

BIOGEOKÉMIAI KÖRFOLYAMATOK ÉS ANTROPOGÉN MÓDOSÍTÁSUK

Papp Sándor

a kémiai tudomány doktora,
Pannon Egyetem Általános és Szervetlen Kémia Tanszék, Veszprém
valicsek@vegic.uni-pannon.hu

*Az emberi értelem a természetet – pusztán
célszerűségi okokból – fizikára, kémiára,
biológiára, geológiára osztja fel, ám figyelem-
mel kell lenniük arra, hogy a természetnek
erről a felosztásról nincs tudomása.*
(Richard Feynman)

Bevezetés

Földünk ökológiai rendszereinek állapotát az emberi aktivitás – különösen a 20. század második felének kezdete óta – korábban nem tapasztalt mértékben és kiszámíthatatlanul módosítja. Ez a beavatkozás nyomon követhető a kémiai elemek biogeokémiai körforgásának változásaiban is, mely ciklusok a földi életet és a globális éghajlatot meghatározó módon befolyásolják. Egy kémiai elem biogeokémiai körforgása a következőket jelenti:

- az adott elem milyen mennyiségben, koncentrációban és mely vegyület (részecske-fajta) formájában van jelen az egyes ökológiai rendszerekben;
- az egyes rendszerek között milyen mértékű az anyagforgalom;
- melyek azok a kémiai, biológiai és fizikai (geológiai) mechanizmusok, amelyek az anyagforgalmat szabályozzák;

- a természeti vagy az emberi eredetű (antropogén) anyagtranszport milyen környezeti változásokat hoz létre;
- az utóbbiak hatására a természetben milyen szabályozó, illetve kiegyenlítő mechanizmusok lépnek fel.

A biogeokémiai körfolyamatok vizsgálata nemcsak a természetről, annak komplexitásáról kialakított tudományos képünket bővíti, hanem számos gyakorlati vonatkozásban – például a globális éghajlat-módosulás, az élelmiszertermelés, a növényvédő szerek és szintetikus anyagok globális jelenléte, mozgása és lebomlása szempontjából – is kulcsfontosságú.

A körfolyamatokat összetett voltuk miatt csak számos diszciplína integrációjával lehet megérteni. Enélkül kétségessé válik a társadalmi kérdések egész sorának megoldása.

Körfolyamatok a természetben

A Föld fizikai, geológiai, kémiai és biológiai állapotát olyan transzport-, illetve átalakulási folyamatok összességével jellemezhetjük, amelyek közül számos körfolyamatként írható le. A körfolyamatok jellemzésére alapvetően két paramétert használunk: (1) az egyes rezervoárokban található elemek, illetve vegyületeik mennyiségeit és (2) a rezervoárok

közötti anyagforgalom mértékét. Alapvető kérdés, hogy a rezervoárok közötti anyagforgalom sebessége miként függ a bennük található anyagmennyiségektől, továbbá a külső tényezőktől. Sok esetben egy komponens rezervoáron belüli eloszlása figyelmen kívül is hagyható.

A földi környezet közvetlen folyamatainak körfolyamatként történő leírása elvileg azért kézenfekvő, mivel a Föld ún. zárt rendszer, azaz környezetével, a csillagközi térrel csupán jelentéktelen anyagcserét folytat, szemben a Nap–Föld, Föld–csillagközi tér energiacserével. A körfolyamat közelítés számos előnnyel jár, ám a kezelésmódnak vannak kritikus pontjai is.

Az ökológiai rendszerek dobozmodellje

A Föld bármely önkényesen választott, természetes vagy csak elvi határokkal rendelkező része a folyamatos anyag- és energiaáramlás alapján nyitott, – szigorú értelemben véve – kémiaileg nemegyensúlyi rendszernek tekinthető. Tetszőleges térfogatú rész „dobozként” kezelhető, amelybe anyag és energia áramlik, ezt követően ott fizikai, geológiai, kémiai és biológiai állapotváltozások játszódhatnak le, majd a térből anyag és energia távozik.

Bármely, a rendszerben tartózkodó, véges koncentrációjú anyag számára az időben állandó jellegű (stacionárius) rendszer meghatározott kapacitású *rezervoárt* jelent. A rezervoár tehát adott mennyiségű anyagot tartalmaz, amelyet meghatározott sajátosságok jellemeznek, és amelyet adott esetben homogén eloszlású halmaznak tekinthetünk. Ilyen halmazt alkot az oxigén az atmoszférában vagy a kén az üledékes kőzetekben. Ha a rezervoárt fizikai határainak méretével adjuk meg, akkor anyagtartalmát mennyiségével (M) jellemezhetjük (tömeg vagy mólszám).

Azokat a folyamatokat, amelyek a rendszerben egy anyag koncentrációjának növekedéséhez vezetnek, *forrásnak* (Q), amelyek csökkenéséhez, *nyelőnek* (S) nevezzük. Az anyagáram nagyon gyakran arányos a rezervoárban lévő anyagmennyiséggel ($S = k \times M$). Jellemző paraméterek: az *anyagáram* ($\text{kg} \times \text{s}^{-1}$, $\text{mol} \times \text{s}^{-1}$), illetve az *anyagáram sűrűsége* ($\text{kg} \times \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$, $\text{mol} \times \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$). Tetszőleges anyagfajta *tartózkodási idejét* – nem tekintve a kémiai reakciót mint lehetséges forrást vagy nyelőt – *átlagos áthaladási időként* ($\times[\text{turnover}]$) definiálhatjuk; ennek reciproka az *áthaladási sebesség*: $\tau_i = M_i/Q_i$; S_i . Az átlagos áthaladási idő az az idő, ami alatt a rezervoár anyagkoncentrációja nullára csökken, ha $Q = 0$, és a nyelő (S) anyagárama állandó marad. Stacionárius állapotban egy komponens koncentrációjára: $dc_i/dt = Q - S = 0$. *Ciklusról* olyan rendszerek esetében beszélünk, ahol két vagy több rezervoár kapcsolódik össze, és körfolyamat jelleggel nagy mértékű anyagcsere játszódik le.

