyos gének az egyik, mások a másik irányban mutatnak dominanciát), ha a szelekció egyirányú, akkor a dominancia is egyirányú az összes génben. Ezek a meggondolások kellő óvatossággal átvihetők mesterségesen tartott laboratóriumi populációkra is, különösen akkor, ha additív genetikai hatások, valamint ambidirekcionális dominancia mutatható ki (Kabai–Csányi, 1978). Ilyen összetettebb vizsgálatot végeztünk három beltenyésztett törzs felhasználásával készített diallél populációkkal, amelyeket otthoni környezetben és három különbözőképpen averzív idegen környezetben figyeltünk meg (ebből az egyik open field-teszt volt) (Gerlai–Csányi, 1989a, 1989b; Gerlai et al., 1989), és faktoranalízisből, valamint a magatartási adatok és a kapott faktorok genetikai analíziséből következtettünk a genetikai architektúrára. Az eredmények szerint additív genetikai varianciát és ambidirekcionális dominanciát lehet kimutatni a környezettől kis értékben függő mértékben minden magatartáselemnél és az ezekből adódó faktoroknál, vagyis az evolúció során a szelekció a köztes értékeknek kedvezett. Nyilvánvaló, hogy a minden helyzetben túlságosan aktív vagy a minden helyezetben túlságosan passzív viselkedés szelekciós



9. ábra

hátrányt jelentett. Elvileg is várható, hogy a komplex viselkedésformák elemeinél direkcionális szelekció ne alakuljon ki, mert a magatartás funkciója legtöbbször nem szűkíthető le egyes magatartási elemekre, hanem valójában a magatartási komplexek hatékonyságában nyilvánul meg. Ugyanazt az adaptív funkciót többféle módon kielégítheti az idegrendszer az egyes magatartási elemek megfelelő, környezetspecifikus összerakásával.

A különböző környezetekben különböző törzsek egyedein végzett megfigyelések faktoranalízise azt mutatta, hogy az egyes faktorszerkezetek többé-kevésbé azoknak a magatartási komplexeknek felelnek meg, amelyekről már beszámoltunk, de a különböző környezetekben az egyes egyedek a *genotípusra jellemző* magatartási komplexeket mutatnak. Vagyis a törzsek közötti genetikai különbségek az adott környezetnek megfelelő magatartási komplex kiválasztásában egyfajta speciális viselkedési stratégiában jelentkeznek (*9. ábra*).

A paradicsomhal és az élő környezet

Élőlények felismerése és megkülönböztetése

Az állatok számára az élő környezet, a fajtársak, a ragadozók, a prédaállatok képezik a környezet legfontosabb komponenseit. Minden állat rendelkezik olyan viselkedési formákkal, amelyek az élő környezettel való kapcsolatát szabályozzák, és ezek egy része genetikai szabályozás alatt áll. Földimókusok (Owings–Coss, 1977), prérikutyák (Owings–Owings, 1979) előzetes tapasztalatok nélkül is felismerik a ragadozókat, és a megfelelő védekező viselkedésformákat mutatják. Ragadozómodelleket használva, Curio (1975) kimutatta, hogy naiv légykapók felismerik a természetes ragadozókat, de nem reagálnak az élőhelyükön nem található fajokra. Hirsch–Bolles (1980) hasonló eredményeket talált rágcsálókkal. Arra is van bizonyíték, hogy egyes fajok ragadozókkal szembeni viselkedését a tanulás is jelentősen befolyásolja (Kruuk, 1976; Curio et al., 1978).

Ebben a fejezetben bemutatunk néhány kísérletet, amelyekkel vizsgálni kívántuk a paradicsomhalak viselkedését békés természetű és ragadozó fajok jelenlétében, különös tekintettel arra, hogy a ragadozókkal történő kölcsönhatást milyen ingerek szabályozzák, és milyen tanulási folyamatot indukál a ragadozóval való találkozás. Kíváncsiak voltunk arra, hogy az összehasonlító pszichológia által hagyományosan alkalmazott passzív elkerülési kondicionálás folyamatai miként vethetők össze a természetes ragadozók kiváltotta tanulási folyamatokkal. A kísérletekhez a legtöbb esetben kültenyésztett paradicsomhalakat használtunk. Az alkalmazott ragadozókat (csukát és harcsát), is laboratóriumunkban neveltük, hogy jól tűrjék a kísérleteknél alkalmazott manipulációkat, az akváriumi körülményeket. Táplálásuk folyamatosan megfelelő méretű paradicsomhalakkal történt, tehát a ragadozó szempontjából a paradicsomhal megszokott táplálék volt.

Legelőször azt vizsgáltuk, hogy miként reagál a paradicsomhal akkor, ha életében először találkozik valamilyen más halfaj egy egyedével (Csányi, 1985a). A vizsgálatokhoz szeminaturális környezetet használtunk. A paradicsomhal az idegen faj (aranyhal vagy jóllakott csuka) egyedét mindig azonnal megközelítette, és egyértelműen „szemügyre vette", azaz többször körbeúszta (gondosan elkerülve a ragadozó fejét), alaposan megvizsgálta. Ez a viselkedés a korábban már leírt MKZ magatartási elemmel azonos. A MKZ-t nemritkán a fajtársakkal szemben használt agresszív uszonyfeszítés (PÓZ) szakította meg. Az idegen halak nem különösebben reagáltak a paradicsomhal vizsgálódására, az aranyhal rendszerint folytatta lassú úszkálását, a

jóllakott csuka pedig a felszín alatt pihent. Ha a találkozót néhány óra vagy néhány nap múlva megismételtük, akkor azt találtuk, hogy a paradicsomhalaknak jellegzetes vizsgálódása és agresszív viselkedése az első alkalommal megfigyeltnél jelentősen kisebb mértékű. A további találkozások során a vizsgálódási reakció időaránya még tovább csökkent. Figyelemre méltó azonban, hogy a reakció csökkenése sokkal gyorsabb volt a békés, mint a ragadozó halak esetében, noha ez utóbbiak ebben a kísérletben sohasem támadták meg a vizsgálódó paradicsomhalakat. A további kísérletekben egy élőlényről kialakult memória mértékének tekintettük a MKZ időszázalékának egy adott élőlénnyel való első két találkozás között mérhető csökkenését.

Megvizsgáltuk azt is, hogy a paradicsomhalak milyen hosszú ideig emlékeznek az idegen halakra (Csányi et al., 1989). Azt találtuk, hogy a vizsgálódási reakciónak az első és második találkozó során megfigyelhető jellegzetes csökkenése a békés aranyhal esetében még akkor is kimutatható, ha a két találkozó között három hónap telt el. A paradicsomhal emlékezete tehát igen jó, hiszen élettartama természetes körülmények között nemigen lehet több egy évnél, és ez az állat már három hónapos korában felnőttnek számít. Végeztünk olyan kísérleteket is, amelyekben azt vizsgáltuk, hogy a már látott élőlény felismerése az egyed vagy magasabb kategória (pl. faji) jellegzetesség alapján történik-e. Nem jutottunk egyértelmű konklúzióra, sem bizonyítani, sem kizárni nem tudtuk az egyedi felismerést.

Bizonyos, hogy az idegen fajú halak felismerésében a szaglás is fontos szerepet játszik. Ha a paradicsomhalak szaglóidegeit átvágjuk, az ismeretlen fajú egyeddel történő ismételt találkozások során a MKZ-reakció nem csökken olyan nagy mértékben, mint a nem műtött állatoknál, 10-15 ismételt találkozás is szükséges ahhoz, hogy e reakció szignifikánsan csökkenjen. Tehát az idegen állatról kialakuló memórianyomok nemcsak a vizuális jellegekre vonatkoznak, hanem egészen bizonyosan tartalmaznak a szaggal kapcsolatos elemeket is (Miklósi–Csányi, 1989).

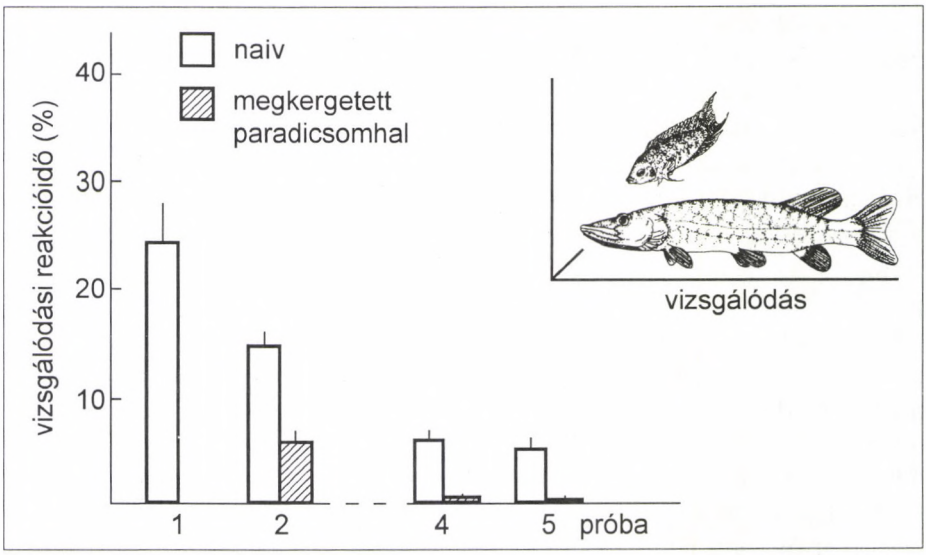
Sokat foglalkoztatott bennünket az a kérdés, hogy vajon a más élőlények iránti érdeklődés veleszületett tulajdonsága-e a paradicsomhalnak, vagy egészen korai élettapasztalatok tanítják meg, hogy megvizsgálja a környezetében előforduló élő lényeket. Ezt a kérdést klasszikus deprivációs kísérletekkel, olyan paradicsomhalak segítségével vizsgáltuk, amelyeket néhány sejtes embriókoruktól egyedenként elkülönítve neveltünk. Gondoskodtunk arról, hogy ne láthassák fajtársaikat vagy az állatgondozókat, és ne lássák az akváriumok üvegében a saját tükörképüket sem. Az így felnőtt paradicsomhalak aranyhallal vagy jóllakott csukával megrendezett találkozóját figyeltük meg. Ezek az állatok tehát életükben először találkoztak egy másik élőlénnyel.

A találkozók pontosan ugyanolyan módon játszódtak le, mint a közösségi akváriumban nevelt állatok esetében, de az első néhány találkozó során a „vizsgálódási reakció" sokkal intenzívebb volt. Az elkülönítetten felnevelt paradicsomhalak erőteljesen kiszínesedtek (ami az izgalom jele ennél a fajnál), és rendkívül szorosan megközelítették és körülúszták az először látott partnert (Csányi, 1985a). Biztosra vehetjük tehát, hogy a paradicsomhal veleszületett tulajdonsága a más halak iránti kíváncsiság, a „vizsgálódási reakció". Az elkülönítetten nevelt halakkal néhány esetben megvizsgáltuk az életükben először látott fajtársra adott reakciót. Formájában ez sem különbözött a közösen nevelt, majd néhány napra elkülönített egyedek reakciójától, azonban az egyedek közötti interakció sokkal hosszabb ideig, esetenként órákig tartott, és igen intenzív volt. Ugyanilyen kitartó kölcsönhatást lehet megfigyelni akkor, ha a közösen nevelt felnőtt egyedeket hosszabb elkülönítési idő (3-4 hét) után hozzuk össze egymással, és nem tudtuk megkülönböztetni ezeket a reakciókat a már zigótakortól folyamatosan elkülönítve nevelt állatok reakcióitól (Csányi–Tóth, 1986).

A további kísérletekben azt vizsgáltuk, hogy mi módon reagál a paradicsomhal a támadó ragadozóra. Egyszerre 10-12 paradicsomhalat helyeztünk rövid időre az éhes csuka akváriumába. Az együtt úszó halrajból a ragadozónak sokkal nehezebb kiragadni a zsákmányt, a csuka ilyenkor kénytelen volt többször is kísérletezni a támadással, s így jó néhány percig eltartott, amíg sikerült egy paradicsomhalat megfognia. A sikertelen támadások közben a csuka a paradicsomhalakat alaposan megkergette, és néhányukat meg is harapta. Míg első áldozatának elnyelésével bajlódott, a többi, immár „tapasztalt", paradicsomhalat biztonságos helyre menekítettük. A kísérlet folytatásaként másnap egyenként helyeztük őket egy olyan akváriumba, amelyben egy jóllakott csuka volt.

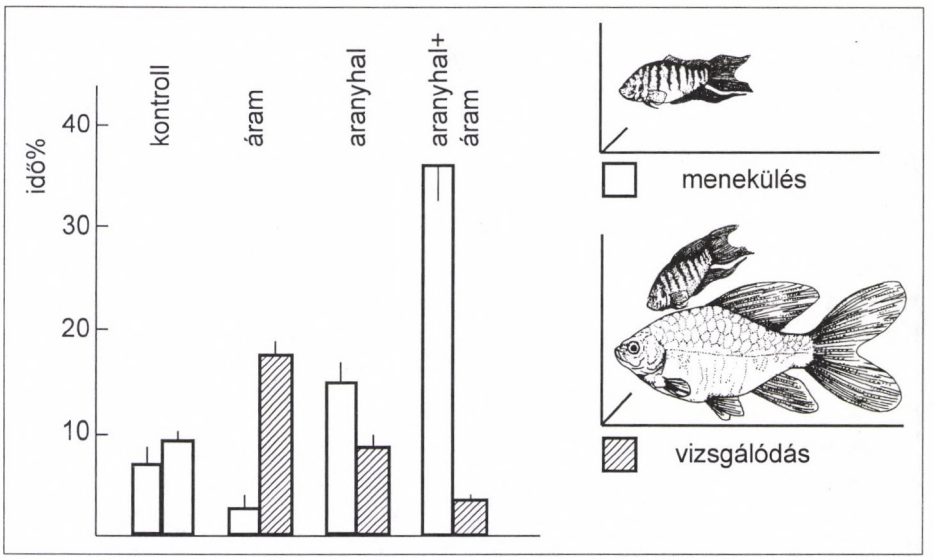
A megfigyelések során kitűnt, hogy a megkergetett paradicsomhalak vizsgálódási reakciója nagymértékben lecsökkent a tapasztalatlan állatokéhoz képest (*10. ábra*). Vizsgálódás helyett az egyszer megkergetett állatok sokkal hosszabb ideig menekültek. A megkergetett és a tapasztalatlan paradicsomhalak viselkedésében mutatkozó különbségeket úgy értelmezhetjük egységesen, ha feltételezzük, hogy az éhes csuka támadásakor a félelem és sok esetben a csukaharapás okozta fájdalom hatására az állatok megtanulták, hogy jobb a csukát elkerülni.

Ezt a feltételezésünket még egy további bizonyítékkal tudtuk alátámasztani. Megpróbáltunk ugyanis egy békés aranyhalat elkerülendő ragadozóvá „alakítani", mint a következő kísérletekből kitűnik, eredményesen.



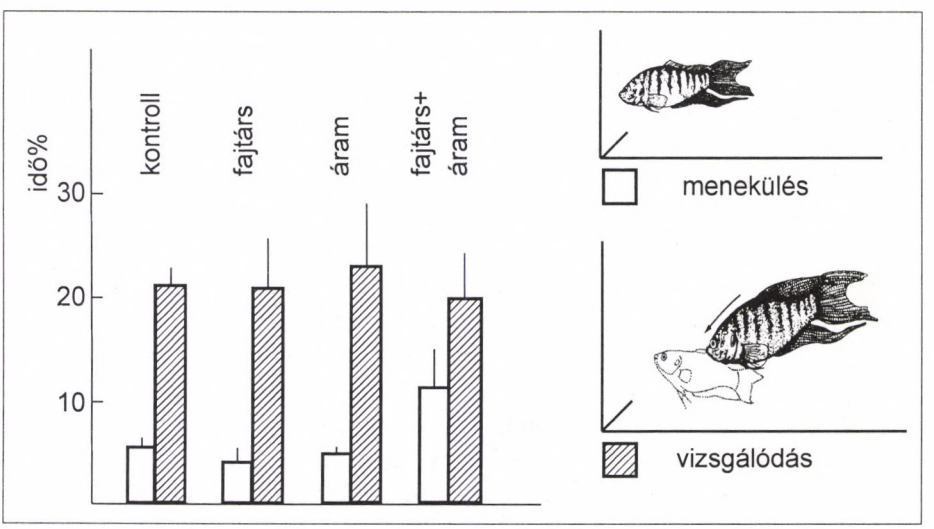
10. ábra

Úgy okoskodtunk, hogy ha a ragadozó elkerülésének legfőbb motívuma a paradicsomhalat a ragadozó jelenlétében érő fájdalom, akkor enyhe áramütések alkalmazása egy békés természetű aranyhal jelenlétében ez utóbbit is félelmessé teszi. Egy kisebb akváriumba egy aranyhalat helyeztünk, majd egyenként paradicsomhalakat, ezután elektródák segítségével fél perc alatt hat enyhe áramütést mértünk a két állatra. Kontrollként olyan paradicsomhalak szolgáltak, amelyek egyedül vagy amelyek aranyhallal, de áramütés nélkül, valamint áramütéssel, de aranyhal nélkül kerültek a kísérleti akváriumba. Másnap egy a természetes környezetet utánzó akváriumban újra egyenként megfigyeltük a különbözőképpen kezelt paradicsomhalak és az aranyhal találkozását. A MKZ magatartásegység azoknál az állatoknál volt a legalacsonyabb, amelyek az áramütést az aranyhal jelenlétében kapták. Az összes többi csoportban a vizsgálódási reakció jóval magasabb volt, különösen azoknál az állatoknál, amelyeket egyedül ért a kellemetlen áramütés. A MEN viszont azoknál az egyedeknél volt a legmagasabb, amelyek az aranyhal jelenlétében kapták a kellemetlen áramütést, a többi csoportnál a menekülési reakció jóval kisebb (*11. ábra*). Arra is rájöttünk, hogy áramütésekkel kizárólag idegen fajok egyedei „alakíthatók át" elkerülendő objektumokká. A kísérleteket ugyanis pontosan, az előbb leírt módon, elvégeztük úgy is, hogy aranyhal helyett egy másik paradicsomhalat használtunk.



11. ábra

A *12. ábrán* mutatjuk be a kísérlet eredményét, a kezelt csoportok egyedeinek második találkozását a fajtárs paradicsomhalakkal. Látható, hogy a különböző kezelés ellenére a vizsgálódási reakció teljesen azonos mértékű,



12. ábra

s ebben az esetben talán nem is vizsgálódási reakcióról, hanem „szociális kapcsolatról" van szó, noha megjelenésében a kettő e kísérletekben nem különböztethető meg.

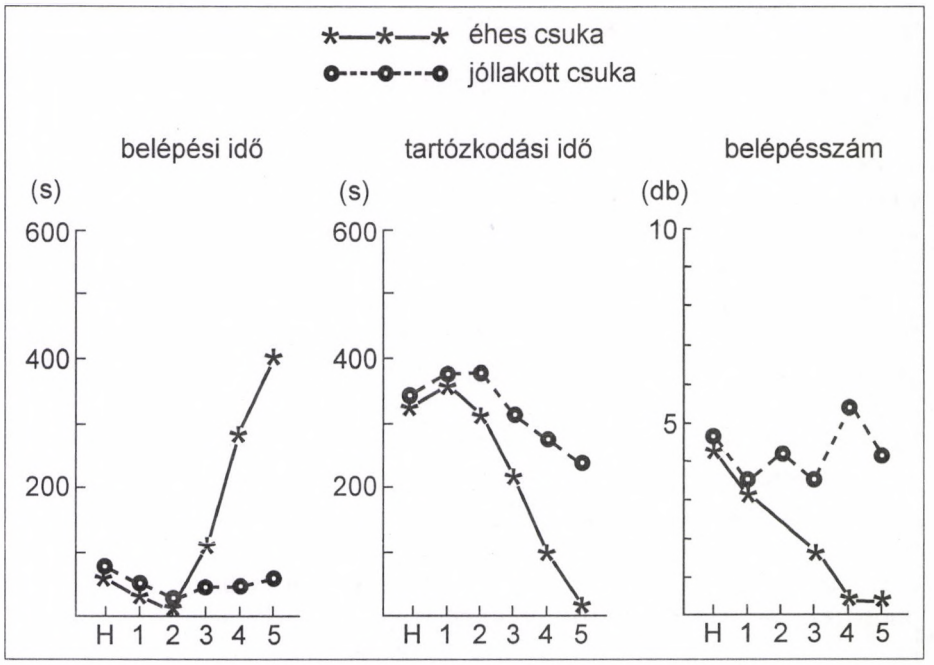
Elkerülési stratégiák

Minthogy az etológiai megfigyeléseinkből arra következtettünk, hogy a paradicsomhalnál a ragadozó elkerülésében fontos szerepet játszik a memória és a tanulás, érdemesnek láttuk, hogy megvizsgáljuk a paradicsomhal tanulási képességét az állatpszichológia módszereivel is.

Készítettünk egy 300 literes ingajárati akváriumot, amelynek volt egy kisebb, néhány tízliteres része, ahova a paradicsomhalakat egyenként elhelyezhettük. A halak egy kis nyíláson átúszhattak a jóval nagyobb térfélre, amelyet igyekeztünk a természetes körülményeknek megfelelően berendezni. Az akvárium mindkét részét megvilágítottuk. A hagyományos ingajárati dobozban adott áramütések helyett élő ragadozót, egy csukát alkalmaztunk „büntetésként". A csuka nem hagyhatta el a nagyobbik térfelet, mert számára a két részt összekötő nyílás túlságosan kis méretű volt. Az etológiai megfigyelések mellett mértük az ingajárati kísérletekben szokásos három jellegzetes adatot is, a *belépési latenciát*, a *belépések számát* és a *tartózkodási időt*, ami ez esetben az ingajárati akvárium nagyobbik, esetenként a csuka által lefoglalt részében töltött időt jelenti. Mielőtt a tulajdonképpeni kísérlet elkezdődött volna, hozzászoktattuk a halakat a berendezéshez (Csányi–Altbäcker, 1990).

Három paradicsomhal-csoportot vizsgáltunk. A kontrollcsoport egyedei az ingajárati dobozban nem találkoztak csukával. A „támadó csuka"-csoport egyedei a nagyobbik térrészben éhes ragadozóval találkoztak, amely belépés után megtámadta, megkergette őket. Végül a „jóllakott csuka"-csoport tagjai egy békésen lebegő, előzőleg megetetett csukával találkoztak.

A *13. ábrán* bemutatjuk a kísérlet három jellemző mértékének változását az egymást követő próbák során. Látszik, hogy ha a kontrollcsoport tagjait egyesével a készülék kisebbik kompartmentjébe helyezzük, azok gyorsan átlépnek a másik térfélbe, sokszor váltják a tartózkodási helyüket, és kb. azonos időt töltenek a két térfélen. Ugyanez a helyzet akkor is, ha a nagyobb térfélen jóllakott csukával találkoznak. A „támadó csuka"-csoportnál azonban minden másképpen alakul. Itt a csukával történt találkozások során a belépési latencia gyorsan emelkedik, és a kísérlet végén már csak kevesen lépnek be a csuka térfelére, legtöbb egyed a kísérlet alatt a kisebbik kamrában úszkált. A belépésszám és a csuka térfelén mért tar-



13. ábra

tózkodási idő szintén gyorsan csökken. Világosan látható, hogy a paradicsomhalak megtanulták a támadó csuka tartózkodási helyének elkerülését, míg a jóllakott ragadozónak nincsen ilyen hatása. Ez a változás megfelel a hagyományos tesztben megfigyelhető viszonyoknak, ha a paradicsomhalak belépését az egyik térfélre elektromos sokkal büntetik (Brookshire–Hognander, 1968).

A paradicsomhal–éhescsuka-találkozó lefolyása általában a következő volt. A paradicsomhal rendszerint gyorsan belépett a csuka térfelére, és azonnal megközelítette a ragadozót, alaposan körbejárta, gyakran agresszív pózolással. Ha a csuka megtámadta, mindig uszonyfeszítő pózolással válaszolt, majd idővel visszaúszott a kisebbik rekeszbe, és a támadásokat követően egyre kevesebbszer hagyta el a biztonságos térfelet. A vizsgálódást sokszor gyors visszafordulás és eltávolodás követte. Az intenzív kíváncsiság és vizsgálódás csak a csuka többszöri támadása után hagyott alább, és a negyedik-ötödik találkozó alkalmával a legtöbb paradicsomhal már csak „kívülről" nézegette a ragadozót. S noha akkor már nem úszott át a csuka rekeszébe, időnként a biztonságos térfélről figyelte a mozdulatait. A jóllakott

csukával találkozó paradicsomhalak „vizsgálódási reakciója" csaknem ugyanilyen intenzív, de a finomabb analízis kimutatta, hogy ekkor a vizsgálódási reakció kevesebb agresszív pózolási elemet tartalmaz.

Feltűnő, hogy a menekülés időaránya mindhárom csoportban nagyon alacsony, ellentétben azokkal a kísérletekkel, amikor csak egy kompartment állott az állatok rendelkezésére. Az eltérést azzal magyarázzuk, hogy az egy kompartmentes akváriumban a paradicsomhalak számára egyetlen menekülési lehetőségnek az eltávolodás látszott, amelyet az üvegfal akadályozott, ezért nagy a MEN időaránya, míg a két kompartmentes berendezésben a kisebbik rekeszbe történő átúszás eltávolítja őket a fenyegető ragadozótól, az üvegfalon keresztül való menekülési kísérlet szükségtelen.

A fenti kísérletek alapján teljesen egyértelmű, hogy az éhes, támadó csukával történt találkozás következményeképpen a paradicsomhalak elkerülik a ragadozó térfelét. Hasonló kísérleteket végeztünk más ragadozókkal, elsősorban harcsával is, és a kísérletek lefolyása hasonló volt. A ragadozó mint büntetés alkalmas egy adott térrész elkerülésének kondicionálására. Érdemes még megemlíteni egy kísérletet, amelyet különböző méretű, békés pontyokkal végeztünk (Altbäcker–Csányi, 1987). A paradicsomhal pontyokkal szembeni reakciója a ponty méretétől függ. Kisebb, a paradicsomhal 6-7 cm-es méretével azonos egyedet hosszan vizsgálgatnak, és a ponty által elfoglalt térrész látogatottsága tetemesen megnő. Nagy termetű ponty (30 cm hosszú) esetében az első néhány találkozás az éhes csukához hasonlóan elkerülést vált ki, noha a ponty nem támadja meg paradicsomhalat. A 3–4. találkozás után az elkerülési reakció csökkenni kezd, és az 5–6. találkozásra már nem is mutatható ki, a paradicsomhalak nem tartanak többé a nagy pontyoktól. Ezt a megfigyelést azért tartjuk fontosnak, mert világosan mutatja a tapasztalat és a tanulás szerepét a paradicsomhal és az idegen állat viszonyában. A jóval nagyobb ismeretlen pontytól a paradicsomhal nyilvánvalóan fél, de miután az ismételt találkozások és az óvatos exploráció során semmiféle kellemetlenség nem éri, habituálódik a ponty jelenlétéhez.

Néhány kísérletben együtt vizsgáltuk a ragadozók (csuka, harcsa) és a paradicsomhal viselkedését, annak felderítésére, hogy a különbözőképpen vadászó ragadozókkal szembeni védekezés megkülönböztethető-e (Altbäcker, 1993). A csukával történő találkozás első perceit – akár jóllakott, akár éhes csukáról volt szó – az ORI és PÓZ elemek megjelenése jellemezte a paradicsomhal viselkedésében. A jóllakott csukához idővel hozzászokik, és mindkét elem időszázaléka tetemesen csökken. Ha az éhes csuka néhányszor támadással próbálkozik, a PÓZ gyakorisága tetemesen megnő. Itt említenénk meg, hogy a csuka támadásainak sikerét elég jól lehet befo-

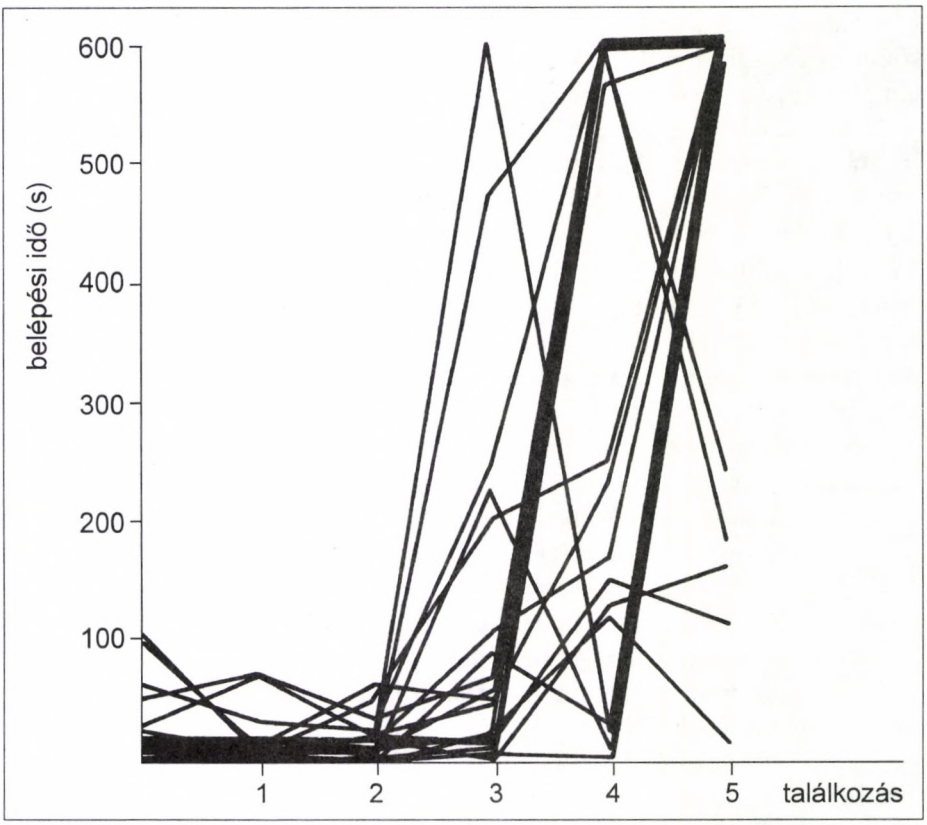
lyásolni a csuka és a paradicsomhal méretének megválasztásával (Hoogland et al., 1957). Mivel kísérleteinkben az ismételt támadások hatását akartuk tanulmányozni, a csuka méretét úgy választottuk meg, hogy a támadások gyakoriak legyenek, de ritkán eredményesek. Egy kísérletben 21 paradicsomhalat 245 esetben támadott meg a csuka, de csak 2 paradicsomhalat nyelt el, a legtöbb támadás megszakadt a végső lerohanás előtt. Szignifikáns korrelációt találtunk a megszakított támadások és a PÓZ elemek gyakorisága között. A végső lerohanás viszont az UGR elemmel mutatott magas korrelációt. A gyors elugrás igen gyakran menti meg a paradicsomhal életét. A csuka és a paradicsomhal magatartás-mintázatának együttes elemzéséből az a konklúzió vonható le, hogy ha a csuka támadásának megindulására a paradicsomhal azonnal PÓZ elemmel válaszol, ami hatásosan gátolja a támadást, és az megszakad. Ha a támadás váratlanul éri a paradicsomhalat, a gyors elugrás (UGR) az egyetlen hatásos védekezés. Magát a támadást legtöbbször az ÚSZ, MEN és a ORI váltotta ki. Az ismételt találkozások során ezek gyakorisága erősen csökkent, és ezzel együtt nőtt a csuka által elfoglalt rekeszbe történő belépés latenciája.

A harcsának egészen apró szemei vannak, és a préda felfedezésében inkább a vibrációkra érzékeny bajuszszálai segítik. A harcsa jelenlétében is magas a KÖZ elem, de ellentétben a csukával, az ő jelenléte nem indukálja a PÓZ elemet. A harcsa a paradicsomhal mozgására reagál, támadását a SWI, ESC váltja ki. Ezen elemek gyakorisága ismételt támadások során csökken, a KÖZ változatlanul magas marad, és hiányzik a PÓZ, valamint éppen úgy, mint a csuka esetében, megnövekszik a belépési latencia. A támadások elleni védekezés legfőbb formája a harcsával szemben az elugrás (UGR).

Egy további kísérletben, amelyben különböző modellekkel vizsgáltuk a kulcsingerek szerepét a ragadozók felismerésében, szintén összehasonlítottuk a paradicsomhalnak csuka, a harcsa és egy „preparált" harcsa jelenlétében megfigyelhető magatartáselemeit. A preparációt két vékony dróton függő üvegszemnek a harcsára történő erősítésével végeztük (Altbäcker–Csányi, 1990). Világosan kitűnt, hogy a csukára jellemző védekezési taktikát a csuka jól látható, nagyméretű szemei váltják ki, mert a szemekkel ellátott harcsa kiváltotta uszonyfeszítési reakció a csukára kapottat igen nagy mértékben megközelítette.

A két rekeszt tartalmazó akváriumban egyértelműen kimutatható tehát a paradicsomhal sikeres elkerülési kondicionálása, amelyet a támadó ragadozóval való kölcsönhatás fejleszt ki. A paradicsomhal különböző elkerülési stratégiákat mutat, attól függően, hogy milyen ragadozóval kerül szembe,

az elkerülés módját a fizikai környezet is erősen befolyásolja, hiszen az egykompartmentes térben a MEN az egyetlen lehetséges stratégia, míg a kétkompartmentes akváriumban a ragadozót tartalmazó térfél elkerülése. A paradicsomhal tanulása tehát nyilvánvaló, szerettük volna a tanulási folyamat és a magatartáselemek közötti kapcsolatot, ha van ilyen, felderíteni. Megvizsgáltuk tehát, hogy az elkerülésre sikeresen kondicionált paradicsomhalaknál kimutatható-e valamiféle korreláció a sikeres elkerülés (a belépési latencia növekedése) és a megelőző események valamelyike, pl. a ragadozó térfelén való tartózkodási idő, a ragadozó támadásainak száma stb. között. Semmiféle ilyen összefüggést nem sikerült találni. Ha a sikeresen kondicionált csoport elkerülési latenciájának átlaga helyett az egyes egyedek adatait ábrázoljuk, mint ezt korábban már Krecsevszkij (1932) is igen hatékonyan alkalmazta, kiderült, hogy a kondicionálási folyamat nem fokozato-



14. ábra

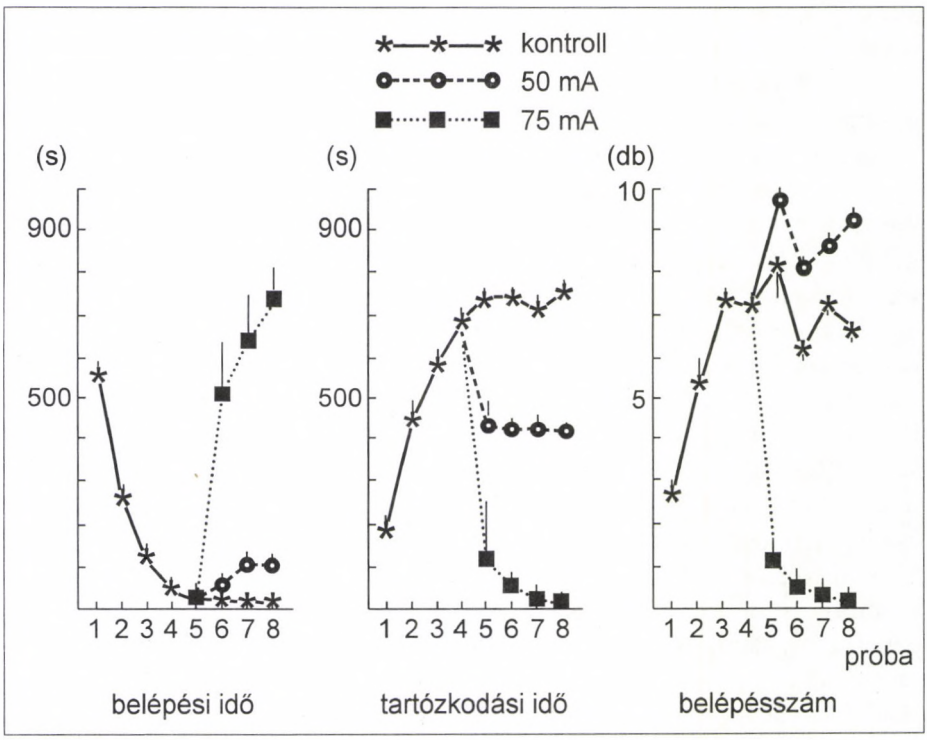
san zajlik, mint azt a csoportátlagot bemutató görbe sugallja, hanem egy minden vagy semmi jellegű esemény (*14. ábra*) . A paradicsomhal a kondicionálási kísérlet során rendkívül intenzív explorációs tevékenységet végez, gyakran kerül kölcsönhatásba a ragadozóval, megkergetik, esetleg megharapják, mindezek ellenére az explorációs tevékenység magas szintű marad, majd egyik kísérletről a másikra a paradicsomhal kívül marad a ragadozó kompartmentjén, a megfigyelő megfogalmazása szerint ekkor „teljesítette" a kondicionálási feladatot. A ragadozó elékerülése nem végleges, még a többször megtámadott állatok is időnként újra felkeresik a ragadozót, noha ennek gyakorisága nem túlságosan nagy, de elegendő ahhoz, hogy az átlagos tanulási görbét 90-95%-os teljesítményszint közelében tartsa.

Ezek a megfigyelések nincsenek összhangban a tanulás hagyományos koncepciójával, a fokozatossággal, úgy tűnik, hogy a paradicsomhalban a szokatlan ingerek elsősorban explorációt indukálnak, ennek a tevékenységnek a motivációja igen nagy, és csak hosszabb idő után habituáció vagy az esetlegesen kialakult félelem hatására hagy, időlegesen, alább. Az exploráció közben minden valószínűség szerint kialakul az eseményekkel kapcsolatos memória is, de ez csak akkor veszi át a paradicsomhal aktuális tevékenységének irányítását, esetünkben a megfelelő elkerülési tevékenység létrehozását, ha az exploráció motivációja már kellőképen lecsökkent. Maga a tanulási folyamat, gondolunk itt az idegen fajú halakkal kapcsolatos memória gyors és tartós kiépülésére, valószínűleg nem fokozatos, hanem minden vagy semmi típusú.

Exploráció a hagyományos ingajárati dobozban

Talán fölösleges említeni, hogy az efféle hosszabb munkát összefoglaló beszámolók logikája nem azonos a kísérletek során alkalmazott logikával, sok kérdés, amit ma a vizsgálatok kiindulási pontjának tekintünk, utólag bukkan fel. Így például a paradicsomhal szeminaturális körülmények közötti kondicionálása során kimutatott explorációs tevékenységet tulajdonképpen a legelső kondicionálási kísérleteinkben figyeltük meg, az összehasonlító pszichológia által alkalmazott hagyományos passzív elkerülési kondicionálási tesztben (Csányi, 1986), és jellemző módon elég sok vitánk volt a különböző lektorokkal arról, hogy mennyiben van jogunk egyáltalán explorációs tevékenységről beszélni.

A passzív elkerülési kondicionálás vizsgálatára kisméretű (kb. 16 l) ingajárati akváriumot használtuk, amelynek egyik rekesze sötét, a másik pedig átlátszó volt. Ebbe egyenként helyeztük bele a paradicsomhalakat tíz napon



15. ábra

át, naponta negyedórára. Az első hat alkalommal a halak csak „ismerkedtek" az ingajárati dobozzal, semmiféle kellemetlenség nem érte őket. Hamarosan megszokták a berendezést, az idő nagyobb részét a sötét térfélen töltötték, de elég gyakran, egy-egy próba alatt 7-8 alkalommal is kijöttek, és körülúszkálták a berendezés világos térfelét is. Legelőször azt vizsgáltuk meg, hogy a sötét térfélen enyhe áramütéseket alkalmazva, mi módon tanulja meg a paradicsomhal, hogy a sötét kamrát elkerülje. Mértük a belépési latenciát, a sötét térfélre való belépések számát, valamint a sötétben tartózkodás idejét. Ez a három mérték nagyon jól tükrözi a tanulási folyamatot. A *15. ábrán* bemutatjuk, hogyan változnak ezek az értékek akkor, ha 50, illetve 75 mA erősségű áramütésekkel büntetjük a sötét térfélre úszást. A nagyobb áramerősséggel „büntetett" csoport viselkedése teljesen egyértelmű. Az áramütések hatására lecsökken a belépések száma és a tartózkodási idő, valamint jelentősen megnövekszik a belépési latencia, húsz állatból az utolsó próbán mindössze három lépett be rövid időre a

sötét rekeszbe. A paradicsomhalak tehát kitűnően s gyorsan megtanulták, hogy a kellemetlen kamrát elkerüljék. Bonyolultabb a gyengébb árammal kezelt állatok viselkedésének értelmezése.

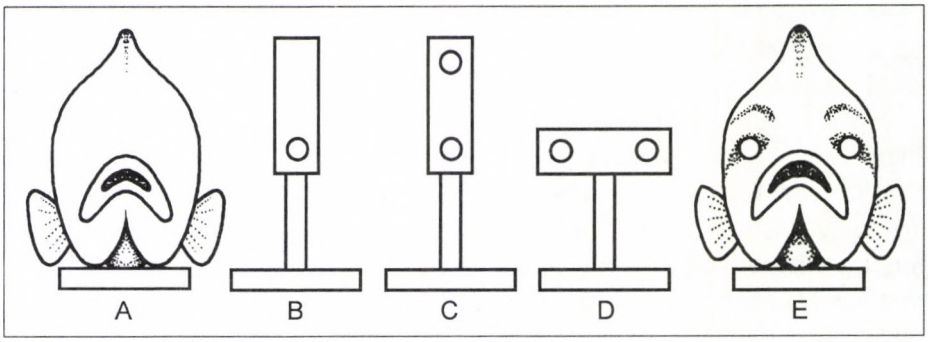
A büntetlen kontrollcsoport és az 50 mA-es áramütésekkel büntetett állatok esetében az átlagos belépésszámok nagyjából azonosak az egész kísérlet során, vagyis a paradicsomhalak az enyhe áramütések ellenére ugyanolyan gyakran úsznak a sötét térfélre, mintha ott nem érné őket semmiféle kellemetlenség. A belépési latencia ugyan az 50 mA-rel „kezelt" csoportban kissé megemelkedik, de a kontrolltól való eltérése nem szignifikáns, vagyis tanulás nem mutatható ki. Ez persze nem feltétlenül jelenti azt, hogy az állat nem emlékszik a kellemetlen tapasztalatra, csupán annyit állíthatunk, hogy ez a tapasztalat nem annyira kellemetlen, hogy a paradicsomhal a sötét térfelet teljesen elkerülje. Az egyetlen mérték, amelynek változásán a gyenge áramütés hatása jól észrevehető, a sötét térfélen töltött idő, ami a kontrollcsoporthoz képest felére csökkent. Ez minden bizonnyal annak a következménye, hogy az 50 mA-es áramütés mégis kellemetlen. Különösen érdekes ez az utóbbi adat, ha meggondoljuk, hogy félannyi sötétben töltött idő ellenére ugyanannyi maradt a belépések száma, mint a kontrollcsoportban, tehát a benn töltött időre számítva a belépésszám kétszeresére nőtt. Ezeket az adatokat csak úgy lehet egyszerűen és az etológiai megfigyelésekkel összhangban magyarázni, ha feltételezzük, hogy itt is a paradicsomhal *„vizsgálódási reakciója"* jelent meg a kellemetlen, de még nem túlságosan erős áram hatására. Vagyis a tanulási folyamatot mindig kíséri az explorációs tevékenység, és ezt csak más természetű motivációk dominanciája vagy a kíváncsiság kielégítése szünteti meg átmenetileg.

Ez a kísérlet egyben azt is igazolja, hogy a hagyományos ingajárati dobozban mérhető adatokból kellő körültekintéssel jogosan lehet következtetni a természetes körülmények között bekövetkező folyamatokra, de teljes értékű analízist csak akkor végezhetünk, ha szemügyre vesszük az etológiai megfigyelések révén nyert adatokat is.

Kulcsingerek a tanulásban

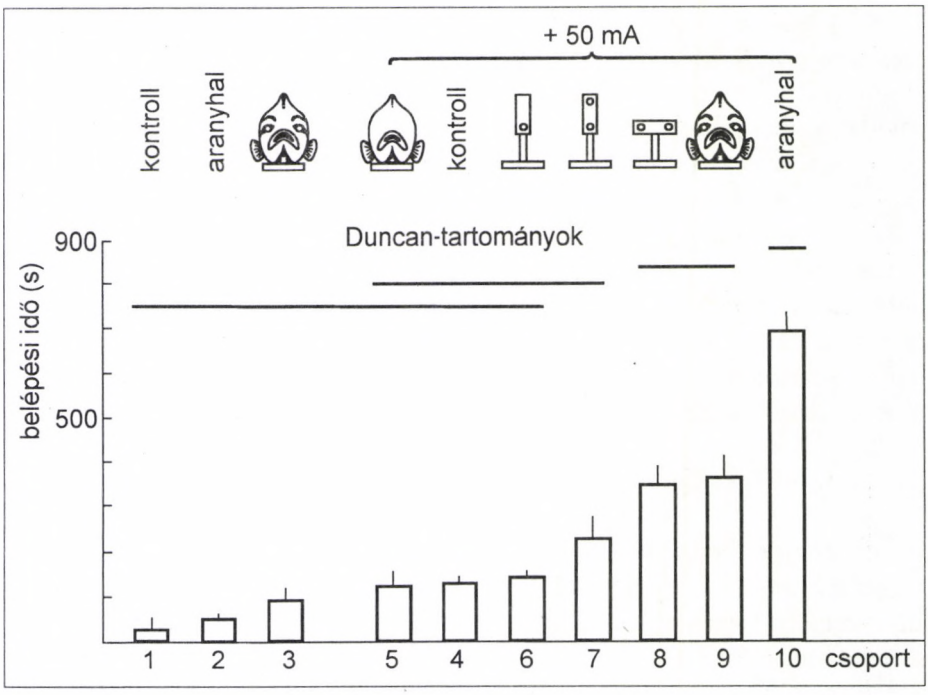
Ebben a fejezetben azokat a kísérleteinket mutatjuk be, amelyek során azt vizsgáltuk, hogy a paradicsomhal esetében a ragadozó elkerülésével kapcsolatos tanulási folyamatban, illetve az azzal összefüggő explorációban milyen szerepe van a különböző kulcsingereknek.

Egy modellsorozatot készítettünk, amelynek tagjai egyre jobban hasonlítottak egy igazi halra (*16. ábra*). A modelleket a kisebb méretű ingajárati



16. ábra

dobozban próbáltuk ki. Kondicionálási kísérletket végeztünk, azzal a módosítással, hogy a szoktatási idő (6 próba) után valamelyik modellt is elhelyeztük a sötét térfélen. A kísérleti csoportok egy részét a modell elhelyezése mellett a szokásos módon az enyhe áramütésekkel (50 mA) büntet-



17. ábra

tük (Csányi, 1986). Ez az áramerősség önmagában még nem volt elegendő a sikeres kondicionáláshoz. A kísérletben szerepeltek még olyan csoportok is, amelyek modell helyett egy élő aranyhalat találtak a készülék sötét térfelén, és kondicionálás esetén esetén ennek jelenlétében kapták a kellemetlen 50 mA-es áramütéseket. A *17. ábrán* a bonyolult kísérlet eredményei közül a legjellemzőbbet, a belépési latencia változását mutatjuk be az egyes csoportoknál. Önmagukban sem a modellek, sem az élő aranyhal jelenléte, sem az áramütés nem okozott jelentős változást a belépési latenciában. Nem emelkedett meg a belépési latencia akkor sem, amikor az „egylámpás" vagy a „szem nélküli" halfejet áramütéssel együttesen használtuk. Jelentősen megnőtt viszont a belépési latencia, ha a büntetést a többi modell jelenlétében alkalmaztuk. A legnagyobb latencianövekedést az élő aranyhal jelenlétében kondicionált csoport esetében kaptuk, ennél kevésbé, de szintén jelentősen megemelkedett a belépési latencia azokban a csoportokban, amelyek két egymás melletti lámpát, két „szemet" hordozó modellt találtak a sötét térfélen. Ennél kisebb mértékű volt a belépési latencia növekedése a két egymás alatt elhelyezett lámpát viselő modell jelenlétében.

Az automatikus adatrögzítésen kívül az állatok viselkedésének megfigyelése is igen érdekes volt. Azok, amelyek az aranyhal vagy a két szemmel ellátott modell jelenlétében kapták az elektromos áramot, gyorsan elhagyták a sötét térfelet, de rendszerint azonnal visszafordultak, visszaúsztak a kapuhoz, és figyelmesen nézegettek be a sötét térfélre. Hasonló viselkedést a többi csoport tagjainál nem tapasztaltunk.

További kísérletekben vizsgáltuk a szemek nélküli, mozdulatlan, hal formájú testtömeg, négyszögben elhelyezett üvegszemek, valamint vékony dróton lógó üvegszemek és bizonyos kombinációik hatását a feszítési reakció (PÓZ) kiváltására (Csányi, 1993). Önmagukban a vízbe lógatott szemek nem váltottak ki semmilyen reakciót. Az exploráció enyhébb formáját, a KÖZ reakciót, minden hal formájú tárgy kiváltotta. Erőteljesebb, sok uszonyfeszítéssel (PÓZ) járó reakciót a szemekkel ellátott, hal formájú test váltotta ki, a leghatékonyabb a két vízszintesen elhelyezkedő szemű makett volt.

A modellkísérletek eredményei alapján elég nagy biztonsággal állítható, hogy a paradicsomhal számára egy testformán elhelyezkedő szemek vagy ahhoz hasonló, egymás melletti két folt kiváltja a feszítés elemét. A nagy szemű csuka vagy a kulcsingert tartalmazó modellek jelenlétében jelentékeny elkerülési tanulás mutatható ki, és abban az esetben, ha a „modell" mozog is, mint az aranyhal, gyakorlatilag egyetlen próba elegendő ahhoz, hogy kellemetlen ingerforrás tartós elkerülése alakuljon ki. Ennek alapján

valószínű, hogy a mozgás maga is kulcsinger. Mint említettük, a szaglásnak is szerepe van az idegen halak felismerésében, tehát igen valószínű, hogy az élő aranyhallal kapott rendkívül gyors kondicionálásban a szagkulcsok is szerepet játszottak.

Bizonyos, hogy amennyiben a kulcsinger jelenlétében fájdalom éri az állatot, elkerülési tanulás történik, de vajon mit tanul meg a paradicsomhal? Azt, hogy elkerülje a veszedelmes helyet, vagy azt, hogy elkerülje a kulcsinger forrását? Ezt a kérdést a következő kísérlet segítségével válaszoltuk meg (Csányi–Lovász, 1987). Két különbözőképpen berendezett ingajárati akváriumba helyeztük a paradicsomhalakat, véletlen kiválasztással. Az egyik akvárium biztonságos volt, ott sokkot sohasem kaptak, a másik akváriumban egyes csoportok erős sokkot, mások az erős sokkal együtt halfejet utánozó modellt kaptak. Az eredmények azt mutatták, hogy a sokk önmagában és a sokkal kombinált modell is nagyon eredményesen késztette a paradicsomhalakat a sötét térfél elkerülésére. Lényeges különbség volt azonban abban, hogy a csak sokkot kapott csoportok egyedei az elkerülési viselkedésüket nagymértékben kiterjesztették a biztonságos akváriumra is, ahol pedig büntetést sohasem kaptak. A modellel együtt büntetett csoport tagjai ilyen elkerülést nem mutattak, a biztonságos akvárium mindkét kompartmentjében egyformán mozogtak. Ha a sokkot és modellt kapott csoport menetrendjébe olyan próbákat iktattunk, amikor a büntetést megszüntettük, és a modellt eltávolítottuk, a paradicsomhalak azonnal felkeresték a korábban elkerült sötét térfelet. Az elkerülés tehát nem a helynek, hanem a kulcsinger hordozójának szólt!

Az elkerülési kondicionálás genetikai háttere

Az elkerülési kondicionálás néven ismert jelenség – akár a laboratóriumban tanulmányozott eseteit, akár természetes körülmények közötti előfordulását tanulmányozzuk – roppant összetett. Felfoghatjuk sajátos viselkedési jelenségnek is, az állatok különféle akciókat hajtjanak végre, amelyeket mi bizonyos körülmények között aktív vagy passzív elkerülési kondicionálásnak nevezünk. A folyamat kétségtelenül kapcsolatban van a memóriával, hiszen a tanulás ezen akciók külső hatásra történő módosulásával jellemezhető, és nyilvánvaló a kapcsolata a percepcióval is, mert az állatban a környezet különböző tényezőinek észlelése bizonyos akciókat aktiválhat vagy gátolhat. Különböző genotípusú, beltenyésztett törzsek felhasználása jelentős segítséget adhat ahhoz, hogy e komplex jelenséget megkíséreljük egyszerűbben értelmezhető részekre bontani.

Négy paradicsomhaltörzs (U, P, S, V) egyedeivel végeztünk passzív elkerülési kondicionálási kísérleteket, vagy sokkot, vagy pedig halmodellt és sokkot együtt alkalmazva büntetésként (Csányi–Gervai, 1985, 1986). A törzsek között jelentős különbségeket találtunk mind a habituációs tréning, mind pedig a kondicionálás során. A különbségek részben a sokk iránti érzékenységből, részben pedig az alkalmazott modell kulcsingereire történő reakció mértékéből adódtak. A habituációs periódus végén a belépési latencia az U törzsnél valamivel alacsonyabb volt, mint a többinél. Enyhe elektromos sokk már önmagában is szignifikánsan emelte a belépési latenciát valamennyi törzsnél, kivéve az U törzset. A modell jelenléte a sokk mellett viszont szignifikánsan emelte az U törzs egyedeinek belépési latenciáját, míg gyakorlatilag változatlanul hagyta a többiét.

A sötétben tartózkodás a habituációs periódusban valamennyi törzsben egyformán magas volt, az áram hatására ez az érték csökkent, de az egyes törzsek között nagyon különböző mértékben. A V törzsben majdnem egytizedére esett vissza a sötétben tartózkodási idő, jelentősen csökkent az S törzsnél, valamivel kevésbé a P törzsnél, és a legkevésbé az U törzs esetében. A modell jelenlétében viszont a sötétben tartózkodás két nagyságrenddel esett az U törzsnél, egytizedére a V törzsnél, míg szinte változatlan maradt a P és S törzseknél. A vizsgált törzsekben tehát igen nagy mértékű a variabilitás a büntetésként használt sokk iránti érzékenységben vagy toleranciában.

Ugyancsak nagy a törzsek között mért különbség az explorációs aktivitásban, amit a legjobban az átlépésszám jellemez. Ez az érték a legmagasabb az U törzsnél, és alig változik az áram hatására, míg igen alacsony a P és V törzseknél, közepes az S törzsnél. A modell jelenléte nagymértékben csökkentette az U törzs explorációs tevékenységét, míg a többiét gyakorlatilag változatlanul hagyta.

Ezekből az eredményekből kétségtelen, hogy a kondicionálás során megfigyelhető viselkedési jelenségeket különböző idegélettani mechanizmusok szabályozzák. Egyes törzsek között nem találtunk különbségeket a végrehajtott akciók mozgásmintázatában, de nagyok a különbségek a fájdalmas ingerre, valamint a jelként szerepelő kulcsigerre adott válaszokban, amelyek a percepció és az ingerfeldolgozás szintjén jelentkező genetikai különbségekre utalnak (Csányi–Gervai, 1986).

Összegzés és következtetések

Ha egy kutatócsoport aránylag hosszú időt szentel egy állat viselkedésének részletes tanulmányozására, mint ezt a mi laboratóriumunk tette, a megfi-

gyelések, kísérletek értékelése során kialakulnak olyan koncepciók is, amelyek a megfigyelt jelenségek általánosítására szolgálnak. Az ilyen koncepciók egyes részei könnyen vitathatók, de az egész, mint egyfajta „gestalt" nagyon sok részeredményen alapszik, az önmagukban bizonytalan részek egymást kölcsönösen erősítik, és mindenképpen alkalmasak arra, hogy vitára és további kutatómunkára serkentsenek.

Két ilyen koncepciót mutatunk be: a ragadozók elkerülésével és a passzív elkerülési kondicionálással kapcsolatban kidolgozott „interaktiv tanulás" hipotézisét, valamint egy általánosabb elméletet, amelyben a paradicsomhal és a környezet funkcionális kölcsönhatását igyekeztünk megragadni.

A tanulás interaktív elmélete

Az averzív kondicionálás komolyabb értékű, etológiai szemléletű modelljét Bolles dolgozta ki (Bolles, 1970; Bolles–Fanselow, 1980).

Az elmélet alaptételei a következők:

1. Bármilyen inger, ami félelmet vagy fájdalmat kelt az állatban, fajspecifikus (feltétlen) védekezési reakciókat (FVSR) indukál az állatban.

2. Ha a feltétlen inger együtt jár valamilyen neutrális ingerrel, akkor néhány ismétlés után a feltételes inger egyedül is képes kiváltani a FSVR-t.

3. Elkerülési kondicionálás csak akkor alakítható ki gyorsan, ha a megkövetelt válasz az FSVR-ek valamelyike.

Paradicsomhalakkal végzett kísérleteink Bolles tanuláselméletének továbbfejlesztését teszik lehetővé (Csányi, 1986). E kísérletek egyik leglényegesebb, többféleképpen is alátámasztott következtetése az, hogy a paradicsomhal veleszületetten kíváncsi. Új környezet vagy az ismerős környezetben valamiféle nem túlságosan kellemetlen inger (gondoljunk a gyenge áramütésekkel kezelt halak viselkedésére) aktiválja a vizsgálódó magatartást (explorációt), amit egyébként nem szoktak az FSVR részének tekinteni. Különösen nagy a paradicsomhal érdeklődése a környezetében előforduló élőlények iránt. A „vizsgálódó reakció" alkalmat ad az állatnak arra, hogy tapasztalatokat, ismereteket szerezzen a környezet új tárgyairól, és ezeket a tapasztalatokat a tanulási folyamat során elraktározza.

Bizonyos, hogy a paradicsomhal számára a környezet legfontosabb élőlényei a táplálékállatokon és a fajtársakon kívül a ragadozók. A felismerést és a további külső jegyek rögzítését, megtanulását kulcsingerek segítik. Ilyen kulcsingerek a testen elhelyezkedő szemek, a mozgás és valószínűleg a szagok. Egy kulcsingereket hordozó tárgy a paradicsomhal érdeklődését azonnal felkelti. Vizsgálódás közben feltehetően különféle tanulási mechaniz-

musok aktiválódhatnak. Ha vizsgálódás során a paradicsomhalat semmiféle kellemetlen inger vagy fájdalom nem éri, akkor habituálódik, vagyis megszokja a kulcsinger hordozójának jelenlétét, és többé nem törődik vele. Ha azonban a kulcsinger hordozója megtámadja, vagy jelenlétében valamiféle fájdalom éri, akkor a kulcsingerhordozót a továbbiakban lehetőleg elkerüli. Kísérleteink során elkerülési reakcióhoz vezetett a ragadozó támadása mellett a békés aranyhal vagy modell jelenlétében alkalmazott elektromos sokk okozta fájdalom is.

A fentiek alapján elkészíthető az elkerülési tanulás interaktív modellje, amelyben a fajspecifikus magatartáselemeken és a feltétlen vagy feltételes ingereken kívül a kulcsingerek és az állat vizsgálódó reakciója is szerepet kapnak.

Az interaktív tanulás hipotézise több fontos következtetésre is lehetőséget kínál. Az interaktív tanulási mechanizmusból következik, hogy az állat a környezetét állandóan szemmel tartja, ha „gyanús" tárgyakkal, élőlényekkel kerül szembe, vizsgálódik, és tapasztalataitól függően cselekszik. A ragadozót reprezentáló emléknyomok a hatékony menekülési válaszreakciókkal, a békés halak reprezentációi pedig közömbös viselkedésformákkal kapcsolódnak szorosan össze. Az interaktív tanulás folyamatosan felfrissíti, ha szükséges, átrendezi az emléknyomok és válaszreakciók e kapcsolatrendszerét, dinamikus kölcsönhatást biztosít a környezettel.

A környezet modelljei a paradicsomhal agyában

Az interaktív tanulási mechanizmus folyamatos működésének következménye, hogy a paradicsomhal élete során az agyában fokozatosan kiépül, tökéletesedik a környezet egyfajta reprezentációja, dinamikus modellje, amelynek segítségével képes a környezet viselkedését, eseményeit megjósolni (Csányi, 1988, 1987, 1989). A fejlődő paradicsomhal-ivadék először az apróbb ragadozók prédája, és egy-egy támadás a csoportban nevelkedő több tíz vagy száz egyedben aktiválja a tanulási mechanizmust. A rosszul tanuló egyedek lassanként elfogynak, s a létért való küzdelemben azok a legsikeresebbek, amelyek tapasztalataik révén a legmegfelelőbb környezeti modellt építették fel agyukban.

A belső reprezentációk szerepére az állati viselkedésben legelőször Craik (1943) mutatott rá, és MacKay (1951–52) dolgozta ki a belső reprezentációnak mint dinamikus modellnek a funkcionális szerkezetét. Egyes esetekben konkrét idegfiziológiai bizonyítékokkal rendelkezünk az állati agy bizonyos területei és a környezet meghatározott paraméterei közötti szoros fizikai

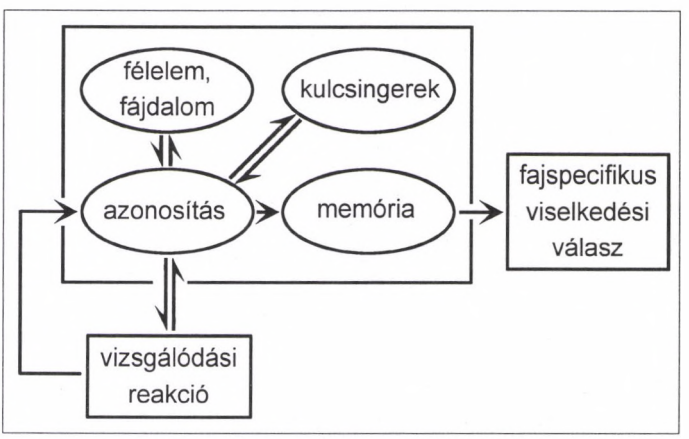
megfelelésről (Collett, 1983). Ma már az agy modellkészítő funkciója elfogadottnak tűnő koncepciója a magatartás-tudományoknak (Gallistel, 1980). A paradicsomhal esetében csak viselkedési adatokkal rendelkezünk, ezért megkíséreljük, hogy a környezetmodell-koncepciót a paradicsomhal viselkedéséről szerzett ismereteink birtokában funkcionálisan értelmezzük.

A bemutatott megfigyelések, kísérletek eredményeit általában a magatartás két szerveződési szintjén értelmezhettük. Az alsóbb szerveződési szint elemzésekor arra igyekeztünk magyarázatot adni, hogy a szigorú formai meghatározás alapján megfigyelt viselkedési elemek megjelenése milyen külső vagy belső tényezők következménye, a másik, ennél magasabb szinten arra voltunk kíváncsiak, hogy az állat az egyes elemekből a viselkedés milyen magasabb organizációját képes létrehozni, valamilyen komplex környezeti helyzetben, egy komplex „feladat" megoldása során. Így amikor beszámoltunk arról, hogy az egyes viselkedési elemeket – a MEN, UGR, DER stb. – a környezet milyen fizikai tényezői befolyásolják, az alsóbb értelmezési szinten mozogtunk, míg a ragadozófelismeréssel, -elkerüléssel kapcsolatos megfigyelések értelmezésében a felsőbb szerveződési szintjén. Nyilvánvaló, hogy a két szint eseményei szorosan összefüggenek, hiszen egy bonyolult feladat megoldásához a paradicsomhalnak meghatározott magatartáselemek sorozatát kell valamiképpen előhívnia. Miközben éppen valamilyen magatartáselem figyelhető meg, ennek a konkrét elemnek az előhívásában egyes környezeti tényezők is bizonyosan szerepelnek, de legalább ilyen fontos lehet a magasabb szerveződési szinten működő organizátor, amely az egyes elemekből választva valamilyen célszerű viselkedésmintázatot hoz létre. Menekülés kellemetlen környezetből egy cél, amely elérhetőnek látszik egyszerű elúszással, ha a közvetlen környezet vizuálisan átjárható, ha nem, akkor viszont a kiugrás a megfelelő válasz (Tóth–Csányi, 1989).

