

Magyarország célba ér



Készült
a HEFOP 3.3.1-P.-2004-0900152/1.0 azonosítójú
„A Felsőoktatás szerkezeti és tartalmi fejlesztése”
című pályázat keretében.

Konzorciumvezető: Pannon Egyetem



Környezetmérnöki Tudástár
Sorozat szerkesztő: Dr. Domokos Endre



9. kötet

Környezeti kémia

Szerkesztő: Dr. Papp Sándor

Pannon Egyetem – Környezetmérnöki Intézet

Magyarország célba ér



Készült
a HEFOP 3.3.1-P.-2004-0900152/1.0 azonosítójú
„A Felsőoktatás szerkezeti és tartalmi fejlesztése”
című pályázat keretében.
Konzorciumvezető: Pannon Egyetem



Környezetmérnöki Tudástár
Sorozat szerkesztő: Dr. Domokos Endre

9. kötet
Környezeti kémia
Szerkesztő: Dr. Papp Sándor

Szerzők:
Albert Levente
Bajnóczy Gábor
Dombi András
Horváth Ottó

ISBN: 978-615-5044-34-2

3. javított kiadás – 2011
Első kiadás: 2008
Veszprém
Pannon Egyetem – Környezetmérnöki Intézet

Környezetmérnöki Tudástár eddig megjelent kötetei

01. Környezetföldtan
02. Környezetgazdálkodás
03. Talajvédelem, talajtan
04. Egészségvédelem
05. Környezeti analitika
06. Környezetvédelmi műszaki technológiák, technológiai rendszerek modellezése, ipari technológiák és szennyezéseik
07. Környezettan
08. Földünk állapota
09. Környezeti kémia
10. Vízgazdálkodás-Szennyvíztisztítás
11. Levegőtisztaság-védelem
12. Hulladékgazdálkodás
13. Zaj- és rezgésvédelem
14. Sugárvédelem
15. Természet- és tájvédelem
16. Környezetinformatika
17. Környezetállapot-értékelés, Magyarország környezeti állapota, monitorozás
18. Környezetmenedzsment rendszerek
19. Hulladékgazdálkodás II.
20. Környezetmenedzsment és a környezetjog
21. Környezetvédelmi energetika
22. Transzportfolyamatok a környezetvédelemben
23. Környezetinformatika II.
24. Talajtan és talajökológia
25. Rezgési spektroszkópia

Felhasználási feltételek:

Az anyag a Creative Commons „Nevezd meg!-Ne add el!-Így add tovább!” 2.5 Magyarország Licenc feltételeinek megfelelően szabadon felhasználható.



Nevezd meg! — A szerző vagy a jogosult által meghatározott módon fel kell tüntetned a műhöz kapcsolódó információkat (pl. a szerző nevét vagy álnévét, a Mű címét).



Ne add el! — Ezt a művet nem használhatod fel kereskedelmi célokra.



Így add tovább! — Ha megváltoztatod, átalakítod, feldolgozod ezt a művet, az így létrejött alkotást csak a jelenlegivel megegyező licenc alatt terjesztheted.

További felhasználás esetén feltétlenül hivatkozni kell arra, hogy
"Az anyag a HEFOP 3.3.1-P.-2004-0900152/1.0 téma keretében készült a Pannon Egyetemen."

Részletes információk a következő címen találhatóak:
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/hu/>

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	5
1. A természeti környezet kémiai folyamatai.....	9
1.1 A környezeti kémia jelentősége és haszna	9
1.2 A környezeti kémia alapelvei.....	11
1.2.1 A Föld mint reakciótér.....	11
1.2.2 Az ökológiai rendszerek szerkezete és dinamikája.....	14
2. A természeti környezet evolúciója	15
2.1 Az elemek szintézise	15
2.2 Molekulák képződése a csillagközi térben.....	23
2.3 A Föld keletkezése és geokémiai fejlődése	25
2.3.1 Az elemek elsődleges differenciálódása	26
2.3.2 Az elemek másodlagos differenciálódása	31
2.3.3 Az elemek feldúsulása ércekben	33
2.4 A kémiai evolúció	36
2.4.1 Alapelvek.....	36
2.4.2 A primordiális Föld atmoszférája és hidroszférája	37
2.4.3 A biopolimerek kialakulása	41
2.4.4 Az atmoszféra fejlődésének második és harmadik periódusa	44
2.5 A földi élet keletkezésének hipotézise	48
3. Az atmoszféra kémiája.....	50
3.1. Az atmoszféra szerkezete, összetétele	50
3.2. A Föld energiaháztartása.....	54
3.3. A légkörben lejátszódó fotofizikai és kémiai folyamatok.....	58
3.3.1. Az üvegházhatás	60
3.4. Kémiai átalakulások az atmoszférában.....	61
3.4.1. Az oxigén és az oxigénvegyületek reakciói	62
3.4.2. A vízmolekula reakciói.....	68
3.4.3. Szénvegyületek reakciói	69
3.4.4. Nitrogénvegyületek reakciói.....	71
3.4.5. Kénvegyületek reakciói	73
4. A hidroszféra kémiája.....	74
4.1. A hidroszféra összetétele, a víz szerepe és körforgása a természetben	74
4.2. A víz tulajdonságai.....	77
4.3. A víz és vizes oldatok kémiája	79
4.3.1. Sav-bázis egyensúlyok vízben	79
A víz autoprotolízise	79
Hidrolízis	81
4.3.2. Redoxi egyensúlyok	81
A víz redoxi sajátosságai	83
4.3.3. A víz mint oldószer	84
Gázok oldhatósága vízben	84
A szén-dioxid és a karbonátok oldódása vízben.....	86
Csapadékképződési egyensúlyok	88
4.3.4. Kölcsönhatások gáz-folyadék-szilárd fázisok között.....	89
A hidroszféra oxigénmérlege.....	89

Szorpciós folyamatok egyensúlyai, kinetikája	90
Lebegő részecskék, kolloidok	93
Üledékek kialakulása, hatásai	96
4.3.5. Öntisztulási mechanizmusok az édesvizekben	98
Szennyezések terjedése vízfolyások által	101
Hígulás	104
Ülepedés	105
Biológiai felerősödés	105
Biodegradáció	105
Biodegradáció, mikrobiológiai átalakulási folyamatok	106
Biológiai oxidációs folyamatok	109
5. A litoszféra kémiája	111
5.1. A litoszféra felépítése	111
5.2. Ásványok és kőzetek	113
5.3. A mállási folyamatok kémiája	117
5.3.1. Kioldódás és kristályosodás	118
5.3.2. Karbonizáció	120
5.3.3. Hidrolízis	121
5.3.4. Oxidáció és redukció	125
5.4. A talaj kémiája	127
5.4.1. A talaj szerves komponensei	128
5.4.2. Talajvíz és talajatmosfera	130
5.4.3. A talaj szerves komponensei	131
5.4.4. A talaj tulajdonságai	134
6. Az elemek környezeti kémiája	139
6.1. Bevezetés	139
6.2. Transzportfolyamatok és kémiai reakciók a környezetben	140
6.2.1. Megoszlási egyensúlyok	141
Párolgás és kondenzáció	142
Határfelületi jelenségek	146
6.2.2. Redoxiegyensúlyok	151
6.2.3. Komplexképződési egyensúlyok	155
6.2.4. Metilézés biológiai folyamatok során	160
Nem enzimkatalizált metilézés	161
Demetilézés	162
6.3. Az elemek biogekémiai körforgása	162
6.4. A szén körforgása	164
6.4.1. Anyagáramok és karbónium-lelőhelyek	164
6.4.2. A szén körforgásának kémiája	166
Fotoszintézis	166
A biomassza lebomlása	169
A metán–szén-dioxid ciklus	171
6.4.3. Az emberi tevékenység hatása a körfolyamatra	174
6.5. A nitrogén körforgása	177
6.5.1. Anyagáramok és nitrogénlelőhelyek a körfolyamatban	178
6.5.2. A nitrogén körforgásának kémiája	182
6.5.3. Antropogén beavatkozás a nitrogén biogekémiai körforgásába	190
6.6. Az oxigén körforgása	192
6.6.1. Oxigénlelőhelyek	193
6.6.2. Az atmoszféra oxigénháztartása	194
6.7. A foszfor körforgása	196
6.7.1. Foszforlelőhelyek és anyagáramok a körfolyamatban	199

6.7.2. A foszfor körforgásának kémiája	203
6.8. A kén körforgása.....	207
6.8.1. Kénlelőhelyek a körfolyamatban.....	207
6.8.2. Biogeokémiai és antropogén anyagáramok	209
6.8.3. A kén körforgásának kémiája	210
Kén a hidroszférában és a litoszférában	215
A kén biológiai körforgása	216
6.8.4. A nemfémek körfolyamatainak egymáshoz való kapcsolódása.....	218
6.9. Néhány fém környezeti kémiája	219
6.9.1. Fémek a természeti környezetben	219
6.9.2. Az arzén.....	223
6.9.3. Az ón	224
6.9.4. Az ólom	225
Az ólomvegyületek biológiai metileződése	229
6.9.5. A cink és a kadmium	229
6.9.6. A higany	233
6.9.7. A króm	238
6.9.8. A mangán	239
6.9.9. A vas	240
6.9.10. Az alumínium.....	242
6.9.11. A szelén	243
6.9.12. A molibdén	244
6.9.13. A réz.....	245
6.9.14. A stroncium és a cézium.....	246
7. A természeti környezet antropogén terhelése	247
7.1 Az emberi tevékenység hatása a biogeokémiai körfolyamatokra	247
7.2. Antropogén szennyező anyagok az atmoszférában.....	252
7.2.1. Porok és aeroszolok.....	253
A részecskék képződése	257
Korom.....	257
Hamu	258
7.2.2. Gáz-halmazállapotú szennyező anyagok	261
Szén-monoxid.....	264
Nitrogén-oxidok.....	267
Kén-oxidok.....	269
Szénhidrogének.....	271
Halogéntartalmú szénhidrogének.....	273
7.2.3. Globális felmelegedés	276
7.2.4. A sztratoszféra ózonkoncentrációjának csökkenése	279
Az Antarktisz felett képződő „ózonlyuk”	284
7.2.5. Savas esők	285
7.2.6. Füstköd (szmog) képződés.....	291
7.3. Antropogén szennyező anyagok a hidroszférában	294
7.3.1. A hidroszféra szennyező anyagainak fajtái és azok hatása	295
Növényi tápanyagok.....	295
Szénhidrogének.....	298
Klórozott szerves vegyületek	300
Peszticidek.....	303
Tenzidek (detergens)	304
Fémvegyületek.....	305
Radionuklidok (Radioaktív szennyező anyagok)	306
7.3.2. A vizek állapotának jellemzése összegparaméterek segítségével.....	307
7.4. Antropogén szennyező anyagok a pedoszférában	308
7.5. Antropogén beavatkozás a biológiai rendszerekbe	311

8. Az antropogén szennyező anyagok transzportfolyamatai és átalakulása az ökoszférában	313
8.1. Bevezető áttekintés	313
8.2. Kemodinamika	314
8.2.1. Gőznyomás és párolgási sebesség	315
8.2.2. Oldhatóság és diffúzió	317
8.2.3. Adszorpció és deszorpció	320
8.2.4. Transzportfolyamatok a biológiai rendszerekben	324
8.3. A szennyező anyagok kémiai és biokémiai átalakulása	326
8.3.1. Fotokémiai reakciók	326
Az atrazin fotokémiai átalakulása	329
Peszticidek fotokémiai lebomlása környezeti körülmények között	330
8.3.2. Redoxireakciók	331
8.3.3. Hidrolízis	335
8.3.4. A szennyező anyagok mikrobiológiai átalakulása	342
A mikrobiológiai anyagátalakulási folyamatok	343
A szubsztrátumlebontási reakciók kinetikája	344
Az enzimkatalizált lebontási reakciók típusai	346
Néhány vegyületcsoport mikrobiológiai átalakulása	352
9. Kitekintés	360
Irodalomjegyzék	364
Ábrajegyzék	383
Táblázatjegyzék	387

1. A természeti környezet kémiai folyamatai

1.1 A környezeti kémia jelentősége és haszna

Az ember társadalmi tevékenysége révén természeti környezetét megszakítás nélkül alakítja és változtatja. A Föld mint ezen tevékenység színhelye történelmi korszakokon át gyakorlatilag olyan korlátlan kapacitású pufferrendszernek bizonyult, amely az emberi aktivitást úgy tűrte el, hogy ezenközben alapvető változást nem szenvedett. Ám az elmúlt néhány évtizedben egyre nyilvánvalóbbá vált, hogy az ember munkája az ember és természeti környezete közötti anyagcserét intenzívvé teszi, számos kémiai elem biogeokémiai körforgását felgyorsítja, s ezzel együtt az ökológiai kérdések egész sorát veti fel. A nyersanyagok gazdaságilag hatékony és ökológiailag kímélő módon való felhasználása megköveteli tőlünk, hogy hulladékszegény eljárásokat fejlesszünk ki, s az elemek körforgásának minél több részletét tudományos pontossággal megismerjük.

ERNST HAECKEL német biológus 1866-ban az ökológiát a természet háztartását leíró tanként definiálta, tehát olyan tudományként, amely az organizmusok egymás közötti és környezetükhöz kapcsolódó viszonyával foglalkozik. A *környezet* fogalmát egyébként különbözőképpen alkalmazzák. Célszerűen azt mondhatjuk, hogy a fogalom alatt egy élettér valamennyi tényezőjének összességét értjük, amelyek az ott található élőlényekre hatnak, és azokkal anyag-, energia- és információcsere kapcsolatban állnak. A környezet fogalmának ezen komplex jellege az oka annak, hogy az ökológia mint környezettudomány az egyes szakterületek egymásra hatása révén jött létre.

Az ökológiához közel álló természettudományi diszciplínák között a környezeti kémia viszonylag fiatal tudományterület, amely az elmúlt két évtizedben viharos fejlődésen ment keresztül. A környezeti kémia feladata az, hogy a természeti környezetben lejátszódó kémiai reakciókat vizsgálja, leírja és modellezzé, továbbá felderítse azok termodinamikai és kinetikai törvényszerűségeit, vizsgálja a reakciók mechanizmusát. A természeti környezetben lejátszódó folyamatok és az emberi tevékenység kapcsán bekövetkező természeti változások kémiai reakciókkal és fizikai-kémiai törvényszerűségek segítségével sokoldalúan bemutathatók. A környezeti kémia tehát olyan alapvető, rendszerezett kémiai ismerethalmaz, amely szoros kölcsönhatásban áll mind a kémia más területeivel (biokémia, geokémia, hidrokémia, analitikai kémia, szerves és szervetlen kémia stb.), mind más tudományterületekkel (biológia, geológia, műszaki tudományok, orvostudomány, agrártudomány stb.); a természeti környezetet

reakciótérnek tekinti, amelynek az összetétele és tulajdonságai a kémiai reakciók lejátszódása során megváltozhatnak.

A korszerű ökológiai-kémiai kutatások több területre koncentrálódnak. A *környezetanalízis* a környezetbe jutó természetidegen anyagok kimutatásával és kvantitatív meghatározásával foglalkozik, továbbá a természetes anyagok antropogén hatásra bekövetkező globális, regionális és lokális koncentrációváltozásait követi. A feladat rendkívül összetett, hiszen azt jelenti, hogy a környezeti analitikai vizsgálatok során az ökoszféra egyes tartományaiban százezres nagyságrendben előforduló anyagok koncentrációit kellene meghatároznunk a 10^1 – 10^{-12} g·l⁻¹ tartományban. Ily módon a rutinanalízisek elvégzése során csupán néhány kiválasztott anyag koncentrációjának vagy az *összegparaméternek* a meghatározására szorítkozhatunk. Minthogy a fiziológiai hatások struktúraspecifikusak, továbbá az enzimatis folyamatokat az idegen anyagok már 10^{-6} – 10^{-12} mol·l⁻¹ koncentráció esetén is megzavarhatják, sok probléma megoldásához a célnak megfelelő analitikai stratégiák kidolgozására van szükségünk, illetve komplex, folyamatosan működő, a környezetet ellenőrző rendszereket kell kidolgoznunk.

Az *ökotoxikológia* a környezetbe jutó kémiai anyagok hatásának következményeit értékeli, illetve azt vizsgálja, hogy ezek milyen módon alakulnak át az ökoszférában. Világviszonylatban jelenleg mintegy 70 000 kémiai anyag kerül kereskedelmi forgalomba, s ez a szám évente 1000–1500 új termékkel bővül. Ez természetesen azt jelenti, hogy számunkra igen fontos kölcsönhatásuk megismerése az élő és élettelen természeti környezettel, azaz annak regisztrálása, hogy mi módon zavarják meg a biológiai rendszereket, miféle kémiai reakciók révén alakulnak át, hogyan bomlanak, miként dúsulnak fel és terjednek tovább. Ezek a hatások a toxicitást jelző paraméterek és a veszélyességi kritériumok segítségével konkrét esetekben felderíthetők.

A környezeti kémia egy további feladata a természetes biogeokémiai *körfolyamatok* vizsgálatán túlmenően annak megállapítása, hogy az emberi tevékenység ezekre milyen hatást gyakorol. Az elmondottakon túl az is idetartozik, hogy globális körfolyamatokat vázoljunk fel, amelynek révén tendenciák állapíthatók meg a nyersanyagok jövőbeni lehetséges forrásaira, továbbá a globális és regionális nyersanyag-, környezeti és energiaprognózisokra.

Az eddig említett, túlnyomóan analizáló és leíró célkitűzés logikus következményeként végül felmerül annak szükségessége, hogy a környezeti kémiának elkerülhetetlenül részévé kell hogy váljanak az *ökológiai szempontok szerint orientált* kémiai technológiák is. Ezt a felfogást az a meggyőződés vezérli, hogy csupán a tudományos–technikai és különösen a kémiai ismeretek alkalmasak az ökológiai problémák hosszú távú megoldására, más szóval: széles körű kémiai ismeretek nélkül a hatékony környezetvédelem nem lehetséges. A környezeti kémia ezen

ágának középpontjában természetszerűleg a hulladékszegény és hulladékmentes technológiák kifejlesztése és alkalmazása áll. Ezek zárt anyagkörforgalmat feltételeznek és olyan kémiai-technológiai eljárások kialakítását igénylik, amelyek tehermentesítik és ezáltal megőrzik a természeti környezetet, visszanyerik az értékes nyersanyagokat és eltávolítják, továbbá méregtelenítik a szennyező anyagokat. Nyilvánvalóan nem véletlen, hogy az olyan hatékony anyagelválasztási és dúsítási technikákat, mint a határfelületi és membránfolyamatok, a mikrobiológiai anyagkoncentráció, a szennyező anyagok átalakítására kidolgozott biotechnológiai eljárások stb., a környezetkímélő feladatok megoldása kapcsán dolgozták ki.

1.2 A környezeti kémia alapelvei

1.2.1 A Föld mint reakciótér

Földünk a naprendszer kilenc bolygójának egyike, a Nap körül $149,6 \cdot 10^6$ km átlagos távolságra kering. A Föld kémiai értelemben zárt rendszer, amely környezetével energia- és anyagcserét folytat. Az utóbbi mértéke, a Föld tömegéhez képest ($m_F = 5,98 \cdot 10^{24}$ kg) csekély. Átlagos rádiuszát ($r_F = 6370$ km) és átlagos sűrűségét ($\rho_F = 5520 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) tekintve a Földhöz hasonló más égitestekkel – Merkúr, Vénusz, Mars – együtt a naprendszer viszonylag kisméretű belső bolygóihoz tartozik, amelyeket hasonlóan nagy sűrűség jellemez.

A Földnek mérések és megfigyelések számára közvetlenül észlelhető részét célszerűen szférákra osztjuk. Az *atmoszféra* és a *hidroszféra* tömegüket tekintve – $5,2 \cdot 10^{18}$ kg (<0,0001%), illetve $1,38 \cdot 10^{21}$ kg (0,03%) – a Föld össztömegének csupán elhanyagolható részét teszik ki. *Litoszférának* (kőzetöv) a szilárd felső réteg mintegy 70–100 km vastagságú részét nevezzük. A Föld azon térségeinek összessége, ahol életjelenség tapasztalható vagy valószínű, a *bioszféra*, illetve az *ökoszféra*; az ebben létező növényi és állati eredetű anyagok tömegét 10^{15} kg-ra becsülik.

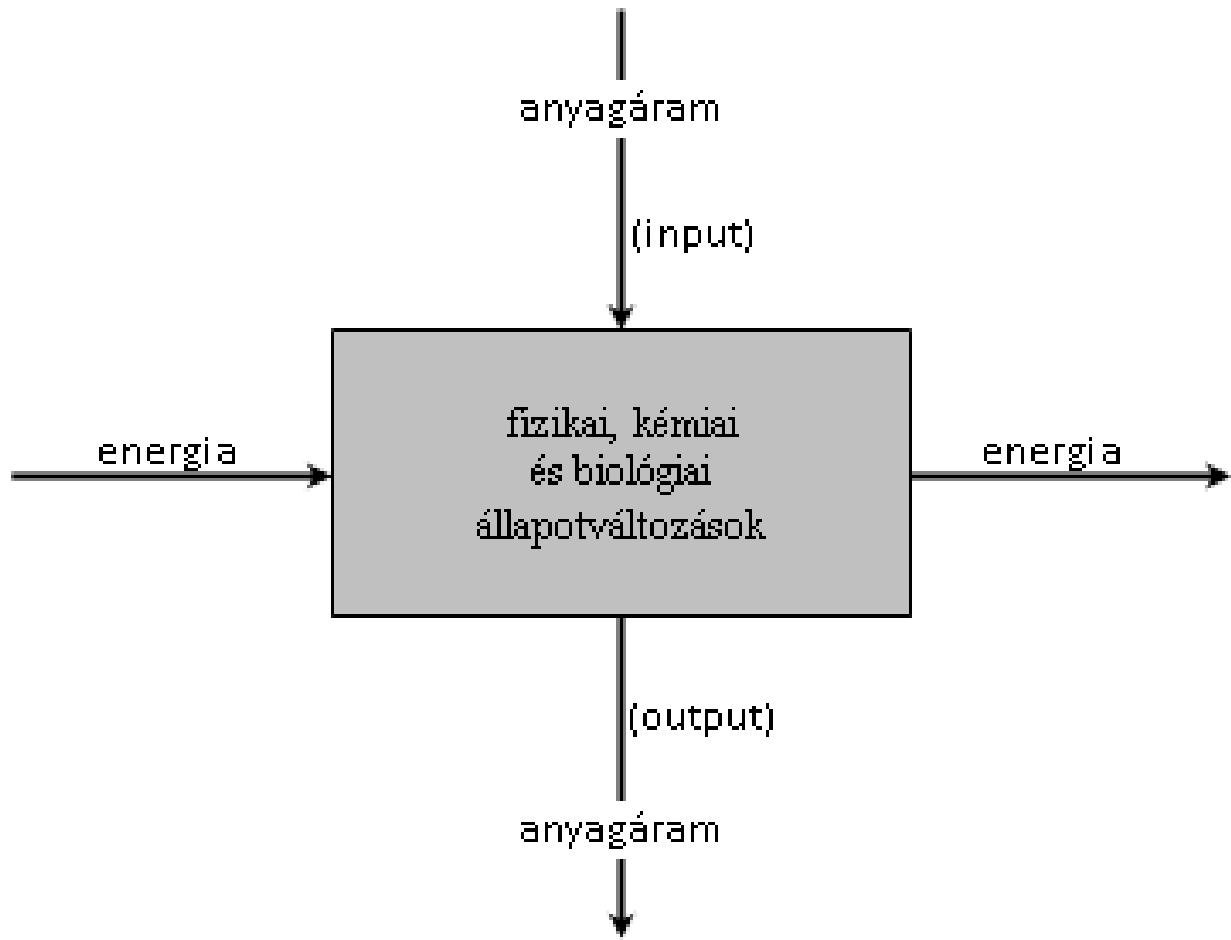
A Föld teljes felülete $0,51 \cdot 10^9 \text{ km}^2$, amelyből 70,8% a vízfelület, 29% pedig szárazföld. Ezek részletes felosztását az **1. táblázat** mutatja be.

A folyamatos anyag- és energiaáramlás alapján a Föld bármely önkényesen választott, természetes vagy csupán elvi határokkal rendelkező része nyitott rendszernek tekinthető, amelyben a szó valódi értelmében véve kémiai egyensúly nem létezik, ezek a rendszerek tehát kvázi egyensúlyi rendszerek (flow equilibrium). Tetszőleges térfogatú rész vagy tetszőleges szféra ún. dobozként kezelhető (**1. ábra**), amelybe anyag és energia áramlik (*input*), ezt követően fizikai, kémiai és biológiai állapotváltozások játszódnak le, majd a térből anyag és

energia távozik (*output*). A vizsgált részrendszerre természetesen érvényes az *anyag-*, az *energia-* és az *impulzusmegmaradás* elve. Az *anyagmegmaradás törvénye*, amely a természettudományok egyik alaptörvénye, nem csupán a rendszer teljes tömegére, hanem – a lehetséges kémiai reakciókat figyelembe véve – bármely elegendően hosszú élettartamú elemre, pl. izotópokra is alkalmazható. Mindazon fizikai vagy kémiai folyamatok, amelyek primer módon egy anyag koncentrációjának növekedéséhez vezetnek ún. *forrásként* (Quelle) kezelendők (Q), megfordítva, bármely folyamatot, amely az anyag koncentrációjának csökkenését eredményezi (kémiai átalakulás, anyagkiáramlás stb.) *nyelőnek* (Senke) nevezünk (S). Az *anyagáram* (mol s^{-1} , kg s^{-1}) egy komponens azon mennyiségét jelöli, amely időegység alatt belép a rendszerbe, vagy a rendszerből távozik, míg az *anyagáram sűrűsége* a fázisátmenet kapcsán a felületegységre vonatkozó anyagáramot mutatja be ($\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$, kg s m^{-2}). Globális léptékű anyagáram esetében tömegegységként a teragrammot (Tg) használják, ami a technikailag használatos megatonna (Mt) egységgel számszerűleg megegyezik ($1\text{Tg} = 10^{12}\text{g}$, $1\text{Mt} = 10^6\text{t}$).

1. táblázat: A földfelület tagozódása

Óceán	Felület (10^6 km^2)	Szárazföld	Felület (10^6 km^2)
Csendes-óceán	180	erdő	40
Atlanti-óceán	106	sivatag és félsivatag	33
Indiai-óceán	76	füves terület	26
		szántóföld	14
		Antarktisz	13
		beépített terület	12
		tundra	5
		egyéb területek	6
	362		149



1. ábra. Az ökológiai rendszerek dobozmodellje

Bármely, a rendszerben tartózkodó véges koncentrációjú anyag számára a stacionárius rendszer meghatározott kapacitású rezervoárt (lelőhely) jelent. Tetszőleges anyagfajta tartózkodási ideje a rendszerben a másodperc törtrésze és évezredek közé eshet. A tartózkodási időt matematikai szempontból – nem tekintve a kémiai reakciót, mint lehetséges forrást vagy nyelőt – *átlagos áthaladást időként* definiálhatjuk, τ (turnover); reciproka az *áthaladási sebesség*:

$$\tau_i = \frac{\text{az } i \text{- edik komponens mennyisége a rendszerben}}{\text{az } i \text{- edik komponens anyagárama (input vagy output)}} .$$

Stacionárius állapotban egy kémiai komponens koncentrációjára, c_i a következő összefüggés érvényes:

$$\frac{dc_i}{dt} = Q - S = 0 .$$

1.2.2 Az ökológiai rendszerek szerkezete és dinamikája

Az *ökológiai rendszer*, mint az anyag komplex szerveződési formája élő szervezetekből, élettelen környezetének komponenseiből és technikai tényezőkből tevődik össze, amelyek szerkezeti és funkcionális kapcsolatok révén tartoznak egybe. Az ökológiai rendszerek térben és időben korlátozva vannak, más rendszerekkel anyag- és energiacsereét folytatnak, éppen ezért külső tényezők állapotukat megzavarhatják. Jellemző rájuk a hosszú időn keresztül fennmaradó stacionárius állapot, és dinamikájukat az energiaáramlás és az anyagátalakulás határozza meg. Az ökológiai rendszereket az emberi beavatkozás mértéke szerint *természeti* (vagy természetközeli) és *városi-ipari rendszerekre* oszthatjuk fel. A legfontosabb természeti ökológiai rendszerek a következők: *szárazföldi* vagy *terresztriális* (trópusi erdő, sivatag és félsivatag, sztyepp, tundra, tajga, szavanna stb.), *tengeri* és *limnológiai* (álló és folyó édesvizek) rendszerek. A városi-ipari ökológiai rendszerek az emberi beavatkozás révén erősen módosult természeti rendszerekből állnak, amelyekre az jellemző, hogy bennük jelentős mértékű nyersanyag- és energiahordozó kitermelés folyik. Ennek és a technológiai, valamint a fogyasztással összefüggő folyamatoknak a következtében jelentős a természeti környezet felé irányuló anyag- és energiaáramlás (környezetszennyezés), ami a természeti környezetben lejátszódó folyamatok megzavarásával jár együtt. A fentiek együttesen az ún. *nooszférát* képezik, ami a bioszférának az emberi tevékenység által erősen érintett övezetét jelenti.

Egy ökológiai rendszer állapota és minősége *abiotikus* és *biotikus faktoroktól* függ. Az abiotikus tényezők közül a legfontosabbak a következők: a rendszerbe áramló energia, regionális, illetve lokális éghajlati feltételek (fény, hő, nedvesség, levegő stb.), a talajban, a vizekben és a levegőben jelen lévő szerves *makro-* (C, H, O, N, K, Ca, Mg, S, P), továbbá *mikrotápanyagok* (Fe, Mn, Na, Mo, Zn, Cu, Cl, V, B, Co stb.). Ismeretes, hogy az élő szervezetek számára a legfontosabb primer energiaforrást a napenergia jelenti, míg az egyéb energiaforrások – kozmikus sugárzás, a Föld másodlagos energiatartalékai – ebből a szempontból kisebb jelentőséggel rendelkeznek. Az ökológiai rendszerek általában magasrendű energiát (sugárzó energia) vesznek fel és alacsonyrendű energiát (hőenergia) bocsátanak ki.

Az ökológiai rendszerbe tartozó élőlények kölcsönhatásban vannak biotikus környezetükkel, azaz más organizmusokkal is. Ennek a ténynek a rendszer szempontjából alapvető a jelentősége. A kölcsönhatás, amelyet *interspecifikus* (kapcsolatok az eltérő fajú organizmusokhoz) és *intraspecifikus viszonyra* (kapcsolat a hasonló fajú organizmusokhoz) oszthatunk, a biológiai evolúció törvényszerű következménye.

Elvileg bármely biotikus vagy abiotikus környezeti tényező képes arra, hogy az ökológiai rendszer stabilitásának határt szabjon abban az esetben, ha értéke azon tartományban mozog, amely az egyes organizmusok számára érvényes toleranciahatárral egybeesik. A valóságban egy ökológiai rendszernek az a képessége, hogy külső behatásokat kiegyenlítsen, és önmagát dinamikus egyensúlyban megőrizze, majdnem teljes egészében a különböző korlátozó tényezők kombinációjától függ.

2. A természeti környezet evolúciója

2.1 Az elemek szintézise

A modern természettudományos ismeretek alapján nagy valószínűséggel állíthatjuk, hogy az univerzum kialakulása mintegy 13–15 milliárd évvel ezelőtt igen nagy sűrűségű, komprimált neutrongáz hirtelen felrobbanásakor játszódott le. Az imént vázolt ún. *ősröbbanás* („*Big Bang*”) és az azt követő tágulás során a neutronokból protonok keletkeztek, s az utóbbiakból igen gyorsan lejátszódó magfúzió révén deutérium- és héliummagok képződhettek.

Az atmoszférában, a hidroszférában és a litoszférában stabilis nuklid formájában 82 elem található, további 11 pedig $84 \leq Z \leq 94$ közötti rendszámmal mint kizárólag radioaktív nuklid fordul elő. Ezen túlmenően mintegy 30 elemnek a természetben igen eltérő felezési idővel radioaktív nuklidjai ismertek. Mesterséges magátalakítások során eddig további 1000, különböző stabilitású radionuklidot is előállítottak. A Földön található kémiai elemekből, azok sokszínű, lenyűgöző kombinációjából épül fel a világegyetem, természeti környezetünk és maga az ember is. Logikus és közel álló feltételezés, hogy a hidrogénnél és a héliumnál nagyobb rendszámú elemek ezen két könnyű elemből a csillagokban lépcsőzetesen lejátszódó magreakciók révén jöttek létre. Ezt a megállapítást a következő tények támasztják alá:

a hidrogén a világegyetem valamennyi eleme között 93 atom%-kal messze a leggyakoribb elem (**2. ábra, 2. táblázat**);

a hélium gyakorisága a csillagok többségében a hidrogénének csupán mintegy tizedrésze;

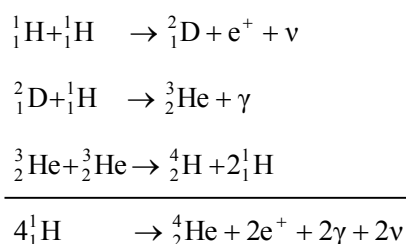
az univerzumban harmadik leggyakoribb elemként előforduló oxigén koncentrációja a héliuménak mindössze századrésze.

2. táblázat. Az elemek gyakorisága a világegyetemben és a Földön (atom%)

Z	Elem	Világegyetem	Föld	Földkéreg	Hidroszféra	Atmoszféra	Emberi test
1	H	92,714	0,12	2,882	66,200		60,563
2	He	7,185					
3	Li			0,009			
4	Be						
5	B						
6	C	0,008	0,099	0,055	0,001	0,035	10,680
7	N	0,015	0,0003	0,007		78,030	2,440
8	O	0,050	48,880	60,425	33,100	21,000	25,670
9	F		0,0038	0,007			
10	Ne	0,020				0,002	
11	Na	0,0001	0,640	2,554	0,290		0,075
12	Mg	0,0021	12,500	1,784	0,034		0,011
13	Al	0,0002	1,300	6,251			
14	Si	0,0023	14,000	20,475			
15	P		0,140	0,079			0,130
16	S	0,0009	1,400	0,033	0,017		0,130
17	Cl		0,045	0,011	0,340		0,033
18	Ar	0,0003				0,933	
19	K		0,056	1,374	0,006		0,037
20	Ca	0,0001	0,460	1,878	0,006		0,230
21	Se						
22	Ti		0,028	0,191			
23	V			0,004			
24	Cr			0,008			
25	Mn		0,056	0,037			
26	Fe	0,0014	18,870	1,858			
27	Co			0,001			
28	Ni	0,0001	1,400	0,003			
29	Cu			0,001			
30	Zn			0,002			
		99,999	99,998	99,999	99,994	99,998	99,999

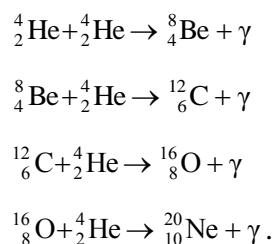
A magreakciókkal kapcsolatos ismereteink azt is lehetővé teszik, hogy a csillagok keletkezésének plauzibilis magyarázatát adjuk. Ha a világegyetem tetszőleges térségében az anyagsűrűség (hidrogén) a gravitációs erő hatására eléri a 10^5 kg m^{-3} értéket, a gravitációs energia kinetikus energiává (hő) alakul át, és a hőmérséklet 10^6 – 10^8 K-re emelkedik. A hidrogénmagok kinetikus energiája ekkor túllépi a magfúzió aktiválási energiáját, és megkezdődik az ún. *hidrogénégés* (*hydrogen burning*).

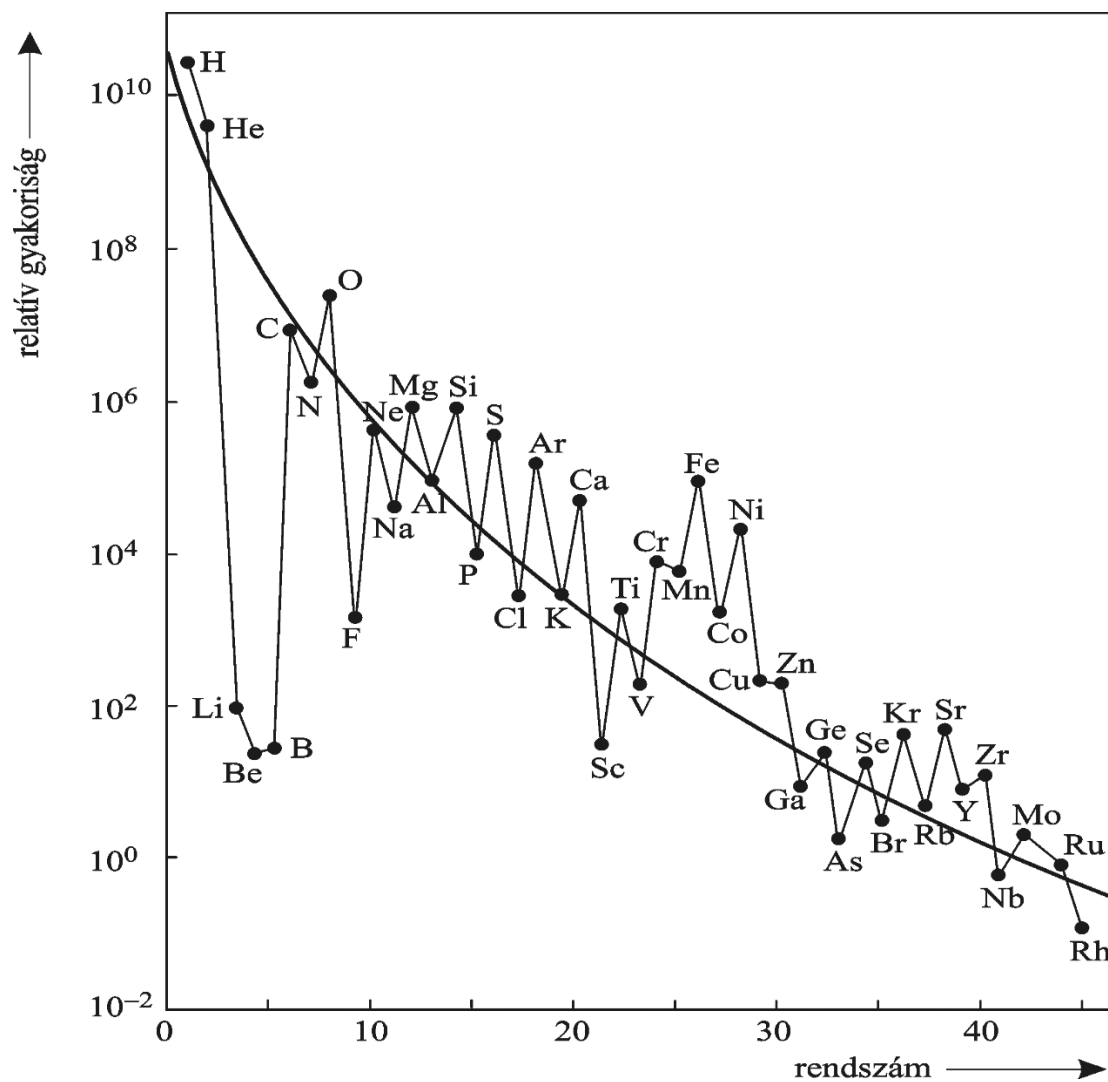
A hidrogénégés olyan reakciósor, amelyben 4 protonból 2 γ -kvantum emissziójával együtt héliummag, 2 pozitron és 2 neutrínó keletkezik.



A folyamat exoterm, és a héliummagok kialakulásával együtt járó tömegveszteség az Einstein-féle *tömeg-energia ekvivalenciaelv* szerint 26 MeV ($2,5 \cdot 10^{12} \text{ J mol}^{-1}$) energia felszabadulását eredményezi. Az ilyen magfúziók aktiválási energiája extrém nagy, hiszen két pozitív töltésű részecskének kell egymáshoz kisebb, mint 10^{-14} m távolságra közelíteni, hogy a magok közötti vonzóerőt aktiválni tudjuk. Ez az energia más nukleonok (pl. neutronok) jelenlétében kisebb.