A *biogeokémiai körfolyamat* megnevezést alapvetően a biológiailag fontos elemek – szén, oxigén, nitrogén, kén, foszfor, hidrogén – globális, illetve regionális körforgásának leírására alkalmazzuk, bár az elv más elemek (pl. fémek) környezeti transzportjára is alkalmazható. A körfolyamatok – a rezervoárok jellegétől függően – lineáris, illetve nem lineáris modellekkel írhatók le. (Utóbbira példa lehet a CO_2 -csere az atmoszféra és az óceánok felületi rétege között.)

A ciklusok jellemzésére az anyagmérleg – természetesen – nem elegendő. Fontos, hogy az ökológiai rendszerben lehetséges átalakulási és lebomlási mechanizmusokat is megismerjük, ily módon a kiindulási anyagok, a köztitermékek és a végtermékek koncentrációjának időbeli változását felderíthessük.

A karboniumciklus

Bár az élővilágban számos kémiai elem játszik fontos szerepet, a szén, mint meghatározó elem e tekintetben kivételes helyet foglal el. A szén (karbonium) a bioszféra valamennyi folyamatának résztvevője. Ezt a bonyolult rendszert napjainkra mélyrehatóan feltárták, s feltehetőleg ezt a ciklust ismerjük a legjobban. A szén-dioxid globális klímaváltozásban játszott szerepének felismerése óta a szén körforgásával kapcsolatos kutatások még intenzívebbé váltak.

A szén globális biogeokémiai körforgását a lehetséges széntárolókkal és az ismert anyagáramokkal az 1. ábra mutatja. A ciklus időskálája tág határok között változik. A földkéreg mozgása millió évekig tart, az atmoszféra és a hidroszféra közötti szén-cseréje néhány óra, míg a fotoszintézis néhány másodperc alatt lezajlik. Megjegyzendő: a

szén-ciklusban az utóbbi időben jelentősen erősödött az antropogén anyagáram szerepe.

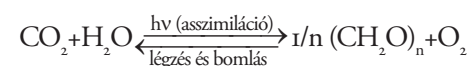
A természetben több mint egymillió szénvegyületet ismerünk, és közöttük több ezerre tehető a biológiai szempontból fontos vegyületek száma. Az elemi szén gyémánt, grafit és amorf szén formájában fordul elő a természetben, de ezek a körforgásban nem játszanak jelentős szerepet. A szénatom oxidációs foka a +4 és -4 között változik, legjellegzetesebb oxidációs foka a +4 (szén-dioxid, karbonátok). A karbonátok a hidroszférában (H_2CO_3 , HCO_3^- , O_3^{2-}) és a litoszférában (CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, FeCO_3) egyaránt előfordulnak. A +2 oxidációs fokú szenet tartalmazó szén-monoxid az atmoszférában fordul elő nyomnyi mennyiségben.

A szén fotoszintézis során lezajló aszimilációja hozza létre a Földön a redukált szenet, $(\text{CH}_2\text{O})_n$, amelynek számos formáját ismerjük. A metán és más nyomgázok az

atmoszférában úgy képződnek, hogy a szén anaerob baktériumok révén vagy kémiai folyamatok eredményeként redukálódnak.

A szén az atmoszférában túlnyomóan CO_2 formájában, kis mennyiségben CH_4 , CO és más nyomgázokként van jelen (nagyobb szénatomszámú szénhidrogének). A tenger-vízben a szén négy formában fordul elő: oldott szerves és szervetlen karbonium, szerves kolloidok és a tengeri élővilág összessége. A fotoszintézis-zónában lezajló primer biomassza-produkció a szerves szén óceánvízbe történő bejutásának meghatározó forrása.

A szárazföldi ökológiai rendszerekben igen nagy mennyiségű szén található, és az atmoszféra, a szárazföldi élőlények, továbbá a talaj között lezajló szén-cseréje gyors folyamat. A körforgás szempontjából meghatározó az atmoszférából a biológiai rendszerekbe irányuló szénforgalom. A fotoszintézis során az autotróf organizmusok a CO_2 -ot szerves anyagokká alakítják át, az alábbiak szerint:



A szárazföldi biomassza az előfordulás formáit és a rezervoárokat, továbbá a tartózkodási időket tekintve igen nagy változatoságot mutat. Megjegyzendő, hogy a szárazföldi élő anyag karboniumtartalmának mintegy 90%-át az erdők teszik ki.