A diallélanalízis során különböző környezetekbe helyezett különböző genotípusú állatokkal végzett kísérletek egyértelműen mutatták, hogy ugyanazon környezet más és más elemek csoportját hívja elő a különböző genotípusokból (Gerlai–Csányi, 1989b), tehát a genetikai különbségek éppen a magatartásegységek magasabb szerveződési szintjén alakultak ki.

Ugyanezt lehet látni az egyes elemekkel végzett kondicionálási kísérleteknél, ahol kiderült, hogy az egyes magatartási elemek szintjén a kondicionálások során erős korlátok érvényesülnek, de ha a „feladat" többféleképpen is megoldható, mint pl. a bal vagy jobb oldali térfél elkerülése, akkor a nagyobb szabadsági fokkal rendelkező, felsőbb szerveződési szinten nem érvényesülnek ilyen korlátok.

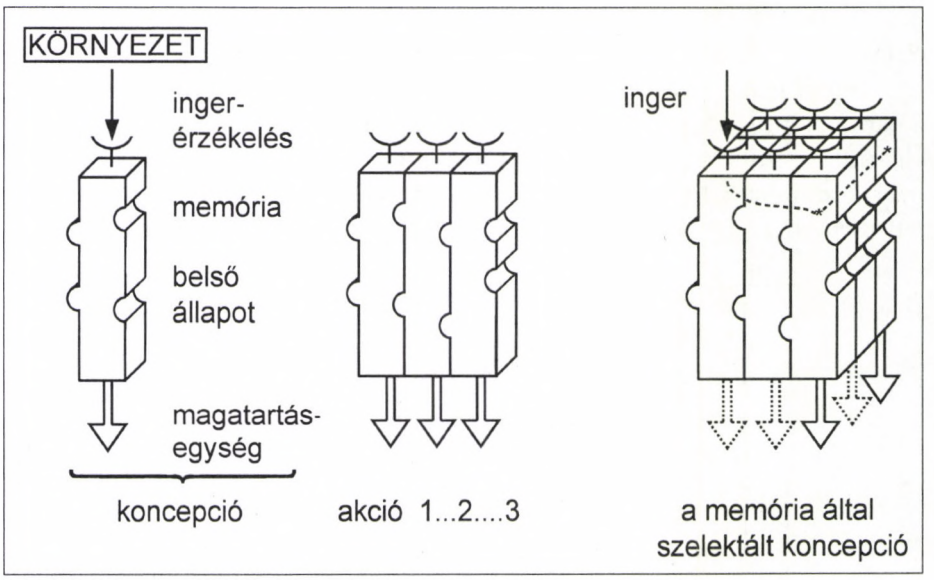
A tanulási folyamatok szabályozása is e felsőbb szerveződési szinten történhet, mert nem sikerült semmiféle közvetlen merev összefüggést kimutatni egyes magatartáselemek, egyes konkrét kellemetlen események, illetve a paradicsomhal elkerülési viselkedése között (Csányi–Altbäcker, 1990). Az elkerülési tanulásban megnyilvánuló döntés a tapasztalatok hatására, de a magatartási elemekkel csak laza kapcsolatban álló felsőbb szerveződési szinten történhet (*18. ábra*).



18. ábra

A fenti meggondolások alapján úgy véljük, hogy megszerkeszthető a viselkedésszabályozás kétszintű modellje, amely tükrözi a percepció, az ingerek szerepét, az egyes magatartáselemek kiválasztásában, de tükrözi azt a magasabb szerveződési szintet is, amely a magatartáselemek felett érvényesül, és amelynek a legtöbb köze van a célorientált adaptív értékű viselkedés kialakításához.

Korábbi elméleti megfontolásaink (Csányi, 1988, 1989) alapján szerkesztettünk egy organizációs sémát (*19. ábra*) amelynek központi koncepciója a magatartás szabályozásának legkisebb, még értelmezhető, funkcionális egységének az értelmezése. Tekintsük a magatartásszabályozás legkisebb funkcionális egységének azt az idegrendszeri konstrukciót, amely kapcsolatot teremt a percepció, az állat által végrehajtható magatartási instrukciók (akciók), valamint a memória és a belső állapot között. Ilyen funkcionális egységek léte adhat arra magyarázatot, hogyan indukálják egyes környezeti tényezők bizonyos elemek megjelenését. A funkcionális egységben szerepelő belső állapot és különösen a memória egyfajta kapcsoló feladatot tölt be,



19. ábra

amely képes az egységet más egységhez kötni, így a funkcionális egységek bonyolultabb, magasabb szintű organizációi jöhetnek létre. Az ilyen magasabb szintű organizáció leghetővé teszi, hogy a közvetlen percepció hatását a tapasztalat, a memória módosítsa, és olyan akciók induljanak be, amelyek az eredeti funkcionális egységekből nem értelmezhetők. Az állati agy működése során, amikor az állatban valamilyen adott környezeti helyzetben eldől, hogy ezt a helyzetet miként értelmezi, és milyen viselkedésmintázattal igyekszik az adott feladatot megoldani, úgy értelmezhetjük, mint egy döntési mechanizmusnak a funkcionális egységekből kialakult magasabb struktúra felületén végzett „sétáját", amelynek eredménye azután a kiválasztott koncepció, illetve ennek aktiválása révén a megfelelő akció. Külön nem hangsúlyoztuk, de fontosnak tartjuk annak megemlítését, hogy ezt a „sétát" erős genetikai korlátok is befolyásolják (Csányi, 1993).

A fejlettebb, tapasztaltabb állatok agyában életük során sokszáz vagy sokezer ilyen, esetleg egymással is lazán összefüggő magasabb struktúra jöhet létre, amely egy-egy konkrét percepciós mintázat beérkezése esetén pontos viselkedési utasításokat szolgáltat. Világos az is, hogy ezek a magasabb funkcionális struktúrák felfoghatók az agy környezeti modelljeinek, amelyek választási lehetőségeket adnak, pontosan megjósolják a környezet várható viselkedését, és egyben megadják az állat követendő viselkedésmin-

tázatát is, tehát egy dinamikus modell minden kritériumának megfelelnek. Az interaktív tanulási hipotézisünk is arról szól, hogy mi módon épül fel egy ilyen konkrét funkcionális modell az agyban. A felnőtt paradicsomhal élőhelyén valószínűleg nem több, mint néhány tucat ragadozó és békés halfajjal találkozhat élete során. E találkozások eseményei környezeti modelleket hoznak létre, amelyek a rákövetkező találkozásokban a követendő magatartás pontos utasításait, bizonyos értelemben a bekövetkező események jóslatait tartalmazzák a paradicsomhal számára.

Az a véleményünk, hogy ez a modellkoncepció általánosítható fejlettebb állatokra is, és érdemes más fajok esetében a konkrét modellek tulajdonságainak felderítésével foglalkozni. A szemeknek mint a tanulás kulcsingereinek szerepét egereknél már sikerült kimutatnunk (Topál–Csányi, 1994).

Irodalom

Abeelen, J. H. F. van: Genetic Analysis of Behavioural Respones to Novelty in Mice. *Nature,* 1975, 254, 239–241.

Abeelen, J. H. F. van: Ethology and the Genetic Foundations of Animal Behavior. In Royce, J. R. and Mos, L. P. (eds.): *Theoretical Advances in Behavior Genetics*. Sijthoff and Noordhoff, Alphen aan den Rijn, 1979, 101–119.

Altbäcker, V.: How to avoid predators? Paradise fish provide some answeres. In Schröder, H., Bauer, J. and Schartl, M. (eds.): *Trends in Ichtyology.* Blackwell, London, 1993, 315–322.

Altbäcker V., Csányi V.: Élő ragadozó az ingajárati akváriumban. *Pszichológia,* 1987, 2, 211–219.

Altbäcker, V. and Csányi, V.: The role of eye–spots in predator recognition and antipredatory behavior of the paradise fish (*Macropodus opercularis*). *Ethology,* 1990, 85, 51–57.

Archer, J.: The Organization of Aggression and fear in Vertebrates. In Bateson P. P. G., Klopfer, P. H. (eds.): *Perspectives in Ethology.* Vol. 2. Plenum, 1976, 231–298.

Archer, J.: Behavioural Aspects of Fear. In Sluckin, W. (ed.): *Fear in Animals and Man.* Van Nostrand Reinhold, 1979, 56–85.

Bailey, D. W.: Recombinant–inbred strains: An aid to finding identity, linkage and function of histocompability and other genes.*Transplantation,* 1971, 11, 325–327.

Baerends, G. P.: The ethological analysis of fish behavior. In Brown, M. E. (ed.): *The Physiology of Fishes*, Vol. II. Academic press, New York, 1957, 21–57.

Bolles, R. C.: Species-specific defense reaction and avoidance learning. *Psychol. Review,* 1970, 77, 32–48.

Bolles, R. C. and Fanselow, M. S.: A perceptual–defensive–recuperative model of fear and pain. *Behav. Brain Sci.,* 1980, 3, 291–323.

Breland, K. and Breland, M.: The misbehavior of organisms. *Amer. Psychol.,* 1961, 16, 661–664.

Brett, J. R., and Sutherland, D. B.: Respiratory metabolism of the pumpkinseed (*Lepomis gibbosus*). *J. Fish Res. Bd. Can.,* 1965, 22, 405–409.

Broadhurst, P. L.: Determinants of emotionality in the rat: 1. Situational factors. *Brit. J. Psychol.,* 1957, 48, 1–12.

Broadhurst, P. L.: Experiments in psychogenetics:Application of biometrical genetics to the inhertitance of behavior. In Eysenck, J. H. (ed.): *Experiments in Personality.* Vol. 1. Routledge and Kegan Paul, 1960, 1–102.

Brookshire, K. H. and Hognander, O. C.: Conditioned fear in the fish. *Psychol. Repts.,* 1968, 22, 78–81.

Chase, J. and Suthers, R. A.: Visual obstacle avoidance by echolocating bats. *Anim. Behav.,* 1969, 17, 201–207.

Collett, T. S.: Sensory Guidance of Motor Behaviour. In Halliday, T. R. and Slater, P. J. B. (eds.): *„Causes and Effects" Animal Behaviour.* Vol. 1. Blackwell, Oxford, London, 1983.

Craik, K. J. W.: The nature of explanation. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1943.

Csányi, V.: Neurogenetics. *Int. Rev. Neurobiol.,* 1984, 25, 360–389.

Csányi, V., 1985a: Ethological Analysis of Predator Avoidance by the Paradise Fish (*Macropodus opercularis*). I. Recognition and Learning of Predators. *Behaviour,* 1985, 92, 227–240.

Csányi, V., 1985b: Ethological Analysis of Predator Avoidance by the Paradise Fish (*Macropodus opercularis*). II. Key Stimuli in Avoidance Learning. *Anim. Learn. Behav.,* 1985, 14, 101–109.

Csányi, V.: How is the Brain Modelling the Environment? A Case Study by the Paradise Fish. In G. Montalenti and G. Tecce (eds.): *Variability and Behavioral Evolution.* Proceedings, Accademia Nazionale dei Lincei, Roma, 1986, Quaderno No. 259, 142–157.

Csányi, V.: The Replicative Evolutonary Model of Animal and Human Minds World Future. *J. Gen. Evol.,* 1987, 24 (3), 174–214.

Csányi V.: Contribution of the Genetical and Neural Memory to Animal Intelligence. In H. Jerison and Irene Jerison (eds.): *Intelligence and Evolutionary Biology.* Springer-Verlag, Berlin, 1988, 299–318.

Csányi, V.: Evolutionary Systems and Society: a general theory. Duke University Press, Durham, 1989, 304.

Csányi, V.: How genetics and learning make a fish an individual: a case study on the paradise fish. In P. P. G. Bateson, P. H. Klopfer and N. S. Thompson (eds.): *Perspectives in Ethology.* Vol. 10. Behaviour and Evolution. Plenum Press, New York, 1993, 1–52.

Csányi, V. and Altbäcker, V.: Variable learning performance: the leveles of behaviour organization. *Acta Biol. Hung.,* 1990, 41 (4), 321–332.

Csányi, V. and Gerlai, R.: Open-Field Behavior and the Behavior-Genetic Analysis of the Paradise Fish (*Macropodus opercularis*). *J. Comp. Psych.,* 1988, 102, 226–236.

Csányi, V. and Gervai, Judit: Genotype-environment Interaction in Passive Avoidance Learning of the Paradise Fish (*Macropodus opercularis*). *Acta Biol. Hung.,* 1985, 36, 259–267.

Csányi, V. and Gervai, Judit: Behavior-genetic Analysis of the Paradise Fish (*Macropodus opercularis*). II. Passive Avoidance Conditioning of Inbred Strains. *Behav. Genet.,* 1986, 16, 553–557.

Csányi, V. and Lovász, F.: Key stimuli and the recognition of the physical environment by the paradise fish *(Macropodus opercularis). Anim. Learn. Behav.,* 1987, 15 (4), 379–381.

Csányi, V. and Tóth, P. 1985: Ethological Analysis of Social and Environmental Effects on the Behavior of the Paradise Fish (*Macropodus opercularis*). *Acta. Biol. Hung.,* 1985, 36, 245–259.

Csányi, V. and Tóth, P. Unpublished, 1986.

Csányi, V. and Tóth, P.: Conditions for recognition of a physical space as two compartments by the paradise fish (*Macropodus opercularis*). *Acta Biol. Hung.,* 1989, 42 (4), 407–415.

Csányi, V., Dóka, A., Castellano, C. and Oliverio, A. 1984a: An Etho-pharmacological Analysis of Morphine Effects in Fish (*Macropodus opercularis*). *Behav. Proc.,* 1984, 9, 315–321.

Csányi, V., Tóth, P., Altbacker, V., Dóka, A. and Gervai, Judit 1984b: Behavior Elements of the Paradise Fish (*Macropodus opercularis*) I. Regularities of Defensive Behavior. *Acta Biol. Hung.,* 1984, 36, 93–114.

Csányi, V., Tóth, P., Altbäcker, V., Dóka, A. and Gervai, Judit 1984c: Behavior Elements of the Paradise Fish (*Macropodus opercularis*) II. A Functional Analysis. *Acta Biol. Hung.,* 1984, 36 115–130

Csányi, V., Csizmadia, G. and Miklósi, Á.: Long-term memory and recognition of another species in the paradise fish. *Anim. Behav.,* 1989, 37, 908–911.

Curio, E.: The functional organization of anti-predator behaviour in the pied flycather: A study of avian visual perception. *Anim. Behav.,* 1975, 23, 1–45.

Curio, E., Ernst, K. and Vieth, W.: The adaptive significance of avian mobbing II. *Cultural transmission of enemy constraints Z.Tierpsychol.,* 1978, 48, 184–202.

Davis, R. E., Kassel, J.: The ontogeny of agonistic behaviour and the onset of sexual maturation in the paradise fish *Macropodus opercularis* (Linnaeus). *Behav. Biol.,* 1975, 14, 31–39.

Dóka, A., Csányi, V., Castellano, C. and Oliverio, A.: Effects of Morphine in Different strains of Paradise Fish: An Ethopharmacological Analysis. *Behav. Proc.,* 1985, 11, 171–180.

Domján, M. and Galef, B. G. Jr.: Biological Constraints on Instrumental and Classical conditioning: Retrospect and Prospect. *Anim. Learn. Behav.,* 1983, 11, 151–162.

Drummond, H.: The nature and description of behavior patterns. In Bateson, P. P. G., Klopfer, F. H.(eds.): *Perspectives in Ethology*, Vol. 4. Plenum Press, New York, 1984, 1–34.

Ebeling, W. A.: Retarded growth of the paradise fish (*Macropodus opercularis*) in low environmental oxigen. *Copeia,* 1966, 3, 606–610.

Eleftheriou, B. E., Bailey, D. W., Denenberg, V. H.: Genetic analysis of fighting behavior in mice. *Physiol. Behav.,* 1974, 13, 773–777.

Forselius, S. 1957a: Studies of Anabantoid Fishes I. A quantitative description of the reproductive behaviour. *Zool. Bidr.,* 1957, 33, 93–302.

Forselius, S. 1957b: Studies of Anabantoid Fishes II. Anatomy and histology of some endocrine organs. Quantitative description of growth and nest building activity. *Zool. Bidr.,* 1957, 32, 305–379.

Freed, C. R. and Yamamoto, B. K.: Regional Brain Dopamine Metabolism: A Marker for the Speed, Direction and Posture of Moving Animals. *Science,* 1985, 229, 62–65.

Gallistel, C. R.: *The Organization of Action: A New Synthesis.* Lawrence Erlbaum, Hillsdale, N. J. 1980.

Gallup, G. G. and Suarez, S. D.: An ethological analysis of open-field behavior in chickens. *Anim. Behav.,* 1980, 28, 386–378.

Gerlai, R. and Csányi, V.: The Behaviour of the paradise fish (*Macropodus opercularis*) in two different open-fields. A correlation study. *Acta Biol. Hung.,* 1987, 38(2), 225–234.

Gerlai, R. and Csányi, V. 1989a: Diallel Genetic Analysis of the Elemenets of Paradise Fish's (*Macropodus opercularis*) Behaviour in Familiar and Novel Situations. *Acta Biol. Hung.,* 1989, 40, 67–106.

Gerlai, R. and Csányi, V. 1989b: Genotype-environment interaction and the correlation structure of behavior elements in the paradise fish (*Macropodus opercularis*). *Physiology & Behavior,* 1989, 47, 343–356.

Gerlai, R., Crusio, W. E. and Csányi, V.: What behavior could be advantageous in novel and familiar environments? A diallel genetic analysis of the paradise fish (*Macropodus opercularis*). *Behav. Genet.*, 1989, 20, 487–498.

Gervai, Judit: New serum esterase variants and their inheritance in the paradise fish *(Macropodus opercularis). Acta Biol. Hung.*, 1986, 37 (3–4), 291–293.

Gervai, J. and Csányi, V.: The effects of Protein Synthesis Inhibitors on Imprinting. *Brain Res.*, 1973, 53, 151–160.

Gervai, J. and Csányi, V. 1984: Artificial Gynogenesis and Mapping of gene-centromere Distances in the Paradise Fish (*Macropodus opercularis*). *Theor. Appl. Genet.*, 1984, 68, 481–485.

Gervai, J. and Csányi, V.: Behavior-genetic Analysis of the Paradise Fish (*Macropodus opercularis*). I. Characterization of the Behavioral Responses of Inbred Strains in Novel Environment. A Factor Analysis. *Behav. Genet.*, 1985, 15, 503–519.

Gervai, J. and Csányi, V. 1986a: Derivation of recombinant inbred lines of paradise fish *(Macropodus opercularis). Acta Biol. Hung.*, 1986, 37 (3–4), 287–290.

Gervai, J. and Csányi,V. 1986b: Exploration and Fear Behaviour in the *Macropodus opercularis* subspecies *M. o. opercularis* and *M. o. concolor. Acta Biol. Hung.*, 1986, 37 (3–4), 277–285.

Gervai, J. and Csányi, V. 1989a: Behavior-Genetic Analysis of the Paradise Fish (*Macropodus opercularis*) III. Genetic Analysis of the Response to Novelty Using Recombinant Inbred Strains. *Acta Biol. Hung.*, 1989, 40, 43–56.

Gervai, J. and Csányi, V. 1989b: Behavior Genetic Analysis of the Paradise Fish (*Macropodus opercularis*) IV. Behavioral Unit Analysis of the Response to Novelty Using Recombinant Inbred Strains. *Acta Biol. Hung.*, 1989, 40, 57–66.

Hall, C. S.: Emotional behavior in the rat: I. defecation and urination as measures of individual differences in emotionality. *J. Comp. Psychol.*, 1934, 18, 385–403.

Henderson, N.: Predicting Relationships Between Psychological Constructs and Genetic Characters: An Analysis of Changing Genetic Influences on Activity of Mice. *Behav. Genet.*, 1986, 16, 201–220.

Hinde, R. A.: *Animal Behavior: a Synthesis of Ethology and Comparative Psychology.* 2nd ed. New York, McGraw–Hill, 1970.

Hirsch, S. M. and Bolles, R. C.: On the ability of prey to recognize predators. *Z. Tierpsychol.*, 1980, 54, 71–84.

Hoogland, R., Morris, D. and Tinbergen, N.: The spines of sticklebacks (*Gasterosteus* and *Pygosterus*) as a means of defence against predators (*Perch* and *Esox*). *Behaviour*, 1957, 10, 207–236.

Johnston, T. D.: Contrasting Approaches to a Theory of Learning. *Behav. Brain. Sci.*, 1981, 4, 125–173

Jones, R. B.: Activities of chiks in their home-cages and in open field. *Brit. Poult. Sci.*, 1977, 19, 725–730.

Kabai, P. and Csányi, V.: Genetic Analysis of Tonic Immobility in Two Subspecies of *Macropodus opercularis. Acta. Biol. Hung. Acad. Sci.*, 1978, 29, 295–298.

Krechevsky, I.: Hypothesis in Rats. *Psychol. Review,* 1932, 39, 516–532.

Kruuk, H.: The biological function of gull's attraction towards predators. *Anim.Behav.*, 1976, 24, 146–153.

Lorenz, K.: The Foundations of Ethology. Springer-Verlag, New York, Wien, 1981, 380.

MacKay, D. M.: Mindlike Behaviour of Artifacts. *Brit. J. Phil. Sci.,* 1951–52, 2, 105–121.

Mather, K. and Jinks, J. L.: *Biometrical genetics: The study of continuous variation.* (2nd ed.) London, Chapman and Hall, 1971.

Miklósi, Á. and Csányi, V.: The influence of olfaction on exploratory behaviour in the Paradise fish (*Macropodus opercularis L.*). *Acta Biol. Hung.,* 1989, 40 (3), 195–202.

Miklósi, Á., Topál, J. and Csányi, V.: Development of Open Field and Social Behavior of the Paradise Fish (*Macropodus opercularis L*). *Develop. Psychol.,* 1992, 25 (5), 335–344.

Monostory, Zs., Nagy, A., Gervai, J. and Csányi V.: Poly-morphism and Inheritance of Serum Esterases and ß–globulins in the Paradise Fish. *Anim. Blood Groups and Biochem. Genet.,* 1984, 15, 1–11.

Munro, A. D.: The effects of morphine, d–amphetamine and chlorpromazine on the agressiveness of isolated *Aequidens pulcher* (Teleostei, Chihlidae). *Psychopharmacol.,* 1986, 88, 124–128.

Nagy, A. and Csányi, V.: Changes of Genetic Parameters of Successive Gynogenetic Generations and Some Calculations for Carp Gynogenesis. *Theor. Appl. Genet.,* 1982, 63, 105–110.

Nagy, A. and Csányi, V.: A New Breeding System Using Gynogenesis and Sex-transformations. *Theor. Appl. Genet.,* 1984, 67, 485–490.

Nagy, A., Monostory, Zs. and Csányi, V.: Rapid Development of the Clonal State in Successive Gynogenetic Generation of Carp (*Cyprinus carpio*). *Copeia,* 1983 (3), 745–749.

Nagy, A., Dóka, A. and Csányi, V. 1985: A Microcomputer Method for Recording and Analysing Behavioral Elements. *Acta Biol. Hung.,* 1985, 36, 239–245.

Oliverio, A., Castellano, C., Messeri, P. 1972: Genetic Analysis of Avoidance. Maze and wheel-running behaviours in the mouse. *Physiol. Behav.,* 1972, 16, 557–581.

Oliverio, A., Eleftheriou, B. E., Bailey, D. W.: A gene influencing activeavoidance performance in mice. *Physiol. Behav.,* 1973, 11, 497–501.

Owings, D. H. and Cross, R. G.: Snake mobbing by California ground squirrels: Adaptive variation and ontogeny. *Behaviour,* 1977, 62, 50–69.

Owings, D. H. and Owings, S. C.: Snake directed behaviour by blacktailed prairie dogs (*Cynomys ludovicianus*). *Z. Tierpsychol.,* 1979, 49, 35–54.

Parker, F. R.: Reduced metabolic rates in fishes as a result of induced schooling. *Trans. Am. Fish. Soc.,* 1973, 102, 125–131.

Randrup A. and Munkvad, I.: Pharmacology and Physiology of Stereotyped Behaviour. *J. Psychiatr. Res.,* 1974, 11, 1–10.

Royce, J. R. and Mos, L. P. (eds.): *Theoretical Advances in Behavior Genetics.* Sijthoff, Noordhoff, 1979.

Rothenbuhler, W. C.: Behavior Genetics of Nest Cleaning in Honey Bees. IV. Responses of F_1 and backross Generation to Disease-killed Brood. *Am. Zool.,* 1964, 4, 111–123.

See, J. H.: Respiratory patterns and antipredatory responses in thecentral mudminnow *Umbra limi*, a continuous facultative air-breathing fish. *Can. J. Zool.,* 1980, 58, 819–827.

Seligman, M. E. P.: On the generality of the laws of learning. *Psychol. Rev.* 1970, 77, 406–418.

Shettleworth, S.: Reinforcement and the Organisation of Behavior in Golden Hampsters. *Learn. Motiv.,* 1978, 9, 99–123.

Schleidt, W. M. and Crawley, J. M.: Patterns in the behavior of organisms. *J. Soc. Biol. Struct.,* 1980, 3, 1–15.

Suarez, S. D. and Gallup, G. G.: An ethological analysis of open-field behaviour in rats and mice. *Learn. Motiv.,* 1981, 12, 342–363.

Székely, S., Havas, I. and Csányi, V.: How Paradise Fish (*Macropodus opercularis*) Explores a Chessboard? *Acta Biol. Hung. Acad. Sci.,* 1978, 29, 401–406.

Tóth, P. and Csányi, V.: Effect of the components of the physical environment on escape behavior of the paradise fish (*Macropodus opercularis*). *Acta Biol. Hung.,* 1989, 40, 203–219.

Topál, J. and Csányi, V.: The effect of eye-like schema on shuttling activity of wild house mice (*Mus musculus domesticus*). Context dependent threatening aspects of the eyespot patterns. *Animal Learning and Behavior,* 1994, 22, 96–102.

Vadász, Cs., Kiss, B., Csányi, V., 1978a: Defensive Behavior and its Inheritance in the Anabantoid Fish *Macropodus opercularis* and *Macropodus opercularis concolor. Behav. Proc.,* 1978, 3, 107–124.

Vadász, Cs., Kabai, P., Sas, M. and Csányi, V. 1978b: Correlation of Sexual Behavior and Ovarian Processes in the Paradise Fish, *Macropodus opercularis. Acta Biol. Hung. Acad. Sci.,* 1978, 30, 151–160.

Vadász, Cs., Kóbor, Gy. and Lajtha, Á.: Genetic Dissection of a Mammalian Behaviour Pattern. *Anim. Behav.*, 1983, 31, 1029–1037.

Wickler, W.: Ursprung und biologische Deutung de Genitalpräsentierens männlicher Primaten. *Z.Tierpsychol.,* 1966, 23, 422–437.

Wilson, R. C., Vacek, T., Lanier, D. L. and Dewsburg, D. A.: Open field behaviour in muroid rodents. *Behav. Biol.,* 1976, 17, 495–506.

Wyman, R. L. and Ward, J. A.: The development of behavior in the cichlid fish *Etroplus maculatus. Z. Tierpsychol.*, 1973, 33, 461–491.

Péter Mihály
az MTA külső tagja

Néhány gomba- és baktériumfaj viselkedése a létfeltételek alsó határán

Elhangzott 1999. február 16-án

A mikroorganizmusoknak kedvezőtlen életkörülmények között való túlélése és pusztulása – annak ellenére, hogy mind gyakorlati, mind elméleti szempontból jelentős kérdés – viszonylag kevéssé kutatott terület (16). E témakörhöz egy gyakorlati jellegű vizsgálat során jutottunk el.

A Román Tudományos Akadémia helyi fiókjának keretében többéves állami tervtémaként megyénk jelentősebb felszíni vizeinek szennyezettségét, valamint a szennyezés forrásait vizsgáltuk 21 jellemző alapján. A mi feladatunk a potenciálisan patogén gombák előfordulásának vizsgálata volt. Ennek során kimutattuk, hogy a fakultatív patogén gombák előfordulási aránya a vizsgált felszíni vizekben magas lehet. Ezek a városok, az élelmiszeripari létesítmények, valamint az állattenyésztő gazdaságok nem kellően tisztított szennyvízéből származnak (6). Felvetődött az a kérdés, hogy mennyi a gombák túlélési ideje a felszíni vizekben, mivel az minél hosszabb, annál távolabb jutnak el a szennyező forrástól.

E kérdés tisztázása céljából végzett vizsgálataink eredményei szerint e gombák kísérleti körülmények között, folyóvízben hosszú ideig életképesek maradnak. Így a *Candida albicans* átlagos (és leghosszabb) túlélési ideje 82 (240) nap, a *Geotrichum candidum* esetén 210 (578) nap, míg a *Rhodotorula rubra* törzsnél 353 (606) nap volt. A túlélés időtartama a fajtól, a hőmérséklettől és a víz minőségétől függ (7, 8). Ezek az eredmények arra késztettek, hogy a túlélés

lehetőségét még ennél mostohább körülmények között is megvizsgáljuk, nevezetesen desztillált vízben és élettani konyhasóoldatban.

Ugyancsak az előbbi megfigyelés képezte kiindulási pontját egy másik kísérletsorozatnak is. Az a tény, hogy egyes sarjadzó gombák közönséges folyóvízben tápanyag hiányában is hosszasan életképesek maradnak, a túlélés időtartama pedig többek között a vízben levő szennyező anyagoktól is függ, felvetette annak a lehetőségét, hogy potenciálisan toxikus anyagok vizsgálatához desztillált vízben tartott *Candida* törzset használjuk. E kísérleteket végezve találtunk rá Castellaninak (2), Postgate-nak (13, 14), Strange-nek (15), Zarneának (16) és másoknak a mikroorganizmusok túlélésével kapcsolatos közleményeire (3, 5).

Jelen munkánkban azokat a kísérleteket mutatjuk be, melyekben 8 gomba- és 13 baktériumtörzs desztillált vízben és élettani konyhasóoldatban mutatott viselkedését tanulmányoztuk párhuzamosan, valamint ismertetjük egy citotoxicitási meghatározással kapcsolatos vizsgálatunkat.

Anyag és módszer

I. Gombatörzsek túlélése tápanyagmentes közegben

Vizsgálatainkhoz kóros anyagból frissen izolált és a szokványos módszerekkel azonosított gombatörzseket használtunk: *Candida* (C.) *albicans* 414, *C. albicans* 631, *C. albicans* 649, *C. krusei* 581, *Geotrichum* (G.) *candidum* 421, *G. candidum* 1026, *Rhodotorula* (R.) *rubra* 401, *R. rubra* 1021.

Kísérleteinket bidesztillált vízben (BDV) és élettani konyhasóoldatban (ÉKO) végeztük. A BDV-t zárt üvegberendezésben állítottuk elő, pH-értéke 5,75–6,10 között változott, elektromos vezetőképessége 145 μS/cm volt. Az ÉKO BDV-ből készült (0,85%), pH-értéke 6,50, elektromos vezetőképessége 190 mS/cm volt. Használat előtt mindkettőt autoklávban sterilizáltuk. A BDV pH-ingadozása sok gondot okozott.

Minden törzset ismert mennyiségben (Braun-skála 1. cső, 0,1 ml), 3-3 10 ml BDV-t tartalmazó, dugóval ellátott steril kémcsőbe mértünk be, majd 4 °C, 18 °C és 25 °C-on tároltuk. Párhuzamosan a vizsgált törzseket 1-1, ÉKO-t tartalmazó kémcsőbe is beoltottuk. E csöveket csak 25 °C-on tartottuk. Az induláskor, majd azután naponta, később pedig hetente kalibrált kaccsal (0,001 ml) minden kémcsőből Sabouraud-táptalaj felszínére kioltást végeztünk. A BDV-ből összesen 1509, míg az ÉKO-ból 132 alkalommal. Ennek alapján meghatároztuk a túlélő gombasejtek CFU-milliliterenkénti számát, majd ezen értékeket koordináta-rendszerbe ábrázolva, megkaptuk minden törzsnek a túlélési görbéjét, összesen 40-et. Azt az élő sejtmennyiséget, amivel a kísérle-

tet beindítottuk, „kezdő" értéknek neveztük, és 100%-nak tekintettük, míg az első nap utáni meghatározásnál nyert csíraszámot „18 órai" értéknek neveztük. Az összes többi meghatározás eredményét e két értékhez viszonyítottuk. A kísérleteket kétszer megismételtük.

Meghatározott időközökben minden kémcsőből Gram, Giemsa és Burri szerint festett keneteket készítettünk, és nyomon követtük a gombatörzsek szénhidrát-fermentáló, illetve szénhidrát- és nitrát-asszimiláló képességét. A *C. albicans* törzsek esetében 3-3 alkalommal nyulakon patogenitási próbát is végeztünk intravénás oltás útján. A veseszöveteket Hotchkiss–McManus- és szöveti Gram-festés után vizsgáltuk.

Az e fejezetben alkalmazott módszerek részletes leírása két előző dolgozatunkban található meg (9, 10).

II. Egyszerű módszer az általános citotoxicitás in vitro *vizsgálatára*

A screening típusú eljárást az *in vivo* módszerek kiegészítésére vagy azok alternatíváiként lehetne alkalmazni. Lényege az, hogy a vizsgálandó anyagot BDV-ben összehozzuk egy ismert számú élő sejtet tartalmazó C törzs szuszpenziójával, majd naponta követjük a túlélő sejtek számának változását. Az eredményt a kiindulási sejtszámhoz viszonyítva százalékban fejezzük ki túlélési görbék formájában, a kontrollgörbéhez hasonlítva. A túlélő sejtek száma fordítottan arányos a vizsgálati anyag toxicitásával. A módszer részletes leírását egy előző dolgozatunk (12) tartalmazza.

III. Baktériumtörzsek túlélése tápanyagmentes közegben

Miután néhány potenciálisan patogén gombatörzs desztillált vízben való viselkedését tanulmányoztuk, vizsgálatainkat e vonatkozásban baktériumokkal folytattuk. E célra a következő törzseket használtuk: *Staphylococcus* (S.) *aureus* ATCC 6538, *Micrococcus* (M.) *luteus* ATCC 9431, *Bacillus* (B.) *subtilis* ATCC 2589, *Escherichia* (E.) *coli* ATCC 9637, *E. coli* ATCC 25922, *E. coli* D. H. 1, *Shigella* (S.) *dysenteriae* Type 2, 20004, *S. dysenteriae* Type 3, 20007, *S. flexneri*, *Salmonella B* csoport, *Salmonella C* csoport, *Yersinia* (Y.) *enterocolitica* O_3, *Vibrio* (V.) parahaemolyticus Sakazaki.

Minden vizsgált törzs számára 5-5 ml-t tettünk BDV-ből és ÉKO-ból egy-egy steril vattadugóval ellátott kémcsőbe. Ezekhez a baktériumok 18 órás lemezagar-tenyészetéből a Braun-skála szerinti sűrűségű, BDV-ben készített szuszpenzióból annyit adtunk, hogy a végső koncentráció csövenként 6×10^6, $3x10^7$ és $3x10^8$ csíra/ml legyen. A beoltott kémcsöveket 37 °C-on inkubáltuk,

majd a csíraszám-meghatározás céljából kalibrált kaccsal lemezagarra naponta kioltást végeztünk. Az eredményeket túlélési görbék formájában tüntettük fel. A vizsgálatokat többször is megismételtük (11).

Eredmények és megbeszélés

I. A vizsgált gombatörzsek átlagos és maximális túlélési idejét egy *E. coli* törzzsel összehasonlítva az *1. táblázat*ban tüntettük fel.

1. táblázat

Különböző gombatörzsek túlélése bidesztillált vízben és élettani konyhasóoldatban

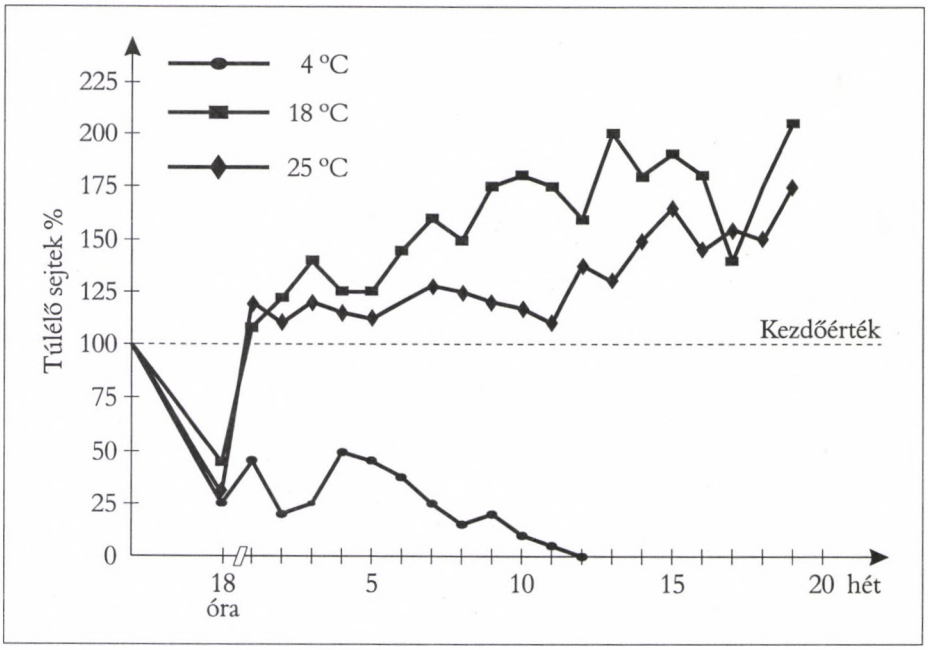
A vizsgált mikroorganizmusok megnevezése	A túlélt napok száma adott hőmérsékleten								BDV átlaga
	4 °C		18 °C		25 °C		25 °C		
	BDV		BDV		BDV		ÉKO		
	$\bar{x}$	M	$\bar{x}$	M	$\bar{x}$	M	$\bar{x}$	M	
Candida albicans	67	102	793	1138	570	1005	7	9	476
Candida crusei	222	354	607	1138	404	746	131	133	411
Geotrichum candidum	86	98	146	219	149	158	100	126	127
Rhodotorula rubra	73	133	199	226	145	168	64	119	139
Escherichia coli	9	11	5	8	4	6	7	8	6
Középértékek	91	139	350	545	254	416	61	79	–

BDV – bidesztillált víz ÉKO – élettani konyhasóoldat
X – túlélt napok középértéke M – maximum

Az *1. táblázat* adataiból kitűnik, hogy a túlélés idejének hossza a hőmérséklettől és a gombatörzs rendszertani helyétől függ. Az is észlelhető, hogy az ÉKO-ban általában rövidebb a perzisztencia időtartama. Megfigyeltük, hogy a túlélés hosszát illetően nemcsak a nemek és a fajok között lehet különbség, hanem ugyanazon fajon belül is.

A továbbiakban arra kerestünk feleletet, hogy a vizsgált gombatörzsek szaporodnak-e az éheztetés folyamán. E kérdésre könnyen kaphattunk feleletet, hiszen a kísérletek során először naponta, majd hetente végeztünk csíraszám-meghatározást, és ezek eredményeiből minden törzs számára túlélési görbét szerkesztettünk. Az *1. ábra* a 649-es *C. albicans* törzs túlélési görbéjének első öt hónapját tünteti fel a három tenyésztési hőmérsékleten.

A bemutatott görbék lefutásából jól látszik a hőmérséklet döntő szerepe a túlélés időtartamára. A várakozással ellentétben 4 °C-nál maradt legrövidebb ideig élve a sarjadzó gomba. 18 °C-on és 25 °C-on a kezdeti csökkenés után a csíraszám végig a kezdőérték felett volt, tehát a szaporodás jelét mutatta.



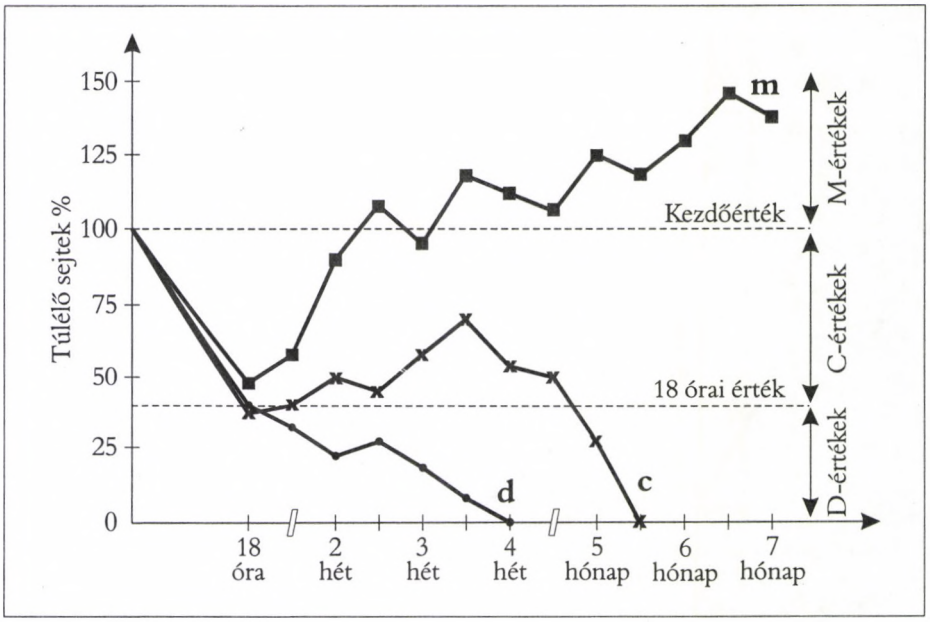
1. ábra. A Candida albicans *649-es törzsének túlélési görbéi, három különböző hőfokon, az első öt hónap folyamán*

A negyven túlélési görbét elemezve megállapíthatjuk, hogy az élő sejtek száma 35 esetben ez első kísérleti nap végére, 3 esetben a második nap végére, összesen tehát az esetek 95%-ában csökkent. A csökkenés aránya a kezdőértékek 20–96%-a volt. Ezt a jelenséget „alkalmazkodási veszteségnek" neveztük. A görbék teljes lefutását értékelve, azokat 3 alaptípusba soroltuk (*2. ábra*).

– 12 esetben (30%) a csökkenő irány az autosterilizációig folytatódott, ami átlagban 39 nap alatt következett be. Ezt a típusú görbét „d"-vel (*decresco*) jelöltük.

– 7 görbénél (17,5%) az alkalmazkodási veszteség után egy átlagosan hét napig tartó „latenciaidő" következett, azt követően csökkenő irányát megtartva, kisebb-nagyobb emelkedést mutatott, anélkül azonban, hogy a kezdőértéket elérte volna. Az autosterilizáció átlag 142 nap múlva állt be. Az ilyen görbéket „c"-vel (*cresco*) jelöltük.

– A maradék 21 esetben (52,5%) a szokványos kezdeti szakasz után egy kifejezett növekvő irány jelentkezett, ami minden esetben meghaladta a 100%-ot, vagyis a kezdőértéket. Az önsterilizáció átlagban 434 nap után következett be. Ezt határozottan szaporodásnak tekintettük, és a görbét „m"-mel (*multiplico*) jelöltük.



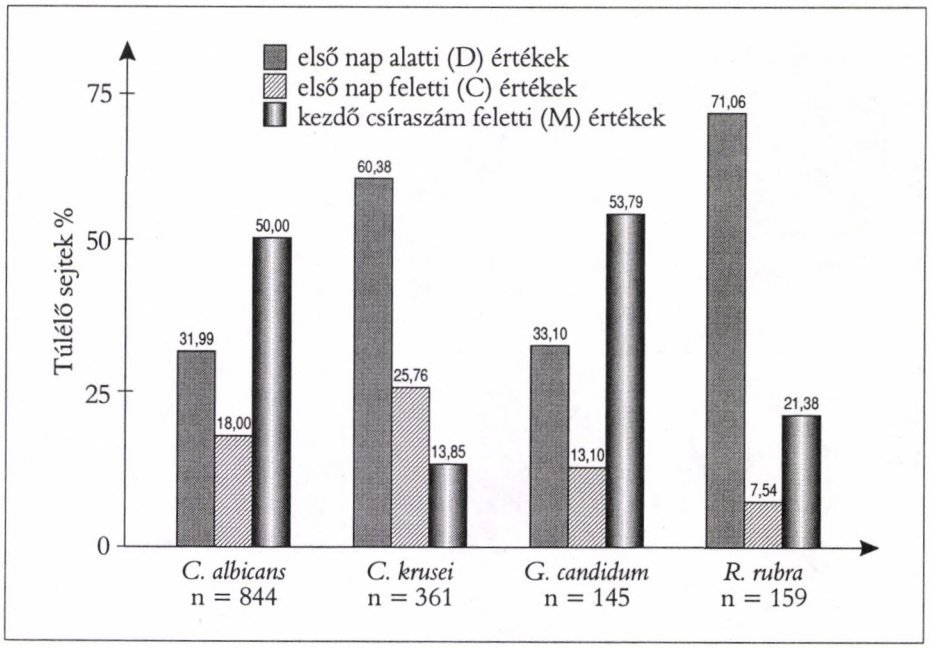
2. ábra. A túlélési görbék három fő típusa:
d = nincs szaporodás, c = enyhe szaporodás, m = kifejezett szaporodás észlelhető

A „d" típusú görbe a BDV-s csöveknél 20%-ban, az ÉKO-t tartalmazók esetén 60%-ban volt észlelhető. A biztos szaporodást jelentő „m" típusú görbe a BDV-s csöveknél 60%-ban, a ÉKO-t tartalmazóknál 30%-ban jelentkezett. A biztos szaporodást mutató 21 cső közül 3 (14,28%) 4 °C-on, 6 (28,57%) 18 °C-on és 12 kémcső (57,14%) 25 °C-on volt tárolva.

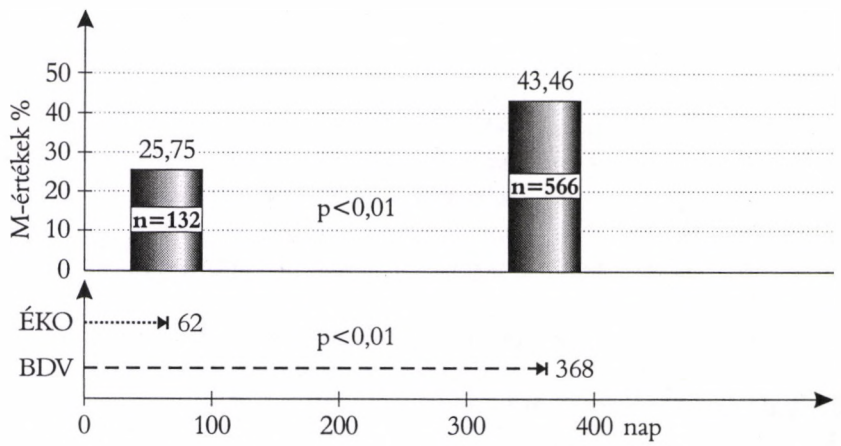
A továbbiakban a vizsgált gombák BDV-ben való szaporodásának bizonyítására adatainkat újabb szempont szerint is bemutatjuk. Már az *1.* és *2. ábrá*ból kitűnnek a szaporodás jelei. Az M-értékek, vagyis a kezdőértékek felettiek a szaporodásra utalnak. A túlélési kísérletek folyamán a BDV-ben tartott törzsek esetében 1509 élőcsíraszám-meghatározást (CFU) végeztünk. A D-, C- és M-értékek gombafajonkénti megoszlását a *3. ábra* tartalmazza.

A *3. ábra* adataiból kitűnik, hogy mind a négy gombafajnál különböző intenzitású (13,85%–53,79%) szaporodás volt észlelhető. Szembeötlő a két *C.* faj közötti különbség.

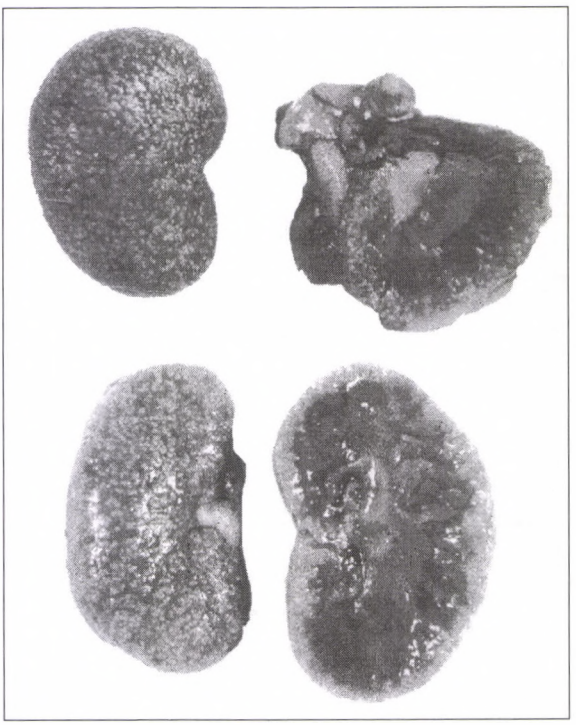
A következőkben arra mutatunk rá, hogy a vizsgált gombák különbözőképpen viselkedtek BDV-ben, illetve ÉKO-ban. Már az *1. táblázat* adatai alapján megállapítható volt, hogy túlélési idejük különbözik. Ez vonatkozik az M-ér-



3. ábra. A túlélési kísérletek során végzett 1509 csíraszám-meghatározás értékeinek (C, D, M) megoszlása a négy vizsgált gombafaj esetében bidesztillált vízben



4. ábra. Az M-értékek %-a és a túlélési napok számának átlaga négy gombatörzs esetében, bidesztillált vízben (BDV) és élettani konyhasóoldatban (ÉKO) 25 °C-nál



1. kép. Mikroabscessusok nyúl vesekérgében

tékek előfordulásának gyakoriságára is. Két előző dolgozatunkban (9, 10) e kérdést részletesen kifejtettük. Ez alkalommal a *4. ábrán* csupán összegező adatokat mutatunk be.

A *4. ábra* adatai egyértelművé teszik, hogy a BDV-ben és az ÉKO-ban tartott ugyanazon gombatörzsek esetében mind a túlélés hosszát, mind a szaporodást (M-értékek) illetően szignifikáns különbség van ($p<0,01$).

E hosszúra nyúló kísérletek folyamán a gombatörzsek morfológiai, tenyésztési és patogenitási sajátosságaival kapcsolatban is tettünk megfigyeléseket.

A BDV-ben 25 °C-on tartott *C. albicans* törzseknél már néhány nap után a telepek barnás elszíneződését észleltük. Főleg a *C. krusei* esetében apró telepvariánsokat figyeltünk meg, amelyek csaknem állandó jelleggel jelen voltak. Ezeknél a blasztospórák méretei nem módosultak. 4 °C-on e variánsokat nem észleltük. A *C. krusei* és a *G. candidum* 4 °C-on tartott törzseinél a Sabouraud-táptalajon a telepképzés ideje jelentősen megnyúlt a 18 °C és 25 °C-on tartottakkal szemben. A *G. candidum*nál még azt is megfigyeltük, hogy időnként párhuzamosan kétféle teleptípus volt jelen, egy nagyobb, kerek és egy kisebb, csillag alakú.

A *R. rubra* fajnál is észlelhető volt a telepképzés késése, majd a 6. héttől fényes, nyákos M típusú telepek jelentek meg. Az ezekből készült kenetekben sok „üres" blasztospórát láttunk, melynek csak a sejtfala festődött meg.

A zimogram és auxonogram, a „germ tube"-képzés a BDV-ben történt eltartás folyamán nem változott.

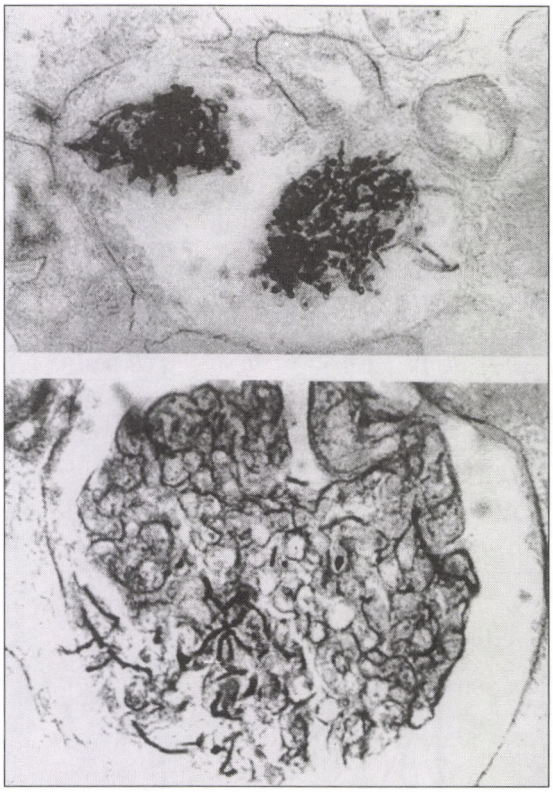
A három *C. albicans* törzzsel nyúlkísérletekben végzett patogenitási próbákból kiderült, hogy az 1096 napig BDV-ben tartott törzsekkel beoltott nyulak

átlag 5-6 napon belül generalizált candidiasisban elpusztultak, ugyanúgy, mint a kísérlet elején (lásd az *1.* és *2. képet*).

II. Az általános citotoxicitás *in vitro* vizsgálatára ajánlott módszerünkkel kapott eredmények egy részét az *5.* és a *6. ábrák* mutatják be.

Az *5.* és *6. ábrán* feltüntetett adatokból megállapítható, hogy az eljárás lehetővé teszi egy vegyi anyag különböző töménységeinek, illetve vegyi anyagok kombinációinak citotoxicitási vizsgálatát. Az e módszerrel kapott eredményeket már több dolgozatban bemutatták (1, 4).

III. Négy potenciálisan patogén gombafajjal BDV-ben végzett túlélési kísérleteink után vizsgálatainkat baktériumtörzsekre is kiterjesztettük. Ezek nevét, a használt három csíraszám sűrűségét, valamint a BDV-ben és az ÉKO-ban észlelt túlélési idők középarányosát a *2. táblázat*ban tüntettük fel.



2. kép. Blasztospórák és pszeudomicéliumok a vesecsatornákban és a glomerulusokban. Hotchkiss–McManus-festés, ob. 90, oc. 4

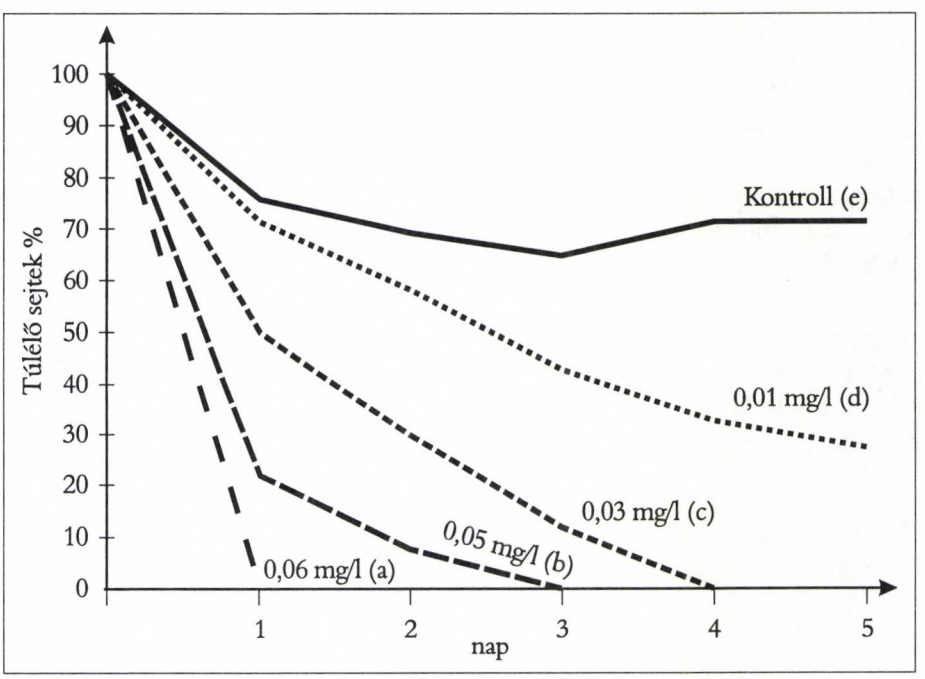
2. táblázat

Különböző baktériumtörzsek túlélése bidesztillált vízben és élettani konyhasóoldatban

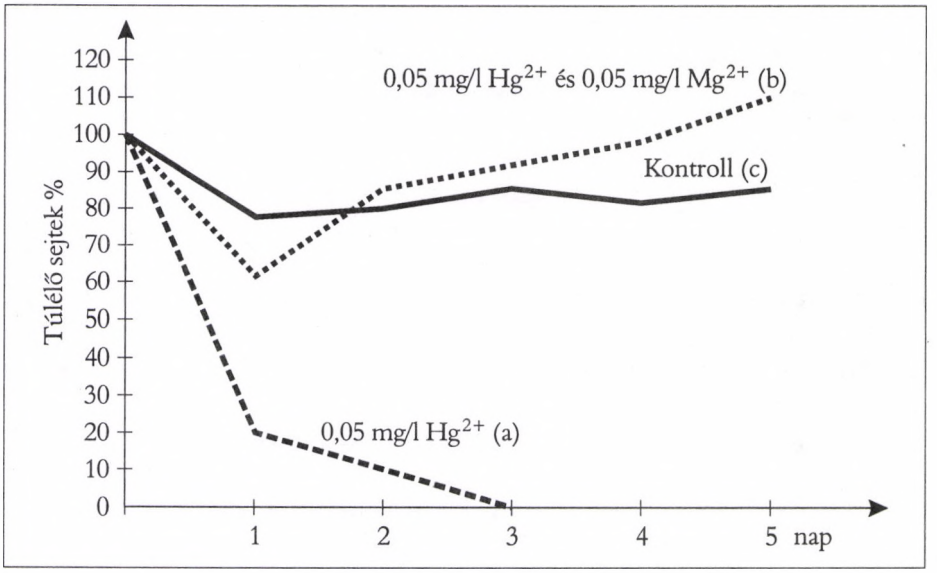
A vizsgált baktériumok megnevezése	Csíraszám						Átlag	
	6×10^6		3×10^7		3×10^8			
	BDV	ÉKO	BDV	ÉKO	BDV	ÉKO	BDV	ÉKO
	Túlélt napok száma							
S. aureus ATCC 6538	0,00	0,33	0,50	0,50	0,33	1,16	0,27	0,83
M. luteus ATCC 9341	1,66	1,66	2,00	1,50	41,33	28,50	14,99	10,55
B. subtilis ATCC 2589	51,00	51,00	51,00	51,00	51,00	51,00	51,00	51,00

A vizsgált baktériumok megnevezése	Csíraszám						Átlag	
	6×10^6		3×10^7		3×10^8			
	BDV	ÉKO	BDV	ÉKO	BDV	ÉKO	BDV	ÉKO
	Túlélt napok száma							
E. coli ATCC 9637	26,00	26,00	23,50	48,00	49,50	47,00	33,00	40,33
E. coli ATCC 25 922	5,00	1,50	2,50	2,00	43,00	44,00	16,83	15,83
E. coli D. H. 1	8,50	6,00	7,00	13,50	39,00	47,00	18,16	22,16
S. dysenteriae Type 2	0,33	0,33	1,00	0,50	2,00	3,50	1,11	1,44
S. dysenteriae Type 3	0,00	0,00	1,00	1,50	17,66	7,00	6,22	2,83
S. flexneri	0,33	2,00	4,50	5,50	13,33	10,00	6,05	5,83
Salmonella B csoport	0,50	2,00	10,50	13,50	44,50	14,00	18,50	9,83
Salmonella C csoport	2,00	6,00	2,00	16,50	49,50	31,00	17,83	17,83
Y. enterocolitica O_3	1,50	0,00	7,50	4,00	30,50	2,00	13,16	2,00
V. parahaemolyticus S.	0,00	0,00	0,00	18,00	0,00	39,50	0,00	19,16

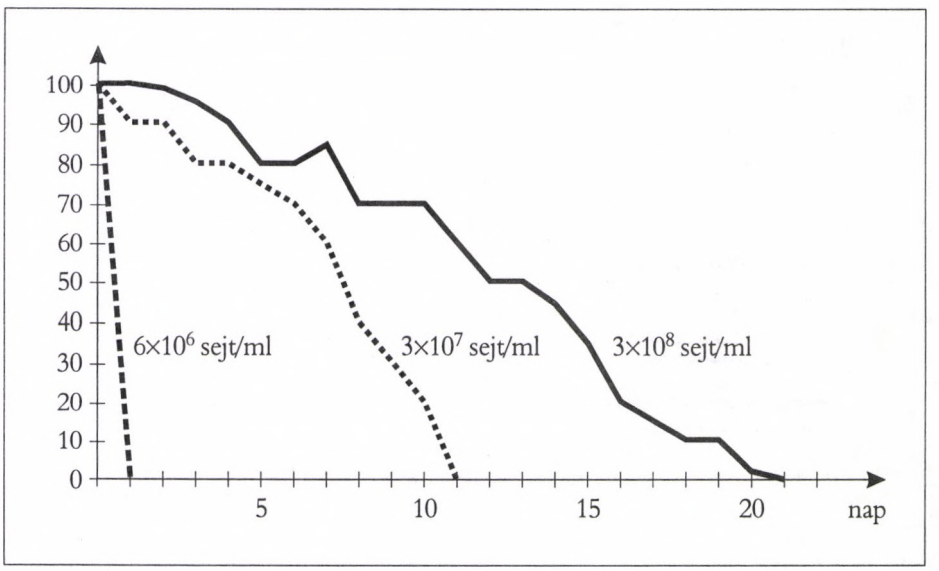
BDV – bidesztillált víz ÉKO – élettani konyhasóoldat



5. ábra. Különböző koncentrációjú Hg^{2+}-ionok citotoxikus hatása egy Candida albicans *törzsre, bidesztillált vízben (ANOVA, a versus e:p<0,0002***, b vs. e:p<0,002**, c vs. e:p<0,018*, d vs. e: nem szignifikáns)*



6. ábra. A Hg^{2+}-ionok citotoxikus hatása Mg^{2+}-ionok jelenlétében egy Candida albicans *törzsre, bidesztillált vízben (ANOVA, a versus c:p<0,0001***, a vs. b:p<0,0001***, b vs. c: nem szignifikáns)*



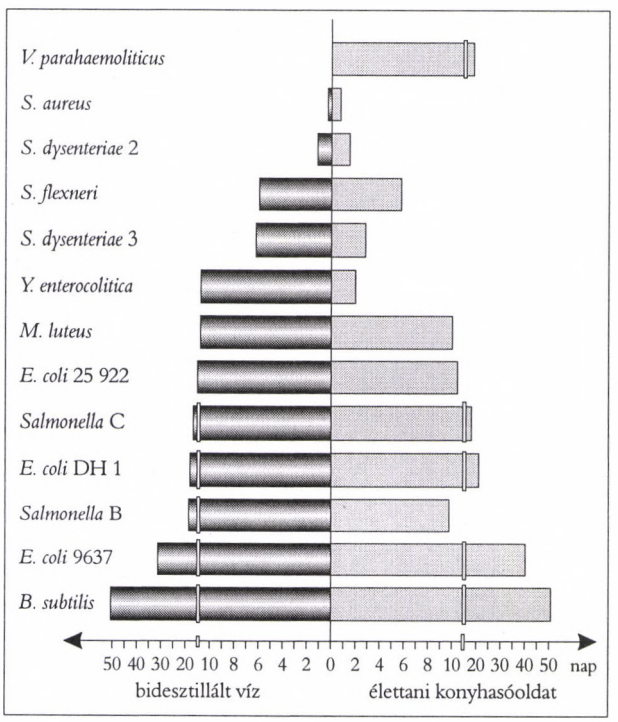
7. ábra. A Yersinia enterocolitica O_3 *túlélése különböző csíraszám esetében*

A *2. táblázat*ban foglalt adatokból megállapítható, hogy egyes baktériumtörzsek képesek napokig élni BDV-ben. A túlélés ideje a fajtól, illetve a szerotípustól függően eltérő hosszúságú. Ez a megfigyelés felveti a plazmoftízis jelenségének újraértékelését a membranológia újabb eredményeinek tükrében.