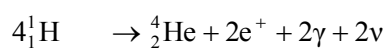
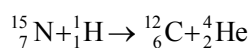
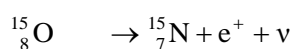
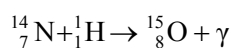
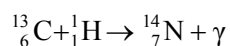
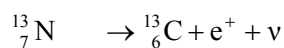
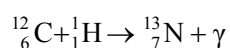
A magfolyamatok során az atomok kritikus energiája, a rendszer hőmérséklete és sűrűsége addig változik, amíg a távozó energiát a rendszer belsejében képződő energia kompenzálja. Ebben a dinamikus állapotban a csillag hosszú ideig megmaradhat; az ehhez szükséges hőmérsékletet az határozza meg, hogy milyen magokról van szó. Ez az érték a hidrogén esetében a legkisebb, és a fúzióban részt vevő magok tömegszámával együtt növekedik. A hidrogénégés során keletkező héliummagok a csillag belsejében gravitációs kollapszust idézhetnek elő; eközben a hőmérséklet $\geq 10^8$ K és az anyagsűrűség 10^8 kg m^{-3} , és ilyen körülmények között megkezdődik a *héliumégés* (*helium burning*). Ennek során az α -részecskék lépcsőzetes beépülése szén-, oxigén- és neonmagokat hoz létre:





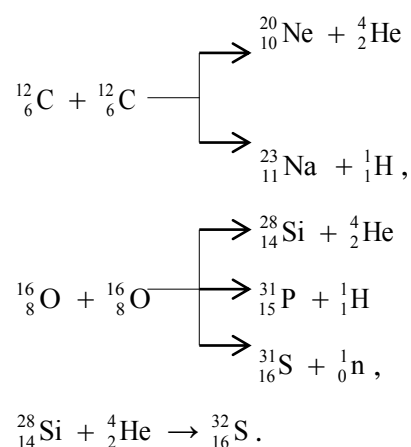
2. ábra. Az elemek relatív gyakorisága az univerzumban (106 szilíciumatomra vonatkoztatva)

A Nap tömegénél 1,4-szer nagyobb tömegű csillagokban $T \geq 2 \cdot 10^7$ K hőmérséklet esetében beindul az erősen hőmérsékletfüggő szén–nitrogén ciklus is, amely valójában a $^{12}_6\text{C}$ -nuklid által katalizált láncreakciókból áll:

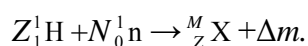


Igen figyelemreméltó tény, hogy a szén–nitrogén ciklus bruttó egyenlete teljes mértékben megfelel a hidrogénégés (proton–proton ciklus) bruttó egyenletének. Következésképpen ebben a ciklusban is leginkább a leggyakoribb elem, a hidrogén fogyása következik be. Az előbb említett két ciklus jó közelítéssel adja vissza a Napban lejátszódó energiatermelés elsősorban hatékony reakciómechanizmusait.

Ha a csillag tömege meghaladja a Nap tömegének háromszorosát, a hőmérséklet és a sűrűség tovább növekedik, és újabb magreakciók révén nagyobb rendszámú elemek keletkeznek (*szénégés, oxigénégés, szilíciumégés*):

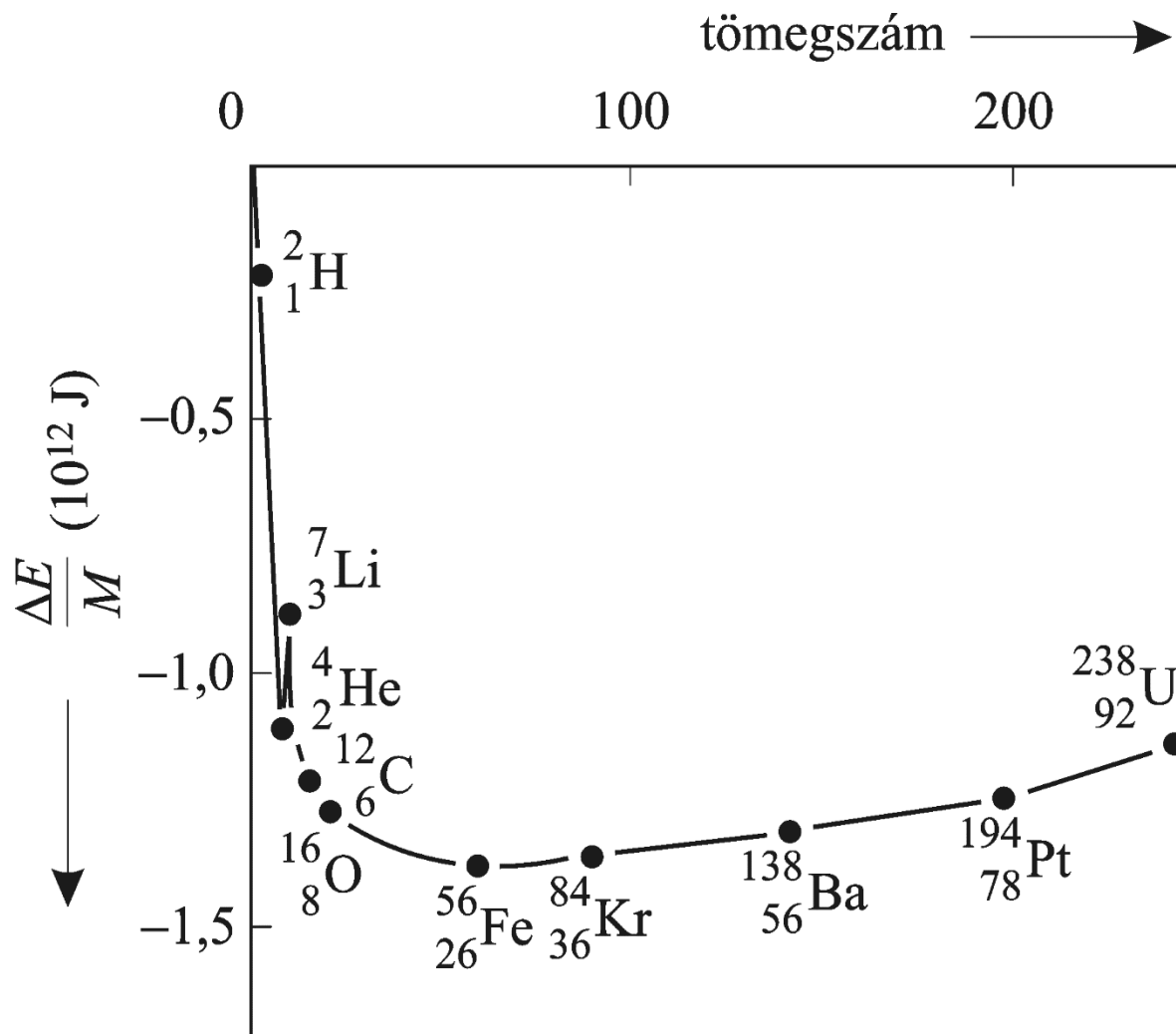


Ha a hőmérséklet a $3 \cdot 10^9$ K-t meghaladja, gyakorlatilag valamennyi magreakció aktiválási energiáját elérjük. Ilyen körülmények között megközelítőleg létrejön a protonok, a neutronok és a nehezebb magok közötti azon egyensúly, amely az egyes magok relatív stabilitásának megfelel. Egy mag stabilitását a mag egyetlen nukleonjára vonatkozó *kötési energia* fejezi ki. Ennek nagyságát az Einstein-féle egyenlet segítségével a *tömegdefektus*, Δm mértékéből határozhatjuk meg, amely fellép, ha az M tömegű mag protonokból és neutronokból képződik:



A magokra vonatkozó átlagos kötési energia nukleononként 6–8 MeV. Ha az egyes elemek közepes kötési energiáit a tömegszám függvényében ábrázoljuk (**3. ábra**), látható, hogy a ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ -nuklidnál stabilitási maximum alakul ki. Hasonlóan relatív stabilitást mutat a ${}^4_2\text{He}$ mag is, továbbá a 46–66 közötti tömegszámú magok csoportja. E tapasztalat alapján jól értelmezhető a Harkins-szabály, amely szerint a páratlan rendszámú elemek gyakorisága a természetben

kisebb, mint a mellettük lévő páros rendszámú elemeké, továbbá az is, hogy a páros protonszámú és páros neutronszámú magok a földkéreg elemeinek mintegy 80%-át teszik ki ($^{16}_8\text{O}$, $^{12}_6\text{C}$, $^{24}_{12}\text{Mg}$, $^{28}_{14}\text{Si}$ stb.).



3. ábra. Az atomok egy mól nukleonra vonatkoztatott közepes kötési energiáinak változása a tömegszám függvényében

A relatív kötési energiák vizsgálata során önként adódik az a kérdés, hogy a világegyetemben miért nem a vas a leggyakoribb elem, továbbá mi módon keletkeznek a 60-nál nagyobb tömegszámú elemek. Az a tény, hogy a vas az elemek gyakorisága sorában a kilencedik helyen áll, egyértelműen arra utal, hogy valamennyi elem a hidrogénből magfúzió során keletkezett, amely folyamat napjainkban még egyáltalán nem fejeződött be, csupán a reakciósor „befagyásáról” van szó. A képződési egyensúly megközelítőleg csak olyan égitestek magjában jött létre, amelyek jelentős mennyiségű vasat és a vassal szomszédos elemeket tartalmaznak.

A nehezebb, valamint páratlan proton-, illetve neutronszerű magok kialakulása szempontjából más magreakciókat is figyelembe kell vennünk. Ezek a hidrogén-, illetve héliumégéssel egy időben játszódhatnak le és különböző típusokba oszthatók:

α -folyamat: α -részecskék lépcsőzetes beépülése a ${}_{10}^{20}\text{Ne}$ -magokba ${}_{12}^{24}\text{Mg}$, ${}_{14}^{28}\text{Si}$, ${}_{16}^{32}\text{S}$, ${}_{18}^{36}\text{Ar}$ és ${}_{20}^{40}\text{Ca}$ stb. keletkezése közben;

e -folyamat (egyensúlyi folyamat): nagy kötési energiájú magok (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) képződése magas hőmérsékleten és nagy anyagsűrűség mellett;

s -folyamat: lassú neutronok befogása a rákövetkező β - vagy γ -bomlással együtt, $23 \leq M \leq 46$ és $63 \leq M \leq 209$ közötti tömegszámú magok kialakulása;

r -folyamat: gyors neutronbefogás, neutrongazdag nuklidok képződése, amelyek azután az ezt követő átalakulások kapcsán $70 \leq M \leq 209$ közötti tömegszámú magokká, továbbá uráná és tóriumá stabilizálódnak;

p -folyamat: protonbefogás vagy neutronemisszió viszonylag kis gyakoriságú, protonban gazdag nuklidok képződése közben;

x -folyamat: a szén-, a nitrogén- és az oxigénmagok kölcsönhatása a kozmikus sugárzással deutérium, lítium, berillium és bór képződése közben, amelyek a csillagok belsejében uralkodó hőmérsékleteken kevésbé stabilisak.

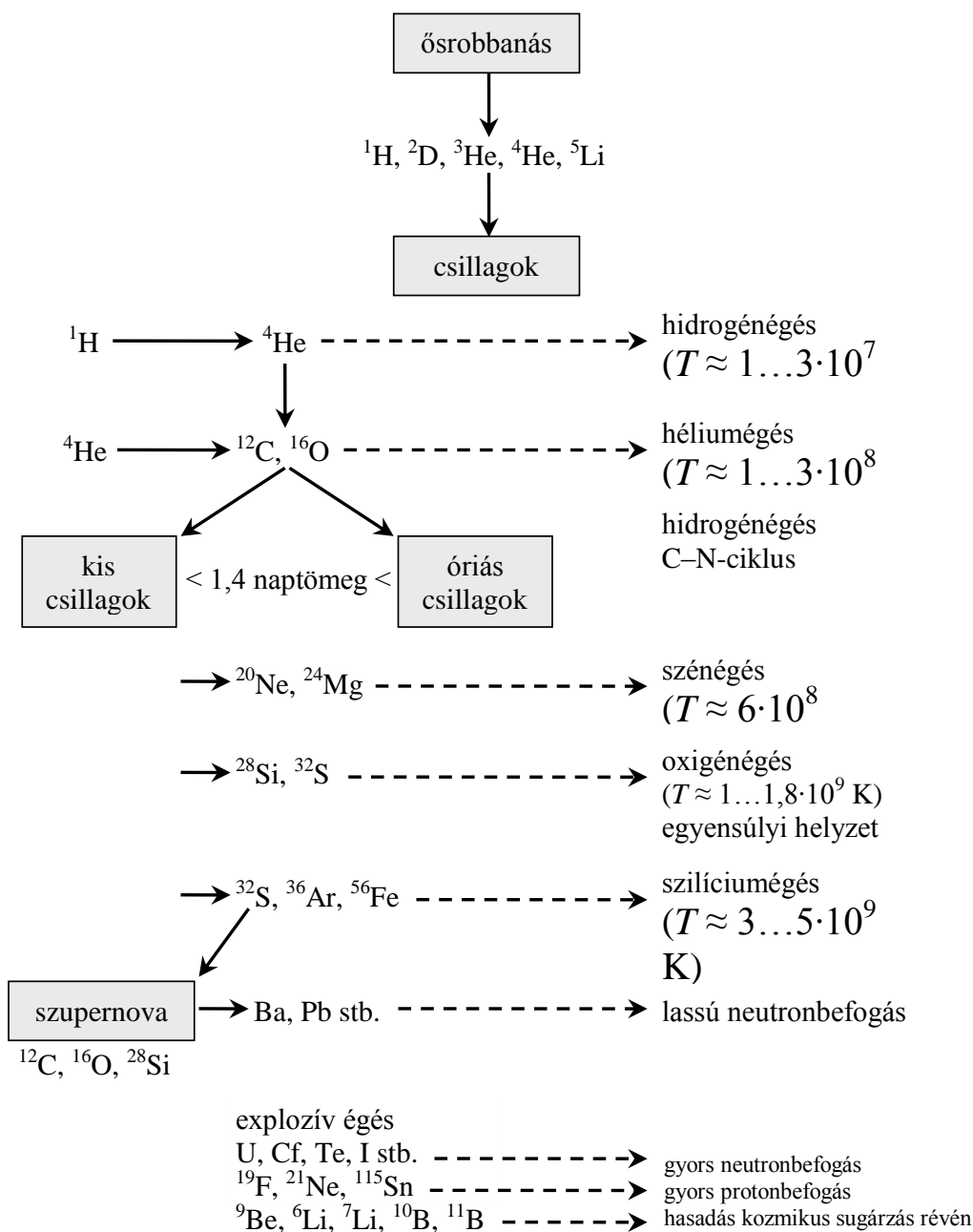
A nagy tömegű csillagokban néhányszor 10^9 K hőmérsékleten endoterm reakciók is lejátszódhatnak, amelyek maghasadáshoz és ennek kapcsán neutronok, protonok és α -részecskék keletkezéséhez vezetnek. Egyidejűleg a csillag belsejében extrém mértékű kontrakció játszódhat le, miközben $10^{14} \text{ kg m}^{-3}$ sűrűsége mellett bekövetkezik az ún. szupernóva-robbanás. Ilyen robbanást kínai csillagászok 1054-ben a ma Rák-csillagködnek nevezett régióban figyeltek meg. 1572-ben T. BRAHE, 1604-ben J. KEPLER tett hasonló megfigyelést. A szupernóva-robbanások révén hatalmas anyagmennyiség szóródik szét a világmindenségben, amelynek sebessége a 10^7 m s^{-1} értéket is elérheti. A szétszóródott anyag gravitációs hatásra azután második vagy harmadik generációs csillagokká kondenzálódhat. A képződött kisebb csillagokban, minthogy ezekben a hőmérséklet és a sűrűség nem éri el a szükséges mértéket, a nehezebb magok már nem bomlanak el. A **4. ábra** a különböző nagyságú csillagokban lejátszódó fúziós és maghasadással járó reakciókat foglalja össze.

Az elemek világmindenségben tapasztalható relatív gyakoriságának vizsgálata felveti azoknak a kísérleti módszereknek a kérdését, amelyekkel az előzőekben vázolt eredményekhez jutottak. A közvetlen vizsgálat ugyanis, kivéve a Holdon és néhány más égitesten űrszondákkal végzett kísérleteket, meglehetősen összetett. Maga a Föld is túlságosan nagy ahhoz, hogy átlagos

összetételét közvetlenül meghatározhatjuk. Ezért közvetett analitikai módszerek használatára van szükség.

A **2. táblázat** feltüntetett adatok átlagértékeket adnak meg, amelyek a következő forrásokból származnak:

- a földkéreg, illetve a meteoritok összetételének kémiai analízise;
- a Nap, a csillagok és a csillagközi tér spektroszkópiai vizsgálata;
- a laboratóriumokban végrehajtott magreakciók kapcsán szerzett tapasztalatok.



4. ábra. Magképződési és -bomlási reakciók a csillagokban (Selbin)

2.2 Molekulák képződése a csillagközi térben

A csillagokban az anyag plazmaállapotban fordul elő; tehát pozitív töltésű atomtörzsekből áll, hiszen az extrém magas hőmérséklet miatt teljes ionizáció játszódik le. A csillagközi térben ezzel szemben olyan hőmérsékleten, amely a földitől nem nagyon különbözik, várható, hogy semleges atomok és molekulák is előfordulnak. Az elmúlt harminc évben a vizsgáló módszerek egész sorát fejlesztették ki, amelyek alkalmasak arra, hogy segítségükkel a csillagközi térben lévő molekulákat kimutassuk. A módszerek közé tartozik a transzlációs, az elektrongerjesztési és a magenergia meghatározása, továbbá a forgási és rezgési spektroszkópia, amelyek nagy teljesítőképességű kísérleti módszerek az imént vázolt cél elérésére. A rotációs energia nagyságrendje 10^{-23} J molekula⁻¹, a rezgési energiáé viszont 10^{-20} J molekula⁻¹. Ebből adódik, hogy a rotációs átmenetek a mikrohullámok, a rezgési átmenetek pedig az infravörös sugárzás tartományába esnek. Mivel a csillagközi térből érkező infravörös sugárzást az atmoszférában lévő CO₂ és H₂O abszorbeálja, az intersztelláris molekulákról az információt elsősorban a mikrohullámú spektroszkópia révén nyerhetjük. A **3. táblázat** az eddigi mérési eredmények egy részét tartalmazza.

A világmindenség nagy részében megközelítőleg abszolút vákuum uralkodik, ahol az anyagsűrűség mintegy 1 nukleon cm⁻³. Az intersztelláris ködökben ez az érték 10^4 cm⁻³ nagyságot is elérhet. Tudnunk kell azonban, hogy még ez a koncentráció is 10^6 -szor kisebb annál az anyagsűrűségnél, amely a földi körülmények között előállítható legnagyobb vákuumra vonatkozik.

A **3. táblázat** utal csillagközi por jelenlétére is, ami túlnyomóan szilikát-, grafit- és vasrészecskékből áll. A szemcseméret maximális értéke 0,2 μm.

Bár az intersztelláris ködökben az anyagsűrűség csekély, teljes tömegük alkalmanként hatalmas lehet, a Nap tömegének 10^5 -szeresét is elérheti.

A kémikus számára meglepő és egyidejűleg örömteli tapasztalat, hogy a csillagközi térben molekulák, molekulaionok és gyökök sokasága található. Ez a tény ugyanis lehetővé teszi számára, hogy a koncentráció és a kötési energia, illetve a kötésrend által meghatározott stabilitás közötti összefüggést földön kívüli feltételek mellett megvizsgálhassa, minthogy a világűrben a hidrogénmolekula mellett a kis tömegű, többszörös kötéssel rendelkező molekulafajták dominálnak. A hidrogénmolekula gyakorisága 10^4 -szerese a többiének, ami a hidrogénatomok intersztelláris térben mutatott nagy koncentrációjára vezethető vissza. Az ugyancsak gyakori szén-monoxid-molekulára ebből a szempontból az jellemző, hogy

disszociációs energiája a kétatomos molekulák között a legnagyobb, 1077 kJ mol^{-1} , őt követi az OH-, majd a CS-, illetve CN-gyök, melyeknek disszociációs energiája rendre 424, 761, illetve 1000 kJ mol^{-1} . Néhány további molekulát (N_2 , O_2), amelyeknek előfordulása valószínű, még nem sikerült kimutatni. Mivel az oxigén- és nitrogénmolekula állandó dipólusmomentummal nem rendelkező, nagy szimmetriájú molekula, a mikrohullámok tartományába eső emissziójuk olyan gyenge, hogy biztos kimutatásukra eddig még nem kerülhetett sor.

3. táblázat. A csillagközi térben kimutatott molekulák és gyökök

Molekula/gyök	A felfedezés éve	Az azonosítás frekvenciája (GHz)	Koncentráció (molekula m^{-3})
<i>Kétatomos molekulák</i>			
H_2	1970	UV	10^{10} (feltételezett)
CO	1970	115,271	10^6
OH	1963	1,665	10^{-4}
CS	1971	146,969	10^3
CN	1937	VIS	
CN^+	1970	113,492	10^2
SiO	1971	130,268	10
CH^+	1937	VIS	
CH	1937	VIS	
<i>Háromatomos molekulák</i>			
HCN	1970	86,339	10^3
H_2S	1972	168,762	10^2
OCS	1971	109,463	10^2
H_2O	1969	22,235	
<i>Többatomos molekulák</i>			
NH_3	1968	23,694	10^4
CH_3OH	1970	0,834	10^3
H_2CO	1969	4,830	10^2
HNCO	1971	87,925	10^2
$\text{HC}\equiv\text{CCN}$	1970	9,098	10^2
H_3CCN	1971	110,383	10^2
$\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CH}$	1971	85,457	10^2
H_2CS	1972	3,139	10
HCONH_2	1971	4,619	10
CH_3CHO	1971	1,065	10
HCOOH	1970	1,639	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1974	85,3; 90,1	
csillagközi por	1920–30	VIS	a teljes mennyiség 1%-a

Számos más vegyületet – nitrogén-monoxid, dikarbónium, (C₂), acetilén, hangyasav-metilészter, metil-amin, ciánamid, metil-merkaptán – viszonylag későn sikerült kimutatni (GREEN; MANN és WILLIAMS).

Az a meglepő tény, hogy olyan viszonylag összetett molekulák, mint ciánacetilén, etanol, akrilnitril vagy formaldehid a csillagközi térben léteznek, szinte teljes bizonyítéknak tekinthető abban a vonatkozásban, hogy hasonló vagy bonyolultabb molekulák a Föld kialakulása után bolygónkon is képződhettek. Ezen vegyületek közül több olyan reakció prekursora vagy köztiterméke lehetett, amelyek végül aminosavak és szénhidrátok szintéziséhez vezettek, megnyitva ezzel a biológiai rendszerek kialakulásának útját.

2.3 A Föld keletkezése és geokémiai fejlődése

A napjainkban leginkább meggyőző tudományos elmélet szerint a naprendszer 5–6·10⁹ évvel ezelőtt atomok, molekulák, kozmikus por és csillagközi anyagok gravitációs erő által előidézett kondenzációja révén jött létre. Az összehúzó rendszer középpontja csillaggá változott, míg a külső részekből viszonylag nagy sűrűségű, forgó korong képződött. Eközben a gravitáció potenciális energiája hőenergiává alakult át, és a hőmérséklet növekedni kezdett.

Ehhez a hőmérséklet-növekedéshez radioaktív nuklidok spontán, exoterm hasadása is hozzájárult (⁴⁰₁₉K, ²³⁵₉₂U stb.). Mivel a rendszerben a Nap tömege a legnagyobb, hőmérséklete elérte a 2·10⁷ K-t, és ez elegendő volt a hidrogénfúziós reakció beindulásához.

A Nap tehát sugárzó csillag lett, míg a többi égitest a Naphoz viszonyítva lényegesen kisebb tömege miatt nem érte el a magfúzióhoz szükséges hőmérsékletet, így módon évmilliók alatt folyadék- és végül szilárd fázis képződése közben lehűlt.

Ha a bolygók keletkezésének imént bemutatott elmélete igaz, akkor a Föld, a Naprendszer többi bolygója, a meteoritok és aszteroidok eredete közös. Ez az elmélet – erősen hipotetikus jellege ellenére is – támpontot ad ahhoz, hogy az elemek relatív gyakoriságát és eloszlását mai Földünkön értelmezni tudjuk, mivel feltételezhető, hogy valamennyi égitest elemi összetétele eredetileg az intersztelláris köd, illetve a Nap összetételével azonos volt.

A Föld életkora mintegy 4,6 milliárd év. A gázállapotú és szilárd anyagrészecskék kezdődő kondenzációjának és aggregációjának idején a hőmérséklet néhány száz K lehetett. Így módon néhány milliárd év alatt a Föld anyagának felmelegedése és részbeni megolvadása, az alkotók sűrűség szerinti elválása, a kondenzált fázis gázvesztése, továbbá a földkéreg lassú lehülése és kristályosodása során alakult ki bolygónk mai szerkezete. A 2.1 táblázatból látható, hogy a

Föld elemi összetétele a világegyetemétől lényegesen különbözik, sőt a Föld egyes szféráit is igen eltérő atomi összetétel jellemzi. Az eltérés legszemléletesebben az ún. *hiányfaktor* segítségével mutatható be. Az adott elemre vonatkozó hiányfaktor az elem kozmikus gyakoriság és földi gyakoriság viszonyának tízes alapú logaritmus. Az eltérés még szemléletesebb, ha a hiányfaktorokat a szilíciumra mint nulla faktorú elemre normáljuk. Néhány fontosabb elem hiányfaktorát a **4. táblázat** mutatja be.

A táblázatban jól látható különbségek kialakulásához folyamatok egész sora vezetett el, amelyeket összefoglalóan az elemek elsődleges és másodlagos differenciálódásának nevezzük.

4. táblázat. Néhány elem ún. hiányfaktora [lg (kozmosz gyakoriság/földi gyakoriság)]

Z	Elem	Tipikusan illékony molekulájának tömege	Hiányfaktor
1	H	2	6,67
2	He	4	14,17
6	C	16 (CH ₄)	2,69
7	N	28	5,48
8	O	32	0,79
9	F	38	0,96
10	Ne	20	10,46
11	Na	–	–0,02
12	Mg	–	0,01
13	Al	–	–0,03
14	Si	–	0
15	P	34 (PH ₃)	–0,02
16	S	34 (H ₂ S)	0,59
17	Cl	71	0,25
18	Ar	40	6,29
26	Fe	–	–0,35
36	Kr	84	6,89
54	Xe	131	7,03

2.3.1 Az elemek elsődleges differenciálódása

Az elemek *elsődleges differenciálódásának* okait tekintve elsősorban a világűrbe történő gázkilépést és oxidációs-redukciós folyamatokat kell figyelembe vennünk.

Ezen utóbbiak szempontjából meghatározó jelentőségű az egyes elemek redoxipotenciáljának a vaséhoz való viszonya.

A differenciálódás folyamatának első fázisát az illékony komponensek (nitrogén, nemesgázok) földfelületről való távozása jelentette. A felület mai hőmérséklete ezt tekintve csupán a

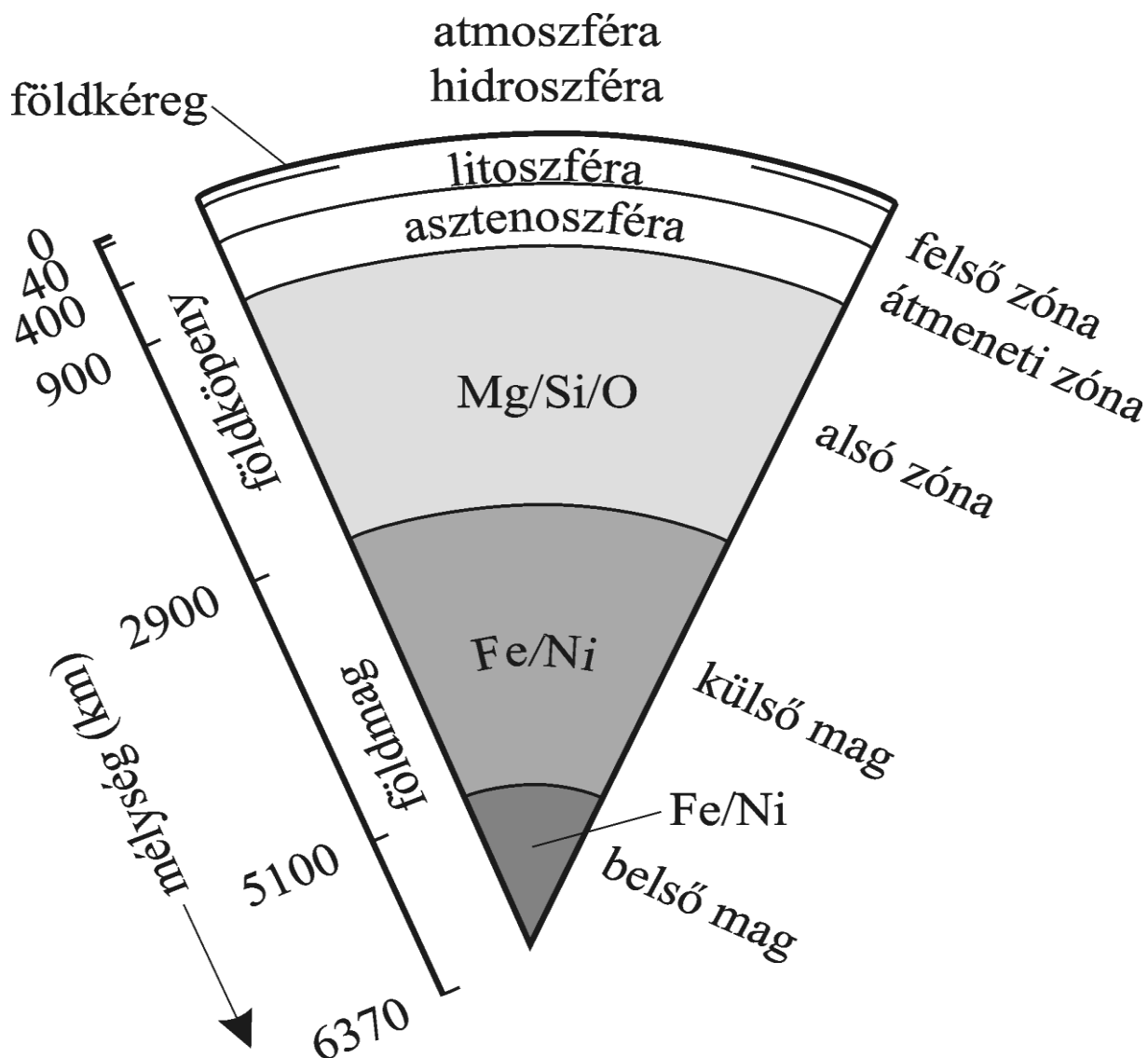
hidrogén- és héliumatomok, továbbá a hidrogénmolekulák eltávozását teszi lehetővé, mivel csak ezek képesek a kilépési sebesség kritikus értékének ($1,1 \cdot 10^4 \text{ m s}^{-1}$) elérésére. A Föld keletkezésének idején a hőmérséklet jelentősen nagyobb volt, ily módon a nagyobb tömegű gázmolekulák (NH_3 , CH_4 , CO , N_2 , O_2) távozására is sor kerülhetett. A **4. táblázat** bemutatott hiányfaktorok ennek megfelelően az illékonyság és kémiai reakcióképesség együttes figyelembevételét teszik lehetővé.

A Föld kialakulásakor létrejött ősatmoszféra tehát a szilárd fázisból eltávozó gázokból állt, és kémiai összetétele miatt (H_2 , He és más nemesgázok, N_2 , H_2O , CO , CO_2 , NH_3 , CH_4 , H_2S) redukáló tulajdonsággal rendelkezett. Ez a folyamat ma a vulkánkitörések kapcsán játszik szerepet. Amennyiben az előbb vizsgált molekulák a kérdéses elem meghatározó előfordulási formáját jelentették, az elem jelentős hányada a világűrbe jutott, s ennek megfelelően az illető elemre a nagy hiányfaktor a jellemző ($\text{He} > \text{Xe} > \text{Kr} > \text{H} > \text{Ar} > \text{N}$). Azok az elemek, amelyek gáz-halmazállapotú és ionos vegyületeket egyaránt képeznek, a hiányfaktorskálán közepes helyet foglalnak el (pl. a szén, CH_4 , CO , CO_2 , illetve karbonátok formájában), míg azok, amelyek nagy forráspontú oxigénvegyületek képzésére kifejezett hajlandóságot mutatnak (Mg, Al, Si) a Földön és a világegyetemben megközelítőleg azonos gyakoriságot mutatnak.

A Föld lehülési és megszilárdulási folyamatai során a pozitív elemek oxigénvegyületei kristályosodtak ki. A kén elsősorban szulfidok, a szilícium szilícium-dioxid és szilikátok formájában. A fémek túlnyomóan oxidokat és szulfidokat képeztek. Minthogy az oxidálószer, az oxigén és kén nem volt jelen sztöchiometriailag elegendő mennyiségben, először a legpozitívabb elemek oxidálódtak, míg az olvadt, elemi formában visszamaradó vas redoxifolyamatok egész sorát váltotta ki, amelyek lejátszódását a Fe/Fe^{2+} redoxirendszer standardpotenciálja határozta meg:



A folyékony vas nagyobb sűrűsége révén a Föld középpontja felé mozgott, a pozitívabb redoxipotenciálú ionokat redukálta, s a kevésbé reakcióképes fémek (Ni, Au, Pt stb.) egy részével ötvözeteket képezett. A kisebb sűrűségű oxidok és szulfidok pedig a külső régióban dúsultak fel. Ezen folyamatok eredményeként, amelyek megközelítőleg egy milliárd évig tartottak, alakultak ki a Föld fő rétegei, a *földkéreg*, a *földköpeny* és a *földmag*. Az **5. ábra** ezt a rétegződést szemlélteti.



5. ábra. A földgömb vázlatos tagozódása

A vas a Föld magjában ma részben folyékony, részben szilárd halmazállapotú. A földköpeny szilikátos kőzetek különböző típusaiból áll (kvarcászványok, földpátok, földpátszerű szilikátászványok, olivinek, piroxének, amfibolok és csillámok), amelyeknek szerkezete folyamatosan változik és ennek megfelelően sűrűségük a mélységgel együtt növekedik. A földkéreg, amelynek tömege a Föld össztömegének mindössze 1%-a, a legkisebb sűrűséggel rendelkezik, és jellemző rá, hogy összetétele sokkal változatosabb, mint a földköpenyé vagy a földmagé.

A földmag kialakulásának folyamata alapján véve a nagykohóban lejátszódó folyamatokkal vethető egybe. A kialakulás idején adott reakciókörülmények között néhány fém a vasban oldódott, mások oxidokat és szilikátokat, ismét mások szulfidokat képeztek a földkéregben. Az egyes elemeknek a Föld kialakulása során mutatott eltérő viselkedése alapján GOLDSCHMIDT az

elemeket *geokémiai szempontból* rendszerezte (**5. táblázat**), amely szoros összefüggésben áll a *periódusos rendszerrel*.

GOLDSCHMIDT beosztása szerint *sziderofil*, *kalkofil*, *litofil* és *atmofil* elemeket különböztethetünk meg, amihez még a *biofil* elemek társulnak. Ezen utóbbiak az élő organizmusok fő alkotórészeit képezik. A beosztás természetesen nem merev, mivel számos elem több szférában feldúsulhat. A besorolás kémiai kritériumait mindenekelőtt a standardpotenciál nagysága, az oxigénnel vagy a kénnel szemben mutatott relatív affinitás, továbbá a stabilis előfordulási forma illékonyága határozza meg.

5. táblázat. Az elemek geokémiai osztályozása goldschmidt; illetve rakama és sahama szerint

Típus	Jellemző tulajdonság	A csoportba tartozó elemek
sziderofil	a vassal együtt fordulnak elő	Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Mo, W, Re, Au, Ge, Sn, C, P (Pb, As, S)
kalkofil	szulfidos ásványokat képeznek	Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl (Ge, Sn), Pb, As, Sb, Bi, S, Se, Te (Fe, Mo, Cr)
litofil	affinitásuk az oxidionhoz nagy; kis ionizációs energia	Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Se, Y, lantanoidák (C), Si, Ti, Zr, Hf, Th, (P), V, Nb, Ta, Cr, (W), U, F, Cl, Br, I, Mn, (H, TI, Ga, Ge, Fe)
atmofil	az atomszféra gáz-halmazállapotú komponensei	O, N, He, Ne, Ar, Kr, Xe, H, C
biofil	az élőlényekben feldúsulnak	H, C, O, N, P

A *litofil elemek* általában oxid- vagy szilikátrácsokban fordulnak elő, amelyekben pl. stabilis elektronhéj-konfigurációjú (ns^2p^6) alkáli-, alkáliföldfém- és halogenidionok találhatóak. A litofil fémek általában oxidált állapotban vannak jelen, mivel redoxipotenciáljuk negatívabb, mint a vasé (**6. táblázat**), ily módon a fémvas az oxidos fázisból ezeket nem redukálja.

A *sziderofil elemek* elektródpotenciálja pozitívabb, mint a vasé, ennek megfelelően ionjaik redoxireakcióba lépnek. A földmag képződése során ezeket tehát a vas szubsztituálta, s ily módon a földkéregből és a földköpenyből a magba jutottak. A sziderofil elemek, amelyek kozmikus gyakorisága csekély, ennek megfelelően a Föld felsőbb rétegeiben is viszonylag ritkán fordulnak elő (a platinacsoport fémek).

A *kalkofil elemeket* az jellemzi, hogy a „puha” bázis szulfidionhoz és más, nagy térfogatú anionokhoz nagy affinitást mutatnak. Ez a tulajdonság magyarázza a legtöbb fém-szulfid csekély oldhatóságát is. Az ebbe a kategóriába tartozó elemek gyakran képeznek ionokat

pszeudonemesgáz-konfigurációval (Cd^{2+} : $4s^24p^64d^{10}$), vagy betöltött d-héj fölött inertpárral (Bi^{3+} : $5s^25p^65d^{10}6s^2$). A földkéreg és a földmag kéntartalma viszonylag csekély; az oxigén/kén arány mintegy 10^3 . A kén jelentős része FeS_2 formájában fordul elő. Jellemző továbbá, hogy a legtöbb szulfid olvadás- és forráspontja alacsony, ily módon a kalkofil elemek szulfidjai a megszilárdulási folyamat későbbi fázisában kristályosodtak ki.

6. táblázat. Néhány fém elektródpotenciálja és szulfidjának vízben való oldhatósága

Redoxirendszer	U_{H}^0 (V)	A szulfid oldhatósága (mol Γ^{-1})
<i>Litofil elemek</i>		
Li/Li ⁺	-3,05	oldható
Ca/Ca ²⁺	-2,87	
Al/Al ³⁺	-1,66	hidrolízist
Cr/Cr ³⁺	-0,77	szerved
<i>Kalkofil elemek</i>		
Zn/Zn ²⁺	-0,76	$2 \cdot 10^{-11}$
Cu/Cu ²⁺	+0,34	$9 \cdot 10^{-19}$
Ag/Ag ⁺	+0,80	$2 \cdot 10^{-17}$
<i>Sziderofil elemek</i>		
Fe/Fe ²⁺	-0,43	$6 \cdot 10^{-10}$
Ni/Ni ²⁺	-0,25	$5 \cdot 10^{-11}$
Sn/Sn ²⁺	-0,14	$1 \cdot 10^{-13}$
Rh/Rh ³⁺	+0,80	–
Pd/Pd ²⁺	+0,99	–
Au/Au ⁺	+1,69	–

Az *atmofil elemek* az ósatmoszférában dúsultak fel. Közéjük tartoznak a nemesgázok, a nitrogén, de az oxigén is. Az oxigén természetesen litofil elem is, ami mellett a szénnel, hidrogénnel és a nitrogénnel együtt a *biofil* (biomassza-képző) *elemek* sorát is gazdagítja.

Az elemek Goldschmidt-féle geokémiai osztályozása alapvetően termodinamikai kritériumokon alapul (kötési energia, reakcióhő, fázisváltáshoz kapcsolódó energia). Minthogy azonban a Föld tartósan nemegyensúlyi állapotban van, jogos, ha a kémiai elemek osztályozását az előzőekben leírt transzportfolyamatok és -utak szerint is elvégezzük (LANTZY és MACKENZIE). Ezek szerint az *atmofil elemek* azok, amelyeknek transzportja főként az atmoszférán keresztül játszódik le (Cd, As, Hg, Cu, Se, Zn), míg a *litofil elemeket* (Al, Fe, Mn, Co, Cr) a folyók és az áradások szállítják a tengerekbe.