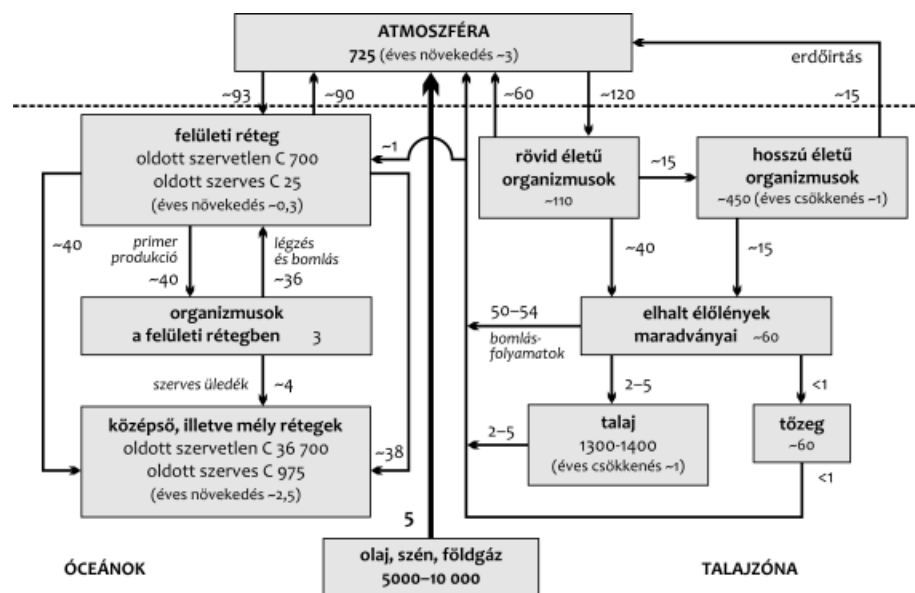
Bár a földi karbonium legnagyobb leelőhelye a litoszféra, az anyagcsere a litoszféra, az atmoszféra, a hidroszféra és a bioszféra között csekély. Ez egyben azt jelenti, hogy a karbonium tartózkodási ideje a litoszférában nagyságrendekkel hosszabb, mint a többi rezervoárban. A fosszilis tüzelőanyagok égetése az a folyamat, amelynek során a litoszférában található redukált karboniumot óriási mennyiségben juttatjuk az atmoszférába, számot-

tevően megváltoztatva ezzel a rezervoárok közötti anyagforgalmat. A földkéregben a széntartalom mintegy 75%-a karbonátként (kalcit, aragonit, dolomit) van jelen.

A szénkörforgás kémiája

A karboniumtranszport egyik meghatározó lépését a mállásfolyamatok képezik. A kémiai mállásfolyamatok az atmoszféra széntartalmát növelhetik, de csökkenthetik is. Az elemi-, illetve szerves szén oxidációja révén szén-dioxid juthat az atmoszférába, míg a szén-dioxid és a karbonátok reakciója víz jelenlétében fordított irányú anyagmozgást idéz elő. A szilikátásványok, például a magnézium-olivin, hasonlóképpen viselkednek, míg a földpátok (például albit) mállása montmorillonit-típusú agyagásványok képződéséhez vezet. A karbonátokkal és a szilikátokkal lezajló mállásfolyamatok fő CO_2 -forrása a talaj-atmoszféra. A folyamatokban a víz azon túl, hogy reakciópartner, a szállítóközeg szerepét is betölti. A bioszféra és az atmoszféra között lezajló szén-cserében a szén-dioxid mellett még a metán vesz részt kis (mintegy 1%-os) mértékben.

A növényi fotoszintézis a legjelentősebb biokémiai reakció a természetben. A reakció lényege, hogy a szén-dioxid a vizet külső energia felhasználásával oxidálja, és eközben a napsugárzás energiája kémiai energiává alakul át. A reakciósor három fő folyamatból áll: (1) ciklikus foszforilezés, (2) nem-ciklikus foszforilezés (vízfotólízis) és (3) szén-dioxid-asszimiláció. Míg az első két folyamat adott energiájú fénykvantumok abszorpcióját igényli (fotokémiai reakció), a szén-dioxid asszimilációjához (Calvin-féle ciklus) nincs szükség fényenergiára. A fotofoszforilezéshez ezzel szemben fotoszintézis-pigmentek (karotinoidek, klorofill stb.) jelenléte nélkülözhetetlen.



1. ábra • A szén-ciklus. Rezervoárok és anyagáramok. (10^{15} gC; 10^{15} g a^{-1}) (Bolin, 1986)

Ezek az anyagok ugyanis elnyelik a fényenergiát, és a tárolt energiát átviszik a fotokémiai-lag aktív centrumokra (pigmentrendszer I, illetve pigmentrendszer II). A klorofill magnéziumtartalmú porfirin-származék, melynek elektronrendszere könnyen gerjeszthető. A gerjesztett elektronok alapállapotba történő visszajutása során felszabaduló energia azután az adenosin-difoszfát (ADP²⁻) foszforilezésére szolgál, s mint biológiailag „lehívható” energia (ATP³⁻, adenosin-trifoszfát) tárolódik (ciklikus foszforilezés).

A nem-ciklikus foszforilezésnél az elektronfelesleggel rendelkező vastartalmú fehérje, a ferredoxin mint erős redukálószer a nikotinsavamid-adenin-dinukleotidfoszfát koenzimet (NADP⁺) reverzibilisen redukálja. Ehhez kapcsolódva a pigmentrendszer II-ből fotoaktiválás útján keletkező erős elektron akceptort a vízből származó hidroxidionok redukálják, miközben a fotoszintézis „mellékterméke”, molekuláris oxigén keletkezik.