A csíraszám növelésével csaknem minden esetben hosszabbodik a túlélési idő. Ezt mutatja be a *Y. enterocolitica* esetében a *7. ábra*.

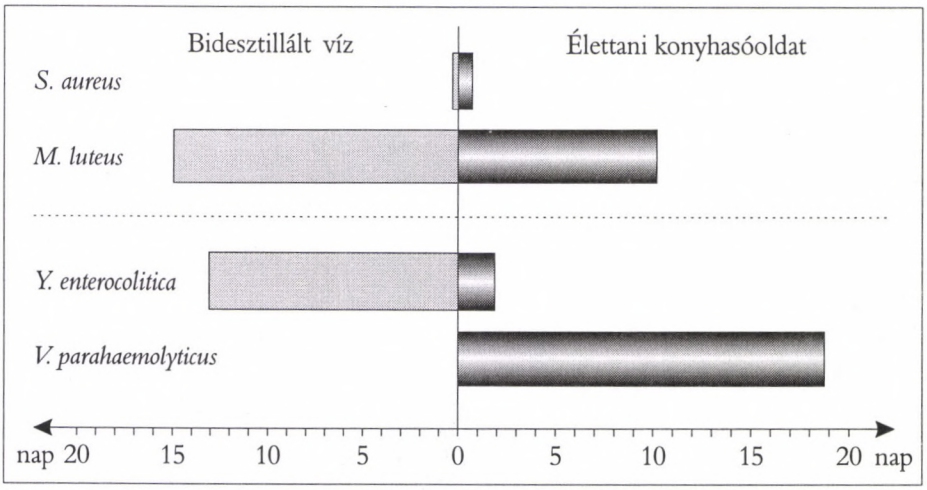
A *7. ábrán* feltüntetett jelenség egyik magyarázata az, hogy a csíraszám növelésével javul a kimutathatóság esélye, a másik valószínűleg a „kannibalizmus", a kriptikus növekedés lehet. A szétesö sejtek anyaga a túlélőknek tápanyagforrásul szolgál. Csak így érthető, hogy több esetben a túlélési görbék szaporodás jelét mutatják (16).

Figyelmet érdemel az a tény is, hogy az esetek többségében a BDV-ben és az ÉKO-ban észlelt túlélési idő hosszúsága ugyanazon törzsnél különbözik, az előző kísérletek gombáihoz hasonlóan. Az általunk vizsgált baktériumokat a *2. táblázat* alapján sorrendbe állítottuk, attól függően, hogy mennyi ideig éltek BDV-ben, és e besorolást az ÉKO-ban észlelt túlélési idővel párhuzamosan a *8. ábrán* tüntettük fel.



8. ábra. Különböző baktériumtörzsek túlélési idejének átlaga bidesztillált vízben és élettani konyhasóoldatban

Megjegyezzük, hogy ezek a baktériumtörzsek mind gyűjteményből származtak, tehát nem friss izolátumok. Bár a bemutatott adatok többszöri ismétlésekből származnak, de minden alkalommal ugyanazokat a törzseket használtuk. Ezért a fenti besorolás részletesebb értelmezését korainak tartjuk. Arra mégis felhívjuk a figyelmet, hogy két Gram-pozitív, illet-



9. ábra. Két-két Gram-pozitív és Gram-negatív baktériumtörzs bidesztillált vízben és élettani konyhasóoldatban való túlélési idejének átlaga (Student t-teszt, S. versus M. $p<0,04$; Y. vs. V. nem szignifikáns)

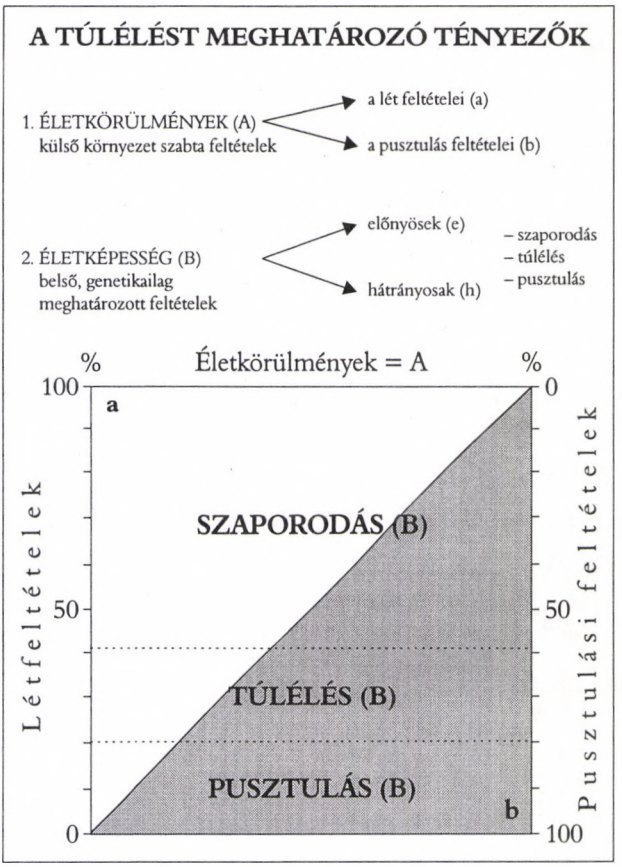
ve két Gram-negatív törzsön belül is számottevő túlélési különbséget találtunk. A négy említett baktérium viselkedését az előző keretből kiemelten a *9. ábrán* tüntetjük fel.

A vizsgált baktériumok BDV-ben való túlélésével kapcsolatban még említést érdemel néhány észrevétel. A *B. subtilis* esetében a hosszú perzisztencia minden bizonnyal a spóraképzéssel magyarázható. Az azonban érthetetlen, hogy a BDV-ben Gram szerinti festődése és alakja jól megőrzött, míg az ÉKO-ban a hosszú túlélés ellenére nagyszámú degenerált formát találtunk.

A *Shigella* és a *Vibrio* genus rövid perzisztenciája feltehetően a BDV alacsony pH-jának tudható be. Főleg a *M. luteus* és a *Y. enterocolitica* törzseknél a telepképzés 24–48 órás késését figyeltük meg.

A 13 baktériumtörzs „szubminimális" létfeltételek között való túlélését vizsgálva több mint 150 túlélési görbét szerkesztettünk és tanulmányoztunk. Köztük a *S. aureus*nál óránként végeztünk csíraszám-meghatározást. Néhány baktériumnál is észleltünk kisebb-nagyobb fokú szaporodást BDV-ben, ugyanúgy, mint a vizsgált gombatörzseknél.

Önként vetődik fel a kérdés, hogy amennyiben e mikroorganizmusok nagyrésze BDV-ben képes órákat, napokat, esetleg heteket túlélni anélkül, hogy a plazmoftízis jelensége bekövetkeznék, sőt még szaporodni is képesek, akkor hol van a külső környezet szabta létfeltételek alsó határa? E kérdésre



10. ábra. Az életkörülmények (A) két összetevőjének, a lét (a) és a pusztulás (b) feltételeinek összefüggése és hatása az életképességre (B)

kísérleteink nem tudtak választ adni. E tényeknek az összefüggését kíséreltük meg a *10. ábrán* felvázolni, amivel a biológiának azt a kézenfekvő törvényét kívántuk kifejezni, hogy a túlélés két fő tényezőtől függ.

1. A külső környezet által adott feltételektől, az *életkörülmények*től, amit A-val jelöltünk. Ez két összetevőre bontható: a létet biztosító feltételekre (a) és a pusztulást kiváltó feltételekre (b).

2. A belső, genetikailag meghatározott potenciális feltételektől, az *életképesség*től, amit B-vel jelöltünk. Ezek lehetnek az egyed számára előnyösek (e), és lehetnek hátrányosak (h).

Amint az ábrából látható: a lét feltételeinek (A, a) csökkenésével megjelennek a pusztulás feltételei (A, b), a két tényező összege állandó.

A túlélés hossza az A és B kölcsönhatásának függvénye. Minél kisebb a (b) és a (h), annál hosszabb lesz a túlélés és fordítva.

Következtetések

1. A *Candida*, *Geotrichum* és *Rhodotorula* genusba tartozó egyes gombafajok desztillált vízben hetekig, hónapokig életképesek maradtak a fajtól és a hőmérséklettől függően.

2. A vizsgált gombatörzsek e körülmények közt nemcsak túléltek, hanem kisebb-nagyobb mértékben szaporodtak is.

3. A morfológiai és a tenyésztési sajátságuk gyakran észlelt módosulása mellett a szénhidrát-fermentáló, valamint a szénhidrát- és nitrát-asszimiláló képességük nem változott.

4. A *Candida albicans* törzsek nyulakon vizsgált patogenitásukat még 1096 napos, desztillált vízben történt tárolás (18 °C) után is megőrizték.

5. A *Candida albicans* törzs alkalmas egy feltételezetten toxikus anyag általános citotoxicitásának meghatározására BDV-ben, kizárva számos zavaró körülményt.

6. Egyes baktériumfajok képesek desztillált vízben napokig élni. A túlélés ideje fajonként változik. Taxonómiailag közel állóknál is különbözhet. A baktériumkoncentráció befolyásolja a túlélés idejét.

E megfigyelések szükségesé teszik a plazmoftízis jelenségének újraértékelését membranológiai vizsgálatok alapján.

Irodalom

1. Ábrám, Z., Péter, M., Máthé, J.: Efectul citotoxic al cromului hexavalent asupra unei tulpini levurice (MH 29511). *Rev. Med. Farm.*, 1988, 44 (1–2), 83–86.
2. Castellani, A : The „Water Cultivation" of Pathogenic Fungi. *J. Trop. Med. Hyg.*, 1963, 66, 283–284.
3. Hartung de Capriles, C., Mata, S., Middelveen, M. : Preservation of fungi in water (Castellani): 20 years. *Mycopathologia.*, 1989., 106 (2) ,73–79.
4. Máthé, J., Péter, M., Boa, J., Mátyás, J., Kecskés, I., Máthé, L: Studies on the values and cytotoxicity of residual Al^{3+} ions after treating the drinking water with Aluminium Sulphate and polyaluminium chloride (BOPAC®) respectively. *6th European Magnesium Congress, Mai 13–14 1998, Budapest* (Abstract p. 87).
5. Odds, F. C.: Long-term laboratory preservation of pathogenic yeasts in water. *J. Med. Vet. Mycol.*, 1991, 29 (6), 413–415.
6. Péter, M., Sabău, M., Bedö, C., Péter, Z., Mihály, K.: Contribuţii la studiul incidenţei fungilor condiţionat patogeni în apă de râu. *Rev. Med.*, 1986, 32 (1), 71–76.
7. Péter, M., Péter, Z.: Studii experimentale privind persistenţa levurii Candida albicans în apă de râu. *Bacteriologia*, 1987, 4, 331–334.
8. Péter, M., Péter, Z.: Experimentelle Studien bezüglich der Persistenz einiger fakultativ pathogener Pilze im Flusswasser. *Zentralbl. Microbiol.*, 1988, 143, 523–528.
9. Péter, Z., Péter, M.: Experimental studies on the persistence in distilled water of certain conditional pathogenic fungi. *Arch. Roum. Path. Exp. Microbiol.*, 1989, 48 (3), 275–282.
10. Péter M., Péter Z., Pozsonyi, Á.: Potenciálisan patogén gombák túlélése vizes közegben kísérleti körülmények között. *Orvostud. Értesítő*, 1995, 67, 32–34.
11. Péter M., Heidenhoffer B.: Különböző baktérium- és gombatörzsek túlélése vizes közegben, kísérleti körülmények között, létfeltételeik alsó határán. *Orvostud. Értesítő*, 1998, 77, 190–193.

12. Péter, M., Péter, Z.: Metodă simplă pentru testarea citotoxicităţii bazale in vitro. *Bacteriologia,* 1998, 43 (1–2), 43–45.
13. Postgate, J. R., Hunter, J. R.: On the Survival of Frozen Bacteria. *J. gen. Microbiol.*, 1961, 26, 367–378.
14. Postgate, J. R., Hunter, J. R.: The Survival of Starved Bacteria. *J. gen. Microbiol.*, 1962, 29, 233–263.
15. Strange, R. E., Dark, F. A., Ness, A. G.: The Survival of Stationary Phase Aerobacter aerogenes Stored in Aqueous Suspension. *J. gen. Microbiol.*, 1961, 25, 61–76.
16. Zarnea, G.: *Tratat de Microbiologie generală*. Vol. II. Ed. Academiei R. S. R. Bucureşti, 1984, 378–383.

Papp László
az MTA rendes tagja

A legyek ritkaságáról

Elhangzott 1999. április 13-án

„Az alaposan kitaposott ösvények nem vezetnek sehová."
(Murphy törvénykönyvéből)

„A rendetlenség korlátos; a kérdés csak az, mekkora dobozban fér el."
(Papplaci)

A rendes tag székfoglalójában mindenkit szeretne meggyőzni arról, hogy munkabírása kivételes, és mágikus uralma van az idő fölött: az akadémikussággal reá zúduló feladatok mellett (alatt, között és azokon túl) is kiváló művelője maradt szakmájának. Persze nem minden eredmény egyformán előadható. Így tehát nem beszélhetek nappalaim és éjszakáim megrontójáról, a palearktikus legyek kézikönyvéről (az eddig megjelent két kötet összesen 1472 oldalon 552 táblán 3668 ábrával); az elmúlt 8 év alatt további 5 könyvet és 54 könyvrészletet és folyóiratcikket publikáltam (azt talán látják, hogy legalább szorgalmas vagyok). Nem egészen mellékesen az elmúlt 8 évben is a legyek abundancia-viszonyai foglalkoztattak: hazai középhegységi patakvölgyek, száraz birkalegelők legyein, pontszerű táplálékforrások légyguildjein, illetve sok egyéb gyűjtési napon szereztem további tapasztalatokat a legyek ritkaságáról.

A tanulmányozott objektumok a következők voltak:

Legelői marhalepények és egyéb trágyacsomók, istállók (szarvasmarha, ló, juh, baromfi) és trágyatelepek legyei (mindösszesen több mint 200 000 db); hazai gabonaföldek aknázólegyei; juhlegelők legyei (a referenciákat lásd Papp, 1993b).

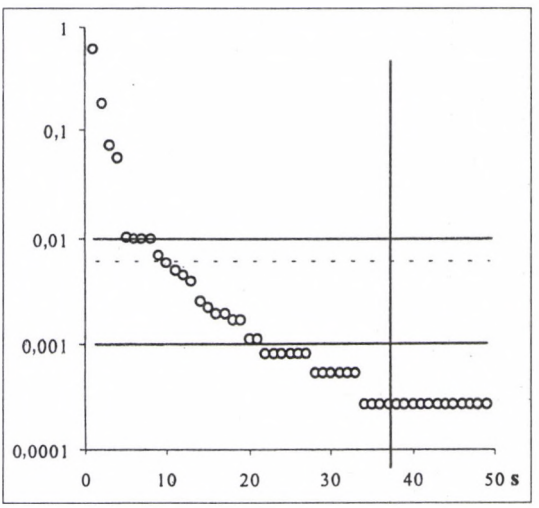
Az elmúlt 10 évben: középhegységi patakvölgyek: humánféces és almacefre (9191 + 9563 db) (Papp, 1993a és 1992); száraz birkalegelők: izolátoros számlálás trágyacsomókon (11 215 db) és légplakton „kiülepedése" (legyek: 18 949 db) (Papp, 1995; Papp–Ádám, 1996); pontszerű táplálékforrások légyguildjei középhegységi erdeinkben (16 000 db) (Papp, 1998b).

1984-től 1997-ig volt kollégám, Ádám László nemcsak a mintagyűjtések kivitelezésében, hanem a gyűjtőeszközök készítésében, a felvételezések tervének készítésében is segítségemre volt, amiért innét is köszönetet mondok.

A ritkaság mint fogalom csak most kezd divatos lenni az ökológiai irodalomban. Kevesebb, mint 5 éve, hogy a ritkaságról szóló első komolyan vehető, modern összefoglaló, Kevin Gaston (1994) könyve megjelent.

Mi jelent a „ritka", a „ritkaság"? Ha eltekintünk a köznapi jelentéstől (ami pedig milyen egyszerű!), az egyes irodalmi források egybevetésekor kiderül, hogy bizonytalan, homályos és főként nagyon viszonylagos, holott bizonyosan fontos fogalomról van szó.

Elemzésem végeredményeként az javasoltam, hogy operatív, gyakorlatilag könnyen meghatározható értelmet tulajdonítsunk a ritkaságnak. E megfontolásból ered javaslatom, hogy 1-1 mintában az 1%-, 0,5%- vagy 0,1%-os, arbitrálisan választott határ alatti frekvencián kimutatott fajokat tekintsük ritkának, vagy a domináns faj frekvenciájának 1%-, 0,5%- vagy 0,1%-a legyen a határ; hogy konkrét esetben melyiket választjuk, függhet a vizsgálatok céljától, illetve a vizsgált taxonómiai csoporttól. Sajnos Gaston egyébként sok tekintetben kitűnő könyvében éppen a ritkaság definíciója gyakorlatilag használhatatlan, amelyből furcsa ellentmondások következnek. Az ő definíciója szerint: a fajok abundanciájának vagy elterjedési területük nagyságának első kvartilisénél van a használható határpont („that a useful cut-off point is the first quartile of the frequency distribution of species abundances or range sizes"), azaz a fajok 25%-a esik bele. Engedjék meg, hogy részletes kritika, a lehetséges bonyodalmak ismertetése helyett csak egy saját példán vessem össze definícióinkat.



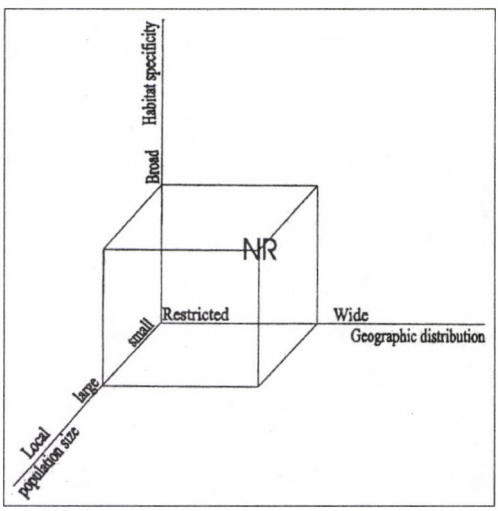
1. ábra. Egy tanzániai elefántürüléken gyűjtött légyminta frekvenciaeloszlása (s: a fajok frekvencia-sorrendje). A két vízszintes vonal az összes egyed 1%-át és 0,1%-át, a szaggatott a domináns faj egyedszáma 1%-át mutatja. A függőleges vonal a Gaston-féle definíció szerint az utolsó quartilist vágja le

Az *1. ábrán* Afrikában elefánttrágyán fogott egyetlen

légyminta frekvenciaeloszlását mutatom be. A 49 légyfajt (összesen 3677 példány) frekvenciájuk szerint rendeztük a dominánstól a ritkák felé, a frekvenciák logaritmikus skálán vannak megadva. A 2 vízszintes vonal az 1%-os és a 0,1%-os relatív gyakorisági határt jelzi, a szaggatott vonal a domináns faj frekvenciájának 1%-át. A függőleges vonal a Gaston által javasolt ritkaság-kritérium az első (e formában az utolsó) kvartilisnél, amely azt eredményezné, hogy a szingletonok egy része ritka, a másik része nem!

Az szeretném hangsúlyozni, hogy a frekvenciáknak a gyakoritól a ritka felé *kontinuumként való interpretációját a ritkaság okainak felderítésére serkentő, és nem hátráltató módnak tekintem.* A javasolt kritériumnál azt a körülményt, hogy a kutató határozza meg a frekvenciaszintet, amely alatt ritkának tekinti a fajpopulációkat, elkerülhetetlennek tartom.

Azt gondolom, Deborah Rabinowitz (1981) munkája a növények ritkaságának 7 formájáról az első fontos mérföldkő a ritkaság tanulmányozásában (a korábbi cikkek, könyvek kvalitatív szóözöne semmivel nem vitte előbbre tudásunkat). Mivel igen ismert cikkről, könyvrészletről van szó, itt nem ismétlem meg, ellenben kiindulópontként használom bizonyos általánosításra. Ha a „három tulajdonságot" három kontinuumként fogjuk föl, és módosítjuk a „helyenként nagy" lokális populációnagyságot „nagy"-ra, 3 dimenziós fázisteret vagy inkább egy kockát kapunk. Ezt neveztem „Debóra kockájának" (*2. ábra*). Könnyű belátni nemcsak azt, hogy globálisan gondolkodva a kockának csak 1 negatív (nem ritka fajokat megjelenítő) sarka van, de azt is, hogy nagyszámú pont van a kocka oldalain, és rendkívül sok a belsejében is, amely ritka fajokat reprezentál. Nem szükséges mondanom, hogy találhatunk további olyan tulajdonságokat, amelyek ugyanilyen megfontolásokat tesznek lehetővé.



2. ábra. Debóra kockája (meghagytuk az eredeti szóhasználatot; magyarázat a szövegben)

Amint mondtam, a ritkaság interpretálásában rengeteg konfúziót találhatunk. Ezek jó részét Gaston elemzi is. Csak említem Hanski „core-and-satellite" fajmodelljét (Hanski, 1982; néhány további megfontolást lásd Nee et al., 1991), amelyet mint ritka-

abundáns kontinuumot magyaráztak félre, a szerző eredeti elgondolásával ellentétben.

Véleményem szerint a zűrzavar egyik fő oka, hogy még ugyanazon érvelésben is hiányzik *a ritkaság ökológiai és evolúciós értelmezésének megkülönböztetése. Nagyon fontosnak tartom e megkülönböztetést. A ritkaság kétféle értelmének inkongruenciája számos ok következménye,* például, hogy nincs közvetlen összefüggés (direkt korreláció) a lokális ritkaság *és* a niche-dimenziók, a populációk átlagos mérete és a földrajzi elterjedés nagysága között, amint azt Debóra kockáján láttuk. Következésképpen két definícióm:

A ritkaság ökológiai fogalma nem takar többet, mint alacsony relatív gyakoriságot mintáinkban, *bármilyen okból.* A határpontot, a ritkaság kritériumát praktikus szempontok alapján a kutató határozza meg.

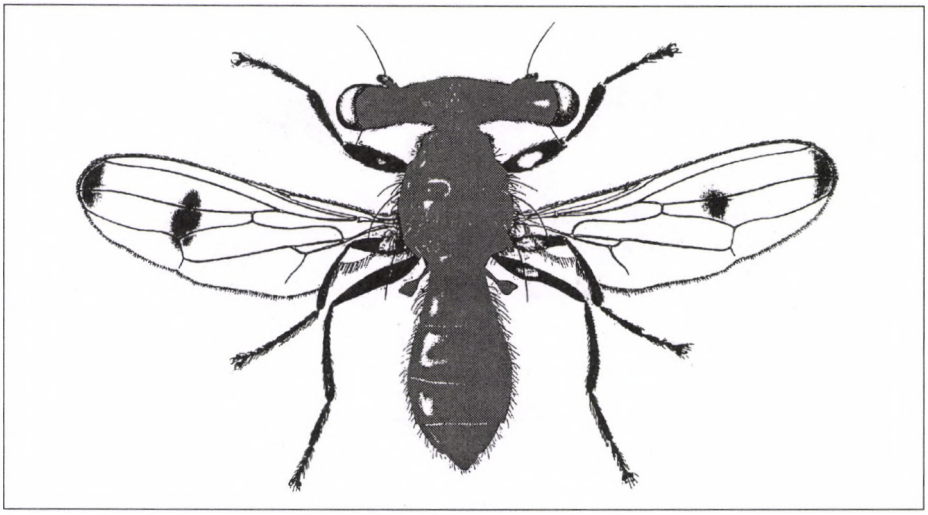
A ritkaság evolúciós (evolúcióbiológiai) fogalma azt jelenti, hogy a faj aktuálisan és globálisan alacsony egyedszámban létezik. A kétféle ritkaság ritkán esik egybe, példáit leginkább a kihalás előtt álló fajoknál találjuk. (A kocka azt is segít megmutatni, hogy Rabinowitz-ék [1986] ritkaságfogalma evolúcióbiológiai, és nem ökológiai). Rozenzweig (1995) nagyszerű könyve címének parafrázisaként beszélhetnénk a „ritkaságról térben és időben".

A fenti okok miatt a ritkaságot minden fajra és minden konkrét esetre interpretálni kell, mivel igen határozott véleményem szerint csakis konkrét esetekre értelmezhető. Egy ilyen interpretációhoz azonban elégséges információval kell (kellene) rendelkeznünk az adott faj bionómiájáról, fenológiájáról és egyéb tulajdonságairól. Néhány gondolati lépés beiktatásával könnyen megmutatható, hogy az egyes esetekben *ökologice* ritkának talált és a stabilabb, statikusabb evolúcióbiológiai értelmű ritkaság között az a döntő különbség, hogy az adott névvel illetett faj *„tud-e"* bárhol gyakori lenni. Erre alább még kitérek.

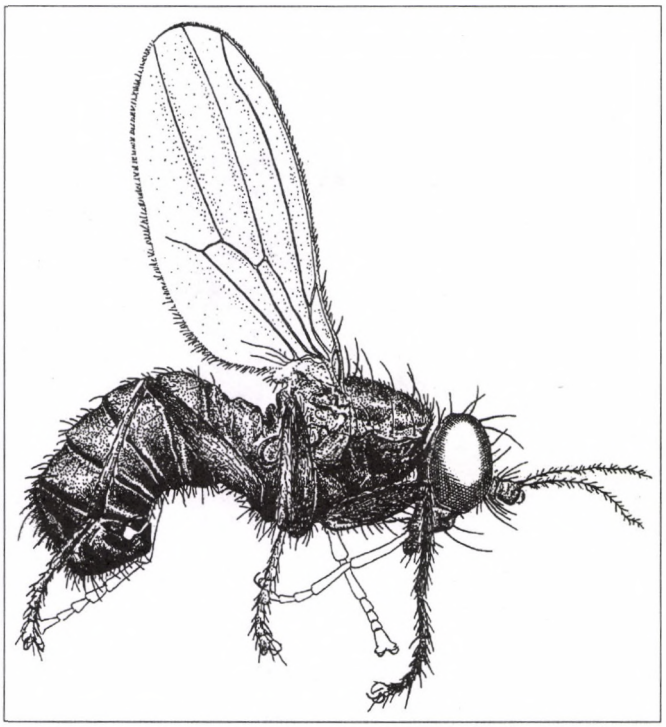
A következő öt ábrán néhány példát mutatok egyes ritka légyfajokról. A legritkább legyet nem tudom megmutatni, ugyanis nagyon-nagyon sok legritkább van: ezek azok, amelyek egyetlen példányban ismeretesek.

Magyarországi példák (*Sphyracephala europaea*: *3. ábra*, *Subpelignus hortobagyensis, Pseudopomyza atrimana*: *4. ábra*); trópusi példák (*Tauromima mountwilhelmi*: *5. ábra*, *Reunionia unica*: *6. ábra* stb.); a legmeglepőbb felfedezés az elmúlt években: *Nidomyia cana* (*7. ábra*).

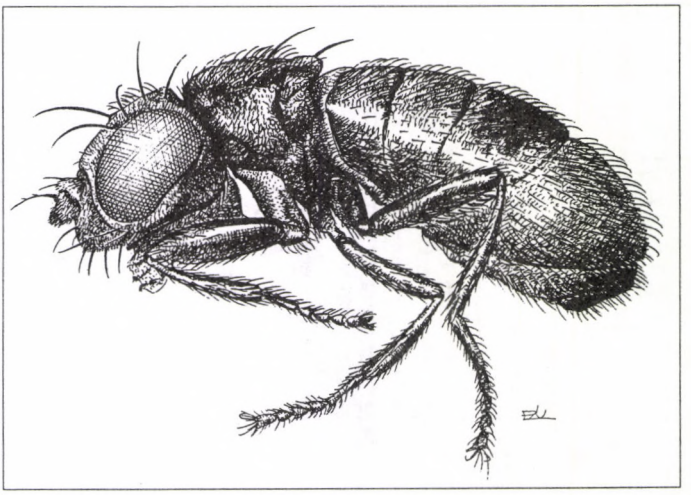
A taxonómus gyűjtő mindig az ún. ritka fajokat keresi. Ez azonban nem öncél, hanem a referenciaalap, a gyűjtemények fejlesztését szolgálja. *Az állítólag létező, még ismeretlen állatfajok óriási többségének azonban még egyetlen példánya sincs begyűjtve.* Levelező tagi székfoglalómban (Papp, 1993b) megmutattam, miért kevés a ritka fajok képviselője gyűjteményeinkben. Taxonómiai ismeretalapunk erősen sztochasztikus! A gyakori fajoknál csak az a véletlen szerepe,



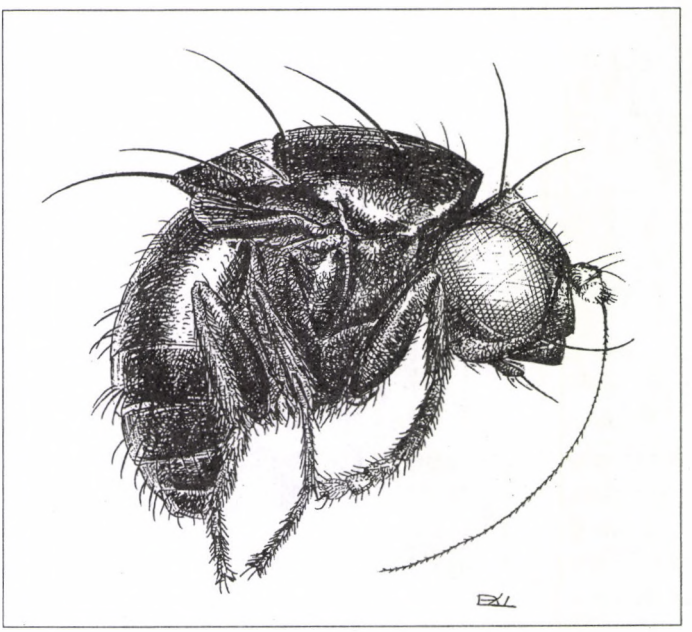
3. ábra. Sphyracephala europaea *L. Papp et Földvári: a trópusi-szubtrópusi* Diopsidae *légycsalád első európai képviselője; Szegedről, a Maros árteréről írtuk le (Papp et al., 1997)*



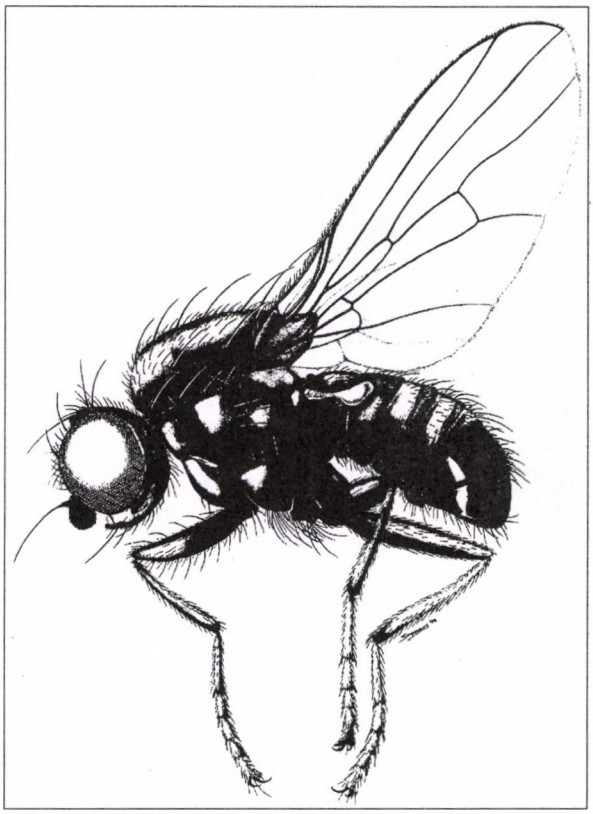
4. ábra. Pseudopomyza atrimana (Meigen), *hím; a Pseudopomyzidae család egyetlen hazai képviselője. Hazánkban egyetlen példányát fogtam 1980-ban*



5. ábra. Tauromima mountwilhelmi *L. Papp, a „legritkább" légyfajok egyike: a genus egyetlen ismert fajának egyetlen ismert példánya. Balogh János gyűjtötte*



6. ábra. A „legritkább légy" cím egy másik jelöltje: Reunionia unica *L. Papp (testhossza 1,1 mm.)*



7. ábra. A Nidomyia cana *L. Papp, 1998 nemcsak eddig ismeretlen új faj, hanem új nemet és új tribust is képvisel. A Kiskunság déli részén ragadozómadár-fajok fészkében él (testhossza 2,5–3 mm)*

hogy mely példány került a gyűjteménybe. A kevésbé gyakoriaknál már valószínűleg az is véletlenszerű, hogy a konkrét gyűjtőhelyek közül éppen honnét került be. Az igazán ritka fajok hosszú soránál – és a trópusiakra vonatkozóan ez fokozottan igaz – az is véletlenszerű, hogy éppen a konkrét fajból fogtunk egy vagy néhány példányt, míg az ugyanott és ugyanakkor jelen lévő sok egyéb ritkaságból egyetlenegyet sem. Mivel a ritka légyfajok jó része mégis-csak speciális életmódú, igen nagy jelentősége van a sok lokális ponton (sok izolátumban), speciális módon végzett gyűjtéseknek. Itt utalok levelező tagi székfoglalómra, amely *éppen ezért* „A légyfogás elmélete" alcímet viselte.

Ritka fajok meglepő felfedezéséről igen hosszan tudnék beszámolni. A *Paramyia* genust a Palaearktikumból először hazánkban mutattam ki egyet-

len, az Aggteleki Nemzeti Parkban fogott példányra alapozott új faj alapján; több mint 100 példányát fogtam az orientálisnak hitt *Desmometopa microps* fajnak; mára már többszáz példányát fogtam egy új *Periscelis* fajnak Budapest legszemetesebb külvárosi erdejében, ugyanott Európára újként kimutattam a *Chymomyza procnemoides* észak-amerikai (nearktikus) *Drosophilidae* fajt. Egyetlen, Szendehely határában fogott hím példány alapján írtam le a *Cremifaniidae* légycsalád harmadik (2. európai) faját. Ha valaki közleményt nyújtana be „Újabb pingvinfajok a kongói őserdőből" címmel, nemcsak kutatói kompetenciáját kérdőjeleznék meg. Néhány hónappal ezelőttig pedig úgy tudtuk, a *Prosopantrum* legyecskék előfordulási területe a pingvinekével majdnem azonos, sőt még szűkebb is. Még az idén megjelenik azonban közleményem 3 új, a trópusi Afrikából származó *Prosopantrum* fajról.

További példák emlegetése helyett megnéztem az egyes nagyrégiók légykatalógusaiban, mekkora azon fajok aránya, amelyeket egyetlen példányban, illetve esetleg több példányban, de csak egyetlen helyről ismerünk.

Az afrotropikus *Psilidae* 43 ismert faja közül 39, az afrotropikus trágyalegyek (*Sphaeroceridae*) kb. 320 faja közül kb. 210, az orientális *Heleomyzidae* 11 faja közül 9, a *Curtonotidae* 12 faja közül 7, a *Milichiidae* 40 faja közül 23, az orientális régióban élő, kártevőként is fontos aknázólegyek (*Agromyzidae*) fajainak fele (268 vs 138) csak egyetlen lelőhelyről van dokumentálva.

A gyakran nekem szegezett kérdés: mit mondhat a legyész, ha állatföldrajzról van szó? Nem tudok okosabb lenni, mint 8 évvel ezelőtti székfoglalómban: elsősorban a fajok képviseltségének/jelenlétének hiányával operáló indexeket utasítom el: az abszencia értékelhetetlen. A legkomolyabban figyelembe veendő intelem pedig, hogy bizonyos gyakoriság alatti fajpopulációk elterjedéséről nem érdemes kijelentéseket tenni.

Azt hiszem, az eddigiek alapján kitalálható válaszom arra a kérdésre, hogy mi a ritkaság helyes megközelítése. *Igen*, az a meggyőződésem, és az alapfogalomból adódik, hogy a ritkaságot csakis kvantitatív módon értelmes megközelíteni.

Az elmúlt években a könyvírás, könyvszerkesztés, sok egyéb elfoglaltság mellett – sokszor messzi azokon túl – a kvantitatív eljárások foglalkoztattak (a mindig nagyon érdekes gyűjtés, mintagyűjtés, terepi munka már a szórakozás kategóriájába esett). Bár a hazai zoológusok közül bizonyosan én közöltem az első taxon-frekvenciagörbét (1992-ben csonkított lognormálist, a marhalepényekben fejlődő legyekről), statisztikai tudásomat elégtelennek tartottam arra, hogy korábbi adataimat elégséges szinten feldolgozzam, vagy hogy tovább tudjak lépni a legyek kvantitatív cönológiájában. Nagyon nagy szerencsém volt, mert Izsák János személyében kitűnő partnert sikerült találnom. Eddigi közös publikációink jegyzéke egy egész oldalt tesz ki.

Először különféle diverzitási indexek numerikus tulajdonságairól (azok érzékenységéről, konfidenciájáról) készítettünk közleményt (Izsák–Papp, 1994) almacsalétkes *Drosophilidae*-mintáim elemzésével. A mai témám szempontjából különösen azok az indexcsaládok érdekesek, amelyek az indexparaméter változtatásával érzékennyé vagy érzéketlenné tehetők a ritka fajok frekvenciáinak hatására, illetve megmutatható, hogy az egyes indexek mely frekvenciatartományban mennyire érzékenyek.

A következő munkánk (Izsák–Papp, 1995) a kvadratikus entrópiaindexek alkalmazása volt, szintén *Drosophilidae*-mintákra. Ez az index az összes, mostanában elterjedt diverzitásindexszel ellentétben nemcsak a frekvenciákat, hanem az egyes elemek minőségét is figyelembe veszi azoknak egymástól való taxonómiai, életmódbeli stb. távolságain keresztül.

Régi tervem vált valóra, amikor olyan szimulációs modellt építhettünk, amellyel generált fajszámokat terepi adataimmal és más fajszámbecslő eljárásokkal vethettünk össze (Papp–Izsák–Ádám, 1998). Ezt részletesebben ismertetem. Ennek a munkának a melléktermé ke (higgyék el, tényleg melléktermé ke) eddigi leghíresebb cikkünk, amely az *Oikos*ban jelent meg, és amelyben e szimulációs modelleken végzett numerikus experimentáció révén mutattuk meg, hogy a Raunkiaer-féle, az előfordulási osztályokban tapasztalt bimodalitásnak nincs biológiai relevanciája, hanem az a csonkított lognormális vagy a logaritmikus sorozateloszlás egyenes következménye (Papp–Izsák, 1997).

Foglalkoztunk a diverzitási és koncentráltsági indexek összehasonlításával is (Izsák–Papp, 1998a). Erre is visszatérek még egy mondatban. Közleményt írtunk egy érdekes és értékes hasonlósági index, az ESS alkalmazásáról is, amelyet majd röviden ismertetek (Papp–Izsák, 1999). Végül társszerzője vagyok egy olyan közleménynek is, amely az ökológiában használatos diverzitási indexek és a biodiverzitási mértékek összekapcsolását tárgyalja (Izsák–Papp, 1998b).

Úgy tartom, hiba lett volna, ha előadásomban a kvantitív módszereket illetően részletekbe mennék, vagy valamennyi munkánkat ismertetném. Engedjék meg mégis, hogy munkáink néhány eredményét megmutassam.

Nemcsak fejtegetéseim, hanem a kvantitatív feldolgozás is lehetőleg szigorú protokoll szerint végrehajtott terepi mintagyűjtésekre alapul. Itt a száraz birkalegelőkön az egyes trágyacsomókon izolátoros számlálással nyert mátrix *részletét* mutatom (*1. táblázat*). Miután 122 légyfajt találtunk, a mátrixnak 122 sora van. A 32 oszlop mindegyike 20-20 izolátor összegzett adatait jelenti. Egy „nagyítás" (*2. táblázat*), amely csak a kunszentmiklósi mintákat és a kis trágyalegyek családja fajai egy részének egyedszámait mutatja. Egy-egy oszlop

1. táblázat

Hazai száraz birkalegelők ürülékcsomóin izolátorokkal gyűjtött kétszárnyúak táblázatának részlete

	FP920603	FP920603	FP920916	FP921006	VB920513	VB920526	VB920528	VB930525	VB930609	VB930630	VB930914	KSZ910926	KSZ920519	KSZ920601	KSZ920616	KSZ920923	KSZ921013	KSZ930519	KSZ930602	KSZ930615	KSZ930622
Cecidomyiidae sp. 1.	3	0	1	0	2	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1	0	1
Sciariade sp. 1.	0	0	0	0	1	1	1	0	0	1	0	1	3	0	1	0	0	0	0	0	0
Chironomidae sp. 1.	0	0	1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2	0	7	2	0	1	0
Chironomidae sp. 2.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Chironomidae sp. 3.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Culicoides sp.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ceratopogoniade sp.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Bibio hortulanus	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dilophus antipedalis	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dilophus febrilis	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
Ectaetia clavipes	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Coboldia fuscipes	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0
Scatopse notata	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Swammerdamella brevicornis	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Crossopalpus aenescens	0	0	0	0	0	0	0	0	2	8	4	0	0	0	0	0	0	0	2	4	3
Crossopalpus flexuosa	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Crossopalpus humilis	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	1	0
Crossopalpus nigritella	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Drapetis assimilis	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Drapetis flavipes	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	10	0	0	0	5	2	3	0
Trachydromia brevipennis	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

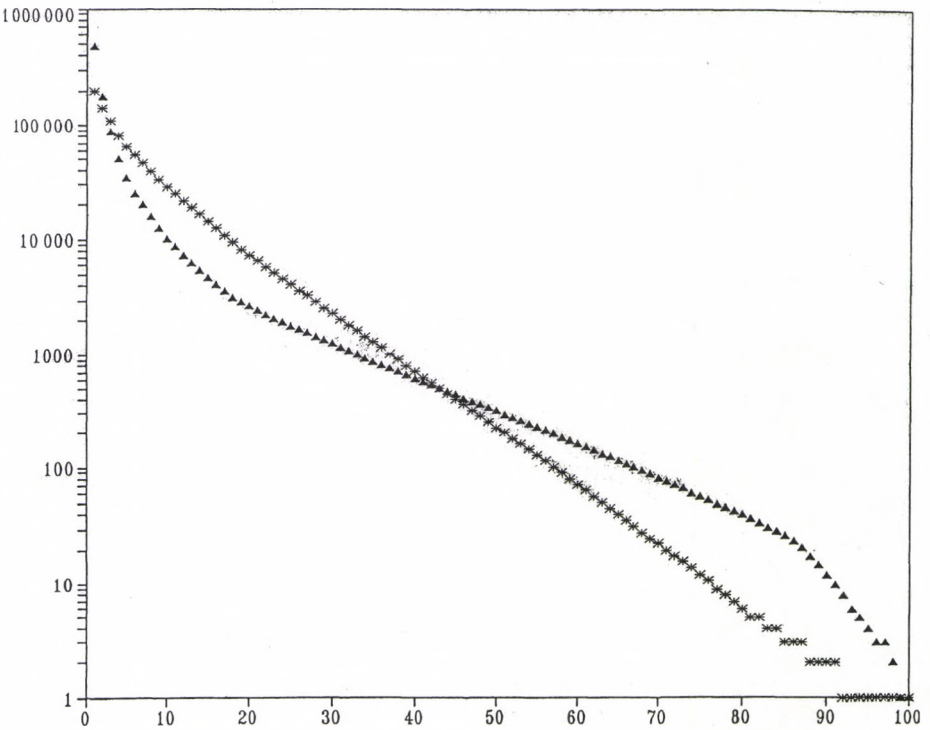
2. táblázat

Az 1. táblázat egy nagyítása: a kunszentmiklósi mintákban talált kis trágyaelegyek fajainak egy része

Species	KSZ 910926	KSZ 920519	KSZ 920601	KSZ 920616	KSZ 920923	KSZ 921013	KSZ 930519	KSZ 930602	KSZ 930615	KSZ 930622	KSZ 930910
Sphaerocera curvipes	0	2	0	0	0	0	4	0	0	0	0
Ischiolepta pusilla	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Ischiolepta vaporariorum	0	1	0	0	0	0	7	0	0	1	0
Lotobia africana	4	0	1	2	0	2	0	3	3	16	1
Lotobia pallidiventris	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0
Crumomyia nigra	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Lotophila atra	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Copromyza equina	0	2	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Norrbomia costalis	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Norrbomia hispanica	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Norrbomia sordida	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Norrbomia somogyii	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

gyűjtései csak néhány órát, ám az identifikációval együtt akár több napot is igénybe vettek.

A szimulációs modell működését megpróbálom képszerűen leírni. Képzeljünk el egy nagy urnát, amelybe százféle golyót teszünk! Ilyen sokféle színt nehéz volna megkülönböztetni, ezért írjunk a golyókra számokat. Tegyünk az urnába pl. 1 millió golyót úgy, hogy a legnagyobb számban beletett golyókra 1-et, a második leggyakoribbra 2-őt írunk, és így tovább; a századik féléből már csak 1 db golyó kerül az urnába. Természetesen akkor teremtünk hivatkozási alapot, ha az egyes féleségek frekvenciájának eloszlása (a frekvenciavektor) a lehető legpontosabban illeszkedik egy-egy ismert eloszláshoz. A *8. ábrán* egy csonkított lognormális és egy logaritmikus sorozateloszláshoz igen jól illeszkedő frekvenciasor van ábrázolva a frekvenciák nagyságának csökkenő sorrendjében. Az y tengely logaritmikus beosztású. Keverjük el a golyókat, hogy csak a véletlen szabja meg az eredményt; majd húzzunk az urnából meghatározott számú golyót, és nézzük meg, melyik féleségből mennyi került pl. 500 kihúzott közé. A számítógép jó szoftverrel ezt persze igen gyorsan és tetszőleges alkalommal megteszi (az urnahasonlatra utalva:



*8. ábra. A numerikus experimentációs cikk (*Oikos, *79, 1, 191–194) két szimulációs modellje: egy lognomális (M480362, háromszögek) és egy logaritmikus sorozatú (M199112, csillagok)*

visszatevéses módon). 50 és 100 „fajos" modelleket szerkesztettünk más-más frekvenciákkal, majd 250, 500 és 1000 egyedet választattunk 200-szor, 100-szor, illetve 50-szer. Az egyes modelleket vezető frekvenciájuk alapján azonosítottuk, pl. az előbb bemutatott csonkított lognormális modell az M480362-es, amelyben 100 fajból az 1 millió között a leggyakoribból 480 362 egyed van.

Az előfordulási osztályokban tapasztalható bimodalitás vizsgálatára két 50 fajos és egy 100 fajos csonkított lognormális, valamint egy 100 fajos logaritmikus sorozatmodellt (*8. ábra*) 20-20 tesztben futattunk, 1-1 tesztben összesen 50 000 golyót húztunk (azokat persze 250, 500 vagy 1000 kihúzása után „visszatettük és elkevertük").

Úgy gondolom, bebizonyítottuk, hogy javasolt új eljárásunk még az egyébként értékes ES(m) fajszámbecslési eljárásnál is jobb (*3. táblázat*, vö.: *4. táblázat*). Amikor a modelleket fajszámbecslésre használtuk, annyi golyót

húztunk ki 1-1 rekordként, amennyi példányt a terepen fogtunk. Ezt azonban 100-szor végeztettük el a géppel, így átlagot, minimum- és maximumértékeket tudunk megadni (*4. táblázat*).

3. táblázat

A várható fajszám (ES(m)) értéke és a talált fajszám egybevetése a kunszentmiklósi mintákban (bővebben: Papp et al., 1998)

	n	S_0	Community					
			KSZ 20		KSZ 21		M 305262/100	
KSZ 910926	20	12	8	A	6	A	9	A
KSZ 920519	78	24	16	A	12	A	16	A
KSZ 920601	175	22	23	*	17	A	22	*
KSZ 920616	68	19	15	A	11	A	15	A
KSZ 920923	8	6	5	*	4	A	5	*
KSZ 921013	48	12	12	*	9	A	13	*
KSZ 930519	543	25	40	F	30	F	31	F
KSZ 930602	4733	24	–		–		53	F
KSZ 930615	183	24	24	*	18	A	22	*
KSZ 930622	212	19	26	F	19	*	23	F
KSZ 930910	41	11	12	*	9	A	12	*
KSZ 930916	37	15	11	A	8	A	12	A
KSZ 930928	472	20	37	F	28	F	30	F
KSZ 931013	980	20	52	F	40	F	37	F
KSZ 940519	751	36	46	F	35	*	34	*
KSZ 940602	107	23	19	A	14	A	18	A
KSZ 940608	226	24	26	*	20	A	24	A
KSZ 940614	135	18	21	F	15	A	20	*
KSZ 940615	339	21	32	F	24	F	27	F
KSZ 940621	182	23	24	*	18	A	22	*
KSZ 940628	343	23	32	F	24	*	27	F

(n: egyedszám, S_0: talált fajszám, A: alulbecsült, F: felülbecsült, *: „jó" becslés: a különbség ≤ 0,1 x a két érték nagyobbika)

4. táblázat

Szimulációs eredmények: Modell 305262/100 és Modell 480362/100. A fajszámok átlaga, minimuma és maximuma 100-100 szimulált mintában

Modell 305262/100

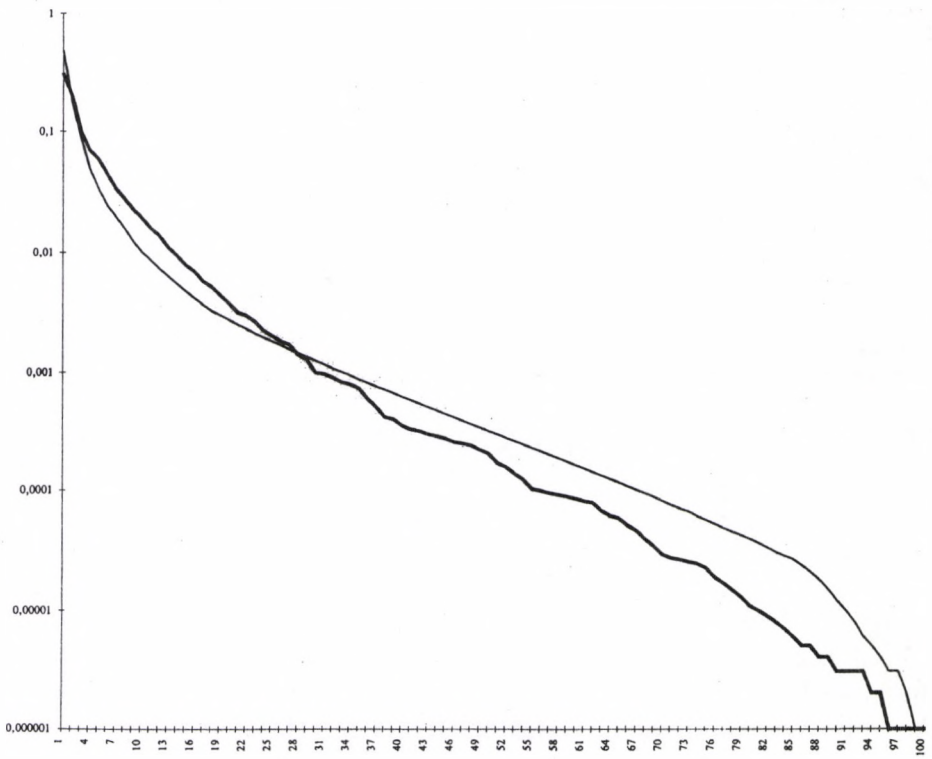
	n	S_0	Átlag	min.	max.	S*
FP 920603	348	34	27,23	22	32	39,8
FP 920603	208	23	23,69	17	29	46,6
FP 921006	45	17	12,83	8	19	19,0
VB 920528	289	28	25,65	20	31	71,5
VB 920513	114	27	19,12	13	27	47,7
VB 920526	130	27	19,96	16	26	41,2
VB 930525	130	15	19,96	16	26	218,7
VB 930630	88	20	16,95	12	21	22,7
VB 930914	47	15	13,09	8	19	17,2
KSZ 920519	78	24	16,06	10	21	28,8
KSZ 920601	175	22	22,25	16	29	61,1
KSZ 920615	183	24	22,71	18	30	44,3
KSZ 930622	212	19	23,25	18	29	32,1
KSZ 930916	37	15	11,73	8	17	18,6
KSZ 940621	182	23	21,87	16	27	43,3

Modell 480362/100

	n	S_0	Átlag	min.	max.	S*
KSZ 920601	175	22	20,94	16	28	61,1
KSZ 930519	543	25	33,17	25	41	72,7
KSZ 930615	183	24	21,67	14	27	44,3
KSZ 930622	212	19	22,92	17	32	32,1
KSZ 930928	472	20	31,44	25	37	122,6
KSZ 940519	751	36	37,51	29	46	54,6
KSZ 940615	339	21	27,73	21	34	210,7
KSZ940628	343	23	27,55	21	34	nem számított

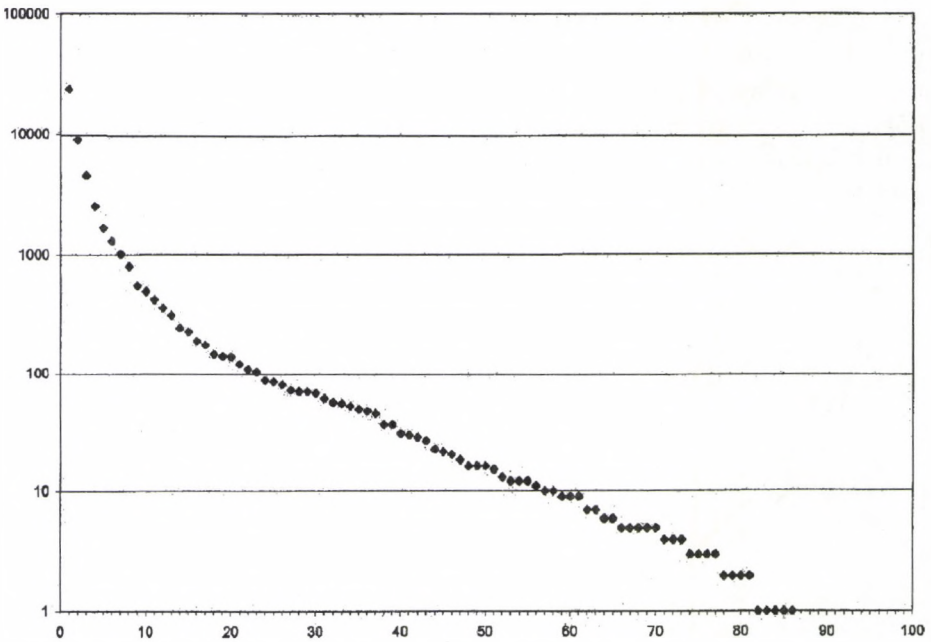
(S_0: talált fajszám, S* az illesztési tesztből)

A felhasznált két modell nemcsak a vezető frekvenciában, hanem a középső (50. faj) frekvenciájában és a görbék középső, közel egyenes, alfa-szakasza meredekségében is eltér (*9. ábra*). Az elemzést az befolyásolja, hogy a kettő közül melyik frekvenciaeloszlást tartjuk valószínűbbnek a természetben. A szimulált fajszámoktól való *lényeges* eltérés az adott természetes szituációban a fajösszetételben a véletlentől való *lényeges* eltérést, azaz szisztémás okot jelenthet.



9. ábra. A fajszámbecslésnél használt két modell (M 480362/100, vékony vonal és M 305262/100, vastagabb vonal) frekvenciaeloszlása

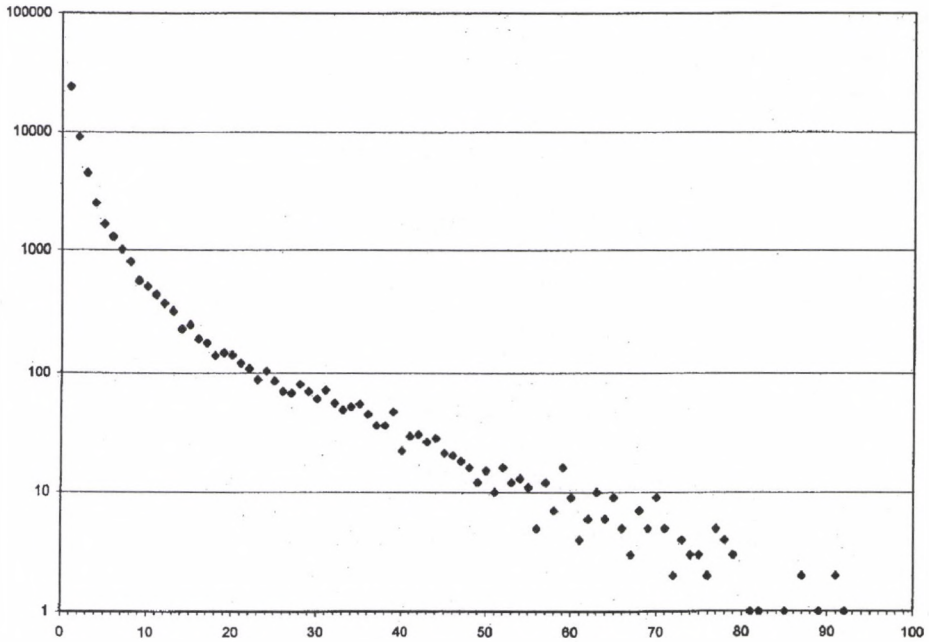
Hangsúlyozom, hogy munkánk a módszertani lehetőségre mutat rá, egy-egy mintasorozat elemzésekor tehát a fajszámban, a vezető frekvenciában, a középső (50. faj) frekvenciájában és a görbék középső, közel egyenes, alfa-szakasza meredekségében különböző modelleket kell szerkeszteni. Ez nagy munka, ezáltal azonban a közösségeknek a természetben lévő valódi fajösszetételére vonatkozó olyan utalásokat nyerhetünk, amelyeket egyelőre másként nem, és amelyek igen értékesek.



10. ábra. Az M480362 modellben 500-500 egyedet „húztunk" 100 alkalommal (összegyedszám 50 000), majd „csaltunk": a fajokat egyedszám szerint sorba rendeztük. Sajnos, szükségképpen így járunk el minden terepi munkánkban

Eddigi közleményeinkben nem hangsúlyoztuk ugyan, de számunkra nyilvánvalónak tűnik, hogy a nagy fajszámú (diverz) közösségekkel dolgozó, a mintavételek száma és a begyűjthető egyedek száma tekintetében objektív körülmények (munkaidő, asszisztencia, pénz) által korlátozott kutatók korábbi gyakorlatukban nagyon sok helytelen következtetést vontak le, mert hagyták magukat becsapni Természet anyánk nagy véletlenjátéka által.

Alább az M480362-es modell 500-500 egyedszámmal való szimulációs adatait használom. Az 1. széria („test") 100 recordjának összegzésével kapott 50 000 példány frekvenciáit tüntetem föl az előbb bemutatott módon (*10. ábra*). Ha a modell frekvenciagörbéjét ráfektetjük, az „Anya gyermekével; kiköpött anyja" szituációt látunk. *Az egész nem igaz*! Ha ugyanis a szimulált frekvenciákat az eredeti fajsorrendben tüntetjük föl, olyan csúnya képet kapunk, mint a *11. ábra*. Már a 14-15. helyeken csere történne, lejjebb a véletlen egészen más sorrendet mutat, mint az eredeti volt. Pedig hát mi is mindig így járunk el, ha a valóságos adatainkat ábrázoljuk!



11. ábra. Ugyanezen eredmény, ha megtartjuk a fajoknak a modellben rögzített sorrendjét. Már a 14–15. helyen csere történik stb.

Számomra világos, hogy mindenki, aki eddig az egymást követő évek mintáinak fajösszetételét – a legegyszerűbben – a fajazonossági (Jaccard-) indexszel hasonlította össze, és a talált alacsony azonosságot „fajcsere"-ként interpretálta, tévedett. E modell 1–4. 100-as „test"-jéből egymás alatti párként, de egyébként véletlenszerűen választott 10 rekordpárnak számítottam ki a Jaccard-indexét (*5. táblázat*). Az 500 egyed 23-tól 37-ig változó számú fajt képviselt (a 100 helyett), a Jaccard-értékek pedig 0,405 és 0,591 közé estek. A régi szép cönológus-világ bonyolódni látszik: a feltételezett fajkészlet fajszámával és – tipikus esetben lognormális – frekvenciaeloszlásával egyező szimulációs modell adataiból kapott Jaccard-értékek és az azoktól szignifikánsan el nem térő természetbeli értékek bizony azt jelzik majd, hogy a természetben egyik évről a másikra a véletlen változásokon túl nem történt semmi (legalábbis mi nem találtunk semmit).

Az ESS („expected species shared") hasonlósági index, amelyet talán „közösként várható faj"-nak fordíthatunk magyarra, számomra igen érdekes, mert paraméterének beállításával változtatható az érzékenysége a ritka fajok előfordulására.

5. táblázat

Jaccard-index (fajazonosság)-értékek

M480362 modell 500 egyed, 10 recordpár 23–37 faj $\mathbf{J_{i,i+1} = 0{,}405–0{,}591}$
Száraz birkalegelők, 20-20 izolátor összege Kunszentmiklós, május 19-én: 1992: 78 légy, 24 faj, 1993: 543 légy, 25 faj, 1994: 744 légy, 36 faj $\mathbf{J_{2,3} = 15/34 = 0{,}44}$ $\mathbf{J_{2,4} = 17/43 = 0{,}40}$ $\mathbf{J_{3,4} = 15/46 = 0{,}33}$
Ugyanott, egymást követő napokon (1994. jún. 14. és 15.) 14.: 135 légy, 18 faj, 15.: 339 légy, 21 faj $\mathbf{J_{1,2} = 11/28 = 0{,}39}$
Két, 20-20-as sorozat egymás mellett (Forráspuszta, 1992. jún. 3.) 1: 348 légy, 34 faj; 2: 206 légy, 23 faj $\mathbf{J_{1,2} = 18/39 = 0{,}46}$

Szemléletesen úgy mutatható be, hogy két készletből véletlenszerűen, azonos számú egyedet fogunk ki (ez a szám az *m* paraméter), amely 1-től a kisebbik készletünk fele egyedszámáig választható, és megnézzük, hogy abban hány közös fajt találtunk. Mi a száraz birkalegelők trágyacsomókon végzett izolátoros légyszámlálás és a légplankton tálcsapdákban való „kiülepedése" légyadatait hasonlítottuk össze. Izsák János ötlete alapján az egymás után következő gyűjtőnapok adatain dolgozva tapasztalatot nyerhettünk a trágyacsomók és a légplankton legyei fajösszetételének stabilitására vonatkozóan. Előbb a képletek, majd a kiszámított értékek (*6. táblázat*), illetve az m = 20 és az m = 50, azaz a ritka fajokra legérzékenyebb paraméterű index számadatainak ábrázolása (*12. ábra*: A–D).

$$ESS(A,B,m) = \sum_i (1-(1-p_{Ai})^m)(1-(1-p_{Bi})^m),$$

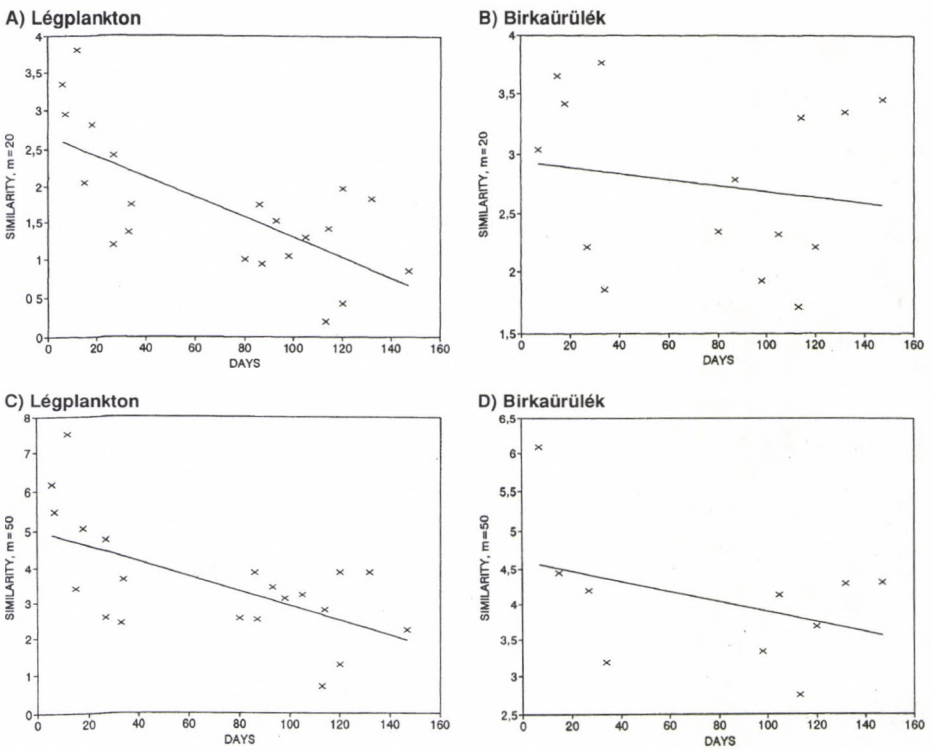
ahol p_{Ai} és p_{Bi} az i-edik faj előfordulási valószínűségének várható értéke az *A* és a *B* mintában (m = 1, 2,...)