2.3.2 Az elemek másodlagos differenciálódása

Az elemek *másodlagos differenciálódásán* olyan szeparálódási folyamatot értünk, amely elsődlegesen az illető elem kötési sajátságaitól, a fémkation rádiuszától (r) és az ionpotenciáltól (z/r), a kristályrács tulajdonságaitól, a rácsenergiától, továbbá az egyes ásványok kristályosodási, illetve megszilárdulási hőmérsékletétől függ. Minthogy az oxigén gyakorisága a földkéregben és a földköpenyben jóval nagyobb, mint a kéné, a litofil elemek elsősorban ebben a két régióban koncentráálódtak. A csoporton belül lehetőségünk van arra, hogy oxidokat és szilikátokat különböztessünk meg, amelyeket szisztematikus és csekély mértékű strukturális különbség jellemez.

A legtöbb szilikát és oxid szerkezetét formálisan oxidionok háromdimenziós rácsszerkezeteként írhatjuk le, amelyben a negatív töltéseket a kitüntetett rácspontokon elhelyezkedő pozitív fémionok (K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Si^{4+}) egyenlítik ki. Az elmondottakhoz hozzá kell fűznünk, hogy a fémion-oxidion kötés a fém jellemétől függően jelentős kovalens hányaddal is rendelkezhet.

A szilikátok szerkezetének alapvető egysége az SiO_4 -tetraéder, amely a szomszédos egységekhez az oxigénatomokon keresztül kapcsolódik. A Si–O kötés egyszerre ionos és kovalens.

Ahhoz, hogy az ionos oxidok stabilis rácsszerkezetet alakítsanak ki, négy feltételnek kell teljesülnie:

A Pearson-féle HSAB-elv („kemény”, illetve „puha” savak és bázisok; Hard and Soft Acids and Bases): minthogy az oxidionok (O^{2-}) „kemény”, kevéssé polarizálható bázisként viselkednek, a „kemény” savakkal (Ca^{2+} , Mg^{2+}) szívesebben reagálnak, mint a „puhákkal” (Cd^{2+} , Ag^+). Tekintettel az elemek litofil, illetve kalkofil csoportba való beosztására, ez a hatás már az elsődleges differenciálódás során érvényre jut.

Ha a hasonló töltésű kationok mérete közelítőleg megegyezik (az eltérés kisebb, mint 20%), akkor a rács stabilitása is nagyon közel áll egymáshoz, de a kisebb méretű kationnal kialakuló kötés egyértelműen erősebb.

Különböző töltésű, azonos rádiuszú kationok esetén a nagyobb töltéssel rendelkező stabilisabb rácsszerkezetet hoz létre.

Ha a rácsban egy kationt eltérő töltésűvel cserélünk ki, a rács elektroneutralitását más ionok beépítésével kell helyreállítanunk.

Az olvadt szilikátok kristályosodása során az oxidionok trigonális, tetragonális és oktaédes szimmetriájú rácsokat építenek fel, amelyeknek kitüntetett rácspontjain pozitív ionok foglalnak

helyet. Mivel ezek a szerkezetek meghatározott geometriájúak, csak hasonló méretű kationok képesek egymást helyettesíteni (*izomorfia*). Az izomorf szubsztitúció egyértelművé teszi, hogy az elemek bizonyos csoportjai miért fordulnak elő együtt, míg ez a jelenség más elemcsoportokra, még ha azok kémiaiilag hasonló jelleműek is, nem jellemző.

A nátrium- ($r = 97$ pm) és kalciumionok ($r = 101$ pm) mint ismeretes, földpátok sorát képezik, amelyek összetétele az anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) és az albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) között folyamatosan változik. Ha Na^+ -ionok az anortitban lévő oktaédes Ca^{2+} -ionokat helyettesítik, egy Al^{3+} -iont Si^{4+} -ionnal kell helyettesíteni, hogy a rács elektroneutralitása helyreálljon. A helyettesítés során a sűrűség csökken ($2,70 \text{ g cm}^{-3}$ -ről $2,61 \text{ g cm}^{-3}$ -re), és az olvadáspont is alacsonyabb lesz (1824 K helyett 1373 K). Ez a példa jól mutatja, hogy csökkenő ionpotenciál a rácsenergia csökkenését és kisebb mechanikai stabilitást idéz elő.

A Föld evolúciójának kezdeti szakaszában először $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, ezt követően részben szubsztituált ásványok (bitownit, labradorit), végül $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ kristályosodott ki. Ez az oka annak, hogy az albit a földkéregben és a földköpenyben koncentráldott, míg az anortit elsősorban a mélyebb rétegekben fordul elő.

Mivel a K^+ -ion sugara ($r = 133$ pm) nagyobb, mint a nátrium- és kalciumioné, a szubsztitúcióra nincs lehetőség, és az ortoklász (KAlSi_3O_8) szerkezete is lényegesen eltér a másik kettőtől. Több ásvány példája jól mutatja, hogy a lítiumionok ($r = 68$ pm) elsősorban magnéziumionokat ($r = 65$ pm) helyettesíthetnek, míg a kálium- és nátriumionok kicserélésére nem alkalmasak. Mondhatjuk tehát, hogy az alkálifémionok tekintet nélkül kémiai rokonságukra, különböző, elsősorban a rádiustól függő szerkezeteket alakítanak ki.

A Föld lehülése és a közben lejátszódó frakcionált kristályosodás során többek között magnézium-vas-ortoszilikátok, mint olivin ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$; piroxének, $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$; amfibolok, pl. $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$, illetve biotit $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ képződtek. Az olivinben a szilíciumionok tetraédes, míg a Fe^{2+} - és Mg^{2+} -ionok oktaédes koordinációt mutatnak. A szerkezet SiO_4^{4-} -anionokból áll, amelyet Fe^{2+} - és Mg^{2+} -ionok vesznek körül. A piroxénben a SiO_4 -egységek oxigénhidak révén láncszerkezetet alakítanak ki, míg az amfibolok szerkezetére a kettős lánc a jellemző. A láncokat Fe^{2+} -, Mg^{2+} - és Ca^{2+} -ionok kötik össze. A biotit olyan alumíniumszilikát, amelyben Al^{3+} -ionok a tetraédes pozíciók 25%-ában a Si^{4+} -ionokat helyettesítik. Sztöchiometriai bruttó összetétele ezért $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}^{5-}]_n$. Az AlO_4 - és SiO_4 -egységek úgy rendeződnek el, hogy valamennyi monofunkciós oxigénatom azonos helyzetű, és Mg^{2+} -, valamint Fe^{2+} -ionok szendvicsszerűen veszik körül őket. Ezen a módon két sík kapcsolódik össze. Az oxidionok által kialakított rácsüregekben OH^- -csoportok foglalnak helyet. A szendvicssík sztöchiometriai összetétele $[\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]^{n-}$, illetve

$[\text{Fe}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]^{n-}$. Lehetőség van természetesen arra is, hogy átmeneti sztöchiometriai képleteket írjunk fel, amelyekben a magnéziumionokat részben vas(II)ionok helyettesítik. A síkok negatív töltése lehetővé teszi, hogy káliumionnal gyenge kölcsönhatás alakuljon ki. Minthogy ez a kölcsönhatás meglehetősen gyenge, a biotitot a síkok mentén könnyen hasíthatjuk.

A SiO_4 -egységekből felépített szerkezetek másfajta elrendeződése is ismeretes. Ha két SiO_4 -egység egyetlen közös oxigénatom révén kapcsolódik össze, diszilikátok vagy pirozilikátok jönnek létre ($\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$). Ha valamennyi oxigénatom hídhelyzetű, háromdimenziós, polimer szilícium-dioxid keletkezik (kvarc, tridimit, krisztobalit). A háromdimenziós alumínium-szilikátok további csoportját képezik a zeolitok. Az oxidionok ebben a szerkezetben nem a legszorosabb illeszkedésűek, s ily módon a rácsban üregek jönnek létre. Kisméretű molekulák (H_2O , CO_2 , NH_3) ezekben az üregekben gyenge kölcsönhatással megkötődhetnek; sőt ily módon ioncserére is sor kerülhet.

A ritkább litofil elemek izomorf helyettesítés következtében az előbb tárgyalt kristályrácsokban mint nyomelemek fordulnak elő. Mivel pl. a báriumion mérete túl nagy ($r = 134$ pm) ahhoz, hogy kalciumionokat helyettesítsen, előfordulására inkább a káliumtartalmú ásványokban (biotit, ortoklász) számíthatunk. A lantanoidák, amelyek három pozitív töltésű ionként gyakoriak, és rádiuszuk 84–114 pm között változik, viszont képesek arra, hogy kalciumionokat helyettesítsenek.

A litofil elemek jelentős csoportja olyan töltéssel és mérettel rendelkezik, amelyek az izomorf helyettesítést alig teszik lehetővé. Közülük a B^{3+} - ($r = 23$ pm) vagy a Be^{2+} -ion ($r = 35$ pm) érdemel említést, amelyeknek mérete szokatlanul kicsi, továbbá a Th^{4+} - ($r = 102$ pm), U^{4+} - ($r = 97$ pm), illetve a Cs^+ -ion ($r = 167$ pm), ahol a méret sokkal nagyobb, mint a hasonló töltésű más ionoké. Ide tartozik még a W^{6+} -ion ($r = 62$ pm), amelynek töltése túlságosan nagy ahhoz, hogy izomorf helyettesítés esetén a töltéskiegyenlítődéssel végbemehessen. Ezek az elemek még akkor is olvadékokban maradnak, amikor a periódusos rendszer sok eleme már valamilyen formában kikristályosodott. A kristályosodás utolsó lépése a pegmatitok megszilárdulása, amelyek a szilikátolvadékokból a legalacsonyabb hőmérsékleten válnak ki, ily módon a földkéregben a ritkaföldfémek fontos lelőhelyei.

2.3.3 Az elemek feldúsulása ércekben

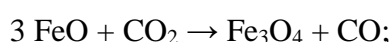
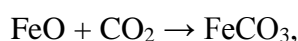
A lehülés és a szilikátásványok kristályosodása a Föld evolúciójának nem végső fázisa, hanem éppen ellenkezőleg, az evolúció kezdeti foka. Ezeknek az evolúciós folyamatoknak az ismerete

számunkra rendkívül fontos, hiszen a technikai célokra használható nyersanyagok többsége a földkéregben ércek formájában található meg. *Érceknek* azokat a fémtartalmú ásványkeverékeket nevezzük, amelyekből a technika adott fejlődési szintjén a fémek gazdaságosan előállíthatók. Eltekintve az ércképződés azon formájától, amelyet a nikkell kapcsán már megismertünk (a magma közvetlen szegregációja), az érctelepek kialakulása általában egymás után lezajló különböző folyamatok egész során keresztül történik, amelyeket kémiai jellegük alapján három, egymással szorosan összefonódó csoportba sorolhatunk:

- hőmérséklet-változás,
- mállás- és transzportfolyamatok,
- redoxifolyamatok.

A *hőmérséklet-változás* által előidézett ércképződési folyamatokhoz a következők sorolhatók: frakcionált kristályosodás magmás kőzetolvadékokból 1500–400 K között; párolgási és szublimációs folyamatok; hidrotermális folyamatok, amelyekben az anyagtranszport vizes oldatokban nyomás alatt és magas hőmérsékleten megy végbe, és az érc alkotóelemeinek kiválása a lehűlés során következik be; metamorfózis, ahol a vulkáni vagy üledékes kőzeteknek a földkéreg mélyebb rétegeiben nagy nyomáson és hőmérsékleten az ásványösszetétele és a szerkezete átalakul. A hőmérsékletfüggő ércképzésre példa lehet

- a FeO átalakulása vas(II)-karbonáttá, illetve magnetittá (Fe_3O_4):



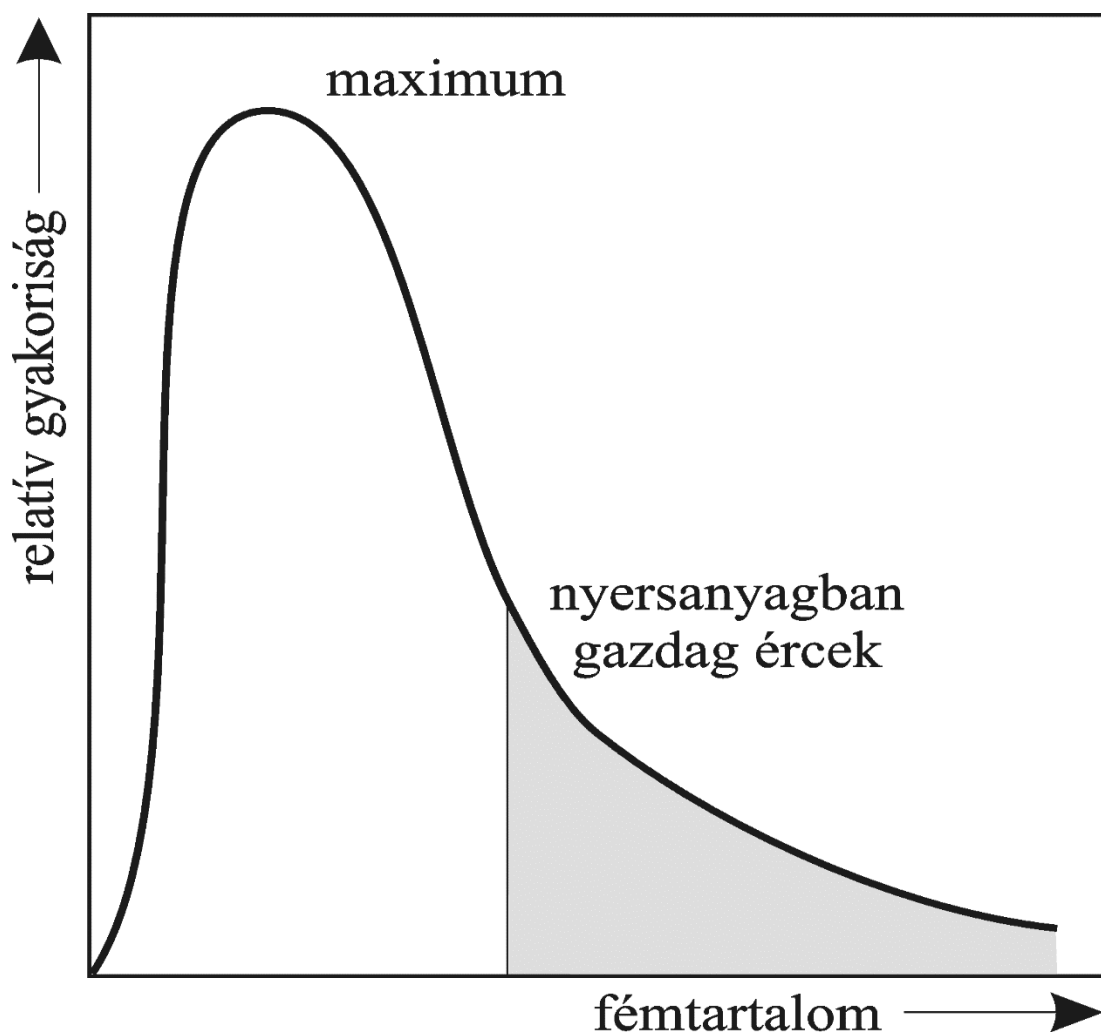
- a kéntelepek képződése
- sók kristályosodása tengervíz bepárlódásakor,
- vas-, arzén-, antimon-, ólom-, cink-, réz-, ezüst- és aranyérctelepek kialakulása szilikátkőzetek hidrotermális folyamataiban.

A *mállásfolyamatokat* fizikai, kémiai és biológiai tényezők válthatják ki. A csapadékban gazdag területeken a szén-dioxid és a vízben oldott oxigén játszik nagy szerepet. A mállás és az azt követő, a csapadék- vagy talajvíz által előidézett oldódási folyamatokban a kőzetekből elsősorban azok az elemek távoznak el, amelyeknek a vegyületei jól oldódnak (alkalifémek). Mállási maradékként gyakran olyan koncentrátumok maradnak vissza, amelyek a fémeket

rosszul oldódó vegyületek formájában tartalmazzák. Ilyen változások felelősek a trópusi vidékeken létrejött bauxittelepekért (AlOOH). A mállásfolyamatok révén számos ion válik szabaddá, s vízben oldódva az óceánokba kerül. Éppen ezért ezen utóbbiakat ma potenciális érclelőhelyeknek is tarthatjuk.

A *redoxifolyamatok* elsősorban az ércképző fémek (Cu, Fe, Mn) földkéregben történő átalakulásában és transzportjában, továbbá a szulfátok szulfidá váló mikrobiológiai redukciójában (nehézfém-szulfidok kicsapódása) játszanak szerepet.

Az idevágó fejtegetések arra utalnak, hogy az elemek gyakorisága és eloszlása a földkéregben sokszínű képet mutat. Arra a kérdésre, hogy mit tekinthetünk ércnek, nem könnyű a válasz. Az elemek eloszlását a természetes nyersanyagokban a **6. ábra** bemutatott görbe segítségével szemléltethetjük. Az elem teljes tömegét az ábra alatti terület adja meg. Jól látható, hogy számos minta koncentrációja az átlagérték alatt marad, és hogy az illető fém gazdaságilag előnyös kinyerése mindenekelőtt az ábra jobb oldalán található ércmintákból lehetséges.



6. ábra. Az elemek eloszlása az ércben

A gazdaságos és nem gazdaságos nyersanyagtartalom közötti határ állandóan változik; a nyersanyagártól és az ércelőkészítés technológiájától függ. Ha az illető elem ára növekedik vagy új, nagy teljesítményű technológiákat alkalmaznak, akkor gazdaságos az alacsonyabb fém tartalmú érc feldolgozása is. Éppen ezért elméletileg a nyersanyagok csaknem korlátlanul rendelkezésünkre állnak abban az esetben, ha az elválasztási módszereket és technológiákat állandóan továbbfejlesztjük, illetve az egyes technológiai lépésekhez, az energiához és a segédanyagokhoz szükséges ráfordításokat megfelelő módon optimálissá tesszük.

Az ércek képződésével járó folyamatok – kétségkívül – napjainkban is lejátszódnak, mégis meg kell jegyeznünk, hogy sebességük a kitermeléshez viszonyítva elenyésző. Néhány elemre (foszfor, kén) az a jellemző, hogy koncentrált előfordulásaik fokozatosan eltűnnek, és geokémiai időtartam alatt diszperz hulladékokká alakulnak át.

2.4 A kémiai evolúció

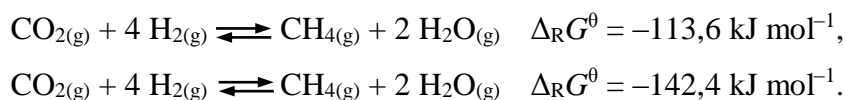
2.4.1 Alapelvek

A Földön létező organizmusok sokfélesége azt a gondolatot sugallja, hogy a biológiailag fontos molekulák, amelyekből az egyes organizmusok létrejönnek, szerkezetüket és tulajdonságaikat tekintve ugyanilyen változatosságot mutatnak. Azoknak a vegyületeknek a száma, amelyekből az egysejtű organizmusok felépülnek, mintegy 5000-re tehető. Csaknem valamennyi biológiailag fontos molekula (*biomolekula*) oligomer vagy polimer, amelyeknek a molekulatömege 10^2 – 10^4 között változik. Bár a bioszférában mintegy 10^{10} különböző vegyülettel számolhatunk, a monomer építőkövek száma nem több, mint 10^3 . Ezeknek a monomereknek a szerkezete bizonyos vegyülettípusokéhoz (pl. aminosavak) nagyon hasonló. Ebből az következik, hogy a variációk csodálatos sokfélesége az állat- és növényvilágban viszonylag kisszámú alapegység kombinációjából vezethető le. Ilyen építőkö egy primitív őszervező is lehetett, amely ma még nem ismeretes aggregációs folyamat révén szervetlen anyagokból keletkezett. A folyamathoz szükséges biomonomerek és biopolimerek azonban minden valószínűség szerint olyan úton jöttek létre, amely tulajdonképpen életjelenségekhez nem kapcsolódott: képződésük tehát tisztán kémiai reakciók révén következett be. Az ezen a területen 1950 óta végrehajtott kísérletek arra utalnak, hogy ez a kémiai evolúció a földfejlődés alatt uralkodó körülmények között lejátszódhatott. A képződött biomolekulák – szerkezetük és specifikus tulajdonságaik alapján – alkalmasak voltak arra, hogy az organizmusokban bizonyos

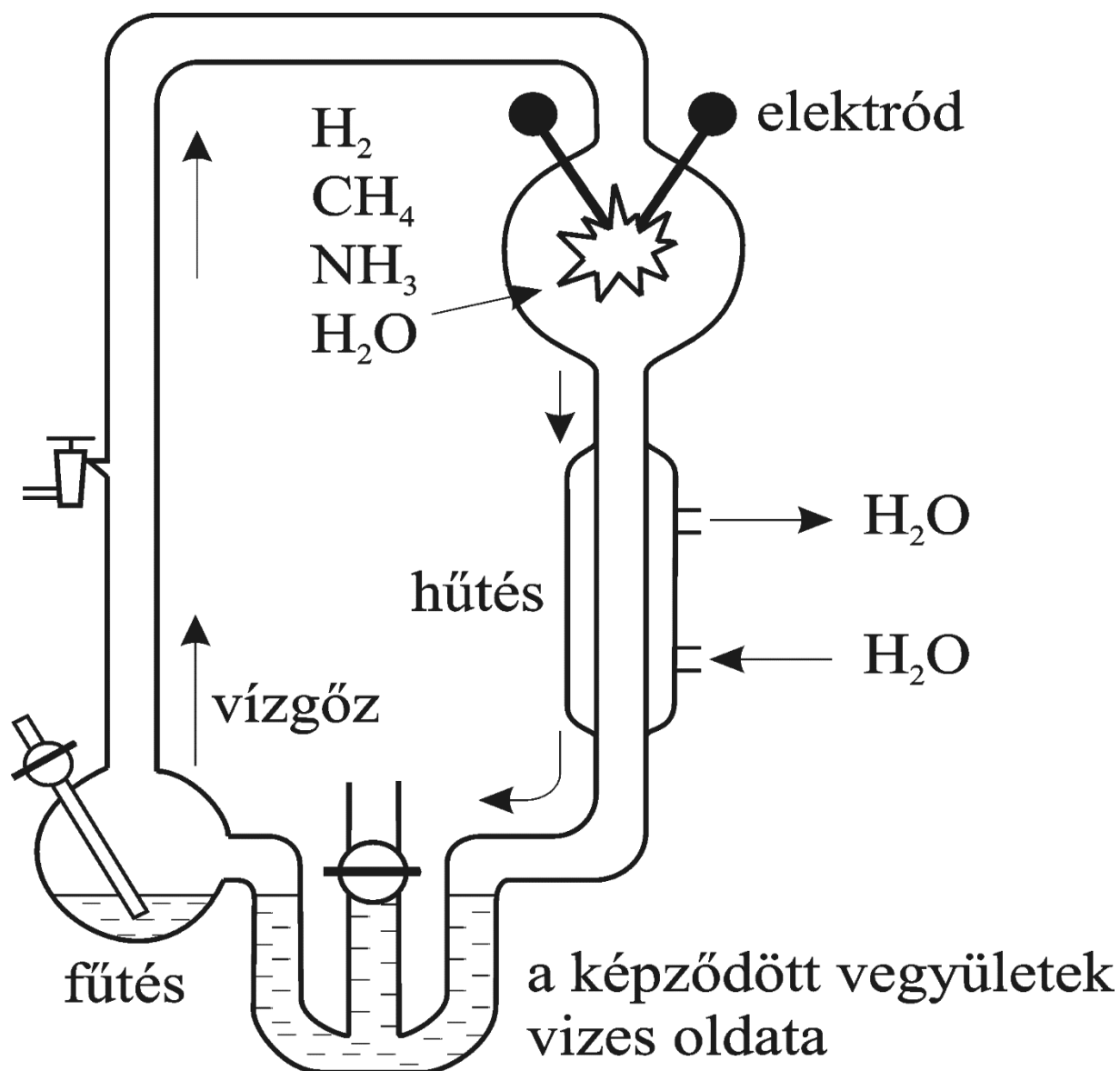
részfunkciókat ellássanak. Egy másik, nem kevésbé lényeges megállapítás az, hogy az organizmusok geológiai időszakok alatt környezetüket természetesen befolyásolták és alakították. Ez különösen az atmoszférára érvényes, mint azt a későbbiekben látni fogjuk, bizonyos mértékig azonban a hidroszférára és a litoszférára is igaz.

2.4.2 A primordiális Föld atmoszférája és hidroszférája

Azt illetően semmi kétségünk nem lehet, hogy a kis tömegszámú elemek, illetve az illékony vegyületek a Földről a világmindenségbe diffundálhattak. Ezért bolygónk az evolúció kezdeti szakaszában mai értelemben vett atmoszférával és hidroszférával egyáltalán nem rendelkezett. A fokozatos lehűlés idején a fizikailag vagy kémiaiilag kötött gázok vulkáni tevékenység hatására vagy a gejzírek működése révén felszabadultak, és a Föld felületére jutottak. Mivel az olvadt vas ebben az időben csak részben volt a földmagban, ezek a gázok és folyadékok vassal, vas-oxidokkal és szilikátokkal érintkezésbe jutottak. Az evolúció ezen stádiumában a vulkáni gázok minden valószínűség szerint elsősorban hidrogént, vízgőzt, szén-monoxidot és kisebb mennyiségben szén-dioxidot, nitrogént és kén-hidrogént tartalmaztak, és a redukáló ősatmoszféra belőlük tevődött össze. Az oxigén az olvadt vassal, továbbá az ásványokkal és a redukáló gázokkal való reakciókban kvantitatíve átalakult, és ennek következtében parciális nyomása az atmoszférában a Föld keletkezése után 2,5 milliárd évvel is gyakorlatilag nulla volt. A felületen kialakult, a Föld belsejéhez képest alacsonyabb hőmérséklet a gázok lehűlését és számos kémiai reakció egyensúlyának eltolódását idézte elő. Az atmoszféra vízgőztartalma kondenzált, s ily módon kialakult az eredetileg ugyancsak redukáló tulajdonságú őshidroszféra. A szén-monoxid és szén-dioxid hidrogenolízise metán képződéséhez vezethetett:



Hasonló reakciók során a dinitrogénből ammónia keletkezhetett, amiből sav-bázis reakcióban ammóniumion képződött. A primordiális Földön uralkodó körülményeket laboratóriumban is megvalósíthatjuk. Az első ilyen modellkísérleteket MILLER az 50-es évek elején Chicagóban végezte el. Az általa használt berendezés sematikus rajzát a **7. ábra** mutatja be. Minthogy a Föld ősatmoszférája erősen redukáló tulajdonsággal rendelkezett, a kísérlet során metánt, ammóniát, hidrogént és vízgőzt vitt a rendszerbe. Energiaforrásként elektromos kisülést használt.



7. ábra. A biomonomerek szintézisére szolgáló Miller-féle berendezés

A kísérleti berendezés adott ideig folyamatosan működött. A keletkezett sárga oldat analízisével a **7. táblázat** felsorolt vegyületeket azonosította. A kísérlet egyik váratlan eredménye az volt, hogy aminosavak a Föld evolúciójának kezdeti szakaszában organizmusok nélkül is keletkezhetnek. A későbbiekben számos hasonló kísérletet végeztek, amelyeknek során bebizonyosodott, hogy ezen az úton purin, pirimidin, cukor, nukleotid, nukleozid és porfirin képződésére is van lehetőség (**8. táblázat**).

Ha az érthető is, hogy a szóban forgó vegyületek szintéziséhez biofil elemekre (C, H, N, O, P, S) és energiára van szükség, ez nem jelenti azt, hogy a szénnek és a nitrogénnek kizárólag metán és ammónia formájában kellett jelen lennie. Biológiai fontos vegyületek valószínűleg csekély kitermeléssel, de keletkeztek. Valószínű az is, hogy néhány reakcióképes vegyület a

biomonomerek szintézisében és azok további reakcióiban meghatározó szerepet játszott. Mivel néhány fontos, telítetlen monomer (formaldehid, hidrogén-cianid) a világűrben is kimutatható, képződésük lehetősége a Földön elegendő mennyiségben, az evolúció kezdeti szakaszában bizonyosnak tekinthető. A formaldehid és a hidrogén-cianid azon legkisebb molekulák, amelyek szenet, hidrogént és oxigént, illetve szenet, hidrogént és nitrogént tartalmaznak. Mivel sok szénhidrát sztöchiometriai összetétele $(\text{CH}_2\text{O})_n$, ezeket formálisan a formaldehidmolekula polimerjeinek tekinthetjük. És valóban, a formaldehid lúgos közegben (CaCO_3 , CaO vagy NH_3) végrehajtott polimerizációjával olyan cukormolekulákat állítottak elő, amelyek 2–6 szénatomot tartalmaznak. A reakciótermékek között ribózt, dezoxiribózt, galaktózt, fruktózt és mannózt azonosítottak.

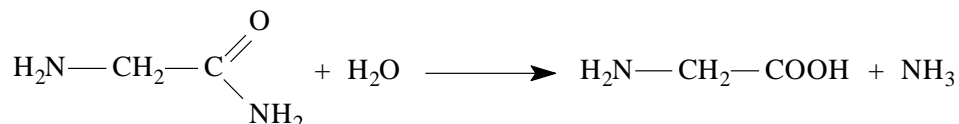
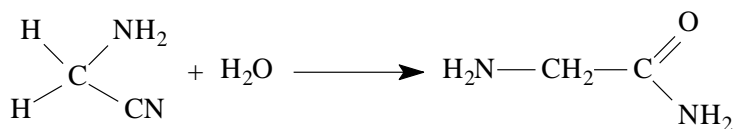
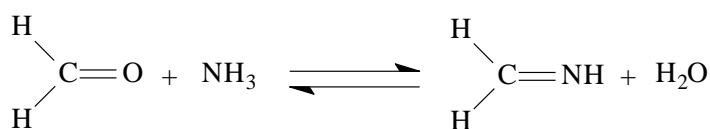
7. táblázat. A Miller-féle kísérlet során keletkezett vegyületek

Vegyület	Kihozatal	
	(μmol)	(az eredeti széntartalom %-ában)
hangyasav (HCOOH)	2330	3,9
glicin ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$)	630	2,1
glikolsav (HOCH_2COOH)	560	1,9
tejsav ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$)	390	1,9
alanin ($\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$)	340	1,7
propionsav ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)	126	0,6
ecetsav (CH_3COOH)	152	0,5
glutaminsav ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$)	6	0,05
aszparaginsav ($\text{HOOCCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$)	4	0,03

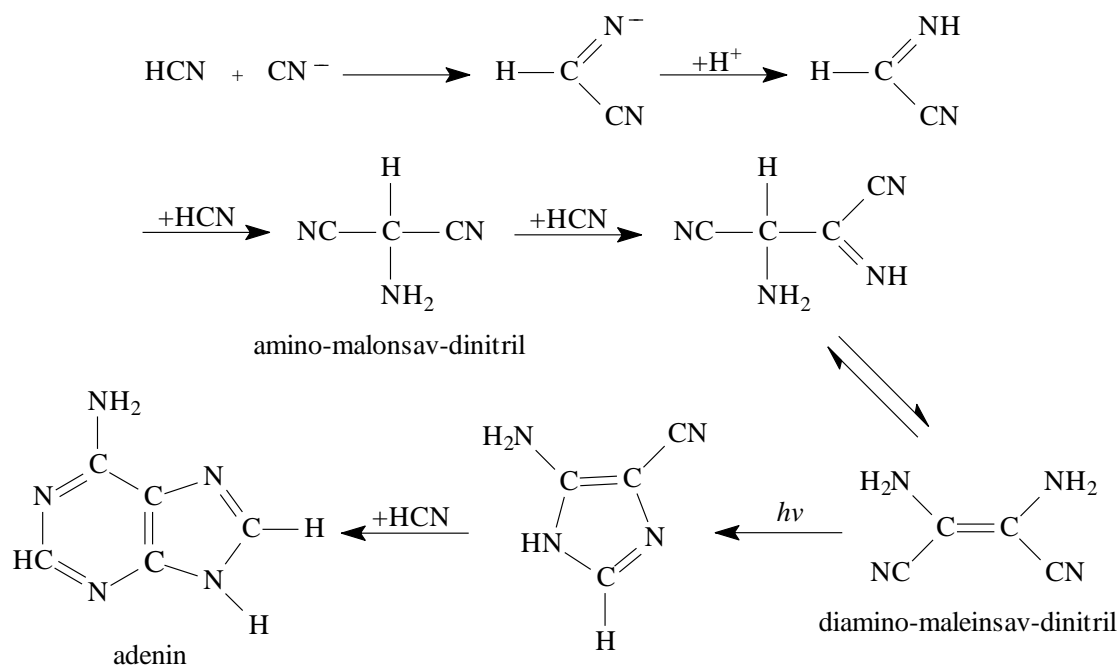
A hidrogén-cianid szerepe csupán az első látásra meglepő, ha arra gondolunk, hogy az organizmusok számára olyannyira veszélyes anyag az élet keletkezésénél alapvető szerepet játszhatott. Kémiai tulajdonságai ugyanis egyértelműen arra utalnak, hogy ezen szerep betöltésére nagyon alkalmas lehetett. A nitrilcsoport hidrolízise – mint ismeretes – karbonsavat eredményez, míg a többszörös kötés révén addíciós reakciók játszódhatnak le, ami végül nagyobb molekulatömegű vegyületeket hoz létre. MILLER erre vonatkozóan olyan reakciómechanizmust javasolt, amely a Strecker-féle aminosav-szintézis mechanizmusához hasonló.

8. táblázat. Biomolekulák prebiotikus szintézise

Vegyülettípus	Vegyület
szénhidrát	glükóz, dezoxiribóz, ribóz
purin	adenin, guanin
pirimidin	uracil, timin, citozin
nukleozid	adenozin
nukleotid	adenozin-mono- és adenozin-difoszfát



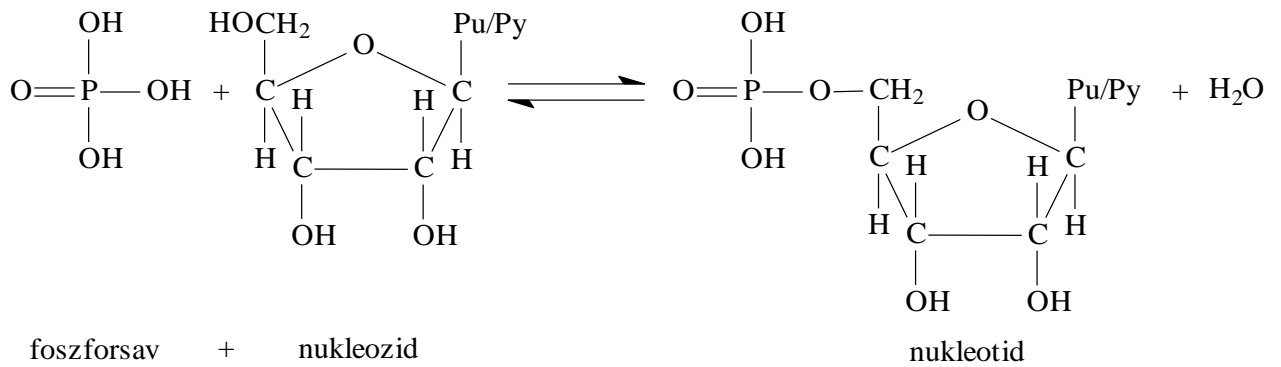
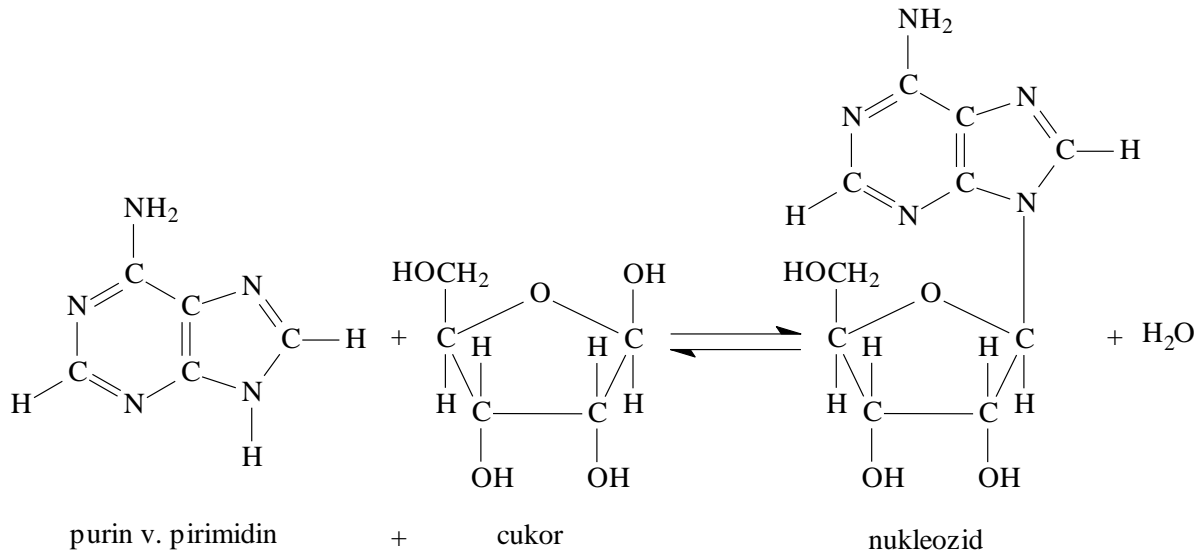
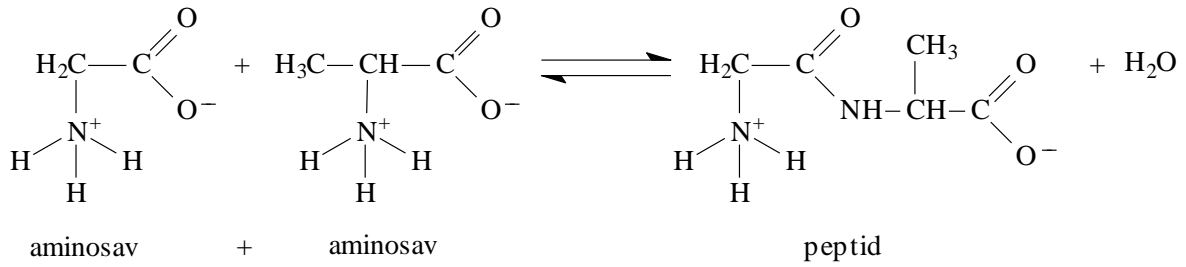
Későbbi kísérletek egyértelműen arra utaltak, hogy hidrogén-cianid polimerizációjával számos biomolekula jöhet létre. A HCN oligomerizációja pl. trimerhez majd tetramerhez vezet, amely utóbbi fotoizomerizáció után újabb hidrogén-cianid-molekula beépülésével adeninné alakul át.