A CO₂-asszimiláció enzimkatalizált körfolyamat, amely fényenergiát nem igényel, és számos lépésen át szénhidrátok képződéséhez vezet. Oxidáló körülmények között valamennyi szerves vegyület átalakulása széndioxiddá termodinamikailag kedvezményezett. Heterotróf mikroorganizmusok képesek a biomasszában levő szénvegyületek oxidatív lebontására is, ami asszimilációs (tápanyagfelvétel) és disszimilációs (energianyerés légzés útján) folyamatokon keresztül megy végbe. A folyamat hajtóereje a szerves szubsztrátum biokémiai lebomlása energianyerés céljából, heterotróf organizmusok segítségével: $1/n C_n H_{2n} O_n + H_2O \rightarrow CO_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$. A reakció redoxipotenciálja a glükóz és a CO₂ standardállapotára vonatkoztatva pH = 7-nél $U_H = -0,425$ V. Ez azt jelenti, hogy az oxidáció csak olyan elektronakceptorok jelenlétében

megy végbe, amelyek pH=7 esetén pozitívabb redoxipotenciállal rendelkeznek.

A legfontosabb oxidációs folyamat az aerob légzés, ezt a redoxipotenciálok különbségének csökkenő sorrendjében az anaerob légzés és az erjedés különböző típusai követik. Az anaerob légzés során (nitrát-, illetve szulfátlégzés) az oxigén csekély parciális nyomása miatt a szerves anionok (NO₃⁻, SO₄²⁻) oxidáló szerepe kerül előtérbe. Az erjedés – formálisan – a biomassza diszproporcionálódását jelenti, minthogy ebben az esetben a szerves szubsztrátumok egyszerre szerepelnek elektronakceptorként, illetve elektrondonorként. A mangán(IV)-oxidok és a FeO(OH) redukciója kémiai úton megy végbe. E folyamatnak talajkémiai szempontból van jelentősége, mivel a mangán- és vasvegyületek oldhatósága csökkenő oxidációfokkal együtt növekedik. A metánképződés és a hidrogénképződés ún. metanogén baktériumok működéséhez kapcsolódik, mivel a metán csak acetátok hasítása vagy a CO₂ hidrogénnel történő reakciója útján képződhet. Az átalakulás ugyanis a szén-dioxid szerves vegyületekkel történő reakciójával nem megy végbe.

A karbonium-ciklus kémiaiájának fontos tényezője a szénhidrogének átalakulása az atmoszférában hidroxilgyökök segítségével. Itt a reakciólánc első lépésében vízkilépéssel alkilgyökök keletkeznek, amelyekből molekuláris oxigénnel alkil-peroxigyökök képződnek. Ezt a nitrogén-monoxid alkoxigyökökké redukálja, s a folyamat aldehidek képződéséhez vezet. Ezek további – kémiai vagy fotokémiai – átalakulása szén-monoxidot eredményez, amit a hidroxilgyökök szén-dioxiddá oxidálnak.

Az emberi tevékenység hatása a szén-ciklusra

A szén biogeokémiai körforgása kapcsán, a többi kémiai elemhez hasonlóan, abból in-

dulunk ki, hogy a kialakult viszonyok „állandósult állapotként” közelíthetők legjobban. Az ipari- és az agrárforradalom előtt a karbonium-ciklus – a feltételezések szerint – kvázi-egyensúlyi állapotban lehetett, jóllehet még az emberi tevékenység által nem zavart környezetben is voltak természeti változások. Az ún. „kis jégkorszak” 300–400 évvel ezelőtt például befolyást gyakorolhatott a szén körforgására. A sarkvidéki jégbe zárt légbuborékok CO₂-koncentrációja azt mutatja, hogy az atmoszférában a CO₂ parciális nyomása húszszer évvel korábban, a legutolsó jégkorszak vége felé 200 ppm lehetett. Az atmoszferikus CO₂-mennyiség változását az elmúlt negyvenezer évben a fenti módon vizsgálva kitűnik, hogy az utolsó tízezer évben az adatok meglepően állandók, ami alátámasztja az „állandósult állapot” feltevést.

Az antropogén szénkibocsátás meghatározó összetevője napjainkban a fosszilis tüzelőanyagok égetése, bár ezt tekintve nem feledkezhetünk meg az erdőtüzekhez, továbbá a termőföldhasználathoz kapcsolódó emisszióról sem. A kibocsátás a 19. század elején, az ipari forradalom során kezdett növekedni jelentősebb mértékben. 1860 körül ez az érték évente mintegy 100 Tg szén volt. Ettől kezdve a növekedés folyamatos, bár sebessége az elmúlt százötven évben változott. Erre hatással volt az a tény, hogy 1860 körül még csupán az ásványi szenet, azonban a század végén már az ásványolajat is felhasználták, és ezt a 20. század első évtizedében a földgáz hasznosítása is követte. A fosszilis tüzelőanyagok növekvő felhasználása azzal a következménnyel járt, hogy a légkörben a CO₂-koncentráció az elmúlt 150 évben több mint 30%-kal növekedett, és jelenleg mintegy 380 ppm értékű.

A szén-dioxid-emisszió jövőbeni alakulását tekintve számos bizonytalansági tényezőt

kell figyelembe venni. A tüzelőanyag-készleteket nem ismerjük elegendő pontossággal, s a legjobbnak látszó becslés szerint mintegy $5 \times 10^6 - 10^7$ Tg az a mennyiség, ami a jelenlegi technikákkal gazdaságosan kitermelhető. Ez a jövőben a CO₂-kibocsátás mértékét is meghatározza.