6. táblázat

Az „expected species shared" értékei a légplankton és a birkaürülék izolátoros légymintáinak párjain és az önhasonlóság értékei

ΔD	Légplankton			Birkaürülék		
	m = 1	m = 20	m = 50	m = 1	m = 20	m = 50
6	0,080	3,347	6,162	0,154	–	–
7	0,080	2,944	5,467	0,324	3,038	6,084
12	0,055	3,807	7,502	0,141	–	–
15	0,281	2,052	3,408	0,236	3,652	4,440
18	0,045	2,805	5,033	0,161	3,413	–
27	0,106	2,416	4,736	0,117	2,210	4,191
27	0,041	1,191	2,562	0,084	–	–
33	0,062	1,363	2,417	0,090	3,765	–
34	0,082	1,749	3,654	0,093	1,852	3,187
80	0,011	0,999	2,556	0,219	2,342	–
86	0,022	1,751	3,855	0,151	–	–
87	0,007	0,939	2,523	0,287	2,796	–
93	0,021	1,525	3,448	0,197	–	–
98	0,009	1,047	3,127	0,147	1,922	3,337
105	0,015	1,296	3,230	0,200	2,324	4,133
113	0,004	0,196	0,698	0,065	1,708	2,476
114	0,016	1,422	2,797	0,107	3,304	–
120	0,034	1,974	3,865	0,090	2,213	3,684
120	0,003	0,420	1,266	0,173	–	–
132	0,030	1,836	3,875	0,125	3,351	4,291
147	0,010	0,847	2,231	0,210	3,453	4,314
Önhasonlóság (ΔD = 0)						
D M						
19 05	0,160	4,626	10,975	0,284	3,653	5,456
15 06	0,260	3,608	S 6,864	0,412	3,336	8,218
22 06	0,177	4,556	8,988	0,298	3,862	7,159
10 09	0,249	4,422	7,315	0,240	6,437	–
16 09	0,201	4,663	9,732	0,142	–	–
28 09	0,168	4,952	8,506	0,308	3,652	4,844
13 10	0,749	1,609	2,917	0,272	4,079	5,085

(D: nap, M: hónap, ΔD: időkülönbség napokban)



12. ábra. Az „expected species shared" értékek ábrázolása az időkülönbség függvényében
A) légplankton, m = 20; B) birkaürülék, m = 20; C) légplankton, m = 50; D) birkaürülék, m = 50

Az ESS legkisebb varianciájú torzítatlan becslése

$$\hat{E}SS(A,B,m) = \sum_{i=1}^{s}\left[1-\left(N_{\underset{m}{A}} - n_{Ai}\right)/\left(N_{\underset{m}{A}}\right)\right]\cdot\left[1-\left(N_{\underset{m}{B}} - n_{Bi}\right)/\left(N_{\underset{m}{B}}\right)\right],$$

ahol N_A, N_B a teljes mintanagyság, n_{Ai} és n_{Bi} az i-edik faj frekvenciája az A és a B mintában.

Ha az *EES*-t elméleti maximumával osztjuk (*ESS*(*A,A,m*) + *ESS* (*B,B,m*)/2), a *normalizált expected species similarity indexet*, a *NESS*-t kapjuk (Grassle–Smith, 1976). A *NESS* 0 és 1 közé esik: $0 \leq NESS(A,B,m) \leq 1$.

Egy harmadik index, a *dissimilarity index* (DISS) a fajok várható száma, amelyek csak a populációk egyikében fordultak elő, a NESS-indexből könnyen levezethető mint

$$DISS(A,B,m) = ESS(A,A,m) + ESS(B,B,m) - 2\,ESS(A,B,m).$$

A légplankton illesztett egyenese nemcsak nagyobb negatív meredekségű, hanem az illesztés a három közül egyiknél sem, míg a trágyacsomókon mindhárom paraméternél szignifikáns. Tehát ez a módszer elég érzékeny arra is, hogy kimutassa a trágyacsomók pionír, a jól szervezett közösségekéhez viszonyítva instabil légyközösségének bizonyos fokú időbeli stabilitását.

A ritkaság kvantitatív megközelítésének természetesen még sok más útja is van. Azt gondolom, a paraméteres diverzitási és hasonlósági indexek, amelyeknek megmutatjuk a ritka fajokra való érzékenységét (más esetekben az érzéketlenség hasznos), az eszköztár elengedhetetlen részei. Lehet azonban, hogyha valaki ökoszisztémák működését hasonlítja össze, jobban jár, ha csak a közös fajokat veszi tekintetbe, a ritkák „büdös végét" levágja (sok fajt és kevés, rendetlen egyedet veszít), majd valamely koncentráltsági indexet alkalmaz, mert az informatívabb lehet. A részletekre most nem térhetek ki.

A ritkaság okainak feltárásakor a források szűkösségét mint magyarázó elvet biztosan elvethetjük. A valóságban mind a növényevő, mind a holt szerves anyagokat fogyasztó (szaprofág, koprofág stb.) repülő rovarok forrásai az igényekhez képest rendszerint bőséges mennyiségben vannak meg. Ezt a legyekre vonatkozóan számos adattal magam is megmutattam.

Nem a ritkaság direkt vizsgálatát jelenti, de könnyen érthető módon erősen átfedő kapcsolatban van vele a legutóbbi 4 évben, a hazai középhegységi erdőkben a pontszerű táplálékforrások guildjein végzett gyűjtéssorozat. Azt találtuk, hogy a valóságban a föllelt objektumok (csigatetemek, vadak trágyája, taplógombák, penészes kalaposgombák, fák sebei stb.) igen jelentős része egészen egyszerűen „üres" volt. A látszólag nagyon megfelelő forrásokon nem találtunk sem legyet, sem bogarat (tehát a forrásra „jellemző" domináns fajok egyedeit sem). Az a fajkészlet, amely 1-1 konkrét forrásfajtán megjelenhet mint fogyasztó egyed vagy akár mint szubsztrátot kihasználó, abban fejlődő fajpopuláció, a legtöbb forrás tekintetében igen nagy. Ennek a készletnek realizált részét 1-1 kiválasztott helyen való mintagyűjtés-sorozattal kaphatjuk, de csak többéves munkával van esély arra, hogy a fajkészlet számottevő részét feltárjuk.

Az eredmények általánosíthatóságának megítélésénél másfelől különös óvatosságra int az a tény, hogy többször egy-egy fajta, az emberi szemlélet számára „azonos" pontszerű forráson helyről helyre majdnem teljesen különböző fajösszetételű összletet találtunk (tehát, mintha csak „satellite" fajok lennének, „core" fajok nélkül).

Egyik legfontosabb eredményünk talán az, hogy meggyőző adatsorokkal demonstráltuk: a pontszerű táplálékforrásokon – legalábbis bizonyos fajtáin – az egyes fajok abundanciája nemcsak a konkrétan ható környezet paramété-

reitől, hanem az illető térpont rovarpopulációinak közeli múltjától (históriájától) is függ. A Szendehely, Keskenybükki-patak völgyében, az Aranyoskút-forrás alatt 3 éven át az év közel azonos napjain speciális csapdákkal éticsiga-tetemeken gyűjtött, illetve azokból kinevelt legyek elemzése alapján tettem a fenti kijelentést. A magyarázat kézenfekvő: a közel pontszerű forrásokban fejlődő populációk diszperziójából, terelés nélkül, csak igen hosszú idő alatt alakulhatna ki egyenletes eloszlás (amely periódus valószínűleg hosszabb az egyedek élettartamánál). Egy „közelmúltbeli" csigadögön igen nagy számú légy fejlődik, ha pedig e pont közelében friss dög támad, több állat jelenik meg rajta, mint egy másik, a faj számára *egyebekben megfelelőbb* ponton.

Arra a kérdésre, hogy az egyes táplálékforrásokon mennyire ismétlődő a fajösszetétel, a dominánsnak-szubdominánsnak talált fajok egyedszámai alapján lehet-e valódi strukturális jellegeket tulajdonítani a „közösségeknek", igenlő választ kevés esetben adhatunk (*Fomes fomentarius* taplókon a *Hirtodrosophila confusa*, ősz végén rókaürülékek esetében az *Oldenbergiella seticerca* meghatározóan domináns, sok más példát nem is igen mondhatunk). Az esetek többségében megjósolhatatlan nemcsak a fajösszetétel, hanem a domináns-szubdomináns fajok neve is.

Még a szemre azonos táplálékforrások legyeinek fajösszetételében is sokszor igen nagy különbségeket kaptunk, tehát a források egymáshoz való hasonlíthatósága, általános fogalmi megragadhatósága (a „konnexus" fogalom értelme) kétséges számomra. „Kívülről befelé" (esetünkben az erdőkről) gondolkodva érdemes megtartanunk abban a kvalitatíve pontos megközelítésben, ahogyan azt Balogh János klasszikus könyvében tette. A táplálékforrások pontos minősége, nagysága, perzisztenciája, a megújulás valószínűsége, illetve a „megújulás" konkrét helyeinek véletlenszerű változása, az egyes fajok evolúciósan kialakult vagilitása és összetett képessége az új források megtalálására, *valamint az adott helyen az adott időben rendelkezésre álló fajkészlet* mind nagyon fontos tényezők, amelyek meghatározzák a létező forrásokon megjelenő fajpopulációk aktuális frekvenciáját. Most még csak ott tartunk (velem együtt ez emberiség is), hogy *elkezdtük a jelenségek szintjén e guildek frekvenciaeloszlásának megismerését.*

A pontszerű táplálékforrások guildjeit mint színes, helyről helyre változó mintázatot képzelhetjük el a stabil közösségi textúrát megjelenítő abundáns és domináns erdei fajpopulációk struktúrájában. A vizsgált középhegységi patakvölgyi erdőknek a kétszárnyúak körében is megvannak a domináns növényevő populációi (bükkösökben a *Mikiola fagi*, gyertyános tölgyesekben több faj együttese), illetve az avar lebontásában (felaprózásában) jelentős

fajok, mint a *Bibio marci*, több *Tipula* és *Fannia* faj, számos, bár kevésbé gyakori korhadéklégy- (*Lauxaniidae*) faj, sok apró árnyékszúnyog (*Sciaridae*) stb. Ezekhez képest a pontszerű táplálékforrások/on/ban élő fajpopulációk ritkák és „rendetlenek", ritkaságuk miatt jelentéktelenek az anyagforgalomban és energiaáramlásban. Miután jelenlétük (sok száz fajé!) esetleges, bizonyosan helytelen volna bármiféle meghatározó szerepet tulajdonítanunk ezeknek az erdei ökoszisztémákban (a rendszermodellekbe mint zajforrás vagy funkció nélküli elemek építhetők be). A redukcionista számára létezésük önmagában baj. Ha azonban törekvésünk a természet valódi struktúráinak, a földi biodiverzitás gazdagságának megismerése, a pontszerű táplálékforrások rovarguildjeit is tanulmányoznunk kell.

Bár az eddigi eredmények még nem alkalmasak arra, hogy a pontszerű táplálékforrások légy-guildjeiről erős általánosításokat tehessünk, úgy látszik, a források alapvető tulajdonságai alapján kétfajta csoport elkülöníthető:

a) azon források guildjei, amelyek mint microsite-ok évről évre ugyanott újulnak meg; ilyenek pl. a taplógombák;

b) olyan források guildjei, amelyek véletlenszerűen bárhol megjelenhetnek; ilyenek az ürülékek vagy a döglött csigák guildjei. Fontosnak tartom megjegyezni, hogy a kétféle csoport állatai diverzitásában nem látok különbségeket.

Valószínűnek látszik, hogy *a ritka rovarfajok magas arányának egyik oka, hogy nagyon változatos és önmagukban is ritka, pontszerű táplálékforrások igen nagy számú ritka fajt tartanak fent.* Amint többféle forrással megmutattam, a ritkaság elsősorban nem arra vezethető vissza, hogy a kisméretű forrás kevés egyedet képes felnevelni. Ezek, bár valóban nem lehetnek oly számosak, mint az erdei avarban fejlődő fajok vagy a vegetáció milyenségét meghatározó domináns növényfajok fitofágjai, emberi mértékkel mérve kicsiny tömegű (méretű) forrásból irdatlan egyedszámban termelődhetnek ki.

Egyetlen éti csigából 774 púposlegyet neveltem. Egy 15 cm átmérőjű faodúban talált lódarázsfészek kevesebb mint 4 literes fészekalzatából 16 fajhoz tartozó 1295 kétszárnyú bújt ki 1997-ben. Idén egy másik odú törmelékéből, amelyben szintén lódarázsfészek volt, majd erdei egerek (*Apodemus sp.*) költöztek bele, már több mint 6000 légypéldányt neveltünk. Egyetlen, kb. 50 g-os gombatermőtestből több mint 500 kicsi légy fejlődött (50 000 mg vs 500*5 mg = 2500 mg élősúly). A *Laetiporus sulphureus* tapló egyetlen közepes méretű termőtestjéből több mint 7000 holyvát gyűjtöttük. Ezek a példák mutatják a másik oldalról, hogy egy-egy erdőben honnét támad mégis oly sok és sokféle légy és más rovar.

Sokkal fontosabbnak látszik az a szempont, hogy a véletlenszerűen jelentkező forrásokat majdnem véletlenszerűen találják meg a szaporító példányok.

Amint már említettem, a keresés közben a példányok óriási tömege elvész. Nem csoda, hogy a fenti a) csoport egyik évről a másikra való reprodukáltsága messze jobb, mint a b) csoporté.

Egy közleményünkben (Papp–Ádám, 1996, 95) diagramban foglaltuk össze, miként is láthatja egy kis koprofág légy a környezetét. Most úgy gondoljuk, ez más életmódú legyekre is érvényes lehet. A repülő legyek (vagy más rovarok) „új" (utódjaik felnövekedéséhez alkalmas) forrásokat keresnek kikelésük után, és egyedeik többsége ennek a keresésnek során vész (pusztul) el. Azok, amelyek alkalmas forrást találnak, igyekszenek a forrással kapcsolatban maradni (kémiai, szagstimulusok révén). Ennek kétféle következménye van az ilyen rovarok kutatói számára: ha a legyeket zavarás éri, csak rövid távolságra menekülnek el, hogy azután azt újra megtalálhassák, illetve, hogy viszonylag hosszú időnek kell eltelnie ahhoz, hogy ott összeverődjenek, vagy újra összegyülekezzenek. Különösen hűvös őszi időben nem várhatunk sok és változatos légyközösséget pl. friss trágyán: a szagok lassabb terjedésének következménye, hogy a verbuválódás ideje is hosszabb a trágya környezetéből.

Szemléletileg igen fontos az a becslésünk, amely szerint – legalábbis a kétszárnyúak, valószínűleg a bogarak tekintetében is – *a pontszerű táplálékforrások fajpopulációi adják a vizsgált erdők fajdiverzitásának többségét.* A becslés részleteit közleményben foglalom össze; addig is bárkit megismertethetek e becslés részleteivel.

Mindössze két olyan mintaterületem volt, amelyre nézve ilyen összegzést elvégezhettem (a Fáni-völgy a Vértesben, illetve a Keskenybükki-patak völgye a Börzsönyben). Számszerű, a pontos becslés látszatát keltő adatok helyett, kérem, fogadják el az alábbi megfontolásokat. Dely-Draskovits 128 fajt nevelt kalaposgombák termőtestjeiből. Egy 3 éves program során 180 fajt gyűjtöttem humánféceszen középhegységi erdők patakvölgyeiben, ugyanazon helyeken 150 fajt almacsalétken (ezek között 40 *Drosophilidae* fajt). Ha a mostani 4 év gyűjtéseinek eredményeit ezekhez adjuk, és megállapítjuk, hogy egy-egy fajkészletben alig van átfedés, igen nagy számok jönnek ki. Márpedig nem állíthatjuk, hogy a taplógombák, a fák kicsorgó nedve, a döglött csigák, illetve kisemlősök, a néhány fészek (madár és rovar), az erdei állatok ürüléke kiteszi az erdőkben fellelhető „pontszerű" táplálékforrások egészét. Például fajok százai fejlődnek a korhadó fában: Dely-Draskovits et al. (1991) becslése szerint a nem növényevő erdei fa-populációk 80%-a ebben fejlődik (a szám talán túlzás, de máris bizonyos, hogy a korhadó fa kiemelkedő szerepet játszik az erdők állatai diverzitásának fenntartásában).

Miután mindegyik most vizsgált forrás holt szerves anyag, a becslés fontos része, hogy milyen arányban léteznek fitofág, ragadozó-parazitoid-parazita és

holt szerves anyagokban fejlődő fajpopulációk. Korábban közzétett becslésem szerint (Papp, 1993b) a hazai, feltehetően 9500–10 000 fajt számláló légyfauna 16%-a fitofág, kb. 25% tartozik a ragadozó-parazitoid kategóriákba (az igazi paraziták száma elenyésző), így a fajok 59%-a fejlődik holt szerves anyagokban.

A fentieket egyben végiggondolva, még ha egy-egy, sok hektárnyi középhegységi erdei patakvölgyben legalább 1000, legfeljebb 2000 légyfaj képviselőit tételezzük is föl, a pontszerű táplálékforrásokon megjelenő, illetve azokban fejlődő fajképviseletek száma többséget jelenthet.

Véleményem szerint az egy-egy állatközösségben található ritka fajok arányára vonatkozó legtöbb eddigi becslés hibás eredményű volt. Egy ilyen becslést csak akkor szabad megkockáztatni, ha a szigorúan kiválasztott helyen több éven keresztül rendszeres, a pontszerű táplálékforrásokra is kiterjedő mintavételezés (gyűjtőmunka) folyt. *A ritka fajok aránya a körülményekből fakadóan mindig alulbecsült.* A vizsgálatok adott szakaszában ismerjük a domináns-szubdomináns fajok mindegyikét, számosat a közepesen gyakoriakból, a ritkák hosszú-hosszú sorának azonban csak az „elejét" (az ideális frekvenciasorban nem feltétlenül csak a dominánsokhoz közelebb állókat). Egy ritka növény oligofág fogyasztója vagy egy kevéssé gyakori fitofág légy parazitoidja természetesen a holt szerves anyagokban fejlődőkkel egyenrangúan és hasonló mértékben lehet ritka.

Szándékosan nem érintem annak a kérdésnek konkrét eredményeimre való vonatkoztatását, hogy mi a diverzitás és az „ökoszisztéma funkciója" közötti viszony, jóllehet, adataimból és azok interpretálásából kiolvasható bizonyos válasz. Állást tudok foglalni viszont abban a kérdésben, hogy szabad-e biomonitoring céljaira az ilyen életmódú jószágokat vagy részben ismeretlen életmódú állatcsoportokat kijelölni. Az ismeretlen ökológiai hátterű vagy egyik évről a másikra hektikus egyedszámváltozásokat produkáló fajpopulációk nem indikálhatják a környezet (környezeti paraméterek) makrováltozásait sem. Jobb ezt belátnunk, és mentálisan elviselnünk, hogy „kimaradunk" bizonyosfajta megbízásokból, semmint tisztességesen feltett biomonitorozási kérdésekre használhatatlan vagy hamis válaszokat adnunk.

A bevezetőben rámutattam, hogy milyen kevés általánosítható van a „ritkaság", a „ritka fajok" tudományos fogalmai körül. Ha ez igaz, van-e okunk bármiféle általános megállapításokat keresgélni e fajok evolúciójáról? Elismerem, az alábbi gyönge diszkusszióban inkább a ritka rovarok olyan, közösnek mondható *ökológiai* sajátosságait hangsúlyozom, amelyek fontosak lehetnek evolúciós tekintetben is.

A rovarok ritkaságának ilyenfajta elemzése néhány triviális tényből indulhat ki:

1. A potenciális és az aktuális populációnagyság az evolválódó fajoknak ugyanolyan fontos tulajdonsága, mint bármelyik morfológiai, élettani vagy más tulajdonság; (2.) a rovarfajok többsége ritka; (3.) minden faj ritka, amikor éppen keletkezik. Igen, a 3. pont nem mindig igaz, azaz vannak olyan fajátalakulások, amelyek nagy populációkban történnek, de ezek elemzését nem tartom jelen előadásomhoz szorosan tartozónak.

A ritka fajok génfrekvenciájára ható evolúciós faktorok közül a mutációk és a meiotikus sodródás pontosan olyan, mint a gyakori fajoknál. A migráció csak azoknál a fajoknál fontos, amelyek állandó forrásokat aknáznak ki, hiszen az új tünékeny források (mint a kisebb döglött állatok, friss trágya stb.) megtalálására irányuló szétszóródás a migrációnak a szokásos értelemben való figyelembevételét inoperatívvá teszi. Igazából azt gondolom, hogy a génsodródás játssza a legfontosabb szerepet a ritka fajok speciációjában azáltal, hogy véletlenszerűen kiemelkedően fitt populációkat képes produkálni. Az ilyen esemény valószínűsége nagyon kicsiny, de a lehetséges esetek száma magas.

A ritka fajok ökológiailag interpretálható általános tulajdonságaiból az alábbiakat emelem ki:

A gyakori fajokkal szöges ellentétben, amelyeknél a kompetitív fajok populációi, meghatározott ragadozó fajok populációi, illetve a többé-kevésbé specifikus paraziták fontos tényezők az egyedszám korlátozásában, a ritka fajok egyedeinek többsége új források felkutatására irányuló aktivitásuk során vész el. Ennélfogva terjedésükben/szétszóródásukban (dispersal) a sztochasztikus folyamatok sokkal fontosabbak számukra annál, mint amit egy nagyon erős szelekciós nyomás jelentene elterjedési területük 1-1 térpontján. Másrésztől, egy ilyenfajta ritka fajnak jó terjedési potenciállal kell rendelkeznie, és fajtársfelismerő rendszerének is kifinomultnak kell lennie (a szelekció tehát ebben az irányban működik). Ezért azután az itt mondottak a röpképes legyekre vagy talán a repülő rovarokra érvényesek.

A ritka fajok nem vesznek részt kompetitív folyamatokban. Csak azért hívtam ezeket „törvényen kívülieknek", mivel kis túlzással szólva *ott,* azokban a közösségekben, ahová ezeket tartozni véljük, tartósan egyetlen közösségi kényszerfeltétel hat rájuk: ne lépjenek túl egy bizonyos egyedszámot. Lokális kihalásaik és lokális rekolonializációjuk nemcsak hogy általános folyamatoknak számít, hanem úgy fogalmazhatunk, hogy ez a létmódjuk! Szükségtelen hozzátennem, hogy a gyakori fajok mércéjén mérve ez rengeteg kutatási problémát jelent, pl. ha meg szeretnénk határozni elterjedési területüket stb.

Sohasem mondtam, de még csak nem is gondoltam, hogy a ritka fajok populációira ne hatnának kényszerfeltételek. Mindössze arról van szó, hogy a ritka fajok létükkel tiltakoznak a limitáltság buta, leszűkítő értelmezése ellen, amelyben csak a kompetíciós, a predációs és néhány más, a mai nap könnyen modellezhető limitáltsági komponens kap értelmet. *A ritka rovarok egyedszámára ható legerősebb kényszerfeltételek azokon a közösségeken kívül érvényesülnek, ahová e lényeket tartozni véljük. Nem véletlen tehát 2-es sz. mottóm választása.*

Talán ma már közismert tételnek tekinthető, hogy a ritka fajok nemcsak 1-1 guilden belül vannak többségben, hanem az egyes taxonómiai csoportokon belül is. Ezt a jelenséget különféle nevű „szabályokként" írták le az ökológia hőskorában, pl. a Monard-szabály, a Monard–Balogh-szabály, azaz egy-egy genus csak 1 gyakori fajjal van képviselve a közösségekben, illetve egy meghatározott közösségen belül az egy genushoz tartozó fajok többsége ritka (Papp, 1993b). És éppen a gyakori faj populációi (amelyeknek ökológiai sajátosságai hasonlóak, ugyanazok a ragadozói és parazitái) védőernyőt képeznek a ritkák fölött. A ritka fajokat relatív gyakoriságuk arányában zsákmányolják és parazitálják, ebből adódik a ritka fajok törvényen kívüli – bizonyos vonatkozásokban *látszólag* kényszerfeltételek nélküli – pozíciója. Helytelen tehát arra gondolni például, hogy a ritka rovarparazitoidok ritka fajok parazitoidjai; olyannak lenni túlságosan „drága" volna.

Azok a speciációs folyamatok, amelyek ritka fajokból ritka fajokat produkálnak, közönségesek, és könnyen folynak, de legtöbbször jelentéktelenek is a földi makroevolúció fő vonalainak meghatározásában. Legfeljebb arra gondolhatunk jogosan, hogy sokkal több faj pusztult ki a Földről, mint korábban képzeltük. Természetesen a rovarok evolúciós története során elő kellett fordulnia olyan eseteknek, amikor egy ritka faj gyakorivá vált. A gyakori fajnak azonban kompetitív, predációs és más kölcsönhatásokban kell rátermettnek bizonyulnia. A rovarfajok többsége azonban nem fogadja el ezeket a kihívásokat, és *ezért* ritka marad.

Egy gyakorinak mutatkozó faj evolúciós fejlődése érési folyamat. *In statu nascendi* a mi szempontunkból érdekes fajok a fizikai (földrajzi) vagy/és ökológiai térben izolálva vannak (és alacsony egyedszámban léteznek). Amikor azonban egy ilyen faj izoláltsága megszűnik/feloldódik, potenciái és a reá ható kényszerfeltételek (a már létező fajokkal való kompetíciós, predációs és más kölcsönhatások révén) fogják meghatározni a speciáció további lépéseit. *Ebből a nézőpontból tekintve a ritka fajok éretlen fajok*: még (soha) nem érték el tartósan a konfrontációk fázisát (annyi, mint a kritikus fölötti egyedszámot). A gyakori fajok védernyője alatt azonban a ritkák fel vannak mentve a legtöbb közösségi kényszerfeltétel alól, így az anyatermészet fejlesztő laboratóriumának olcsó

objektumai. Bizonyos vagyok abban, hogy az „ígéretes szörnyetegek" a „próba – szerencse" elvét használva ritka fajok leszármazottai voltak. Elismerve tehát, hogy a makroevolúció menetét lényegesen a gyakori fajok határozzák meg, a ritkaság a próbálkozásoknak, kalandozásoknak jó feltétele lévén, az „ígéretes szörnyetegek" valószínűbben ritka fajokból származnak (azon feltételek között az anyatermészet erőfeszítéseit nem korlátozza kompetíció, és kevéssé korlátozza a predáció és a parazitáltság). A makroevolúció e színterét kártyajátékként felfogva, itt igen nagy számú játékos nagyon nagy számú kártyával játszik. Így némelyiknél összejöhet a royal flush.

Befejezés előtt még egy kis kiegészítés. Könnyen belátható, hogy a széles földrajzi elterjedésű, széles élőhely-toleranciájú és helyenként nagy lokális populációkat képező fajok is előfordulhatnak *lokálisan ritkaként*! Például elterjedésük határán, niche dimenzióik szélét reprezentáló habitatokban stb. Valóban, a legritkábban feltett kérdések egyike az alacsony abundancia problémái között, hogy azok a fajok, *amelyek egyébként képesek magas egyedszámú (domináns stb.) populációkat fenntartani, más közösségekben is előfordulnak, ám ott alacsony frekvenciákat mutatnak föl.* (Jól ismert példa a házilégy előfordulása közép-európai marhalegelőkön: ott kivételesen ritka.) Lehet, hogy ez a körülmény a gyakori fajok evolúciós stratégiájának fontos eleme: azokban az „idegen" közösségekben más fajok tartják föléjük a védernyőt. Az mindenesetre bizonyos, hogy számos közösségben „váltógazdaság" működik azon fajok között, amelyek képesek gyakoriként élni. Ez fontos egyensúlyozó közösségi toleranciatényező az egyes környezeti tényezők éves, szezonális vagy más változásaira. Ilyen példát mutattam levelező tagi székfoglalómban, ahol a hazai gabonaföldeken károsító (részben abundáns) aknázólégyfajok 3 egymást követő évben tapasztalt frekvenciáit tüntettem föl.

A ritkaság fogalmának általánosíthatóságában kimutatott problémák, a ritka rovarok életmódjának, életmenet-stratégiáinak és más evolúcióbiológiai sajátosságainak rendkívül nagy diverzitása nehézzé (ha nem lehetetlenné) teszi a ritka rovarok evolúciós aspektusaira vonatkozó általános érvényű kijelentések megtételét. Ami már most sejthető, hogy a „nagy" ökológiai invariancia-elvek, a populációgenetika általános modelljei és a speciációra vonatkozó uralkodó teóriák nem érvényesek vagy nem alkalmazhatók rájuk módosítás nélkül. *Csakhogy ez a kitétel nem jelenti azt, hogy ezeket a modelleket és teóriákat revideálni volna szükséges.* Mindazok érvényesek a gyakori (kulcs-) fajokra vonatkozóan, amelyek kontroll alatt tartják a meghatározó földi biotikus folyamatokat, az anyag- és energiaáramlást, és amelyek a biológiai természetű kényszerfeltételeket képezik. Másrészről azonban *a minden fajra való általánosítás* bizonyosan nem érvényes.

Tudatában vagyok annak, nagyon nehéz megemészteni azt a tényt, hogy *a Föld állatfajainak többségét adó rovarok fajainak többsége ritka és az ökológiai folyamatok szempontjából jelentéktelen*. Amikor azonban a makroevolúció revolúciós jellegű momentumait vizsgáljuk, gondoljunk mindig a ritka fajokra, a törvényen kívüliekre, a makroevolúció forgácsaira! Még egyszerűbben és általánosabban: ha a földi biodiverzitás valódi szerkezetét kívánjuk megismerni, kutatásuk mégis elengedhetetlen. Hutchinson sóhajos kérdésére tehát (Oh, Santa Rosalia, miért van oly sok faj a Földön?) az a legpontosabb válasz, hogy *csak! Mert ilyen a földi élővilág szerkezete (pontosabban: textúrája)*. Természetesen azoknak az okoknak az elemzése, amelyek mindezt lehetővé teszik, nagyon is aktuális és komoly, kutatni való problémákat jelent.

A székfoglaló furcsa, nem demokratikus műfaj, amellyel nem jár együtt formális vita. Ezért székfoglaló keretében talán nem is illik megvitatást igénylő témákat tárgyalni. Hogy most mégsem érzem magam nagyon illetlennek, az abból az elfogultságból ered, hogy a ritka legyekről előbb mondottakat nagyrészt evidenciának érzem. Némi túlzással azt mondhatom, hogy a ritkaság problémája ma még botránykőnek számít az ökológiában. Aki belebotlott, leporolta magát, és utána igyekezett kikerülni. Apró, végül a *Tisciá*ban megjelent cikkecském (Papp, 1999) egyes bírálói mindenféle nagy elméletek elemzését kérték számon rajtam. Azok mind jól formázott hipotézisek, tehát adott összefüggésben való elemzésük észt kívánó rutinmunka lett volna. Az olyan kijelentések azonban, hogy a légyfajok többsége ritka, hogy csekély számuk és előfordulásuk esetlegessége miatt nem lehetnek jelentősek, evidenciák lévén, nem bizonyítást, hanem belátást igényelnek. Ún. „negatív" teszteket ajánlgathatnék: például, hogy bármely kellően nagy frekvencialistában (százezer körüli összegyedszám stb.) nagy biztonsággal meg tudom jósolni a fajok több mint feléről, hogy sem az adott mintavételi szituációban, sem másutt, sohasem fogják túllépni a ritkasági frekvenciát. A jóslás eredménye néhány év munkájával ellenőrizhető.

Ha többet nem is, annyit talán el tudok fogadtatni Önökkel, hogy a ritka rovarok különleges sajátosságaik miatt speciális megközelítést igényelnek az ökológiában. Ezért most, az ökológiai tudományok differenciálódásának idején (másutt, csúnyábban azt mondtam: „az ökológia most éli kibontakozási válságát"), nos, talán éppen most időszerű a jóslás, hogy ki fog épülni a raritológia mint szakterület (Papp, 1998b). Művelői, a mindenre elszánt raritológusok azok az alázatos, szorgalmas és türelmes ökológusok lesznek, akik a ritka rovarok és egyéb ritka élőlények tanulmányozását vállalják.

Szabott időm lejárván, most már csak a köszönetnyilvánítások következhetnek. A ritka legyek vizsgálata ma még igen magányos foglalkozás. A köz-

vetlen munkában csak azon két kollégám és barátom segített, akiknek már előbb köszönetet mondtam. Köszönet illeti azonban kedves feleségemet és egész aranyos, létszámra sem jelentéktelen családomat, akik oly hosszú ideje és olyan jól viselik el bogaraimat (legyeimet).

Engedjék meg azonban, hogy e szükségképpen kissé ünnepélyes szituációban körültekintsek: a Biológiai Tudományok Osztályára (amelynek közel 9 éve vagyok tagja) és kissé azon kívülre is. Az évek során az osztály munkájában a tolerancia, az empátia, a kollektív bölcsesség megnyilvánulásait igen sokszor tapasztaltam kiélezett, nehéz helyzetekben is. Ez vonatkozik azoknak a döntés-előkészítő, bíráló stb. bizottságoknak a többségére is, amelyekben közreműködtem. A bölcs ugyan nem ilyen szituációkra értette, amit mondott,* én azonban ide is érvényesnek éreztem. Egyszerűen kifejezve: tartós és napi bajaink, az állandó anyagi és más nehézségek közepette mégsem volt rossz magyar biológusnak lenni közöttetek.

Irodalom

Dely-Draskovits, Á., Papp, L., Pfarr, U., Vogel, M.: The role of decaying and dead wood in the life of forest dipterans. *Abstr. ECE/SIEEC, Gödöllő,* 1991, 41.

Gaston, K. J.: *Rarity*. Chapman & Hall, London, 1994.

Hanski, I.: Dynamics of regional distribution: the core and satellite species hypothesis. *Oikos,* 1982, 38, 210–221.

Izsák, J., Papp, L.: Numerical properties of jackknifed diversity indices tested on loose sets of coenological samples (Diptera, Drosophilidae). *Coenoses,* 1994, 9 (2), 59–67.

Izsák, J., Papp, L.: Application of the quadratic entropy indices for diversity studies on drosophilid assemblages. *Environmental and Ecological Statistics*, 1995, 2, 213–224.

Izsák, J., Papp, L. (1998a): Diversity and concentration indices in ecology. *Coenoses*, 1998, 13 (1), 29–32.

Izsák, J. and Papp, L. (1998b): A possible link between ecological diversity indices and measures of biodiversity. *Index 98, Workshopon Environmental Indicators and Indices, Abstrack Book.* Nature Park, Sölk Valley Austria, 1998, 17.

Nee, S., Gregory, R. D. & May, R. M.: Core and satellite species: theory and artefacts. *Oikos,* 1991, 62, 83–87.

Papp, L.: Drosophilid assemblages in mountain creek valleys in Hungary (Diptera: Drosophilidae) I. *Folia ent. hung.*, 1992, 53, 139–153.

Papp, L. (1993a): Flies (Diptera) visiting human faeces in mountain creek valleys in Hungary. *Parasitol. hung.*, 1993, 25, 85–96.

* „Miért, te mit hittél? Talán azt, hogy a tudósok az Édenkertben vannak? Tévedsz! Fordítva: az Édenkert van a tudósokban." (A sátoraljaújhelyi Rév Mose Teitelbaum bölcsességeiből.)

Papp L. (1993b): *A repülő rovarok abundanciájáról (A légyfogás elmélete).* Akadémiai székfoglaló, 1991. ápr. 30. Értekezések, emlékezések. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1993, 46 p.

Papp, L.: Dipterous assemblages of sheep-run droppings in Hungary (Diptera) I.: Qualitative results. *Folia ent. hung.,* 1995, 56, 153–162.

Papp, L. (1998a): Nidomyiini, a new tribe, genus and species of Borboropsidae (Diptera), with the redefinition of the family. *Acta zool. hung.,* 1998, 44 (4), 297–310.

Papp, L. (1998b): Dipterous guilds of small sized feeding sources in forests of Hungary, 327. In Farina, A., Kennedy, J. & Bossu, V. (eds): *Proceedings, VII International Congress of Ecology, Florence, 19–25 July 1998, Italy.*

Papp, L.: „Outlaws": some evolutionary aspects of rarity in insects. *Tiscia,* 1999, 31, 1998, 29–33.

Papp, L., Ádám, L.: High insect diversity in a poor habitat (dry sheep-runs in Hungary). *Folia ent. hung.,* 1996, 57, 171–196.

Papp, L., Izsák, J.: Bimodality in occurrence classes: a direct consequence of lognormal or logarithmic series distribution of abundances – a numerical experimentation. *Oikos,* 1997, 79, 1, 191–194.

Papp, L., Földvári, M., Paulovics, P.: Sphyracephala europaea sp. n. (Diptera: Diopsidae) from Hungary represents a family new to Europe. *Folia ent. hung.,* 1997, 58, 137–146.

Papp, L., Izsák, J., Ádám, L.: Dipterous assemblages of sheep-run droppings: number of species observed, estimated and generated by simulation. *Acta zool. hung.,* 43, 1997 (3), 191–205.

Papp, L., Izsák, J.: The „expected species shared" measure to compare composition of dipterous aerial plankton and sheep dung fly communities. *Acta zool. hung.,* 1999, 45, 2, 115–123.

Rabinowitz, D.: Seven forms of rarity. In Synge, H. (ed.): *The biological aspects of rare plant conservation,* 1981, Wiley, Chichester.

Rabinowitz, D., Cairns, S., Dillon, T.: Seven forms of rarity and their frequency in the flora of the British Isles. *In* Soulé, M. E. (ed.): *Conservation biology. The science of scarcity and diversity.* 1986, 182–204.

Rosenzweig, M. L.: *Species diversity in space and time.* Cambridge University Press, 1995, 436.

Uray Zoltán
az MTA külső tagja

Sugársérülések mérsékelése kémiai és biológiai anyagokkal

Elhangzott 1999. szeptember 14-én

Az ionizáló sugárzások káros biológiai hatásaival szembeni védekezésre alkalmazható farmakonok az alábbi csoportokba oszthatók:

1. A radiointoxikációban használható farmakonok. A radiointoxikáció megelőzésére, illetve kezelésére szolgálnak. Idetartoznak a *dekontaminálo*, a *reszorpciót csökkentő*, *dekorporáló, anyagcsere-folyamatokat kondicionáló, sugárvédő* és *terápiás* farmakonok.

2. A sugárvédő vegyületek (radioprotektív anyagok). A sugárvédő vegyületek megakadályozzák, illetve mérsékelik a sugárártalom kifejlődését, fokozzák a szervezet sugárellenálló képességét, ha a sugárbehatás időpontjában hatékony formában és töménységben jelen vanak a szervezetben.

3. A terápiás hatású anyagok. A terápiás anyagok a sugársérülés után az emlősökben kialakult akut sugárszindrómát mérsékelik, és elősegítik a regenerációs folyamatokat. Restitúciót segítenek elő, szubsztitúciós, illetve protektív terápiaként szolgálnak.

Mindhárom csoportba tartozó farmakonok a baleseti sugársérülések, valamint az onkológiai sugár-, illetve kemoterápia káros mellékhatásainak mérsékelésében és kezelésében fontos szerepet játszhatnak.

Kísérleti és klinikai tanulmányainkban mindhárom csoportba tartozó anyagokkal foglalkoztunk a következő témakörökben:

I. A környezeti baleseti jódexpozíciók (intoxikációk) megelőzése és mérsékelése kálium-jodiddal (KI) és sugárvédő anyagokkal. A pajzsmirigyrák 131-jód-terápiája során az egész test és a gonádok sugárterhelésének csökkentése sugárvédőkkel, biológiai anyagokkal és más farmakonokkal.

II. Új, eddig le nem írt, alacsony toxicitású sugárvédő vegyületek kimutatása és hatásmechanizmusuk vizsgálata.

III. Új terápiás anyagok (tímuszkivonatok, lépkivonatok, citokinek) restitúciós hatásainak kimutatása, a baleseti sugárterhelés, illetve az onkológiai sugár- és kemoterápia szupportív terápiájának optimalizálása.

A radiointoxikációban használható farmakonok

A klasszikus sugárvédő anyagok hatása a pajzsmirigy radiojód-felvételére és a hormonszintézisre A2G egereknél

Kísérleti eredményeinket az *1. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

1. táblázat

Kéntartalmú sugárvédők hatása a pajzsmirigy radiojód-felvételére

	Csoport (n=20)	A pajzsmirigy radiojód-felvétele %			Konverziós index, % (PB-I-131)
		2 h	5 h	24 h	
1	Kontroll	25,9 ± 1,7	51,9 ± 1,3	31,5 ± 2,7	81,2
2	Ciszteamin (MEA) 150 mg/kg	11,0 ± 3,0*	34,6 ± 2,6*	31,1 ± 0,6	71,2*
3	AET 300 mg/kg	10,8 ± 3,1*	39,0 ± 2,7*	32,2 ± 2,9	68,3*
4	Glutation (GSH) 1000 mg/kg	10,4 ± 1,5*	33,1 ± 2,1*	30,1 ± 0,7	67,1*
5	DEDTC 600 mg/kg	19,0 ± 2,1*	38,2 ± 1,8*	35,4 ± 2,0	75,2*

* $p < 0,05$

Az alkalmazott sugárvédő anyagok, MEA, AET, GSH, DEDTC, ha 15 perccel a radiojód-intoxikáció (0,2 microcurie 131-I/egér) előtt adminisztráljuk (i. p.) őket, jelentősen csökkentik a 2 és az 5 órás radiojód-felvételi értékeket. Huszonnégy óra múlva a radiojód-felvételi értékek nagyjából azonosak a kísérleti csoportok között. A *konverziós index* értékei a kezelt állatoknál jelentősen alacsonyabbak. Mivel a PB-131-I értékei megközelítőleg azonosak a vérben található hormon-131-I-mennyiséggel, a kapott értékek azt jelzik, hogy az alkalmazott sugárvédő anyagok csökkentik a pajzsmirigy hormonszintézisét. (Csökken a hormontermelés és a hormonszekréció.) (34)

A klasszikus sugárvédő anyagok hatása a pajzsmirigy radiojód-felvételére és hormonszintézisére egésztest-besugárzott (800 rad) A2G egereknél

Kísérleti eredményeinket a *2. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

2. táblázat

Sugárvédő farmakonok hatása a pajzsmirigy radiojód-felvételére nem besugárzott és besugárzott egereknél

Nr.	Csoport (n = 20)	P. m. radiojód-felvétele, nem besugárzott csop.		Konv. index %	P. m. radiojód-felvétele, besugárzott csop.		Konv. index %
		5 h	24 h		5 h	24 h	
1.	Kontroll	52,9 ± 1,1	31,5 ± 2,7	81,2	19,0 ± 2,9	28,1 ± 1,2	62,0
2.	Ciszteamin 150 mg/kg	34,6 ± 2,6*	31,1 ± 0,6	71,2*	29,1 ± 2,6*	30,2 ± 1,8	66,1
3.	AET 300 mg/kg	39,1 ± 2,7*	32,5 ± 2,9	68,3*	31,1 ± 2,5*	34,3 ± 2,1	62,3
4.	Glutation 1000 mg/kg	33,1 ± 2,1*	30,1 ± 0,7	67,1*	28,2 ± 2,1*	29,8 ± 1,1	64,1

* $p < 0,05$

A sugárvédő anyagokat 15 perccel a jód-intoxikáció előtt adminisztráltuk. A besugárzást közvetlenül a 0,2 microcurie 131-I injiciálása után végeztük. Az egésztest-besugárzás jelentősen csökkenti a pajzsmirigy radiojód-felvételét, valamint a hormontermelést és a hormonszekréciót. A sugárvédő anyagok az 5 órai jódfelvételi értékeket a besugárzott kontrollcsoporthoz viszonyítva normalizálják. A 24 órai értékek között nincsenek jelentős eltérések a besugárzott és a nem besugárzott, sugárvédőkkel kezelt csoportok között. (34)

A kálium-jodidos (KI) jód-profilaxia optimalizálása sugárvédő anyagokkal

Eredményeinket a *3. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

3. táblázat

A pajzsmirigy radiojód-felvételének gátlása KI-val és sugárvédő anyagokkal

Nr.	Csoport (n = 20)	Pajzsmirigy radiojód-felvétele, % (24 h)
1.	Kontroll	31,5 ± 2,7
2.	KI 5 mg/kg	15,2 ± 2,4*
3.	KI 5 mg/kg + ciszteamin 150 mg/kg	14,2 ± 2,6*
4.	KI 5 mg/kg + AET 300 mg/kg	14,7 ± 2,7*
5.	KI 5 mg/kg + glutation 1000 mg/kg	13,4 ± 2,1*

* $p < 0,05$

A jód-intoxikáció (0,2 microcurie 131-I) után két órára i. p. beadott KI szignifikánsan csökkentette a pajzsmirigy radiojód-felvételét (24 h). A KI-vel elért jódfelvételi értékeket a vele együtt adminisztrált sugárvédő anyagok nem befolyásolták jelentősen. A KI + glutation együttes alkalmazása úgy a jód-intoxikáció, mint a sugárterhelés mérsékelése szempontjából jelentős lehet. (24, 34)

A radiojód-terápia mellékhatásainak mérsékelése az egésztest-radiojód-retenció csökkentésével

Három csoport hím A2G egérnél 10 microcurie 131-I i. p. injiciálása után egy erre a célra megtervezett készülékkel vizsgáltuk a radiojód felhalmozódását a pajzsmirigyben és az egésztest-retenciót 5, 9 és 24 órás időpontokban.

Öt órával a radiojód adminisztrálása után egy csoportot Furosemiddel (4 mg/kg), egy másikat Furosemid- és C-vitamin-kombinációval (4 mg/kg + 16 mg/kg) injiciáltunk i. p., és a méréseket tovább folytattuk. Eredményeinket a *4. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

4. táblázat

A radiojód felhalmozódása az egész tesben és a pajzsmirigyben 9 órával az adminisztrálás után

Nr.	Csoport (n = 10)	Imp/min egész test (E.T.)	Imp/min pajzsmirigy (Pm)	E.T./P. Pm arány
1.	Kontroll	8700 ± 450	6500 ± 215	1,34
2.	Furosemid 4 mg/kg i. p.	7320 ± 210	6610 ± 201	1,10
3.	Furosemid + C-vitamin 4 mg/kg + 16 mg/kg i. p.	6350 ± 305	6200 ± 175	1,02

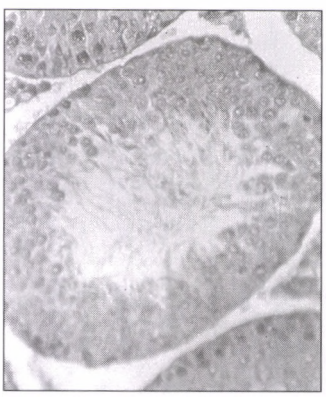
A 9 és a 24 órai mérések kimutatták, hogy a Furosemid-, de különösen a Furosemid+C-vitamin-kezelés szignifikánsan csökkentette az egész test radiojód-retencióit, anélkül, hogy a pajzsmirigy radiojód-felvételét jelentősen befolyásolta volna. Az általunk javasolt kezeléssel a gonádok és a csontvelő sugárterhelése jelentősen csökkenthető. Kísérleti eredményeinket a klinikumban is alkalmazzuk a radiojóddal kezelt pajzsmirigyrákos betegek esetében. (24)

A radiojód-terápia mellékhatásainak mérsékelése sugárvédőkkel és biológiai anyagokkal (kivonatokkal)

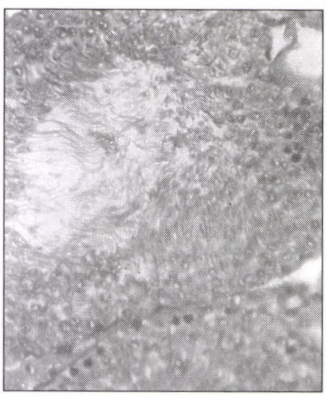
A radioterápia után fellépő sugársérülések (a parotida és szubmandibuláris mirigyek gyuladása, perineurális ödéma, csontvelő-depresszió, azoospermia, radiogastritis, tüdőfibrózis stb.) közül a hím gonádok sugárlézióit vizsgáltuk a kontroll-, a glutationnal, illetve a Thymomodulinnal kezelt állatoknál.

Három csoport A2G egeret 250 microcurie 131-I-vel injiciáltunk. Öt óra múlva egy csoportot 1000 mg/kg glutationnal és egy másik csoportot 50 mg/kg Thymomodulinnal kezeltünk, a kontrollcsoport fiziológiás oldatot kapott. A kezeléseket további négy napon át megismételtük. Mindhárom csoportból 4-4 állatot a 2., 7. és a 14. napon szakrifikáltunk, és a heréjüket szövettanilag feldolgoztuk.

A mikroszkopikus vizsgálatok a kontrollcsoportnál a 2. napon a spermatogoniumok mitotikus aktivitásának jelentős csökkenését és egyes spermatogoniumok pusztulását mutatták ki. Az ezt követő napokban (7., 14.) fokozatosan eltűnnek a spermatocyták, majd később a spermatidák és a spermiumok. A here tubulusainak lumene mindjobban kitágul, és a tubulusok fokozatosan kiürülnek. A regeneráció a 14. nap körül, a korai spermatogoniumok megjelenésével indul meg, lassú ütemű és elhúzódó. Mindkét kezelt csoportnál a sugárkárosodások szignifikánsan enyhébbek, az utánpótlási elégtelenség tünetei nem kihangsúlyozottak. A regenerációs folyamatok már a 7. napon észlelhetőek. A 14. napon a glutationnal, illetve a Thymomodiummal kezelt állatok heréjének szövettani képe közel teljes regenerációt mutat. *(1., 2. ábra)* (20, 24)



1. ábra. Kontroll



2. ábra. Thymomodulin

Konklúziók

A radiointoxikációban használatos farmakonokkal végzett kísérleteink alapján a következő konklúziókra jutottunk:

1. A klasszikus sugárvédő anyagok (AET, MEA, GSH) jelentősen csökkentik a pajzsmirigy radiojód-felvételét és hormonszintézisét. Gyakorlati felhasználásuk a humán baleseti jód-intoxikáció esetén magas toxicitásuk miatt nem javasolható, a glutation kivételével. (34)

2. A KI-s jód-profilaxia kellő időben és dózisban alkalmazva a leghatásosabb megelőzési és védekezési lehetőség a radiojód-intoxikáció mérsékelésében. A KI és a sugárvédő anyagok együttes adminisztrálását nem javasoljuk az additív hatások hiánya és az utóbbiak toxicitása miatt (kivétel a glutation). (24, 34)

3. A pajzsmirigyrák radiojód-terápiájának optimalizálása érdekében bevezetett Furosemid + C-vitamin-utókezelés jelentősen csökkenti az egésztest-radiojód-retenciót és a szervezet sugárterhelését, anélkül, hogy a radiojód terápiás hatását befolyásolná.

4. A nagy dózisú radiojód-intoxikáció után alkalmazott 5–10 napos glutation-, illetve Thymomodulin-kezelés jelentősen csökkenti a csontvelő és a gonádok sugársérüléseit, és elősegíti a regenerációs folyamatokat ezekben a szervekben. (24, 34)

5. Kísérleti eredményeinket (Furosemid + C-vitamin-kezelés, glutation- vagy Thymomodulin-utókezelés) az operált és 100–150 millicurie 131-I-dal kezelt pajzsmirigyrákos betegeink esetében a klinikumban is alkalmazzuk. (24)

Új sugárvédő anyagok (farmakonok) kimutatása

Kémiai sugárvédelem szulfonamidokkal

A szakirodalom szerint a szulfonamidok nem rendelkeznek számottevő sugárvédő tulajdonságokkal. A legkülönbözőbb kísérleti körülmények között vizsgált szulfonamidok (sulfanilamid, sulfadimethoxin, sulfasuxidin, sulfaguanidin, sulfathaladin, sulfathiazol) jelentéktelen sugárvédő hatást mutattak. (DRF < 1,2.)

Állatkísérleteinkben a szakirodalomban leírt, valamint kísérleteink időpontjáig sugárvédőként nem ismert szulfonamidokat* vizsgáltuk. Az optimális dózisok és az optimális adminisztrálási időpont meghatározása után a szulfonamidokat szuszpenzió formájában intraperitoneálisan injiciáltuk.

Erdeményeinket az *5. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

A vizsgált szulfonamidok közül a Sulfamethazin szignifikáns sugárvédő hatást mutatott, ha 20–25 perccel az egésztest-besugárzás előtt 500 mg/kg-os dózisban adminisztráltuk. (17, 34)

A sulfamethazin (Superseptyl) sugárvédő hatásának kísérleti bizonyítékai

1. Szignifikánsan növeli a letális dózissal besugárzott egerek 30 napos %-os túlélését és átlagos túlélési idejét. (17, 34)

2. Jelentősen csökkenti a besugárzott állatok súlyveszteségét a kontrollcsoporthoz viszonyítva. (17, 34)

5. táblázat

Szulfonamidok sugárvédő hatása egésztest-besugárzott (800 rad) A2G egereknél

Nr.	Szulfonamidok csoport (n = 20)	30 napos túlélés	Átlagos túlélési idő, aritmetikus átlag (óra)	59-Fe beépülése a vvt-be (100 rad)
1.	Nem besugárzott kontroll	100% (20/20)	720	34,0 ± 1,3
2.	Besugárzott kontrollcsoport (n = 20) 0,2 ml fiz. oldat 20 perccel a sugárvédő előtt	0 (0/20)	154	10,1 ± 0,7
3.	*Sulfanilamid* (Deseptyl, Sulfanilamidum) 4-aminobenzol-szulfonamid 500 mg/kg i. p. 20 perccel a sugárvédő előtt	20 (4/20)	389	14,0 ± 0,9
4.	*Sulfoguanidin* (Sulginum, Ruocid, Resultan) 4-amino-benzolszulfanilguanidin 500 mg/kg i. p. 20 perccel a sugárvédő előtt	10 (2/20)	273	11,8 ± 0,8
5.	*Sulfathiazol* (Norsulfazolum, Cibazol) 2-szulfanilamidotiazol 500 mg/kg i. p. 20 perccel a sugárvédő előtt	15 (3/20)	261	12,4 ± 1,0
6.	*Sulfamethoxypyridazin** (Quinoseptil Kinex, Midicel, Sultiren) 500 mg/kg i. p. 20 perccel a sugárvédő előtt	0 (0/20)	162	10,2 ± 0,9
7.	Sulfamethazin* (Sulfadimidin, Pyrimidil, Diazil, Superseptyl) 2-szulfanilamido-4,6-dimetilpirimidin. 500 mg/kg i. p. 20 perccel a sugárvédő előtt	60 (12/20)	580	22,7 ± 1,1
8,	*Sulfamethazin** 500 mg/kg i. p. 40 perccel a sugárvédő előtt	45 (9/20)	540	21,5 ± 0,8
9.	Sulfamethazin* 500 mg/kg i. p. 4 órával a sugárvédő előtt	0 (0/20)	213	10,8 ± 1,0
10.	AET 300 mg/kg i. p. 15 perccel a sugárvédő előtt	90 (18/20)	686	26,3 ± 1,4

3. A 30 napot túlélt állatoknál a vörös- és a fehérvérsejtek száma azonos az AET-vel védett állatoknál kapott értékekkel. (34)

4. Szignifikánsan növeli a radiovas (59-Fe) beépülését a vörösvérsejtekbe a 100 és 150 raddal besugárzott A2G egereknél. (34)

5. Az AET-hez hasonlóan szignifikánsan, de reverzibilisen csökkenti a Wistar-patkányok májából izolált mitokondriumok légzési láncában részt vevő enzimek aktivitását. Ezen enzimek, (szukcinát-oxidáz, citokrom-oxidáz, és NADH-citokrom C-reduktáz) aktivitását már 20 mikrogramm/2ml koncentrációban szignifikánsan gátolja. (21, 22)

6. Sziginifikánsan csökkenti a radiofoszfor (32-P) beépülését a pajzsmirigybe és mérsékelten a mellékvesékbe.

Sugárvédő hatásának egyik tényezője valószínűleg a mitokondriumokban felhalmozódó NADH lehet, mely mint hidrogéndonor részt vehet a sugár indukálta szabadgyök-reakciók mérséklésében:

$R^{\circ} + NADH \rightarrow RH + NAD^{\circ}$; $2NAD^{\circ} + H^{+} \rightarrow NADH + NAD^{+}$.

Klinikai terápiás alkalmazása

A Sulfamethazin Trimethoprimmel kombinálva (Sumetrolin) széles spektrumú, jó farmakokinetikájú, szájon át és intravénásan adható antibakteriális szer, kevés mellékhatással. Az onkológiai sugár- és kemoterápia következményeként neutropéniás betegek szupportív terápiájában optimálisan használható. Elnyomja az aerob Gramm-negatív bélflórát, ami a betegek endogén infekcióinak leggyakoribb forrása, és nem változtatja meg az anaerob baktériumflórát, ami az invazív kórokozók ellen védi a béltraktust.

Antibakteriális tulajdonsága nem játszik szerepet sugárvédő hatásmechanizmusában.

Kémiai sugárvédelem triciklikus pszichoenergetikumokkal (timoanaleptikumok)

A szakirodalomban először írtuk le triciklikus antidepresszáns farmakonok (dibenzoazepin- és dibenzociklohéptadién-származékok) sugárvédő tulajdonságát. Eredményeinket *6. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

6. táblázat

Triciklikus pszichoenergetikumok hatása a %-os túlélésre, az átlagos túlélési időre 800 raddal egésztest-besugárzott egereknél; valamint a radiovas (59-Fe) vörösvértestekbe való %-os beépülésére 100, illetve 150 raddal egésztest-besugárzott (60-CO) A2G egereknél

Nr.	Csoport (n = 20)	30 napos %-os túlélés	Átlagos túlélési idő (óra)	59-Fe beépülése a vvt-be* % (24 h)	
				100 rad	150 rad
1.	Nem besugárzott kontroll	100 (20/20)	720	34,1 ± 1,3	34,1 ± 1,3
2.	Besugárzott (800 rad) kontroll	0 (0/20)	154	10,05 ± 0,7	7,7 ± 0,8
3.	AET 300 mg/kg i. p. 15 perccel a besugárzás előtt	80 (16/20)	686	26,3 ± 1,4	18,7 ± 1,0
4.	*Imipramin* (Melipramin, Tofranil) N-(3dimetilaminopropil)-iminodibenzil 50 mg/kg 20–25 perccel a besugárzás előtt. (i. p.)	40 (8/20)	448	19,6 ± 0,6	14,6 ± 0,9
5.	*Desipramin* (Desmethylimipramin) 50 mg/kg i. p. 20–25 perccel a besugárzás előtt	20 (4/20)	340	15,5 ± 0,8	10,5 ± 1,2

Nr.	Csoport (n = 20)	30 napos %-os túlélés	Átlagos túlélési idő (óra)	59-Fe beépülése a vvt-be* % (24 h)	
				100 rad	150 rad
6.	*Trimipramin* (Surmontil, Sapilent) Dimetilamino-3-metil.2-propyl-5-aminodibenzyl 50 mg/kg i. p. 20–25 perccel a besugárzás előtt	50 (10/20)	516	21,9 ± 0,9	16,4 ± 1,2
7.	*Amitripilin* (Teperin, Saroten, Tryptizol) 30 mg/kg i. p. 20–25 perccel a besugárzás előtt 5-(3-dimetilaminopropiliden)-dibenzol (a, d)-cyclohepta-1,4dien hydrochlorid	20 (4/20)	258	13,4 ± 1,2	9,7 ± 0,8
8.	*Nortriptilin* (Nortilen) 30 mg/kg i. p. 20–25 perccel a besugárzás előtt	0 (0/20)	237	11,1 ± 1,2	7,9 ± 0,5
9.	*Nozinan* 30 mg/kg i. p. 20-25 perccel a besugárzás előtt	30 (6/20)	345	18,5 ± 0,7	13,7 ± 0,9

* A radiovasat (0,2 microcurie 59-Fe-citrát) az egésztest-besugárzás után 24 óra múlva i. p. adminisztráltuk. Az állatokat a radiovas beadása után 24 óra múlva szakrifikáltuk (vagy esetenként 48 óra és 3, 5, 8 nap után), és meghatároztuk a radiovas beépülését a periferiás vörösvérsejtekbe (Hb.).