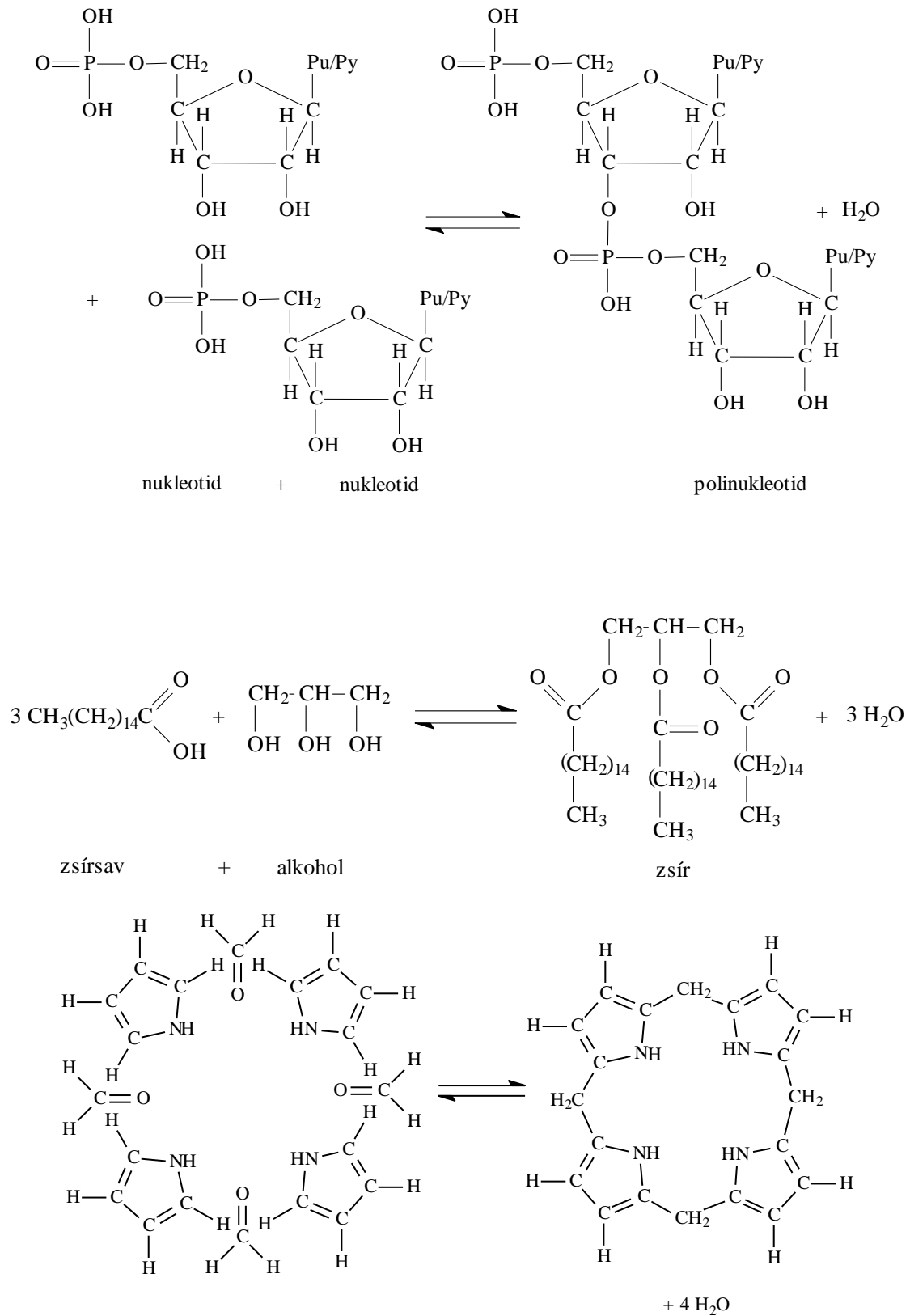


Megjegyzendő azonban, hogy a vázolt mechanizmust minden kétséget kizáróan igazolni még nem sikerült.

2.4.3 A biopolimerek kialakulása

Csaknem valamennyi biológiailag fontos molekula bi- vagy polifunkciós vegyület. Az *esszenciális aminosavak* – mint ismeretes – α -helyzetben szubsztituált karbonsavak; a *szénhidrátokban* OH-csoportokat találunk. Ez azt jelenti, hogy a primordiális biomolekulák képződésük után képesek lehettek arra, hogy hasonló felépítésű vegyületekkel polimerizációs, polikondenzációs vagy poliaddíciós reakciókba lépjenek. Minthogy ezek a szerves vegyületek legalább két funkciós csoportot tartalmaznak, lehetőség adódott láncpolimerek képződésére. Az ilyen vagy hasonló reakciókban keletkezett különböző nagyságú polimerek rendkívül nagy változatosságának kialakulásához ennek megfelelően csupán kisszámú monomerre volt szükség. A monomerek közé olyan vegyületek is tartoznak, amelyek csupán egy funkciós csoporttal rendelkeznek (pl. zsírsavak). A polifunkciós molekulákkal való reakció azonban ebben az esetben is olyan termékekhez vezetett, amelyek további átalakulásra voltak képesek. Az imént bemutatott reakciók számos közös vonással rendelkeznek (**8. ábra**). így pl. lejátszódásuk során gyakran víz keletkezik, és a reakcióirányt víz hozzáadásával megfordíthatjuk. Ily módon a hidrolitikus hasítás lehetőségét is figyelembe véve feltehetjük azt a kérdést, hogy a biopolimerekből mi módon keletkezhetett nagyobb mennyiség.



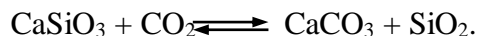


8. ábra. A biomakromolekulák szintézisének lehetséges reakcióútjai

Ismeretes, hogy a kondenzációs reakciók gyakran csak magasabb hőmérsékleten játszódnak le, s ekkor a keletkezett víz gőz formájában eltávozik. A földfejlődés kezdeti szakaszában ilyen feltételezéssel élni kézenfekvő. Az is megfontolható, hogy a képződött víz a rendszer szabadenergiájának csökkenése kapcsán megfelelő partnerekkel gyorsan reakcióba lép. Ehhez olyan reakciópartnerekre van szükség, amelyeknek a vízhez való affinitása nagy (hidrogén-cianid, polifoszfátok stb.).

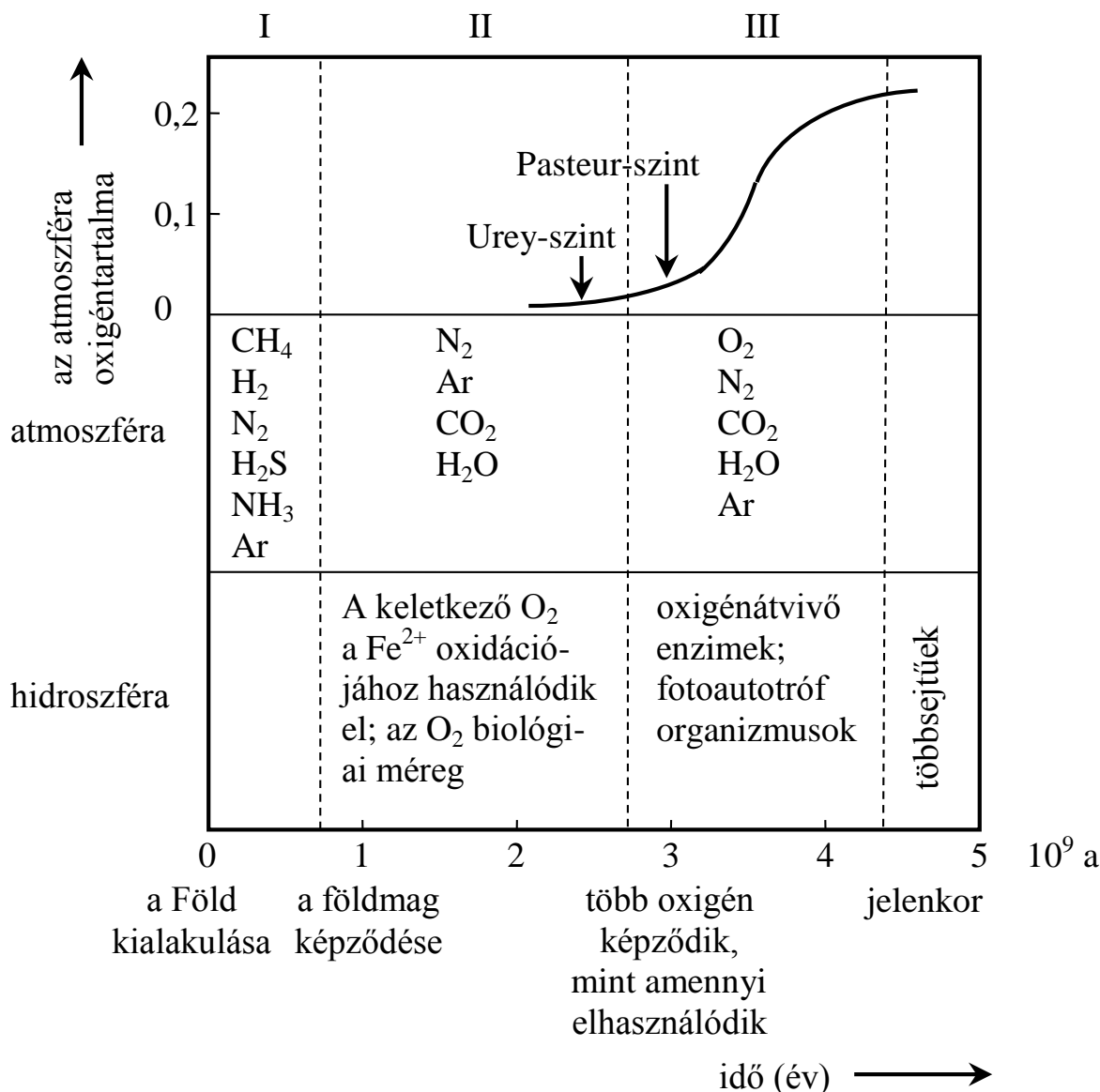
2.4.4 Az atmoszféra fejlődésének második és harmadik periódusa

A földfejlődés korai szakaszában, a kémiai evolúcióval egyidejűleg az olvadt vas a mag felé mozgott. Ily módon a vulkánkitörések eredményeként az atmoszférába kerülő gázok a vassal már nem kerültek érintkezésbe. Tehát oxidációfokuk nagyobb lehetett, s így elsősorban vizet, szén-dioxidot, kén-dioxidot és kisebb mennyiségben dinitrogént és dihidrogént tartalmaztak. Ez az összetétel azonban még mindig eltért a mai gázemissziók összetételétől. Az alkotók közül több csupán rövid ideig tartózkodott az atmoszférában, a vízzel együtt kondenzáltak, s utána az illékony savas oxidok a földkéreg viszonylag bázikus közeteivel reagáltak:



A redukáló komponensek (CH_4 , NH_3) oxidációs folyamatok során oly mértékben alakultak át, amennyiben az erős redukálószer hidrogén parciális nyomása az atmoszférában csökkent. Az oxigénkoncentráció egyidejűleg növekedni kezdett, bár az atmoszféra fejlődésének ezen szakaszában a többihez viszonyítva még mindig jelentéktelen komponens maradt. Az atmoszféra és a hidroszféra evolúciójának sematikus képét a **9. ábra** mutatja be.

Az atmoszféra stacionárius oxigénkoncentrációjának kialakulása 0 tf%-ról a mai 21 tf%-os értékig a földtörténet talányos szakaszai közé tartozik. Az első oxigénnyomok megjelenése vélhetően oxigénvegyületek (H_2O , esetleg CO_2) fotolitikus disszociációjához kapcsolható, kis hullámhosszú ultraibolya sugárzás hatására ($\lambda < 200$ nm). Ez a folyamat önmagát blokkolja, hiszen az oxigén elnyeli az UV-sugárzást, így módon a víz fotolíziséből származó oxigénkoncentráció UREY szerint kevesebb, mint 0,1%-a lehetett a mai atmoszféra oxigéntartalmának (*Urey-szint*).



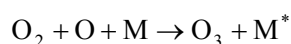
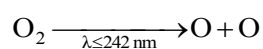
9. ábra. Az atmoszféra és a hidroszféra evolúciójának főbb fázisai

Az atmoszféra evolúciója – mai ismereteink szerint – egy bizonyos stádium után már az organizmusok életfolyamataival kapcsolódott egybe. Az első organizmusok valószínűleg az óceánok sekély parti vizeiben, néhány méter vastagságú, ultrabolya fényt kiszűrő vízréteg alatt fejlődtek ki, és nagy valószínűséggel *anaerob, heterotróf protozoák* voltak, amelyek az életfunkciókhoz szükséges energiát oxigén távollétében fermentációs folyamatokból nyerték; ezek létezése a kémiai evolúció során keletkezett molekulákhoz kapcsolódott. Később *autotróf organizmusok* jöhettek létre, amelyek rendelkeztek azzal a képességgel, hogy külső energiaforrás segítségével egyszerű molekulákból összetett vegyületeket építsenek fel. Ezek először *kemoautotróf*, később *fotoautotróf* szervezetek voltak, amely utóbbiak energiához fotoszintézis révén jutottak, és már oxigént állítottak elő. A fotoszintetikus oxigéntermelés

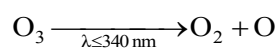
szempontjából a *cianobaktériumok* (kék algák) meghatározó szerepet játszottak. A viszonylag alacsony redoxipotenciálú anyagokból felépülő összetettek oxigénre – érthető módon – nagyon érzékenyek voltak. Fejlődésükre a Földön uralkodó, geokémiai szempontból nem egyensúlyi állapot (O_2 mint oxidálószer, Fe^{2+} és S^{2-} mint redukálószer) meghatározó volt. Az oxigén a vízben oldott vas(II)ionokkal való reakció során átalakult. A folyamat vas(III)-oxidban, illetve szilikátokban gazdag üledékrétegek váltakozó kicsapódásához vezetett. Ezt a hipotézist alátámasztja, hogy a később keletkezett kőzetekben hasonló lerakódásokat nem figyeltek meg. Az atmoszféra oxigéntartalma azonban még ebben a második szakaszban is csak nagyon lassan növekedett.

Amint az első olyan fehérjemolekulák létrejöttek, amelyek a szabaddá váló oxigént a képződés helyéről eltávolíthatták, megkezdődött az atmoszféra kialakulásának harmadik szakasza. Az élőlények elsősorban az óceánokban szaporodtak el. A vas(II)vegyületek oxidálódtak, és az atmoszféra oxigéntartalma állandóan növekedett (**Hiba! A hivatkozási forrás nem található.**), s integy másfél milliárd évvel ezelőtt elérte a mai érték századrészét (*Pasteur-szint*).

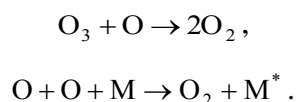
Az oxigén nagy részét még ekkor is az atmoszféra és a földkéreg redukáló anyagai fogyasztották el. A földfejlődés folyamán fotokémiai úton keletkezett molekuláris oxigén mennyiségét $29,8 \cdot 10^9$ Mt-ra becsülik. Ha ezt összehasonlítjuk a mai globális atmoszferikus oxigénmennyiséggel ($1,3 \cdot 10^9$ Mt), akkor arra a következtetésre jutunk, hogy a képződött oxigén 95%-a oxidációs folyamatokban fogyott el, főként a szulfidok szulfátokká és a vas(II)vegyületek vas(III)vegyületekké való átalakulása következtében. A redoxireakciók sorába tartoztak olyanok is, ahol a reakciópartner atomos oxigén vagy ózon volt, amelyek a molekuláris oxigén fotolízise során keletkeztek:



A második reakcióban M a reakciópartner, amely a szabaddá váló energiát felveszi, megakadályozva ezzel az ózon disszociációját. Az ózon képződésének ez a módja a földfelület közvetlen közelében ma alig képzelhető el, hiszen a Nap spektrumának jelentős részét ($\lambda \leq 340$ nm) a felsőbb atmoszférarétegek ózontartalma abszorbeálja:



Az atomos oxigén a molekuláris oxigénnel ismét ózont képez, miközben M a szabaddá váló energiát felveszi, aminek révén bekövetkezik a szóban forgó atmoszféraréteg felmelegedése. A két utóbbi reakció része egy láncmechanizmusnak, amelyet a molekuláris oxigén fotodisszociációja indít el. Láncletörés a következők szerint játszódik le:



Ezek a reakciók nagyon lassan mennek végbe, mivel az atomos oxigén és az ózon koncentrációja az atmoszférában viszonylag csekély.

Az ózonréteg kialakulása előtt az ultraibolya sugárzás teljes spektruma elérte a földfelületet, s ezáltal meglehetősen jelentős mértékű energiaátadás játszódott le. A $\lambda = 220$ nm hullámhosszúságú foton energiája mintegy $9,03 \cdot 10^{-19}$ J, az az energia viszont, ami a legtöbb kémiai kötés felhasadását eredményezi kisebb, mint $7 \cdot 10^{-19}$ J. Az organizmusok ezért addig csak vizes közegben jöhettek létre és léteztek, amíg az atmoszféra oxigéntartalma a mai érték kb. 5%-át el nem érte. Az ózonréteg kialakulása után az oxigénfejlődés fokozódott, mivel az ózonréteg védőhatása következtében a fotoautotróf élőlények elszaporodása az óceánokban és a szárazföldön meggyorsult. Az atmoszféra mai oxigénszintje mintegy $0,35 \cdot 10^9$ évvel ezelőtt jött létre.

A fotoszintézis – mint ismeretes – reverzibilis folyamat, mivel a képződött szénhidrátokat az élőlények energiaforrásként felhasználják, s a légzési és bomlási folyamatokhoz dioxigénre van szükség. Ezen reakciók eredményeként ismét a fotoszintézis kiinduló anyagai – víz és széndioxid – keletkeznek. A szerves szénnek csupán kis része (ma mintegy 0,04%-a) nem oxidálódik, s hagyja el ezáltal a körfolyamatot. Ez különösen a tengeri élőlényekre érvényes, mivel itt az üledékekben a biológiai lebomláshoz kevesebb oxigén áll rendelkezésre.

Az oxigén koncentrációjának a Föld fejlődése során bekövetkezett növekedésére más mechanizmust is javasoltak. Ezen elmélet lényege abban áll, hogy a víz fotolízise során keletkezett hidrogénatomok és -molekulák a világűrbe távoztak, s az ekvivalens mennyiségű oxigén az atmoszférában maradt. Ez az elmélet ellentmondásban van azzal a ténnyel, hogy az ultraibolya sugárzás rövidhullámú tartományát ($\lambda < 200$ nm), amely a víz fotolízisét előidézi, az ózonréteg messzemenően abszorbeálja. Éppen ezért az atmoszféra oxigéntartalmának a víz fotolíziséből származó része a 0,5%-ot aligha lépheti túl.

2.5 A földi élet keletkezésének hipotézise

Élőlényeknek azokat az individuális rendszereket nevezzük, amelyek *reprodukcióna* és *mutációna* képesek, szaporodnak és környezetükhöz szelektíve alkalmazkodnak. Az élőlények termodinamikai értelemben véve a nyitott rendszerek, illetve a disszipatív struktúrák sajátos esetét képezik, amelyek a termodinamikai egyensúlytól távol működnek, és jellemzőjük a magasrendű dinamikus állapot. Az élet keletkezésével kapcsolatban – kezdve OPARIN elméletével – máig számos gondolatmenet és hipotézis született, amelyek magukban foglalják az evolúció gondolatát, annak fizikai-kémiai közelítését, és a *biomakromolekulák önszerveződésének* elméletéből indulnak ki.

Mai biológiai környezetünk egy megközelítőleg 4 milliárd éve tartó evolúció átmeneti eredménye. Az egyetlen atomból ($N = 10^0$) kiinduló fejlődés útja a molekulán ($N = 10^1 - 10^2$), a biomolekulán ($N = 10^2 - 10^4$), a rendszerelemen ($N = 10^4 - 10^6$), a sejten ($N \approx 10^{10}$) át az élő szervezetig ($N \approx 10^{20}$) olyannyira bonyolult, hogy adott organizmus viselkedését atomjainak számából és tulajdonságaiból levezetni lehetetlen vállalkozás (FRAUENFELDER).

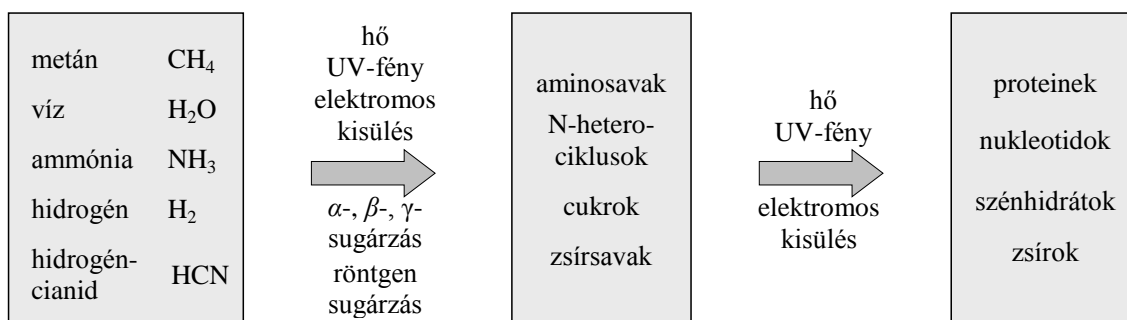
Az élet fejlődése megközelítőleg négy szakaszra osztható:

- a kémiai evolúció,
- a prebiotikus evolúció,
- a biológiai evolúció,
- a társadalmi evolúció.

A *kémiai evolúció* azt a folyamatot jelöli, amelynek során az ősatmoszféra, illetve az őshidroszféra egyszerű anyagaiból kémiai úton, a primordiális Föld viszonyai között rendelkezésre álló energiaforrások felhasználásával összetettebb molekulák, biomonomerek és biomakromolekulák jöttek létre (**10. ábra**).

A *prebiotikus evolúció* szakaszában biomakromolekulákból adott rendszerek önszerveződése következett be. A legfontosabb biomakromolekulák kétségkívül a következők: különböző nukleinsavak és fehérjék, összetett nukleinsavak, amelyek négy különböző nukleotidból állnak, mint pl. a dezoxiribonukleinsav (DNS) és ribonukleinsav (RNS) és képesek arra, hogy információkat tároljanak és közvetítsenek, s ily módon a proteinek szintézisét irányítsák. A nem több, mint 20 esszenciális aminosavból felépülő fehérjék meghatározó szerkezet-, valamint funkcióhordozó szerepet játszanak, és az életjelenségek kapcsán jellegzetes működést mutatnak.

Amikor létrejött az a molekula, amelyik képes volt arra, hogy önmagát pontosan lemásolja, a természet átlépte az élet küszöbét.



10. ábra. A kémiai evolúció feltételezett lépcsőfokai

Azokat a feltételeket, amelyek a különböző biopolimerek véletlen funkcionális együttműködésétől az élő szervezetekre jellemző természetes önszerveződéshez és önreprodukcióhoz szükséges minőségi ugráshoz elvezettek, M. EIGEN az ún. *hiperciklus* elméletben foglalta össze. Az *absztrakt hiperciklus* az információhordozókat (ősnukleinsavak) és funkcióhordozókat (ősenzimek) katalitikus körfolyamattá kapcsolja össze, amely szelekció-, tehát egyben evolúcióképes. A *reális hiperciklus* olyan modellt állít elénk, ahol a nukleinsavak és fehérjék önmásoló egységekké kombinálódnak, amelyek önmagukat szelektíven egyre komplexebb állapotban stabilizálni, a környezetükhöz alkalmazkodni, következőképpen fejlődni képesek.

A még ma is tartó *biológiai evolúció* azután elvezetett az élőlények földünkön tapasztalható sokféleségéhez. Az evolúciónak ez a szakasza a *prokarióták* (anaerob baktériumok mintegy $3,9 \cdot 10^9$ évvel; fotoszintézis-baktériumok mintegy $3,5 \cdot 10^9$ évvel, cianobaktériumok mintegy $3 \cdot 10^9$ évvel, aerob baktériumok mintegy $2,5 \cdot 10^9$ évvel ezelőtt) és az *eukarióták* (egysejtű algák mintegy $2,5 \cdot 10^9$ évvel, makroszkopikus algák mintegy $0,7 \cdot 10^9$ évvel, gerincnélküliek mintegy $0,7 \cdot 10^9$ évvel ezelőtt) megjelenésével kezdődött el. A fejlődés ebben a szakaszban alapvetően a darwini természetes kiválasztódás törvénye szerint haladhatott.

A *társadalmi evolúció*, amely az ember és az emberi társadalom fejlődését jelenti, az eddigi földfejlődés rendkívül rövid szakasza, és egyidejűleg a heterotróf energia- és anyagcsere legújabb eredménye, melynek révén mintegy $3,5 \cdot 10^9$ évvel ezelőtt egy globális energiakrízis áthidalására volt lehetőség. Az a nagy felelősség, amelyet az emberiség a természeti környezet fejlődéséért visel, már abból is nyilvánvaló, hogy az emberi tudás és az ember által alkotott eszközök napjainkban elegendőek ahhoz, hogy a kémiai és biológiai fejlődés irányát és sebességét megszabják, továbbá saját létét és az évezredek alatt kifejlődött civilizációt megsemmisítsék.

3. Az atmoszféra kémiája

3.1. Az atmoszféra szerkezete, összetétele

Az atmoszféra vagy légkör a Földet körülvevő gázburok. Az atmoszféra a Földhöz rendelhető anyag tömegének kevesebb, mint 0,0001 %-át ($5,20 \times 10^{18}$ kg) teszi ki, ennek ellenére meghatározó szerepe van a földi élet szempontjából. Legfontosabb funkciói a következők:

- a Föld hőmérsékletének szabályozója,
- széndioxidforrás a fotoszintézishez,
- oxigénforrás az élő szervezetek energiatermeléséhez (a légzéshez),
- nitrogénforrás (a N_2 természetes és mesterséges átalakítása révén),
- a vízkörforgás közvetítő közege,
- a földi élet „védelmezője”:
 - a kozmikus sugárzás elnyelője,
 - a Nap nemkívánatos sugárzásának elnyelője,
 - a nap hasznos sugárzásának átengedője.

A száraz levegő átlagos összetétele: 78,09% nitrogén, 20,95% oxigén, 0,93% argon, széndioxid, és egyéb nyomgázok: nemesgázok, hidrogén, ózon, szennyező anyagok (**9. táblázat.**)

Átlagos relatív molekulatömege 28,96. A levegőben levő vízgőz mennyisége jelentősen ingadozhat.

Függőleges irányban az atmoszférát különböző tartományokra osztjuk (**11. ábra**).

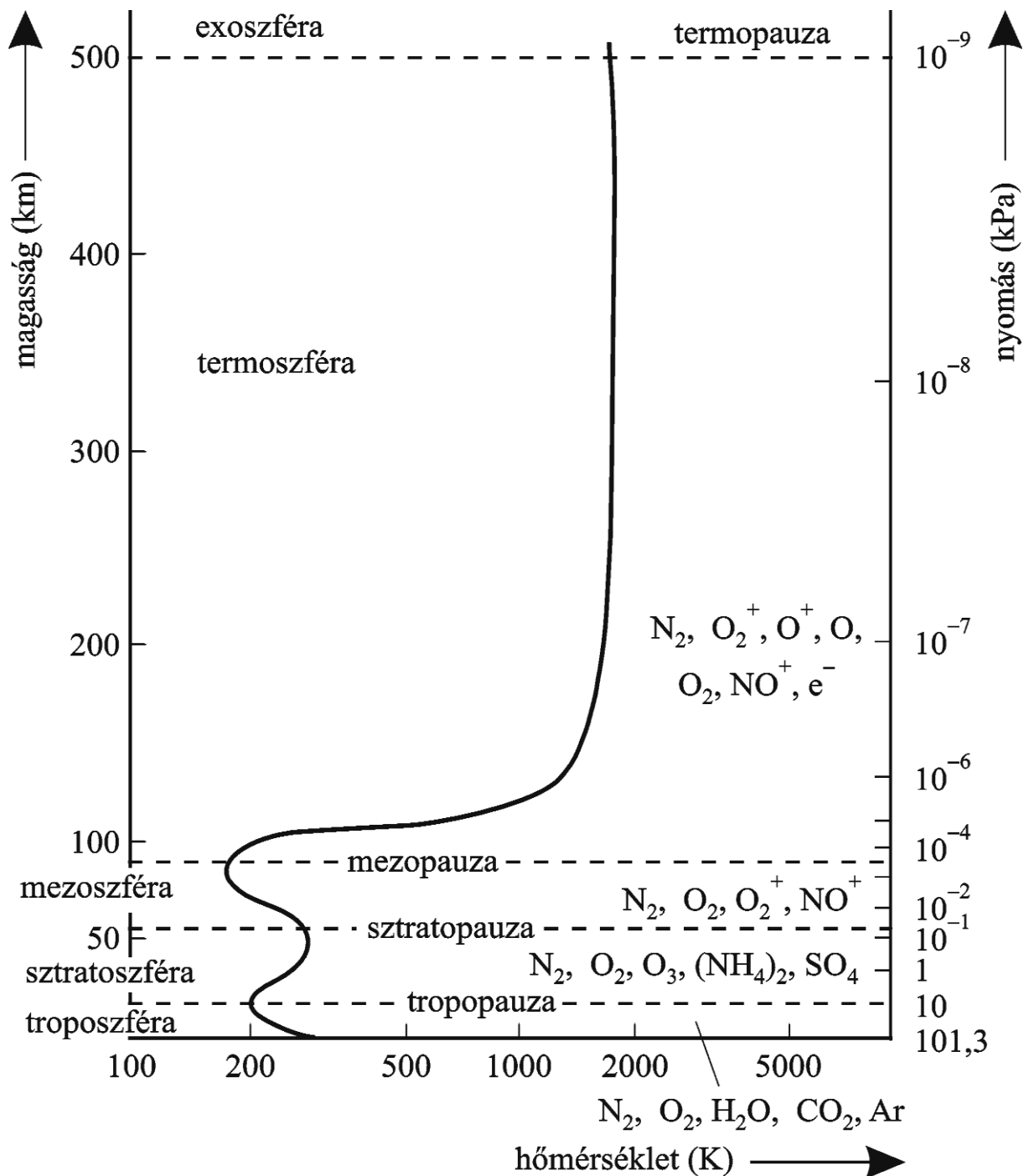
A troposzféra a földfelszín felett kb. 10 km-es magasságig terjed, a légkör tömegének 80%-át teszi ki. A sztratoszférát és a mezoszférát együttesen középső atmoszférának nevezzük. A sztratoszférában található a Földet a világűrből érkező ultraibolya sugárzástól védő ózonréteg. Kb. 50 km-es magasságban erősen megnő az ionos részecskék száma: ez az ionoszféra. E fölött található kb. 100 km-es magasságtól a termoszféra, amelyben jelentős hőmérséklet-növekedés következik be, a hőmérséklet az 1700 °C-ot is elérheti. Az atmoszféra felső határát nem tudjuk pontosan definiálni, az emberiség „felségterületének” a kb. 1000 km-es magasságot tekintjük. Az atmoszféra hőmérséklet-eloszlását a részecskék és a napenergia közötti kölcsönhatás szabja meg: a nagyobb energiájú, rövidebb hullámhosszúságú sugárzás (vákuum-ultraibolya) a légkör

felső részében (a termoszférában) teljesen elnyelődik, az ott lévő részecskéket ionizálja. Az $175 < \lambda < 242$ nm hullámhosszúságú sugárzás az atmoszféra középső részén a nitrogénmolekulákat aktiválja, illetve az oxigénmolekulákat gerjeszti: ez utóbbi teszi lehetővé az ózonképződést.

9. táblázat. A troposféra összetétele

Komponens	Koncentráció (tf.%)	A teljes mennyiség (Mt)	Tartózkodási idő a troposzférában (év)
N ₂	78,082	$3,9 \cdot 10^9$	6 000 000
O ₂	20,9472	$1,2 \cdot 10^9$	4 500
Ar	$9,34 \cdot 10^{-1}$	$6,7 \cdot 10^7$	
CO ₂	$3,50 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^6$	2...4
Ne	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^4$	
He	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^3$	
CH ₄	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^3$	7
Kr	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^4$	
H ₂	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^2$	
N ₂ O	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^3$	200
CO	$1 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^2$	0,2
O ₃	$4 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{2*}$	0,0005...0,1
NO ₂	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^2$	0,002
NH ₃	$6 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^1$	0,01...0,1
SO ₂	$2 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^1$	0,01
C ₂ H ₆	$7 \cdot 10^{-8}$	3,8	0,2
CH ₃ Cl	$5 \cdot 10^{-8}$	4,5	
C ₂ H ₄	$2 \cdot 10^{-8}$	1,0	0,005
CCl ₄	$1 \cdot 10^{-8}$	2,8	10
FCCL ₃	$1 \cdot 10^{-8}$	2,4	50
F ₂ CCl ₂	$1 \cdot 10^{-8}$	2,2	100
H ₂ O		$1,3 \cdot 10^7$	0,03

* Az atmoszféra teljes ózontartalmának 5–10%-a



11. ábra. Az atmoszféra szerkezete

Az atmoszféra hőmérséklet-gradiensének (a hőmérséklet magassággal való változása) a szokásostól való eltérését (vagyis, hogy a földfelszíntől távolodva erősen csökken a hőmérséklet, majd újra egy meleg levegőréteg következik) hőmérséklet inverzióknak nevezzük. Ennek az a következménye, hogy a második meleg levegőréteg a függőleges irányú anyagáramlás szempontjából záróréteggént működik. Környezetkémiai szempontból lényeges, hogy így a földközeli forrásokból a légkörbe jutó szennyező anyagok nem hígulnak fel. Részben

ez az oka a füstködök kialakulásának is a troposzféra alsó rétegeiben, ahol topográfiai és meteorológiai hatások révén alakul ki időlegesen hőmérséklet inverzió.

Az atmoszférában a nyomás a magassággal exponenciálisan csökken, ami leírható az alábbi képlettel

$$p_h = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}$$

ahol p_h és p_0 a h magasságban ill. a tengerszinten mérhető nyomás, M a levegő átlagos relatív molekulatömege, g a nehézségi gyorsulás, T a hőmérséklet és R az egyetemes gázállandó. Ez természetesen azt is jelenti, hogy a komponensek koncentrációja is ennek megfelelően változik, azaz exponenciálisan csökken a magassággal. A jelenség a tengerszint feletti nagyobb magasságokban légzési problémákat okozhat. A nyomás (komponenskoncentráció) csökkenése a kémiai átalakulások kinetikáját is befolyásolja.

A troposzféra összetétele időben és térben változik természeti folyamatok (vulkáni tevékenység, természeti katasztrófák), illetve emberi beavatkozás (energiatermelés, ipari tevékenység) hatására. Az energiatermelés következtében például a légkör szén-dioxid tartalma 0,029 tf%-ról mára 0,038%-ra (380 ppm) nőtt, és hasonló arányú a szén-monoxid, a kén-, vagy a nitrogénvegyületek koncentrációjának változása is.

Az atmoszféra fontos komponenseit képezik a nem gáz halmazállapotú anyagok, a lebegő szilárd vagy cseppfolyós részecskék. Átmérőjük 10^{-6} – 10^{-1} mm között van, a molekuláris méretű részecskéktől a gyorsan kiülepedő részecskékig terjed. A levegőben szuszpendált részecskék mennyisége nagyon széles koncentrációtartományban változhat; a sarki jégtakarók, vagy az óceánok közepe felett kevesebb is lehet, mint $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, de egy porviharban vagy erdőtüzeknél elérheti a $30\,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ értéket is. Egy átlagos városi levegőben $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ körüli mennyiségben fordul elő. Forrásuk természetes folyamat, illetve emberi tevékenység lehet (**10. táblázat**).

10. táblázat. Az atmoszférába jutó, vagy ott keletkező, nem gázhalmazállapotú részecskék mennyisége

Forrás	Mennyiség (Mt/év)
<i>Természetes források</i>	
talaj, mállástermékek	50-100
erdőtüzek	3-150
tengervízpermet	300
vulkáni tevékenység	25-150

<i>Gáz halmazállapotú emisszióból</i>	
szulfát H ₂ S-ből	130-200
ammónium-szulfát ammóniából	80-270
nitrát nitrogén-oxidokból	60-430
szénhidrogének (terpének)	75-200
<i>összesen</i>	773-2200
<i>Emberi források</i>	
közvetlen emisszió (füst, por)	10-90
<i>Ipari és egyéb gázokból</i>	
szulfát SO ₂ -ből	130-200
nitrát nitrogén-oxidokból	30-35
szénhidrogének	15-90
<i>összesen</i>	185-415
<i>Teljes kibocsátás</i>	958-2615

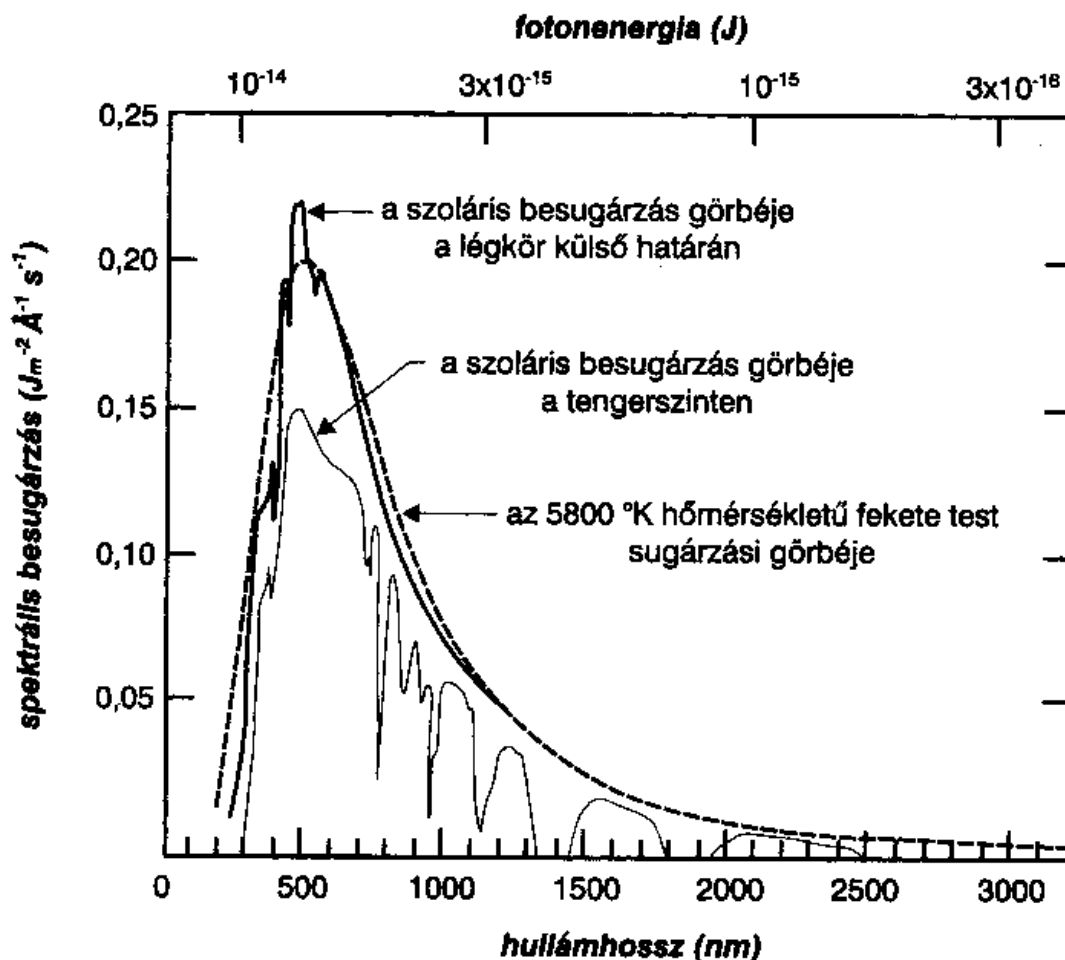
A lebegő részecskék lényeges szerepet játszanak a fényszóródásban (szóródásnak fény a több irányba való visszaverődést nevezzük). Általában a durva, egyenetlen felületeken szóródik a fény, így a légkörben pl. a porszemcséken, vízcseppeken, jég- és sókristályokon, szennyező anyagokon. A fényszóródás mértéke (s) a

$$s = \frac{128\pi^5 r^6}{3\lambda^4} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1}$$

képlettel leírható (ahol r és m a részecske sugara és szórási együtthatója és λ a megvilágító fény hullámhossza). Tekintettel arra, hogy a fényszóródás mértéke $1/\lambda^4$ arányos (a látható tartományban a kék fény jobban szóródik, mint a piros) naplementénél ezért látjuk pirosnak az ég alját tiszta időben, vagy ezért kék az ég.

3.2. A Föld energiaháztartása

A Föld állandó energiaforrása a Nap, sugárzási teljesítménye $3,8 \times 10^{26}$ J/s. A Földre jutó napsugárzás energiasűrűsége (a napállandó) $S_0 = 1370 \pm 8$ J/sm². Ebből kiszámítható, hogy a Földet közel állandó értékű sugárzási energia éri, $5,44 \times 10^{24}$ J/év. A Nap ultraibolya, látható és infravörös tartományban sugározza fényét. A napsugárzás spektrális összetételét (energiaeloszlását a hullámhosszának függvényében) mutatja a **12. ábra**.