A fosszilis tüzelőanyagokból származó CO₂ idővel az óceánvízben oldódhat, vagy beépülhet a szárazföldi bioszférába. Feltételezik, hogy az emberi tevékenységből származó kibocsátás kerekén 40%-a az óceánvízben halmozódik fel. Minthogy a teljes emisszió 50%-a – a mérések szerint – az atmoszférában megtalálható, kézenfekvő az a feltételezés, hogy léteznie kell egy még nem ismert nyelőnek a körforgás folyamatában. Feltételezhető, hogy a hiányzó mennyiséget a szárazföldi biomasszában kell keresnünk. Az idevágó kutatások jelenleg is folyamatban vannak.

Az atmoszféra CO₂-tartalma a Föld hőmértelge, ezáltal az éghajlat alakulása szempontjából is meghatározó fontosságú. Ha az atmoszférában növekszik az infravörös sugárzást elnyelő molekulák mennyisége, ez befolyásolja a Föld és a csillagközi tér közötti energiaforgalmat, és ezen keresztül az időjárási rendszereket. Minthogy az antropogén mennyiségek nagyságrendileg összevethetők a természeti forrásokból származó mennyiségekkel, az emberi tevékenység az atmoszferikus szén-dioxid-mérlegre meghatározó befolyást gyakorol. Ugyanakkor, ha a fejlett és a fejlődő országokban egyaránt meghatározó szerepet játszó gazdasági, politikai és szociális érdekeket tekintjük, ijesztően nagy feladatnak látszik, hogy az antropogén emissziót egyfelől energiatakarékosan, másfelől a CO₂-kibocsátással nem járó energiaelőállítás módszerekkel, továbbá a trópusi erdők irtásának megakadályozásával csökkentjük.

Nagy bizonytalanság forrása az is, hogy ma még kevésbé ismerjük a biológiai rendszerek választását a változó hőmérsékleti értékekre, valamint a szén-dioxid koncentrációjának növekedésére. Bár egyes adatok szerint a CO₂ mennyiségének növekedése a fotoszintézist gyorsítja, megjósolhatatlan, hogy a megváltozott éghajlati viszonyok között milyen változás, illetve fajhelyettesítés következik be. Amennyiben szerves anyag formájában több szén tárolódna, akkor ez a negatív visszacsatolás csökkenthetné az antropogén emisszió éghajlatra gyakorolt hatását. Azonban elképzelhető pozitív visszacsatolás is. Például a hőmérséklet emelkedése gyorsítja a szerves anyag aerob elbomlását, így módon növekszik az atmoszférába jutó CO₂ mennyisége.

Az elmondottak egyértelművé teszik, hogy az emberi tevékenység a szén globális körforgását nem kívánt irányban és mértékben módosította. Noha ismereteink az elmúlt évtizedekben jelentősen gyarapodtak, tudásunk ma még számos tekintetben hiányos. Hangsúlyoznunk kell azt is, hogy a pontosabb kép kialakításához fel kell derítenünk a karbónium-ciklus más kémiai elemek (N, P, S) körforgásához történő kapcsolódását is.

Fémciklusok

Egy adott fém kémiai viselkedését és a természeti környezetben kifejtett biológiai hatását sajátságainak kombinációja határozza meg. A sajátságok közé tartozik elsősorban is a leggyakoribb sójának oldhatósága, továbbá a fém redoxi-viselkedése, komplexképző hajlama és biológiai felvehetősége. A jól oldható sókat képző alkálifém- és alkáliföldfém-ionok elsősorban oxigéndonor ligandumokkal alakítanak ki gyenge elektrosztatikus kölcsönhatást, s élő szervezetekben az iontranszportot és a ligandumcserét közvetítik. Ezen túlme-

nően hidrolízis-folyamatokban is részt vesznek. A nitrogén-, illetve kén donor ligandumok nehézfémionokkal (Co²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ stb.) stabilis kelátkomplexekeket képeznek, közülük több bizonyos enzimekben meghatározó szerepet játszik. A természeti környezetben a különböző ligandumok és fématomok között egymással versengő, komplexképződéssel járó reakciók játszódnak le.

Azok a fémek, amelyek a környezetben uralkodó kémiai feltételek mellett több stabilis oxidációfokkal rendelkeznek (Fe, Cu, Mn stb.) a biológiai rendszerekben redoxireakciókban vesznek részt. Ezek a reakciók egyben a mikroorganizmusok védekező reakciói is, amennyiben a fémionokat önmaguk számára kevésbé mérgező vegyületekké igyekeznek átalakítani.

A fémek toxicitásuk és biológiai hozzáférhetőségük alapján három csoportba sorolhatók: (1) létfontosságú elemek; (2) biológiailag könnyen hozzáférhető mérgező elemek; (3) biológiailag nehezen hozzáférhető (rosszul oldódó vagy ritka) mérgező elemek.

A fémek részt vesznek a természetben lejátszódó biogeokémiai folyamatokban is. Az emberi tevékenység a természetes átalakulást az egyes rezervoárok közötti anyagforgalom sebességének módosításával, másfelől az eredeti vegyületforma megváltoztatása révén képes módosítani.