A vizsgált farmakonok közül a Trimipramin és az Imipramin szignifikáns sugárvédő hatással rendelkeznek. (40, 42, 45, 47)

Kémiai sugárvédelem fluor-butirofenon-származékokkal (neuroleptikumok)

A szakirodalomban először írtuk le néhány fluor-butirofenon* farmakon sugárvédő hatását. Eredményeinket a 7. *táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

7. táblázat

Fluor-butirofenon-származékok hatása a %-os túlélésre, az átlagos túlélési időre a 800 raddal egésztest-besugárzott egereknél, valamint a radiovas (59-Fe) vörösvérsejtekbe való %-os beépülésére, 100, illetve 150 raddal egésztest-besugárzott (60-Co) A2G egereknél

Nr.	Csoport (n = 20)	30 napos %-os túlélés	Átlagos túlélési idő (óra)	59-Fe beépülése a vvt-be % (24h)	
				100 rad	150 rad
1.	Nem besugárzott kontroll	100 (20/20)	720	34,1 ± 1,3	34,1 ± 1,3
2.	Besugárzott (800 rad.) kontroll	0 (0/20)	154	10,05 ± 0,7	7,9 ± 0,5
3.	AET 300 mg/kg i. p. 15 perccel a besugárzás előtt	80 (16/20)	686	26,3 ± 1,4	18,7 ± 1,0
4.	*Luvatren** (Metilperidol, Moperon) 4-fluor-4(4-hydroxy-4-p-methyl-phenyl)-piperidinol-(buthyrophenon) 20 mg/kg i. p. 20–25 perccel a besugárzás előtt	60 (12/20)	559	21,3 ± 1,2	15,4 ± 1,4

Nr.	Csoport (n = 20)	30 napos %-os túlélés	Átlagos túlélési idő (óra)	59-Fe beépülése a vvt-be % (24h)	
				100 rad	150 rad
5.	*Triperidol** (Trifluperidol, Trisedyl) 4-fluor-4(4-hydroxy-4-(3trifluoromethyl-phenyl)-piperidinol) buthyrophenon-hydrochlorid 20 mg/kg i. p. 20–25 perccel a besugárzás előtt	30 (6/20)	554	18,0 ± 1,7	12,4 ± 1,2
6.	*Fluanison** (Haloanison) 4-fluor-4(4-(2-methoxy)-phenyl-piperazinol)-buthyrophenon 20 mg/kg i. p. 20–25 perccel a besugárzás előtt	40 (8/20)	480	18,7 ± 1,4	11,8 ± 1,3
7.	*Droperidol** (Dehidrobenzoperidol) 4-fluor-4-(1-oxo-2-dihydro-2.3-benzo (alfa) imidazolyl 1-3-4-dehydropiperidinol)-butirophenon 20 mg/kg i. p. 20–25 perccel a besugárzs előtt	30 (6/20)	512	17,6 ± 1,3	9,7 ± 0,5
8.	*Haloperidol* (Haloperidid) 4-fluor-4(4-hydroxy-4-p-chlorphenylpiperidin)-buthyrofenon 20 mg/kg i. p. 20-25 perccel a besugárzás előtt	25 (5/20)	396	16,3 ± 1,4	10,9 ± 1,6

A vizsgált farmakonok közül a Luvatren szignifikáns sugárvédő hatással rendelkezik. Közepes védőhatást biztosít a Triperidol és a Fluanison. (11, 12, 14, 15, 41)

A klasszikus és általunk leírt sugárvédő anyagok biokémiai és farmakológiai hatásainak vizsgálata

A VIZSGÁLAT CÉLJA	EREDMÉNYEK – KONKLÚZIÓK
1. A SUGÁRVÉDŐ ANYAGOK HATÁSA A RADIOFOSZFOR BEÉPÜLÉSÉRE A FONTOSABB SZERVEKBE A2G EGEREKNÉL	A radiofoszfort (32-P) a sugárvédő anyagok i. p. adminisztrálása után 15 perc múlva i. p. injiciáltuk a nem besugárzott állatoknál. A besugárzott, nem kezelt és sugárvédő anyagokkal előkezelt állatoknál közvetlenül a besugárzás után. Valamennyi csoportot a radiofoszfor beadása után két óra múlva szakrifikáltuk, és meghatároztuk a radiotraszor felhalmozódását a vizsgált szervekben. A nem besugárzott egereknél a vizsgált sugárvédők (AET, MEA, SM, IM, LU) szignifikánsan csökkentik a radiofoszfor beépülését az előagyba, a hipofízisbe, a pajzsmirigybe és a mellékvesékbe, mérsékelten csökkentik a vékonybélbe, a májba, a vesékbe és a lépbe. A besugárzott (800 rad) állatoknál a hipofízis és a mellékvesék kivételével minden vizsgált szervben csökken a radiofoszfor beépülése. A sugárvédőkkel kezelt és besugárzott állatok-

nál szignifikánsan csökken a radiofoszfor beépülése minden vizsgált szervbe. Valamennyi viszgált sugárvédõ farmakon az energiatermelő anyagcsere-folyamatok reverzibilis, rövid időtartamú (1–3 óra) csökkenését okozza. (34)

2. A SUGÁRVÉDŐ ANYAGOK HATÁSA A 3H-TIMIDIN HALMOZÓDÁSÁRA SUGÁRÉRZÉKENY SZERVEK DNS-ÉBE A2G EGEREKNÉL (AUTOHISZTO-RADIOGRÁFIA)

A 3-H-Timidint a sugárvédő farmakonok i. p. adminisztrálása után 15 perc múlva injiciáltuk i. p. Az állatokat a 3-HT adminisztrálása után 1 óra múlva szakrifikáltuk, és kvantitatív autoradiográfiás módszerrel meghatároztuk a 3-H-Timidin beépülését a vizsgált szervekben.
Az AET, MEA, SM, IM, LU a nem besugárzott egereknél szignifikánsan csökkentik a 3-TH beépülését a csontvelőbe, a vékonybélbe (jejunum), mérsékelten csökkentik a májba (Kupffer-sejtek) és a lépbe (fehérpulpa). A 800 raddal egésztest-besugárzott állatoknál valamennyi vizsgált szervben szignifikánsan csökken a 3-H-T beépülése a DNS-be 60 perccel a besugárzás után. A sugárvédőkkel előkezelt és besugárzott állatoknál valamennyi vizsgált szövetben szignifikánsan csökken a 3-HT halmozódása a DNS-be, de a csökkenés mértéke nem nagyobb, mint a besugárzott, kezeletlen állatoknál. A vizsgált sugárvédő farmakonok a DNS-szintézis reverzibilis, rövid időtartamú (1–3 óra) parciális gátlását okozzák. (34)

3. A SUGÁRVÉDŐ ANYAGOK HATÁSA A LÉP-DNS SUGÁRSÉRÜLÉSEIRE A2G EGEREKNÉL

A limfoid és a vérképző szövetek deoxyribopolynukleotid-tartalma lineárisan (dózisdependensen) nő egésztest-besugárzás után a 30–300 rad közötti dózistartományban. Kísérleteinkben az AET, MEA, SM, IM, LU védő hatását vizsgáltuk a lép deoxyribopolynukleotid-tartalmának változásaira 300 raddal e. t. besugárzott egereknél, sugárzás után 2, 4, 8 és 20 órás időközökben, valamint a lép-DNS fragmentálódását (molekulasúly-meghatározás alapján) az 1000 raddal besugárzott állatoknál, sugárzás után 24 órára. Mindkét kísérletben a sugárvédők nem befolyásolták szignifikánsan a lép-DNS sugársérüléseit. Hasonlóképpen a sugárvédők az első 48 órában nem befolyásolták a lép-, a tímusz-, a vékonybélsúly, illetve a csontvelő cellularitásának és a fehérvérsejtek számának a csökkenését. (30)

4. A SUGÁRVÉDŐ ANYAGOK HATÁSA A 75-SE-METIONIN BEÉPÜLÉSÉRE EGYES SZERVEKBE A2G EGEREKNÉL

A jelzett metionint (75-Se-metionin) a sugárvédő farmakonok i. p. adminisztrálása után 15 perc múlva injiciáltuk (i. p.), és az állatokat a radiotraszor injiciálása után 30 perc és 2 óra múlva szakrifikáltuk, és határoztuk meg beépülését a vizsgált szervekbe.

Az AET, MEA, SM adminisztrálásuk után 30 perc múlva szignifikánsan csökkentik a 75-Se-metionin beépülését a vékonybélbe, mérsékelten csökkentik a beépülést a májba, lépbe és hasnyálmirigybe. Az adminisztrálás után 2 óra múlva a vékonybélbe való beépülés továbbra is szignifikánsan csökkent, a többi szervbe viszont normalizálódik. A vizsgált sugárvédő farmakonok a fehérjeszintézis reverzibilis, rövid időtartamú csökkenését (gátlását) okozzák. (34)

5. A SUGÁRVÉDŐ ANYAGOK HATÁSA A SZÉNHIDRÁT-ANYAGCSERÉRE WISTAR-PATKÁNYOKNÁL

Az AET 300 mg/kg i. p. dózisban adminisztrálva, 20 perc múlva szignifikánsan csökkenti a glikémiát (92→58 mg%), a máj glikogéntartalmát (2386 → 1265 mg%) és a máj glukoz-6-foszfát-foszfatáz-aktivitását (0,76→0,42 mgP/100 mg protein), és szignifikánsan növeli a vér tejsav- (11,6→28,1 mg%) és piroszőlősav- (1,2→2,3 mg%) tartalmát, valamint a máj hexokináz- (0,06→0,74 mg gluk./100 mg protein) aktivitását és az inzulinszintet (185→343 ILA uU/ml). Az AET hatását a szénhidrát-anyagcserére a máj hexokináz-aktivitásának fokozásával a glukoz-6-foszfát-foszfatáz aktivitásának gátlásával, valamint az adrenalin- és az inzulinszekréció fokozásával magyarázzuk.

A MEA és a cisztamin sugárvédő dózisokban i. p. adminisztrálva a máj glikogéntartalmának csökkenését és a vér tej- és piroszőlősav-tartalmának szignifikáns növekedését okozzák. A vizsgált sugárvédők az anaerob glikolízist stimulálják, és az aerob glikolízist gátolják. Hatásuk reverzibilis és rövid időtartamú (31–120 perc). (34, 50)

6. A SUGÁRVÉDŐ ANYAGOK HATÁSA A LÉGZÉSI LÁNC EGYES ENZIMEINEK AKTIVITÁSÁRA, A2G EGEREKNÉL

A kísérleteinkben alkalmazott sugárvédő anyagok (AET, MEA, SM, IM, LU, Noz) optimális sugárvédő dózisban való i. p. adminisztrálásuk után 20 perc múlva szignifikánsan csökkentik a máj-homogenizátumok citokrom-oxidáz- és szukcinát-dehidrogenáz-aktivitását, valamint szignifikánsan növelik a máj és a vér tejsav- és piroszőlősav-

tartalmát. Csökkentik *in vitro* az izolált máj-mitokondriumok oxigénfogyasztását, valamint a mitokondriumok NADH-cytokrom-C-reduktáz-aktivitását. Az enzimgátlás reverzibilis és relatíve rövid idejű. Az enzimgátlás mértéke és a sugárvédelem hatásossága (túlélés) között nincs direkt összefüggés. (AET 26%-os e. gátlás – 80%-os túlélés, Imipramin 38%-os e. gátlás – 40%-os túlélés.) A redukált koenzimek akumulációja (NADH, NADPH) H-donorként fontos szerepet tölthet be a sugár indukálta szabad gyökök elleni védelemben. (R° + NADH → RH + NAD°) (21, 22, 34)

7. A SUGÁRVÉDŐ ANYAGOK HATÁSA A SZÖVETI (LÉP) REDOXÁLLAPOT-POTENCIÁLRA, WISTAR-PATKÁNYOKNÁL

Potenciometriás mérési módszerrel, Pt-Ag/AgCl elektródák segítségével (a rendszer mV-ban méri a E'o értéket) *in vivo* vizsgáltuk a sebészetileg feltárt lép szöveti redox-állapot-potenciálját. A felhasznált sugárvédő anyagok (AET, MEA, cisztamin, glutation) optimális sugárvédő dózisban i. p. injiciálva az adminisztrálásuk után 1-2 perc múlva szignifikánsan csökkentik (negatív irányba tolódik) a lép redox-állapotát. A csökkenés (redozis) koncentrációfüggő és reverzibilis (kontroll: – 136 mV, AET 125 mg/kg: – 200 mV, AET 250 mg/kg.: – 300 mV). A párhuzamosan végzett biokémiai vizsgálatok a NADH/NAD hányados és a tejsav szöveti koncentrációjának szignifikáns növekedését mutatták ki, mindkettő jól korrelálható a redox-állapot csökkenésével. (18, 19, 23, 34)

8. A SUGÁRVÉDŐ ANYAGOK HATÁSA A HŐSZABÁLYOZÁSRA (10 percenkénti termisztoros végbélhőmérséklet-mérések alapján végzett vizsgálatok)

A sugárvédő dózisokban i. p. adminisztrált AET, MEA, cisztamin, DEDCT, GSH, IM, DMI, LU, 5-HT, plegomázin, hisztamin, morfin, adrenalin, noradrenalin szignifikánsan befolyásolják az A2G egerek hőszabályzását. Az adrenalin és a noradrenalin kivételével valamennyi vizsgált farmakon hipotermiát okoz. Az állatok végbélhőmérséklete 15–20 perc elteltével 1–3 C°-kal csökken. A maximális hipotermia az adminisztrálás után 40–80 perc múlva mérhető, ekkor a végbélhőmérséklet 4–6 C°-kal alacsonyabb az átlagértékeknél. A vizsgált sugárvédő anyagok reverzibilisen, relatíve rövid ideig (30–120 perc) jelentősen gátolják a köztianyagcsere hő-

termelő folyamatait, valamint az idegi és a humorális hőszabályzásban részt vevő hormonok termelődését. A maximális hipotermia és a maximális sugárvédő hatás nem korellálható. (34)

9. A SUGÁRVÉDŐ ANYAGOK HATÁSA A RESPIRÁCIÓS GÁZCSERÉRE (indirekt kalorimetriás meghatározások zárt rendszerű kalorimeter segítségével)

Respirációs kaloriméter segítségével meghatároztuk egy csoport A2G egér 30 perc alatt felhasznált O_2- és ugyanezen idő alatt leadott CO_2-mennyiségét (kontrollértékek). Ezután az állatokat (n=6) i. p. optimális dózisú sugárvédő anyagokkal injiciáltuk be, visszahelyeztük őket a kaloriméterbe, és újból 30 percig mértük a felvett O_2-, illetve a leadott CO_2-mennyiséget. Az AET, MEA, GSH, DEDTC, 5-HT, hisztamin, IM, DMI, LU, plegomazin, morfin szignifikánsan, 20–40 %-kal csökkentette a felvett O_2 és 25–45 %-kal a termelt CO_2 mennyiségét. Az adrenalin és a noradrenalin 50, illetve 33%-kal növelte a felvett O_2 mennyiségét, és 48, illetve 30%-kal növelte a termelt CO_2-t. A vizsgált farmakonok (az adrenalin és a noradrenalin kivételével) az energiatermelő folyamatok parciális gátlásával a respirációs gázcsere szignifikáns csökkenését okozzák, rövid idejű (31–180 perc) reverzibilis hipoxiát idéznek elő. (34)

10. A SUGÁRVÉDŐ ANYAGOK HATÁSA EGYES ENDOKRIN MIRIGYEK ÉS SZERVEK KERINGÉSI VOLUMENJÉRE HÍM WISTAR-PATKÁNYOKNÁL (keringésivolumen-meghatározási vizsgálatok 86-Rb segítségével)

A nem besugárzott állatoknál az AET 300 mg/kg dózisokban i. p. adminisztrálva, 30 perc múlva szignifikánsan növeli a hipofízis (0,14→0,48%), a mellékvesék (0,17→0,48%), a myocardium (2,08→5,0%) és a máj (0,45→0,70%) keringési volumenjét, a vesék (4,5→4,3) esetében a keringési volumen nem változik, a pajzsmirigy (0,35→0,2%) esetében szignifikánsan csökken.
A 800 rad egésztest-besugárzás (60-Co) után a hipofízis (0,14→0,25), a mellékvesék (0,17→0,24%), a máj (0,45→66%), a myocardium (2,08→3,2%) esetében nő a keringési volumen, a vesék (4,5→4,8%) esetében nem változik, a pajzsmirigynél (0,35→0,19%) csökken. Az AET-vel előkezelt és besugárzott állatoknál a hipofízis (0,14→0,52%), a mellékvesék (0,17→0,28%), a máj (0,45→0,61%) és a myocardium (2,08→4,8%) esetében nő a keringési volumen, a pajzsmirigy (0,35→0,18) és a vesék (4,5→2,4%) esetében szignifikánsan csökken. (34)

11. A VIZSGÁLT FARMAKONOK GENETIKAI SUGÁRVÉDŐ HATÁSA

Az AET, MEA, LU, Triperidol, Trisedyl szignifikánsan csökkentik a Vicia faba (2n = 12) mellékgyökér-merisztéma kromoszómáinak aberrációit. A 4×100 anafázisban vizsgált fragmentumok és hidak (anafázisos aberrációk) száma alapján a következő aberrációredukciós koefficienseket (ARK) kaptuk:

$$ARK = \frac{\text{aberráció\% 100 rad}}{\text{aberráció\% kezelt 100 rad}}$$

(ARK = aberráció-redukciós koefficiens)

AET 1,65, MEA 1,58, LU 1,53, Triperidol 1,30, Trisedyl 1,23.

A klasszikus és az általunk kimutatott sugárvédő neurotrop farmakonok szignifikánsan csökkentik a sugár indukálta kromoszómasérüléseket, és elősegítik a DNS-javítási folyamatokat. (14, 15)

12. KLINIKAI ALKALMAZÁSOK. SUGÁRVÉDŐ FARMAKONOK (CISZTAMIN) KLINIKAI ALKALMAZÁSA

A klinikumban a II. és III. stádiumú mellrákos betegek sugárterápiás kezelésénél (60-Co tumordózis 4500–5000 rad, napi dózis 150–200 rad, a kezelés időtartama 5-6 hét) mint szupportívterápiát cisztamint (p. o. 300 mg/nap, 3 órával a besugárzás előtt) használtunk. A radioterápia előtt, közben és a végén a fehér- és a vörösvérsejtek számát és a Hb-értékváltozásait vizsgáltuk. A kontroll és a kezelt csoport (n = 20+20) hematológiai paraméterei között nem találtunk statisztikailag kiértékelhető változásokat. (35, 38)

Konklúziók

Új sugárvédő anyagok kimutatása

A szakirodalomban először írtuk le a *Sulfamethazin*, a *Sulfamethoxypyridazin*, az *Impramin*, a *Desipramin*, a *Trimipramin*, az *Amitriptilin*, a *Nortriptilin*, a *Nozinan*, a *Luvatren*, a *Triperidol*, a *Fluanison* és a *Droperidol* sugárvédő hatását A2G, AKR és CBA hím egereknél és hím Wistar-patkányoknál. A fenti sugárvédő farmakonok közül a Sulfamethazin, a Luvatren és a Trimipramin szignifikáns szomatikus és genetikai sugárvédő hatással rendelkeznek úgy az *in vivo*, mint az *in vitro* kísérletekben.

Hatásmechanizmus-vizsgálatok

A szakirodalomban a kémiai sugárvédő anyagok védő hatását egyrészt fiziko-kémiai, másrészt biokémiai-metabolikus (fiziológiai) hatásmechanizmusok alapján magyarázzák. A fiziko-kémiai hatásmód alatt a hipoxia, illetve

az anoxia kiváltását, a szabadgyök-reakciók gátlását (gyökbefogás), a kevert diszulfid képződését, a célmolekulák (DNS) kémiai módosítását és H-átadását értjük.

A biokémiai-metabolikus hatásmechanizmusok alatt a biokémiai shock kialakulását, az endogén sugárvédő anyagok (glutation) felszabadulását vagy aktiválását, a fémionok megkötését, a hipotermiát, valamint a biológiai objektumban kiváltott biokémiai-fiziológiai változások révén létrejött sugárrezisztencia fokozódását értjük.

Számos kísérletsorozatban vizsgáltuk a klasszikus és az általunk leírt sugárvédő farmakonok kiváltotta biokémiai-fiziológiai-metabolikus változásokat, és megkíséreltük ezeket a „megváltozott" értékeket korrelálni a vizsgált farmakonok sugárvédő potenciáljával (%-os túlélés, DRF).

Erdeményeink alapján csak általános konklúziókat tudunk megfogalmazni, és azokat sem tudjuk általánosítani minden sugárvédő anyagra vagy anyagcsoportra.

A DNS-szintézisben, az oxigén-ellátottságban, a légzési lánc enzimeinek működésében, a szénhidrát- és a fehérje-anyagcserében, a hőszabályzásban. a neuroendokrin rendszer működésében kimutatott szignifikáns, de reverzibilis és aránylag rövid időtartamú változások egy olyan anyagcsere-állapotot hoznak létre, mely egyrészről egy sugárellenállóbb állapotot jelent, másrészről alkalmassá teszi a sejtek és a szervezet repair (reparációs) kapacitásának jobb kihasználását.

Egy egységes elmélet megfogalmazását a következő kísérleti tények nehezítik:

1. Több jelentős sugárvédő biokémiai-fiziológiai hatása egymással ellentétes (serkent-gátol).
2. Több sugárvédő hatással nem rendelkező farmakon a leghatásosabb sugárvédőkkel azonos biokémiai-fizilológiai elváltozásokat okozhat.
3. Számos lehetséges hatásmechanizmus van, melyen keresztül egy rendszer sugárérzékenységet csökkenteni lehet különböző sugárvédőkkel.
4. Több különböző struktúrájú és hatású farmakon fejthet ki azonos mechanizmus útján védő hatást.
5. Egy sugárvédő farmakon több, különféle mechanizmus alapján védhet az alkalmazott rendszertől függően. [A Luvatren egyaránt szignifikánsan védi ki (mérsékeli) az emlősállatok, a sejtkultúrában levő kínaihörcsög-fibroblasztok és növényi kromoszómák sugársérüléseit.]
6. Ugyanabban a rendszerben több különféle mechanizmus érvényesülhet egyidejűleg szinergetikusan, mely biztosítja egy sugárellenállóbb állapot kialakulását.

7. A sugárvédő anyagok (MEA, AET, cisztamin stb.) a különböző kísérleti állatoknál (egér, patkány, nyúl, tengerimalac, macska, kutya, majom) igen eltérő farmakológiai reakciókat váltanak ki.

Új terápiás anyagok (tímuszkivonatok) restitúciós hatásainak vizsgálata

Az ionizáló sugárzások és a kemoterapeutikumok káros biológiai hatásaival (klinikumban mellékhatásaival) szembeni védekezésre alkalmazható anyagok (farmakonok) egyik jelentős csoportját a terápiás hatású készítmények képezik. Ezek közül a Thymomodulin (Ellem, Italia) restitúciós hatását bizonyító kísérleteinket ismertetjük.

A terápiásan alkalmazott készítmények három célt szolgálnak:

A) *restitúciót* segítenek elő,

B) *szubsztitúciós*, illetve

C) *protektív terápiaként* szolgálnak, amíg a normális morfofunkcionális állapot helyre nem áll.

A) *A restitúciót (regenerációt) elősegítő készítmények* két főbb csoportját képviselik:

1. *A sejtszintű restitúciót* elősegítő készítmények, idetartoznak:

a) a fiziko-kémiai repairt elősegítő készítmények (MEA, AET, WR, 2721),

b) a biokémiai repairt elősegítő készítmények (DNS, enzimek, glutation, biológiai kivonatok).

2. A *sejtpopulációs restitútiót* elősegítő megoldások:

a) őssejtek bevitele (csontvelő- vagy perifériásőssejt-átültetés),

b) *terápia tímuszkészítményekkel,*

c) terápia citokinekkel,

d) terápia endotoxinokkal.

B) *A szubsztitúciós terápia* célja az elpusztult vérsejtek pótlása transzfúzióval (vvt., trombocita), a vér oszmózis nyomásának helyreállítása és a vérvolumen pótlása (liofilizált plazma, aminosav-keverékek, glukóz, vitaminok, elektrolitok).

C) *A protektív terápia* célja a bakteriaemia, toxaemia, gombás megbetegedések kivédése, valamint a neuroendokrin diszfunkció, keringési zavarok, kapillárisfragilitás helyreállítása.

Restitúciós terápia Thymomodulinnal (kísérleti és klinikai eredmények)

A szakirodalomban ismert, sejtpopulációs restaurációt elősegítő fontosabb tímuszkészítményeket a *8. táblázat*ban foglaljuk össze.

8. táblázat

A sejtpopulációs restaurációt elősegítő fontosabb tímuszkészítmények

A készítmény neve	Eredet	Fizikai-kémiai tulajdonságok	Molekulasúly D.
Thymosin 5-ös frakció	borjútímusz	hő- és saválló peptidek	1000–0500
Thymopoietin	borjútímusz	49 aminosav-maradvány, hőálló	5562
Thymus humorális faktor	borjútímusz	31 aminosavból álló hőérzékeny peptid	3200
Thymulin-szérum thymus-faktor	egér- és sertésszérum	9 aminosav	867
Thymostimulin (Tp-1)	borjútímusz	polipeptidcsalád	12 000
Thymomodulin* (Leucotrofina)	borjútímusz	polipeptidcsalád	600–10 000

*A Thymomodulin előállítója: Ellem–Milano–Italia cég.
(A borjútímusz savas hidrolizátumát deproteinizálják, és Sephadex G-25-ös szűréssel eltávolítják a 10 000 D-nél nagyobb molekulákat).

A Thymomodulinnal elért kísérleti és klinikai eredményeinket táblázatokban (9–24.) mutatjuk be, röviden ismertetve az egésztest-besugárzás okozta elváltozásokat, valamint a Thymomodulin-kezelés terápiás hatását.

Thymomodulin terápiás hatása az egésztest-besugárzott A2G egerek %-os túlélésére és átlagos túlélési idejére

Eredményeinket a *9. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

9. táblázat

A Thymomodulin terápiás hatása az A2G egerek %-os túlélésére és átlagos túlélési idejére

Csoport (n = 100)	30 napos túlélés (%)	Átlagos túlélés idő (óra)	DL50/30
Kontroll 500 rad	65%	565	570
Kontroll 600 rad	45%	490	
Kontroll 700 rad	20%	324	
Kontroll 800 rad	0%	190	
Thymomodulin* 500 rad	95%	689	730
Thymomodulin 600 rad	75%	601	
Thymomodulin 700 rad	60%	567	
Thymomodulin 800 rad	20%	301	
Thymomodulin 900 rad	0%	88	D. R. F = 1,28

* A Thymomodulinnal kezelt csoport a besugárzás (Theratron-80 kobaltterápiás készülék F. B. T. 80 cm, mező 20×20 cm, DT 100 rad/min) után 2 órával és utána 24 óránként 4 napon keresztül 50 mg/kg Thymomodulint kapott i. p.

A Thymomodulin-kezelés szignifikánsan növeli a szubletális dózisokkal besugárzott állatok 30 napos %-os túlélését és átlagos túlélési idejét. (54, 55, 56)

A Thymomodulin restitúciós hatása az erythropoesisre, egésztest-besugárzott A2G egereknél

Kísérleti eredményeinket a *10. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

10. táblázat

A Thymomodulin restitúciós hatása az erythropoesisre egésztest-besugárzott A2G egereknél

Csoport (n = 10)	A vörösvérsejtek 59-Fe felvétele %*		
	Besugárzás utáni napok		
	a 3. napon	az 5. napon	a 8. napon
Besugárzatlan kontroll	37,7 ± 3,20	39,3 ± 1,3	41,9 ± 1,9
Besugárzatlan, Thymomodulinnal kezelt 50 mg/kg	36,3 ± 2,0	39,7 ± 1,5	42,4 ± 1,6
Besugárzott kontroll (100 rad)	10,5 ± 0,7	12,8 ± 1,4	15,1 ± 1,6
Thymomodulin (50 mg/kg) 60 perccel a besugárzás előtt (100 rad)	23,7 ± 2,5*	25,7 ± 1,7*	28,7 ± 2,7*
Thymomodulin (50 mg/kg) 60 perccel a besugárzás után (100 rad)	21,7 ± 1,9*	24,6 ± 0,7*	25,9 ± 1,2*

* A radiovasat (0,2 microcurie 59-Fe-citrát) 24 órával a besugárzás után i. p. adminisztráltuk. Az állatokat a radiovas beadása utáni 2., 4. és 7. napon szakrifikáltuk.

A sugárzás előtt vagy után egyszeri (50 mg/kg Thymomodulin) kezelés szignifikánsan növeli a radiovas beépülését a fiatal vörösvérsejtek hemoglobinjába. (44, 49, 51)

A Thymomodulin-kezelés restitúciós hatása az erythropoesisre egésztest-besugárzás (400 rad, 500 rad) után C 57 BL egereknél

Eredményeinket a *11. táblázat*ban foglalt adatok szemléltetik.

11. táblázat

A Thymomodulin-kezelés restitúciós hatása az erythropoesisre egésztest-besugárzott C 57 BL egereknél

Csoport (n = 20)	A radiovas %-os felvétele		Lépsúly (mg)	Endogén lépkolóniák száma
	Csontvelő	Lép		
Kontroll	0,58 ± 0,07	7,01 ± 0,6	155 ± 15	–
Kontroll 400 rad	1,37 ± 0,1	9,90 ± 0,8	113 ± 4,2	–
Thymomodulin-kezelés 400 rad után	1,84 ± 0,1*	13,3 ± 0,3*	128 ± 6,2	–
Kontroll 500 rad	0,64 ± 0,06	5,35 ± 0,3	107 ± 2,9	8,2 ± 1,6
Thymomodulin-kezelés 500 rad után	1,01 ± 0,06*	10,3 ± 0,5*	125 ± 9,0*	15,2 ± 2,1*

* $p < 0,05$

A kezelt csoportok besugárzás után 2 órával és utána 24 óránként 4 napig 50 mg/kg Thymomodulint kaptak i. p. Az állatokat a sugárzás utáni 10. napon szakrifikáltuk, előtte 3 órával az egereket 0,2 microcurie 59-Fe-citráttal injiciáltuk i. p.

A Thymomodulin-kezelés szignifikánsan növeli a csontvelő és a lép radiovas-felvételét, normalizálja a lép súlycsökkenését, szignifikánsan növeli az endogén lépkolóniák számát (serkenti a hemopoetikus őssejtek proliferációját). (48, 53)

A Thymomodulin terápiás hatását vizsgáló kísérletek modellje

Kísérleti modellünket a *12. táblázat*ban mutatjuk be.

12. táblázat

A Thymomodulin terápiás hatását vizsgáló kísérletek modellje

Csoport (n = 10)	Besugárzás	Thymomodulin-kezelés	Kezelésmentes periódus	Szakrifikálás
Nap	1.	1. 2. 3. 4. 5.	6. 7. 8. 9. 10.	11.
Kontroll	–	0,1 ml fiz. old.	–	
Thymomodulinnal kezelt kontroll	–	50 mg/kg i. p.	–	
350 raddal egésztest-besugárzott kontroll	350 rad	0,1 ml. fiz. old.	–	
350 raddal egésztest-besugárzott, Thymomodulinnal kezelt csoport	350 rad	50 mg/kg i. p.	–	

A Thymomodulin-kezelést a besugárzás után 2 órával kezdtük.

A radioizotópos kísérleteknél a radiovasat (59-Fe-citrát) három órával, a 3H-Thymidint, a 14-C-Leucint és a 14-C-acetátot 1 órával az állatok szakrifikálása előtt adminisztráltuk i. p.

Az állatok besugárzását egy Theratron-80 típusú kobaltterápiás készülékkel végeztük. (FBT 80 cm, mező 20x20 cm, DT 100 rad/min.) A fenti modellt alkalmazó kísérleteiket és eredményeinket a 13–23. táblázatokban mutatjuk be. (36)

A hematológiai paraméterek változásai az egésztest-besugárzott, nem kezelt és Thymomodulinnal kezelt Wistar-patkányoknál

Eredményeinket a *13. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

13. táblázat

A hematológiai paraméterek változásai a besugárzott nem kezelt és Thymomodulinnal kezelt Wistar-patkányoknál (a 11. napon)

	Csoport (n = 10)	Vörösvérsejt $10^6/mm^3$	Hb gr%	Ht %	Fehérvérsejt $10^3/mm^3$
1.	Kontroll	9,8 ± 0,9	14,0	51,20	12,2 ± 0,8
2.	Thymomodulinnal kezelt kontroll	9,6 ± 0,8	14,1	51,6	12,4 ± 0,9
3.	Besugárzott (350 rad) kontroll	8,0 ± 1,1	12,3	46,9	6,4±0,7
4.	Besugárzott (350 rad) és Thymomodulinnal kezelt csoport	8,4 ± 0,7	13,3	47,0	8,2 ± 0,6*

* $p < 0,05$

A Thymomodulin-kezelés szignifikánsan elősegíti a sugár indukálta leukopénia normalizálódását (11. napon).

A nem besugárzott állatoknál a Thymomodulin-kezelés nem befolyásolja a vérképződést. (25, 39)

A hematológiai paraméterek változásai az egésztest-besugárzott nem kezelt és Thymomodulinnal kezelt Wistar-patkányoknál

Eredményeinket a *14. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

14. táblázat

A minőségi vérkép változásai besugárzott, de nem kezelt és Thymomodulinnal kezelt Wistar-patkányoknál (a 11. napon)

Csoport (n = 10)	fehérvérsejt típusai	Nem szegmentált	Szegmentált ineláris	Eozinofil	Limfocita	Monocita	Metamielocita
1. Kontroll	A.	2,8	15,4	1	75,2	5,2	
	L.	1–4	11–19	1–2	68–83	2–9	
	A. Sz.	342	1883	122	9196	635	
2. Besugárzott (350 rad) kontroll	A.	0,7	11,5	1,5	83	3,25	
	L.	1–2	9–14	1–2	80–86	2–4	
	A. Sz.	45	75	97	5421	212	
3. Besugárzott (350 rad) és Thymomodulinnal kezelt csoport	A.	1	14,5	4	75	5,5	0,5
	L.	0,9–1,1	12–17	3–5	69–81	4–7	0,4–0,6
	A. Sz.	83*	1196*	330*	6187*	454*	

* $p < 0,05$

A. = átlag, L. = szélső érték, A. Sz. = abszolút szám/mm^3 vér.

A Thymomodulin-kezelés szignifikánsan elősegíti a mieloid, limfoid és eritroid szériák sugársérülés utáni regenerációját. (25, 57)

A hematológiai paraméterek változásai az egésztest-besugárzott, nem kezelt és a Thymomodulinnal kezelt patkányoknál

Eredményeinket a *15. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

15. táblázat

A csontvelő sejtjeinek %-os megoszlása. (Medullogramm) a besugárzott, nem kezelt és a Thymomodulinnal kezelt Wistar-patkányoknál (a 11. napon)

Csoport (n/10)		Mieloid sejtek	Limfoid sejtek	Összesen	Vörösvérsejt-fejlődési alakok összesen
1.	Kontroll	49%	25%	74,0%	26,0%
2.	Besugárzott (350 rad) kontroll	26,0%	14,1%	40,2%	59,81%
3.	Besugárzott (350 rad) és Thymomodulinnal kezelt csoport	37,8%*	37,1%*	74,9%*	25,1%*

* $p < 0,05$

A Thymomodulin-kezelés jelentősen elősegíti a hemopoetikus őssejtek sugársérülés utáni regenerációját, a mieloid, limfoid és eritroid szériák fokozatos normalizálódását. (25, 39)

A Thymomodulin restitúciós hatása a csontvelői erythropoesisre egésztest-besugárzott, nem kezelt és Thymomodulinnal (50 mg/kg) kezelt Wistar-patkányoknál

Eredményeinket a *16. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

16. táblázat

A Thymomodulin restitúciós hatása az erythropoesisre besugárzott, nem kezelt és Thymomodulinnal kezelt Wistar-patkányoknál (a 11. napon)

Csoport (n = 10)	A radiovas (59-Fe-citrát) beépülése a femurba*	
	imp/min femur	%-os beépülés
1. Kontroll	873 ± 90	0,65
2. Thymomodulinnal kezelt kontroll	886 ± 115	0,66
3. Besugárzott (350 rad) kontroll	1016 ± 116	0,76
4. Besugárzott (350 rad) és Thymomodulinnal kezelt csoport	1386–184*	1,04

* p 0,05

A radiovasat (1 microcurie 59-Fe-citrát/100 gr) 3 órával a szakrifikálás előtt adminisztráltuk i. p. a 11. napon.

A Thymomodulin-kezelés sziginifikánsan növeli a radiovas beépülését a csontvelőbe, ami az erythropoesis normalizálódását tükrözi. (48, 53)

A Thymomodulin-kezelés restitúciós hatása a csontvelői DNS szintézisére egésztest-besugárzott, nem kezelt és kezelt A2G egereknél

Kísérleti eredményeinket a *17. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

17. táblázat

A Thymomodulin-kezelés restitúciós hatása a csontvelői DNS szintézisére besugárzott, nem kezelt és kezelt A2G egereknél

Csoport (n = 10)	Imp/min./mg. DNS**	
	a besugárzás utáni 3. napon	a besugárzás utáni 11. napon
1. Kontroll	6 930 ± 410	6 930 ± 410
2. Besugárzott (500 rad) kontroll	12 474 ± 790	19 404 ± 870
3. Besugárzott (500 rad) és Thymomodulinnal kezelt csoport	17 325 ± 950*	32 574 ± 2750*

* $p < 0,05$
** A 3-H-Thymidint (50 microcurie/100 gr) 3 órával a szakrifikálás előtt adminisztráltuk i. p.

A Thymomodulin-kezelés szignifikánsan megnöveli a DNS-szintézist a sugársérült egerek csontvelőjében. (54, 55)

A Thymomodulin-kezelés hatása a csontvelői fehérje szintézisére egésztest-besugárzott, nem kezelt és kezelt Wistar-patkányoknál (14-C-Leucin beépülése a csontvelő proteinjeibe)

Eredményeinket a *18. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

18. táblázat

Csontvelői fehérje szintézise besugárzott, nem kezelt és Thymomodulinnal kezelt Wistar-patkányoknál (a 11. napon)

Csoport (n = 10)	Imp/100 mg protein**	%-os növekedés
1. Kontroll	4750 ± 464	–
2. Besugárzott (350 rad) kontroll	4780 ± 439	1,1%
3. Besugárzott (350 rad) és Thymomodulinnal kezelt csoport	9735 ± 815*	206%

* p 0,05
** A 14-C Leucint (10 microcurie/100 gr) 1 órával a szakrifikálás előtt adminisztráltuk i. p. a 11. napon.

A Thymomodulin-kezelés szignifikánsan megnöveli a proteinszintézist a sugársérült patkányok csontvelőjében. (3, 5)

A Thymomodulin restitúciós hatása a lép radiovas-felvételére és súlyváltozására, nem kezelt és kezelt Wistar-patkányoknál

Eredményeinket a *19. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

19. táblázat

A lép radiovas-felvétele és súlyváltozása besugárzott, nem kezelt és Thymomodulinnal kezelt Wistar-patkányoknál

Csoport (n = 10)	A radiovas (59-Fe-citrát) beépülése a lépbe** (%)		A lép súlya mg
	Imp/min/gr	%-os beépülés	
1. Kontroll	1202 ± 141	0,75	758 ± 20
2. Thymomodulinnal kezelt kontroll	1210 ± 150	0,76	709 ± 42
3. Besugárzott (350 rad) kontroll	2104 ± 270	1,31	447 ± 40
4. Besugárzott (350 rad) és Thymomodulinnal kezelt csoport	3694 ±.102*	2,31*	591 ± 85*

* $p < 0,05$
** A radiovasat (1 microcurie/100 gr) 3 órával a szakrifikálás előtt adminisztráltuk i. p. a 11. napon.

A Thymomodulinnal való kezelés szignifikánsan megnöveli a lép radiovas-felvételét, és elősegíti az involuált lép súlyának normalizálódását. (44)

A Thymomodulin-kezelés restitúciós hatása a lép DNS-szintézisére egésztest-besugárzott, nem kezelt és kezelt A2G egereknél

Kísérleti eredményeinket a *20. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

20. táblázat

A lép DNS-szintézise besugárzott, nem kezelt és Thymomodulinnal kezelt A2G egereknél

Csoport (n = 10)	Imp/min/mg DNS**	
	A besugárzás utáni 3. napon	A besugárzás utáni 11. napon
1. Kontroll	3206 ± 217	3206 ± 217
2. Besugárzott (500 rad)	1210 ± 150	2912 ± 321
3. Besugárzott (5000 rad) és Thymomodulin-kezelt csoport	1776 ± 182	3971 ± 262*

* $p < 0,05$
** A 3-H Timidint (50 microcurie/100 g) 3 órával a szakrifikálás előtt adminisztráltuk i. p. a 11. napon.

A Thymomodulin-kezelés nem védi ki a lép involúcióját, de elősegíti a regenerációs folyamatokat. A lép DNS-szintézise a besugárzás utáni 11. napon szignifikánsan magasabb a Thymomodulinnal kezelt állatoknál. (27, 54)

A mellékvesék súly-, aszkorbinsav- és koleszterin-tartalmának, valamint a szérum glukokortikoid-hormonszintváltozásai, nem kezelt és kezelt egésztest-besugárzott Wistar-patkányoknál

Kísérleti eredményeinket a *21. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

21. táblázat

A mellékvesék súly-, aszkorbinsav- és koleszterintartalmának, a szérum glukokortikoid-szintjének változásai besugárzott, nem kezelt és Thymomodulinnal kezelt Wistar-patkányoknál

Csoport (n = 10)	Mellékvesék súlya (mg)	Aszkorbinsav mg%	Koleszterin mg%	Szérum-glukokorti-koid ng/ml
1. Kontroll	15,6 ± 1,3	528 ± 30	41,5 ± 2,1	421 ± 102
2. Thymomodulinnal kezelt kontroll	15,8 ± 0,7	519 ± 19	40,8 ± 2,8	–
3. Besugárzott (350 rad) kontroll	18,0 ± 1,2	340 ± 31	28 ± 3,1	1142 ± 156
4. Besugárzott (350 rad) Thymomodulinnal kezelt csoport	15,6 ± 1,1	505 ± 28*	35,0 ± 0,9*	764 ± 64

* $p < 0,05$

A Thymomodulin-kezelés mérsékli a mellékvesék aszkorbinsav- és koleszterintartalmának csökkenését, valamint a szérum glukokortikoid-koncentrációjának az emelkedését. Valamennyi viszgált paraméter a 11. napon közel normális értékeket mutat. A nem besugárzott csoportnál (2) a Thymomodulin-kezelés nem befolyásolja a mellékvesék működését. (2, 36)

A 14-C-acetát beépülése a mellékvesék proteinjeibe, a szabad koleszterolba és a glukokortikoid hormonokba az egésztest-besugárzott, nem kezelt és kezelt Wistar-patkányoknál

Eredményeinket a *22. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

22. táblázat

A mellékvesék protein-, koleszterol- és glukokortikoidszintézise besugárzott, nem kezelt és Thymomodulinnal kezelt Wistar-patkányoknál

Csoport (n = 10)	MV. proteinek Imp/100 mg prot.	MV. szabad koleszterol Imp/100 mg MV-ből kivont koleszterol	Mv. glukokortikoid hormonok Imp/100 mg MV-ből kivont hormon
1. Kontroll	437 ± 28	356 ± 19	427 ± 31
2. Besugárzott (350 rad) kontroll	2329 ± 180	9584 ± 630	2563 ± 98
3. Besugárzott (350 rad) Thymomodulinnal kezelt csoport	1120 ± 042*	860 ± 57*	1060 ± 71*

* $p < 0,05$

A 14-C-acetátot (10 microcurie/100 g) 1 órával a szakrifikálás előtt adminisztráltuk i. p. a 11. napon.

A Thymomodulin-kezelés mérsékeli a mellékvesék sugárreakcióit. Eltűnnek a kéreg lipoidjai és az aszkorbinsav, de pár nap múlva szignifikánsan fokozódik a koleszterin és a glukokortikoid hormonok bioszintézise (kéreg-hipertrófia). Mindkét folyamatot a Thymomodulin-kezelés moderálja, és szignifikánsan elősegíti a regenerációs folymatokat. (2, 36)

A máj-homogenizátumok oxigénfogyasztása, valamint a máj DNS- és proteintartalmának változásai egésztest-besugárzott, nem kezelt és Thymomodulinnal kezelt Wistar-patkányoknál

Kísérleti eredményeinket a *23. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

23. táblázat

A máj biokémiai paramétereinek változásai besugárzott, nem kezelt és Thymomodulinnal kezelt Wistar-patkányoknál

Csoport (n = 10)	Oxigénfogyasztás nAO_2/min/mg protein	DNS-tartalom mg/DNS/g	Proteintartalom mg-%
1. Kontroll	20,4 ± 1,0 (100%)	0,86 ± 0,07	363,7 ±.30,5
2. Besugárzott (350 rad) kontroll	17,4 ± 1,2 (85,3%)	0,78 ± 0,06	242,3 ± 13,6
3. Besugárzott (350 rad) és Thymomodulinnal kezelt csoport	19,4 ± 2,4 (95%)	1,00 ± 0,14*	350 ± 95,2*

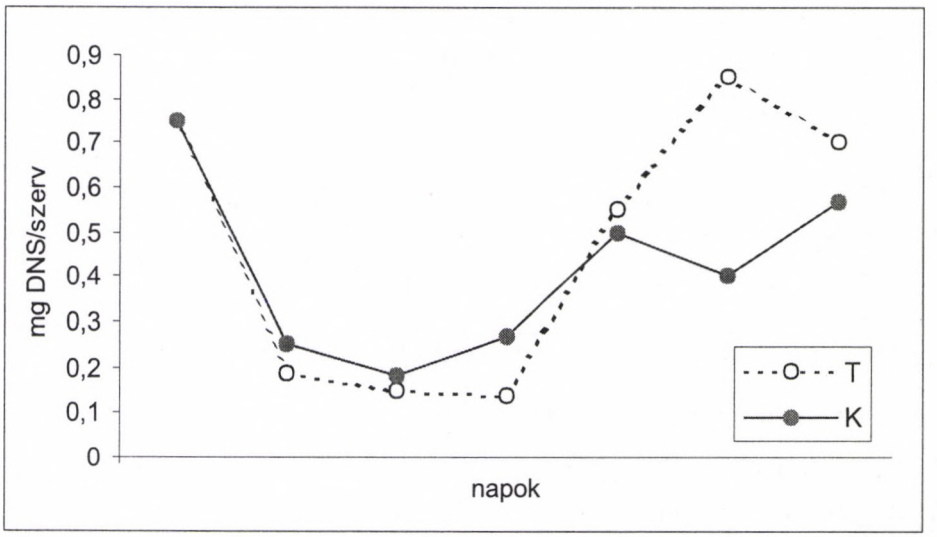
* $p < 0,05$

A Thymomodulin-kezelés szignifikánsan elősegíti a sugársérült máj biokémiai paramétereinek normalizálódását. A 11. napon valamennyi vizsgált paraméter közel normális értékeket mutat. (4, 5, 36)

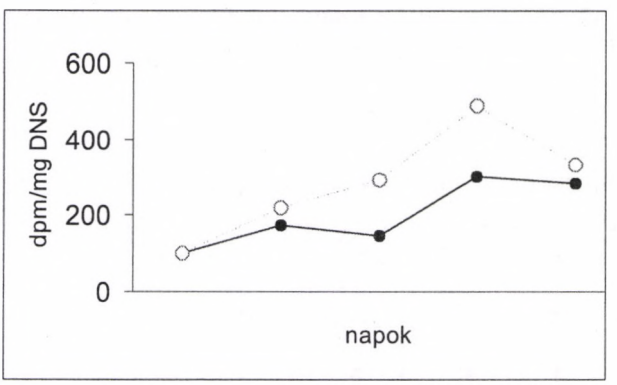
A tímusz DNS-tartalmának (1), valamint a DNS specifikus aktivitásának (2) változásai egésztest-besugárzott, nem kezelt és Thymomodulinnal kezelt egereknél (A2G)

Eredményeinket az *1. és 2. ábra* adatai szemléltetik.

A Thymomodulin-kezelés nem védi ki a tímusz morfofunkcionális sérüléseit (involúcióját), de a regenerációs folyamatokat szignifikánsan elősegíti (33, 55).



1. ábra. A tímusz DNS-tartalmának változásai besugárzott (350 rad), nem kezelt és Thymomodiummal kezelt A2G egereknél



2. ábra. A tímusz-DNS specifikus aktivitásának változásai besugárzott (350 rad), nem kezelt és Thymomodulinnal kezelt A2G egereknél

Leukocitamigráció-gátlás vizsgálata egésztest-besugárzott, nem kezelt és Thymomodulinnal kezelt DBA egereknél

Eredményeinket a *24. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

24. táblázat

Leukocitamigráció gátlása (MIF) egészetest-besugárzott, nem kezelt és Thymomodulinnal kezelt DBA egereknél

1. Kontroll	Migrációs átlag mg, Wattman-papír (Thymomodulin nélkül)	Migrációs átlag mg, Wattman-papír (Thymomodulin jelenlétében)	Migrációs index IM %
1. Kontroll	159 ± 27,6	160,9 ± 24,0	103,3 ± 4,7
2. Thymomodulinnal (50 mg/kg) kezelt kontroll	160,9 ± 13,4	111,0 ± 10,2	68,9 ± 1,9
3. Besugárzott (400 rad) kontroll	53,9 ± 8,4	56,8 ± 6,9	107,4 ± 3,8
4. Besugárzott (400 rad), Thymomodulinnal kezelt csoport	119,7 ± 11,7*	60,7 ± 7,2*	60,7 ± 2,2

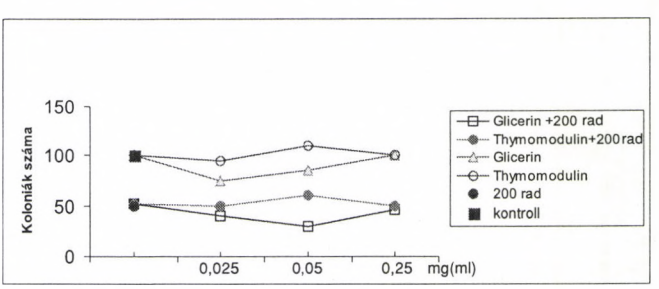
* $p < 0,05$
A kontroll- és besugárzott állatokat 6 napig kezeltük, és 3 nap múlva (a 9. napon) szakrifikáltuk.

A kontrollcsoportnál (1) a Thymomodulin jelenléte a sejtkultúrában nem befolyásolja a lépsejtek migrációját. A Thymomodulinnal 6 napig kezelt csoportnál a migrációs index csökkenése MIF-szekrécióra utal. A besugárzott nem kezelt csoportnál (3) szignifikánsan csökken a migrációs felület, és nincs migrációs gátlás, mindezek a lép sugársérüléseit tükrözik. A 4. csoport emelkedett migrációs felületet (kapacitást) és jelentős migrációsindex-csökkenést mutat. A lép repopulációja funkcionális sejtekkel eredményezi ezeket a pozitív változásokat a Thymomodulin-kezelés eredményeként.

A Thymomodulin regenerációs, immunmoduláló, immunrestauráló hatását kísérleteink megerősítették. (7, 8, 16)

A Thymomodulin sugárvédő hatása az *in vitro* sejtkultúrákban besugárzott CHO–K 1 sejtekre (a sejtkolóniák számának meghatározása 8 nappal a besugárzás után)

Eredményeinket a *3. ábra* adatai szemléltetik.

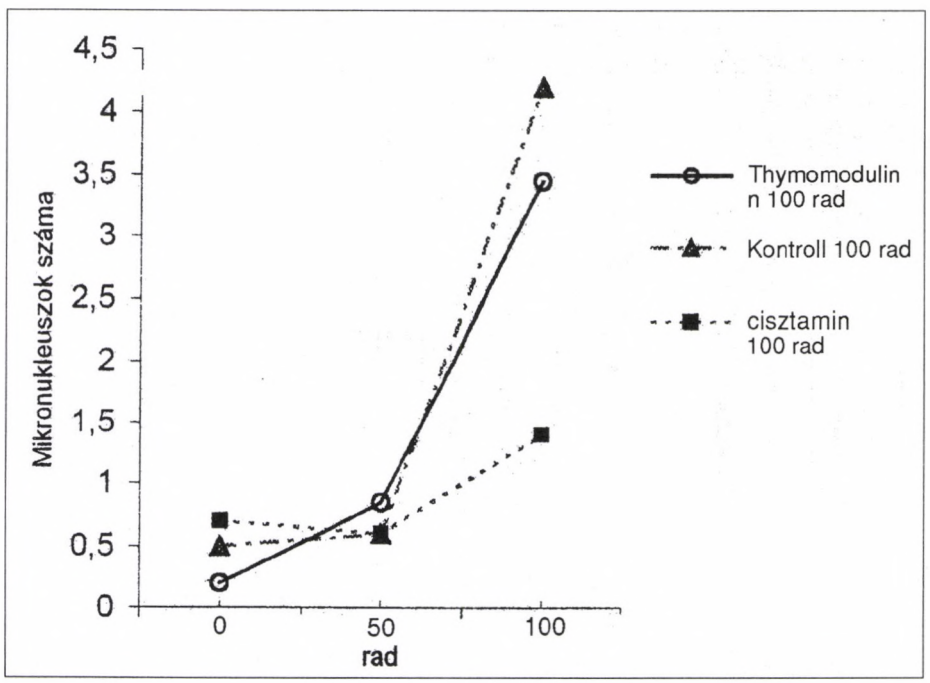


3. ábra. A Thymomodulin hatása a besugárzott CHO–K 1 sejtek kolóniaképzésére

A Thymomodulin az általunk alkalmazott koncentrációkban nem védte ki a 200 raddal *in vitro* besugárzott CHO-K1 sejtek sugársérüléseit. A kolóniaszámok (relativ plating efficiency) változásai nem szignifikánsak, annak ellenére, hogy egy moderált védőhatás a 0,05 mg/ml koncentrációjú tápoldatban besugárzott sejteknél észlelhető volt. (48)

A Thymomodulin kromoszomális sugárvédő hatásának vizsgálata besugárzott A2G egereknél mikronukleusztesztel

Eredményeinket a *4. ábra* adatai szemléltetik.



4. ábra. A mikronukleuszok számának alakulása besugárzott, nem kezelt, Thymomodulinnal, illetve cisztaminnal kezelt A2G egereknél

Az állatok besugárzása előtt 15 perccel 1 mg/20 g Thymomodulint, illetve 4 mg/20g cisztamint kaptak i. p., és növekvő dózisokkal (25 rad–100 rad) sugaraztuk be őket. Huszonnégy óra múlva szakrifikáltuk az állatokat, és csontvelő-preparátumokat készítettünk. A polikromatikus erythroblastokban megjelenő mikronukleuszokat számoltuk.

A Thymomodulin sugárzás előtt alkalmazva nem csökkenti a csontvelői sejtek genetikai károsodásait, a mikronukleuszok száma nem tér el a besugárzott kontrollcsoporthoz viszonyítva. A cisztamin szignifikánsan csökkenti a kromoszomális sugárléziókat. (48)

Az állatkísérletek következtetései

A Thymomodulin-kezelés:

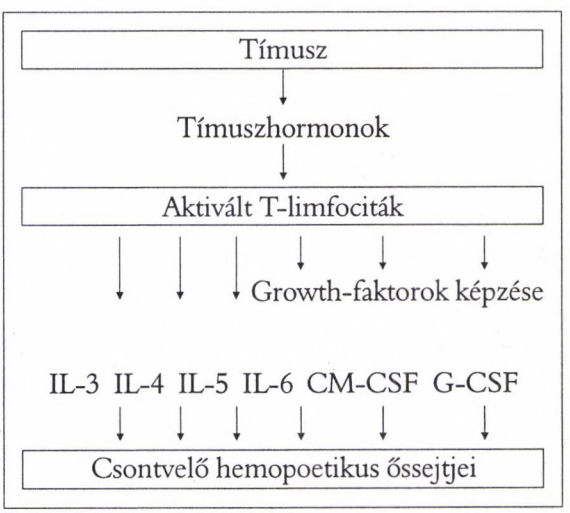
– szignifikánsan növeli a szubletális dózisokkal egésztest-besugárzott állatok 30 napos százalékos túlélését és az átlagos túlélési idejét (48, 49, 52, 54);

– szignifikánsan serkenti a sugársérült csontvelő hematopoetikus aktivitását. Serkenti az őssejtek proliferációját (25, 36, 48, 53, 55);

– jelentősen csökkenti a sugársérülés során kialakuló granulo-limfo-eritro és trombopéniát (6, 25, 36, 39, 53);

– szignifikánsan elősegíti a tímusz sugárkárosodásainak morfofunkcionális normalizálódását, regenerációját (13, 31, 33);

– jelentősen elősegíti a lép repopulációját funkcionális sejtekkel (7, 8, 29, 31, 32, 33);



5. ábra. A tímuszhormonok hatása a hemopoetikus növekedési faktorokra. IL = interleukin; GM-CSF = granulocita-macrofág kolóniát stimuláló faktor; G-CSF = granulocitakolónia-stimuláló faktor (Wadler, 1993, ábrájának módosítása után)

– normalizálja a sugársérült máj biokémiai paramétereit és morfológiai képét (4, 5, 36);

– csökkenti a mellékvesék sugár okozta stresszreakcióját. Normalizálja a mellékvesék aszkorbinsav- és koleszteroltartalmát (2, 26, 36);

– elősegíti a sugársérült herék [külső (Rx) vagy belső (131-I) besugárzás esetében] spermatogenezisének normalizálódását (24);

– elősegíti a sugársérült vékonybél morfofunkcionális regenerálódását (30);

– elősegíti a limfocitapopulációk regenerálódását, részt vesz T-limfociták

differenciálódási és érési folyamatainak normalizálódásában, valamint a természetes killersejtek aktivitásának kialakításában. Fokozza a helpersejtek aktivitását (7, 8, 25, 53).

A Thymomodulin-kezelésnek jelentős szerepe van a fiziológiai védekező mechanizmusok biztosításában és a restitúciós folyamatok elősegítésében, melyeket vagy közvetlenül, vagy a különböző citokinek működése által ér el, melyeket a Thymomodulin hatására az aktivált limfociták termelnek. (5. ábra).

A Thymomodulin a klinikai gyakorlatban

A Thymomodulin szupportív terápiás jelentősége az onkológiai sugárterápiában

Klinikai vizsgálatainkban a Thymomodulin kiegészítő terápiás hatását két betegcsoporton értékeltük, melyek frakcionált 4000–5000 rad összdózisú, 5-6 hét időtartamú sugárterápiában részesültek. Eredményeinket a *25. táblázat*ba foglalt adatok szemléltetik.

25. táblázat

A vörös- és fehérvérsejtek számának változásai onkológiai betegek sugárkezelése folyamán

Csoport (n = 20)	Thymomodulin-kezelés	Fehérvérsejt iniciális értékek	Fehérvérsejt a kezelés végén	Vörösvérsejt iniciális értékek	Vörösvérsejt a kezelés végén
I-es és III-as stádiumú mellrákos betegek	2 mg/kg T. p. o. naponta (szirup)	$6{,}8 \times 10^3$	$4{,}2 \times 10^3$	$3{,}9 \times 10^6$	$3{,}6 \times 10^6$
II-es és III-as stádiumú méhszájrákos betegek	2 mg/kg T. p. o. naponta (szirup)	$7{,}4 \times 10^3$	$4{,}9 \times 10^3$	$3{,}6 \times 10^6$	$3{,}4 \times 10^6$

A Thymomodulinnal végzett kiegészítő terápia biztosította a folyamatos sugárkezelést mindkét betegcsoportnál. (38)

A Thymomodulin terápiás jelentősége a szájsebészetben

A szájsebészeti klinikán 15 beteget (4 nő, 11 férfi) előrehaladott mély, krónikus marginális paradontopathyával operáltak (osteotomia, osteoplastia, autogén csontátültetés).

Operáció után a betegek napi 2 × 20 mg Thymomodulint kaptak (i. m.) 10 napon keresztül. A kezelést kapott betegeknél szignifikánsan gyorsabb volt a limbus alveolaris remineralizációja, a transzplantumok integrációja. A gyulladásos fertőzéses folyamatok hiánya a Thymomodulin immunmoduláló-regeneráló szerepére utal. (9)

A Thymomodulin a klinikai gyakorlatban – konklúziók

A daganatos betegségekben jelentősen romlik a betegek általános állapota, és csökken a szervezet sejtes és humorális immunfunkciója.

A sugár- és kemoterápia további károsodást hoz létre a hemopoesisben, a neutrofil és monocita-makrofág funkciókban, valamint a szervezet immunreakcióiban. Ezen változások növelik a bakteriális (endogén, exogén) és gombás fertőzések kockázatát. A csontvelőműködés elégtelensége, valamint a fertőzéses állapot a betegek életkilátásait jelentősen csökkentik, mivel a daganatellenes terápiát késve vagy nem megfelelő dózisokban lehet folytatni.

A tímuszkészítményekkel és a citokinekkel való szupportív terápia (restitúciós terápia) lehetővé teszi a sugár-, illetve a kemoterápia kezelési ciklusainak zavartalan menetét az esetek 90%-ban. A szupportív kiegészítő terápiával is kezelt betegeknél szignifikáns javulás mutatkozik a betegek általános állapotában, valamint a laboratóriumi paraméterekben.

A tímuszkészítményekkel való kezelés előnyösen befolyásolja a teljes mértékű gyógyulást, a betegek túlélési idejét és életkilátásait.

Állatkísérleteink, melyeket a kolozsvári Onkológiai Intézetben végeztünk, bizonyítják, hogy a Thymomodulin a csontvelőműködés elégtelensége esetén serkenti a hemopoetikus őssejtek proliferációját, részt vesz a limfocitapopulációk regenerációjában, segít a szervezet csökkent immunreakciójának helyreállításában, előnyösen befolyásolja más fontos szervek morfofunkcionális sérüléseinek gyógyulási folyamatait.

A Thymomodulin hatásmechanizmusainak megismerése, a szabályozások molekuláris részleteinek a feltárása és megértése további kutatásokat igényel.

A tímuszkivonatok restitúciós hatásában nagy szerepe van az általuk aktivált T-limfociták termelte citokineknek (*5. ábra*), különösképpen a GM-CSF, a G-CSF, az IL-3, az IL-4, az IL-5 és az IL-6-nak, melyek fontos szerepet játszanak a sugársérült hemopoezis helyreállításában, az akutfázis-fehérjék (alvadási komponensek, komplementfaktorok, antioxidánsok, gyökfogók, antiproteázok) indukálásában, valamint más citokinek és hormonok termelődésének befolyásolásában.

A tímuszkivonatok és a Thymomodulin molekuláris hatásmechanizmusának a megértése elméleti tudásunk gyarapításához és a klinikai felhasználása (szupportív terápia) eredményesebb megvalósításához járul hozzá. (1, 6, 10, 11, 12, 36)

Irodalom

1. Abraham, A. D., Borşa, Maria, Ciocos, Victoria, Uray, Z., Ban, Camelia: Capacitatea Timomodulinei în restabilirea activităţii unor enzime hepatice şi cerebrale, precum şi a funcţiei suprarenale la şobolani Wistar supuşi chimioterapiei cu ciclofosfamidă. *Oncologia*, 1987, XXVI, 4, 255.
2. Abraham, A. D., M. Rusu, Victoria, Borşa, Maria, Uray, Z., Ban, Camelia: Effect of methylandrostenediol and lymphostimulatory thymic factor on the reactivity of adrenal cortex of X-radiatiated mice. *Radiobiol. Radiotherap.*, 1982, 23, 2, 178.
3. Abraham, A. D., Uray, Z., Barabas, Ecaterina: Biochimical and pharmacokinetic studies with 125-labelled Leucotrofina. *Rev. Roum. Bichem.*, 1986, 23, 2, 83.
4. Borşa, Maria, Abraham, A. D., Uray, Z.: Radioprotective effects of madiol and Leucotrofina studied by the dynamic changes of some metabolic processes in the thymus and liver of X-irradiated rats. *Rev. Roum. Biol.-biol. Anim.*, 1981, 21, 1, 65.
5. Borşa, Maria, Manciulea, Ştefania, Uray, Z., Abraham, A. D.: Biochemical changes in the liver after irradiation and under the influence of non-toxic radioprotectors. *Trav. Mus. Hist. Nat. Grigore Antipa*, 1980, XXIL. 81.
6. Caluser, I., Uray, Z., Olonici, C. D., Caluser, Lucia: Morphological behaviour of lympho-myeloid organs et experimental stimulation with Leucotrofina. *Rev. Roum. Morphol. Embriol.*, XXIX, 1983, 3, 203.
7. Crivii, Maria, Sena, Toma, V., Uray, Z.: L'effect de la Leucotrofina sur la reactive inhibition de la migration des macrophages au derive de proteine purifié chez les cobayes immunises et thymectomises. *Rev. Roum. Biol. Anim.*, 1985, 30, 1, 55.
8. Crivii, Maria, Uray, Z., Crişan, Monica, Ajtai, Rozalia: L'effect de la leucotrofine sur le repeuplement de la rat avec des cellules fonctionelles chez les souris irradies. *Rev. Roum. Biol. – Biol. Anim.*, 1978, 24, 1, 67.
9. Dajbukat, Fr., Uray, Z., Minicione, D. Pop, Ruozi, C., Palmieri, B.: Thymomodulin in paradontal surgery. *Revista Italiana di Biologia e Medicina*, 1987, 7, 76.
10. Frenkel, Z., Simu, G., Uray, Z.: Principales fractions des 17-cetosteroides et aspect microscopique des surrenales, de l'hypophyse et des testicules chez les cobayes irradiés et protégés par substances neurotropes. *Agressologie* , 1979, 16, 1, 35.
11. Frenkel, Z., Uray, Z., Fărcăşanu, M., Simu, G., Nestor, D.: Modifications morphologiques et fonctionnelles des surrénales chez le cobay irradié protégé ou non par le methylperidol. *Agressologie,* 1971, 12, 2, 139–147.
12. Frenkel, Z., Uray, Z., Simu, G.: Morpho-functional changes in Guinea pige irradiated and protected with neurotropic drugs. *Radiobiologia, Radiotherapia*, 1973, 14, 5.
13. Giurgea, R., Coprean, D., Uray, Z.: Reactions du thymus et de la bourse de Fabricius a l'administrations de Leucotrofina chez les pouletes. *Agressologie,* 1983, 24, 1, 27.
14. Imreh, St., Uray, Z., Holan, T. and Lazanyi, A.: Radioprotective effectiveness of Luvatren on the X-ray induced chromosome Breakage-Reunion process in Vicia Faba. *Studia biophysica, Berlin*, 1971, 29, 205.
15. Imreh, I., Uray, Z., Holan, T. Lazanyi, Ec.: Összehasonlító kísérletek a Luvatrén és Triperidol genetikai sugárvédő hatásáról. *Orvosi Szemle*, 1972, XVIII, 3, 149.
16. Kiricuţa, I., Crivii, Maria Sena, Uray, Z.: Repeuplement de la rate par des cellules fonctionelles chez les souris irradiés sous l'effect de la Leucotrofin et du Polidin. *Agressologie*, 1982, 23, 3, 95.