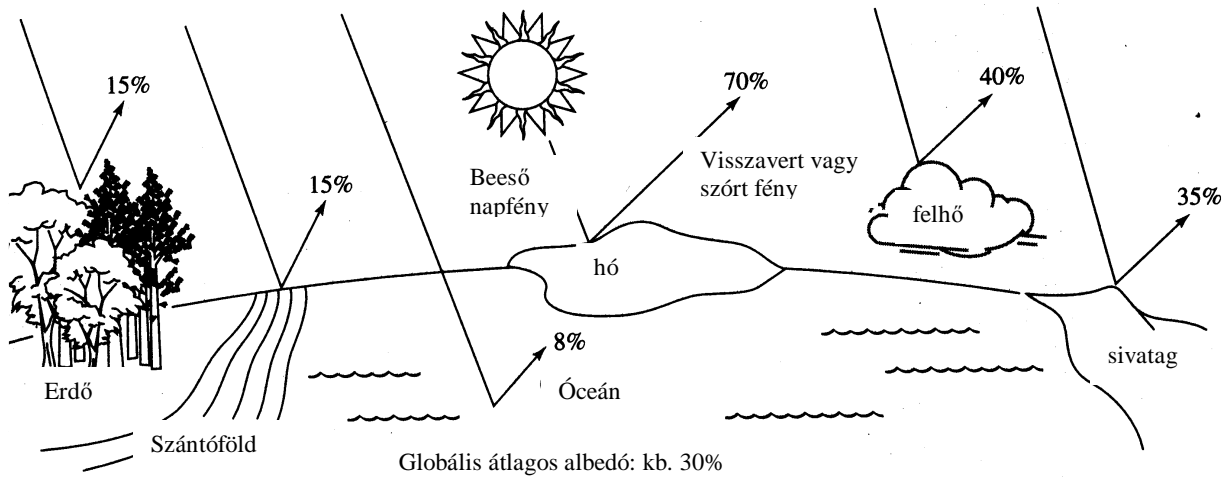


12. ábra. A napsugárzás energiaspektruma a légkör tetején és a tengerszinten

Az atmoszféra komponenseivel (oxigén, ózon) való kölcsönhatás következtében az élőlényekre káros ultraibolya sugárzás ($\lambda < 290$ nm) teljes egészében elnyelődik, ami azt is jelenti, hogy a földfelszínre érkező sugárzás spektrális összetétele eltérő lesz az atmoszféra határán mérhető spektrális eloszlástól.

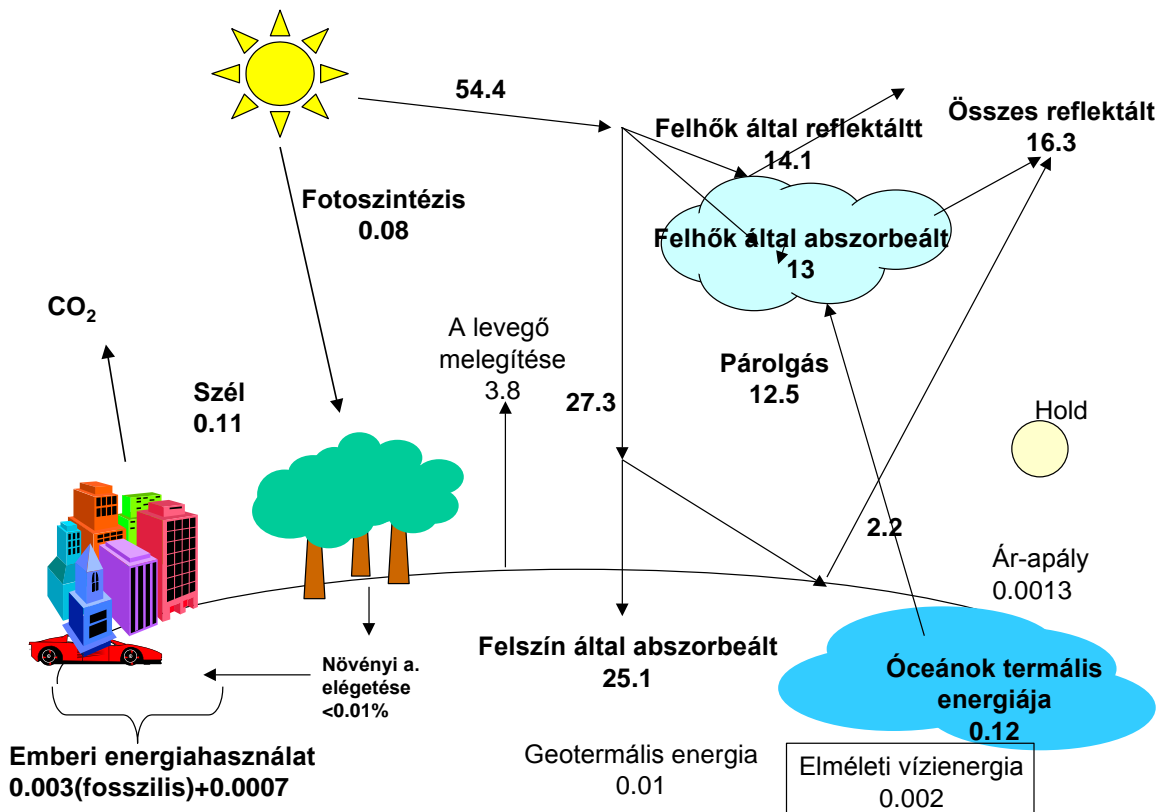
Az atmoszférába jutó napenergiának átlagosan 30,5%-a spektrális összetételének megváltozása nélkül visszajut a világűrbe. A beeső napenergia ezen visszavert hányada az **albedo**, amelynek kb. 85%-át az atmoszferikus albedo (**szóródás** a felhőkön, az atmoszféra gáz halmazállapotú összetevőin, aeroszolon), 15%-át pedig a földfelszínről **visszavert** napsugárzás teszi ki. A felületek albedóját erősen befolyásolja a színük (a világosabbak több fényt vernek vissza, míg a sötétek többet nyelnek el). A több fényt elnyelő felületek erősebben felmelegednek (több hőt sugároznak vissza). A fekete aszfalt albedója pl. 3%, ami nagyon kicsi, könnyen felmelegszik, míg a hó albedója 45-85% lehet, vagyis a sugárzás nagy részét visszaveri, a felülete hideg marad. Néhány példát mutat vissza-erődésre a **13. ábra**. A visszaverődés nem okoz semmiféle

változást sem a fényvisszaverő tárgyban, sem az elektromágneses hullámban (nem változik a visszaverő tárgy hőmérséklete, sem a sugárzás hullámhosszúsága, csak az iránya).



13. ábra. A különböző felszíni elemek albedója

A napsugárzás 24,5% az atmoszféra felső rétegeiben (főleg a sztratoszférában) nyelődik el (abszorpció). A teljes sugárzó energia földfelszínre érkező mintegy 45%-t elnyeli a felszín (óceánok, szárazföld, jégfelületek). A Föld energiamérlegét szemlélteti a 14. ábra.

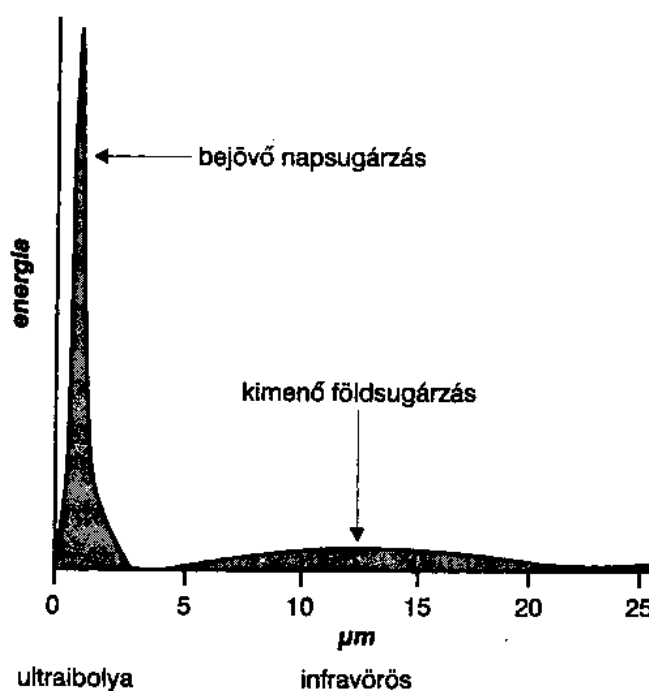


14. ábra. A földfelület-atmoszféra rendszer energiaháztartása (az energiaáram 1020 kJ/év egységekben)

Az atmoszféra és a földfelszín által abszorbeált fényt azután az adott közeg kisugározza, ekkor azonban a spektrális összetétele megváltozik. Zömében ez is visszajut a világűrbe. Az energia (globális) megmaradásának elvén elfogadhatjuk azt, hogy a Földet elérő (beleértve az atmoszférát) és a Földet elhagyó energia mennyisége megegyezik. Ellenkező esetben ugyanis vagy fel kellene melegednie, vagy ki kellene hűlnie a Földnek. Az energiaforgalmazás szempontjából is fontos tény, hogy a testek nemcsak elnyelik az elektromágneses (fény) sugárzást, hanem maguk is bocsátanak ki (emittálnak). A Föld egészére vonatkozóan annyit, amennyit korábban abszorbeáltak.

A sugárzó testek sugárzásának energiaeloszlása és hullámhosszája függ a sugárzó test hőmérsékletétől. A **15. ábra** a bejövő napsugárzás és a kimenő földsugárzás hullámhossz szerinti eloszlásgörbéjét mutatja. A Nap nagyon magas hőmérséklete miatt a rövidhullámú (ultraibolya és látható fény) tartományában, míg az alacsonyabb hőmérsékletű földfelszín a hosszuhullámú (infravörös) tartományban sugároz.

Az atmoszféra és a földfelszín által elnyelt energia egy része a felszíni vizek elpárolgását eredményezi, ezáltal (különösen az óceánok környezetében) jelentős energiatranszportot hoz létre. Az óceánokban és az atmoszférában lejátszódó hőtranszport a hőenergia földfelületen való eloszlásának alapvető folyamatát képezi. Ennek köszönhető, hogy a földfelszín hőmérséklete (földrajzi elhelyezkedéstől, évszaktól, napszaktól függően) viszonylag szűk tartományban, -90°C -tól $+60^{\circ}\text{C}$ -ig változik. A földfelszín átlagos hőmérséklete 287 K (14°C).



15. ábra. A bejövő napsugárzás és a kimenő földsugárzás hullámhossz szerinti eloszlása

A tárgyalt energiaáramok összehasonlítására tartalmaz adatokat a
11. táblázat.

11. táblázat. Energiaáramok és felhasználások

Energiaáram és felhasználás	Energiaáram (10 ²⁰ kJ/év)
A Nap által kisugárzott energia a világmindenségbe	1,17·10 ¹¹
A Föld által befogott energiaáram	54,4
A Föld klímáját és bioszféráját lényegesen befolyásolja	38,1
A vizek elpárologtatására jutó rész	12,5
Szélenergia	0,109
A fotoszintézis által elhasznált	0,084
A Föld belsejéből sugárzó energiaáram	0,010
Az emberiség energiafelhasználása	0,0037
A fosszilis tüzelőanyagokból nyert energia	0,00297
Az árapályok és tengeráramlások energiaárama	0,0013
Az emberiség által elfogyasztott élelmiszerek energiatartama	0,00019

Az adatokból látszik, hogy a napsugárzásnak mintegy két milliárdomod része éri el a Földet. Érdeemes megjegyezni, hogy az emberiség teljes energiafelhasználása ennek csak mintegy 0,01 %-a.

3.3. A légkörben lejátszódó fotofizikai és kémiai folyamatok

A fény és az anyag kölcsönhatása eredményezhet szóródást vagy rugalmatlan ütközés, fényelnyelést.

A fény elemi egységeinek a fotonoknak az energiája megadható a jól ismert képlettel

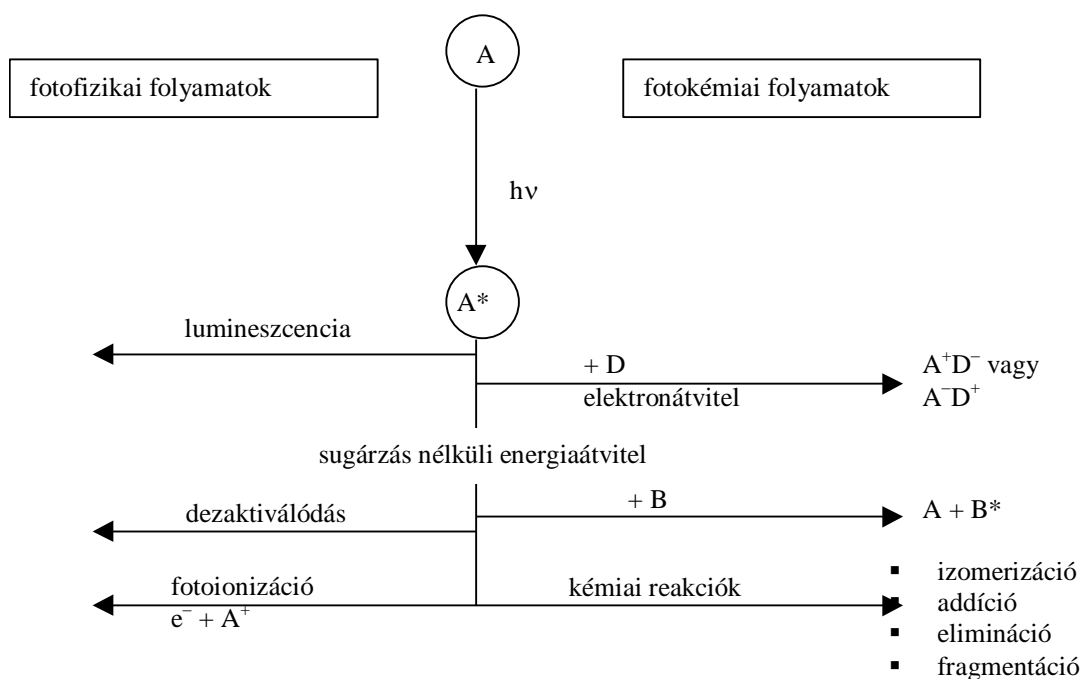
$$E = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

(E a foton, mint részecske energiája, ν és λ a foton, mint sugárzás frekvenciája ill. hullámhossza, h a Planck-féle állandó és c a fény terjedési sebessége)

Fényelnyelés hatására az anyagok energiatartalma megnövekszik. Az anyag, ha diszkrét részecskékből áll alapállapotból gerjesztett állapotba kerül. A bekövetkező fényabszorpció mértékét a Lambert-Beer törvénnyel írhatjuk le, az abszorbancia (A) a beeső fény intenzitása és az anyagon áthaladó fény intenzitása hányadosának tízes alapú logaritmus, egy adott hullámhosszágon arányos az abszorbeáló anyag koncentrációjával (c), és az elnyelő réteg vastagságával (l):

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon(\lambda) \times c \times l,$$

ahol $\varepsilon(\lambda)$ az adott anyagra jellemző anyagi állandó, a moláris abszorbanciája. Amennyiben az így szerzett többletenergiát a molekula a szerkezet átalakulása nélkül veszíti el, fotofizikai folyamatokról beszélünk, a fotokémiai reakciók pedig alapvető szerkezeti változással járnak. A lehetséges folyamatokat foglalja össze a **16. ábra**.



16. ábra. Fény hatására bekövetkező lehetséges folyamatok.

Érdeemes megemlíteni néhány fontos törvényszerűséget. Minden egyes elnyelt foton csak egyetlen részecskét képes egy lépésben aktiválni (Stark-Einstein törvény).

A fotonabszorpció hatásosságát a folyamat kvantumhasznosítási tényezője (ϕ) jellemzi, amely az egy foton által előidézett átalakulások számát adja meg:

φ =átalakult molekulák száma/elnyelt fotonok száma

A Stark-Einstein-törvénynek megfelelően a primer fotokémiai folyamatok kvantumhasznosítási tényezője maximum 1 lehet, azonban előfordul, hogy a gerjesztést követő termikus reakciókban jóval több termékmolekula keletkezik: az így értelmezett kvantumhasznosítási tényezőt termék (vagy teljes) kvantumhasznosítási tényezőnek nevezzük (például az ózon képződése.)

3.3.1. Az üvegházhatás

A Föld energiaháztartásának megfelelően a napsugárzás (F) energiaáramának az albedó (a) által csökkentett mennyiségének meg kell egyeznie a Stefan-Boltzmann törvény által kiszámítható kisugárzásával az alábbiak szerint

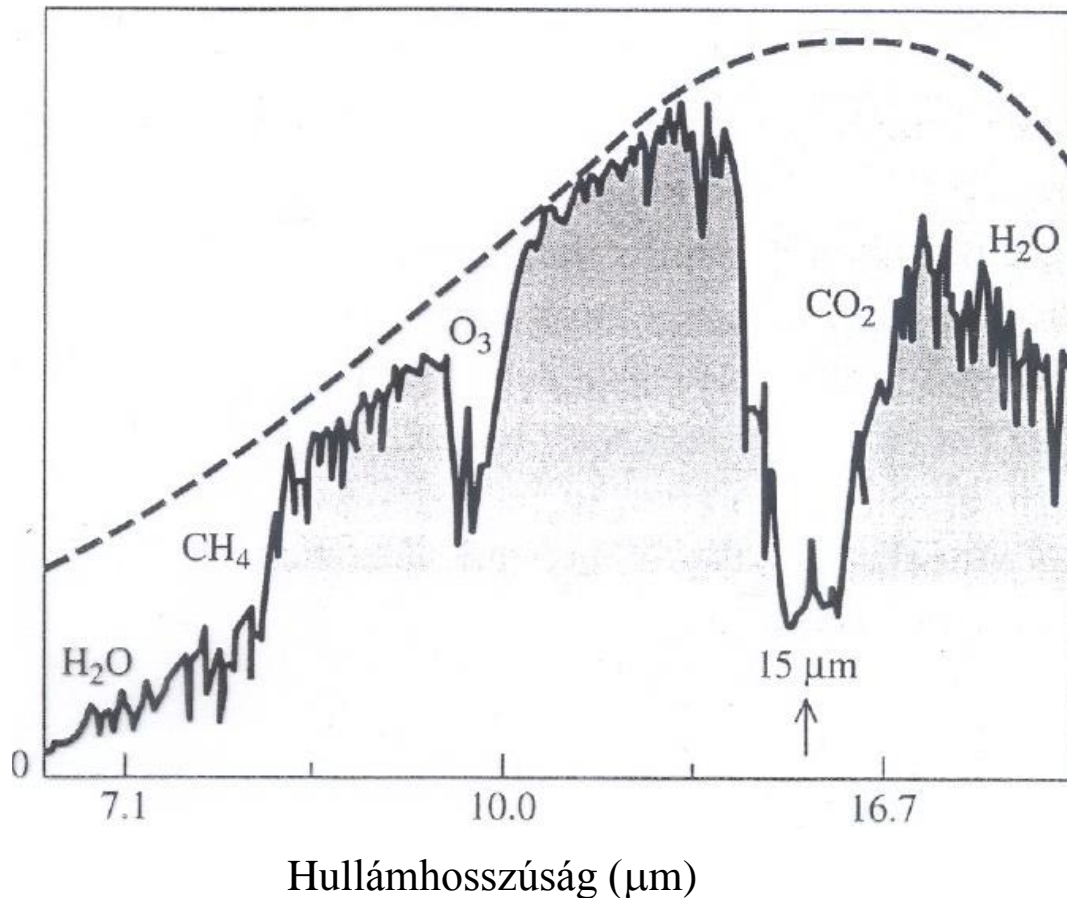
$$4\pi \cdot R^2 \cdot s \cdot T_e^4 = F(1 - a) \cdot \pi \cdot R^2$$

ahol R a föld főkörének sugara, s a Stefan-Boltzmann állandó, és T_e a sugárzó „fekete test”, jelen esetben a Föld egyensúlyi hőmérséklete. Az így kiszámítható hőmérséklet 256 K (-17 °C) ami éppen 32 K-el alacsonyabb, mint az atmoszféra alján mért átlagos hőmérséklet. A jelenség oka az üvegházhatásnak nevezett fotofizikai folyamat, amit a **17. ábra** szemléltetünk.

A légkör alsó rétegeiben jelen lévő levegőkomponensek, a nitrogén, az oxigén és nemesgázok kivételével szinte mind képes elnyelni az infravörös (hő)sugárzást. Ennek következtében a légtér átlagos energiatartalma megnövekszik, aminek következtében felmelegszik. (Az elnevezés onnét ered, hogy az éjszakai órákban még a rosszul szigetelt üvegházban belül is melegebb a légtér, mint a környezetében kívül, mert a növények párologtatása és légzése miatt lényegesen nagyobb a vízgőz és a széndioxid koncentrációja az üvegházban).

Az üvegházhatás természetes jelenség. Nélküle nem lenne élet a Földön. A életet lehetővé tevő hőmérsékleti sáv nagyon keskeny az univerzumban fellelhető hőmérsékleti skálán. A Naptól távol eső bolygók (Neptunusz) hőmérséklete -53 °C, míg a Vénusz 460 °C-os. Ha a világűrben létező hőmérsékleti végletek (a csillagközi tértől a szupernóváig) egy egyenesen helyeznénk el (egy °C = egy milliméter), akkor ez az egyenes többszázezer kilométer hosszú lenne, melyen az életfeltételeket biztosító sáv kb. 10 centiméteres.

Intenzitás



17. ábra. A földfelszín elhagyó, mért sugárzás intenzitása (folytonos vonal) és az üvegházhatású gázok jelenléte nélkül várható intenzitás (szaggatott vonal).

A folyamat alapvetően hozzájárult a meglévő élet kialakulásához bolygónkon. Az emberi tevékenység hatására azonban megnövekedett az üvegház hatású gázok koncentrációja a légkörben. Számolni kell azonban azzal, hogy a természet „teszi a dolgát” nem hazudtolva meg a fizika törvényszerűségeit. Üvegházhatású gázok kibocsátásával természetesen a kívánatosnál nagyobb lesz a földfelszín hőmérséklete (részletesebben a globális felmelegedés kapcsán).

3.4. Kémiai átalakulások az atmoszférában

Az atmoszféra kémiai szempontból bonyolult, többkomponensű rendszer, amelyben kb. 50 vegyület több száz egyensúlyi folyamatban vesz részt. Kémiai viselkedésére jellemző, hogy a részecskekonzentráció kisebb, mint a kondenzált szférákban és ez a földfelszíntől távolodva

csökken. A napsugárzás által gerjesztett részecskék sokféle reakcióban részt vehetnek – jellemzők a különféle gyökreakciók, fotokémiai reakciók.

A légkörben lejátszódó reakciók kiváltója elsősorban a napsugárzás, ezért a vegyületek leggyakrabban fotokémiai reakciókban alakulnak át. Természetesen nemcsak fotokémiai, hanem termikus reakciókban (hő hatására lejátszódó) is lejátszódhat az atmoszféra vegyületeinek átalakulása. A reakciókban részt vehetnek molekulák, vagy a belőlük zömében fény hatására, illetve egyéb reakciókban keletkezett gyökök.

A reakciók egy része homogén, zömében gázfázisban játszódik le, de lejátszódhatnak a légkörben kondenzált folyadékcseppekben is (pl. savas eső kialakulása). Más típusú reakciók két fázis határán játszódnak le (pl. a levegő és aeroszol részecskék felületén), ezek a heterogén reakciók.

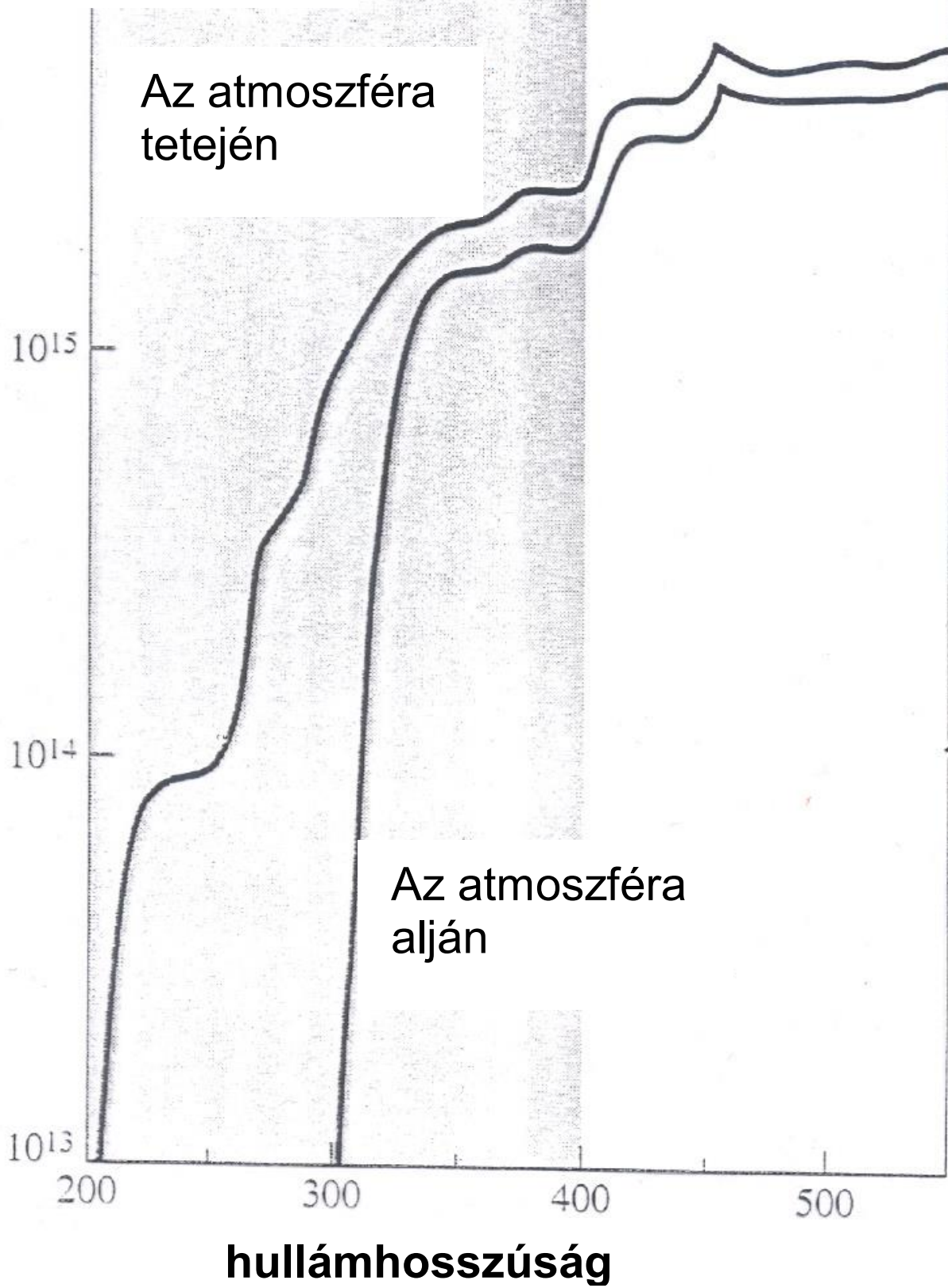
A fotokémiai reakciókat csak a reakcióban részt vevő részecske által abszorbeált foton válthatja ki. A fotonok által közölt energia az esetek egy részében nagyobb, mint az egyes reakciók aktiválási energiája, sőt sok esetben a kémiai kötések disszociációs energiáját is meghaladja. A környezetben lejátszódó fotokémiai reakciók vizsgálatánál figyelembe kell vennünk, hogy a gerjesztő fény a földfelületen a $290 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ tartományban áll rendelkezésre, ez azt jelenti, hogy a kötésfelhasításra csak azon vegyületek esetében van lehetőség, ahol a kötési energia ennek a hullámhossztartománynak megfelelő.

3.4.1. Az oxigén és az oxigénvegyületek reakciói

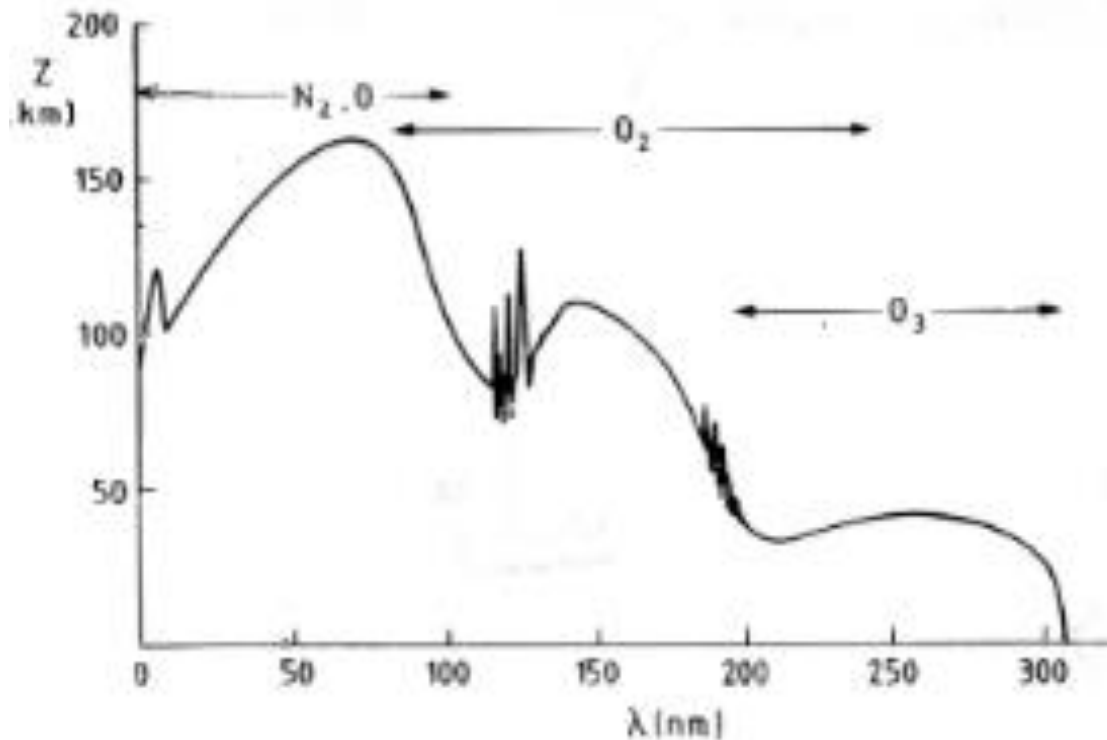
Az a tény, hogy a napsugárzás intenzitása lényegesen (nagyságrendekkel) nagyobb az atmoszféra tetején, mint alján, azt mutatja, hogy a fényszóródáson kívül még fényelnyelési folyamatoknak is le kell játszódnia (**18. ábra**). Az ábrán jól látszik, hogy már 300 nm hullámhosszúságnál is mintegy két nagyságrenddel kisebb a fény intenzitása a felszínen, mint az atmoszféra tetején.

A **19. ábra** légkör fényelnyelését ábrázolja. A kép a felső légkörben lévő főbb napsugárzást elnyelő anyagok kombinált abszorpciós spektrumát mutatja, vagyis a hullámhosszúság függvényében azt a magasságot jelzi, ameddig a napfény megfelelő része lejut. A 200 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú sugárzást már az ionoszférában és a mezoszférában lévő nitrogén N_2 , O - atomok és a molekuláris oxigén (O_2) kiszűri. A 200 és 320 nm közötti sugárzás lejjebb jut a sztratoszférába (50 km alá), ahol a legtöbbet az ózon (O_3) nyel el. Végezetül a 320 nm-nél nagyobb hullámhosszúságú fény eléri a földfelszínt.

intenzitás

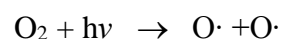


18. ábra. A napsugárzás spektrális megoszlása az atmoszféra tetején és a föld felszínén



19. ábra. A légkör fényelnyelése különböző magasságokban

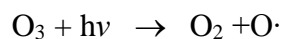
A sztratoszférában a három oxigénatomból álló oxigénmódosulat, az ózon akkor keletkezik, ha oxigénatom oxigénmolekulával lép kölcsönhatásba. A folyamatot a múlt század 30-as éveiben Chapmann már jól értelmezte. Az általa javasolt mechanizmus szerint a folyamatot a



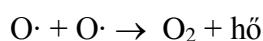
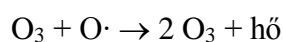
fotokémiai reakció indítja. Az oxigénmolekula bomlásához $\lambda < 200$ nm hullám-hosszúságú fény szükséges, a napsugárzásban lévő ilyen energiájú fényt már a sztratoszféra oxigéntartalma elnyeli. A keletkező oxigénatomokból oxigénmolekulákkal történő



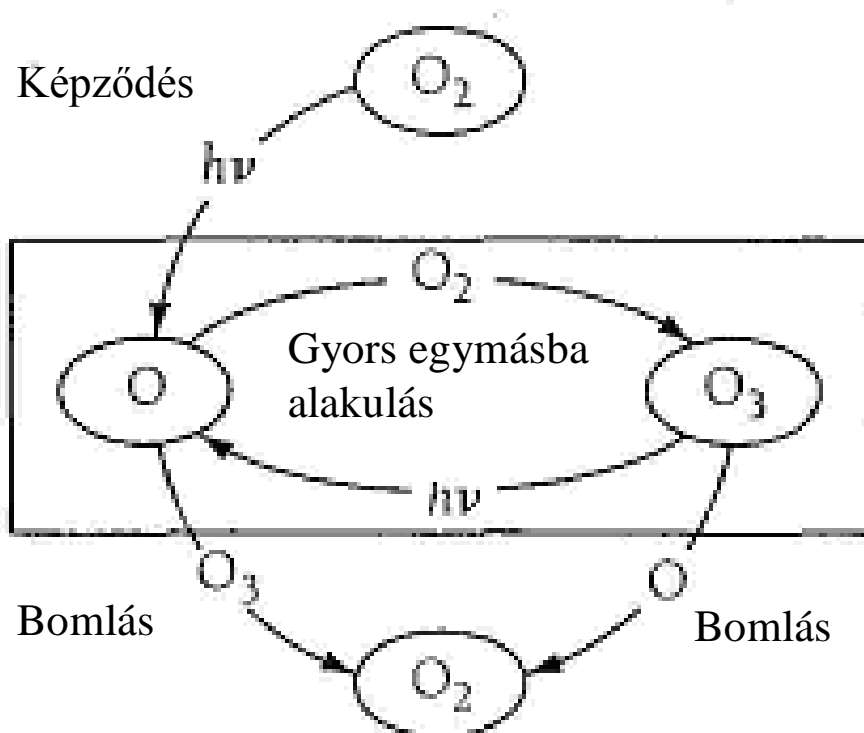
hármastükközés során keletkezik az ózon. A harmadik ütközőpartner a felszabaduló energia elviteléhez szükséges. A keletkező ózon a



fotokémiai lépésben szétesik. Az ózonnak csekély mértékű fényelnyelése van az infravörös és a látható tartományban is, de számottevő mértékben a 300 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú fényt nyeli el, az ultraibolya tartományban $\lambda=254$ nm az abszorpciós maximuma. Ez azt jelenti, hogy az ózon nyeli el a napsugárzás számunkra káros UV-C tartományba eső sugarait is. Többek között ez a tulajdonsága tette lehetővé a maihoz hasonló szárazföldi élet kialakulását. A lánc lezáródásának lehetséges lépései a



reakciók, amiben hő termelődik.

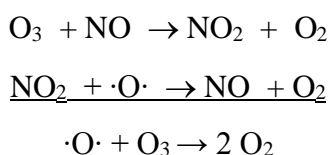


20. ábra. A Chapman-féle mechanizmus sematikus ábrázolása

Az ózonciklussal (20. ábra) együtt járó UV sugárzás hőenergiává való átalakulása részben hozzájárul a sztratoszférában tapasztalható hőmérséklet inverzióhoz (a magassággal a hőmérséklet csökkenése egy szakaszon növekedik). A sztratoszférában mért

ózonkoncentrációk átlagosan 25-30%-kal kisebbek, mint az a fotokémiai képződési reakciók alapján várható. Ez olyan kémiai folyamatok következménye, amelyek gyorsítják az ózon átalakulását kétatomos oxigénmolekulává, vagy a gerjesztett oxigénatommal való reakciójuk következtében meggátolják az ózon képződését, vagy fogyasztják az oxigén atomokat. Ezek közül néhány ciklikusan visszaképződik, és katalitikusan bontják az ózont. Ilyen katalizátorok lehetnek a troposzférából a sztratoszférába kerülő gázok (NO, H₂O, CH₄, CO, CH₃Cl) és a gerjesztett oxigénatomok reakciójával keletkező gyökök, a nitrogén-monoxid (NO), hidrogéngyökök (H·), hidroxilgyökök (·OH), illetve az atomos klór.

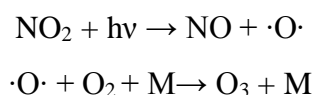
Példaképpen szolgáljon a



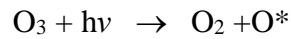
reakciósor.

Az ózon sztratoszférikus koncentrációjának mérésére a Dobson által javasolt mérőszám (egység) szolgál, ami az ózon UV fény elnyelőképességén alapul. Ezek szerint egy Dobson egység (DU) megegyezik a 0,01 mm vastagságú, standard állapotú (0 °C hőmérsékletű atmoszférikus nyomású) ózonréteg fényenyelő képességével. A felettünk lévő ózonréteg sokéves átlagértéke mintegy 300 DU „vastagságú”, azaz a földfelszínen mindössze 3 mm-es réteget alkotna. A földrajzi szélességtől függően változik átlagkoncentrációja: a trópusok fölött 260-280 dobson, a 60. szélesség magasságában 380-400 dobson. A sztratoszférikus ózon koncentrációja természetes körülmények között is nagymértékben ingadozik (napszakos és évszakos ritmusok, valamint szabálytalan változások figyelhetők meg). A már ismertetett Lambert-Beer törvény alapján azonban könnyen belátható, hogy ez ténylegesen az ózonkoncentráció mérőszáma a sztratoszférában, hiszen a sztratoszféra vastagsága nem változik.

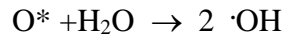
Lényegesen kisebb koncentrációban azonban a troposzférában is képződhet ózon természetes úton. Leggyakrabban a NO₂ fotokémiai bomlása (**21. ábra**) során képződő O-atom révén.



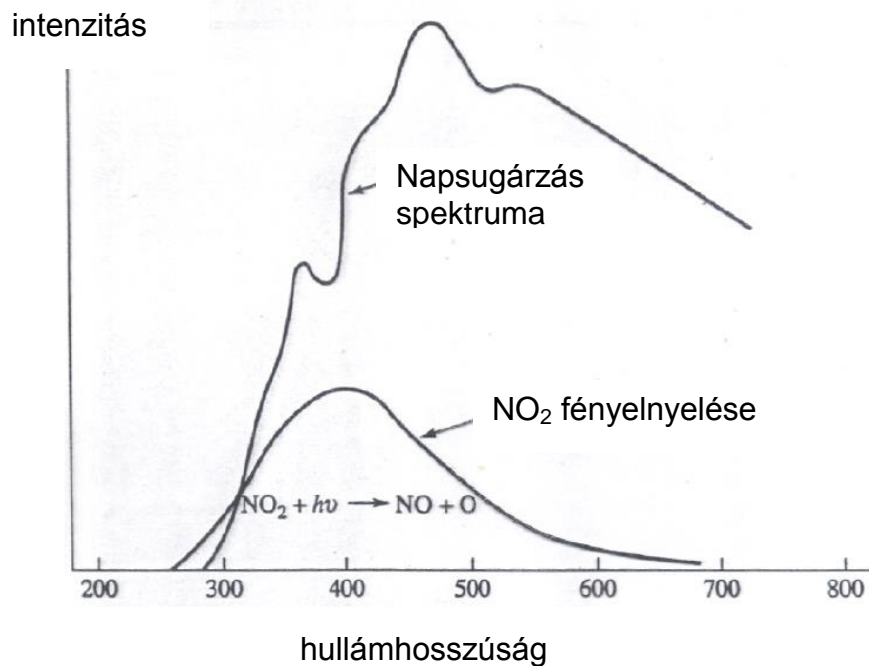
A troposzférát nagyon kicsiny hányadban elérő 300 nm körüli UV sugárzás hatására a



képződő gerjesztett állapotú O-atom többek között reagál a levegőben jelenlévő vízgőzzel a

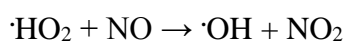
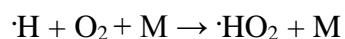
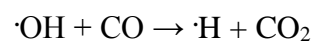


reakcióban és belőle nagyon reakcióképes szabad gyök keletkezik.