Mínthogy a nehézfémek koncentrációja a környezetben általában alacsony, helyi felgyűlésük drasztikus változásokat idézhet elő az ökológiai rendszerekben. A fémek a természeti környezetben stabilisak (nagy a perzisztenciájuk). Mivel biológiai vagy kémiai úton nem lebonthatók, ezért az atmoszférában vagy a hidroszférában nagy távolságokra vándorolhatnak el. A folyamat során mindössze az történik, hogy egyik vegyületük egy másik

vegyületté alakul át, miközben toxicitásuk megváltozhat, vagy a talajba, illetve üledékbe kerülhetnek. A talaj öntisztulása ezen az úton nem játszódik le, mivel az agyagásványok, illetve a humusz a fémeket megkötik, és azok ily módon vízzel nem oldhatók ki. Szabaddá csupán különböző kémiai reakciók eredményeként válhatnak, mikor is a talajvízbe kerülnek. Bizonyos reakciókban a hidrogénionok is részt vesznek. Ez a hatás különösen kifejezetté válik, ha a talaj pH-ja antropogén hatásra jelentősen csökken (például savas ülepedés). A pH változása a komplexképződést is jelentősen befolyásolhatja.

A fémek nagy perzisztenciájának egyik következménye, hogy a tápláléklánc mentén felgyűlnek, és a lánc végén a fémkoncentráció több nagyságrenddel nagyobb lehet, mint az atmoszférában vagy a hidroszférában mért érték. Ez esetben az illető növény vagy állat emberi táplálékként nem jöhet számításba.

A higanyciklus

A higany az egyetlen fém, amely szobahőmérsékleten folyékony. Sűrűsége 13,59 g×cm⁻³, nagy gőznyomása miatt higannyal telített levegőben, szobahőmérsékleten ~30 mg×m⁻³ fém található. Fagyponjtját (-39 °C) tekintve is határesetet jelent a fémek között. A természetben leggyakrabban előforduló ásványa a cinóber (HgS).

A higanyt és a higanyvegyületeket széles körben alkalmazzák különböző technológiai célokra (klóralkáli-elektrolízis, elektrotechnika, biocid anyagok, katalizátorok stb.). A világ éves higanytermelése kb. tízezer tonna.

A higany az a fém, amelynek mérgező hatását a legalaposabban vizsgálták. Az elmúlt évtizedek során több esetben tapasztaltak igen súlyos higanymérgezést (Minamata-kór), ezért ma a legveszélyesebb fémszennyezőnek

tartják. Korábban ugyanis azt feltételezték, hogy a fém a természeti vizek üledékeiben kizárólag nagyon rosszul oldódó HgS formájában van jelen. E felfogást azonban megváltoztatta az a megfigyelés, amely szerint adott körülmények között a higany biometiléződik. Másfelől azt is igazolták, hogy a HgS oldhatósága nagyobb, mint ami az oldhatósági szorzatából számítható. Ennek oka az, hogy a vizes fázisban nemcsak Hg²⁺-ionok, hanem különböző összetételű komplex részecskék is jelen vannak. Savas közegben például [Hg(SH)₂]⁻, míg lúgosban [HgS₂]²⁻-komplex képződik. A Hg/Hg²⁺-redoxirendszer redoxipotenciáljából ($U_H^o = 0,85V$) következően a környezetben a higany elemi formában is előfordulhat.

Az atmoszférába irányuló higanykibocsátás közel 30%-a antropogén eredetű. A kondenzált fázisból (hidroszféra, litoszféra, talaj) a higany fém-, illetve metil-higanyvegyület formájában kerül az atmoszférába. Az atmoszféra, a hidroszféra és a litoszféra között cserélődő higanyvegyületek pontos mennyiségeit ma még kevésbé ismerjük. Az egyes rezervoároknál található higany mennyiségeiről viszont viszonylag pontos adatokkal rendelkezünk. Az elmondottak alapján a higanyciklusra csupán néhány kvalitatív megállapítást tehetünk:

- a kontinensekről kiinduló emisszió nagyobb, mint az óceánoké, a mélytengeri üledékekben a higany jelentős koncentrációban halmozódik fel;
- a szárazföld és az óceánok közötti, a folyók révén közvetlenül megvalósuló higanyforgalom jóval kisebb, mint az atmoszféra és a szárazföld, illetve az atmoszféra és az óceán közötti anyagcsere;
- az atmoszféra és a szárazföld, illetve az óceánok közötti természetes higanycsere

kiegyensúlyozott, azonban az antropogén hatás az atmoszférába irányuló nettó higanyáramot hoz létre;

- a folyók révén az óceánokba jutó higany-mennyiség az emberi tevékenység hatására többszörösére növekedett, és ez az anyagáram egyenlőtlenül oszlik meg;
- a higany átlagos tartózkodási ideje az atmoszférában, a talajban, az óceánokban és az óceáni üledékekben rendre megközelítőleg 11 nap, 1000, 3200, ill. $2,5 \times 10^8$ év.

A litoszférában a higany főként szulfid formájában van jelen, amiből a fém lassan szabaddá válik. A folyamat bakteriális redukcióval kezdődik, amelynek során első lépésben fémhigany keletkezik, amit viszonylag gyors reakcióban metilizáció követ.

Levegővel telített felszíni vizekben a higany Hg^{2+} -ionok, mérsékelten oxidáló, illetve gyengén redukáló közegben Hg^0 vagy Hg^{2+} -ionok, redukáló körülmények között pedig Hg^0 , illetve anionos HgS_2^{2-} formájában vannak jelen. A HgS_2^{2-} -ionok a környezetben csupán közttermékként fordulnak elő. A tengervízben az egyes részecskefajták aránya

a pH-tól és a kloridion-koncentrációtól függ, ahol főleg $HgCl_2$, $HgCl_3^-$, $HgCl_2Br$, $HgCl_3Br^-$ és $HgCl_4^{2-}$ jelenlétével számolhatunk.