17. Lazányi, A., Uray, Z., Holan, T., Iagamos, M.: Radioprotective Sulfanilamides. *Die Naturwissenschaften,* 1966, 53, 19, 502.
18. Mustea, I., Uray, Z.: The effect of some radioprotective substances on the redox equilibrium in the spleen. *Int. J. Radiat. Biol.*, 1971, 19, 3, 281.
19. Mustea, I., Uray, Z.: Radiosensitivity changes in mice under the action of phenylhydrazine. *Studia biophysica. Berlin*, 1971, 26, 1, 41.
20. Olinici, C. D., Uray, Z., Ban, Camelia: Modificări cromosomiale induse de iradierea internă cu 131-I. *Oncologia*, 1977, XVI, 4.
21. Pora, E. A., Abraham, A. C., Uray, Z., Holan, T.: Correlation between the radioprotective effect of some substances with neurotropic action, and the inhibition of respiratory enzymes. *Revue Roumania de Biologie* (Serie de Zoologie), 1969, 14, 3, 203.
24. Piciu, Doina, László, G., Uray, Z.: Modificări gonadice în iradierea internă cu I-131. *Cancerul,* 1994, 3, 8, 16.
25. Rădulescu, Elena, Galatar, Natalia, Uray, Z., Ban, Camelia: Hematological and histological experimental investigations on the therapeutic effect of Leucotrofina. *Rev. Roum. Morph. et Embriol.*, 1980, 26. Jan.-Mart.
26. Suciu, D., Abraham, A. D., Simu, G., Uray, Z.: Effect of cortisol on the release and retention of labelled DNA in the Thymus and Spleen of mice. *Endocrinologie*, 1976, 67, 2, 192.
27. Suciu, D., Uray, Z.: Alcaline endonuclease activity in the thymus and spleen of normal and irradiated mice. *Int. J. Radiol. Biol.*, 1977, 32, 6, 553.
28. Suciu, D., Uray, Z.: Cell proliferation in the Thymus of Ehrlich Ascites Tumor bearing mice. *Neoplasm,* 1979, 26, 3.
29. Suciu, D., Uray, Z., Abraham, A. D.: Evidence for reproduction death of dividing cells in thymus and spleen following wholebody gamma-irradiation of mice. *International Journal Radiation Biology.*, 1975, 28, 5, 409.
30. Suciu, D., Uray, Z., Abraham, A. D.: Effects of irradiation on the release and retention of labelled DNA in the small intestine of mice. *Strahlentherapie.*, 1975, 150, 2, 149.
31. Suciu, D., Uray, Z., Abraham, A. D.: Release and retention DNA in the thymus and spleen of irradiated mice. *Strahlentherapie.*, 1976, 151, 2, 156.
32. Suciu, D., Uray, Z., Banu, C.: Spleen DNA damage following irradiation in the presence of chemical radioprotectors. *Studia biophysica, Berlin*, 1974, 42, 2, 105.
33. Suciu, P., Uray, Z., Maniu, M.: Recovery response of dividing cells in the thymus of wholebody gamma irradiated mice. *International Journal of Radiation Biology,* 1976, 30, 5, 409.
34. Uray, Z.: Contribuţii la studiul efectului radioprotector şi al efectelor metabolice ale unor substane chimice şi farmacologice. (Hozzájárulások egyes kémiai anyagok és farmakonok sugárvédő és metabolikus hatásainak vizsgálatához) Kandidátusi dolgozat. Babeş-Bolyai Egyetem, Kolozsvár,1969.
35. Uray, Z.: Aspecte privind aplicaţiile în clinica oncologică a substanţelor radioprotectoare. *Oncologia*, 1981, XX, 4.
36. Uray, Z., Abraham, S., Bara, Adela, László, G., Rădulescu, Elena, Maniu, Mariana, Ban, Camelia: Onkológiai sugár- és kemoterápia optimalizálása biológiai kivonatokkal. *Izotoptechnika, Diagnosztika,* 1993, 36, 2, 51.
37. Uray, Z., Ban, Camelia, Maniu, Mariana: *Toxicological and radiobiological studies concerning the clinical use of radioprotective drugs. Drug toxicity.* (Ed. M. Timar), Editura Medicală, Bucureşti, 1985, 39–50.
38. Uray, Z., Ban, C., Maniu, M., Bucur, M., Carpen, M.: Valeur de la Leucotrofina comme adjuvant dans la radiotherapie antitumorale. *Agressologie*, 1980, 21, 4, 215.

39. Uray, Z., Bara, Adela, László, G., Maniu, Mariana, Imreh, P., Rădulescu, E., Nistor, C., Ban, Camelia: Studiul efectului hemato şi hepatoprotector al Trofoparului la şobolani trataţi cu ciclofosfamida sau iradiaţi cu doze subletale. *Oncologia*, 1986, XXV, 4, 28.
40. Uray, Z., Derevenco, V., Fărcăşanu, M., Abrudan, R., Gherman, C., Holan, T.: Studiul mecanismului de acţiune a unor substanţe radioprotectoare neurotrope. *Radiobiologia şi Biologia Moleculară*. Bucureşti, 1968, 2, 68.
41. Uray, Z., Fărcăşanu, M.: Die Strahlenschutzwirkung von Luvatran. *Studia Biophysica, Berlin*, 1971, 27, 2, 81.
42. Uray, Z., Fărcăşanu, M., Maniu, M.: L' action radioprotectrice de la trimipramine. *Agressologie.*, 1970, 11, 2, 135.
43. Uray, Z., Fărcăşanu, M., Maniu, M.: Propriétés radioprotectrices de dérivés butyrophéniques. *Agressologie*, 1970, 11, 4, 357.
44. Uray, Z., Fărcăşanu, M., Ursu, G., Onişor, M., Maniu, M.: L' étude de influence des certaines substances sur utilisation du fer radioactif chez les animaux irradiés. *Strahlenchemie und Biologie-Radiation Research, Atomkerenergie (ATKE)*, 1971, 18, 4.
45. Uray, Z., Holan, T.: Die Strahlenschutwirkung von Imipramin. *Naturwissenschaften.*, 1966, 53, 21, 552.
46. Uray, Z., Holan, T. : Date privind acţiunea radioprotectoare a imipraminei. *Revista Medicală*, 166, XII, 3, 287.
47. Uray, Z., Holan, T.: Beiträge zur Strahlenschutwirkung der auf Zentral-periphere und vegetative Nervensystem einwirkenden Substanzen. *Radiologia Radiotherapia* (Germania), 1968, 9, 2, 135.
48. Uray, Z., Imreh, St., Suciu, D., Maniu, Mariana, Ban, Camelia: Influence of Thymic Humoral factors on the hemopoiesis in mice. *Radiosensitization Newsletter*, 1985, 4, 4.
49. Uray, Z., Imreh, St., Suciu, D., Maniu, Mariana, Ban, Camelia: Influence of thymic humoral factors on the haemopoiesis in mice. *Rev. Roum. Morphol. Biol.*, 1980, 26, 77, 81.
50. Uray, Z., Madar, I., Pora, E. A., Holan, T.: Contributions to the study of the mechanism of AET action on the carbohydrate metabolism in white Rats. *Revue Roumaine de BIOLOGICE. Serie de Zoologie*, 1970, 15, 3.
51. Uray, Z., Maniu, Mariana, Ban, Camelia: Testul cu ^{59}Fe in studiul substanţelor radioprotectoare şi terapeutice utilizate în radioterapia tumorilor maligne. *Oncologia*, 1978, XVII, 3.
52. Uray Z., Onisor Maria: Kísérleti adatok a Timoszterin sugárvédő és terápiás hatásáról, subletális dózissal besugárzott egereknél. *Magyar Onkológia*, 1977, 21, 60.
53. Uray, Z., Rădulescu, E., Suciu, D., Maniu, M., Ban, C.: The effect of thymic humoral factor (Leucotrofina) upon regeneration of haemopoetic and lymphatic tissues of irradiated mice. *Panminerva Medical*, 1979, 21, 2, 57.
54. Uray, Z., Suciu, D., Maniu, M., Ban, C.: Radioprotective effect of Leucotrofina upon radiation sikness in mice. *Radiobiologia-Radiotherapia*, 1979, 20, 3.
55. Uray, Z., Suciu, D., Maniu, M., Ban, C.: The effect of thymic humoral factors upon regeneration of haemopoietic and lymphatic tissues of irradiated mice. *Rev. Roum. Biol. Anim.*, 1979, 24, 2, 160.
56. Uray, Z., Suciu, D., Maniu, Mariana, Ban, Camelia: Radioprotective effect of Leucotrofina upon radiation sickness in mice. *Radiat. Environ. Biophys.*, 1980, 10, 4.
57. Uray, Z., Suciu, D., Maniu, Mariana, Ban, Camelia, Rădulescu, Elena: Efectul Leucotrofinei asupra refacerii ţesutului hemopoietic şi limfatic la şoareci iradiaţi. *Clujul Medical*, 1979, III, 2.

Rövidítések – magyarázatok

ARF = aberrációredukciós faktor
AET = aminoetiltiouronium Br. HBr.
Amifostine = WR 2721
DEDTC = dietilditiokarbamát
DRF = dózisredukciós faktor
DMI = Desiramin
GM–CSF = granulocita-monocita-kolóniastimuláló faktor
G–CSF = granulocitakolónia-stimuláló faktor
GSH = glutation
5–HT = szerotonin
IM = Imipramin
IL = Interleukin
LU = Luvatren
MEA = ciszteamin, merkoptoetilamin
NOZ = Nozinan
SM = Sulfamethazin
100 rad = 1 Gy (Gray)
1 microcurie = 37 KBq (Kilobequerel)

Nagy-Tóth Ferenc
az MTA külső tagja

Fényhatásvizsgálatok egysejtű zöldmoszatokon

Elhangzott 1999. október 12-én

I. Bevezető (A fény kozmikus tényező)

Az autotróf növényi életnek négy alaptényezője van: 1. a *talaj* mint biológiailag értékesíthető tápanyagkészlet; 2. a *víz* mint oldószer és reakcióközeg, valamint elektron- és protondonor; 3. a *levegő* mint gáznemű tápelemforrás (fotoszintetikusan, illetve diazotrofikusan megköthető szén-dioxid és nitrogén és a reakciófolyamatokat kiváltó és szabályozó oxigén); és 4. a *napfény* mint sugárzó energia. Az első három tényező a földi életszíntér (bioszféra) zárt ökorendszerében az életfolyamatok hatására is (nem csak a Föld bolygómozgása miatt) *változhat, alakulhat*, míg a kozmikus eredetű napfény szabályos (év-, napszakos) vagy szabálytalan (felhősödés) váltakozásai ellenére is állandó, *konstans*. A földi feltételek között szeszélyesen ingadozó napfény hatására a fotoszintetizáló növényekben, az ingadozásokat kiegyensúlyozandó és átvészelendő, hatékony és energiaigényes, szövevényes alkalmazkodások keletkeztek, a sugárzó energia befogására és hasznosítására, főleg pedig káros hatásainak kivédésére; cönózisoktól molekuláris szintig. „A fény a fotoszintézisnek olyan szubsztrátja, amelynek mennyisége a természetben nagymértékben változhat. Annak elnyelését a növény csak korlátozott mértékben képes szabályozni, és feleslege esetén a növényt ezáltal érő energiatöbblet destruktív folyamatokat válthat ki." (Szigeti, 1998.) Az ásványos táplálkozásban érvényesülő szelektív anyagfelvételt a fény hasznosításában az alkalmazkodási szabályozás helyettesíti. A fényhez való alkalmazkodás csak passzív lehet, míg a

földi tényezőkkel szemben lehet aktív is; vagyis: földi környezetét a növény alakíthatja is, a fényviszonyokat azonban nem.

Régente (Jörgensen, 1977) a moszatok fényhez való alkalmazkodásának három változatát ismerték, úgymint: a fotoszintetikus pigmentek mennyiségi arányainak a megváltozásával (*Chlorella*-típus); a fotoszintézis enzimjeinek a mennyiségi megváltozásával (*Cyclotella*-típus); az előző két változat váltakozásával (*Skeletonema*-típus); izzólámpa fényében *Cyclotella* típusú, neonlámpa megvilágításában a *Chlorella* típusú alkalmazkodás jön létre a fotoszintetizáló moszatok színtestecskéiben. Az alkalmazkodási mechanizmusok állandó készenléti állapotban tartása és működtetése emészti fel a fotoszintézisben megkötött napfényenergia több mint 90%-át (a fotoszintézis hatásfoka alig 3–5%).

I.1. A fényérzékelés szerkezeti és működési egységei

A fényfelfogás elsődleges helyei, szerkezeti elemei az igen változatos megjelésű színtestek (plasztiszok), a sugárzó energia hasznosítására és ingadozásai kiváltotta hatásainak szabályozására azonban csak a zöld színtestek (kloroplasztiszok) alkalmazkodtak. Alakilag és szerkezetileg ezek is igen különbözőek, különösen a zöldmoszatok körében, működésileg azonban hasonlóak, amennyiben a bennük végbemenő életfolyamatok mindig a tilakoidok makromolekuláris hártyarendszerébe ágyazott zöld színanyagokhoz, a klorofillokhoz kötöttek. Az *a*-klorofill 3 milliárd éve létezik az evolúció által meg nem változtatva, szerkezeti módosulása a szelekcióban nem volt előnyös (Mauseth, 1995). A működő klorofillok, miként más fotoszintetikus pigmentek is, mindig fehérjékhez kötöttek. Ez a 3 milliárd éves összekapcsolódás azonban bár gyaníthatóvá teszi, nem jelenti párhuzamos evolúciójukat, ellenkezőleg: a klorofillok, különösen pedig a karotinoidok sokfélesége arra enged következtetni, hogy a kapcsoló fehérjék bármely elérhető pigment megkötésére alkalmazkodtak, mivel az általuk biztosított *fotoprotekció fontosabb volt a hatékony fotoabszorpciónál* (Green, 1998).

A klorofillok és a karotinoidok az őket megkötő fehérjékkel együtt a konvergens fejlődés folyamán a két fő feladat – a fényvédelem és a fénybefogás – egyidejű ellátására alkalmas működési egységekké alakulva ágyazódtak be a zöld- (növények) moszatok lipoproteikussá összeszerelődött tilakoid hártyarendszerébe. Az evolúció folyamán változatos szerkezetű működési egységek keletkez(het)tek. A növényvilágban jelenleg is létező ilyen pigment-protein egységekből, a rendkívüli kitartással végzett kutatások eredményeként, két alapvető folyamattípus vált ismertté: az I-es és a II-es fotoszintetikus rendszer

(fotokémiai rendszer, fotoszisztéma, Photosystem I, II, PS I, PS II). Mindkét rendszerhez többszáz pigmentmolekula tartozik, melyek közül esetleg csak minden 300. lehet eredményes a fényenergia kémiai energiává történő átalakításában, a többi a *fotonzuhatag káros hatásainak elhárításában* hasznosul.

Az I-es fotoszintetikus rendszer (PS I) központi együtteséhez (Core Complex I, CCI) tartozik, több ismert vagy még ismeretlen szerepű hidrofób és hidrofil polipeplid mellett, 80–90 *a*-klorofill-molekula, 2–15 β-karotin és a két molekulapár (dimér) *a*-klorofillból álló reakcióközpont (Reaction Centre, RC), a P700. Jellemző a *b*-klorofill és a xantofillok hiánya. A központi együttes köré csoportosul a változó helyzetű és terjedelmű fénybegyűjtő antennapigment-rendszer (Light Harvesting Complex I, LHCI), amelyben *b*-klorofill is van; az *a*-klorofillhoz viszonyítva 3,5:1 mólarányban (Bowyer–Leegood, 1997; Fodorpataki, 1999).

A II-es fotoszintetikus rendszer (PS II) az újabb szerkezet elemzések szerint 25 különböző alegységből álló „megalocomplex" (Dekker, 1998), „supercomplex" (Barber et al., 1998). Központi részében a 20–30–40 *a*-klorofill mellett 3–10–15 *b*-klorofill, továbbá 8 β-karotin, 2,5 lutein, 1 violaxantin is található (*a/b*-klorofill 2:1) (Bowyer–Leegood, 1997; Irrgang et al., 1998; Fodorpataki, 1999). Reakcióközpontját ugyancsak egy *a*-klorofillpár, a P680 képezi (*a-klorofill nélkül nincs fotoszintézis*), mely a D1-D2 heterodimér polipeptidhez kötött. Ugyancsak ehhez az igen érzékeny és a fényhatás miatt folyton megújuló fehérje-makromolekula párhoz kapcsolódik még két-két tirozin (Tyr_Z, Tyr_D), feofitin (Pheo), kinon (Q_A, Q_B) és egy nem hem típusú vas (Fe^{2+}). A pigment-protein alegységek (CP47, CP43) mellé csatlakozik a citrokróm *b*559 (Cyt *b*559) két funkcionális változata (Cyt *b*559 α, Cyt *b*559 β), melynek a P680 reakcióközpontból kiinduló fotonfluxus kiegyensúlyozásában (Heimann et al., 1998), a II-es fotoszintetikus rendszer körüli elektronciklizálásban van fontos szerepe (Fodorpataki, 1999).

A II-es fotoszintetikus rendszer periférikus része a fénybegyűjtő antennapigment-rendszer (LHC II), mely a tilakoid hártyaszerkezet *összklorofill- és fehérjetartalmának felét képezi, s egyben az élővilág legnagyobb mennyiségben levő membránfehérje-komplexe* (Bowyer–Leegood, 1997; Barber, 1998; Flachmann et al., 1998; Fodorpataki, 1999). Mérete, tömege és helyzete a fényviszonyok és az életfeltételek szerint változik, s ezeknek megfelelően állandó szerkezeti átalakulásban leledzik (Dekker et al., 1998). A reakcióközponthoz viszonyított klorofilltartalma is változó; általában 200 (Bowyer–Leegood, 1997), zöldmoszatokban csupán csak az *a*-klorofill eléri az 550 molekulát (Wilhelm et al., 1998). *A b-klorofill-tartalom legnagyobb mennyisége pedig minden zöld növénynek a II-es fotoszintetikus rendszer fénygyűjtő antennapigment proteinegyüttesében* van,

ahol az a-klorofillhoz képest eléri az 1:1 értéket. Különösen a CP 25 polipeptid komponense gazdag *b*-klorofillban. *E pigment-protein együttes a/b-klorofilltartalom-változása jellemző mértéke a két fotoszintetikus rendszer közötti fotonfluxus-kilengések előidézte elektronszállítási ritmust szabályozó folyamatok következményeinek.* Bár más, főleg enzimatikus folyamatok (xantofill-ciklus, aszkorbát-glutation- és Mehler-reakciók, LCH II *b*-foszforiláció) részvétele a szabályozásban tompítja az *a/b*-klorofillarány mennyiségi értékét e vonatkozásban (Noctor–Foyer, 1998; Norén et al., 1998; Rosevear et al., 1998). Úgyszintén működési jellemzője ennek az antennapigment-együttesnek a karotinoidtartalom. Legnagyobb mennyiségben a lutein fordul elő, de a xantofill-ciklus pigmentjei, a violaxantin, anteraxantin és zeaxantin is rendszeresen jelen vannak, s a fényvédelem legváltozóbb tényezőinek számítanak (Rosevear et al., 1998).

Az életfeltételektől függően helyenként létrejövő magas pigment-, illetve klorofillkoncentráció miatt kölcsönhatások által különböző méretű tömörülések (halmazok, aggregátumok), a II-es fotoszintetikus rendszer központi együttese körül legyezőszerű szerkezetek (chiral order) keletkezhetnek, melyeknek fontos szerepe van a gerjesztett energia káros mennyiségének az eloszlatásában (Cseh et al., 1998; Garab et al., 1998; Lin, S. Q. et al., 1998). Gyenge fényben sokkal kiterjedtebb, mint erős fényben, *s a mennyiségi változásokat jól tükrözi az a/b -klorofill* aránya (Norén et al., 1998; Polle–Melis, 1998; Walters et al., 1998; Fodorpataki, 1999). Az ilyen szerkezetű aggregátumok létrejöttét a Mg^{2+}, illetve túlzott fénygerjesztés hőkisugárzásából keletkező hőimpulzusok (heat package) is kiválthatják (Garab et al., 1998). A hőimpulzusok keletkezésében különösen fontos szerepe lehet a kvantumonként nagyobb energiájú kék fénynek.

A II-es fotoszintetikus rendszer egyike a tilakoid hártyák legösszetettebb pigment-protein együtteseinek, nemcsak összetevőinek száma, hanem működési egyedisége szerint is. Szerkezetének és működésének részletes felderítése nemcsak a fotoszintézis-, hanem a sejtbiológia-kutatás célja is (Barber, 1998; Flachmann et al., 1998). Szerepe elsődleges nemcsak a töltésszétválasztásban és az elektrongerjesztés és -szállítás elindításában, hanem a szeszélyesen ingadozó fotonáramlás szabályozásában is. A fényenergia mindkét fotoszintetikus rendszert egyenlő mértékben érinti (a kapcsolt és nem kapcsolt membránrészektől eltekintve), a hatásfok szerinti elosztást azonban főleg a II-es fotoszintetikus rendszer antennapigment-együttese szabályozza. (Bowyer–Leegood, 1997). Ennek összeszerelése, szerkezete készen van, még mielőtt a klorofilltartalom alig mutatható ki (Flachmann et al., 1998). Zöldmoszatokban (*Scenedesmus quadricauda*) működése az egyedfejlődéssel szaka-

szosan változik: maximális a fényszakasz 3–5. órájában, lassul a 8.-ban, s csak 20%-os a 12.-ben, amikor az új granumtilakoidok képződnek (Mészáros et al., 1998). Szerkezeti és működési hatókörébe tartozó pigment-protein komplexek mennyiségi érzékeny változásai jelenleg is biztató mérési mutatói lehetnek a fény és más környezeti tényezők hatásainak, melyeknek ismerete elősegítheti a jövőbeli kutatásokat.

I. 2. A pigmenttartalom és az a/b-*klorofill viszonyának változása*

A zöldmoszatok klorofilltartalma meglehetősen tág határértékek ([0,1]0,6–0,8–6,0–8,6 [15,0]%) között váltakozik (*1. táblázat*); ugyanazon faj (*Chlorella pyrenoidosa, Scenedesmus obtusiusculus, Sc. acutiformis, Sc. acutus*) keretén belül is. A fajlagosság általános hiánya (virágos növényeknél is) azt jelzi, hogy a pigmentrendszer evolúciójában a szabályozás, a környezeti ökológiai feltételekhez való alkalmazkodás mindvégig döntőbb jelentőségű volt más morfofiziológiai folyamatoknál, amelyek meghatározták az élővilágnak jelenleg még meglévő diverzitását.

Géntechnológiai próblálkozásokkal nem sikerült (még eddig) specifikusan meggátolni a sejtmagban kódolt, de a kloroplasztiszokban összeszerelt II-es fotoszintetikus rendszer fénybegyűjtő antennapigment-együttesének a felhalmozódását. (Flachmann et al., 1998). A pigmentfehérjék a fotoszintetikus apparátus későbbi termékei (Láng, 1998; Nyitrai et al., 1998).

Természetesnek tekinthető, hogy a klorofilltartalom változásának leghatékonyabb tényezője a fény. Az erős, illetve a gyenge fényhez való alkalmazkodás (helio-, szciatofilia) jellegei és működési szerkezetei mélyrehatóbbak, mint a más tényezők előidézte sajátságok. Erős fényben növekedett *Chlorella pyrenoidosa* vagy *Chlorella sp.* sejtjei csak feleannyi klorofillt tartalmaztak, mint a gyenge fényben fejlődötteké (Burlew, 1961; Bogorad, 1964). Hajtásos növényekben (*Picea*) még nagyobb különbségek is lehetnek (Nyitrai et al., 1998). A fény és hőmérséklet hatásának tulajdonítható a klorofilltartalom évszakos változása (Ensminger et al., 1998).

Nyilvánvalóan a *környezeti tényezők* is befolyásolják a klorofilltartalmat, ám úgy tűnik, hogy ezek *kedvező vagy kedvezőtlen hatásai közvetlenebbül érintik a szervezet* (sejt)*ökológiai tulajdonságait*, mint a kettős öröklöttségű fotoszintetikus rendszereket. Táplálékhiányos környezetben a pigmenttartalom kisebb, de a változás nagyobb (*2. táblázat*) (Nagy-Tóth et al., 1980; Morrison–Critchley, 1998). A geokémiailag természetes összetételű KNO_3-os tápoldatban fejlődött *Chlorella pyrenoidosa* sejtjeiben közel 20%-kal több volt a klorofill, mint a C:N aránya miatt előnyösebb (Tamiya et al., 1961) karbamidosban (Maslov–

Pinevich et al., 1966). Újabb vizsgálatok jelezték, hogy egyes szervetlen anionok szabályozó hatást gyakorolnak az I-es és a II-es fotoszintetikus rendszer közötti fényenergia elosztására; csökkentve a II-es és növelve az I-es rendszer elektrontranszportját (Jajoo et al., 1998). Változik a klorofilltartalom a sejtek korával, illetve egyedfejlődése szakaszai szerint is (Felföldy et al., 1962; Mészáros et al., 1998).

1. táblázat

Moszatok pigmenttartalma a szárazanyag százalékában

Moszatok	Tényezők	*a*-klorofill	*b*-klorofill	Karotin	*a/b*	Szerzők
Chlorella pyrenoidosa		2,00	0,55	0,045	3,60	Rabinovich, 1951
Chlorella pyrenoidosa		3,00	0,80	0,607	3,75	Felföldy et al., 1962
Chlorella pyrenoidosa	KNO_3 2 g/l	3,20	1,50	0,180	2,13	Pinevich–Antonian, 1966
Chlorella pyrenoidosa	KNO_3 80 g/l 12 ó.	1,57	1,07	0,037	1,47	Pinevich–Antonian, 1966
Chlorella pyrenoidosa	pH 5,2	1,75	1,30	0,181	1,37	Pinevich–Antonian, 1966
Chlorella pyrenoidosa	pH 1,0; 12 óra	1,06	0,28	0,105	3,78	Pinevich–Antonian, 1966
Chlorella pyrenoidosa	pH 12,0; 12 óra	–	–	0,190	–	Pinevich–Antonian, 1966
Chlorella pyrenoidosa	KNO_3 0,2 g/l	2,83				Maslov–Pinevich, 1966
Chlorella pyrenoidosa	urea 0,2 g/l	2,51				Maslov–Pinevich, 1966
Chlorella pyrenoidosa	gyenge fény	6,60				Bogorad, 1964
Chlorella pyrenoidosa	erős fény	3,30				Bogorad, 1964
Chlorella pyrenoidosa		0,80–6,30				Böger, 1964
Chlorella vulgaris	fiatal sejtek	2,80	1,60	0,588	1,75	Felföldy et al., 1962
Chlorella vulgaris	idős sejtek	0,80	0,40	0,360	2,00	Felföldy et al., 1962
Chlorella vulgaris		1,00–8,60				Böger, 1964
Chlorella vulgaris	egyetlen eset	15,0				Pirson–Böger, 1965
Chlorella ellipsoidea		1,70–4,40				Myers–Graham, 1959
Chlorella ellipsoidea		1,50–2,50				Burlew, 1961
Chlorella sp.		0,03–6,00				Burlew, 1961
Chlorella sp.		0,01–0,60		0,002		Burlew, 1961
Chlorella sp.	direkt napfény	1,60		0,160		Burlew, 1961
Chlorella sp.	diffúz napfény	3,50				Burlew, 1961
Chlorella sp.	melegházban	1,20–5,30				Burlew, 1961
Chlamydpmonas reinhardti		1,60–4,80				Böger, 1964
Chlorococcum botryoides		3,10	1,10	0,642	2,82	Felföldy et al., 1962
Chlorocloster terrestris		3,60	1,40	0,769	2,57	Felföldy et al., 1962
Coelastrum microporum		1,70	0,60	0,300	2,83	Felföldy et al., 1962
Scenedesmus acutus		2,50	0,90	0,431	2,77	Felföldy et al., 1962
Sc. acuminatus		2,20	0,80	0,481	2,75	Felföldy et al., 1962
Sc. obliquus		1,30–5,10				Böger, 1964
Sc. oblusiusculus		4,20	1,00	0,747	4,20	Felföldy et al., 1962
Sc. oblusiusculus	tápoldat	3,80	1,30	0,560	2,92	Felföldy–Uherkovich, 1966
Sc. oblusiusculus	tengervíz 1,0	1,20	0,40	0,420	3,00	Felföldy–Uherkovich, 1966
Sc. oblusiusculus	tengervíz 1/4	3,70	1,30	0,610	2,85	Felföldy–Uherkovich, 1966
Hydrodictyion africanum	fiatal sejtek	1,97				Raven–Glidewell, 1975
Hydrodictyion africanum	idős sejtek	1,12				Raven–Glidewell, 1975
Ulva lactuca		0,09	0,07		1,30	Rabinovich, 1951
Ulva lactuca		0,33	0,17		2,20	Rabinovich, 1951
Moszat (általában)		0,50–1,50				Round, 1975
Moszat (általában)		6,00				Round, 1975

A klorofilltartalom (elsősorban az *a*-klorofill) a környezeti tényezők hatására való érzékeny reagálása révén általánosan elismert (és alkalmazott) értékmérője (bioindikátor) a fotoszintézis-hozamnak (biomassza) (Hausmann, 1973; Wilhelm et al., 1998).

2. táblázat

A pigment- és proteintartalom, valamint a fotoszintetikus hozam tápanyag-ellátottságtól függő változása két Scenedesmus *fajban*

Moszatok	Mérések		Sz.a.mg/l	Protein mg/l	a-klorofill sz.a./%	a-klorofill sz.a./%	Karotin sz.a./%	a/b	a + b/c	Karotin/ klorofill
	tápoldat	értékek								
Scenesdesmus acutus	teljes	minimum	2530	89,40	7,30	2,95	3,00			
		maximum	5424	281,27	14,17	5,33	6,76			
		közép	3977	185,14	10,74	4,14	4,88	2,59	3,05	0,33
		diff. %	114	215,00	94,00	80,00	125,00			
	hiányos	minimum	430	30,05	0,12	0,09	0,45			
		maximum	5424	419,05	14,17	5,33	6,89			
		közép	2927	224,55	6,92	2,42	3,41	2,86	2,74	0,36
		diff. %	1006	1294,50	11 708,00	5822,00	1431,00			
Scenesdesmus acutiformis	teljes	minimum	3110	152,00	2,41	0,85	0,87			
		maximum	5592	375,30	15,20	5,24	5,14			
		közép	4351	263,65	8,80	3,04	3,00	2,89	3,95	0,25
		diff. %	80	147,00	530,00	516,00	490,00			
	hiányos	minimum	820	18,26	0,12	0,11	0,26			
		maximum	5592	375,30	15,20	5,24	5,53			
		közép	3206	196,80	5,17	1,90	2,42	2,72	2,92	0,38
		diff. %	582	1955,00	12 566,00	4664,00	2027,00			

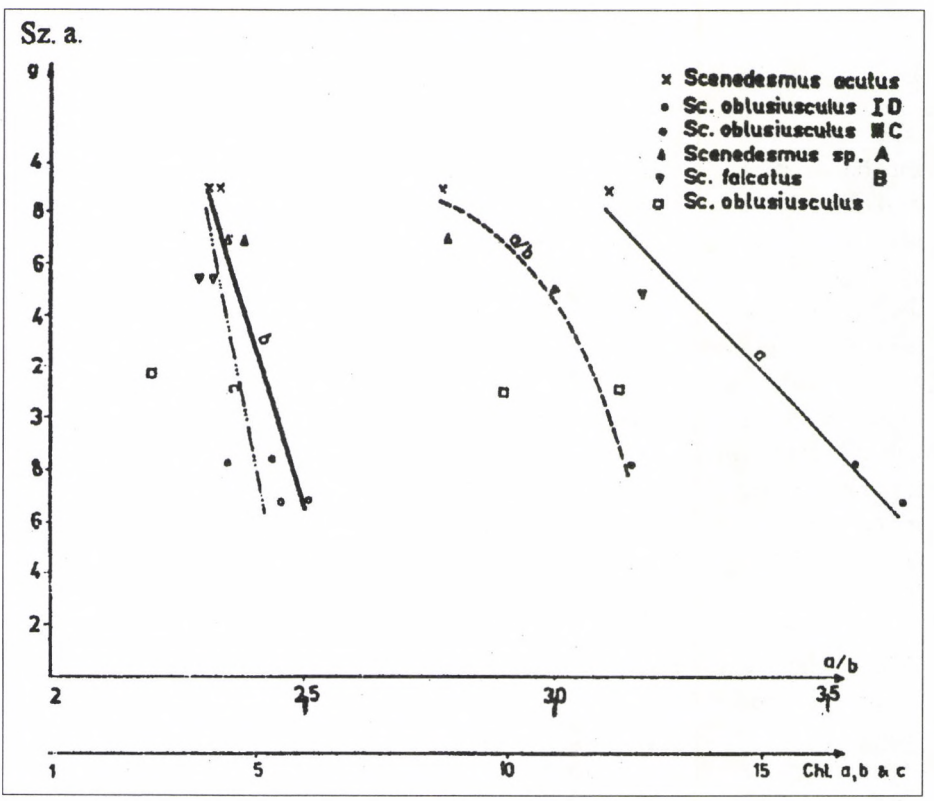
Sz.a. = száraz anyag

A fényhatásvizsgálatokban tanulságosabbnak tartják az *a/b*-klorofillarány meghatározását, mert az a fénybegyűjtő antennapigment-együttesek méret- és összetétel-változásai által a fotoszintetikus rendszerek működési alkalmazkodásait is jelezheti. A fénytűrő (heliofil) növények kloroplasztiszaiban az *a/b*-klorofill aránya általában 3,4–4,5; bennük keveseb a *b*-klorofill, az I-es fotoszintetikus rendszer fénybegyűjtő antennapigment-együttese kisebb méretű. Ezzel szemben az árnyéktűrő (szciatofil) növények színtesteiben az *a/b*-klorofill aránya 2,6–3,4; több bennük a *b*-klorofill (különösen az LHC II fénybegyűjtő antennapigment-együttesének periferikus részében). Az értékek változnak növénycsoportok és ökotípusok szerint, fotoszintetikus rendszereik szerkezeti és működési alkalmazkodásának függvényében. Folytonos megvilágításban tartott lucfenyőcsemeték kloroplasztiszaiban az *a/b*-klorofill aránya 2,29 volt, míg a váltakozó fény/sötétségben növekvőkében 12,00 (Nyitrai et al., 1998). A borsólevél színtestecskéinek *a/b*-klorofillaránya természetes fényben 2,50, izzólámpa fényében 2,96, neonlámpáéban 2,64 (Melis, Harvey, 1981, [cit. Fabian et al., 1983]). Mutáció nem változtatta meg jelentősen a lúdfű (*Arabidopsis*) színtestecskéiben az *a/b*-klorofill mérsékelten magas hányadosát (Björkman–Niyogi, 1998).

Moszatok sejtjeinek kloroplasztiszaiban az *a/b*-klorofill aránya 1,37–4,20 lehet (Felföldy et al., 1962; Pinevich–Antonian, 1966; Round, 1975). *Dunaliella salina* kloroplasztiszaiban erős fényben nagyobb, gyenge fényben pedig kisebb az arány, melynek szabályozásához a *b*-klorofill szintézise mellett

annak *a*-klorofillá való átalakulása is hozzájárul (Tomitani et al., 1998). Laboratóriumi körülmények között a szaporodással járó sejtsűrűség-változás (kölcsönös beárnyékolódás) is befolyásolhatja az a/b-klorofill-viszonyt. *Chladophora glomerata* kloroplasztiszaiban nyáron fényben az *a/b*-klorofil hányadosa 2,31, árnyékon csak 1,80; télen pedig 3,30, illetve 3,43 (Ensminger et al., 1998). A téli hónapokban (október–március) alacsony hőmérséklet okozta lassú növekedés (vegetálás) következtében állapodik meg magasabb szinten az arány, illetve a *b*-klorofill mennyisége.

A táplálkozási feltételek kisebb mértékben változtatják meg ezt a hányadost. Nitrogénnel ellátott és nitrogénhiányos tápoldatban tartott levelek *a/b*-klorofill hányadosa alig különbözött; 3,4, illetve 3,5 volt (Morrison–Critchley, 1998). *Scenedesmus acutiformis* és *Sc. acutus* kloroplasztiszainak klorofill-tartalmában a teljes és hiányos tápoldatok függvényében jóllehet nagy



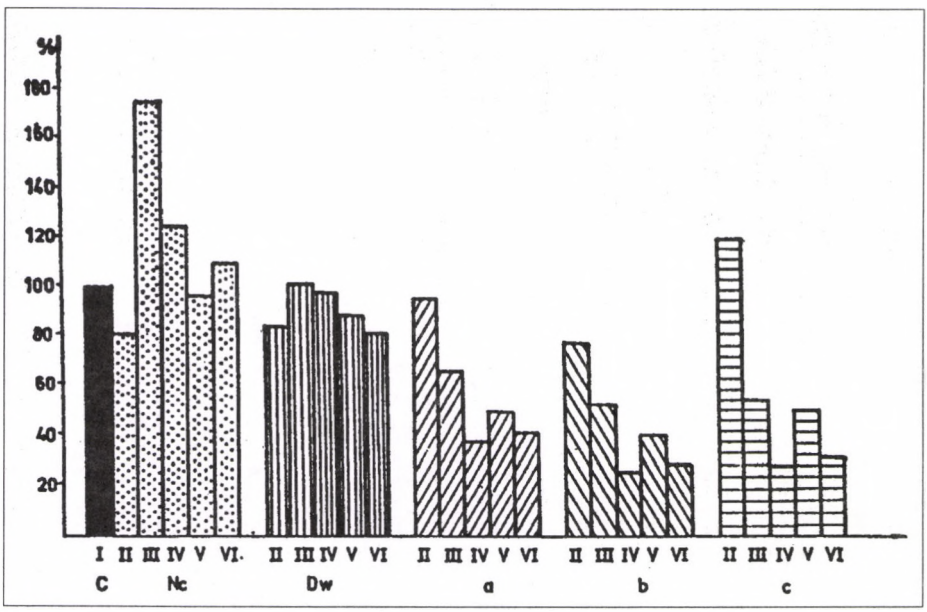
1. ábra. Scenedesmus *fajok fotoszintetikus teljesítményének és pigmenttartalmának összefüggése*

különbségek voltak, az *a/b*-klorofill arányaiban ezek nem mutatkoztak (*2. táblázat*) (Nagy-Tóth et al., 1980). Úgy tűnik, mintha a *fotoszintetikus rendszerek és elsősorban a pigment-protein együttesek szabályozó mechanizmusainak szerteágazó, energiaigényes működése által fékeződnek a kedvezőtlen tényezők hatásai és egyensúlyban marad a szervezet belső homeosztázisa.*

A fényerősség és az *a/b*-klorofill aránya között ugyan nem lineáris a viszony (Fodorpataki, 1999), a fénygátlás és a két klorofillvegyület hányadosa közötti összefüggés azonban fordított (Aro et al., 1993), és ez tűnik ki 6 *Scenedesmus*-törzs fotoszintetikus hozama és *a/b*-klorofill-arányainak az összevetéséből is (*1. ábra*) (Nagy-Tóth et al., 1980).

Ugyanakkor ezeknek a *Scenedesmus* törzseknek a pigmenttartalma (klorofillok és karotinoidok külön-külön vagy összesítve) és fotoszintetikus hozama (biomassza), valamint sejtszáma között nem lehetett tanulságos korrelációt megállapítani (*2. ábra*) (Nagy-Tóth et al., 1980).

A kloropasztiszok karotinoidtartalmának és a klorofillokhoz viszonyított változásai a fényenergia befogásában és az elektronok szállításában és a ger-



2. ábra. Szennyvizek hatása Scenedesmus acutus *növekedésére és pigmenttartalmára.*
I. Knop–Pringsheim–Felföldy-féle tápoldat (kontroll, C);
II–VI. porcelán- és gyógyszergyári szennyvizek 4 + 0 (II.), 3 + 1 (III.), 2 + 2 (IV.), 1 + 3 (V.), 0 + 4 (VI.) arányú keverékében; Nc = sejtszám; Dw = száraz anyag, a = *a*-klorofill; b = *b*-klorofill; c = *c*-karotinoidok

jesztett többletenergia hősugárzásként való eloszlatásában betöltött szerepére engednek következtetni. Régebbi kutatások kimutatták egyes karotinoid-vegyületeknek nemcsak algológiai rendszertani jelentőségét, hanem a fény-abszorpcióban és fényvédelemben („pajzsként" védik az érzékeny molekuláris rendszereket a káros oxidációktól), valamint a violaxantin, anteraxantin és zeaxantin fény keltette xantofillciklusban való részvételét is (Stransky–Hager, 1970; Czygan, 1982). Újabb vizsgálatok állapították meg, hogy erős fény hatására a tilakoid hártyák összkarotinoid-tartalma gyarapszik (Várkonyi et al., 1998), továbbá, hogy a xantofillciklus színanyagainak tartaléka a növényi pigmentrendszer egyik legváltozóbb tényezője; erős fényben a xantofill-tartalék zeaxantinná deepoxidálódik (Rosevear et al., 1998). A zeaxantin és anteraxantin szabályozza az elektrontranszportlánc redukált állapotát; kioltja a II-es fotoszintetikus rendszer gerjesztett energiáját; elősegíti a fénybegyűjtő antennapigment-együttes megfelelő aggregált állapotát; szabályozza a tilakoid hártyák fluiditását, és védi a lipoid hártyákat a fotoredukcióktól (Sarry et al., 1998). A karotinoidok egyik elsődleges szerepe a fénybefogás és a gerjesztett többletenergia hősugárzásként való eloszlatása (Bowyer–Leegood, 1997; Björkman–Niyogi, 1998; Casper-Lindley–Björkman, 1998; Ritz et al, 1998).

3. táblázat

A fényerősség hatása két Scenedesmus *faj pigmenttartalmára és fotoszintetikus teljesítményére teljes értékű tápoldatokban*

Mosztatok	Megvilágítás, lux	Tápoldat	Edény	Sejt/µl	Sz. a. mg/l	Protein mg/l	*a*-klorofill %	*b*-klorofill %	Karotin %	a/b	Klorofill/karotin	Karotin/klorofill
Scenedesmus acutiformis	10 000 + 10 000	KPF*	VS	87 187	3240	250,32	9,03	2,94	3,99	3,06	3,00	0,33
	5500	Tm	T	64 312	3110	375,30	5,23	1,72	2,44	3,04	2,85	0,33
	5000 + 5000		Gm	63 000	3460	–	2,41	0,85	0,87	2,84	3,74	0,27
	10 000 + 10 000		VS	92 750	5592	152,00	15,20	5,24	5,14	2,90	3,97	0,25
Scenedesmus acutus	5000 + 5000	KPF	Gm	108 281	3870	133,72	7,30	3,25	3,15	2,24	3,35	0,30
	10 000 + 10 000		VS	116 875	3770	281,27	14,17	5,74	5,74	2,65	3,40	0,29
	5500	Tm	T	53 500	2530	174,20	12,25	4,10	6,76	3,00	2,43	0,41
	5000 + 5000		Gm	86 875	5424	153,86	13,41	4,70	4,28	2,85	4,23	0,24
	10 000 + 10 000		VS	123 750	4146	117,74	13,17	4,15	3,40	3,18	5,04	0,20

* KPF = Knop–Pringsheim–Felföldy; Tm = Tamiya-módosított; T= vertikális csövek; Gm = gázmosó típusú edények; VS = Vladimirova–Szemenenko típusú edények

A fény közvetlen hatása mellett a kloroplasztiszok és sejtek karotinoid-tartalmát az anyagcserét közvetlenül érintő anyagok (tápsók, gátló vegyületek) is érzékenyen befolyásolják. Közismert a nitrogénhiány és cukorjelenlét

karotinoidfelhalmozást elősegítő hatása, mely utóbbi lehet viszonylagos is, a klorofillok bioszintézisének gátlása miatt. „Valószínű, hogy a megnehezített életkörülmények a moszatsejtek karotinoidtartalmának növekedését idézik elő" (Halldal, 1970). Tápanyaghiányos, illetve kedvezőtlen összetételű tápoldatban *Scenedesmus acutiformis* és *Sc. acutus* sejtjeiben is valóban csökkent, de nem arányosan, úgy a karotinoid-, mind pedig a klorofilltartalom (*1. ábra*, *2. táblázat*). Teljes értekűnek tartott tápoldatokban, de különböző fényviszonyoknak (5000–20 000 lux) kitéve a karotinoidtartalom független volt a klorofillokétól és az *a/b*-klorofill-hányadostól is (*3. táblázat*) (Nagy-Tóth et al., 1980). A karotinoidoknak a klorofillokhoz viszonyított mennyisége a teljes és hiányos tápoldatban termesztett *Scenedesmus*okban 2,74–3,95 közötti volt (tápanyaghiányban kisebb érték), míg különböző fényerősségeknek kitéve 2,43–5,04 (alacsonyabb fényerősségben kisebb). Fordított viszonya (karotinoid/klorofill, átlagosan 0,3–0,4) is előfordul a szakirodalomban (Bowyer–Leegood, 1997).

4. táblázat

A fehérje- és szénhidráttartalom változása Scenedesmus *fajokban kísérleti körülmények között*

Moszatok	Tápoldatok	Megvilágítás, lux[1]	Termesztési idő, nap	Sejt/µl	Sz. a. g/l	Szénhidrát, sz. a./%	Összes protein, sz. a./%	Szénhidrát/protein
Scenedesmus acutiformis Schroed. *Sc. obtusiusculus Chod.* *Sc. acutus (Meyen) Chod.*	KPF[2]	6500	41	75 125 101 375 111 125	1,52 1,17 1,86	14,20 13,65 29,10	45,00 50,18 36,00	0,310 0,260 0,800
Scenedesmus acutiformis Schroed.	KPF	5000	11	146 625	4,59	33,90	22,25	1,520
	KPF + EDTA + urea		15	186 250	5,02	12,40	53,12	0,230
	T_{orig}		15	87 750	2,30	5,20	57,19	0,090
	T_m		11	226 000	5,82	3,85	56,43	0,068
	KPF + 0,25% etanol	5000	10	114 375	3,90	26,80	20,94	1,280
	KPF			153 125	3,76	35,50	23,62	1,500
	T_m + Z; 1 : 1	5000	8	323 875	4,33	5,10	63,75	0,080
	T_m			190 875	3,14	5,45	57,50	0,094
	KPF	K→P→S→F S→F→P→K 4000	11	117 250 122 500	3,24 4,61	25,37 34,90	34,38 24,19	0,730 1,400
	T_m	5000→6400→ →8000→13 000 5000	9	250 000 270 375	7,12 5,62	6,20 6,00	55,25 50,00	0,110 0,120
	T_m 0,10 0,15 0,20	6000	30	278 125 256 375 215 312	3,83 3,28 3,08	6,30 5,95 4,80	63,12 62,69 61,19	0,099 0,094 0,078

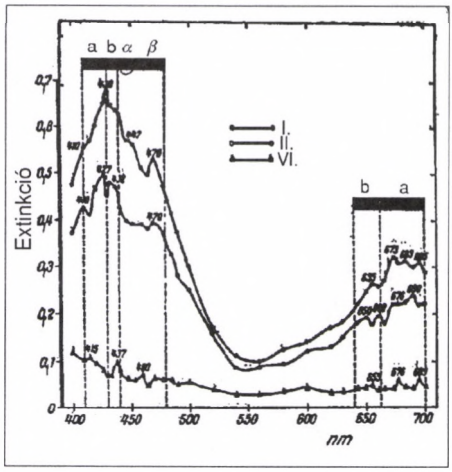
Magyarázat: 1. fény: sötétség 12 + 12 óra;
2. KPF = Knop–Pringsheim–Felföldy; T_{orig} = Tamiya-eredeti; T_m = T_{orig} + 10% talajkivonat;
Z = Zajzonka ásványvíz; 0,10; 0,15; 0,25 = kultúrák napi tápoldatos felújítása;
3. a fotofázisok elején és végén használt színárnyékolások, K→P→S→F = K = kék, P = piros, S = narancssárga

Az egysejtű zöldmoszatok fehérjetartalma közismerten igen változó (7,3–88%) (Milner, 1961). A szélsőséges határértékek elsősorban laboratóriumi termesztési technikáknak tulajdoníthatók, melyek között a fényerősség, színképi összetétel és megvilágítási időtartam mellett az alkalmazott tápoldatok anyagai is jelentős hatásúak voltak. A fotoszintetikus rendszerek pigment-protein szerkezetének fény és anyagcsere-tényezők általi változásait figyelembe véve, *feltételezhető, hogy a szüntelen mozgásban levő és állandó véletlenszerű fényvillanásoknak kitett sejtek folytonos fotoprotekciós és fotoreparációs állapota hozza létre a mindenkori életfeltételeknek legmegfelelőbb fehérjeszintet.* Különböző erősségű vagy színképi összetételű fénnyel megvilágított és eltérő tápanyagtartalmú oldatokban termesztett *Scenedesmus acutiformis, Sc. acutus* és *Sc. obtusiusculus* biomasszájának fehérjetartalma 20,94–63,75% között változott; legkevesebb volt a 0,25% etanolos Knop–Pringsheim–Felföldy-féle (KNO_3-tartalmú) tápoldatos és 5000 luxos megvilágítás mellett növekedett változatban, a legtöbb pedig a zajzonkai ásványvízzel kétszeresére hígított, Tamiya-féle (karbamidtartalmú) tápoldatos, úgyszintén 5000 luxos fényerősséggel megvilágított párhuzamos kísérleti változatban (*4. táblázat*). (Péterfi et al., 1969).

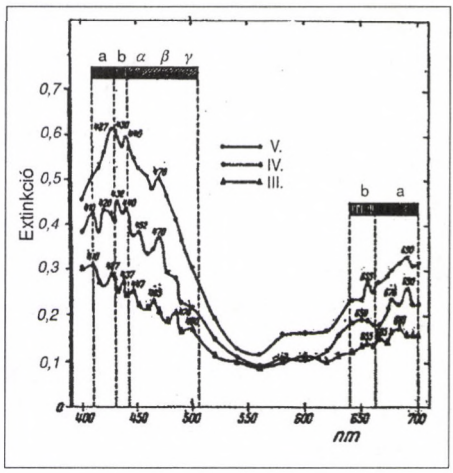
II. A fényerősség hatása az egysejtű zöldmoszatok növekedésére és fotoszintézis-aktivitására

II. 1. Egysejtű zöldmoszatok in vivo *fényelnyelési színképe (abszorpciós spektruma)*

A nappalok és éjszakák váltakozása szakaszosságot hozott létre az életfolyamatokban is. A sejtosztódás napszakos váltakozása régóta ismeretes; nemcsak a virágos és virágtalan növények, hanem az állatvilág köréből is. A környezeti tényezők napszakoktól független szeszélyes ingadozásai a szerkezeti és működési szabályozási alkalmazkodások által időtartami különbségeket örökítettek az életfolyamatok ritmikus egymásutániságában. Ezért van az, hogy a szabad természetben csak kivételesen találhatók (Simmer–Sodomkova, 1967), laboratóriumi kultúrákban is csak szigorúan ellenőrzött feltételek betartásával hozhatók létre olyan moszatpopulációk, amelyeknek minden sejtje (egyede) azonos fejlődési szakaszban (szinkronizált) legyen (Péterfi et al., 1972). Kevert fejlődési szakaszban nem szinkronizált levő moszatsejttenyészetekben a fénygerjesztés és ennek nyomán a hasznosítás vagy kioltás a sejtek, kloroplasztiszok életkorától, a tilakoid hártyarendszerek ennek megfelelő szerveződési fokától és pigmenttartalmától függően különböző.



3. ábra. Scenedesmus acutiformis *élő sejtjeinek elnyelési színképvonalai; I. erélyesen növekvő, jól kifejlett kloroplasztiszt tartalmazó vegetatív sejt; II. kisebb kloroplasztisz-tartalmú vegetatív sejt; VI. színtestecske nélküli (hialin) sejt*



4. ábra. Fényelnyelési színképvonalak in vivo Scenedesmus acutiformis-*sejtekben; V. autospóra-anyasejt kifejlett kloroplasztisz-tartalmú leánysejtekkel; IV. autospóra-anyasejt kifejletlen kloroplasztiszokkal; III. osztódó sejt*

Scenedesmus acutiformis tenyészetének sejtjei mikrofotometriásan mért (400–700 nm között, 5 nm-ként mért egyenként, összesen 105 sejtet) elnyelési színkép (abszorpciós spektrum) alapján legalább hatfélék lehetnek *(3–4. ábra)* (Nagy-Tóth–Soran, 1979):

1. intenzív fényelnyelésűek (magasabb extinkcióval), természetesen, a fejlődésük és működésük teljében levő sejtek;
2. a kifejlett, de még ki nem szabadult autospórákat tartalmazó anyasejtek;
3. kezdeti osztódásban levő kloroplasztiszokat, kevesebb klorofillt tartalmazó, vegetatív ciklusuk végéhez közeledő sejtek;
4. azok továbbfejlődéséből keletkező, megnagyobbodott autospóra-anyasejtek;
5. osztódó protoplazmájú anyasejtek;
6. hialinos latens állapotban levő, nagyon kevés klorofillt még tartalmazó, kitartó sejtek.

Mindegyik sejttípusnak jellemző elnyelési csúcsa van a kék (427, 430 nm) és a vörös (673, 676, 690, 695 nm) színtartományban. Ismeretes, hogy a tilakoid hártyákba ágyazott pigmentek fényelnyelési színképe (a porfiringyűrűk és a hozzájuk kapcsolódó polipeptidek kölcsönhatása miatt, a

nagyobb hullámhossz felé eltolódva, az *a*-klorofillé 675 és 695 nm közötti) különbözik az oldószerrel kivont pigmentekétől (Fodorpataki, 1999).

Scenedesmus quadricauda szinkronizált sejtjeivel végzett mélyrehatóbb vizsgálatok eredményei azt mutatják, hogy a napszakosan váltakozó sejtnövekedés és -fejlődés döntő tényezője az elektronszállító lánc működési sebességét is szabályozó II. fotoszintetikus rendszer (Mészáros et al., 1998).

II. 2. Állandó fényerősségű megvilágításban termesztett különböző egysejtű zöldmoszatfajok növekedése és fotoszintetikus hozama

A természetbeli életfeltételekhez képest a kísérletileg beállított fényerősség és elkészített tápoldat szakaszos kultúrákban (batch culture) is csak viszonylagosan állandó, hiszen a sejtek szaporodása és kölcsönös beárnyékolódása, valamint a tápelemek abszorpciója miatt mindkét tényező fokozatosan változik, gyengül. Ez a folyamatos változás egyaránt érint minden egyidejűleg vizsgált moszatfajt, s ily módon a köztük levő különbségek ökológiai, esetleg evolúciós (specifikus) eredetűeknek tulajdoníthatók.

A tanulmányozott moszatfajok (törzsek) közötti növekedésbeli (sejtszám, biomassza) és összetételbeli (fehérje, pigment) különbségek egyáltalán nem vagy csak esetlegesen társíthatók rendszertani bélyegekkel (*5. táblázat*).

A környezeti, táplálkozási tényezők közvetlenebb hatása alapján, mely az egysejtű zöldmoszatok nagyfokú növekedési és alaki változékonyságában (plaszticitásában) is megnyilvánul (Nagy-Tóth, 1987), a különbségek elsősorban és meggyőzően ökológiai alkalmazkodási adottságokkal hozhatók összefüggésbe. Azonos növekedési feltételeknek kitett, különböző ökológiai adottságú (spektrumú) moszatfajok fotoszintetikus és anyagcsere-szabályozási folyamatai eltérő belsőenergia-mennyiséget fogyasztanak életműködéseik fenntartására; vagyis: az ökológiai öröklöttségű élettani igényeiknek az adott kísérleti feltételek mennyire felelnek meg, s eszerint a fényből nyert energiájuk hányadrésze hasznosulhat prosperálásra vagy csupán vegetálásra, túlélésre. Az adatokból kitűnik a magas pigment- és fehérjetartalom és az alacsony fotoszintetikus hozam egybeesése (*Keratococcus braunii, Scenedesmus obtusiusculus, Schizochlamys gelatinosa*), amely a II-es fotoszintetikus rendszer fokozottabb mérvű működésére utalhat. Megjegyzendő, hogy ez a korreláció csak a nitrát-nitrogénes tápoldatokban termesztett fajokra vonatkoztatható, amelyekben más tápanyag nitrogénvegyülettel szemben minden NO_3^--molekula redukálására ugyancsak a fotolízisből eredő, 8 többletelektron vonódik el: $NO_3^- \xrightarrow{2e^-} NO_2 \xrightarrow{6e^-} NH_4^+$ (Libbert, 1979). A karbamidos tápoldatban fejlődött *Scenedesmus acutiformis* sejtjeiben a magasabb fehérjetartalom ellenére kevesebb volt a pigment.

5. táblázat

Különböző fényerősséggel megvilágított és tápoldatban intenzíven termesztett egysejtű zöldmoszatkultúrák szaporodása, fotoszintetikus hozama (biomassza) és annak fehérje- és pigmenttartalma*

Moszatok	Tápoldat	Fény, lux	Sejt/µl	Hozam, sz. a. g/l/nap	Fehérje %	Pigment %
Chlamydomonas intermedia	KL**	10 000 + 10 000	52 187	0,47	27,52	2,86
Gloeococcus schroeteri	KPF	10 000 + 10 000	–	0,58	17,50	1,59
Schizochlamys gelatinosa	KL	5500	37 188	0,06	45,27	4,44
Chlorella kessleri	KPF	10 000 + 10 000	454 375	0,40	32,60	2,07
Ch. luteoviridis	KPF	10 000 + 10 000	176 250	0,15	35,97	1,30
Ch. luteoviridis	KL	5500	131 875	0,31	21,80	1,85
Ch. vulgaris	KL	10 000 + 10 000	216 875	0,37	26,52	2,61
Coccomyxa dispar	KL	10 000 + 10 000	85 312	0,61	22,74	2,92
Choricystis guttula	KPF	10 000 + 10 000	97 188	0,07	60,45	2,08
Ecdysichlamys transylvanica	KL	10 000 + 10 000	46 500	0,62	–	1,17
Scenedesmus acutus F.	KL	10 000 + 10 000	67 812	0,51	22,40	2,22
Scenedesmus acutus F.	KPF	5500	48 437	1,00	66,22	3,60
Sc. acutus A.	KPF	10 000 + 10 000	142 813	0,32	24,69	0,87
Sc. acutus K.	KPF	10 000 + 10 000	143 375	0,42	17,67	0,88
Sc. acutiformis	Tm	10 000 + 10 000	268 750	0,50	62,12	0,56
Sc. acuminatus	KL	10 000 + 10 000	63 438	0,12	–	1,60
Sc. dactylococcopsis	KL	10 000 + 10 000	120 312	0,19	40,00	1,94
Sc. intermedius	KL	5500	25 250	0,08	40,73	2,68
Sc. intermedius	KPF	10 000 + 10 000	20 000	0,38	19,14	0,84
Sc. obtusiusculus K.	KL	5500	12 344	0,04	60,80	4,74
Sc. obtusiusculus F.	KL	10 000 + 10 000	211 968	0,45	29,18	2,22
Sc. obtusiusculus S.	KPF	5500	219 687	0,12	50,18	3,04
Keratococcus braunii	KL	10 000 + 10 000	35 000	0,21	18,19	0,81
Keratococcus braunii	KL	5500	18 780	0,04	62,19	5,35
Chlorococcum sp.	KPF	10 000 + 10 000	63 313	0,20	39,57	1,36

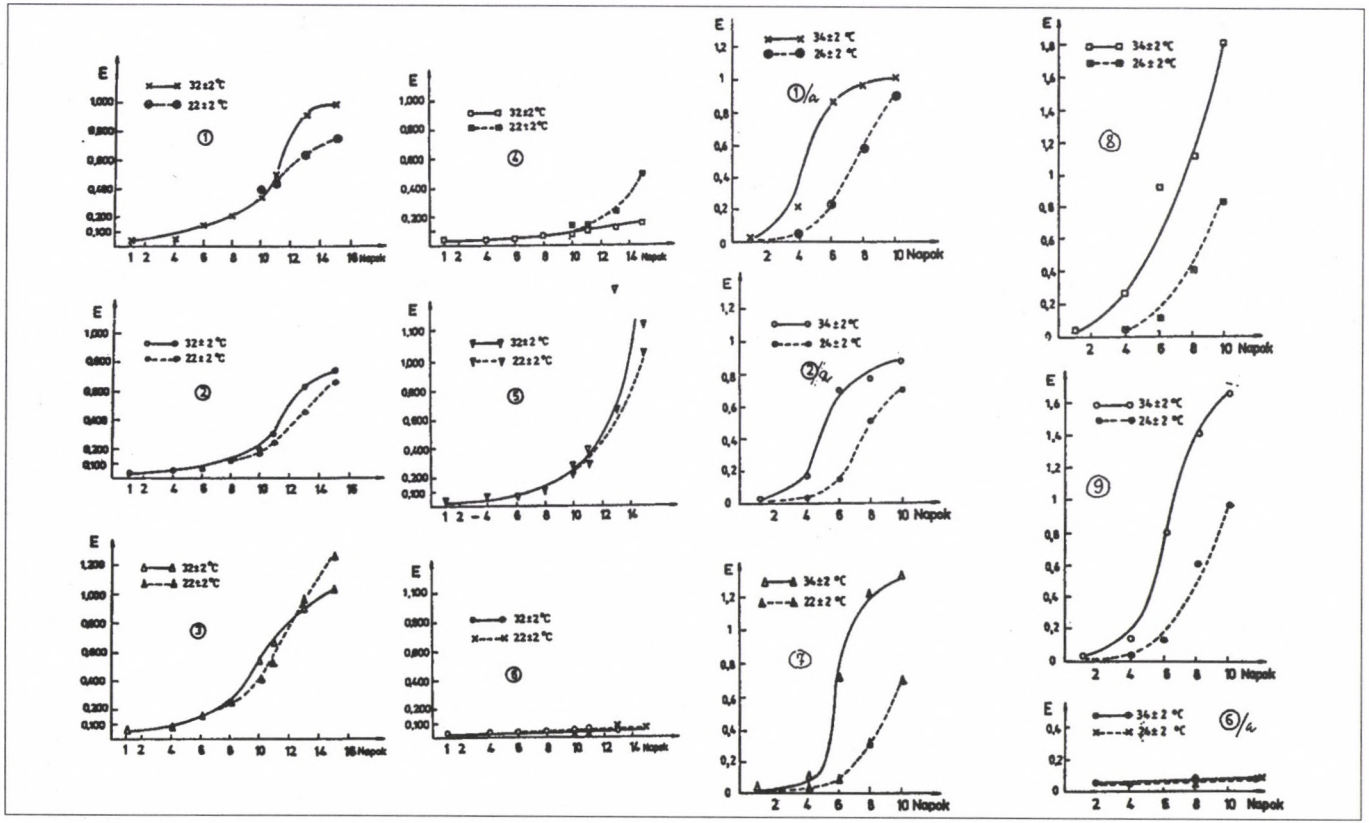
* – Intenzív kultúra: 3–5% szén-dioxidot tartalmazó sterilizált levegővel buborékoltatott és állandó áramlásban tartott moszattenyészet;
** – KL = Kuhl–Lorenzen, KPF = Knop–Pringsheim–Felföldy-, Tm = módosított Tamiya-féle tápoldat

Az erősebb megvilágítás a fajok többségében élénkebb szaporodást váltott ki (viszonylagos heliofilia), amely azonban nem társult minden esetben sem magasabb fotoszintetikus hozammal, sem fehérjetartalom-többlettel (*Scenedesmus acutus, Keratococcus braunii*).