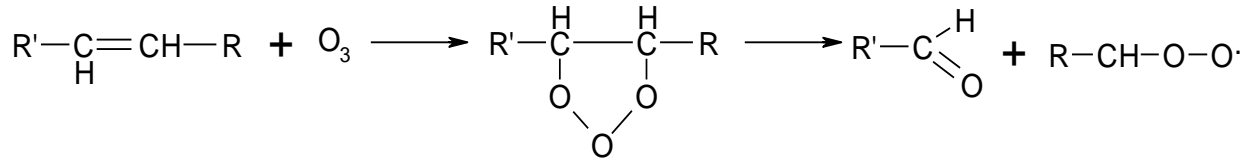
21. ábra. A NO_2 fényelnyelése

A szabad gyökök olyan molekularészletek, amelyeknek a külső elektronhéján párosítatlan elektron van, és ezáltal nagyon reakcióképesek. Általában igaz, hogy a reakcióképesség a szabad gyök méretének növekedésével csökken. A képződő OH-gyök többféle anyaggal reagálhat, és például az alábbi reakciósorban

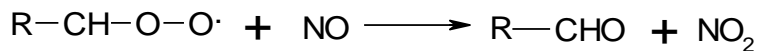


visszaképezheti az ózon forrásául szolgáló nitrogén-dioxidot.

Az ózon molekuláris reakcióban is hatékonyan reagál az atmoszféra szennyezőivel. Telítetlen szénhidrogéneket például az egészségre és a természetre sokkal károsabb hatású oxigéntartalmú vegyületté (alkohol, aldehid, keton, sav) képes oxidálni,

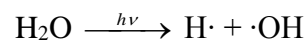


és a képződő szerves peroxi-gyök akár visszatermelheti forrását a nitrogén-dioxidot:

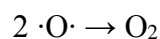
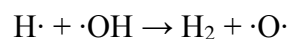


3.4.2. A vízmolekula reakciói

A vízmolekulák csak nagy energiájú fotonokat ($\lambda < 190 \text{ nm}$) képesek elnyelni. A rövid hullámhosszúságú sugarakkal való kölcsönhatás a víz H–O kötésének felbomlásához vezethet, amely során hidrogénatom és hidroxilgyök keletkezik:

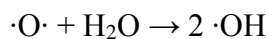


A földtörténeti korok során ennek, illetve az ezt követő reakcióknak fontos szerepe lehetett az atmoszféra oxigéntartalmának kialakulásában (a mai szint 0,1%-áig):



azonban a mai atmoszféra összetétele szempontjából nincs jelentőségük, hiszen ilyen hullámhosszúságú sugárzás már a sztratoszférában elnyelődik.

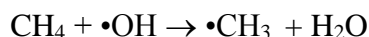
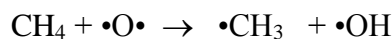
A troposzférában található anyagok kémiai viselkedését gyakran a hidroxilgyökkel való reakciójuk határozza meg. Ennek forrása a sztratoszférából a (pl. troposzférába diffundált ózon bomlásából keletkező) oxigénatomok és a vízmolekula reakciója.



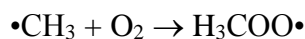
A hidroxilgyök aztán számos vegyülettel reagálhat, további gyökreakciókat indukálva, többek között szén-monoxiddal, szerves vegyületekkel. A hidroxilgyök igen erős oxidálószer, előfordul a fotokémiai füstködben, jelentősen hozzájárul a szmog erős korróziós hatásához.

3.4.3. Szénvegyületek reakciói

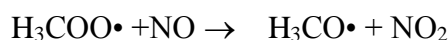
Az oxidációs reakciók egy jelentős hányada a már tárgyaltak szerint képződő O-atomhoz, ózonhoz vagy OH-gyökhöz kapcsolódik. Egy egyszerű példán, a gyakran előforduló metán oxidációján bemutatva az átalakulás első lépésében



C-centrumú szabad gyök képződik, ami gyorsan elreagál a levegő oxigénjével



és peroxigyökök képez. A peroxigyök számos anyaggal reagálhat, a korábbiakban bemutatottakhoz hasonlóan például



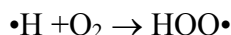
vagy a peroxikémiában jól ismert Russel-reakcióban



alakul oxigyökké, ami azután szétesik



aldehidet és H-gyököt szolgáltatva. A H-gyök a levegő oxigénjével

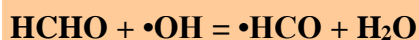
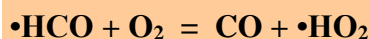


hidroperoxi gyököt ad.

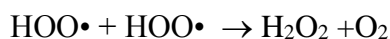
A formaldehid molekulák 338 nm rövidebb hullámhosszúságú sugárzás hatására elbomlanak és további gyökök képződnek.



A képződő formilgyök és molekuláris oxigén reakciójának eredménye szén-monoxid és hidroperoxi gyök, de a formaldehid hidroxilgyökkel reagálva is képezhet szén-monoxidot.

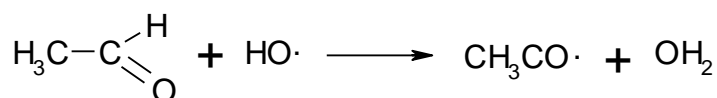


Az $\bullet\text{OH}$ és hidroperoxi gyökök rekombinálódhatnak például a

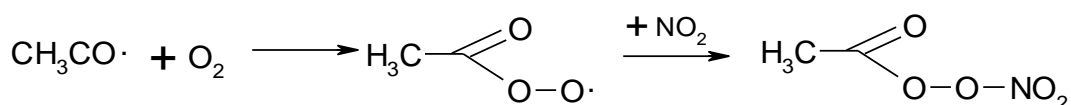


reakciókban, vagy a levegőben lévő anyagok hosszú sorával reagálhatnak.

Jellegzetes atmoszférikus átalakulás az acetaldehid révén keletkező



oxigyökre való molekuláris oxigénaddíciót követő reakció

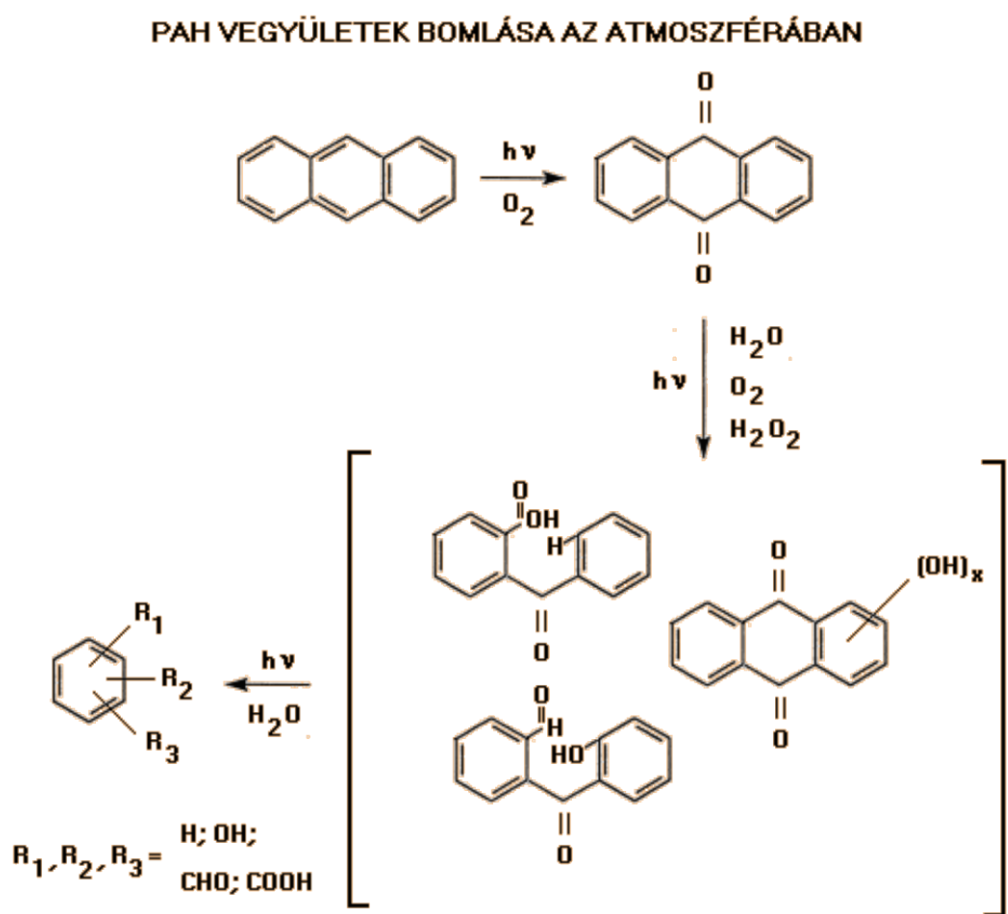


ami a bioszférára nagyon veszélyes anyag, a peroxi-acetilnitrát képződését eredményezi.

A levegőben nagyon kicsiny koncentrációban jelen lévő szabad gyökök a szénvegyületek átalakítása mellett az egyéb levegőkomponensekkel is reagálnak.

Az atmoszférikus átalakulás alól még az igen stabilis polikondenzált aromás (PAH) vegyületek sem kivételek. A PAH vegyületek hidroxil gyökökkel gyorsan reagálnak, felezési idejük mindössze néhány óra. A nitrogén-oxidok jelenlétében lényegesen lassabb kb. 100 napos felezési idővel mutagén hatású nitro-PAH vegyületek alakulhatnak ki. Ózonnal szemben igen ellenállóak, a reakciók felezési ideje több száz nap.

A PAH vegyületek leggyorsabban fény hatására néhány óra alatt elbomlanak, különösen a részecskén adszorbeáltak (22. ábra).



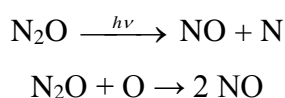
22. ábra. PAH vegyületek bomlása az atmoszférában.

3.4.4. Nitrogénvegyületek reakciói

Bár a molekuláris nitrogén az atmoszféra fő komponense, fotokémiai reakciói az oxigénmolekulához képest csak alárendelt szerepet játszanak. Ennek oka a N–N kötés nagy

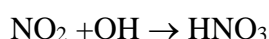
disszociációs energiája, ennek megfelelő hullámhosszúságú fény ($\lambda < 169$ nm) csak az ózonzóna felett található.

A nitrogén atmoszférikus kémiája szempontjából a legfontosabb szerepet az oxidjai játsszák (NO, NO₂). A *nitrogén-monoxid* jelentős mennyiségben keletkezik, ha elektromos kisülés (pl. villámlás) közben molekuláris nitrogén és oxigén reagálnak. A troposzférában (biológiai denitrifikációs folyamatok következtében) jelen lévő N₂O is forrása lehet a nitrogén-monoxidnak, rövid hullámhosszúságú fényre lépve, vagy oxigénatomokkal reagálva NO-dá bomlik.

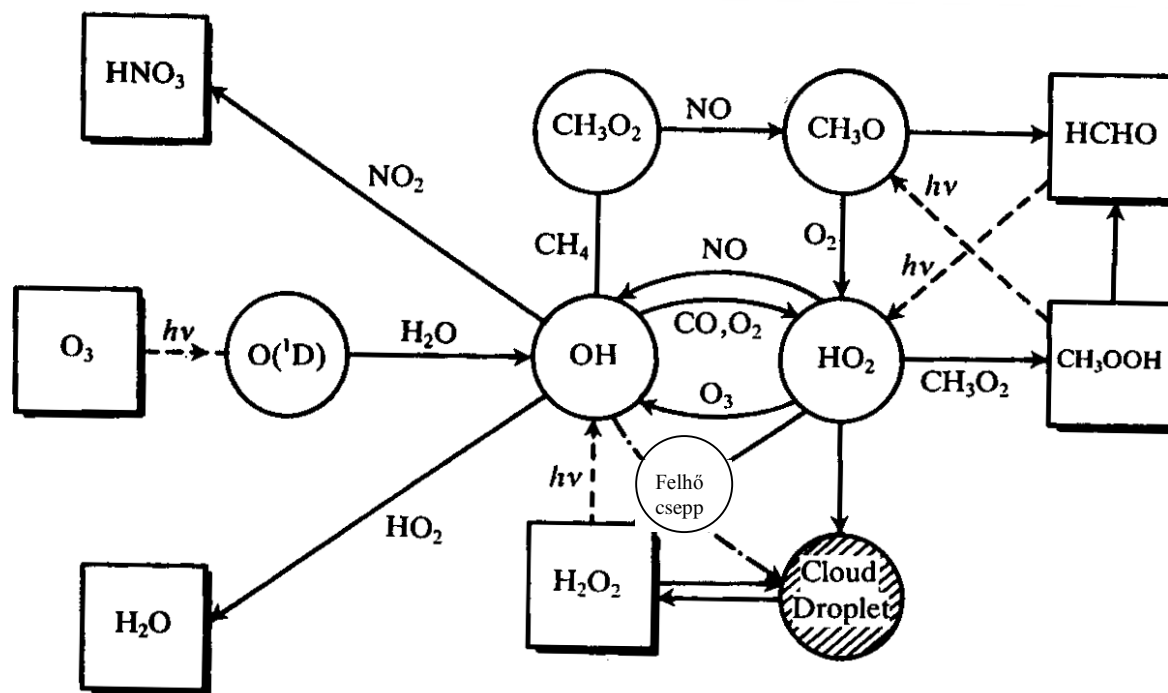


A nitrogén-monoxid aztán oxidálószerekkel való reakciók során (oxigén, ózon, gyökök) nitrogén-dioxiddá alakul, ez azonban rendkívül instabil, fény hatására gyorsan lebomlik NO-ra és O atomra. Ezeknek a reakcióknak fontos szerepe van a *fotokémiai szmog* kialakulásában.

A nitrogén-oxidok eddig tárgyalt reakcióin túl lejátszódhat a salétromsavvá való



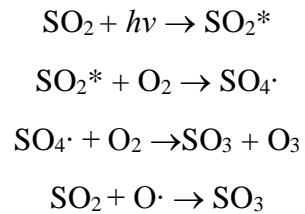
oxidáció is. A **23. ábra** egy összefoglalását adja az átalakulásoknak.



23. ábra. Szénvegyületek oxidációja és a nitrogénvegyületek átalakulása az atmoszférában

3.4.5. Kénvegyületek reakciói

Oxidációs reakciók játszódhatnak le a kénvegyületekkel is, mint például



A bemutatott átalakulások (kísérve heterogén átalakulásokkal) jelentősen hozzájárulnak a savas esők kialakulásához.

4. A hidroszféra kémiája

4.1. A hidroszféra összetétele, a víz szerepe és körforgása a természetben

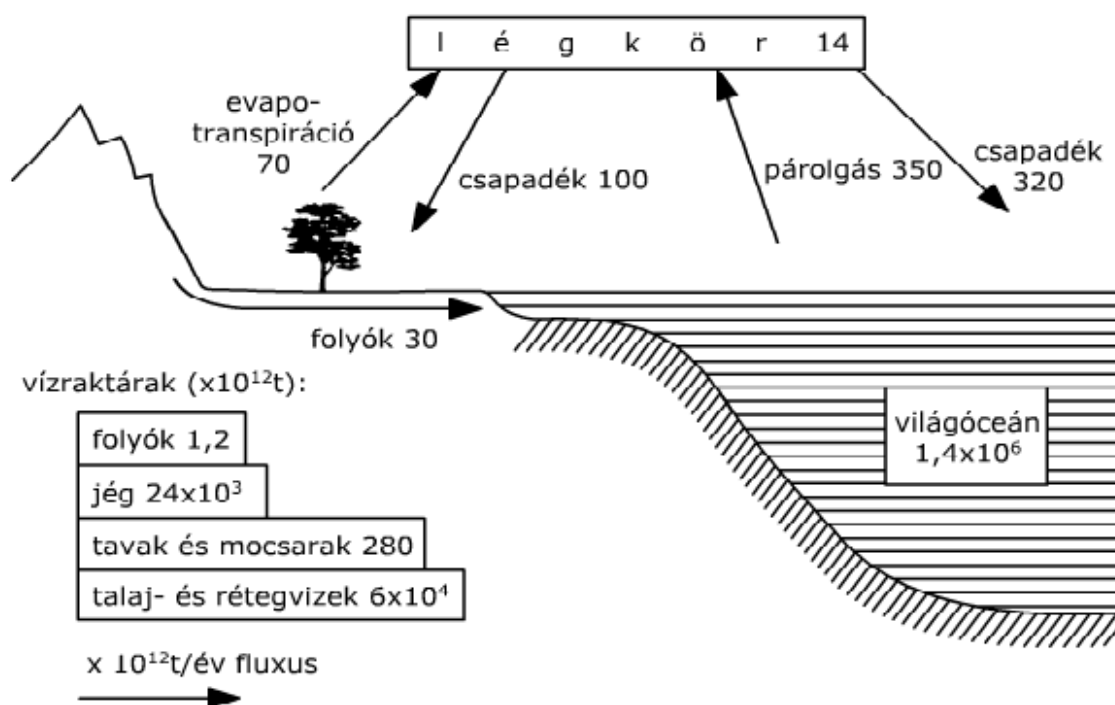
A Föld teljes tömegének mintegy 0,03 %-át ($1,38 \cdot 10^{21}$ kg-ot) kitevő hidroszféra a földi lét szempontjából meghatározó jelentőségű. A Föld felszínének mintegy 71 %-át beborító óceánok és tengerek az élővilág jelentős részének természetes közege. A tengerek és óceánok szénegyenértékben kifejezve évente mintegy 20 milliárd tonna biomasszát termelnek, de a szárazföldi lények élete sem képzelhető el víz nélkül. Az élőlények szervezete 10-95% vizet tartalmaz, rövid idejű vízhiány is a pusztulásukat okozza. Ezen túlmenően a víz elsődleges alapanyaga a minden élet alapját jelentő fotoszintézisnek, de alapvető közvetítő és reguláló közege a mikro- és makroszinten végbemenő hőmérsékletszabályozásnak. Egyedi és különleges tulajdonságai következtében alapvető nyersanyaga, segédanyaga és közvetítő közege számos termelési folyamatnak. Az ipari termékek előállításához átlagosan 100-200 köbméter vizet használnak tonnánként.

A természetben fellelhető vízkészleteket előfordulásuk szerint (a hidrológiai ciklus alapján, **12. táblázat, 24. ábra**) öt csoportra szokás osztani. A vízkészletek legnagyobb része az óceánokban és tengerekben található.

12. táblázat. A Föld vízkészlete (Láng)

	Víz mennyisége	
	km ³	%
Óceánok és tengerek	1 380 000	97,61
Sarki és hegyvidéki jég és hó	29 000	2,08
Felszín alatti vizek	4 000	0,29
Édesvízű tavak	125	0,009
Sósvízű tavak	104	0,008
Talajnedvesség	67	0,005
Atmoszféra	14	0,0009
Folyóvizek	1,2	0,00009
Összesen	1 413 311	100

Jelentős hányad fordul elő az atmoszférában pára és felhők formájában, továbbá szilárd alakban a sarkvidékek jégpáncéljában, a hegyvidéki hótakaróban, gleccserekben. A negyedik csoportot a tavak, folyók víztározókban lévő felszíni vizek, míg a fennmaradó hányadot a földfelszín alatti mélységi vizek képezik. A különböző tároló helyeken azonban a víz tartózkodási ideje nagyon eltérő. Az atmoszférában alig több, mint egy nap a közepes tartózkodási idő, a tavakban folyókban 7 év, az óceánok felszíni rétegeiben 80, a mély-tengerekben 1600 év, ugyanakkor a sarkvidéki jégrétegekben, illetve a gleccserekben mintegy 5000 év alatt sem cserélődik ki a vízkészlet. A legnagyobb anyagforgalom, évi $423\ 000\ \text{km}^3$ az elpárolgásból és a csapadékképződésből ered. Ennek a vízcserének közel 9 %-a ($37000\ \text{km}^3/\text{év}$) a szárazföld és az óceán között zajlik le. Az óceánokba ugyan így jelentősen eltérő összetételű víz kerül vissza, azonban ez olyan kicsiny töredéke teljes vízkészletüknek, hogy legfeljebb egy nagyon csekély helyi változást idézhet elő.

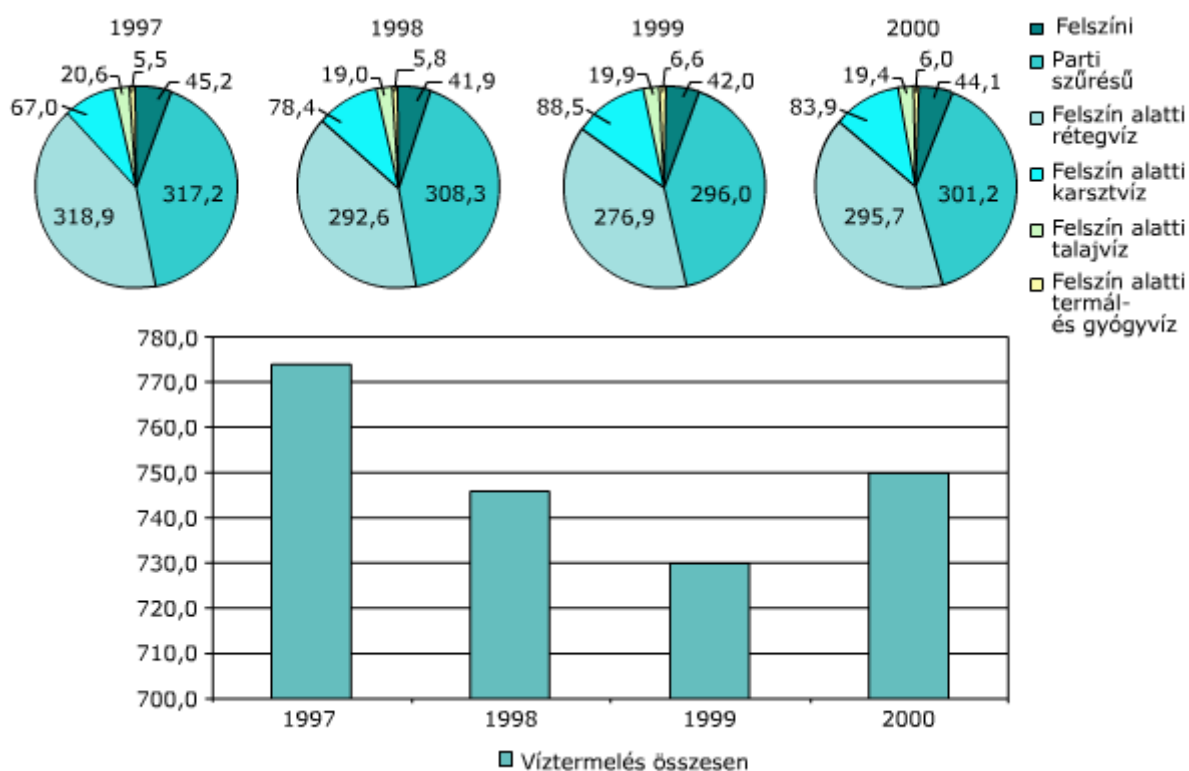


24. ábra. A víz körforgása a természetben

Az összetétel és tulajdonságok alapján gyakran alkalmazunk egy másik csoportosítást, beszélünk édesvízről és tengervízről. Annak ellenére, hogy a vízkészletek jelentős része tengervíz (12. táblázat) vagy sarki és hegyvidéki jég és hó, az édesvízkészlet - mennyiségét illetően- képes lenne kielégíteni a Föld lakosságának szükségletét, azonban minősége és területi eloszlása miatt számos helyen alapvető problémákat okoz az ivóvíz biztosítása. A könnyen

hozzáférhető édesvízkészlet, noha nem éri el a Föld vízkészletének 0.5 %-át, azonban a becslések szerint jelenleg az emberiség vízszükségletét az édesvízkészlet 8-10 %-a képes kielégíteni.

Természetesen más ez a megoszlás az ivóvizek esetében. A vízszükséglet felszíni és felszín alatti (mélységi) forrásokból biztosítható. Magyarország teljes vízigényének alig több, mint 20 %-át biztosítják a felszín alatti források (**25. ábra**), de a felhasznált ivóvíz közel fele a felszín alól származik.



25. ábra. A Magyarországon kitermelt víz eredete és megoszlása a lelőhelyek szerint

Globális méretekben nem beszélhetünk abszolút vízhiányról, azonban komoly gondot jelent, hogy a népesség és a termelés koncentrációja következtében a vízszükséglet nem a vízkészletek megoszlásának megfelelően jelentkezik, így egyes régiókban tartós vízhiány van. A korlátozottan rendelkezésre álló édesvízkészleteket nemcsak a rendkívül gyors ütemű felhasználás veszélyezteti, hanem az is, hogy a vegyi és ásványi anyagokkal szennyezett szennyvíz ugyanezt a vízkészletet terheli. A szükséges mennyiségű tiszta víz ma már sok helyen problémát okoz. A fejlődő országokban a betegségek, járványok többségéért a szennyezett víz a felelős, kb. 1 milliárd ember kénytelen szennyezett ivóvizet fogyasztani, és évente 5 millió gyermek hal meg víz okozta fertőzés következtében.

Ezen rövid általános áttekintés után érdemes részletesebben foglalkozni a hidroszféra tulajdonságaival, kémiájával és a benne végbemenő átalakulásokkal.

4.2. A víz tulajdonságai

A hidroszféra döntő tömegét a kémiai értelemben tekintett víz (H_2O) teszi ki, noha a különböző vízi környezetek tulajdonságaiban mutatkozó eltérések a bennük lévő anyagok milyenségétől és koncentrációjától függ. A víz számos egyedi, más folyadékoktól eltérő tulajdonsággal rendelkezik, amely nélkül mai ismereteink szerint a Földön nem lehetne lehetséges az élet. E tulajdonságokat foglaljuk össze a következő (13. táblázat) táblázatban.

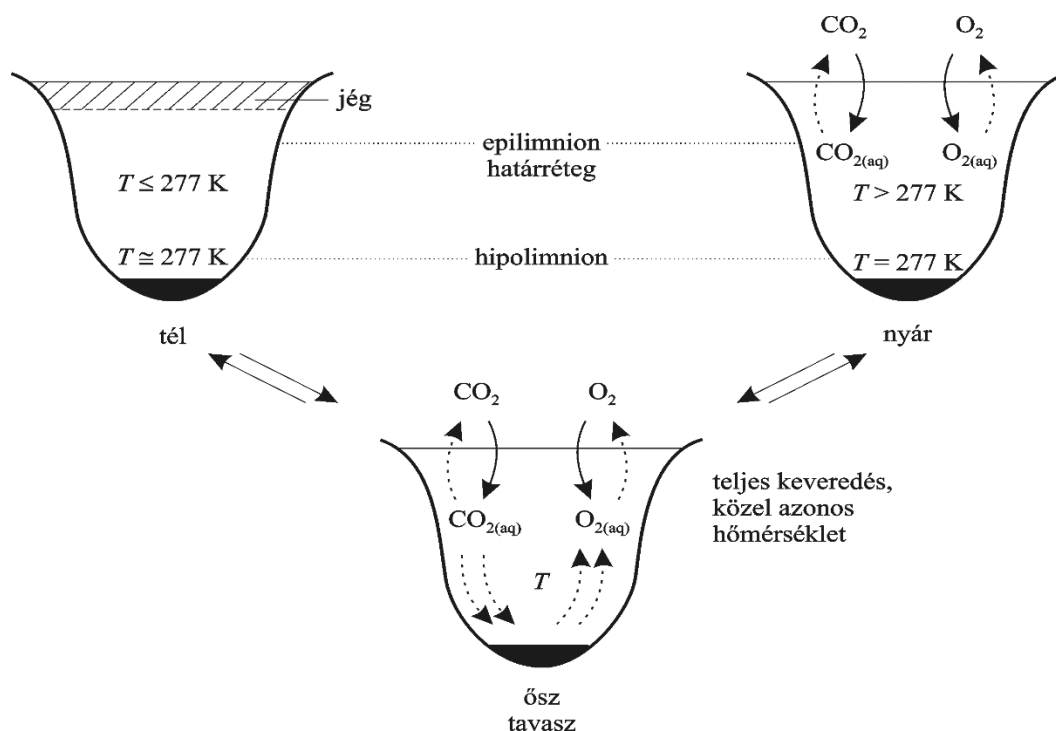
13. táblázat. A víz jellemző tulajdonságai

Tulajdonság	Hatás és eredmény
Kiváló oldószer	Tápanyagok és bomlástermékek transzportja, a biológiai lét biztosítása
Más folyadékoknál nagyobb dielektromos állandó	Ionos anyagok jó oldhatósága és disszociációja
Más folyadékoknál nagyobb felületi feszültség	Anyagtranszport és szabályozás a biológiai rendszerekben
Jó fényáteresztő képesség (látható és közeli UV)	Szintelen, lehetővé tesz a fotoszintézist
Sűrűségmaximum $+4^{\circ}C$ -on	Jégúszás és a folyadék vertikális cirkulációjának gátlása
Más anyagoknál nagyobb párolgáshő	Hőtranszport a víz és az atmoszféra között
Más anyagoknál nagyobb fagyáshő	Hőmérsékletstabilizálás a fagyáspont környékén
Más anyagoknál nagyobb hőkapacitás	Földrajzi régiók és organizmusok hőmérsékletének stabilizálása

A víz számos anyag kitűnő oldószere, így a fő szállítóközeg lehet a biológiai és természeti folyamatok során. Az életfolyamatok számára biztosítja a folyamatos tápanyag-ellátást és gondoskodik a salakanyagok elszállításáról. A víz kiugróan magas dielektromos állandója következtében számos anyag, különösen az ionos vegyületek nagyon jól oldódnak és

disszociálódnak vízben. A folyékony ammónia után a víznek van a legnagyobb hőkapacitása a folyadékok között, fajhője 4,2 kJ/kg.K. Ez a nagy hőkapacitás azt jelenti, hogy a víz viszonylag nagy mennyiségű hőt képes elnyelni, ezáltal hőmérséklet-szabályozó szerepet képes betölteni akár nagy földrajzi régiókban is, de az élő szervezetek hőmérséklet-szabályozásában is kitüntetett szerepe van. A víz extrém nagy párolgáshője (20°C-on 2457 kJ/kg) szintén hőmérsékletszabályozó szerepet tölt be: a felszíni vizek és az atmoszféra között hőtranszportot szabályozza.

A felszíni vizek állapota és a vizek biológiai rendszereinek szempontjából döntő jelentőségű, hogy a víz sűrűsége nem egyenesen arányosan változik a hőmérséklettel, a folyékony víz sűrűségének maximuma 3,98 °C-nél van. Ennek következménye, hogy a természetes vizek különböző hőmérsékletű, így eltérő sűrűségű rétegei úgy helyezkednek el, hogy télen a befagyás felülről lefelé történik (hiszen egy idő után a legmelegebb, kb. 4°C-os hőmérsékletű réteg kerül alulra), ezáltal lehetővé teszi a vízi élőlények, halak áttelelését, míg nyáron a felszíni rétegek melegednek fel hamarabb. A felületi rétegek (epilimnion) és a mélyebb rétegek (hipolimnion) között kb. 1-5 K/m hőmérsékletgradiens alakul ki. A nyári és téli hőmérséklet különbség következtében évente kétszer (ősszel és tavasszal) az egyes rétegek között cirkuláció indul meg, lehetővé téve a felszíni és mélységi rétegek között az oldott gázok és szilárd anyagok transzportját, keveredését (26. ábra).



26. ábra. Hőmérsékletgradiens és rétegződés a felszíni vizekben

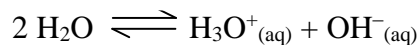
4.3. A víz és vizes oldatok kémiája

Egy adott kémiai komponens természeti (ökológiai) rendszerben való átalakulását, egyik fázisból a másikba való átmeneteit a folyamatok hajtóereje, a komponens kémiai potenciáljának az egyensúlyi értéktől való eltérése határozza meg. Az egyensúlyi helyzetet a nyomás, hőmérséklet, a fázisok száma és az összetétel egyértelműen meghatározza, az egyes komponensek különböző fizikai és kémiai folyamatokon keresztül érik el. Ilyenek a megoszlási folyamatok (fázisegyensúlyok, fázisok közötti megoszlás, oldhatóság) és reakciók egyensúlyai (redoxireakciók, komplexképződési folyamatok, sav-bázis egyensúlyok).

4.3.1. Sav-bázis egyensúlyok vízben

A víz autoprotolízise

A víz amfoter vegyület, amely savként (proton donor) és bázisként (proton akceptor) is viselkedhet. A víz autoprotolízise:



oxóniumionok és hidroxidionok képződéséhez vezet. Az autoprotolízis egyensúlyra vezető folyamat, egyensúlyi állandója:

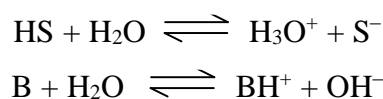
$$K = \frac{a_{\text{H}^3} \times a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}},$$

ahol a_{H^+} , a_{OH^-} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ a disszociációs reakcióban részt vevő részecskék aktivitását jelenti. A H_2O aktivitása elegendően vizes oldatokban $a_{\text{H}_2\text{O}}=1$, így a víz ionszorzata:

$$K_v = a_{\text{H}^+} \times a_{\text{OH}^-}$$

Tiszta vízben az ionkoncentráció nagyon kicsi, 25°C-on $K_v=10^{-14}$, $\text{p}K_v = -\lg K_v = 14$. Tekintve, hogy tiszta vízben az oxónium és hidroxidionok koncentrációja megegyezik $a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, $-\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH} = \text{pOH} = 7$. A víz ionszorzata (minden más egyensúlyi állandóhoz hasonlóan)

függ a hőmérséklettől. Az elterjedt sav-bázis skála összehasonlítási alapjául a víz szolgál. Erős savak protonálják, míg erős bázisok deprotonálják a H₂O-t.



Az egyensúlyokat a disszociációs egyensúlyi állandó segítségével írhatjuk le, pl.

$$K_s = \frac{a_{\text{H}^3} \times a_{\text{S}^-}}{a_{\text{HS}}}$$

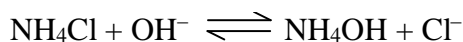
Ez alapján állapíthatjuk meg a savak erősségét. Néhány vegyület saverősségét mutatja a következő (14. táblázat) táblázat.

14. táblázat. Néhány vegyület saverőssége vízben, 25°C-on.

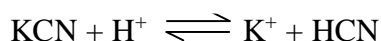
Sav	pK _s	
HCl	-3	nagyon erős
H ₂ SO ₄	-3	
SO ₂	1,76	erős
HSO ₄ ⁻	1,80	
H ₃ PO ₄	2,15	
H ₃ AsO ₄	2,25	
[Fe(OH ₂) ₆] ³⁺	2,77	
HCOOH	3,70	
CH ₃ COOH	4,75	gyenge
[Al(OH ₂) ₆] ³⁺	5,10	
CO ₂	6,37	
H ₂ PO ₄ ⁻	7,20	
HSO ₃ ⁻	7,20	
NH ₄ ⁺	9,25	
C ₆ H ₅ OH	9,91	nagyon gyenge
HCO ₃ ⁻	10,32	
HPO ₄ ²⁻	12,36	
NH ₃	35	extrém gyenge

Hidrolízis

A hidrolízis a vegyületek víz hatására történő bomlása. Az *ionos hidrolízis* során a sók reagálnak a víz ionjaival, gyenge bázisok sói a víz hidroxidionjainak hatására hidrolizálnak:



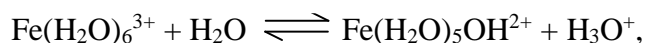
a fennmaradó H^+ -ionok miatt az oldat savas kémhatású lesz. Gyenge savak sói lúgosan hidrolizálnak



az oldat lúgos kémhatását a fennmaradó OH^- -ionok adják.

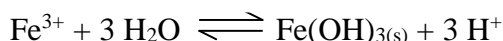
Mivel a természetben, abiotikus körülmények között lejátszódó hidrolízis reakciót a víz autoprotolízise során képződő hidroxidionok és oxóniumionok katalizálnak, a környezeti közeg pH-ja meghatározó a folyamatok lejátszódása szempontjából. Az óceánok pH-ja 8-8,03, az édesvizeké 7-7,5, talajoké 4,5-9, bányavizeké 3,0-4,0. Megjegyzendő, hogy ezek az értékek is hidrolitikus folyamatok eredményeként alakulnak ki.

Természetes vizekben a **hidratált fémionok** (különösen a +3 vagy nagyobb töltéssel rendelkezők) szintén képesek Brønsted savként viselkedni. A fémionok sáverőssége növekszik a töltésükkel és csökken a méretükkel. Ez alapján a hidratált Fe(III)-ion viszonylag erős sav:



ahol $\text{pK}_1 = 3,05$.

A fémionok savas jellege okozza a bányavizek savas kémhatását is. Mikroorganizmusok a kőzetekben jelenlévő piritet (FeS) oxigén és víz jelenlétében Fe^{3+} -má és szulfátionokká oxidálják, a Fe^{3+} savasan hidrolizál, $\text{pH} > 3$ esetén pedig kiválik a Fe-hidroxid.

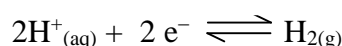


A bányavizek legkárosabb komponense az így képződő kénsav, amely mérgező hatásán kívül jelentős mértékben károsítja a mészkösziklákat is.

4.3.2. Redoxi egyensúlyok

A természetes vizekben lejátszódó kémiai folyamatok között meghatározó jelentősége van az oxidációs-redukációs reakcióknak. A szerves anyagok oxigén általi oxidációja, a Fe(II) és Fe(III) ionok közötti átalakulás (vízben könnyen oldható vagy nehezen oldható forma), vagy az ammónia oxidációja nitrátionokká alapvetően meghatározza a természetes vizek minőségét, a biológiai rendszerekre való hatását. A redoxirendszerek nagy része enzimekatalizált, és a biológiai rendszerekben játszódik le. A másik jellegzetes tulajdonság, hogy egy adott vegyület oxidált és redukált formája egészen eltérő kémiai, esetleg toxikológiai tulajdonságokkal rendelkezik. Az egyes redoxirendszerek egyensúlyát a környezet redoxi tulajdonságainak megváltozása eltolhatja, ezáltal nehezen kiszámítható változásokat okozva pl. a biológiai rendszerek életkörülményeiben.

A redoxifolyamatok lényege, hogy a redukálószer elektront ad át az oxidálószernek. Egyszerű redoxifolyamatban, mint a



a H^+ elektront vesz fel, vagyis redukálódik. Megállapodás szerint ennek a reakciónak a standard redoxipotenciálja (25°C-on, légköri nyomáson) éppen 0, a többi reakció redoxipotenciálját ehhez viszonyítjuk. A **Nernst-egyenlet** alapján egy tetszőleges reakció redoxipotenciálja kiszámítható:

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}},$$

ahol E^0 a reakció standard redoxipotenciálja, R az egyetemes gázállandó, T a hőmérséklet, n az átadott elektronok száma, F pedig a Faraday-állandó, $F=96\,487\text{ C mol}^{-1}$), a_{red} a redukálószer, a_{ox} az oxidálószer aktivitása.

A pH-hoz hasonlóan bevezethetünk egy elméleti **redoxiintenzitást**, pE-t, ahol $\text{pE} = -\lg a_e$, az elektronaktivitás negatív logaritmus, az egyensúlyi állandó pedig:

$$K = \frac{a_{\text{red}}}{a_e a_{\text{ox}}}$$

pE definiálható úgy is, mint az elektronaktivitás logaritmus. Így a Nernst-egyenlet a következő formába írható:

$$pE = pE^0 + \frac{1}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}},$$

ahol $pE^0 = \lg E^0 / 0,0591$, 25°C-on.

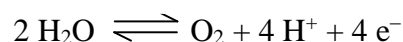
Néhány redoxireakció standard redoxpotenciálját és pE értékét mutatja a következő (15. táblázat) táblázat:

15. táblázat. Elektronátmenettel járó reakciók standard redoxpotenciálja és redoxiintenzitása

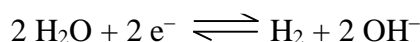
Reakció	E^0 (V)	pE^0
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$	0	0
$O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O_2$	0,68	11,5
$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightleftharpoons H_2O$	1,229	20,8
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77	13,2
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	0,85	14,4
$MnO_{2(s)} + 2e^- + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,29	21,8
$Fe(OH)_{3(s)} + e^- + 3H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)} + 3H_2O$	1,01	17,1

A víz redoxi sajátosságai

A víz, amfoter jellegének megfelelően oxidálódhat,

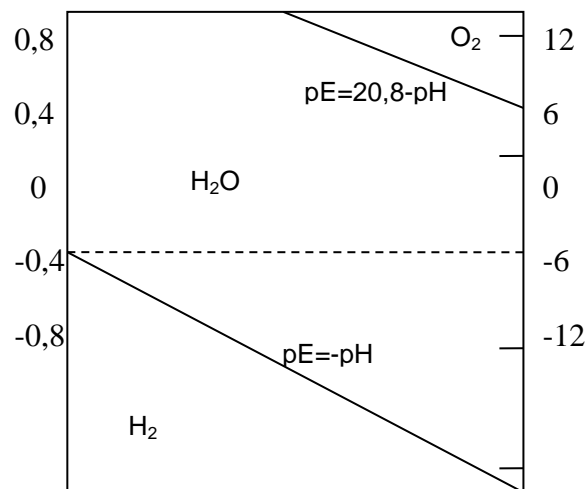


vagy redukálódhat:



A két reakció meghatározza, hogy milyen pE tartományban stabilis a víz. A folyékony víz stabilitási tartományát az oxigénné való oxidációval, illetve a hidrogénné való redukcióval szemben a *potenciál-pH diagramban* (27. ábra) a Nernst-egyenletnek megfelelően

berajzolható egyenesek határozzák meg. Az első reakcióra $pE = pE^0 - pH = 20,8 - pH$, míg a másodikkra $pE = -pH$.