Minthogy a higanyvegyületek erősen mérgezőek, a természetben lejátszódó biometilizációjuk különös figyelmet érdemel. A keletkező metil-higanyvegyületek ugyanis lipofil tulajdonságúak, és ennek megfelelően a vízi élőlényekben feldúsulhatnak. A biometilizáció anaerob körülmények között, metilkobalamin segítségével játszódik le (oxidáció, elektrofil hasítás, gyökös hasítás, nukleofil hasítás, illetve redukció), míg aerob feltételek mellett a sejtekben a metionin szintéziséhez hasonlóan megy végbe.

A 2. ábra a higany körforgásának legfontosabb kémiai és biokémiai lépéseit mutatja. Az üledékben és a hidroszférában lejátszódó mikrobiológiai folyamatok során a higany(II)-ionok fémhigannyá redukálódhatnak és metilzármasok is képződhetnek. Az utóbbiak jó vízoldhatóságuk miatt a tápláléklánc mentén egyre nagyobb koncentrációban halmozódnak fel, súlyos higanymérgezést okozva. Diszproporcionálódás vagy további metilizáció

dés révén gázalmazállapotú dimetil-higany – $Hg(CH_3)_2$ – keletkezik, ami az atmoszférába kerül, ahol fény hatására lebomlik. A higany(II)szulfid képződésével járó reakció a természetes vizekben csak átmenetileg csökkenti a higany(II)ionok koncentrációját.

A higanyvegyületek toxicitása miatt a fémhigany ipari felhasználását csökkenteni igyekeznek, illetve egyre erősebb a törekvés, hogy a technológiai folyamatokban hatékonyabb visszaforgatási módszereket alkalmazzanak. Egy becslés szerint a hulladékba kerülő higanynak ma kereken 75%-át megfelelő technológia alkalmazásával visszanyerik.

Minthogy laboratóriumi vizsgálatok során ultraibolya besugárzás hatására a higany(II)-acetát metil-higanyvegyületté történő átalakulását figyelték meg, nem zárható ki, hogy ehhez hasonló reakció a természetben is lejátszódhat. Bár megjegyzendő, hogy a Nap spektrumában a Föld felszínén a megfelelő energiájú fotonok kevésbé vannak jelen.

Következtetések

Amint arra már utaltunk, a kémiai elemek biogeokémiai körfolyamatainak vizsgálata és megértése az elméleti összefüggések feltárásán túlmenően gyakorlati szempontok miatt is elsőrendűen fontos. Néhány jelentősebb gyakorlati szempont:

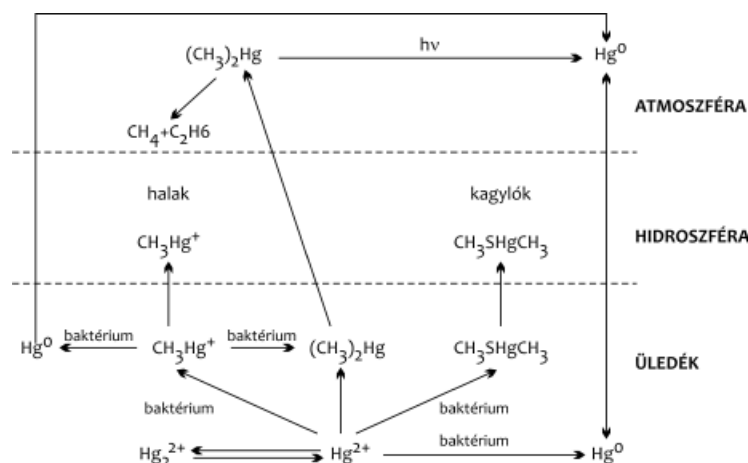
- az élelmiszertermelés és annak függése az éghajlati tényezőktől, a tápanyag elérhetősége és toxikus anyagok jelenléte;
- a globális éghajlatot befolyásoló természeti és emberi tényezők;
- savas ülepedés; hatása az ökológiai rendszerekre, a jelenség antropogén összetevői;
- a sztratoszféra ózontartalma, hatása az emberi egészségre és az élővilágra, továbbá az ózonkoncentráció változása különböző nyomgázok jelenlétében;

- növényvédőszer és más szintetikus vegyi anyagok jelenléte a környezetben, terjedésük, átalakulásuk és lebomlásuk az ökológiai rendszerekben.

A fentiekben vázolt kérdések a társadalmak működése szempontjából alapvetően fontosak, ezért nagy kihívást jelentenek a tudományos-szakmai közösségek számára is. Azt ugyan nem állíthatjuk, hogy a problémák tudományos-technikai feltárása és megértése egyben azok megoldását is jelentené, de az bizonyosnak látszik, hogy számos társadalmi kérdés ezek ismerete nélkül nem válaszolható meg. A rendszerek megértése – összetett voltak miatt – számos diszciplína integrációját kívánja meg. Ha a tudományos közösség képtelen lesz arra, hogy az ökológiai rendszerek leírásához szükséges diszciplínákat integrálja, egészen biztos, hogy a társadalom nem fog megbirkózni az előtte álló feladatokkal.