II. 3. A fény és hőmérséklet együttes hatása néhány egysejtű zöldmoszat szaporodására és biokémiai összetételére

A fény és a hőmérséklet a legközvetlenebbül együtt ható ikerténye zője az életfolyamatok szabályozásának. Az egyik kelti, kezdeményezi, a másik ellenőrzi, lassítja vagy gyorsítja a történéseket. A fényhatás káros többlete hővé válva semlegesítődhet. Miként a fény, a hőmérséklet is napszakos váltakozású, azonban e nagy ritmuson belüli rendszertelen ingadozások nem esnek egybe; a hőmérséklet utóhatású a fényhez képest. Kedvező hatásuk életfolyamatok szerint változhat. Egy mezotermofil *Chlorella pyrenoidosa* növekedési hőoptimuma 5000 lux fényerősség mellett 25–26 °C, míg a fotoszintézisé 32–35 °C. Ugyanazon faj termofil törzsének növekedési hőoptimima 38–39 °C, a fotoszintézisé pedig 40–42 °C, a kedvező fényerősség 17 200 lux (Sorokin, 1959). A tényezőegyüttesek kedvező hatásértéke, a *harmonikus optimum*, ritkán esik egybe a külön-külön érvényes optimummal.

E két tényező együttes hatásának vizsgálata eddig még nem tanumányozott 9 különböző ökotípusú (erdélyi) egysejtű zöldmoszaton (*5. ábra, 6. táblázat*) (Nagy-Tóth, 1994) a figyelembe vett életfolyamatok hatásválaszának olyan változatos végeredményét jelezte, amelyből az életműködések sajátos szabályozására lehet következtetni. A kísérletileg biztosított életfeltételek két fajnak (a Szilágysomlyó melletti „Enderi"-tóból gyűjtött *Monodus pyringer* és az Árokalja, Bethlen-kastély-park vendégházának esőcsatornája csepegő vizéből eredő *Myrmecia pyriformis*) nem kedveztek; kultúráik nem voltak kiértékelhetőek. Valamennyi többi faj növekedését elősegítette a fényerősség fokozása (8,5 vagy 10 luxról 19, illetve 22 luxra, vagyis a teljes napfényerősség 1/10-ről 1/5-re emelése) a hőmérséklet 10 °C-os emelésével egyidejűleg (*5. ábra*). A kedvező hatás fajonként és növekedési szakaszonként változott, a különbségek mértéke pedig visszajelzője lehet az eredeti élőhely ökológiai feltételeihez való hosszadalmas, öröklött alkalmazkodási adottságoknak. E tekintetben 3 faj (*Oocystis polymorpha,* Monó, a 14 °C-os forrásvíz betonkeretének belső faláról; *Characiopsis ovalis*, a somlyó-csehi „Enderi"-tó 15 °C-os vizéből, *Scenedesmus intermedius*, Kazán-szoros, Szinice mellett 20 °C-os tócsa a Duna árterében) növekedése mezofoto- és mezotermofil sajátságokra utal, míg más 5 faj (elsősorban a Nagyvárad hőerőműve kifolyócsatornájának betonkockáin képződött élénkzöld bevonatból kitisztított új species, az *Ecdysichlamys transylvanica,* de a Duna-deltából való *Scenedesmus acutus*, a Bonchida Malomárkából gyűjtött *Scenedesmus* és Monó határában a Büdöskút-forrás tócsájának planktonjából eredő *Tetracystis intermedium*) tenyészetének a szaporodása és fejlődése foto- és termofilia-hajlamosságot jelzett.



5. ábra. A hőmérsékleti és fényerősségi különbségek hatása néhány moszat növekedésére és fejlődésére intenzív kultúrákban.
1. Scenedesmus acutus, *2.* Sc. intermedius, *3.* Oocystis polymorpha, *4.* Myrmecia pyriformis, *5.* Characiopsis ovalis, *6.* Monodus pyringer, *7.* Sc. acuminatus, *8.* Ecdysichlamys transylvanica, *9.* Tetracystis intermedium

6.táblázat

A fényerősség és a hőmérséklet együttes hatása néhány intenzíven termesztett zöld- és sárgászöld moszat méretváltozására és biokémiai összetételére

Moszatok	°C	klux	Ex-tinkció	Sejt/μm	Sejtméret, átmérő × hossz μm	Száraz-anyag g/l	Pro-tein %	Lipid %	Pigmentek %				
									össz.	a-kl.	b-kl.	karotin	a/b-kl.
Tetracystis intermedium	24	9,5 + 0,8	1,280	212 800		2,40	11,88		3,62	2,26	0,88	0,49	2,57
	34	11 + 11	3,600	129 000		5,88	5,79	2,77	0,98	0,57	0,23	0,18	2,48
Myrmecia pyriformis	22	7,5 + 1	0,480	31 560	6,00 × 8,17	1,64	8,83		1,35	0,81	0,29	0,25	2,79
	32	10,5 + 8,5	0,140	6 250	8,00 × 10,10	1,04	8,71		1,23	0,67	0,30	0,25	2,23
Oocystis polymorpha	22	7,5 + 1	1,290	34 375	4,83 × 10,50	1,26	4,82		1,86	1,15	0,43	0,28	2,67
	32	10,5 + 8,5	1,040	64 700	5,00 × 9,80	2,76	6,90		0,74	0,43	0,18	0,17	2,39
Ecdysichlamys transylvanica	24	9,5 + 0,8	1,140	51 000		3,28	9,40	2,00	1,35	0,80	0,33	0,22	2,42
	34	11 + 11	3,400	105 000		6,20	6,33	3,40	0,74	0,40	0,18	0,13	2,22
Scenedesmus acuminatus	24	9,5 + 0,8	0,900	74 700		2,72	14,26	1,68	2,48	1,53	0,53	0,39	2,89
	34	11 + 11	1,320	72 200		4,36	7,53	4,20	1,00	0,55	0,23	0,21	2,39
Scenedesmus acutus	22	7,5 + 1	0,730	134 400	3,20 × 10,20	2,93	8,65		2,26	1,39	0,50	0,36	2,78
	32	10,5 + 8,5	0,975	118 450	3,50 × 12,38	4,56	4,74		1,05	0,58	0,25	0,22	2,32
	24	9,5 + 0,8	1,050	89 000		3,04	11,79	6,94	2,44	1,51	0,59	0,33	2,60
	34	11 + 11	1,380	95 000		5,00	6,99	7,88	0,97	0,54	0,21	0,21	2,57
Scenedesmus intermedius	22	7,5 + 1	0,,660	18 125	5,30 × 13,04	3,00	7,82		1,89	1,17	0,40	0,32	2,92
	32	10,5 + 8,5	0,730	14 700	7,04 × 14,66	4,52	5,08		0,95	0,55	0,20	0,20	2,75
	24	9,5 + 0,8	0,740	25 000		3,68	9,62	2,87	1,72	1,03	0,35	0,30	2,94
	34	11 + 11	1,010	13 750		6,92	5,38	2,34	0,53	0,29	0,11	0,13	2,64
Monodus pyringer	22	7,5 + 1	(0,040)		8,00 × 10,07	0,40	9,37		0,42	0,23	0,12	0,09	1,91
	32	10,5 + 8,5	(0,040)		7,20 × 8,90	0,40	7,68		0,19	0,09	0,06	0,05	1,50
	24	9,5 + 0,8	0,060	700		0,64	7,20		0,16	0,08	0,05	0,03	1,60
	34	11 + 11	0,080	1 430		0,44	13,26		0,34	0,18	0,10	0,07	1,80
Characiopsis ovalis	22	7,5 + 1	1,035	31 250	4,00 × 5,40	3,16	6,40		2,52	1,53	0,57	0,42	2,63
	32	10,5 + 8,5	1,150	38 125	7,60 × 11,16	5,04	3,56		1,10	0,60	0,24	0,26	2,50

A fotoszintézis hozama (biomassza) 60–145%-kal gyarapodott a fényerősség és hőmérséklet emelésének köszönhetően. A többlet nem tulajdonítható csak az élénkebb sejtszaporodásnak (általában vett populációfejlődés), hanem a sejtek méretbeli megnagyobbodásának (20–60–80%-os, tulajdonképpeni növekedés) is. A hőmérséklet emelése *Chlorella* fajok (Lorenzen, 1963; Semenenko et al., 1967; Soeder, 1967) és *Monodus subterraneus* (Fogg et al., 1959) sejtméret-növekedését is előidézte, míg a *Scenedesmus quadricaudáét* csökkentette (Komárek–Ruzicka, 1969).

A sejt építő vegyületei közül a fényerősség és a hőmérséklet emelése a legszembetűnőbb változást a pigmenttartalomban váltotta ki. „A fénybegyűjtő komplexek (LHC) mérete állandóan változik a megvilágítási körülményektől függően; gyenge fényben sokkal nagyobb kiterjedésűek, mint erős fényben" (Fodorpataki, 1999). Az összpigmenttartalom általában 50–60%-kal csökkent; a fényerősség megkétszerezése a fotoszintetizáló pigmentek felényire apadását idézte elő. *A pigmenttartalom fokozott fényerősség általi csökkenése a fotoszintézis fotofizikai reakciói közötti fényszabályozás következménye* (Lin, B. et al., 1992; Weis–Krieger, 1992), s ennek a közvetlen összefüggésnek a fordítottja is érvényes. Erős fényből (500 M quantum/m^2·sec) gyengébbe (50 M quantum/m^2·sec) helyezett *Tetraedron minimum* színtestecskéinek klorofilltartalma megötszöröződött (Fischer et al., 1989). Az *a*-klorofill és a *b*-klorofill csökkenése nem különbözött lényegesen; mindkét klorofillvegyület egyaránt 50–70%-kal apadt. Az *a/b*-klorofill hányadosa is ezt jelzi, s ez is csökkent mérsékelten a fényerősség és hőmérséklet-emelés hatására. A karotintartalom is általában hasonló mértékben csökkent, s ez az eredmény arra enged következtetni, hogy az alkalmazott fényerősség és hőmérséklet nem érte el a fénygátlás határát, amely a xantofillciklus színanyagainak (violaxantin-anteraxantin-zeaxantin) fokozottabb képződését és reakcióit kiváltotta volna (Björkman, 1992).

II. 4. A tápanyagok fényerősségtől függő hatása egysejtű zöldmoszatok növekedésére és szervesanyag-képzésére

Egysejtű zöldmoszatok részére igen kedvező életfeltételek (harmonikus optimum) természetes környezetben csak ritkán (kivételesen) találkoznak; vízvagy talajvirágzások alkalmával. A fejlődésnek és elszaporodásnak ilyen esetekben elért szintjét laboratóriumi kísérletekkel többszörösen sokszor meghaladták, ami jelentheti azt is, hogy a szervezetek még kedvező körülmények között sem „kockáztatnak", és a fotoszintézis lehetséges energiájának jó része szabályozási folyamatokban használódik el. Az örökös készenléti állapot a

szervezetek, sejtek, fotoszintetikus rendszerek hosszadalmas alkalmazkodásának következménye, melynek folytán a működőképesség egy része tartalékolva van, még a viszonylagos harmonikus optimum idején is, azon egyensúlyt megbillentő hirtelen helyzetekre, amikor megváltozik a fényerősség s azt követőleg a hőmérséklet, majd a szelektív abszorpció miatti tápanyagarány.

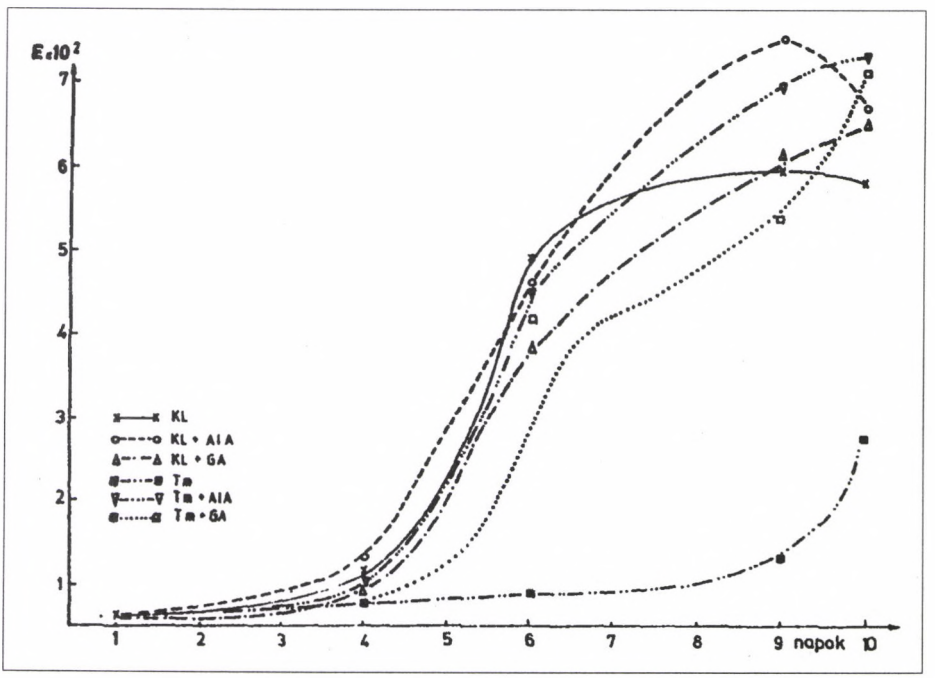
A szervezet működőképességének rejtett tartalékai szabadulnak fel sikeresen összeállított kísérletekben, melyek eredményeként a fotoszintetikus szervesanyag-termelés többszörösen felülmúlja a szabad természetben kivételes esetekben (víz-, talajvirágzás) elért hozamot.

A nyálkás telepeket képező egysejtű, gömb alakú zöldmoszat, a *Schizochlamys gelatinosa (Tetrasporales)* általánosan elterjedt, főleg átmeneti lápokban honos, de kisebb állóvizekből, sőt a székelyföldi borvízforrások csermelyeinek élőbevonatából is jelezték (Kol, 1945). Később a Kolozsvár melletti Szelicse határában levő tőzegmohás átmeneti láp tocsogóinak vízmintájából is előkerült, melyből tiszta élőtenyészet is készült (Nagy-Tóth, 1992). Vízvirágzást is kiváltó tömeges megjelenése valamely természetes környezetben nem ismeretes, bár meglepően nagy szaporodási erélye benne lappang.

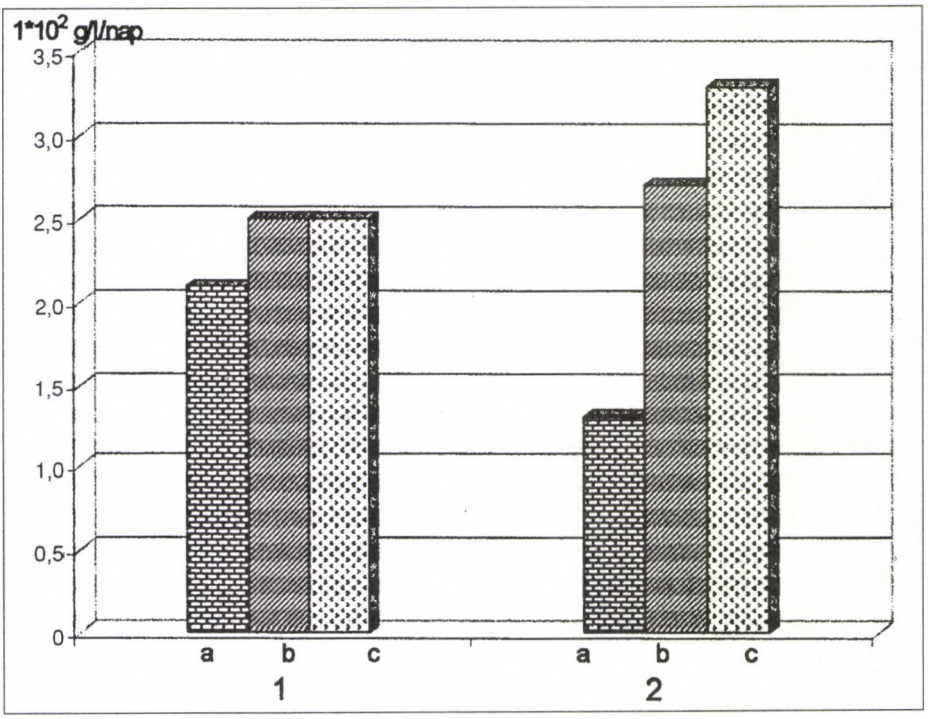
Tiszta tenyészetekben még egyszerű összetételű, agaros táptalajokon/ban is gyorsan, ígéretesen fejlődtek ki az élénkzöld, halványuló szélű, nyálkás telepek. Tápoldatban a sejtek nyálkaburka szétszéled, s a tenyészet-szuszpenziót viszkózussá teszi. Nagy sejtsűrűségű kultúrákban a kölcsönös nyomás miatt a sejtek gömbalakja kerülékessé változhat, mert a sejtfal vékony, nem kimondottan merev, de ellenálló, és az utódsejtek kiszabadulása után is megmarad. A kifejlődött vegetatív sejtekben elhatárolódik az egyetlen falhoz simuló, csésze alakú színtestecske és rajta egy pirenoid. Öregedő vagy kedvezőtlen körülmények között élő tenyészetek sejtjeiben a színtestecske átlyuggatott, szemcsézett, s a pirenoid sem tűnik fel mindig. Az ilyen tenyészetek sejtjeiben gyakoriak az erősen fénytörő cseppecskék. Kedvező feltételek között is lehetnek csipkés, rojtos szélű és egyenetlen felületű színtestecskék. Az anyasejtekben keletkező autospórák száma 2–4; optimális feltételek között már az anyasejt falának eltűnése előtt elkezdődhet a következő sejtosztódás.

A táptalaj minősége érzékenyen hat a *Schizochlamys gelatinosa* fejlődésére még a lassan növekvő, statikus tenyészetekben is. A kevesebb tápelemet tartalmazó, Witsch-féle agaros táptal jon/ban sokkal hamarabb válik téglavörössé a tenyészet (nitrogénhiány), mint a kissé dúsabb Knop–Pringsheim-féle táptalajban. Intenzív kultúrákban (CO_2-dal dúsított sterilizált levegővel való buborékoltatás, fényerősség-szabályozás) sokkal gyorsabb a szaporodás, és nyilvánvalóan hamarabb elhasználódnak a tápanyagok is. Teljes értékűnek

minősített, sokak által használt, NO_3^- nitrogént tartalmazó tápoldatban (Kuhl–Lorenzen-féle) 5500 lux fényerősség mellett a *Schizochlamys gelatinosa* intenzív tenyészete már az 5. nap után eléri fejlődésének felső határát (*6. ábra*). Érdekes módon egy másik, ugyancsak sokat használt tápoldatban (karbamidot tartalmazó, módosított Tamiya-féle) a párhuzamos változat lappangási állapotban maradt 9 napig. Ez a fejlődési ciklus, a 2-3 napig tartó stacionáris szakasz ellenére, még nem a legfelső szintje a moszat szaporodási erélyének. E tápoldatok serkentő anyagokkal (0,175 mg% indol-ecetsav, IES; 5 mg% gibberellinsav, GA_3) kiegészített változataiban az intenzív kultúrák növekedési ciklusának exponenciális szakasza 2-3 nappal meghosszabbodott, a sejttömeg (10–20%, illetve 150–200%) és a fotoszintetizált biomassza (20%, illetve 100–150%) hozama jelentősen gyarapodott (*6–7. ábra, 7. táblázat*). Ilyen közepes erősségű megvilágítás (5500 lux) mellett a tápoldat változtatásával, javításával a *Schizochlamys gelatinosa* biológiai működési teljesítőképessége már nem volt fokozható.



6. ábra. Schizochlamys gelatinosa *Szel. növekedés- és szaporodásváltozása a tápoldat (KL = Kuhl–Lorenzen-; Tm = módosított Tamiya-féle) minőségétől és a serkentőanyagoktól (AIA = β-indol-ecetsav, GA_3 = gibberillinsav) függően*



7. ábra. A tápoldat összetételének hatása a Schizochlamys gelatinosa *nettó fotoszintézis-hozamára; 1. Kuhl–Lorenzen- és 2. Tamiya-féle tápoldatban; indol-ecetsav (b) és gibberellinsav (c) hozzáadásával és anélkül (a)*

Hasonló helyzetről a *Selenastrum capricornutum*mal végzett kísérletei alapján Skulberg (1966) ekként vélekedett: „Különleges növekedési feltételek mellett meghatározott térfogatban a moszatsejtek által maximálisan elért mennyisége." *A fényerősség négyszeresére emelése azonban még a tápoldatok jobb kihasználását is fokozta, jelezve egyúttal elsődleges döntő szerepét e moszat s általában a fotoszintetizáló növények életében.*

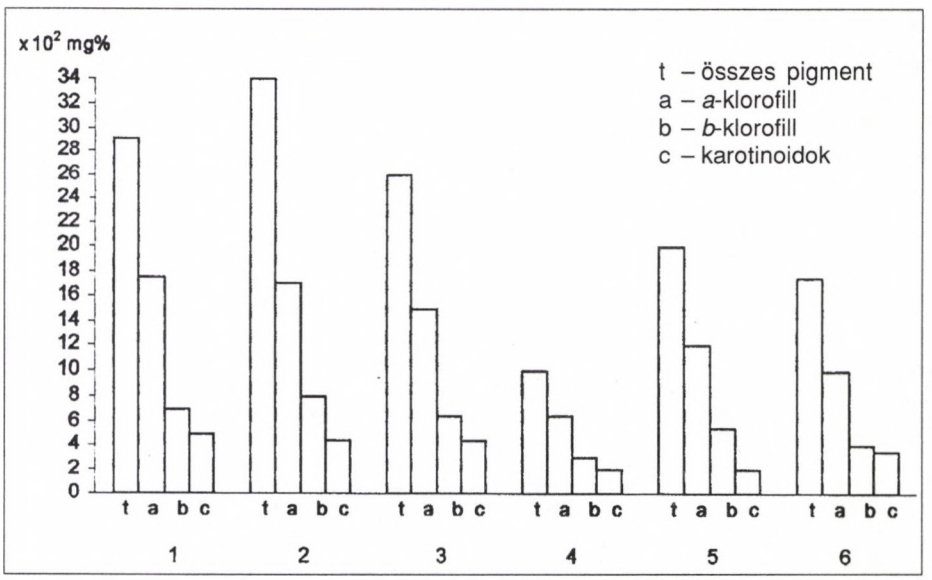
A termesztés kardinális tényezőinek megfelelően változott a *Schizochlamys gelatinosa* biokémiai összetétele is. E moszatra igen jelemző az átlagnál jóval kisebb összfehérje- (6–30%) és NH_2-fehérje- (2–15%) tartalom. A párhuzamos kísérleti változatokban mennyisége fordítva arányos a sejtszámmmal, illetve a fotoszintetikus hozammal (*8. ábra*, 7. *táblázat*); NO_3-nitrogénes tápoldatban több, mint karbamidosban. A pigmenttartalom a moszatokban mért átlagértékeknek megfelelően (Felföldy et al., 1962) és a fehérjetartalommal egybehangzóan változott. Nagyobb fényerősség mellett, illetve kisebb sejtsű-

7. táblázat

Különböző fényerősséggel megvilágított és tápoldatban termesztett Schizochlamys gelatinosa *növekedése, fehérje- és pigmenttartalma (sz. a./%)*

Fény, lux	Tápoldat	Sejt/µl	sz. a. g/l/nap	Fehérje	Össz. pigment	a-kl.	b-kl.	a/b-kl.	kar.	kl/kar.
5500	Kuhl–Lorenzen	30 625	0,21	9,73*	2,88	1,66	0,77	2,16	0,45	5,40
	Kuhl–Lorenzen + IES	34 680	0,25	8,85	2,89	1,74	0,70	2,49	0,45	5,42
	Kuhl–Lorenzen + GA	32 800	0,25	7,99	2,54	1,48	0,65	2,28	0,41	5,20
	Tamiya-módosított	12 500	0,13	8,01	1,09	0,62	0,27	2,30	0,20	4,45
	Tamiya-módosított + IES	32 800	0,27	5,80	2,06	1,20	0,50	2,40	0,36	4,72
	Tamiya-módosított + GA	38 125	0,33	5,29	1,67	1,05	0,32	3,28	0,30	4,57
10 000 + 10 000	Kuhl–Lorenzen 1650 sejt/µl	112 812	0,79	8,28	0,28	0,18	0,08	2,25	0,02	13,00
	Kuhl–Lorenzen 170 sejt/µl	127 812	0,90	4,57	2,44	1,59	0,77	2,10	0,08	29,50
	Kuhl–Lorenzen 75 sejt/µl	197 812	1,30	1,88	–	0,40	–	–	0,07	–

* NH_2-fehérje (Lowry-módszerrel)



8. ábra. A tápoldat hatása a Schizochlamys gelatinosa *Szel. pigmenttartalmára (1. Kuhl–Lorenzen és 2. β-indol-ecetsavval, valamint 3. gibberillinsavval kiegészítve; 4. módosított Tamiya-tápoldat és 5. β-indol-ecetsavval, valamint 6. gibberillinsavval kiegészített változatai)*

rűségben (viszonylagosan erősebb megvilágítás) a pigmentek (különösen az *a*-klorofill) mennyisége csökkentebb (*7. táblázat, 8. ábra*) a fotoszintetikus rendszerek fénybegyűjtő pigmentegyüttesei szabályozási változásainak megfelelően. A viszonylag alacsony karotinoidtartalom erősebb fény hatására nem hogy emelkedett volna, hanem éppen nagymértékben csökkent, ami a fényszabályozásban való részvételük elmaradására utalhat.

A *Schizochlamys gelatinosa* termesztési eredményeiből következik, hogy még kiegyensúlyozott tápoldatok kihasználását is fokozni lehet; elsősorban kedvező fényerősség beállításával, de serkentő anyagokkal is. A szabad környezetben, kiváltképpen olyan tájakon, ahol az elemek természetes biogeokémiai mennyiségi arányait az emberi tevékenység megbontotta, a *szelektív tápanyagfelvétel* és a *biokoncentráció* energiaigényesebb, minélfogva az életfolyamatok szervesanyag-gyarapító (anabolikus) hatásfoka a kitérő védekező-szabályozó reakciók miatt csökken, s vele együtt a növekedés és szaporodás is.

A kén nélkülözhetetlen eleme az élő szervezetnek; enzimek (ureáz, papaináz, ko-karboxiláz, ko-enzim A) és redox rendszerek (cisztein-glutation, ferredoxin, tioredoxin) szerkezeti eleme. A glutationnak a kénanyagcserében betöltött szerepe mellett nagy jelentősége van mint antioxidásnak a fotoszintetikus rendszerek körül keletkező káros oxigéngyökök semlegesítésében (Noctor–Foyer, 1998; Fodorpataki, 1999).

Az egysejtű zöldmoszatok (miként más autotróf növények is) elsősorban szulfátokat (vízekben általában 0,32 mg/l mennyiségben találhatók) vesznek fel, de hasznosíthatnak más kénvegyületeket is. Az abszorpció aktív kénfelvételt szabályozó gének ellenőrizte sejthártyákhoz kötött rendszerek működésével (Laudenbach–Grossman, 1991), tehát energiaráfordítással megy végbe. A szabályozás ellenére kénvegyületekkel túlterhelt környezetben, mint amilyen az Ompoly völgye Zalatna táján, az anyagcsere-folyamatokhoz a szükségesnél sokkal több kén kerül a sejtekbe. A szükségesnél nagyobb mennyiségű kén, ha nem pusztító mennyiségű, védekezési reakciókat vált ki, melyeknek következményeként megváltozik a sejt biokémiai szerkezete és összetétele, s ezek kihatásaként alakja is, lelassul növekedése és fejlődése. A Kuhl–Lorenzen-tápoldatban az eredeti kénforrást, a magnézium-szulfátot ($MgSO_4.7H_2O$) azonos kénkoncentrációval helyettesítő nátrium-szulfit (Na_2SO_3) semleges pH-nál jelentősen gátolta (20–30%) a *Schizochlamys gelatinosa* és *Scenedesmus intermedius* növekedését és fotoszintetikus hozamát; 12 000 lux fényerősség mellett statikus tenyészetekben (Nagy-Tóth, 1995). A cisztein nemcsak hogy megszüntette a szulfit gátló hatását, hanem serkentést is kiváltott (30–50%) mindkét moszat növekedésében és szaporodásában. Az E-vitamin viszont fokozta a gátlást, sőt a *Scenedesmus intermedius* tenyészeté-

ben mérgezést okozott (*8. táblázat*), annak ellenére, hogy az eredeti tápoldatban (szulfit nélkül, de magnézium-szulfát jelenlétében) meglepően serkentőleg hatott.

8. táblázat

Kénvegyületek és az E-vitamin hatása Scenedesmus intermedius *és* Schizochlamys gelatinosa *moszat pigment- és fehérjetartamára (%-os értékek a kontrollhoz viszonyítva).*

Vegyületek	Moszatok		*Scenedesmus intermedius*		*Schizochlamys gelatinosa*		
	Mérések	Konc.	1 ×	10 ×	1 ×		10 ×
		pH	7	7	5	7	7
Na_2SO_3	*a*-klorofill		95		100	140	
	b-klorofill		100		110	140	
	karoten		100		100	136	
	össz. pigm.		97		102	140	
	fehérje		127		144	118	
Na_2SO_3 + cisztein	*a*-klorofill		121	39	83	121	68
	b-klorofill		132	52	90	125	65
	karoten		119	38	86	114	6
	össz. pigm.		123	42	121	98	88
	fehérje		146	99	121	98	88
NA_2SO_3 + E-vitamin	*a*-klorofill		7		45	60	
	b-klorofill		16		65	100	
	karoten		19		6	6	
	össz. pigm.		11		52	63	
	fehérje		108		87	85	
KL-oldat (kontroll)	*a*-klorofill		0,57			0,47	
	b-klorofill		0,25			0,20	
	karoten		0,16	= 100%		0,14	= 100%
	össz. pigm.		0,98			0,81	
	fehérje		10,49			8,46	

Az E-vitamin gyökcsapdaként működő antioxidáns, mely a tilakoid hártya lipidmolekuláit védi a peroxidációtól. Az E-vitaminnak antioxidáns, illetve fotooxidatív károsodások elleni védő hatásai (Stajner et al., 1993; Fodorpataki, 1999) ismeretében indokoltan vélhető, hogy a még teljes értékűnek tartott Kuhl–Lorenzen-tápoldatban és 12 000 lux fényerősség mellett termesztett moszatok fotoszintézise folyamán is képződnek káros oxigénformák és gyökök, melyek az E-vitamin hatására semlegesítődnek (1 mól E-vitamin 120 mól $^1O_2^*$-t), úgyannyira, hogy a moszat meglevő biológiai képességei jobban kibontakozhatnak.

A sejtek klorofilltartalma nem csökkent a nátrium-szulfit növekedést gátló hatása ellenére, sőt a *Schizochlamys gelatinosa* sejtjeiben emelkedett (40%). Hasonló *a*-klorofilltartalom-gyarapodást jeleztek *Euglena gracilis* sejtjeiben kén-dioxid hatására (Koning–Jegier, 1970). A cisztein hozzáadása serkentette, az E-vitamin jelenléte nem oldotta fel a klorofillképződés-gátlást sem, habár szulfit nélkül a pigmenttartalmat is serkentette (50–180%) (*9. táblázat*).

9. táblázat

Az E-vitamin hatása a Scenedesmus intermedius *és* Schizochlamys gelatinosa *növekedésére és fotoszintetikusbiomassza-hozamára (E = optikai sűrűség, Nr = sejtszám, Bi = biomassza, %-os értékek a kontrollhoz viszonyítva)*

Moszatok	Mérések	Koncentrációk					Etanol 5 ml/200 ml	Etanol + Na_2SO_3	KL-oldat (kontroll)
		0	0,25	2,5	25	250			
Scenedesmus intermedius	E	726	863	1337	69	37	45		0,095
	Nr	708	802	1260	56	35	15	18	521
	Bi	695	776	1190	60	46	16	32	205
Schizochlamys gelatinosa	E	648	531	1034	108	83	90	85	0,145
	Nr	1177	1128	1604	97	79	85	77	1130
	Bi	595	860	960	119	85	76	104	245
									= 100%

A *b*-klorofill-tartalom minden kísérleti változatban valamelyest jobban emelkedett, mint az *a*-klorofill, ami a II. fotoszintetikus rendszer körüli szabályozó reakciók élénkebb voltára utalhat. Kísérleti adatok szerint a szervetlen anionok (Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}) csökkentik a II-es fotoszintetikus rendszer elektronszállítását (Jajoo et al., 1998). A magasabb klorofilltartalom alapján feltételezhető, hogy a klorofill is működhet antioxidáns gyanánt, gátolván hidroperoxidok képződését (Hoshina et al., 1998). A természetes antioxidánsok (cisztein, glutation, aszkorbát) serkentik a protonszállítást és az ATP-képződést (Budagovszkaya, 1998). Az élénkebb szabályozó reakciókat jelezheti a magasabb karotinoidtartalom is.

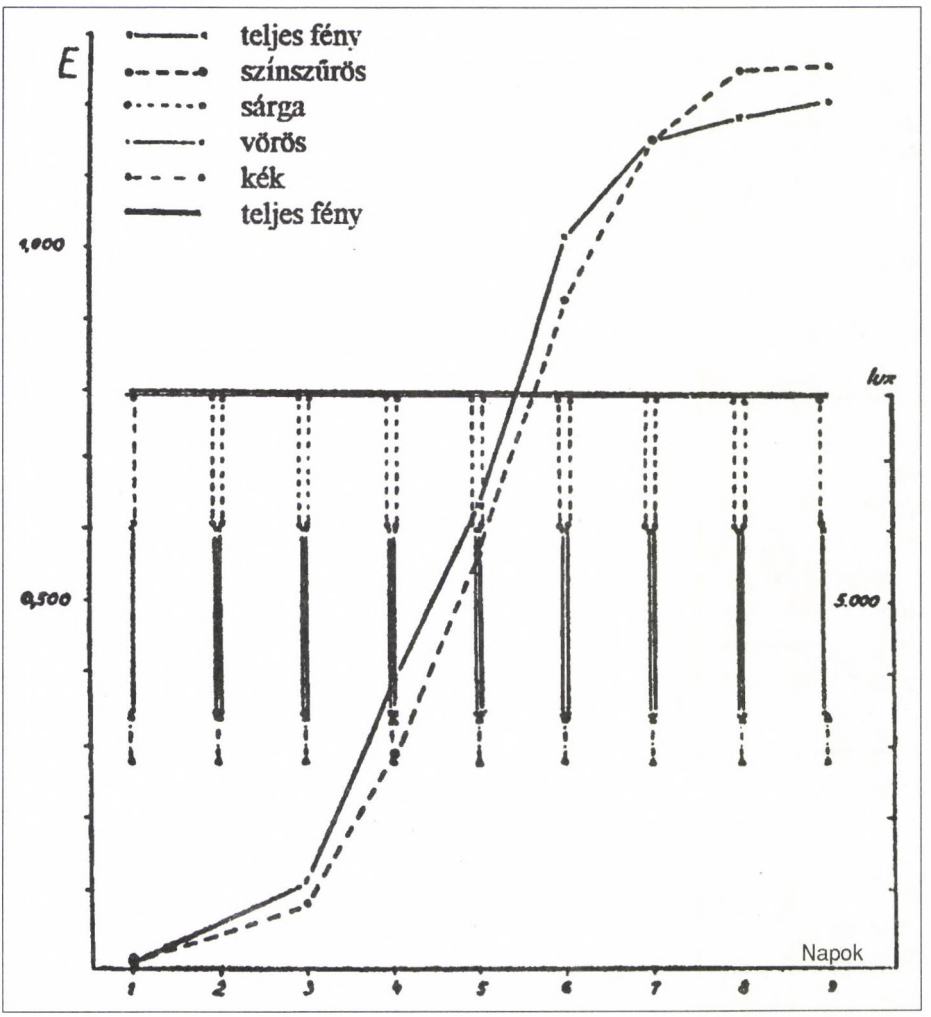
III. Permanens fénystresszállapot az egysejtű zöldmoszatok életében (befejezetlen kísérlet)

A természetben a tényezők napszakos váltakozása általában átmenetes. Ehhez a növényi szervezetek, szervek és szerkezetek úgy alkalmazkodtak, hogy nemcsak károsodás nélkül elviselik, hanem igénylik is. A hirtelen és váratlan váltakozások, tartamuk és erősségük szerint, az életfolyamatokat megzavarják, védekezési reakciókat váltanak ki.

A fény és a sötétség váltakozása nemcsak csökkent erősséggel, hanem színbeli közbeiktatással és még hőmérsékleti utánkövetéssel is megy végbe. Az ilyen, valóságosan és képletesen is árnyalati feltételek figyelmen kívül hagyása, kísérleti feltételek között, érzékenyen érintik valamely moszategyüttes fejlődését (Fogg , 1965). Igen meglepő, hogy a fény hatásával kapcsolatos megszámlálhatatlan vizsgálat zömében hiányzik ez a természetszerűen, önként adódó feltétel. A fény hirtelen rákapcsolását a kísérleti növényre (növényi

részre) némelyek lényegtelennek (Lorenzen, 1979, szóbeli közlés), mások zavaró hatásúnak ugyan, de a legtöbb kísérlet célját nem befolyásolónak tartották (Sárvári, 1999, szóbeli közlés). Pedig a különböző élőhelyek, de még inkább a laboratóriumi vizsgálatok szeszélyes és szélsőséges fényviszonyainak tudatában csak sajnálni lehet az állandó áramlásnak és fényvillanásoknak, folytonos fénystressznek kitett érzékeny moszatsejteket, amelyekben az ehhez való alkalmazkodás szabályozási reakciói folytán állandóan változnak a fotokémiai rendszerek mennyiségi arányai; az I-es és II-es fotoszintetikus rendszer elektron- és protonhordozó komponenseiben, a helyzetüket és konformációjukat változtató pigment- protein együtteseiben, a foszforilálódó tilakoidális fehérjékben, a polipeptidek megújulási és az NADPH és ATP képzési ütemében s végül az aktív oxigénformák és károsító gyökök lekötésében. A fénykárosodás legérzékenyebb helye a II-es fotoszintetikus rendszer D_1 proteinje, és a káros folyamat bekövetkezhet minden 30 perc–15. órában, a rendszer működési állapotától függően (Melis–Baroli, 1998; Santabarbara et al., 1998). Elképzelhető, hogy természetes napszakos váltakozásokhoz hasonló, a színbeli alkalmazkodásnak (*kromatikus adaptáció*) megfelelő, közbeiktatott fényátmenetekkel csökkenthetők a fénystressz energiaigényes, a fotoszintézis hozamát és minőségét is befolyásoló gátló, majd az azt követő helyreállítási folyamatok káros hatásai.

A látóhatár fölött kis szögben álló (kelő vagy lenyugvó) nap színképében a vörös fény van túlsúlyban, az égboltról visszaverődő szórt sugárzásban a kék. Ez a színkép határozta meg a fotoszintetikus pigmentek erős fényelnyelési sávjait; a klorofillok erős fényelnyelése a vörös és kék tartományban, a karotinoidoké a kékben, alkalmazkodás olyan körülményekhez, amikor a fény korlátozó tényezője a fotoszintézisnek (Pólya, 1979; Fodorpataki, 1999). Az elképzelés durva megközelítését szemléltetheti egy a *Scenedesmus acutiformis*szal végzett kísérletsorozat (Péterfi–Nagy-Tóth, 1973). A moszat színtelen plexiüvegből készült, hasáb alakú (20×160×140 [90–95] mm) edényekbe, Knop–Pringsheim–Felföldy-féle talajkivonatos, teljes értékű tápoldatba beállított tenyészeteit kétoldali, 4000 + 4000 lux erősségű fény világította meg napi 12 órán át. A megvilágítás reggel kék, majd vörös, végül narancssárga színszűrők közbeiktatásával kezdődött, este pedig fordított sorrendű elhelyezésükkel ért véget. A kék színszűrő spektruma 400–475 nm-ben volt, erőssége 1400 lux, a vörösé 600 nm-nél kezdődött, erőssége 1700 lux, a narancssárgáé 550 nm-nél, erőssége pedig 3100 lux volt. Hasonló színszűrők alkalmazása igen gyakori (Kowallik, 1962; Szemenenko et al., 1966; Öquist , 1969; Ashkenazi et al., 1998). A színszűrőkkel való takarás időtartama 60–15 perc volt, amelynek megállapítása a sokkhatások utáni helyre-



9. ábra. A Scenedesmus acutiformis *növekedése teljes fényben (folytonos vonal) és a fotofázis kezdetén és végén kék, vörös és sárga színszűrőkkel borított megvilágításban*

állítási folyamatokhoz szükséges idő figyelembevételével történt (Kowallik, 1965; Ried, 1966; Strotman–Ried, 1969). A termesztés a növekedés logaritmikus szakaszának végéig, 9–11 napig tartott (*9. ábra*).

A fényátmenettel kezdett és végzett fotofázisos tenyészetek növekedése (sejt- és optikai sűrűség) lényegében nem különbözött a teljes fénnyel megvilágítottakétól (kontroll); 15 perces közbeiktatás esetén a logaritmikus növe-

kedés kissé jobb volt. A fotoszintetikus hozam azonban sajnos minden esetben kevesebb lett (10–20%). Figyelemre méltó szignifikáns különbség keletkezett az összfehérje- és szénhidráttartalomban; a fényátmenetes kultúrák sejtjeinek fehérjemennyisége 40%-kal több, a szénhidrátoké pedig 25%-kal volt kevesebb.

A monokromatikus fények hatására vonatkozóan rengeteg a kísérleti adat. Ismeretes, hogy a zöldmoszatokra gyakorolt hatások lényegesen különböznek a virágos növényekre előidézettektől. A kék spektrum a zöldmoszatokra úgy hat, mint gyenge fény; színtestecskéikben gyarapszik a *b*-klorofill, csökken az *a/b*-klorofill hányadosa. Ámbár ez a hatás még kétséges, ugyanis a *Dunaliella bardawil* kék celofános, rézgálicoldatos vagy metilénkékoldatos árnyékolása után az *a/b*-klorofill hányadosa 0,9-ről 1,4-re, 0,7-re, illetve ismét 0,9-re változott (Ashkenazi et al., 1998). A vörös spektrum viszont úgy hat, mint az erős megvilágítás. A moszatok alkalmazkodását a víztömeg határozza meg; a felületen a vörös fény (heliofilia), mélyebb rétegekben a kék fény érvényesül (szciátofilia).

Ismeretes, hogy a kék fény egy kvantumának energiája kb. másfélszer nagyobb, mint a vörös fényé, azonos energiatartalom mellett kevesebb a kvantum száma, ennélfogva a pigmentmolekulák gerjesztése vörös fényben gyakoribb, mivel az az ütközések számával arányos (Péterfi, 1956). A kék fény egy kvantuma nagyobb energiatartalmánál fogva a gerjesztett elektront magasabb energiaszintre, S_3 szingulettres emeli, ami a fotofizikai folyamatok hatásfokát közvetlenül nem javítja ugyan, mert nagy része hőként elszáll, de éppen ezáltal válhat közvetve nagyon is előnyössé, ugyanis a *Garab-tétel* szerint ez az impulzusokban (heat package) disszipálódó hőenergia szabályozhatja reverzibilisen a II-es fotoszintetikus rendszer fénybegyűjtő pigment-protein együttesének (LHC II) szerkezetét s a laza kötésű kationok helyzetváltozását (Cseh et al., 1998; Garab et al., 1998; Várkonyi et al., 1998).

Mivel a fény és sötétség, a fény és árnyék váltakozásait hőmérséklet-csökkenés és -emelkedés is kíséri, a kromatikus adaptációnak megfelelő átmeneteket az optimális fotoszintézis-előkészítő, illetve befejező („*ébresztő*" és „*lenyugvó*" állapot) szakaszainak lehetne minősíteni. Ezeknek az igen érdekes folyamatoknak a kifürkészése nemcsak ötleteket, hanem még nagyon sok és megfelelő műszerezettségű vizsgálatot igényel. Ezért befejezetlen ez a kísérlet.

IV. Módszertani vonatkozások (anyag és elemzések)

A kísérletekben használt valamennyi moszat Erdély változatos élőhelyeiről (biotóp) származik (kivéve a *Scenedesmus acutus* F törzset, mely a Duna-deltából). Részben általánosan elterjedt (kozmopolita) fajok széles körű ökológiai

alkalmazkodással, részben pedig az eredeti élőhely uralkodó feltételeihez jobban kötődtek, sajátos *ökotípusok* (*Monodus pyringer, Scenedesmus intermedius*).

Gyűjtésük és tiszta kultúrákban való termesztésük 1956 tavaszán kezdődött (Nagy-Tóth, 1991, 1996), s az élőtenyészet lassan ugyan, de gyarapodott, és 1987-ben 300 fajnál (törzsnél) már több volt a gyűjteményben (Nagy-Tóth–Barna,1987; Nagy-Tóth, 1996). Élettani kísérletekhez csak intenzíven termesztett kultúrák szolgáltak (eleddig több mint 67) (Nagy-Tóth–Barna, 1987).

Az intenzív moszattermesztés alapvető jellegzetessége a sejtszuszpenzió megfelelő megvilágítása meghatározott fotofázisban (10–12–14–16 óra), szén-dioxiddal dúsított (1,5–3–5%) levegővel való buborékoltatása, illetve áramoltatása. A termesztőberendezés lényeges része a tenyésztőedény. Szerte a világon sok változatuk létezett. Az itt tárgyalt vizsgálatok kísérleti moszatai a következő tenyészedényekben növekedtek:

a) Függőleges üvegcsövek közös állványon körkörösen (összesen 12) a középen elhelyezett fénycsövek körül. A csövek mérete 120×5 cm, űrtartalmuk 1650 ml. A moszatszuszpenzió buborékoltatása horzsaköves (porlasztó) végű, vékony üvegcsővel. A megvilágítás erőssége változtathatóan 8000–4000 lux (1000 lux ≅ 10 W m^{-2} = 2 mól foton m^{-2} s^{-1}).

b) Gázmosó típusú edények 22x5 cm mérettel és 250 ml űrtartalommal. A legerősebb megvilágítás 4500 + 4500 lux.

c) Gömbös cső üvegedények (Vladimirova–Szemenenko típusú); a cső felső része gömb alakúra kitágítva az űrtartalom növelése (250 ml) végett porüvegvégű porlasztó buborékoltatóval. A lehetséges legerősebb megvilágítás 11 000 + 11 000 lux.

d) Hasáb alakú plexiüvegből készült, 300 ml űrtartalmú edények, melyeknek méretei a belső 1, 1,5–2 cm-es rétegvastagságtól függően változtak. A változtatható kétoldali megvilágítás maximális erőssége 11 000 + 11 000 lux.

A beállított kísérletek időtartamát mindenkor az alapfeltételeknek (kontroll) kitett moszat növekedésének logaritmikus szakasza határozta meg. Minden kísérletnek több (3–5) ismétlése is volt.

A növekedés menete, változása a sejtszuszpenzió optikai mérése (fotokolorimetriás) és sejtsűrűség- (hemocitometriás) mérése alapján történt (naponta vagy 2-3 naponként).

A vizsgálatok célja különböző fajú és ökotípusú moszatok fényenergia-kihasználásának, fotoszintetikus teljesítőképességének, azok fokozhatósága lehetőségeinek a kimutatása, kikövetkeztetése volt, melyeknek egyik globális módja a biomassza, a fehérjék és pigmentek mennyiségi meghatározása és egymáshoz viszonyított változása alapján mutatkozott elérhetőnek.

Az összfehérje-tartalom (Nx6,25) meghatározása K. E. Ginzburg és munkatársai (1963), valamint L. L. Schetinina és V. A. Butenko (1957) módosított eljárása szerint történt. Az aminofehérjék meghatározására O. M. Lowry és munkatársai (1951), G. E. Fogg (1966) a változatott és Péterfi I. és munkatársai (1978) által alkalmazott módszer szolgált. Az összcukortartalom meghatározására a Somogyi–Nelson–Kleinzeller A. (1965) által kidolgozott eljárás felelt meg; ez is kisebb módosításokkal. Végül a pigment- (*a*- és *b*-klorofill, β-karotin, lutein, violoxantin, neoxantin) tartalom meghatározása (közvetlenül a sejttömegből metanol + aceton keverékkel való kivonása után vagy közvetve vékonyréteg-kromatografiás elválasztás után) A. Hager és T. Meyer-Bertenrath (1966) módszere alapján (úgyszintén megfelelő változtatásokkal) történt (Specol spektrofotométerrel).

V. Következtetések

A Nap sugárzásának állandósága a Föld feltételei következtében válik szabályos napszakos váltakozásúvá, ennek keretében pedig szeszélyes ingadozásúvá és szinte minden élőlény egyetlen kiindulásienergia-forrásává. A Nap sugárzó energiájának a befogása és vegyi energiává való átalakítása csakis a végtelenül sok és csodálatosan bonyolult külső és belső *alkalmazkodások* által vált lehetségessé.

A Föld számtalan geográfiai régiójában a Nap sugárzó energiájának biológiailag lehetséges maximális kihasználásához a fotoszintézisre képes szervezetek különböző, de hasonló mechanizmusokra alapuló, fényvédelmi és fényenergia-értékesítési stratégiákat fejlesztettek ki. Ezek a stratégiák megnyilvánulnak mind az eltérő (pl. fénytörést és fényszórást is előidézni képes) morfológiájú *sejtfelületi falszerkezetek* kifejlesztésében, a kloroplasztiszok morfodiverzitásában, mind a tilakoid membránrendszerek változatos kémiai felépítésében és az ezekbe beépült pigmentkomplexek összetételében. A II-es fotorendszer (PS II.) és az ezzel társuló fénygyűjtő pigmentegyüttes (LHC II) a fényenergia-hasznosítás rendkívül bonyolult reakcióútjait és ezek komplex *szabályozási mechanizmusait* hordozza, és együttesen az egész élővilág anyag- és energiaforgalmának kulcsfontosságú tényezőjévé evolvált.

A zöldmoszatok nagy változatossága (diverzitása) fokozott alkalmazkodóképességüknek tulajdonítható, ami megnyilvánul a fényvédelmüket is biztosító, tág határértékek között ingadozó pigmenttartalmukban is. Ezek a szervezetek pigmenttartalmuk sokoldalú szabályozására képesek, mind a fényerősség-ingadozás, mind a rendkívül komplex módon változó táplálkozási körülmények hatására is. Kísérletesen igazolható, hogy a tápanyagellátás vál-

tozása e szervezeteknél nyomon követhető pigmentrendszereik összetételében, sejtszervecskéik működésében, anyagcsere-aktivitásukban és fényérzékenységükben. Az egysejtű zöldmoszatok fotoszintetikus nettó hozama és pigmenttartalma kedvezően befolyásolható serkentőanyagok adagolásával, tápelemfelvételük javításával, főként pedig a fényviszonyok tervszerű változtatásával is.

Az antioxidánsoknak a zöldmoszatkultúrákra gyakorolt kedvező hatása kapcsolatba hozható e szervezetek fényvédelmi mechanizmusaival, minthogy még optimálisnak tartott feltételek közepette is keletkeznek a fotoszintetikus rendszerek körül káros gyökök és oxigénformák.

Az egysejtű zöldmoszatok fotoszintetikus rendszereinek teljesítményét (és más autotróf növényekét is) e tanulmány adatai szerint fokozni lehetne a fotofázisok kezdetén és végén közbeiktatott kromatikus adaptációjuknak megfelelő színképi átmenetekkel.

Irodalom

Aro, E.-M., McCaffery, S., Anderson, J. M.: Photoinhibition and D1 protein degradation in peas acclimated to different growth irradiances. *Plant Physiol,* 1993, 103, 835–843.

Ashkenasi, R., Yakir, D., Yogev, A.: Photosynthesis and productivity response to changes in blue/red ratio in *Dunaliella Bardawil* under field conditions. In Garab G. (ed.): *Photosynthesis: Mechanism and Effects*, 1998, 5, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 4159–4162.

Barber, J.: A multifaceted approach for elucidating the structure of photosystem II. In Garab G., i. m. 1998, 2, 919–924.

Björkman, O.: *Converting excess light into heat.* Carnegie Inst. Washington, Year Book 91, Port City Press, Baltimore (Maryland), 1992, 118–119.

Björkman, O., Niyogi, K. K.: Xanthophylls and excess-energy dissipation: A genetic dissection in Arabidopsis. In Garab G., i. m., 1998, 3, 2085–2090.

Bogorad, L.: Chlorophylls. In Lewin, R. A. (ed.): *Physiology and Biochemistry of Algae.* Acad. Press, New York, 1964, 385–408.

Bowyer, J. R., Leegood, R. C.: Photosynthesis. In Dey, P. M., Harborne, J. B. (eds): *Plant Biochemistry.* Acad. Press, San Diego, 1997, 49–110.

Böger, P.: *Das Strukturprotein aus Chloroplasten einzelliger Grünalgen und seine Beziehung zum Chlorophyll.* Flora (Jena), 1964, 154, 174–211.

Budagovskaya, N. V.: Antioxidants in regulation of energy transduction system in chloroplasts. In *Book of Abstracts of the XIth International Congress on Photosynthesis, August 17–22, 1998, Budapest, Hungary,* 1998. Printed by Full Extra Design, Szeged, Hungary, 88.

Burlew, J. S. (ed.): *Algal Culture from Laboratory to Pilot Plant.* Carnegie Inst. Washington Publ. 600, Washington, D. C., 1961, 21, 65, 78, 81, 134, 175–176, 219–220, 292, 296–297, 314.

Casper-Lindley, C., Björkman, O.: Non-photochemical quenching in four unicellular algae with different light-harvesting and xanthophyll-cycle pigments. In Garab G., i. m., 1998, 3, 2281–2284.

Cseh Z., Papp E., Garab G.: Model calculation on mechanism of the light–induced structure changes in lamellar aggregates of LHC II. In Garab G., i. m. 1998, 1, 345–348.

Czygan, F.-C.: Primäre und secundäre Carotinoide in chlorococcalen Algen. *Arch. Hydrobiol. Suppl.* 60, 1982, 4 (Algol. Studies 29), 470–488.

Dekker, J. P., Roon, H. van, Boekema, E J.: Structural characterization of megacomplex of photosystem II and LHC II of grana membranes. In Garab G., i. m. 1, 301–304.

Ensminger, I., Hagen, C., Braune, W.: Photosynthetic activity and changes in the pigment pattern of Cladophora glomerata in dependence on light intensity in its natural habitat (River Ilm, Thuringia/Germany). In Garab G., i. m., 1998, 3, 2333–2336.

Fabian, A., Nagy-Tóth, F., Barna, A.: *Procese biochimice în reglarea raporturilor ecofiziologice ale plantelor (Mecanisme de adaptare biologică).* In Miscalencu, D., Kiss, S., Toma, C. (coord.): *Biologie Generală,* Ed. Did. Ped., Bucureşti, 1983, 411–430.

Felföldy L., Szabó E., Tóth L.: Egysejtű algák pigment tartalmáról. *Ann. Biol. Tihany* (Hungaria), 1962, 29, 101–106.

Felföldy, L., Uherkovich, G: Cultivation of the green algal strain 5618 *Scenedemus obtusiusculus* in artificial sea water. *Ann. Biol. Tihany* (Hungaria), 1965, 32, 255–264.

Fischer, T., Schurtz-Swirski, R., Gepstein, S., Dubinsky, Z.: Changes in the levels of ribulose–1,5–bisphosphate carboxylase/oxygenase (Rubisco) in *Tetraedron minimum* (*Chlorophyta*) during light and shade adaptation. *Plant and Cell Physiol.*, 1989, 30, 2, 221–228.

Flachmann, R., Ruban, A., Horton, P.: All or nothing rule for the assembly of photosystem II: An analytical study in severly chlorophyll-deficient tabacco plants. In Garab G., i. m., 1998, 4, 3135–3138.

Fodorpataki L.: A fotoszintézis fény általi gátlása. *Múzeumi Füzetek (Új sorozat)* (Kolozsvár), 1995, 4, 76–89.

Fodorpataki, L.: *Növényélettan. III. Fotoszintézis.* (Egyetemi jegyzet), Kolozsvári Babeş-Bolyai Tudományegyetem, 1999, 1–138.

Fogg, G. E.: *Algal Culture and Phytoplankton Ecology.* The Atlone Press, London, 1965, 3–13.

Fogg, G. E.: The extracellular products of algae. *Oceanogr. Marine Biology. Ann. Rev.*, 1966, 4, 195–212.

Fogg, G. E., Smith, E. E., Miller, J. D. A.: An apparatus for the culture of algae under controlled condition. *J. Biochem. Microbiol. Technol. Eng.*, 1959, 1, 1, 59–76.

Garab G., Istokovich, A., Butiuc, A., Simidjev, I., Dér, A.: Light-induced ion movment in thylakoid membranes and isolated LHC II. In Garab G., i. m., 1998, 1, 341–344.

Ginzburg, K. E., Sheglova, G. M., Vulfius, E. V.: A rapid method for soil and plant combustion. *Pochvovedenie*, 1963, 5, 89–96.

Green, B. R: Solutions to the ligh-harvesting problem: Mix, match and duplicate. In Garab G., i. m., 1998, 1, 247–252.

Hager, A., Meyer-Bertenrath, T.: *Die Isolierung und quantitative Bestimmung der Carotenoide und Chlorophylle von Blättern, Algen und isolierten Chloroplasten mit Hilfe Dünnschichtchromatographiescher Methoden.* Planta, Berlin, 1966, 69, 198–217.

Halldal , P. (ed.): *Photobiology of Microorganisms, Wiley-Interscience.* London., 1970.

Hausmann, E.: Pigment analysis. In Stein, J. (ed.): *Handbook of Phycological Methods.* Cambridge Univ. Press, 1973, 359–368.

Heimann, S., Klughammer, C., Schreiber, U.: Evidence for one Cyt b559 per PS II in spinach chloroplasts. In. Garab G., i. m., 1998, 2, 1089–1092.

Hoshima, C., Tomita, K., Shioi, Y.: Antioxidant activity of chlorophylls: its structure-activity relationship. In Garab G. i. m., 1998, 4, 3281–3284.

Irrgang, K.-D., Lekauskas, A., Franke, P., Reifarth, F., Smolian, H., Karge, M., Renger, G.: Structural analysis of the water: Plastoquinone oxidoreductase from spinach thylakoids. In Garab G. , i. m., 1998, 2, 977–980.

Jajoo, A., Bharti, S., Govindjee: Inorganic anions induce state changes in spinach thylakoid membranes. In Garab G., i. m., 198, 2, 1227–1230.

Jörgensen, E. G.: Photosynthesis. In Werner, D. (ed.): *The Biology of Diatoms.* Blackwell Sci. Publ., Oxford, 1977, 150–168.

Kleinzeller, A.: Zucker und ihre Derivate. In Keil, B., Sormova, Z.: *Laboratoriumstechnik für Biochemiker.* Akad. Verl., Leipzig, 1965, 560–752.

Komárek, J., Ruzicka, J.: Effect of temperature on the growth and variability of *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) *Bréb. Studies in Phycology,* Praha, 1969, 262–296.

Kol E.: Észak-Erdély 87 borvízforrása mikrovegetációjának általános összehasonlítása. *Múzeumi Füzetek*, 1945, 3, 1–4, 32–71.

Koning, H. W. De, Jegier, Z.: Effects of sulfur dioxide and ozone on Euglena gracilis. *Atmospheric Environment,* Great Britain, 1970, 4, 357–361.

Kowallik, W.: *Über die Wirkung des blauen und roten Spektralbereich auf die Zusammensetzung und Zellteilung synchronisierter,* Chlorella. Planta, Berlin, 1962, 58, 4, 337–365.

Kowallik, W.: *Die Proteinproduktion von* Chlorella *im Licht verschiedener Wellenlängen.* Planta, Berlin, 1965, 64, *2*, 191–200.

Laudenbach, D. E., Grossman, A. R.: Characterization and mutagenesis of sulfur-regulated genes in cyanobacterium: evidence for function in sulfate transport. *J. Bacteriol.*, 1991, 173, 9, 2739–2750.

Láng F.: Fotoszintézis. In Láng F. (szerk.): *Növényélettan. A növényi anyagcsere.* ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 1998.

Libbert, E.: *Lehrbuch der Pflanzenphysiologie.* VEB Fischer Verl., Jena, 1979, 172–180.

Lin, B., Eckert, H.-J., Eichler H.J., Renger, R.: Effect of photoinactivation under reducing conditions on the recombination kinetics of P_{680}+Phoe$^-$ core. FESPP Workshop on the Environmental Factors Affecting Photosystem II (Program and Abstracts), Szeged, July 5–8, 1992, *Biological Research Center Hungarian Academy of Science,* 1992, 33.

Lin, S. Q., Wen, X.-G., Kuang, T.-Y.: Mg^{2+}-induced LHC II aggregation kinetics and its migration in thylalkoid membrane. In Garab G., i. m., 1998, 1, 329–332.

Lorenzen, H.: *Temperatureinflüsse auf* Chlorella pyrenoidosa *unter besonderer Berücksichtigung der Zellentwicklung.* Flora, Jena, 1963, 153, 554–592.

Lowry, O. M., Rosenborouch, N .J., Farr, A. L., Randall, R. J.: Protein measurement with the folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.*, 1951, 193, 1, 265–275.

Maslov, I. I., Pinevich, V. V.: Vlianie uslovii azotnogo pitania na biochimicheskii sostava kletok Chlorella pyrenoidosa. *Materialy 4–go Koordinatsionnogo Sobrania i Nauchnogo Simpoziuma po Tema VI.5. 5., 1966, SEV, Krakov,* 107–119.

Mauseth, J. D.: *Botany.* Saunders College Publ., Philadelphia, 1995, 261–294.

Melis, A., Baroli, I.: Modulation of PS II photodamage in the green alga *Dunaliella salina.* In Garab G., i. m., 1998, 3, 2257–2260.

Mészáros, T., Kaftan, D., Prasil, O., Setlik, I., Wismarsh, J., Nedbal, L.: Functional and structural heterogenity of PS II during the cell cycle of the green alga *Scenedesmus quadricauda.* In Garab G., i. m., 1998, 2, 1165–1168.

Milner, H. W.: The chemical composition of algae. In Burlew, J. S., i. m., 1961, 285–302.

Morrison, B. C., Critchley, C.: Relationship between photosyntetic rate and turnover of the D1 protein of PS II. In Garab G., i.m., 1998, 5, 3671–3674.

Myers, J., Graham, J.-R. (1959): On the mass culture of algae. II. Yield as a function of cell concentration under continuous sunlight irradiance. *Plant Physiol.*, 1959, 34, 3, 345–352.

Nagy-Tóth, F.: Notes on the pleomorphism of *Scenedesmus intermedius* Chod. *Arch. Hydrobiol. Suppl.*, 1987, 68, 3/4, 325–342.

Nagy-Tóth F: Algológiai kutatások Erdélyben. *Bot. Közlem. Suppl.*, 1991, 78, 53–56.

Nagy-Tóth F.: Kísérleti adatok a *Schizochlamys gelatinosa* A. Br. zöldmoszat ismeretéhez. *Az Erdélyi Múzeum-Egyesület Természettudományi és Matematikai Szakosztályának Közleményei*, 1992, 1, 74–92.

Nagy-Tóth F.: A fény és a hőmérséklet néhány moszatra gyakorolt hatásának kísérleti vizsgálata. *Múzeumi Füzetek* (Új sorozat), Kolozsvár, 1994, 3, 73–93.

Nagy–Tóth F.: Tiszta algakultúra-kollekciók a Kolozsvári Tudományegyetemen. *Múzeumi Füzetek* (Új sorozat), Kolozsvár, 1996, 5, 104–107.

Nagy-Tóth, F.: The mutual effects of some sulphuric compounds and vitamine E on the growth and cell structure of Schizochlamys and Scenedesmus species, and the post-effects of their cultural liquid. *Acta Bot. Hungarica*, 1995, 39, 3–4, 321–337.

Nagy-Tóth F., Barna, A.: Algae experimented in laboratory pure cultures and stored in collection. *Contrib. Bot.*, 1987, Cluj-Napoca, 193–234.

Nagy-Tóth, F., Bercea, V., Barna, A., Ştirban, M: The dynamics of photosynthetic pigments and the productivity of some Scenedesmus species. *Rev. Roum. Biol.–Biol. Vég.*, 1980, 25, 1, 21–43.