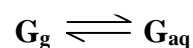
27. ábra. A víz potenciál-pH diagramja

4.3.3. A víz mint oldószer

Gázok oldhatósága vízben

A vízben oldott gázok jelenléte vagy hiánya meghatározó a vízi élőlények életfeltételei szempontjából. A halaknak oldott oxigénre van szükségük, és szén-dioxidot bocsátanak ki, míg a vízi növényeknek a fotoszintézishez szén-dioxidra van szükségük és oxigént termelnek. Az oldott nitrogén számos problémát okozhat, ha a halak vérében buborékot képez („keszonbetegség”). Ez történt 1978-ban Missouriban az Osage folyón, amikor az új Truman-gátról lezúduló víz nagy hidrosztatikai nyomása miatt a víz túltelítetté vált nitrogénnel, ami óriási halpusztulást okozott: a folyó 40 km-es hosszán csaknem 400 000 hal pusztult el.

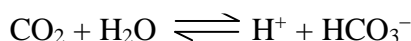
Adott anyag molekulái között az atmoszférában és vízben oldott állapotban egyensúly áll be:



Az anyag gőznyomását az oldat fölött a Henry-törvény írja le: egy gáz koncentrációja a folyadékban arányos a folyadékkal érintkező gázban lévő parciális nyomásával.

$$c_G = K \times p_G$$

ahol p_G a gáz parciális nyomása gázfázisban, c_G a gáz koncentrációja az oldatban, K pedig a Henry állandó, ami megadja az illető vegyület megoszlását a gáz- és folyadékfázis között. K anyagi állandó, a gáz anyagi minőségétől és hőmérsékletétől függ. A gáz-folyadék egyensúlyok gyakran további kémiai egyensúlyokkal is kapcsolatban vannak (sav-bázis reakciók, komplexképződés, csapadékkiválás), pl.



ezeket azonban a Henry-törvény nem veszi számításba. Ebben az esetben az adott anyag koncentrációja a vízben jóval nagyobb lehet, mint azt a Henry-törvény alapján várnánk.

Néhány gáz Henry-állandóját mutatja a **16. táblázat**.

16. táblázat. Néhány gáz Henry-állandója vízben 25°C-on

Gáz	K [$\text{mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1}$]
O ₂	$1,28 \times 10^{-3}$
CO ₂	$3,38 \times 10^{-2}$
H ₂	$7,90 \times 10^{-4}$
N ₂	$6,48 \times 10^{-4}$
CH ₄	$1,34 \times 10^{-3}$
NO	$2,0 \times 10^{-3}$

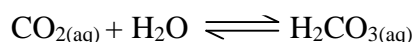
Az **oxigén** parciális nyomása száraz levegőben 0,2095 atm (20,95%), 25°C-on, vízgőzzel telített levegőben 0,2029. A levegővel telített víz oxigénkoncentrációja könnyen kiszámítható az összefüggés alapján, eszerint $c_{\text{O}_2} = K \times p_{\text{O}_2} = 1,38 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1} \times 0,2029 \text{ atm} = 2,60 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (= 8,32 mg/l).

Az oldott oxigén megfelelő koncentrációja nélkül nem lehetséges az élet a vízben sem. A szerves anyagok bomlása oxigént fogyaszt, sok hal pedig nem mérgezések következtében pusztul el, hanem amiatt, hogy a szennyezők biodegradációja túlságosan lecsökkenti a vizek oxigénkoncentrációját. A víz oxigéntartalmának nagy része a levegőből származik, kisebb részét az algák termelik a fotoszintézis során.

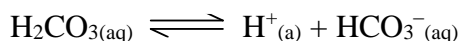
Ahogy az előbb láttuk, a víz oxigénkoncentrációja függ a hőmérséklettől, magasabb hőmérsékletű vízben kevesebb oxigén oldódik, emiatt komoly problémát jelenthet a természetes vizek hőszennyezése is.

A szén-dioxid és a karbonátok oldódása vízben

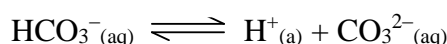
A szén-dioxid savas jellege miatt a vízben való oldhatóságának kiszámítása során figyelembe kell vennünk a vízzel való reakcióját is. A szén-dioxid oldódását követően a következő egyensúlyok játszódhatnak le:



A hidratált szén-dioxid és a szénsav átalakulásának egyensúlyi állandója $K=2,0 \times 10^{-3}$ 25°C-on, az egyensúly erőse balra tolódik. Az egyszerűség kedvéért a továbbiakban mindkét részecskét CO_2 -vel jelöljük, és együttes koncentrációjukat vesszük figyelembe.



$$\text{egyensúlyi állandója: } K_1 = \frac{a_{\text{H}} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{CO}_2}} = 4,45 \times 10^{-7}, \quad \text{p}K_1=6,35$$



$$\text{egyensúlyi állandója: } K_2 = \frac{a_{\text{H}} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = 4,69 \times 10^{-11}, \quad \text{p}K_2=10,33$$

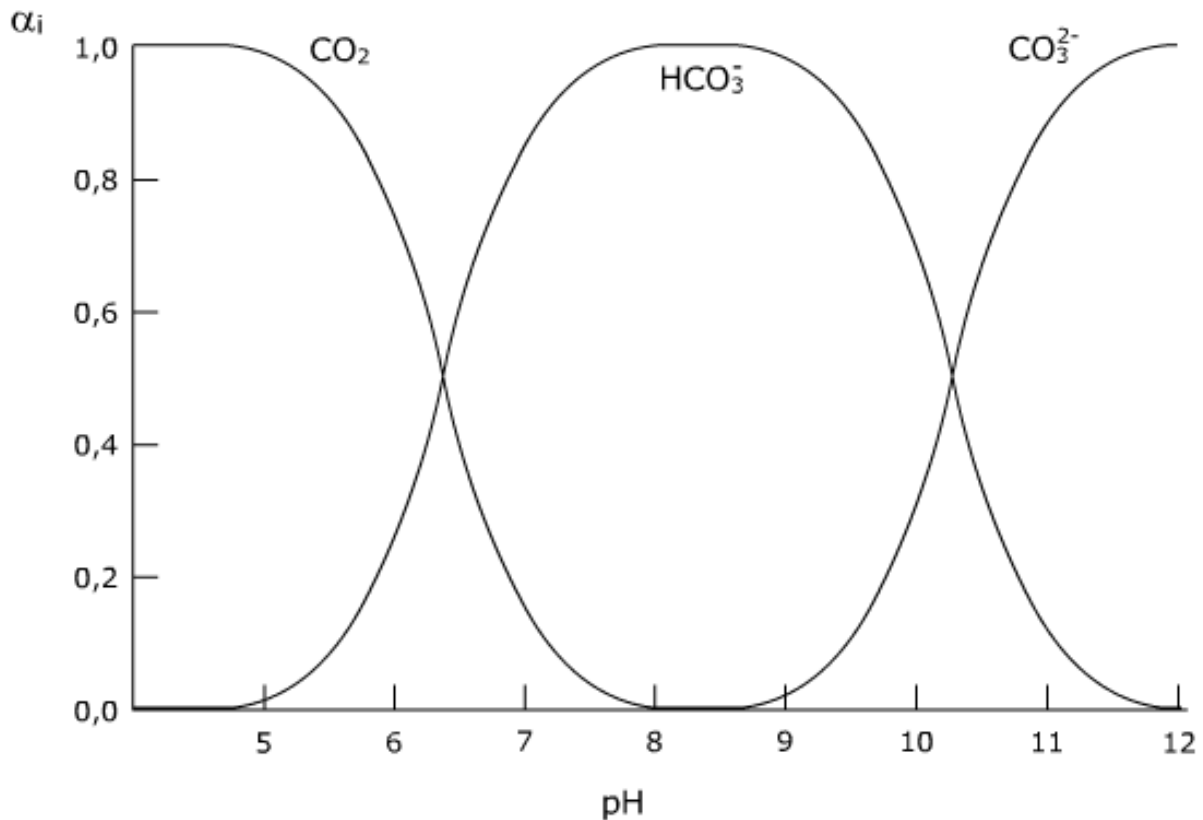
Az egyes formák molarányát adott körülmények között kiszámíthatjuk, pl.

$$\alpha_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CO}_2} + a_{\text{HCO}_3^-} + a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{a_{\text{H}}^2}{a_{\text{H}}^2 + K_1 a_{\text{H}} + K_1 K_2}$$

$$\alpha_{\text{HCO}_3^-} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{CO}_2} + a_{\text{HCO}_3^-} + a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{K_1 a_{\text{H}}}{a_{\text{H}}^2 + K_1 a_{\text{H}} + K_1 K_2}$$

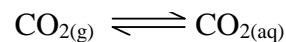
$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{CO}_2} + a_{\text{HCO}_3^-} + a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{K_1 K_2}{a_{\text{H}}^2 + K_1 a_{\text{H}} + K_1 K_2}$$

A részecskék molarányát vizes oldatokban a pH függvényében a **28. ábra** mutatja.



28. ábra. A szén-dioxid disszociációja vizes oldatokban 25°C-on.

Az oldat fölött a



egyensúlynak megfelelően meghatározott szén-dioxid parciális nyomás uralkodik, amely a Henry-törvénnyel írható le. (ld. Gázok oldódása).

$$a_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2} \times p_{\text{CO}_2}$$

A levegővel egyensúlyban lévő tiszta víz esetén, figyelembe véve az atmoszféra szén-dioxid-koncentrációját (0,038 tf% száraz levegőben), a vízgőz parciális nyomását (0,0313 atm) a szén-dioxid parciális nyomása:

$$p_{\text{CO}_2} = (1 \text{ atm} - 0,0313 \text{ atm}) \times 3,8 \times 10^{-4} = 3,68 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

$$a_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2} \times p_{\text{CO}_2} = 3,38 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1} \times 3,68 \times 10^{-4} \text{ atm} = 1,25 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

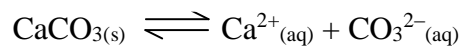
mivel $K_1 = \frac{a_H a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2}} = 4,45 \times 10^{-7}$ és $a_H = a_{HCO_3^-}$,

$$a_H = 2,35 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3},$$

pH=5,63, ami az esővíz elméleti pH-ja.

Csapadékképződési egyensúlyok

A víz nagy dielektromos állandója alapján várható, hogy az elektromosan töltött részecskéket szolvatálni és így szétválasztani képes. Sok só és poláris szénvegyület oldódik vízben. Az elektrolitok oldhatóságát az oldhatósági szorzat határozza meg. Az elektrolit telített oldatában az oldódás a következő egyenlet alapján játszódik le, pl.



az oldhatósági szorzat:

$$K_L = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

ahol $[Ca^{2+}]$ és $[CO_3^{2-}]$ az ionok moláris koncentrációja.

Néhány rosszul oldódó vegyület oldhatósági szorzatát mutatja a **17. táblázat**.

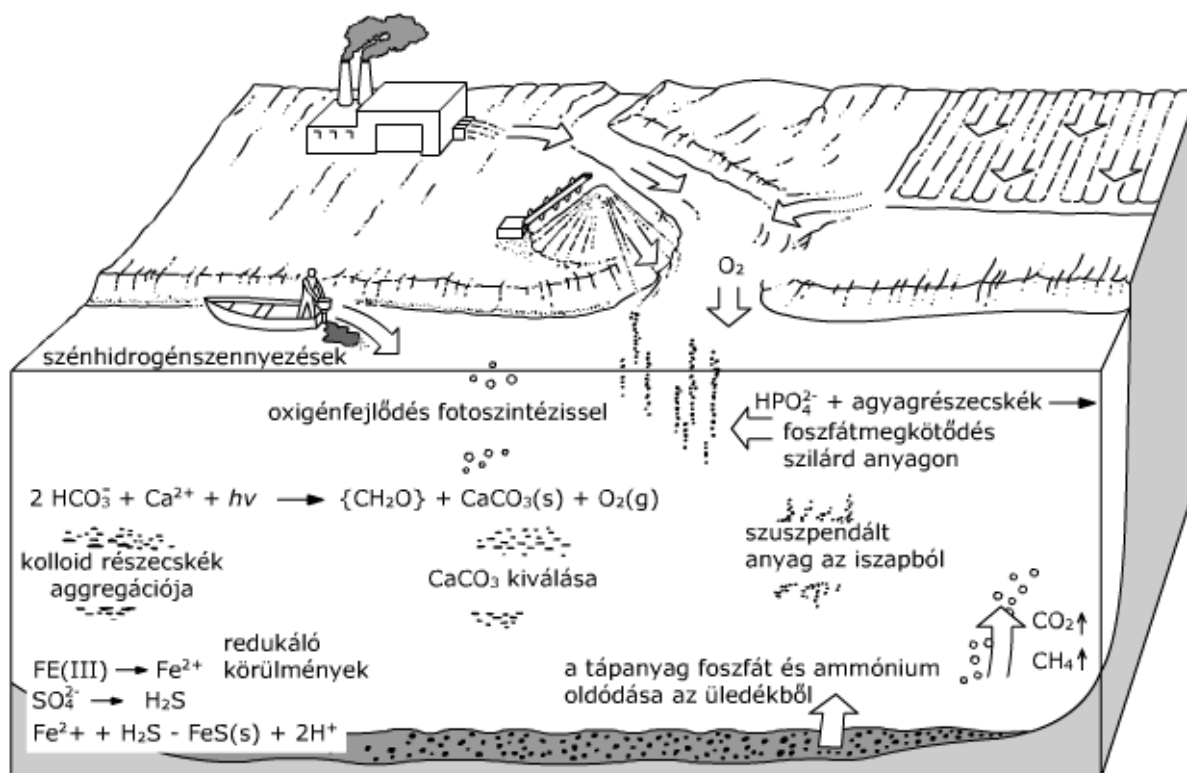
17. táblázat. Szilárd anyagok oldhatósági szorzata vízben, 25°C-on

Vegyület	pK _L
Al(OH) ₃	32,7
CaCO ₃	8,0
CaSO ₄	4,32
Fe(OH) ₂	13,5
Fe(OH) ₃	37,4
MgCO ₃	3,7
PbSO ₄	8,0
CaHPO ₄	6,7

A természeti környezetben az egyes anyagok oldhatósága határozza meg az adott anyag mobilizációját és transzportfolyamatait vizes közegekben, azonban figyelembe kell vennünk azt is, hogy a természetes rendszerek többkomponensű rendszerek, ahol az oldhatóságot számos más tényező befolyásolja: az oldatok pH-ja, hőmérséklet, komplexképző anyagok jelenléte.

4.3.4. Kölcsönhatások gáz-folyadék-szilárd fázisok között

A homogén (oldat) fázisban lejátszódó kémiai átalakulások ismerete nagyon fontos a természet és a környezetünk jelenségeinek, átalakulásainak megértéséhez, azonban meglehetősen ritkán fordulnak elő. A folyamatok döntő hányada az atmoszféra, hidroszféra és a velük érintkező szilárd anyagok (pl. talaj, medrek, üledékek) és élőlények kölcsönhatásának eredményeként mennek végbe (29. ábra).

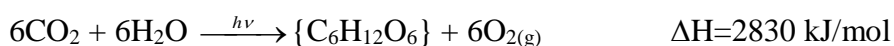


29. ábra. A legfontosabb, vizekben lejátszódó környezeti folyamatok kölcsönhatásban az atmoszférával és a litoszférával

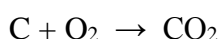
A hidroszféra oxigénmérlege

A hidroszféra oxigénmérlegét az atmoszférából kiinduló anyagtranszport mellett a biológiai rendszerek fotoszintézise, illetve légzési folyamatai befolyásolják.

A **fotoszintézis** során a Földre jutó napenergia egy részét – a látható fénysugárzást - a **fotoautotróf szervezetek** (az algák és más zöld növények) szénhidrátok (biomassza) képzésére tudják felhasználni, vagyis átalakítják kémiai energiává. A szén-dioxid szénhidrátokká {CH₂O} alakulása során a szén oxidációs állapota +4-ről 0-ra változik, ezzel együtt molekuláris oxigén keletkezik.



A folyamat jelentős energiát igényel, így a fotoszintetizáló szervezetek a nap energiáját kémiai energia formájában tárolják. A szénhidrátok elégetése, vagy pl. mikrobiális lebomlása, vagy légzés során éppen az ellentétes folyamat játszódik le, oxigén fogyasztása közben a szerves anyag széntartalma szén-dioxiddá oxidálódik.



a folyamat szabadenergia változása -394 kJ mol^{-1} . Az élő szervezetek ilyen típusú reakciók során nyerik a sejtépítéshez, szaporodáshoz, mozgáshoz szükséges energiát.

A felszíni vizek redoxitulajdonságait általában az oldott oxigén koncentrációja határozza meg. Olyan esetekben, amikor a víz oxigéntartalma gyorsabban fogy, mint ahogy az abszorpcióval vagy a vízi növények fotoszintézise útján pótlódni tud, a vízben oxigénhiányos állapot alakul ki. A kialakult redukáló körülmények között keletkező (pl. fém-)vegyületek oldhatósága rendszerint nagyobb, így könnyebben mobilizálódnak üledékekből, ásványokból.

Szorpciós folyamatok egyensúlyai, kinetikája

Szorpciónak nevezzük összefoglalóan azt a jelenséget, amikor egymással nem elegyedő két fázis határfelületén az anyagok koncentrációja más (kisebb vagy nagyobb), mint a fázisok belsejében. Amennyiben egy kiválasztott anyag mozgása nem gátolt (pl. szilárd a fázis és nincs kémiai átalakulás) és van hajtóereje egy tekintetbe vett komponens mozgásának, akkor anyagátadás játszódik le a fázisok között. Természetesen a hajtóerő csökkenésével lassul a folyamat, illetve megszüntével beáll az egyensúly. Összetettebbé teszi a képet, ha fizikai és kémiai folyamatok mellett biológiai átalakulások is lejátszódnak.

A szorpció lehet *fiziszorpció* vagy *kemiszorpció*, attól függően, hogy fizikai vagy kémiai folyamatok szabályozzák a határfelületen való megkötődést. Egy más besorolás szerint

beszélhetünk *adszorpció*ról, amikor szilárd anyag felületén kötődik meg egy komponens, *abszorpció*ról, ahol folyadékfázisban kötődik meg anyag.

Az adszorpciós folyamatok dinamikáját és egyensúlyait különböző modellekkel lehet jellemezni. A legegyszerűbb, de jól használható modell szerint, ha feltételezzük, hogy a felület csak monomolekuláris réteggel fedett, a felület minden adszorpciós helye egyenértékű, és egy molekula megkötődése független a szomszédos hely betöltöttségétől, akkor az adszorpció mértékét jelző *relatív borítottság* (Θ), ami az elfoglalt adszorpciós helyek számának aránya az összes adszorpciós helyek számához (N) viszonyítva az adszorpció és deszorpció

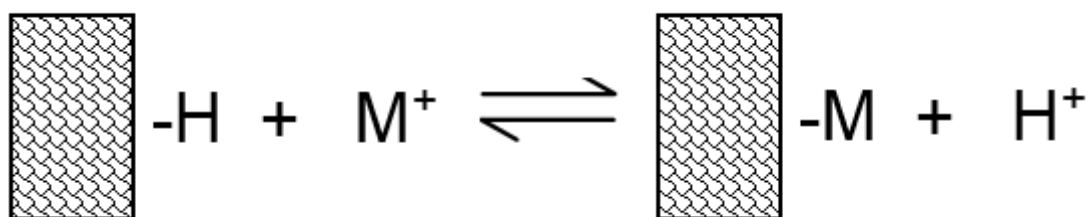
$$\frac{d\Theta}{dt} = k_a c N (1 - \Theta) \qquad \frac{d\Theta}{dt} = -k_d N \Theta$$

sebességétől függ, ahol k_a ill. k_d az adszorpció és deszorpció sebességi együtthatója, c a megkötődő komponens koncentrációja. Egyensúly esetén a két sebesség megegyezik, így a relatív felületi borítottság a

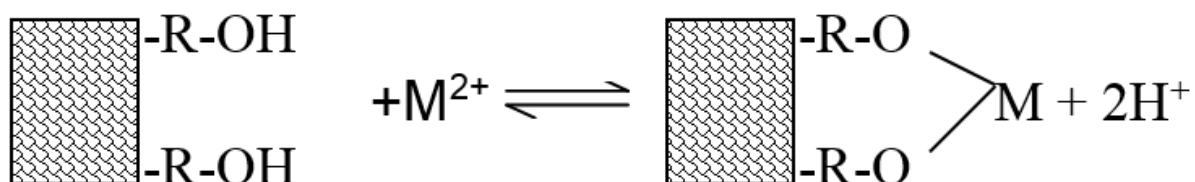
$$\Theta = \frac{Kc}{1 + Kc}$$

egyenlettel, az ún. *Langmuir-féle adszorpciós izotermával* írható le ($K=k_a/k_d$). Adott anyagi rendszerek esetén ez erősen hőmérsékletfüggő lehet, általánosan igaz, hogy a felületi borítottságot a hőmérséklet emelése csökkenti. A függés ismerete fontos lehet összetett folyamatok elemzése során, ahol a folyamat sebességét a részfolyamatok leglassúbbika szabályozza, és lehet ez éppen az adszorpció is.

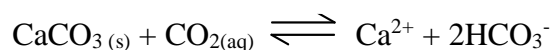
A vízhez kapcsolható természetes környezetben jellegzetes kemisorpciós folyamat az ioncsere. Lényege, hogy egy (természetes vagy mesterséges) szilárd hordozón lévő kationos vagy anionos funkciós csoport a vele érintkező vizes fázisban lévő ionokkal kicserélődik az



egyensúlynak megfelelően. Ilyen folyamatok játszódhatnak le például a növények nyomelem felvételénél, amikor a gyökérzet által kibocsátott gyenge sav a talajhoz kötött fémionokat vízoldhatóvá és így számára felvehetővé teszi. A túlzott műtrágyázás vagy a savas esők hatására bekövetkező talajsavanyodás többek között azért is veszélyes, mert az elsavanyodott talajvízzel a létfontosságú nyomelemek is a növény által nem elérhető mélyebb rétegekbe szivárognak. Jellegzetes kemiszorpciós folyamat a természetben a komplexképződés is, ami homogén fázisú reakciók mellett heterogén fázisban is végbemehet. Szervetlen és szerves lebegő anyagok felületén lévő komplexképző funkciós csoportok az alábbi sémának megfelelően komponenseket köthetnek meg.

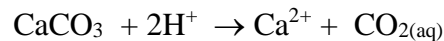


A szorpciós folyamatokat jól szemléltetik a szénsavszármazékok átalakulásai, amelyek könnyen megérthetőek a már tárgyalt egyensúlyok alapján. A vízben oldott széndioxid környezeti körülmények között döntően hidrogénkarbonát-ion (HCO_3^-) formájában van jelen. Ha megnövekszik a vízben oldott széndioxid, az ún. *agresszív szénsav* koncentrációja, akkor a



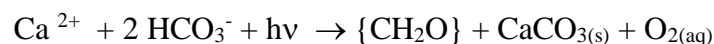
egyensúlynak megfelelően a vízzel érintkező szilárd fázisból (pl. egy tó medréből) szilárd mészkő (vagy más karbonátos kőzet) oldódik fel, megnövelve ezáltal a víz ún. *változó keménységét* (a kalcium- és magnéziumionok hidrogén-karbonáthoz rendelhető mennyisége). Nem nehéz belátni ugyanis azt sem a fenti egyensúly alapján, hogy $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ oldatban tartásához oldott, ún. *egyensúlyi széndioxidra* van szükség. Ennek, például forralással való eltávolításával vízkő képződik (pl. a vízmelegítőkből, kazánokban), így a változó keménység megszüntethető. Más tekintetben ez az egyensúly szabályozza a cseppkő képződését, a széndioxidban relatíve gazdag víz feloldja a például mészkövet, vagy dolomitot majd lefele

haladva például a felszín alatti termikus gradiens növekedése miatt az (egyensúlyi) széndioxid koncentrációjának csökkenése miatt ismét kiválik a só, esetleg más kristályformában. Tekintettel arra, hogy más fémionok is kiválhatnak, szilárd formában kialakulhattak azok a csodálatos színek és formák, amelyek a cseppkőbarlangokban lenyűgöznek bennünket. Ezek a folyamatok azonban rombolhatnak is a víz közvetítésével. A savas esők a normálisnál nagyobb H-ion koncentrációjuk következtében a



reakciónak megfelelően képesek feloldani a mészkőből, vagy márványból készült csodálatos műalkotásokat, hogy a vakolat és a habarcs mállásából eredő épületek rongálódásáról, vagy a talaj szerkezetének átalakulásáról ne is beszéljünk

A fenti egyensúlyokhoz ha hozzávesszük, hogy a vizekben is lejátszódhat fotoszintézis fény (hv) hatására a



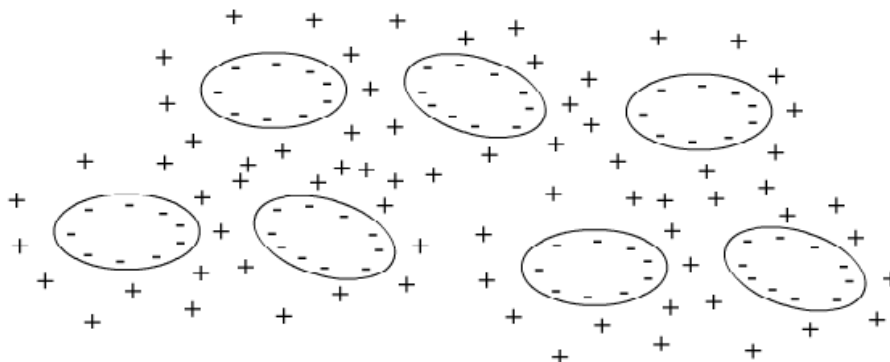
egyenlettel szimbolizált formában növelhetik a szilárd karbonát kiválását. Ennek fordítottjaként az organizmusok életfolyamataikban széndioxidot termelhetnek, megváltozhat a víz hidrogénion koncentrációja (pH-ja) és máris látszik az átalakulások összetettsége a paraméterek egy szűk körének figyelembe vételével is.

Lebegő részecskék, kolloidok

A vizekben nemcsak oldott anyagok, hanem számos, nagyon kicsiny méretű lebegő anyag is előfordul. Ezek lehetnek ásványi anyagok, bomlásban lévő szerves anyagok, baktériumok, algák, stb. Jellegzetességük ezeknek az ún. *kolloid anyagoknak*, hogy méretük a 0,001 μm – 1 μm (10^{-6} m) tartományba esik. Egyik jellegzetességük, hogy szórják a fényt, és az ismert fizikai törvényszerűségeknek megfelelően a szórt fehér fény színe kékes lesz (*Tyndall-jelenség*).

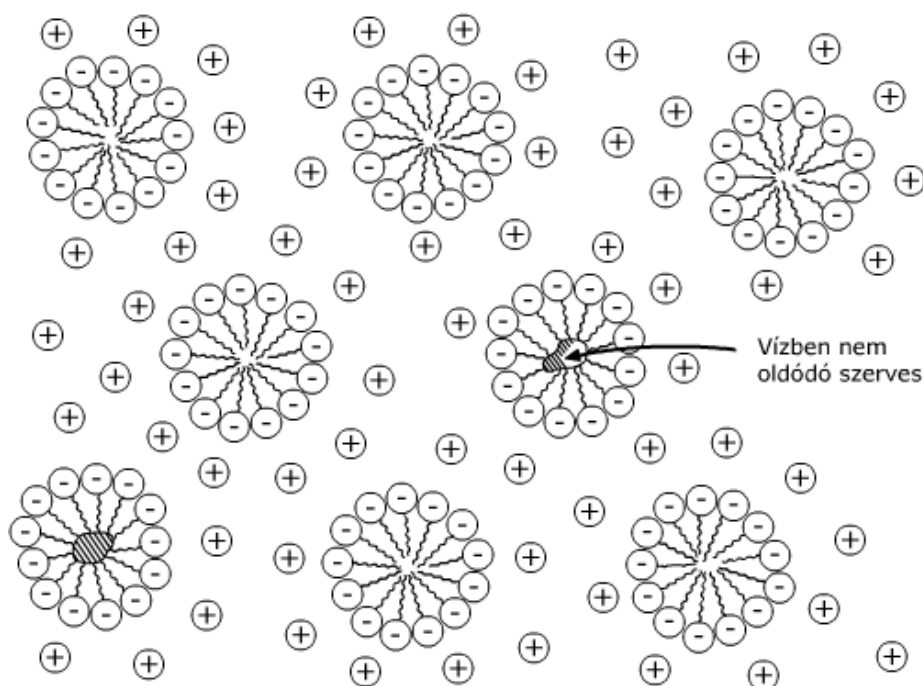
A kolloid részecskék lehetnek nedvesdők (*hidrofil*), nem nedvesedők (*hidrofób*) és ún. *aggregációs* kolloidok. A nedvesedő kolloidok általában makromolekulákból (pl. fehérjék, szintetikus anyagok) állnak és jellemzőjük, hogy nagyon erős kölcsön-hatásba lépnek a vízzel. A hidrofil kolloidok kölcsönhatása csekélyebb a vízzel, köszönhetően felületi töltéseiknek. A

töltéssel rendelkező kolloid részecskék és az azokat körülvevő ellenionoknak hatására elektromos kettősréteg alakul a részecskék felületén (**30. ábra**) és ennek hatására taszítják egymást.



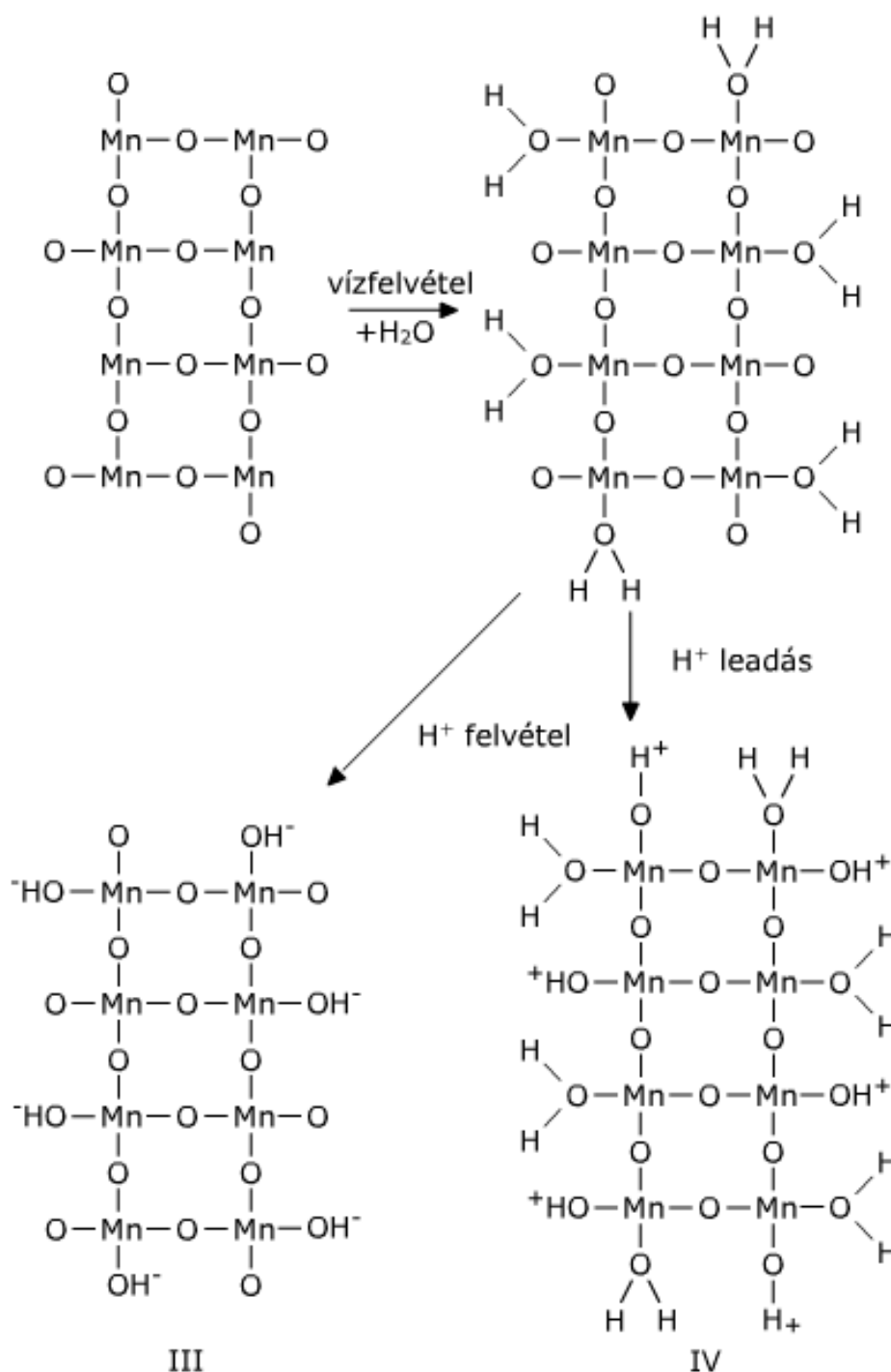
30. ábra. A hidrofób kolloidok felületén kialakuló elektromos kettősréteg

Az asszociációs kolloidok az ionok és molekulák sajátosságosan elhelyezkedő aggregátumokból, ún. *micellákból* állnak. Jellegzetes képviselőjük a sztearátok, amelyek tartalmaznak egy hidrofíli acetáto-csoportot ($-\text{COO}^-$) és egy hosszú, organofil láncot ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}$). Ilyen anyag van a mindennapi gyakorlatban használt szappanokban. Ennek tudható be például jó zsíroló tulajdonságuk (**31. ábra**)



31. ábra. Asszociációs kolloid (sztearát) micellák

A kolloidok stabilitása nagyon eltérő lehet a vizekben. Tulajdonságaik nagyon sok folyamatot befolyásolnak, többek között szerepet játszanak az üledékek képződésében, a szennyeződések eloszlásában vagy eltávolíthatóságában, a mikroorganizmusok eloszlásában illetve kicsapódásában. Viselkedésüket számos tényező befolyásolhatja. Egy egyszerű példával illusztrálhatjuk ezt a mangán-dioxid esetén (**32. ábra**).



32. ábra. Kolloidális mangán-dioxid átalakulásai vízben a pH hatására

A mangánatomonként két oxigént tartalmazó anyag (I) vízbe kerülve hidratálódik(II). Enyhén savanyú oldatban is már protont (H^+) vehet fel és a felülete pozitív töltésűvé válik (IV). Bázikus oldatban viszont hidrogént veszíthet (III) és a felülete negatív töltésűvé válik.

Természetes körülmények között a fémoxidok jelentős hányadára ez jellemző. A töltés nélküli hidratált állapot kedvez a szemcsék összetapadásának (aggregációjának) és a szemcseméret növekedésével az anyag könnyen kiülepíthető, vagy kiszűrhető a vízből.

A fentiekhez hasonló folyamatok nagy szerepet játszanak a vizek tisztításában. Elterjedt módszer, hogy valamilyen nagyfelületű és így jó adszorpcióképességű fémhidroxidot (pl. alumínium-hidroxidot) választanak le a vizekben fémsó hozzáadásával. A képződő kolloid hidroxid felületén számos szennyező adszorbeálódik és ülepítés után így eltávolítható a vizekből.

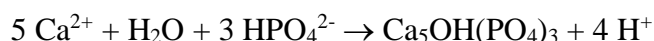
A folyamat, amivel a kolloid részecskék összetapadását (pelyhesedését) előidézni nagyon fontos a vízi környezetben. Felszíni vizek (folyók, tavak, víztárolók) medrében ezen folyamatok révén kerülnek az üledékek vagy például egy biológiai szennyvíz-tisztítás után ezzel távolítható el a képződő szerves anyag fő tömege. *Koagulációnak* nevezik azt a műveletet, amikor sók hozzáadásával kompenzálják a nagyon finom szemcseméretű, felületi töltéssel rendelkező és így egymást taszító részecskék töltését, előidézve összetapadásukat. Természetesen el kell találni a megfelelő mértéket, mert nagy mennyiségű koagulálószer a részecskék áttöltődését és így ismét finom szemcsékké való szétesését eredményezhet. *Flokkulálás* során valamilyen nagy relatív molekulatömegű természetes vagy mesterséges eredetű ún. polielektrolitot (pl. polisztrirén-szulfonátot, vagy polivinil-piridinium-sót) adnak a kolloid részecskéket tartalmazó vízhez előidézve a részecskék pelyhesedését.

Üledékek kialakulása, hatásai

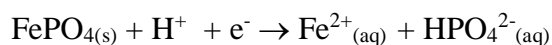
Felszíni vizek medrét beborító, a folyadékfázissal egyensúlyban lévő réteget üledéknek nevezzük. Az üledék kicsiny, közepes és nagy szemcséjű ásványok, hordalék, homok, nem oldódó sok szerves anyagban dús keveréke. Az üledék éléskamrája a vízi élőlényeknek, azzal kölcsönös anyagcserét folytatnak

Az üledékek kiválását fizikai, kémiai és biológiai folyamatok idézik, idézhetik elő. A leggyakoribb kémiai folyamat az oldhatatlan vegyületeket eredményező csapadékképződés. Karbonát- és szulfát-tartalmú csapadékok képződését korábban már részletesen tárgyaltuk, érdemes figyelmet fordítani az emberi tevékenység hatására vizekbe kerülő foszfátok sorsára, átalakulásaira. Az elmúlt évtizedekben jelentős mennyiségű foszfortartalmú vegyületet

használtak fel, amelyek végül is a természetes környezetben kötődtek ki. Legnagyobb mennyiségben a talajok tápanyagtartalmának visszapótlására alkalmazott műtrágyák révén jutott a környezetbe. A foszfortartalmú műtrágyák döntő hányadát a $[Ca_5(F,OH,Cl)(PO_4)_3]$ összetételű fluorapatit kénsavas (szuperfoszfát) vagy foszforsavas (háromszuperfoszfát) feltárással alakítják vízoldható formára. A mezőgazdasági területekről lemosódó foszfátok végső soron a felszíni vizekbe jutnak. Legnagyobb gondot a vízkifolyással nem rendelkező tavakban jelentik, hiszen a párolgás hatására bekövetkező vízcsere során nem távoznak el a vizekből, így jelentős mértékben feldúsulhatnak. Ennek jelentős része a

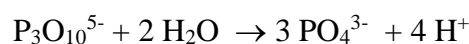


reakciónak megfelelően oldhatatlan hidroxidapatit formájában kiülepedik. Természetesen a foszfát kiválhat rosszul oldódó vas(III)- vagy alumínium-foszfát formájában is. Az előbbi különösen jelentős lehet a foszfát üledékekből való remobilizációja szempontjából is. A tápanyag és szennyezők által terhelt felszíni vizekben az üledékhez közeli vízrétegekben anoxikus (redukáló) körülmények között és viszonylag savas oldatban a



reakciónak megfelelően a foszfát visszaoldódhat. Tekintettel arra, hogy a vizekben az ugrásszerűen megnövekedő biomassza-termelést (eutrofizációt) a foszfátkoncentráció szabályozza, a folyamat határozottan negatív hatásokra vezet. A legnagyobb gond, hogy az üledékekből a foszfátot nem, vagy nagyon költségesen lehet eltávolítani.