Ennek feltétele, hogy a diszciplináris közelítésmódot felváltsa, illetve kiegészítse az interdiszciplináris látásmódot (nem a *vagy-vagy*, hanem az *is-is* megközelítés), ami a kutatások szervezeti modelljét tekintve is változásokat hoz magával. A mellérendelt, heterogén összetételű és időben változó kutatási struktúrák, az „állandó” társulat helyett „stagione” rendszerre van szükség. Másfelől, az eszköz-, illetve módszerközpontú megismerés a problémamegoldó felismerés felé tolódik el.

Érdekes megvizsgálnunk azt is, hogy a természeti környezetbe történő, racionális döntést követő beavatkozásunk során az ökológiai rendszerek milyen reakciójára számíthatunk. Az első eshetőséget a szándékolt és bekövetkezett eredmény, illetve következmény jelenti. Másik eshetőséget a szándékolt, de be nem következett eredmények köre képezi, míg a harmadik válasz a nem szándékolt, de bekövetkezett esemény lehet.



2. ábra • A higanyciklus kémiai és biokémiai folyamatai

Kézenfekvő követelmény, hogy a nem szándékolt, de bekövetkező események körét (szén-dioxid, klór-fluor-szénhidrogének, perzisztens műanyagok és peszticidek stb. kibocsátása) minél kisebbre szorítsuk vissza az ökológiai rendszerekbe történő antropogén beavatkozások kapcsán. Az, hogy ez mennyiben lehetséges, arról talán a következő három állítás kapcsán alakíthatunk ki elképzelést:

- a természeti környezetbe történő emberi beavatkozások következményei attól függenek, hogy mennyire ismerjük meg az ott évmilliók-, -milliárdok alatt kialakult állapotokat, illetve az azóta zajló, spontán folyamatok törvényszerűségeit;

- az ember, minthogy része a természetnek, az ott kialakult állapotokat és spontán folyamatokat csak korlátosan ismerheti meg, tehát
- a természeti környezetbe történő emberi beavatkozásoknak elkerülhetetlenül lesznek nem szándékolt következményei.

Kulcsszavak: *globális biogeokémiai körfolyamatok, szénkörforgás, higanyciklus, a ciklusok antropogén módosítása, társadalmi hatások*

IRODALOM

Papp Sándor (2002): *Biogeokémia – körfolyamatok a természetben*. Veszprémi Egyetemi Kiadó továbbá az ott idézett összefoglaló és eredeti források



Tanulmány

KOPONYA–GERINC KAPCSOLAT

Pásztor Emil

az MTA rendes tagja
epasztor@iif.hu

Udvariatlanságnak tartjuk, ha valaki a kérdésünkre csak szótlán fejbólintással jelzi igenlő válaszát. A fejmozgás egy unikális ízületi rendszer segítségével a *koponya-gerinc* (kranio-vertebrális) kapcsolatban történik, amelynek csontos struktúrái: a nyakszirtcsont condylus articulare-ja és az első két átalakult nyakcsigolya, az atlasz¹ (fejgyám) és az axis (tengely).² A rendszerhez több ízület és kötőszövetes szalag, valamint jelentős számú izom tartozik.

A gerinceseknél a koponya elsődleges feladatként az agyat, a gerinc a gerincvelőt védi. Az agy nyúltvelői része a gerincvelőben folytatódik, így az azokat védő struktúrákban koponya és a gerinc között is ösz-

szeköttetés létesült, és kialakult ez a bonyolult ízületi rendszer.

Korda Judit és Veres Róbert (2000) igen szemléletesen fogalmazza meg a nyaki gerinc (beleértve a koponya-gerinc kapcsolatot is) anatómiáját és funkcióját: „A nyaki gerinc a szervezet egyik legbonyolultabb ízületi struktúrája: 32 ízületből áll, ébren és alvó állapotban egyaránt óránként több mint 600 mozgást végez a 6–7 kg-os fejet egyensúlyozva, lehetővé téve testhelyzet-változtatás (leülés, felállás, futás stb.) közben a fej stabil tartásának megőrzését, az érzékszervek (szem, fül, orr, száj) finom irányítását, az emóciók kifejezését, a gesztikulálást.”

A gerinces fajokban (az embert is beleértve) ennek a rendszernek a felépítése hasonló, de a külső körülményekhez alkalmazkodva és a faj életmódjától függően a struktúrában és a funkcióban különbségek vannak.

Amikor az egyes fajokban összehasonlító vizsgálatokat végzünk, etalonnak az emberi koponya–gerinc kapcsolatot tekintjük.³

Állatokban a koponya–gerinc kapcsolatot a létfenntartás fontos szervének minősít-

³ Etalon (étalon, francia) = szabványminta, alap-, hiteles mérték.

¹ Az első nyakcsigolya mindmáig használatos atlasz elnevezését Vesalius (1514–1564) adta, amit pedig a görög mitológiából vett: az istenek ellen fellázadó Atlasz titán azt a büntetést kapta, hogy a vállán cipelje az eget, nehogy az a földre zuhanjon

² A csontváz a legtágabb értelmezésben egy olyan „szerkezet”, amely fenntartja az állati test formáját és az izommozgáshoz támasztékot ad. A legtöbb csontváz kemény anyagból van. A kemény csontváz lehet exoskeleton vagy endoskeleton. Egyedül a gerinces állatokban képződik az endoskeleton csontból. A csont élő anyag, állandóan pusztul és újraképződik.