Nagy-Tóth, F., Soran, V.: Data concerning the absorption spectrum of Scenedesmus acutiformis intact cells. *Rev. Roum. Biol.–Biol. Vég.*, 1979, 24, 33–37.

Noctor, G., Foyer, C. H.: Ascorbate and glutathione: Keeping active oxygen under control. *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 1998, 48, 249–279.

Norén, H., Andersson, B., Svensson, P.: Photosynthetic and auxiliary functions of *Arabiodopsis thaliana – in vivo* and *in vitro* studies. In Garab G., i. m., 1998, 3, 2079–2082.

Nyitrai P., Sárvári, É., Láday, M., Láng, F.: Accumulation of LHC I in Picea and maize seedlings greened under different conditions. In Garab G., i. m., 1998, 1, 429–432.

Öquist, G.: Adaptation in pigment composition and photosynthesis by far red radiation in *Chlorella pyrenoidosa*. *Physiol. Plant.*, 1969, 22, 3, 516–528.

Péterfi I.: *A növények táplálkozása*. Mezőgazd. Erdészeti Állami Könyvkiadó, Bukarest, 1956, 243–308.

Péterfi, S., Nagy-Tóth, F.: Efectul luminilor colorate intercalate succesiv in fotoperioade asupra creşterii culturilor intensive de *Scenedesmus acutiformis*. *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Biol., Fasc.*, 1973, 1, 37–45.

Péterfi, S., Nagy-Tóth, F., Barna, A., Ştirban, M., Bercea, V.: Some metabolic characteristics of *Scenedesmus acutus* cultivated in media prepared from waste water. *Rev. Roum. Biol.–Biol. Vég,* 1978, 23, 1, 45–53.

Péterfi, S., Nagy-Tóth, F., Brugovitzky, E.: Die Veränderungen des Gluzid- und Protidgehaltes bei Scenedesmus unter verschiedenen Bedingungen von intensiver Kultur. *Trudi Konferencii po Izutscheniu Vodoroslei, Vengrija*, 1969, 319–330.

Péterfi, S., Nagy-Tóth, F., Nagy, F.: Experienţe de sincronizare cu alge verzi. *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Biol., Fasc.*, 1972, 1, 35–47.

Pinevich, V. V., Antonian, A. A.: Vlianie ekstremalnoi kontsentratsii azotokislogo kalia na rost i biochimicheskii sostava Chlorella pyrenoidosa. *Materialy 4-go Koordinatsionnogo Sobrania i Nauchnogo Simpoziuma po Tema VI. 5. 5. SEV, Krakov*, 1966, 120–136.

Pirson, A., Böger, P.: *Correlation of chlorophyll with insoluble protein of the chloroplast in green algae.* Nature, London, 1965, 205, 4976, 1129–1130.

Polle, J., Melis, A.: Recovery of the photosynthetic apparatus from photoinhibition during dark incubation of the green alga *Dunaliella salina*. In Garab G,. i. m., 1998, 3, 2261-2264.

Polya L.: Növényélettan. Physiologia. In Haraszty, Á. (szerk.): *Növényszervezettan és növényélettan*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1979, 419–768.

Rabinovich, E.: *Fotosintez, 1.* Izd. Inostr. Lit., Moskva, 1951, 412–413.

Raven, J. A., Glidewell, S. M.: Photosynthesis, respiration and growth in shade alga, Hydrodictyon africanum. *Photosynthetica,* 1975, 9, 3, 361–371.

Ried, A.: Zuordnung von Übergangseffekten im O_2–Austausch von *Chlorella* zu verschiedenen Lichtreaktionen. *Ber. d. Deutsch. Bot. Ges.*, 1966, 79, 11, 112–115.

Ritz, T., Damjanovic, A., Schulten, K.: Light harvesting and photoprotection by carotenoids: Structure–based calculations for tree different photosynthetic antenna systems. *Book of Abstratcs of XIth International Congress on Photosynthesis, August 17–22, 1998, Budapest, Hungary.* Printed by Full Extra Design, Szeged, Hungary, 27, 1998.

Rosevear, M. J., Johnson, G. N., Young, A. J.: The pigment composition of plants grown under differing light conditions. In Garab G., i. m., 1998, 3, 2183–2186.

Round, F. E: *The Biology of the Algae.* E. Arnold Publ., London, 1975, 1, 45, 157, 162, 172.

Santabarbara, S., Garlaschi, F. M., Zuccheli, G., Jennings, R. C.: The effect of excited state population in photosystem II on the photoinhibition-induced changes in chlorophyll fluorescence parameters. *Biochimica et Biophysica Acta,* 1999, 1409, 165–170.

Sarry, J-E., Montillet, J.-L., Sauvaire, Y., Havaux, M.: The protective function of the xanthophyll cycle in photosysnthesis. *FEBS Letters,* 1994, 353, 147–150.

Shchetinia, L. L., Butenko, V. A.: Kolorimetrcheskii metod opredelenia obshego azota v pochve i rasteniah. *Pochvovedenie*, 1957, 8, 98–101.

Semenenko, V. E., Vladimirova, M. G., Orleanskaya, O.B.: A physiological characteristic of *Chlorella* under conditions of high extremal temperatures. I. Uncoupling effect of extreme temepratures on the cellular function of Chlorella. *Fiziol. Rast.*, 1967, 14, 4, 612–625.

Semenenko, V. E., Zimin, E. M. B., Vladimirova, M. G., Klyacho-Gurvich, G. S., Sokolov, M. V., Nichiporovich, A. A: An investigation of the photosynthetic productivity and direction of metabolism of Chlorella as a function of the energy spectral distribution in an equi-energetic lightfild. *Fiziol. Rast.*, 1966, 13, 6, 949–967.

Simmer J., Sodomkova, M.: Synchronisation of natural population of *Scenedesmus acuminatus* (Lagerh.) Chod. induced by rhytmical changes in the environment. *Acta Univ. Carol., Biol.*, 1967, 3, 251–254.

Skulberg, O.: Algal culture as a means to assess the fertilizing influence of pollution. WPCF Publ. Washington, 1966, 1.

Soeder C. J.: Zur Kinetik der Substanzproduktion in Synchronkulturen von Chlorella fusca Shihira et Krauss. *Arch. Hydrobiol., Suppl.*, 1966, 33, 1, 92-100.

Sorokin, C.: *Tabular comparative data for the low- and high-temperature strains of* Chlorella. Nature, London, 1959, 184, 4686, 613–614.

Stajner, D., Gasic, O., Kraljevic-Balalic, M., Matkovics, B., Varga, Sz., I.: Changes in antioxidant enzyme activities and pigments content during development of wheat. In Mozsik, Gy., Emerit, I., Fehér, J., Matkovics, J., Vincze, Á. (eds.): *Oxygen Free Radicals and Scavangers in the Natural Sciences*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1993, 45–56.

Stransky, H., Hager, A.: Das Carotinoidmuster und die Verbreitung des lichtinduzierten xanthophyllcyclus in verschiedenen Algenklassen. *Arch. Mirobiol.*, 1970, 73, 315–323.

Strotman, H., Ried, A.: *Polarographische Messung der Nitritreduktion von* Chlorella *im monochromatischen Licht.* Planta, Berlin, 1969, 85, 3, 250–269.

Szigeti Z.: A növények és a stressz. In Láng F., i. m., 1998, 915–984.

Tamiya, H., Hase, E., Shibata, K., Mituya, A., Iwamura, T., Nihei, T., Sasa, T.: Kinetics of growth of *Chlorella,* with special reference to its dependence on quantity of available light and on temperature. In Burlew, J. S., i. m., 1961, 204–232.

Tomitani, A., Ohno, T., Okada, K., Tanaka, A.: Isolation and charaterization of chlorophyll a oxygenase which is involved in conversion of chlorophyll *a* to chlorophyll *b* from the green alga *Dunaliella salina*. In Garab G., i. m., 1998, 4, 3209–3213.

Várkonyi, Zs., Zsiros, O., Farkas T., Garab, Gy., Ughy, B., Gombos, Z.: Adaptation mechanism of the photosynthetic apparatus of Cylindrospermopsis raciborski act 9502 to different environmental effects. In Garab Gy,. i. m., 1998, 3, 1819–1822.

Walters, R. G., Shephard, F., Horton, P.: Isolation and characterization of acclimation–defective mutants of Arabidopsis thaliana. In *Book of Abstracts of XIth Internationl Congress on Photosynthesis, August 17–22, 1998, Budapest, Hungary*. Printed by Full Extra Design, Szeged, Hungary, 1998, 138.

Weis, E., Krieger, A.: The interaction between pH-dependent control of photosystem II and photoinhibition. *FESPP Workshop on the Environmental Factors Affecting Photosystem II (Program and Abstracts), Szeged, July 5–8,* 1992, Biological Research Center Hungarian Academy of Science, 1992, 37.

Wilhelm, C., Neeker, A., Domin, A., Gilbert, M., Jakob, T., Lohmann, C.: The analysis of photosysnthetic apparatus of freshwater phytoplankton: problems-progress-perspective. In Garab, G., i. m., 1998, 5, 3985–3990.

Friedrich Péter
az MTA rendes tagja

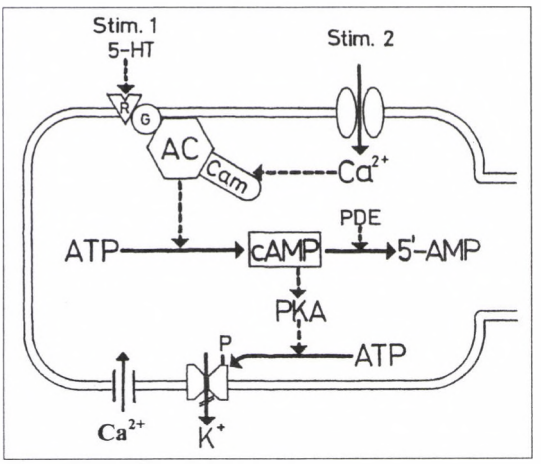
Fehérjék, enzimek, emlékezet

Elhangzott 2000. március 21-én

Előadásom címe azt a lazán összefüggő témakört jelöli, mellyel az utóbbi mintegy másfél évtizedben foglalkoztunk, és amelyet úgy is nevezhetek, hogy az idegrendszeri plaszticitás fehérjeszerkezeti alapjai. Az idegi plaszticitás (képlékenység) – az élő szervezetek leghatékonyabb alkalmazkodási mechanizmusa – megnyilvánul az egyedfejlődés során, majd felnőttkorban a tanulás és memória, illetve a regenerálódás folyamataiban. Tavaly ősszel Hámori József tagtársunk székfoglalójából képet kaptunk az idegi plaszticitás magas, agyrendszerszintű jelenségeiről. Mostani megközelítésünk a molekuláktól – mintegy az ellenkező véglettől – indít, abban a meggyőződésben, hogy a „megoldást" majd mindezek szintézise adja.

Éppen tíz éve fogalmaztuk meg, hogy a memória hordozója – az emléknyom kialakítója – végső soron az ugyancsak plasztikus fehérjeszerkezet, mind az egyes fehérjék, mind a funkcionális egységgé összeálló fehérjekomplexek szintjén (Friedrich, 1990). Ezek a fehérjék és komplexeik döntően az idegsejtek találkozási pontjainál, a szinapszisokban találhatók. Ez a megállapítás – álszerénység nélkül – nem valami nagy felfedezés (bár a *Neuroscience* folyóirat vezető cikként lehozta, és 250 dollárt fizetett is érte!), csupán annak az immár triviális igazságnak idegrendszeri vetülete, hogy az életfolyamatok a géntermékek (fehérjék) sejten belüli és kívüli összjátékának eredői, s ez alól a memóriamechanizmusok sem kivételek.

Milyen fehérjék játszanak szerepet egy elemi tanulási folyamatban?

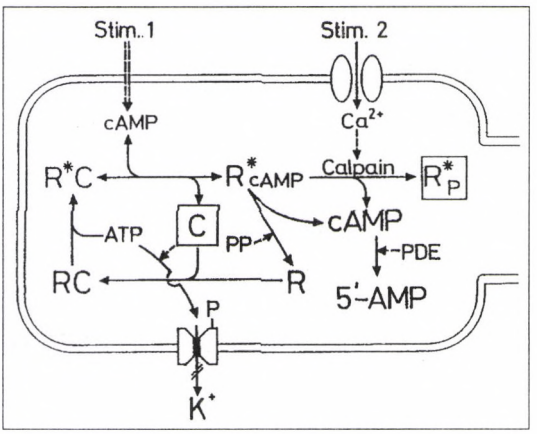


1. ábra. Kondicionálás Aplysián
Jelkonvergencia adenilát-cikláz enzimen

Tipikus példáért az *Aplysia*-modellhez fordulhatunk, amelyet ugyan már elmondtam hat éve, de nem tételezhetem fel, hogy mindenki beírta a hosszú távú memóriájába. Tehát: Eric Kandel és munkatársai az *Aplysia* tengeri csiga kopoltyú-összehúzási reflexét módosították. A reflex érzékenyítésénél (*szenzitizáció*) azt találták, hogy az *1. ábrán* vázolt érzőideg-végződéshez a szenzitizáló inger szerotonin- (5-HT) közvetítéssel érkezik, amely aktiválja a membrán adenilát-ciklázt (AC), ez ciklikus AMP-t (cAMP) termel, utóbbi pedig aktiválja a cAMP-függő protein-kinázt (PKA). A kináz katalitikus alegysége (C) foszforilál egy membrán-káliumcsatornát, mire az bezárul. Ennek eredménye, hogy a következő ingerület során a membrán repolarizációja késik, a feszültségfüggő kalciumcsatornán ezért több Ca^{2+} jön be a végződésbe, több neurotranszmitter (NT) ürül, ami fokozott posztszinaptikus választ, szenzitizációt eredményez. A NT-ürülés e sémán nem látható, az viszont látszik, hogy ha két ingert társítunk, és ún. *kondicionálás* következik be, a 2. ingerrel a sejtbe áramló Ca^{2+} a kalmodulin (CaM) fehérjéhez kötődve, szintén aktiválja az AC-t. E kettős aktiválás hatására az AC-ban konformáció-változás áll be: az enzim hosszabb ideig aktív marad. Így fennmarad a káliumcsatorna foszforiláltsága is, mert a proteinfoszfatázok nem tudják ellensúlyozni az erős kinázhatást. A mechanizmus lényege, hogy a két inger (jel) az érzősejtvégződés AC enzimjén konvergál. Kérdezhetjük: mi ebben az elemi tanulási folyamatban az emléknyom? Valójában az AC tartós szerkezetváltozása: ebben az értelemben hordozója a fehérjeszerkezet a memóriának.

Egy másik állat, az általunk is vizsgált ecetmuslica (*Drosophila melanogaster*) szagelkerülési tanulása során ugyanebben a PKA-foszforilációs rendszerben a tartós PKA-aktiválódás másképp áll elő. Egy freiburgi német kutatócsoporttal kifejlesztett modellünk szerint (*2. ábra*, Aszódi et al., 1991) a *Drosophila* idegsejtjeiben a két ingert közvetítő jel nem az AC, hanem a

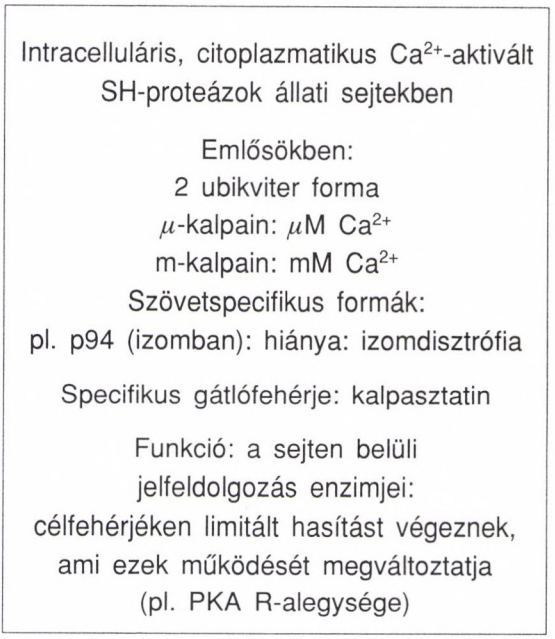
reakciósorban eggyel lejjebb, a kináz szintjén konvergál. Ez alatt az értendő, hogy a már előbb is látott AC-aktiválás mellett a másik ingerrel belépő kalcium egy fehérjebontó enzimet – a kalpaint – aktiválja, amely a PKA R alegységéből lehasít egy darabot. A csonka holoenzim működőképes, de cAMP-érzékenysége jelentősen megnő, vagyis az enzim alacsonyabb cAMP-szint mellett is aktív marad. A végeredmény itt is az, hogy az időben elnyújtott PKA-aktiválódás a káliumcsatornát zárja, ami fenntartja a szinapszis fokozott erősségét.



2. ábra. Kondicionálás Drosophilán
Jelkonvergencia protein-kináz A-n (RC)

E modell kulcslépése tehát a PKA regulátor (R) alegységének hasítása kalpainnal. Ezt azonban mi *Drosophila*-agykivonatban mutattuk ki, nem pedig az állat tanulása során az intakt neuronokban. Ez tehát egy biokémiailag plauzibilis, de korántsem bizonyított mechanizmus a tanulást illetően. Hogyan lehet ezt igazolni? Az *Aplysiánál* járható egyedi sejt-elektrofiziológia és -injektálás itt a neuronok kis mérete miatt nem lehetséges. Segítségünkre lehetnek viszont a genetikai módszerek, amik a *Drosophilánál* különösen fejlettek, és amelyekkel befolyásolni lehet egy enzimet *in vivo*, funkcióvesztéses mutáns indukálásával vagy más, ennél körmönfontabb módon. Ehhez viszont tudnunk kell, hogy a *Drosophilában* hány kalpainforma található, hogyan jönnek ezek létre, és főként melyik van jelen a megfelelő idegsejtekben, ahol a tanulási folyamatok zajlanak.

A *Drosophilában* a kalpainrendszert mi találtuk meg az 1980-as évek végén, Pintér Marianna munkatársam mutatta ki a Ca^{2+}-függő proteázaktivitást muslicafejekben biokémiai módszerekkel (Pintér–Friedrich, 1988; Pintér et al., 1992). A japánok – ma e téren az éllovasok – akkor még nem találták, és azt tartották, hogy ez az enzimrendszer csak gerincesekben fordul elő. Mégis, csak 1995-re sikerült klónoznunk svéd együttműködésben az első enzimformát, a CALPA-t (Theopold et al., 1995), a másodikat, a CALPB-t pedig tavaly klónoztuk, immár az ún. EST adatbázis segítségével (Jékely–Friedrich, 1999a, b). Mivel a *Drosophila*-genomprogram közel áll a

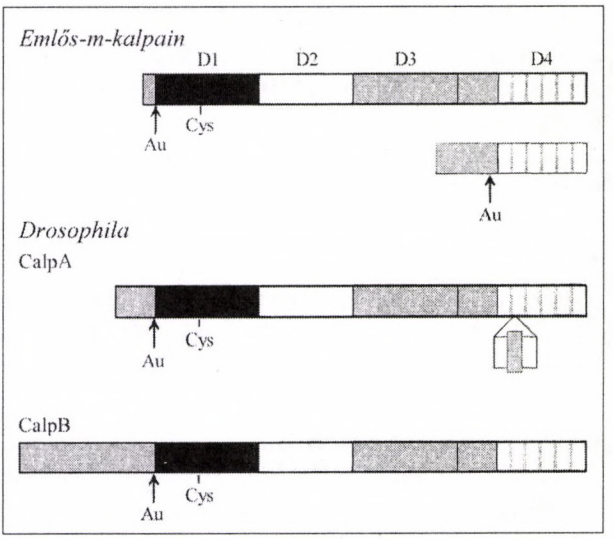


3. ábra. Kalpainok

befejezéshez, immár valószínűtlen, hogy további *Drosophila*-kalpainok létezzenek. Az enzimeket kifejeztettük *E. coli*ban, megtisztítottuk, és enzimológiailag részletesen jellemeztük. Itt – ha úgy tetszik – jókora kitérőt tettünk a szerkezeti biológia irányába, ami azért volt indokolt, hogy a *Drosophila*-enzimeket és funkcióikat az emlős-kalpainokkal összevethessük. A kalpainok ugyanis egy olyan enzimcsalád, mely a muslicák memóriájától függetlenül is megér egy misét. A kalpainok tulajdonságait a *3. ábrán* foglaljuk össze.

A kalpainok doménszerkezetét a *4. ábra* mutatja, felül egy emlős- (patkány) m-kalpain, alatta pedig az általunk jellemzett *Drosophila* CALPA és CALPB. Az emlős-kalpain egy nagy és egy kis alegységből áll, mindkettőnek C-terminális szakaszán 5 kalciumkötő hellyel. A *Drosophila*-enzimek kis alegységet nem tartalmaznak, a nagy alegységük azonban hasonló az emlőséhez, azzal a különbséggel, hogy a CALPA-ban van egy betoldás (inszert) közepén 16 apoláros aminosavval, ami az enzim membránhoz való kötésében játszhat szerepet. A másik különbség a nagy alegységekben, hogy a *Drosophila*-enzimek N-terminális doménje jóval hosszabb, különösen a CALPB-nél. Ezek nem konzervatív régiók, szerepük valószínűleg sejten belüli lokalizáció lehet. Abban viszont nagyon konzervatívok az emlős- és *Drosophila*-kalpainok, hogy N-terminális önemésztéssel (autolízissel) aktiválódnak, és az autolízis helye (AU) mindegyik enzimben azonos távolságra esik az aktív centrum Cys oldalláncától. Ennek oka ezen enzimek konzervatív szerkezetében rejlik: a múlt év végén megismert emlős-kalpain háromdimenziós szerkezetében, amely John Elce kanadai együttműködőnk laborjából került ki, a molekula középvonalában levő rövidke szegmens (anchor) hasad le autolitikusan: a CALPA-ban és CALPB-ben ez a szakasz

sokkal hosszabb, de ami itt „kilóg", azt egy másik, aktív enzimmolekula Ca^{2+} jelenlétében lehasítja.



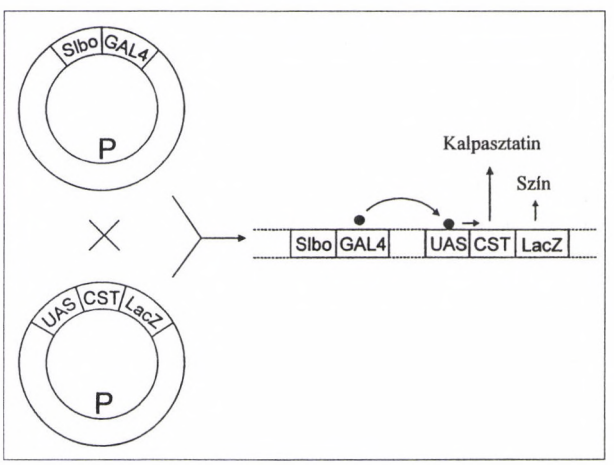
4. ábra. Kalpainok doménszerkezete

Nem kívánom a tisztelt Hallgatóságot további szerkezeti részletekkel terhelni, inkább azzal folytatom, hogy mik a humán-kalpain-kutatás céljai. Az alapvető cél az, hogy pontosan megismerjük a kalpainok szerepét élettani és kóros folyamatokban. Ez igen összetett feladat, hiszen a kalpainok, központi szabályozó enzimek lévén, számos sejtbeli történés részesei, így pl. szerepük van az idegi plaszticitásban, az izomfejlődésben, a sejtszaporodásban és sejtvándorlásban, az apoptózisban, az Alzheimer-kórban, hipoxiás agyi károsodások kialakulásában, hogy csak a legtöbbet vizsgáltakat említsem. Az *in vivo* „szerep" meghatározása azért is nehéz, mert függvénye a többi sejtalkotóról (enzimekről, egyéb fehérjékről, hírvivő anyagokról stb.), azok kölcsönhatásairól való ismereteinknek. Tudásunk gyarapodásával a „szerep(ek)et" egyre pontosabban, a megértés mélyebb szintjén tudjuk leírni. A megismerésnek aszimptotikusan elérhető maximumát szerencsére nem kell bevárnunk ahhoz, hogy hasznos következtetéseket levonhassunk. Így bizonyosra vehető, hogy a kalpain szerkezetének ismerete alapján kifejleszthető specifikus enzimgátlók hatékony gyógyszerek lesznek agyi károsodások kezelésében.

E meggondolásból bekapcsolódtunk a humán (emlős) kalpainok kutatásába. Érzékeny módszert dolgoztunk ki az enzim aktivitásának mérésére egy idegsejt-specifikus szubsztrát-fehérje, a MAP2 felhasználásával (Tompa et al., 1995). Ennek segítségével bizonyítottuk, hogy a μ-kalpain Ca^{2+}-aktíválása szorosan együtt jár az autolízissel (Baki et al., 1996). Leírtuk az ún. kalpainkaszkádot, vagyis azt a szabályozásban tekintetbe veendő jelenséget, hogy a μ-kalpain aktiválja az m-kalpaint (Tompa et al., 1998).

Kimutattuk, hogy a Cerebrolysin® – egy általánosan használt, stroke, dementia, agykárosodások elleni gyógyszer – (egyik) hatóanyaga kis mólsúlyú kalpain inhibitor (Wronski et al., 2000). Folyamatban vannak a Ca^{2+}-aktiválás pontos szerkezeti mechanizmusára, az *in vivo* hasított szubsztrátok azonosítására és specifikus inhibitor előállítására irányuló kísérleteink.

Kalpainokkal kapcsolatos vizsgálatainkban kanyarodjunk vissza a *Drosophilá*hoz, melynek kalpainformáit immár megismertük, tehát megnyílt a célzott beavatkozás lehetősége. Bár funkcióvesztéses mutánst eddig nem sikerült létrehoznunk, kínálkozott egy másik, talán még célravezetőbb út a kalpainok *in vivo* befolyásolására. Korábban kimutattuk, hogy a *Drosophila*-kalpainokat gátolja a humán kalpasztatin, a hőstabil inhibitor fehérje. Ha tehát ezt – melyet ismerünk, és kezünkben van – kifejeztetjük a muslica megfelelő sejtjeiben, választ kaphatunk a kalpainhiány fenotípusára. Ezt a megközelítést próbaként egy morfológiailag jól kimutatható jelenség, az ún. irányított sejtvándorlás esetében alkalmaztuk. *Drosophilá*ban a peteérés 9. stádiumában 6-8 follikulussejt megindul a petekamra végéből, és – a dajkasejtek között – felvándorol a petesejt határáig: ezeket a sejteket ezért határ- (border) sejteknek nevezik. Ha e vándorlás elmarad, a petesejt elpusztul. Laborunkban két P elemmel transzformált törzset állítottunk elő (*5. ábra*): egyikbe az Slbo bordersejt-meghajtót és az élesztő-GAL4 transzkripciós faktort, a másikba a GAL4-t kötő UAS szegmenst, mellé pedig a humán kalpasztatin, illetve LacZ cDNS-t tettük; ezen törzsek kereszteződéséből olyan legyek származnak, amelyek a humán kalpasztatint csakis a bordersejtekben fejezik ki, amelyek a LacZ-től kékre festődnek, tehát jól megkülönböztethetők. Ezek peteérése súlyosan károsodott: a bordersejtek – a mikroszkópos vizsgálat tanúsága szerint – nem vándoroltak. Ez amellett szól, hogy e vándorláshoz aktív kalpainra van szük-

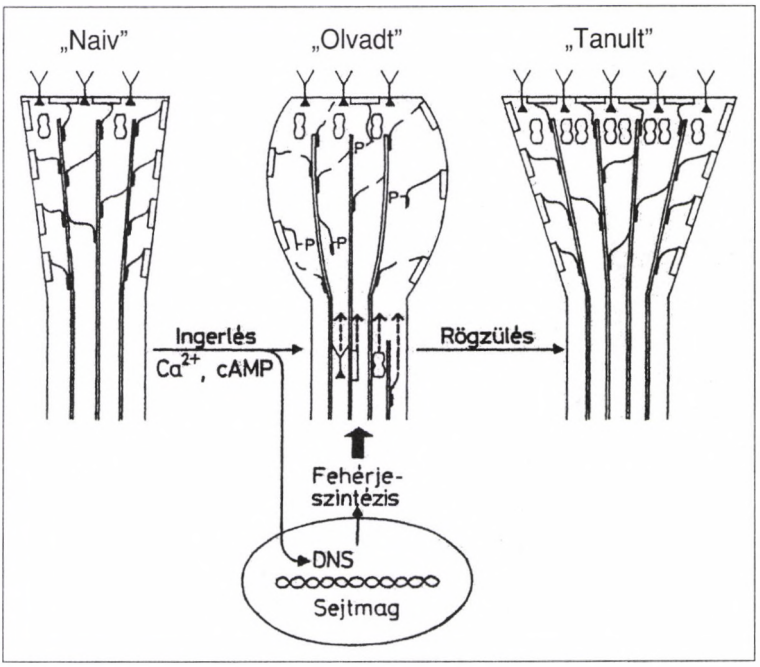


5. ábra. Humán kalpasztatin szelektív kifejeztetése Drosophila-*bordersejtekben*

ség. Hasonló módon válhat ellenőrizhetővé a kalpainos *Drosophila*-memóriamodell, ha a kalpasztatint a megfelelő idegsejtekbe tudjuk irányítani.

Amiről a tanulás kapcsán eddig szóltam – az *Aplysia*- és *Drosophila*-modellek – a rövid távú memóriára (RTM) vonatkoztak. Molekuláris szinten az RTM a meglévő szinaptikus fehérjék módosítását jelenti (foszforilálás, limitált proteolízis), mint fentebb láttuk. Jóval bonyolultabb ennél a hosszú távú memória (HTM), amely az egyed akár egész élettartama alatt fennállhat. Erről azt tartják, hogy a szinapszisok tartós átrendezését igényli, amihez *de novo* fehérjeszintézis szükséges. Az új fehérjék nem feltétlenül újak abban az értelemben, hogy korábban a sejtekben nem voltak jelen, lehetnek a már ismert fehérjék új kópiái is. A HTM-memória során megjelenő fehérjék azonosítása után nagy hajsza folyik a világ vezető laboratóriumaiban.

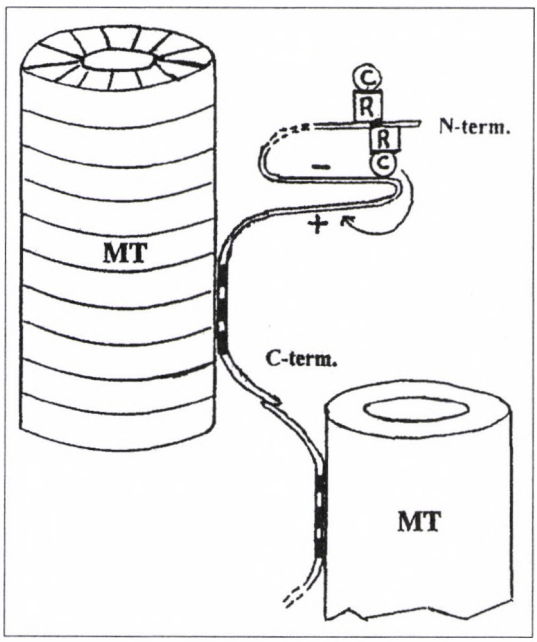
A szinaptikus átrendeződést úgy képzelhetjük el, mint ahogy azt a *6. ábrán* leegyszerűsítve bemutatjuk. A „naiv" állapotból a „tanult" állapotba egy köztes, „olvadt" állapoton át jut a szinapszis, amit az ingerlés hatására itt aktiválódó kinázok foszforilációs hatása és a proteázok – így a kalpain –



6. ábra. Posztszinaptikus dendrit-kompartment plasztikus átalakulása

1. Neuronspecifikus fonalszerű fehérje
2. Dendritekben stabilizálja az MT-t, és keresztkötéseket alakít ki más citoszkeletális fehérjékkel.
3. Formái:
   MAP2a és b: 200 kDa
   (felnőtt kori) MAP2c: 50 kDa
   (juvenilis; felnőtt bulb. olf.)
   MAP2d: 50 kDa
   (felnőtt, bizonyos neuronok)
4. Morfogén aktivitás, foszforilálás szabályozza.

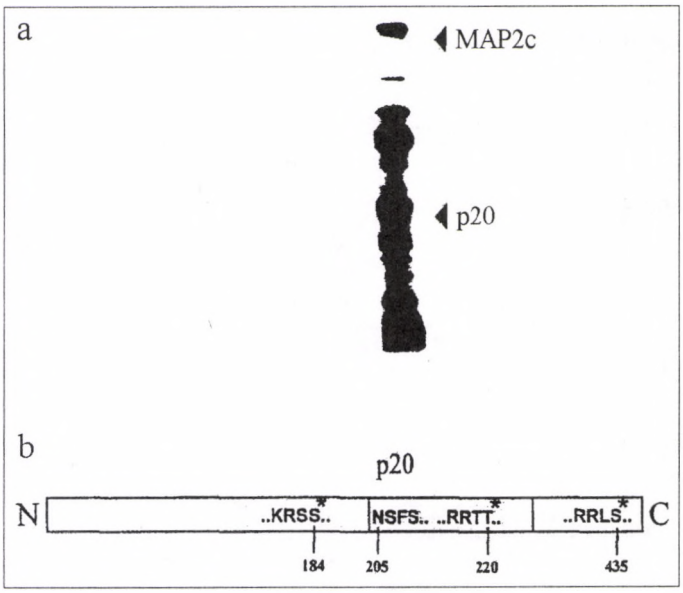
7. ábra. Mikrotubulus-Asszociált Protein2 (MAP2)



8. ábra. Mikrotubulusok és MAP2 kapcsolatai

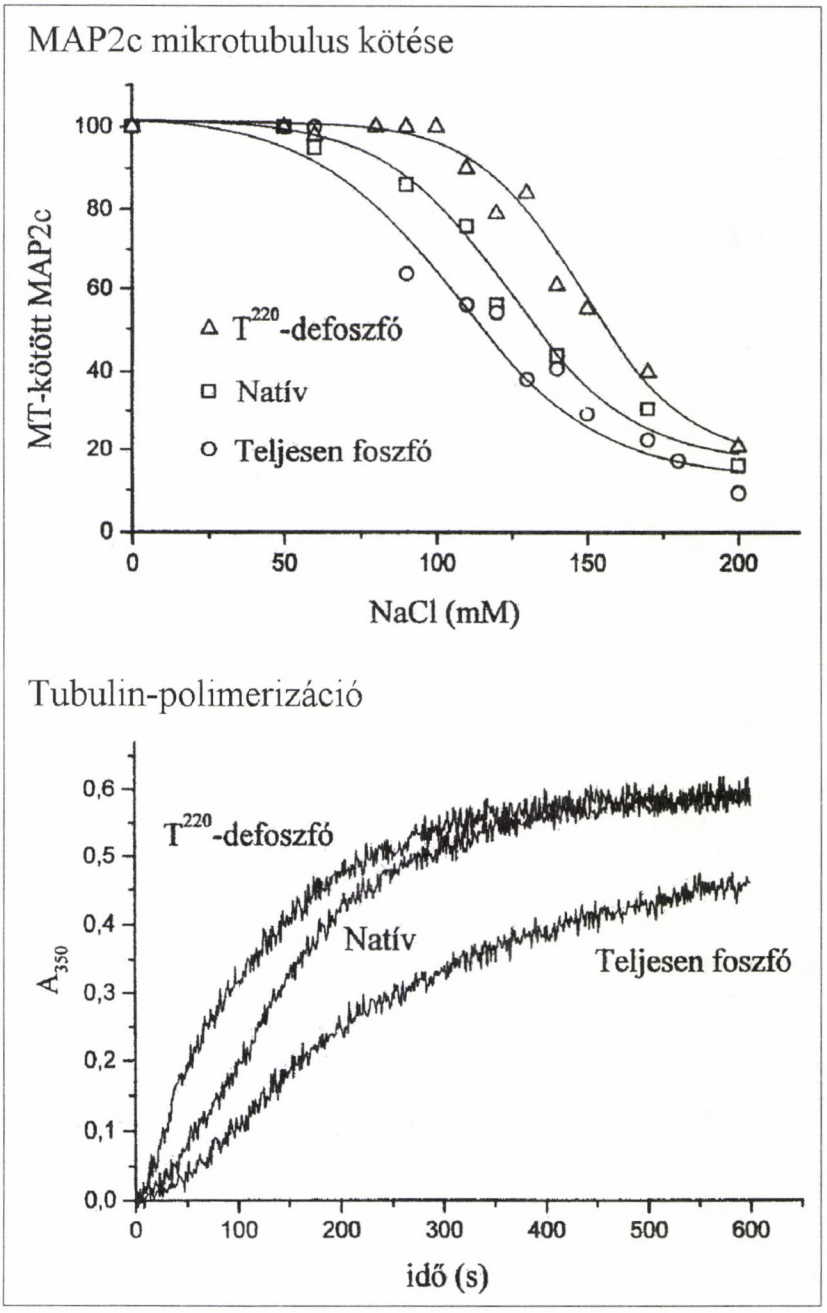
bontó hatása idéznek elő. A sejtmagba menő jelek génkifejeződést indukálnak, az új fehérjék a perifériára szállítódnak, ahol megváltozott – erősebb, nagyobb aktív zónájú – szinapszis alakul ki. Ezen átrendeződésben részt vesz a dendritikus-szinaptikus citoszkeleton, a mikrotubulusok (MT), intermedier és mikrofilamentumok, valamint a membrán-citoszkeleton fehérjéi. Igen összetett és ma még részleteiben nem ismert kölcsönhatásokról van itt szó. A történések molekuláris anatómiáját egy fehérje példáján illusztrálom, amelyet mi is vizsgáltunk. Ez a MAP2; jellemzőit a 7. *ábrán* foglaltam össze, topográfiáját a *8. ábra* mutatja.

A MAP2, ez a fonalszerű fehérje, három egymás melletti tubulin-dimérhez kötődik, ezáltal stabilizálja az MT-t, C-terminális vége egy másik MAP2-höz kötődik, aminek révén szabályozható az MT egymástól való távolsága. A hosszú, kacskaringósra rajzolt projekciós domén más fehérjékkel lép kölcsönhatásba, mintegy térhálót képezve. Ezen asszociációs partnerek közül egy biztos, és ez éppen a protein-kináz A (szerkezete R_2C_2) regulátor (R) alegysége,



9. ábra. MAP2 foszforilálása PKA-val

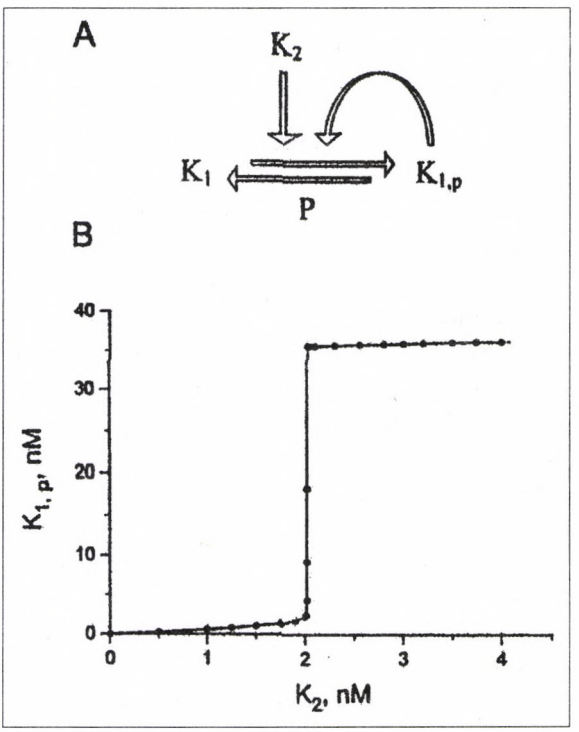
amely a MAP2 N-terminálisához közel kötődik. Mivel a MAP2 funkcióját nagy valószínűséggel foszforilálás szabályozza, feltettük a kérdést: a PKA-val való foszforilálás hogyan befolyásolja a MT-kal való kölcsönhatást? A kísérletekben a juvenilis MAP2c-t használtuk, amelyet A-kinázzal teljesen foszforilálva 3 mól P/mól MAP2c épült be, ami megfelel az elméleti elvárásnak. A *9b ábrán* alul látható a MAP2c sémája, rajta a 3 foszforilációs hely (csillaggal jelölve). Ezekből egy a Thr220, egy p20-nak nevezett peptidben volt található, ha a fehérjét analitikai célból darabokra vágtuk V8 proteázzal; a *9a ábrán* ennek autoradiogramja látható, benne a p20 erős sávja. A DOTE Orvosi Vegytani Intézettel együttműködve megvizsgáltuk a három foszoforilációs hely defoszforilációs specifitását három protein-foszfatáz (PP) enzimmel, és azt találtuk, hogy a Thr220 szelektíven, gyorsan defoszforilálódik mindhárom PP-vel, és ezek hatékonysági sorrendje jellemző (PP2B > PP2A > PP1). A Thr220 nagyfokú defoszforilációs érzékenysége azt sugallta, hogy e hely a fehérje funkcióját szabályozza. Valóban azt találtuk, hogy a Thr220 defoszforilált állapota erősíti mind a MT-kötést, mind a MT-stabilizáló hatást (*10. ábra*): a MAP2c Thr22O-defoszfo alakban szorosabban kötődött a MT-hoz, mint akár a natív, akár a teljesen foszforilált fehérje, és a három közül ennek volt leg-


MAP2c mikrotubulus kötése
MT-kötött MAP2c
100
80
60
40
20
0
0
50
100
150
200
NaCl (mM)
T220-defoszfó
Natív
Teljesen foszfó
Tubulin-polimerizáció
A350
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
0
100
200
300
400
500
600
idő (s)
T220-defoszfó
Natív
Teljesen foszfó

10. ábra

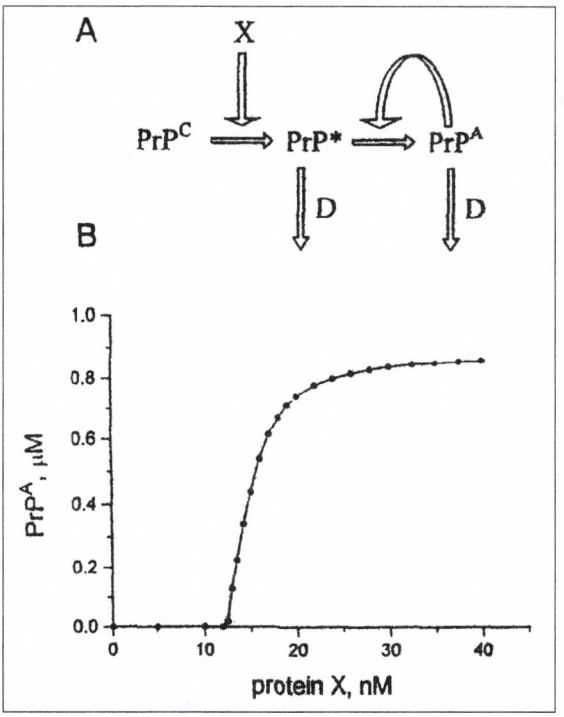
erősebb a tubulin-polimerizáló képessége. Úgy tűnik tehát, hogy némi szerencsével sikerült azonosítani a MAP2c (egyik) szabályozó foszforilációs helyét. A szerencsét azért említem, mert a valóság ennél sokkal bonyolultabb, különösen a nagy mólsúlyú MAP2-nél: ennek az összes ismert kináz számára mintegy 80 potenciális foszforilációs helye van, ami 2^{80} különböző foszforilációs mintázatnak felel meg. Ez csillagászati szám! Nyilvánvaló, hogy minden változat kísérletes tesztelése szóba sem jöhet, ezt a sokaságot csak valamilyen *in silico*, informatikai eszközzel lehet kezelni. Ezen számítógépes szerkezet-funkció analíziseknek azonban ilyen kísérletes adatokra kell támaszkodniuk, mint amit most vázoltam.

A HTM-mechanizmusokban szerepet tulajdonítanak ún. kétállású molekuláris kapcsolóknak. John Lisman ötlete volt még az 1980-as években, hogy két kináz és egy foszfatáz enzim olyan rendszert alkothat, amely tartós jelrögzítésre alkalmas. Ha a *11A ábrán* látható rendszerben K_2-vel egyre erősebben aktiváljuk K_1-et, akkor egy darabig nem történik semmi, vagyis a rendszer visszatér alapállapotához: maradandó K_1-aktiválás nincs. Egy bizonyos küszöbérték felett viszont K_1 teljesen aktívvá válik, és további ingerlés nélkül aktív marad (*11B ábra*). Az ilyen irreverzibilis kapcsolók eszközei lehetnek egy szinapszis tartós felerősödésének.



11. ábra. Autofoszforilációs kapcsoló.
Lisman (1985) *nyomán*

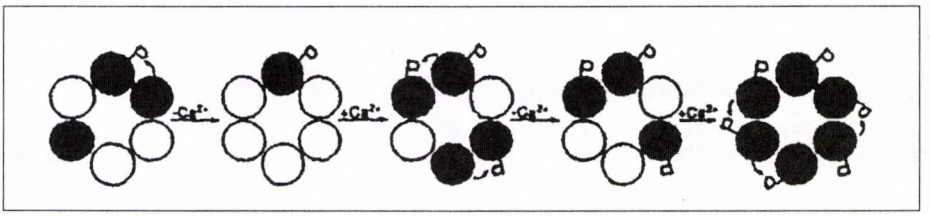
A fentivel analóg, hosszú távú *konformációs kapcsolóként* működhetnek a prionfehérjék (*12. ábra*). Mint ismeretes, a prionok okozzák a szivacsos agyvelőgyulladást, úgy, hogy az agyszövetben saját génjeinkről termelődő ártalmatlan fehérje autokatalitikus szerkezetváltozáson megy át, minek révén az agyra toxikus anyaggá válik.



12. ábra. Prionkonformációs kapcsoló.
Tompa, Friedrich: Neuroscience (1998)

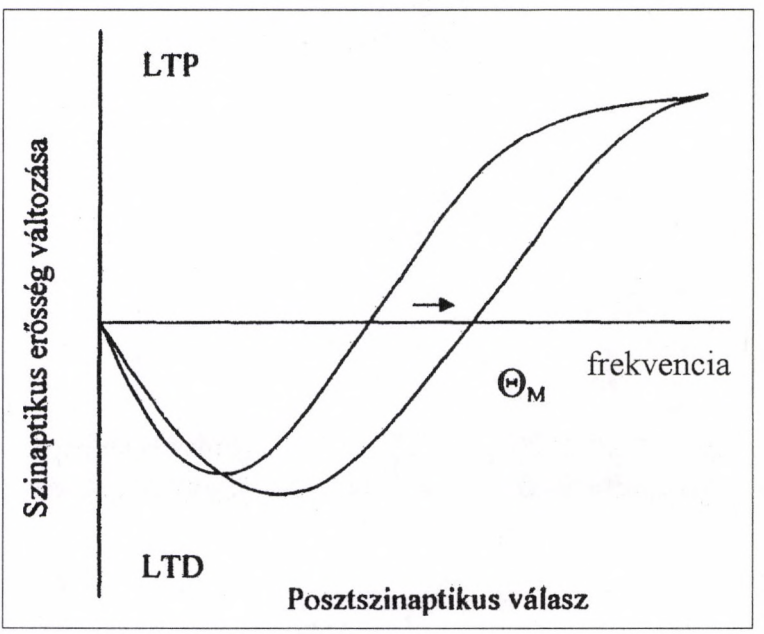
Feltételezik, hogy a prionok nemcsak patológiás, hanem élettanilag fontos szerkezeti módosulatként is léteznek. Az előző foszforilációs molekuláris kapcsolóhoz nagyon hasonló viselkedésű konformációs kapcsolóként működhetnek HTM-folyamatokban. Mivel az idegsejtek külső felszínén találhatók, szerepük lehet a sejt-sejt kapcsolatok kialakulásában. Érdekes módon a prionhiányos (knock-out) egér normálisan fejlődik, ámde felnőttkorban memóriafunkciói károsodtak. Bár a prionok ilyen szerepe spekulatív, cikkünket a *Neuroscience* folyóirat elfogadta, és ismét 250 dollárral honorálta. Amit mégiscsak jobb kapni, mint agylágyulást.

Enzimek és emlékezet összefüggéseiről szólván, meg kell említenem még egy enzimet, a Ca^{2+}/kalmodulin kináz II-t (röviden: CaMkináz), amelyet szokás „memóriamolekulának" is nevezni. Ennek több oka van: 1. A CaMkináz magas koncentrációban fordul elő az emlős-hippocampus-idegsejtjeiben, a posztszinaptikus denzitásnak (PSD) nevezett fehérjeegyüttesben. 2. Az enzim aktivitásának genetikai úton való megzavarása memóriazavarokhoz vezetett *Drosophilá*ban és egérben egyaránt. 3. Az enzim szerkezete igen alkalmas aktiváló jelek tartós tárolására (*13. ábra*): azonos alegységekből (6–10) felépülő ciklikus oligomer, ami az alegységek közti (egyirányú) autofoszforilálást és ezáltal autonóm (Ca^{2+}-tól független) aktiválódást eredményez. Ezen aktiválódásnak kulcsszerepet tulajdonítanak a legtöbbet vizsgált emlős-HTM-modellben, a *hosszú távú potencírozásban (long-term potentiation, LTP)*. Ennek lényege, hogy a hippocampus bizonyos szinapszisaiban nagyfrekvenciás ingerlés után a szinapszis erőssége tartósan megnő. Az ingerlés során a CaMkináz aktiválódása ioncsatornák foszforilá-



13. ábra. CaMkináz autofoszforilációja az oligomer szerkezetben

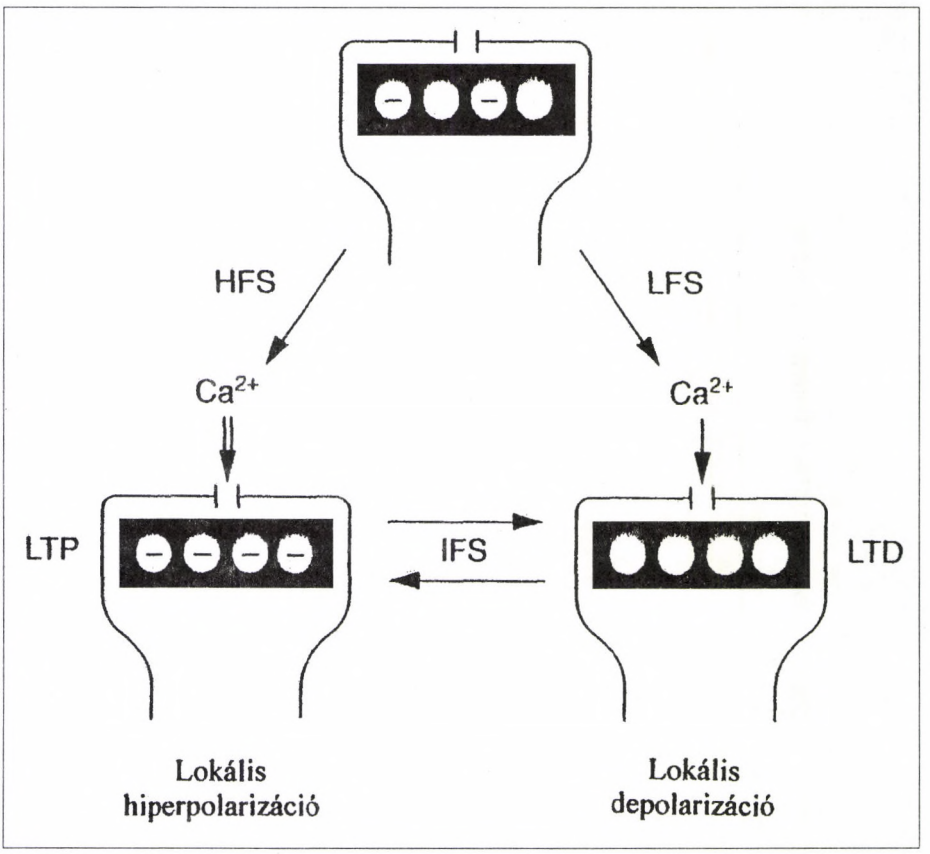
ciójához és aktiválódásához vezet. Azt is tudjuk azonban, hogy alacsony-frekvenciás ingerléssel az LTP ellentétje, *hosszú távú depresszió (LTD)* alakítható ki. Valójában van egy kritikus frekvencia (Θ_M), amely fölött LTP, alatta LTD jön létre, és az átmenet kritikus frekvenciája nem stabil, hanem eltolódhat a szinapszis előéletétől függően (*14. ábra*). A szinaptikus plaszti-



14. ábra. Szinaptikus metaplaszticitás

citásnak ezt a változását metaplaszticitásnak nevezik. A jelenség mechanizmusa nem ismert. Mi legutóbb egy meglehetősen eretnek magyarázattal álltunk elő, amennyiben a CaMkináznak katalitikus hatása mellett szerkezeti szerepet is tulajdonítottunk. A hippocampus-PSD-ben rendkívül

magas a CaM kináz-koncentráció, ha az enzimet csak mint katalizátort tekintjük. Az LTP során ez a sok kináz mind foszforilálódik, és CaM-t köt, ami nagy negatív töltésfelhalmozást jelent a membrán alatt. Kiszámítottuk – fizikusok segítségével –, hogy ez a töltésfelhalmozódás mennyivel járulhat hozzá a negatív membránpotenciálhoz. Azt a meglepő eredményt kaptuk, hogy a hozzájárulás közel –40 mV is lehet, ami igen jelentős lokális hiperpolarizációt jelent. Ez viszont plauzubilis mechanizmust sugall a metaplaszticitásra (*15. ábra*). Alapállapotban a CaMkináz a PSD-ben közepesen foszforilált. Nagyfrekvenciás ingerlés és erős Ca^{2+}-beáramlás hatására az autofoszforilálás teljessé válik, ami lokális hiperpolarizációt okoz, tehát ellene dolgozik a további aktiválódásnak. A másik ágon, ha alapállapotban



15. ábra. Szinaptikus metaplaszticitás modellje PSD-ben. Tompa, Friedrich: Trends Neurosci *(1998)*

alacsony frekvenciával ingerlünk, kevés Ca^{2+} jut be, ami a kináz helyett az érzékenyebb foszfatázt, a kalcineurint aktiválja, ami viszont teljes CaMkináz-defoszforilációt okoz: ezáltal lokális depolarizáció áll elő. Közti frekvenciával ingerelve így egyik állapot a másikba átalakítható, ami a metaplasziticitás jelenségét is értelmezi: egy adott frekvenciájú ingerlésre adott válasz függ a szinapszis előéletétől.

*

Tisztelt Hallgatóság, úgy érzem, már kellőképp visszaéltem türelmükkel. Nem beszélek ezért arról a munkánkról, amely a Ca^{2+}-jeleket dekódoló enzimekről szól. Amit elmondtam, így is eléggé szerteágazó volt. Aki netán nem tudta követni, pedig szerette volna, annak tisztelettel tanácsolom, hogy szerezze be *A tanulás és memória molekuláris biológiája* című kismonográfiát (Friedrich, 1999), ami magyar nyelvű egyetemi jegyzet graduális és posztgraduális hallgatók számára, a múlt év végén jelent meg, és amiben mindez pontosan le van írva.

Kedves Kollégák, az ezredfordulón egy biológiai forradalom küszöbén állunk, ha forradalomnak nevezzük azt, hogy a szinte exponenciálisan gyorsuló adatgyűjtés és -feldolgozás rövid időn belül korábban nem sejtett új felismerésekhez vezet. A genomprogramok révén rövidesen megismerjük néhány kulcs-organizmus és végül az ember teljes génállományát, megismerjük a géntermékek, a fehérjék szerkezetét. Ismerjük a „játékosokat", most már csak a „játék" leírása marad hátra, vagyis az, hogy mikor ki van a pályán, annak melyik részén, és milyen kapcsolatokba lépnek egymással, amíg meg nem születik a „végeredmény", vagyis az élet. Ezekben segít a funkcionális genomika, a szerkezeti biológia, ezek nagy teljesítményű és tömegvizsgálatokra alkalmas, az információs technológiát kiaknázó módszerei, amikor ismert példák nyomán úgy lehet majd „kísérletezni", igen gyorsan *in silico*, hogy nem lesz vizes az ember keze.

Ezek a fejlemények talán leglátványosabban az idegrendszer megismerését mozdítják elő. Bár a tanulás- és memóriamechanizmusokból ma még csak a jéghegy csúcsai láthatók, a géntechnológiai, szerkezetvizsgáló és informatikai fejlesztések nyomán e téren gyors haladás várható. Mindezt kiegészítve a leképzés, az időben követő képalkotás egyre nagyobb felbontású technikáival, bízvást mondhatjuk, hogy a 2000-ben véget érő Az Agy Évtizede inkább most kap igazi lendületet.

Irodalom

Pintér, M. and Friedrich, P.: The calcium-dependent proteolytic system calpain-calpastatin in *Drosophila melanogaster. Biochem. J.*, 1988, 253, 467–473.

Friedrich, P.: Protein structure: The primary substrate for memory. *Neuroscience*, 1990, 35, 1–7.

Aszódi, A., Müller, U., Friedrich, P. and Spatz, H.-Ch.:Signal convergence on protein kinase A as a molecular correlate of learning. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1991, 88, 5832–5836.

Pintér, M., Stierandova, A. and Friedrich, P.: Purification and characterization of a Ca^{2+}-activated thiol protease from *Drosophila melanogaster. Biochemistry (USA)*, 1992, 31, 8201–8206.

Theopold, U. , Pintér, M., Daffre, S., Tryselius, Y., Friedrich, P. , Nassel, D. R. and Hultmark, D.: *CalpA,* a *Drosophila* calpain homolog specifically expressed in a small set of nerve, midgut, and blood cells. *Mol. Cell. Biol.,* 1995, 15, 824–834.

Tompa, P., Schád, É., Baki, A., Alexa, A., Batke, J. and Friedrich, P.: An ultrasensitive, continuous fluorimetric assay for calpain activity. *Anal. Biochem.,* 1995, 228, 287–293.

Alexa, A., Tompa, P., Baki, A., Vereb, G. and Friedrich, P.: Mutual protection of microtubule-associated protein 2 (MAP2) and cyclic AMP-dependent protein kinase II against μ-calpain. *J. Neurosci. Res.,* 1996, 44, 438–445.

Baki, A., Tompa, P., Alexa, A., Molnár, O. and Friedrich, P.: Autolysis paralells activation of μ-calpain. *Biochem. J.,* 1996, 318, 897–901.

Tompa, P., Baki, A., Schád, É. and Friedrich, P.: The calpain cascade: μ-calpain activates m-calpain. *J. Biol. Chem.,* 1996, 271, 33161–33164.

Tompa, P. and Friedrich, P.: Prion proteins as memory molecules: an hypothesis. *Neuroscience*, 1998, 86, 1037–1043.

Tompa, P. and Friedrich, P.: Synaptic metaplasticity and the local charge effect in postsynaptic densities. *Trends Neurosci.,* 1998, 21, 97–102.

Jékely, G. and Friedrich, P.: Characterization of two recombinant *Drosophila* calpains. CalpA and a novel homolog CalpB. *J. Biol. Chem.,* 1999, 274, 23893–23900.

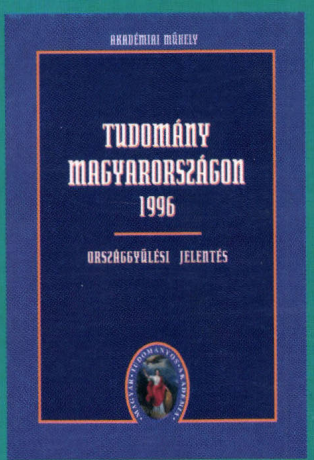
Jékely, G. and Friedrich, P.: The evolution of the calpain family as reflected in paralogous chromosome regions. *J. Mol. Evol.,* 1999, 49, 272–281.

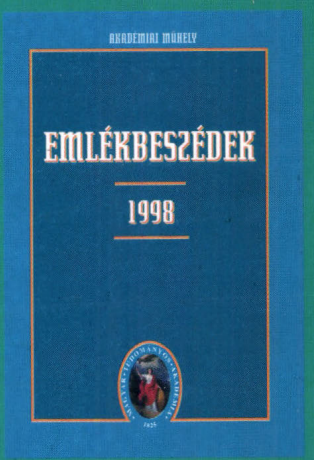
Friedrich P.: *A tanulás és memória molekuláris biológiája*. Egyetemi jegyzet. Akaprint, Budapest, 1999, 91 p.

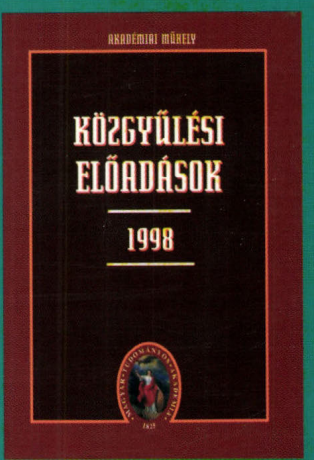
Wronski, R., Tompa, P., Hutter-Paier, B., Crailsheim, K., Friedrich, P. and Windisch, M.: Inhibitory effect of a brain-derived peptide preparation on the intracellular Ca^{2+}-dependent protease. *J. Neural. Transm.,* 2000, 107, 145–157.

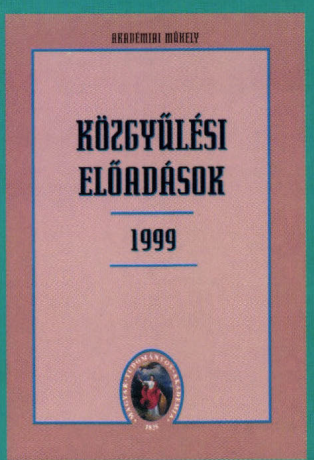
AKADÉMIAI MŰHELY

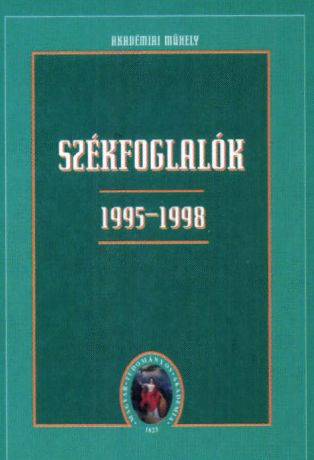
1997-ben az Akadémia vezetése úgy döntött, hogy könyvsorozatot indít „Akadémiai Műhely" címmel, amelynek feladata, hogy segítse Akadémiánk *működésének rendszerességét,* és egyben szervezze is az akadémiai fórumokat. El akarjuk érni, hogy az akadémiai székfoglalókat írásban is készítsék el tagtársaink, ezért jelentetjük meg azokat 1998-tól rendszeresen *(Székfoglalók a Magyar Tudományos Akadémián).* Erősíteni akarjuk a tudóstestület tradícióit mint bennünket összetartó erőt és a tudományban a folyamatosság fontosságára figyelmeztető tényezőt. Ezért újítottuk fel az 1949-ben megszakadt emlékbeszédek hagyományát az Akadémia elhunyt tagjairól. Gondoskodni kívánunk ezek kiadásáról *(Emlékbeszédek az MTA elhunyt tagjai felett).* Közreadjuk ezután a közgyűlések alkalmából elhangzott tudományos előadások szövegét *(Közgyűlési előadások).* Ezek mellett megindítjuk az Akadémia történelmében valahogy mindig elmaradt évkönyvsorozatot *(Az MTA Évkönyve),* és rendszeresen megjelentetjük az 1991-ben megszakadt, majd 1997-ben újraindított akadémiai almanach-sorozatot *(Az MTA Almanachja).*

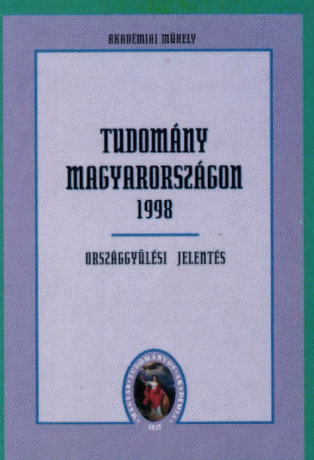












ISBN 963 508 202 9
9 789635 082025
IV. kötet: 1100 Ft