Nagy mennyiségű foszfor került ki korábban a természetes vizekbe a mosószeres ún. vázanyagaként (mosóhatás erősítőként) használt polifoszfátok, leggyakrabban pentanátrium-trifoszfát alkalmazása révén. Ezek, ellentétben a korábban használt ortofoszfáttal és nátrium-karbonáttal nem adnak a vizek keménységét okozó anyagokkal nehezen oldódó csapadékot, hanem (mint az korábban bemutattuk) jól oldódó komplexet képeznek. Azon tulajdonságuk révén, hogy a vas- és mangán-ionokkal is csapadékot képeznek, még fehérítő hatást is kifejtenek. Felhasználásuk széles körű korlátozását az indokolta, hogy a természetes vizekbe kerülve lassan elreagálnak a



folyamatnak megfelelően és nem kívánatos ortofoszfáttá alakulnak át. Érdekességképpen megjegyezhető, hogy a mosószerekben a tripolifoszfátokat a már szintén tárgyalt, jó komplexképző tulajdonságú nitrilo-triacetáttal helyettesítik.

Az üledékek egy része biológiai aktivitás következtében is képződhet. Bizonyos baktériumok (pl. *ferrobacillus*, *gallionella*) energiaszükségletük fedezésére nagymennyiségű vasat oxidálnak, míg mások a vas(III) vegyületeket Vas(II) vegyületekké alakítják át. A szintén bakteriális tevékenység hatására keletkező szulfid-ionnal a vas(II) ionok fekete vas-szulfid üledéket eredményezhetnek.

Az üledékekben jelenlévő kemiszorpciós tulajdonságú anyagok ioncsere vagy komplexképződés révén jelentős mennyiségű, akár toxikus tulajdonságú fémiont (pl. kadmium, higany, ólom, nikkel) is megköthetnek, aminek hatására jelentős mértékű dúsulásuk következhet be. A körülmények (pl. hőmérséklet) megváltozásával bizonyos részük felszabadulhat és hosszan tartóan fejthetik ki hatásukat. Többek között ezért is hordoz még mindig veszélyeket a romániai bányakatasztrófa következtében a Tiszán levonult nehézfém szennyezés.

Az üledékekben lévő jó adszorpcióképességű szerves és szervetlen anyagok révén jelentősen feldúsulhatnak a káros hatású és szintén a vízi környezetbe kerülő, akár mérgező hatású szerves szennyezők (pl. a növényvédő szerek és bomlástermékeik). Tekintettel arra, hogy a megkötődés erősen hőmérsékletfüggő, hosszantartó hatást fejthetnek ki ezek a mérgező anyagok is, mert az üledékkel érintkező víz hőmérsékletváltozásával fokozatosan szabadulnak fel. Bizonyos vizsgálatok szerint például egy elterjedten használt rovarölő szer, a 2,4-dikloro-fenoxi-ecetsav (2,4-D) közel 40 %-a felszabadult egy üledékből, ha a hőmérsékletet 5 °C-ról 25 °C-ra emelték. Hasonló jelenségek játszódhatnak le más szerves szennyezőkkel is. Egy télen levonuló olajszennyezés jelentős mennyisége megkötődhet a folyó medrében lévő üledéken. Ez nyáron felszabadulva a víz felszínére kerülhet és jelentősen gátolhatja a vízbe irányuló oxigénátadást és a magasabb hőmérséklet következtében egyébként is alacsonyabb oldott oxigén olyan mértékben lecsökkenhet, hogy a vízi élővilág pusztulásához is vezethet.

4.3.5. Öntisztulási mechanizmusok az édesvizekben

A természetes vizek minőségét a bennük található anyagok koncentrációja és kémiai tulajdonságaik határozzák meg. A vízminőség jellemzésére néhány hidrobiológiai alapfogalmat használnak.

A **halobitás** a víz biológiai szempontból fontos kémiai jellemzőinek összessége, amelyet természetes úton a környezetből kioldott vagy az emberi tevékenység következtében a vízbe került ásványi anyagok adnak. Mérésére az összes ion és összes sótartalom, valamint az elektromos vezetőképesség szolgál.

A **trofitás** (termőképesség) a vízi ökoszisztéma elsődleges szervesanyag termelésének a mutatója. Mértékét a klorofilltartalmú növényzet (alga, hínár), a víz szervesanyag-tápanyagtartalma (foszfor és nitrogén), továbbá a fényviszonyok határozzák meg. Növényi anyagok növekvő primer produkciója az édesvíz oligotróf, mezotróf, eutróf, politróf és hipertróf állapotát jelzi.

A trofitás növekedése a vízi növényzet elszaporodásával (főleg algák) jár, ami fokozott *eutrofizációt* okoz. Ekkor a vizek tápanyagtartalmának (P, N) növekedése (tápanyag-feldúsulás) következtében nagy tömegben elszaporodnak a vízinövények (alga- és hínárfajok) és ezek több szerves anyagot produkálnak, mint amennyit a heterotróf szervezetek felhasználnak. Ezáltal megkezdődik a tavak feltöltődése, elmocsarasodása, előregedési folyamata.

A trofitás mértékének jellemzésére az összes klorofilltartalom, az összes algaszám, a foszfor- és nitrogénformák, valamint a fotoszintézis mérése alkalmas.

A **szaprobitás** a vízi ökoszisztéma szervesanyag-lebontó képességeit jelenti, amely a trofitással szemben energiavesztéssel jár. A nagy szervesanyag szennyezés esetén a szerves anyag lebontására képes mikroorganizmusok szaporodnak el, amelyek felhasználják a víz oldott O₂-készletét. Jellemzésére a vizek biológiai (BOI) és kémiai (KOI) oxigénigénye, a szerves szén, szerves nitrogén, továbbá a szaprobiológiai elemzés (szaprobitásfok, szaprobitásindex) alkalmas. Az egyes szaprobitásfokok néhány jellemző vonását *a*. A **toxicitást** a vízi ökoszisztémák élőlényeinek életműködését zavaró vagy az élőlényeket elpusztító mérgező anyagok jelenléte határozza meg. A mérgező anyag jelenlétét ismert mérgek esetén kémiai, ismeretlen mérgek esetén biológiai vizsgálati módszerekkel határozzák meg. A vízbe került anyagok toxicitásának mértékét a közepes túrés határa (TLm) mutató segítségével vizsgálják. A "közepes túrés határa" mutató értékének a megállapítása során azt vizsgálják, hogy adott mérgező anyagból milyen mennyiségre van szükség az 50%-os biológiai válaszhoz.

A biológiai körfolyamat eleve feltételez bizonyos mértékű vízszennyezést, hiszen ezáltal jut a "tápanyag" a vízbe. A szennyező anyagok koncentrációja és kémiai összetétele, a vízbe lépést követően a különböző természetes folyamatok hatására megváltozik.

Ezek a folyamatok

- a szennyezés terjedése
- hígulás
- az ülepedés (szedimentáció)
- a biológiai felerősödés (amplifikáció) és
- a biodegradáció.

18. táblázat foglaltuk össze.

A **toxicitást** a vízi ökoszisztémák élőlényei életműködését zavaró vagy az élőlényeket elpusztító mérgező anyagok jelenléte határozza meg. A mérgező anyag jelenlétét ismert mérgek esetén kémiai, ismeretlen mérgek esetén biológiai vizsgálati módszerekkel határozzák meg. A vízbe került anyagok toxicitásának mértékét a közepes tűrés határa (TL_m) mutató segítségével vizsgálják. A "közepes tűrés határa" mutató értékének a megállapítása során azt vizsgálják, hogy adott mérgező anyagból milyen mennyiségre van szükség az 50%-os biológiai válaszhoz. A biológiai körfolyamat eleve feltételez bizonyos mértékű vízszennyezést, hiszen ezáltal jut a "tápanyag" a vízbe. A szennyező anyagok koncentrációja és kémiai összetétele, a vízbe lépést követően a különböző természetes folyamatok hatására megváltozik.

Ezek a folyamatok

- a szennyezés terjedése
- hígulás
- az ülepedés (szedimentáció)
- a biológiai felerősödés (amplifikáció) és
- a biodegradáció.

18. táblázat. Az élővizek szaprobitása

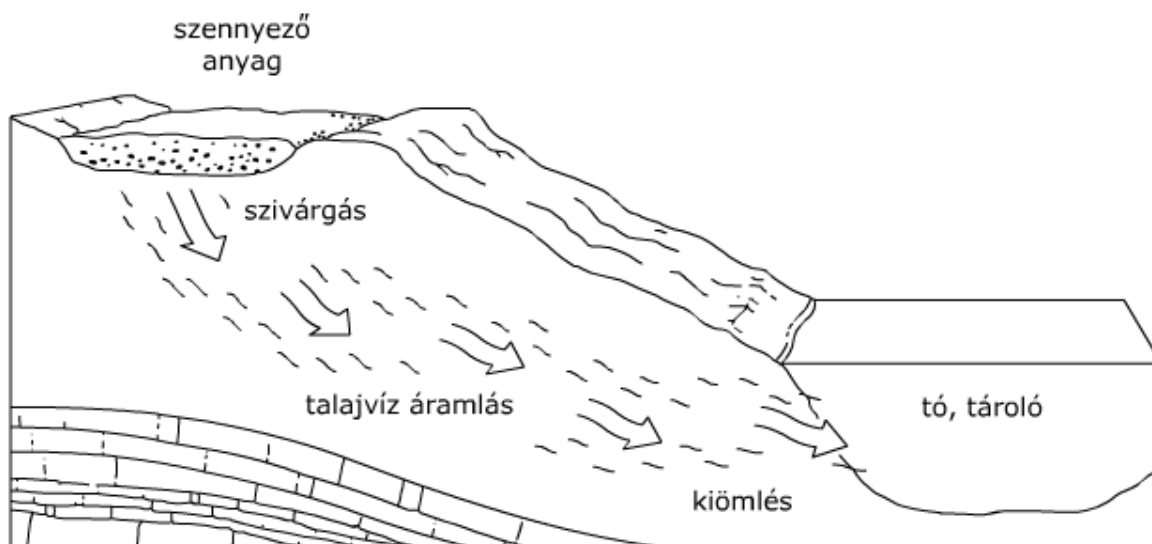
Szaprobitásfok	Jellemző tulajdonság	Fő organizmusok
oligoszaprób	oxigénben gazdag, teljesen szennyezőanyag-mentes, nagy oxidációs potenciál	csaknem baktériumok ($< 100 \text{ cm}^{-3}$), algák, pizstrángok
β -mezoszaprób	növekvő oxidáció, szennyeződés, oxigénfogyás, nagy állati biomassza termelés	mérsékelt baktériumok ($\ll 10^6 \text{ cm}^{-3}$), algák, csekély kagylók, rovarlárvák, halak

α -mezoszaprób	erős szennyeződés, számos baktériumok ($< 10^6 \text{ cm}^{-3}$), algák, oxidációs folyamat, az gombák, egysejtűek, kagylók, oxigéntartalom csökkenése ponty, angolna (nappal $>$ éjszaka), aminosavak mint lebontási termékek
poliszaprób	nagyon erős szennyeződés, nagy baktériumok ($> 10^6 \text{ cm}^{-3}$), oxigénfogyás, rothadási kénbaktériumok, folyamatok redukció és hasítás szennyvízgombák, férgek és révén; H_2S , üledékképződés, nagy lárvák, kis halak mennyiségű szerves anyag

A szennyezés terjedése és az öntisztulás vonatkozásában lényeges különbségek tapasztalhatók a felszíni és a felszín alatti vizek között. A felszíni vizek esetében a szennyezés mulékony, tartóssága néhány nap, legfeljebb néhány hét. A felszín alatti vizek szennyezése ellenben tartós, időtartama évtizedekre esetleg évszázadokra tehető.

Szennyezések terjedése vízfolyások által

A mezőgazdaságilag művelt területekről a szennyezések (például műtrágyák, növényvédő szerek) felszíni bemosódással, vagy a felszíni rétegeken való átszivárgás után a talajvizekkel és más mélységi vízáramokkal juthatnak be a folyókba, tavakba, vagy a mélységi víztároló rétegekbe. Ezt szemlélteti a **33. ábra**.



33. ábra. Szennyeződések vándorlásának vázlata áramló vizek által

A szennyeződések beoldódása jelentősen függhet a lefolyó, vagy leszivárgó víz összetételétől. A hexaklór-benzolból például tiszta vízben 1,8 μg oldódik fel literenként 25 °C-on, patakvízbe ugyanezen a hőmérsékleten már 2,3 μg , míg talajvízben akár 4 – 4,5 μg is feloldódhat. A szennyezések vándorlásának sebessége nemcsak a víz áramlásának sebességétől függ, jelentősen befolyásolhatják a vízzel érintkező szilárd fázisok (talaj, vízátbocsátó mélységi rétegek) összetétele és a szennyezőkkel való kölcsönhatásai, valamint a vándorlás során lejátszódó kémiai és biológiai átalakulások.

A folyamatok elemzéshez tekintsünk egy olyan esetet, amikor az átszivárgó víz a felszín alatt szállítja a szennyezést. A szennyezések vándorlásának meghatározó eleme a horizontális áramlás a felszín alatt. Homokos vagy kavicsos vízátbocsátó rétegeken a felszín alatti áramlás sebessége évente akár 1000 méter is lehet, az esetek többségében azonban 10 és 100 méter közötti távolságot tesz meg a víz.

A vízben lévő oldott és a vízátbocsátó rétegen nem megkötődő szennyeződések azonban *keverednek* is a vízben. Ennek hatására vándorlásuk sebessége eltér a mozgó víz sebességétől. Pontszerű és rövid időtartamú szennyező forrásból elinduló oldott anyagokra hat az ún. longitudinális diffúzió, ami abból adódik, hogy a vízáramban a szennyeződés aktuális helyétől távolabb kisebb a koncentráció. A diffúzió ilyenkor koncentráció kiegyenlítésre törekszik. Egy lehetséges vízszennyező, a nitrát ion a diffúzió hatására bekövetkező mozgássebessége évente 2 m-re becsülhető. A szilárd szemcséken bekövetkező turbulens áramlások következtében az elkeveredés az áramló vízben akár tízszeres is lehet a diffúzióknak. Ennek megfelelően az

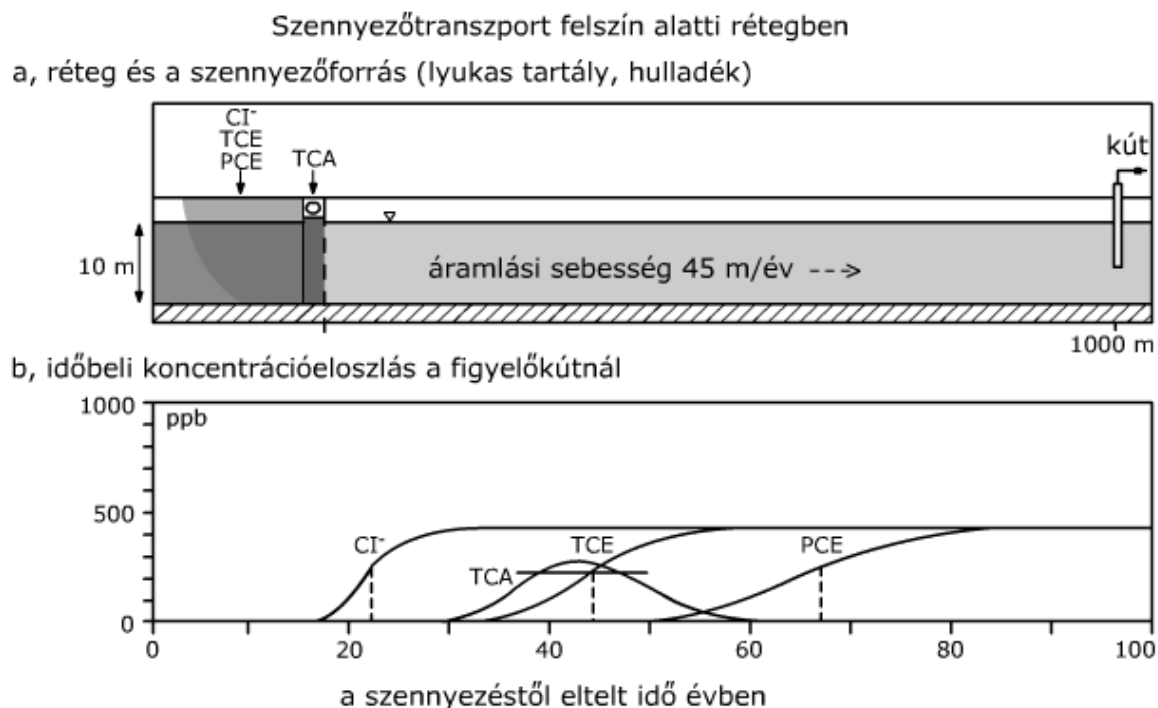
elkeveredésből adódó sebességjárulék (mindkét irányban) a víz áramlási sebességével összemérhető.

A szennyezők áramlásának jelentős változását eredményezi az, ha *szorpció*s (pl. adszorpció, ioncsere) *kölcsönhatásba* lépnek a vízátbocsátó rétegekkel. Az ismételt megkötődések és visszaoldódások következtében a szennyezők lassabban áramolnak, mint szállító vízáram. Lemaradásukra jellemző ún. visszatartási faktor akár százszoros is lehet. (Érdemes megjegyezni, hogy mesterséges körülmények között állófázis és mozgófázis közötti megoszláson alapul egy, a környezeti analízisben is előszeretettel alkalmazott analitikai módszer, a kromatográfia. Ez az elválasztási módszer jó modellként szolgálhat a szóban forgó retardációs folyamatokhoz.)

Az eredetileg vízáramba jutó szennyezők vándorlását befolyásolhatják a haladásuk során bekövetkező kémiai és biológiai átalakulások. Szerves szennyezők tipikus kémiai átalakulása lehet a hidrolízis vagy az oxidáció. A kémiai átalakulások dinamikájával foglalkozó reakciókinetikai ismeretek alkalmazásával választ kaphatunk ezen átalakulásoknak a vándorlás sebességére kifejtett hatásával. A vizekben vagy a vízátbocsátó rétegekben előforduló mikroorganizmusok a szennyezéseket felhasználhatják életfunkcióikhoz. Tápanyagként, anaerob körülmények között akár oxigénforrásként is szolgálhatnak a szennyezők.

A szennyezők vándorlásnak és időben elhúzódo hatásuk szemléltetésére tekintsünk egy, a valóságban is előforduló példát. Tételezzük fel, hogy egy hulladéktelepen lévő tároló tartály kilyukad, amiből folyamatosan triklóretilén (TCE), tetraklóretilén (PCE) és klorid-ion tartalmú folyadék szivárog (**34. ábra**).

Egy mellette lévő kisebb hordó kilyukad és gyorsan kifolyik a benne lévő (kb. 60 l térfogatú) triklóretán (TCA) oldószer. A tíz méter mélyre leszivárgó szennyezések koncentrációja vízben legyen 1 ppm (10^{-4} %), míg a gyorsan kiömlő TCA-é az induláskor 500 ppm. A szennyeződések vándorlást egy, a forrástól 1000 m-re lévő figyelő kút vizének analízisével követjük. Annak feltételezésével, hogy a felszín alatti víz áramlási sebessége 45 m/év. A szennyezők átlagos keveredését figyelembe véve azt feltételezzük, hogy 10 m-t előre és 1 m-t hátrafele vándorolnak a vízhez képest évente. Egy rossz adszorpció tulajdonságú, homokos vízáteresztő rétegen a Cl^- ion nem retardálódik, míg hozzá képest a TCE, a TCA és a PCE rendre 2, 2 és 3 visszatartási faktoral vándorol. Ez természetesen egy nagyon idealizált eset, átlagos körülmények között a szennyezők lassabban vándorolnak.



34. ábra. Szennyezők felszín alatti vándorlása

A megfigyelő kútban mérhető szennyezések időbeli eloszlását mutatjuk be a **34. ábra** a példaként felhozott esetre. A víztálcátó rétegben nem megkötődő klorid-ion mintegy 20 év után jut el a kútig, míg az adszorbeálódó szennyezők mintegy negyven illetve hatvan év után mutathatók ki a megfigyelőkút vizében. Érdekes megfigyelni, hogy egy nagyon rövid idő alatt kiömlő szennyezés (a TCA) mintegy harminc éves időtartamban jelen lesz a kút vizében. A példa jól szemlélteti a környezetszennyezés időben elhúzódó hatását.

Hígulás

A **hígulás** a szennyezések tovaterjedésével következik be. A terjedésben a víz áramlási tulajdonságainak van szerepe. A vízhozam, illetve a víztömeg és a koncentráció között fordított arányosság áll fenn, míg a vízhozam és a sókoncentráció között szoros korreláció áll fenn. Hasonlóan fordított arányosság áll fenn az oxigén fogyasztásra vonatkozóan is, de nem olyan egyértelműen, mint a sókoncentráció esetében.

Folyók esetében a szennyezés terjedésében a turbulens diszperzió játszik szerepet. Ennek eredményeként egy szennyvízcsóva alakul ki, majd egy bizonyos távolság után a szennyező anyag a meder teljes szélességében elkeveredik és ennek megfelelően a koncentráció csökken. Ez a hígulás esetleg 10 vagy 100 km távolságig is lejátszódhat, amikor is a folyó teljes keresztmetszében azonos lesz a koncentráció.

Ülepedés

A vízfolyások öntisztulásában fontos szerepet játszik az **ülepedés**. Az ily módon történő öntisztulás a vízben lévő oldhatatlan lebegő hordalékokra vonatkozik, azonban ezek felületére adszorbeálódhatnak különböző toxikus szennyező anyagok, amelyek a leülepedés során a fenékiszapban akumulálódnak és potenciális szennyezőanyagként vannak jelen. A finom lebegő hordalék **kiülepedésére** elsősorban akkor kerülhet sor, ha a szennyvíz egyéb anyagaival reakcióba lépve tömörül. Különböző fizikai és kémiai hatások eredményeként oldott szennyeződések is kiválhatnak a vízből (pl. adszorpció, lúgos meder a savas szennyezéseket közömbösíti).

Biológiai felerősödés

A **biológiai felerősödés** (bioakkumuláció) az a jelenség, melynek során zsírban oldódó vegyületek egy adott előszervezetben felhalmozódnak és a tápláléklánc keretében magasabb trofikus szinten lévő előszervezetek számára táplálékot szolgáltatnak ezek az előszervezetek. Az adott felhalmozott vegyület a magasabb rendű szervezetekben feldúsul, így a koncentráció egyre nagyobb a tápláléklánc keretében.

A biológiai felerősödés fontos szerepet játszik bizonyos szennyező anyagok felvételébe, és így a víz szennyezettségének csökkenésében. Vannak azonban olyan toxikus nehézfémek, radioaktív anyagok, peszticidek, amelyek felhalmozódása az előszervezetekben nem kívánatos.

Biodegradáció

A **biodegradáció** az oxigént felhasználó szennyező-anyagok esetében következik be. Ez a folyamat a vízfolyások öntisztulásának része. **Öntisztulásnak** (természetes tisztulásnak) nevezzük azt az emberi beavatkozás nélkül végbemenő folyamatot, amely a vízfolyásba kerülő szennyezőanyag tartalom csökkenését vagy eltűnését eredményezi. Ez egy bonyolultabb folyamat, amely

- fizikai (keveredés, ülepedés)
- kémiai (oxidáció, koaguláció, stb.) és
- biokémiai (fotoszintézis, mineralizáció)

részfolyamatokból áll. A legnagyobb szerepe ebben a folyamatban a biokémiai folyamatoknak van, melyek keretében a vízi ökoszisztémában levő mikroszervezetek (baktériumok, gombák,

protozoák), amelyek szerves vegyülettel táplálkoznak, részben saját testük felépítéséhez használják a biodegradálható szerves szennyezőket, részben mineralizálják ezeket. Ezek aerob és anaerob folyamatok lehetnek.

Az öntisztulás leglényegesebb része a *biológiai öntisztulás*, amely a vízben élő lények, elsősorban mikroorganizmusok élettevékenységének következménye, ezt főleg a szennyező anyagok mennyisége és az oldott oxigéntartalom befolyásolja. Kellő mennyiségű *oxigén* jelenlétében aerob, oxidatív folyamatok mennek végbe. A szerves anyag koncentráció növekedésével a szaporodó baktériumok egyre több oxigént igényelnek. Oxigénhiány esetén először a magasabb rendű élőlények pusztulnak ki, végül az életet csak anaerob baktériumok képviselik. Ilyenkor a víz bűzössé válik, mivel az anaerob folyamatok első fázisában, a savas erjedés során a szerves anyagokból a kis molekulájú zsírsavak mellett ammónia és kénhidrogén keletkezik. Kedvező feltételek között a savas erjedés átmegy a metános rothadás csaknem szagtalan fázisába, itt a bomlás legfontosabb végterméke a metángáz.

Az öntisztuló képességet jelentősen befolyásolja a szennyvizek összetétele, mivel az élővizek fizikai, kémiai vagy biológiai viszonyait kedvezőtlenül változtató anyagok azok öntisztuló képességét csökkentik, esetleg egészen megszüntetik. Ilyen szempontból elsősorban a savas szennyvizek, a vizek élővilágát közvetlenül pusztító mérgező anyagok és az oxigén-utánpótlást gátló, a víz felületén hártó vagy habot képező anyagok (olajok, mosószerek) veszélyesek.

Biodegradáció, mikrobiológiai átalakulási folyamatok

A mikroorganizmusok, **baktériumok**, **gombák** és **algák** enzimreakciókon keresztül számtalan folyamatot katalizálnak a vizekben és a talajban. A vízben lejátszódó legfontosabb reakciók a szerves anyagok mikrobiológiai átalakulásai, illetve az oxidációs-redukációs reakciók.

A baktériumok és a gombák (kivéve a fotoszintetizáló baktériumokat) általában *fogyasztók*. A fogyasztók a vizekben lévő szerves komponenseket egyszerűbb vegyületekre bontják, így nyerik az életfolyamataikhoz (növekedésükhöz és anyagcseréjükhez) szükséges energiát. Mivel a fogyasztók csak a kémiai energiát tudják hasznosítani, energiahasznosításuk a magasabb rendű szervezetekhez képest igen hatékony.

Az algák *termelők*, a fény energiáját hasznosítják és alakítják át kémiai energiává. Napenergia hiányában (sötétben, éjszaka) az algák is kémiai energiát használnak anyag-cserefolyamataik fenntartására.

A baktériumokat két fő típusba sorolhatjuk. Az **autotróf** baktériumok növekedése független a szerves anyag jelenlététől, életképesek teljesen szerves közegben is. Szénforrásként széndioxidot és más karbonát vegyületeket használnak. Ilyen a *Gallionella*, amelynek a

növekedéshez elegendő oxigén, ásványi sók, ammónium-klorid, szén-dioxid, mint szénforrás, és vas-szulfid, mint energiaforrás. A legegyszerűbb ásványi anyagokból kiindulva az autotróf baktériumok képesek a bonyolult fehérjék, enzimek, és más, az élethez szükséges szerves anyagok szintézisére. Mivel egész sor szervetlen anyag átalakítására képesek, fontos szerepet játszanak a geokémiai átalakulásokban is. A **heterotróf** baktériumok léte szerves anyagok jelenlététől függ, mind szénforrásként, mind energiaforrásként a biomassza szerves anyagát hasznosítják. Az autotróf baktériumoknál sokkal gyakrabban fordulnak elő, ők végzik a vizek szerves anyagainak és szennyezőinek lebontását.

A baktériumok csoportosításának másik szempontja, hogy szükségük van-e molekuláris oxigénre. Az **aerob baktériumok**nak szükségük van oxigénre, míg az **anaerob** baktériumok csak oxigénmentes környezetben életképesek, számukra toxikus az oxigén jelenléte. Létezik a baktériumoknak egy csoportja, amely képes hasznosítani a szabad oxigént, ha az elérhető, oxigén hiányában azonban képes más vegyületeket felhasználni oxidálószer gyanánt. Természetes vizekben az oxigén gyakori helyettesítője a nitrát- és a szulfátion.

A baktériumok és az egysejtű algák növekedését az idő függvényében a **35. ábra** illusztrálja. Ahogy a baktériumkultúra tápanyagokban gazdag közegbe kerül, növekedésnek indul. A kezdeti szakaszban a növekedés viszonylag lassú, ekkor a mikroorganizmusok akklimatizálódnak az új közeghez. A következő szakaszban igen gyors növekedésnek indulnak, ez az exponenciális szakasz, amelyben meghatározott idő alatt megduplázódik a baktériumok száma. A baktériumszám növekedését ebben a szakaszban egy egyszerű matematikai modell írja le, miszerint a növekedés sebessége arányos a baktériumok számával:

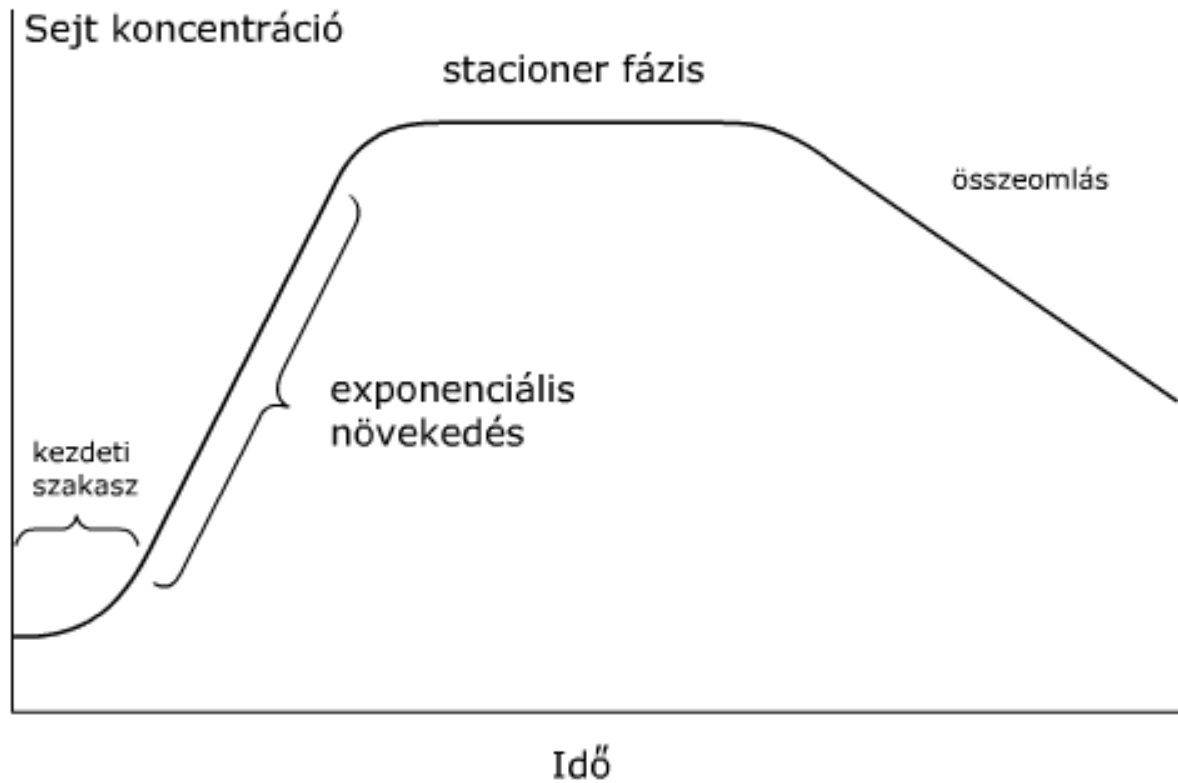
$$\frac{dN}{dt} = kN$$

A differenciálegyenlet megoldásával adódik, hogy

$$\ln \frac{N}{N_0} = kt \quad \text{vagy} \quad N = N_0 e^{kt},$$

ahol N a mikroorganizmusok száma, N_0 a mikroorganizmusok kezdeti száma, t az eltelt idő. Ez a modell feltételezi, hogy a baktériumok növekedését semmi nem gátolja, elegendő mennyiségű tápanyag áll rendelkezésükre. Természetes körülmények között azonban a tápanyag nem tarthat örökké, esetleg más tényező is korlátozza a növekedést, a mikroorganizmusok szaporodása

megáll, a baktériumok száma elér egy állandó koncentrációt. Az életkörülmények romlásával aztán a populáció összeomlik, a baktériumszám gyorsan csökken.



35. ábra. A sejtkoncentráció logaritmusának az idő függvényében – a baktérium populáció növekedési görbéje.

Biológiai oxidációs folyamatok

A baktériumok az anyagcseréjükhöz és szaporodásukhoz szükséges energiát redoxireakciók során szerzik. A természetben számos ilyen reakció játszódik, és a különböző baktériumfajták sok redoxi reakciót képesek hasznosítani. A környezeti szempontból legfontosabb, baktériumok által katalizált redoxireakciókat foglaljuk össze a **19. táblázat**

19. táblázat. A mikrobák által katalizált fontosabb oxidációs és redukciós reakciók

	Oxidáció	pE ^{0#}	Redukció	pE ⁰
1	$\frac{1}{4}\{\text{CH}_2\text{O}\}^{\square} + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{4}\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-8,20	A $\frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	+13,7 5
2	$\frac{1}{2}\text{HCOO}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{CO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{H}^+ + \text{e}^-$	-8,73	B $\frac{1}{5}\text{NO}_3^- + \frac{6}{5}\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{10}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{5}\text{H}_2\text{O}$	+12,6 5
3	$\frac{1}{2}\{\text{CH}_2\text{O}\} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{HCOO}^- + \frac{3}{2}\text{H}^+ + \text{e}^-$	-7,68	C $\frac{1}{5}\text{NO}_3^- + \frac{5}{4}\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{8}\text{NH}_4^+ + \frac{3}{8}\text{H}_2\text{O}$	+6,15
4	$\frac{1}{2}\text{HC}_3\text{OH} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\{\text{CH}_2\text{O}\} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-3,01	D $\frac{1}{2}\{\text{CH}_2\text{O}\} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{HC}_3\text{OH}$	-3,01
5	$\frac{1}{2}\text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{HC}_3\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	+2,88	E $\frac{1}{8}\text{SO}_4^{2-} + \frac{9}{8}\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{8}\text{HS}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-3,75
6	$\frac{1}{8}\text{HS}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{8}\text{SO}_4^{2-} + \frac{9}{8}\text{H}^+ + \text{e}^-$	-3,75	F $\frac{1}{8}\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{8}\text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$	-4,13
7	$\frac{1}{8}\text{NH}_4^+ + \frac{3}{8}\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{8}\text{NO}_3^- + \frac{5}{4}\text{H}^+ + \text{e}^-$	+6,16	G $\frac{1}{6}\text{N}_2 + \frac{4}{3}\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{3}\text{NH}_4^+$	-4,68
8	$\text{FeCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOOH}(\text{s}) + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	-1,67*		
9	$\frac{1}{2}\text{MnCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{MnO}_2(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{HCO}_3^- + \frac{3}{2}\text{H}^+ + \text{e}^-$	-8,50*		

[□]{CH₂O} általában a szénhidrátokat jelöli; **a*_{HCO₃⁻} = 1,0×10⁻³ mol dm⁻³; # a pE⁰ értékek a redukcióra vonatkoznak, pH=7 esetén

Szerves anyag felesleg esetén (ha a víz tartalmaz O₂, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ -t) a **20. táblázat** megadott átalakulások játszódhatnak le.

20. táblázat. A mikrobák által katalizált fontosabb oxidációs és redukációs reakciók szerves anyag felesleg esetén

	reakciók a 19. táblázat	pE ⁰	ΔG ⁰ /kJmol ⁻¹
Aerob légzés	1 + A	21,95	-119,6
Denitrifikáció	1 + B	20,85	-119,3
Nitrát redukció	1 + C	14,36	-82,3
Fermentáció	2 + D	4,67	-26,9
Szulfát redukció	1 + E	4,45	-24,8
Metán fermentáció	1 + F	4,07	-23,5
N-fixáció	1 + G	3,52	-20,2

Ilyen reakciók fordulnak elő az eutrofizálódó tavakban, üledékekben, szennyvíztisztítóknakban. Az **oxigénfelesleggel rendelkező**, és szerves anyagot, SH⁻-t, ammóniumionokat, esetleg Fe(II)-t és Mn(II)-t, tartalmazó vizekben a gyakran lejátszódó reakciókat a **21. táblázat** foglalja össze.

21. táblázat. A mikrobák által katalizált fontosabb oxidációs és redukációs reakciók oxidénfelesleg esetén

	reakciók a 19. táblázat	pE ⁰	ΔG ⁰ /kJmol ⁻¹
Aerob légzés	1 + A	21,95	-119,6
Szulfid oxidáció	6 + A	17,50	-100,0
Nitrifikáció	7 + A	7,59	-43,26
Vas-oxidáció	8 + A	15,42*	-88,2*
Mn(II) oxidáció	9 + A	5,75	-30,24

$$*a_{\text{HCO}_3^-} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Ilyen folyamatok játszódnak le az aerob szennyvízkezelés, a természetes vizek öntisztulása során.

A baktériumoknak igen jeletős szerepe van számok elem, mint a nitrogén., szén, kén természetes körforgásában. Felelősek számos ásvány, vas- és mangánércnek képződéséért, vagy az elemek természetes vizekben vagy vízvezetékben lejátszódó reakcióiért.

5. A litoszféra kémiája

Kémiai ismereteink bővülésével egyenes arányban egyre inkább rádöbbenünk, hogy a tegnap használhatatlan hulladéka miként válik a ma értékes nyersanyagává.

JACOB ROSIN és MAX EASTMAN
(The Road to Abundance)

5.1. A litoszféra felépítése

A Föld három, határfelületekkel elkülönülő belső fő gömbhéját (földövek, szférák), a kérget, a köpenyt és a magot gyengébben kirajzolódó héjak tagolják további 2-2 részre: felső és alsó kéreg, külső és belső köpeny, külső és belső mag. A földkéreg felső és alsó kőzetöve és a külső földköpeny felső része összefüggő és együtt mozgó, mintegy 70–125 km vastag szilárd réteget alkot, ezt tekintjük a Föld *kőzetburkának* vagy litoszférának (gör. lithos – kő; sphaira – gömb, burok). A litoszférához a mag irányában az asztenoszféra kapcsolódik, amely folyásos alakváltozásokra képes 130-160 km vastag, olvadt, képlékeny övezet. A litoszféra közvetlen megfigyelésére jelenleg csupán annak külső, vékony, mintegy 16 km-es rétegében van lehetőségünk. (5. ábra).

Az óceáni és kontinentális kéreg rétegeinek vastagsága eltérő, az óceáni kéreg 6-10 km, a kontinentális kéreg 30-50 km vastagságú. A földkéreg a földköpeny irányában fokozatosan melegszik, a különböző rétegekben a hőszállítás mechanizmusa eltérő. A földkéregben a hő hővezetéssel (kondukción), gyorsan terjed, a *geotermikus hőmérséklet-gradiens* mintegy 20-30 K km⁻¹. A litoszféra alatt a hő hőáramlással (konvekció) terjed, ezért a hőmérséklet emelkedés lassú, csupán 0,5 K km⁻¹. Az asztenoszférában a hőmérsékletkülönbségek miatt áramlási cellák jönnek létre, melyek hét nagy, öt közepes méretű és számtalan mikrolemezzre darabolják a kőzetburkot. Az asztenoszféra lassú, anyagáramlással zajló konvekciós áramlásai a kéreglemezeket egymáshoz képest állandó mozgásban tartják. A litoszféra horizontális mozgása a lemeztectonika, vertikális mozgása pedig az izosztázia.

A földkéreg kémiai összetételére jellemző, hogy benne a litofil elemek koncentrációja nagy; tömegének több mint 99%-át kilenc elem (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti) alkotja (**22. táblázat**).

A természeti környezet kémiai és biológiai folyamatai számára a litoszférának a földfelülettől kezdődő és a mállásfolyamatok által még nem érintett közetréteg felső határáig terjedő része, a *pedoszféra (talajzóna)* az alapvető fontosságú. A talajzóna a litoszféra, a hidroszféra és az atmoszféra érintkezési felületénél gyakran laza illeszkedésű régió, amely intenzív anyag- és energiacsere színhelye. A talajzónában zajlanak a természetes mállási folyamatok, de ez a talaj antropogén szennyezésének színtere is. A pedoszféra a mikroorganizmusok, a növények és az állatok életteréül is szolgál. A benne lejátszódó természetes folyamatok és az antropogén hatások miatt állandóan átalakul.

22. táblázat. A földkéreg fő alkotóelemei

Elem	Tömeg%
O	46,60
Si	27,72
Al	9,13
Fe	5,00
Ca	3,63
Na	2,83
K	2,59
Mg	2,09
Ti	0,44
H	0,14
P	0,118
Mn	0,10
F	0,07
S	0,052
Sr	0,045
Ba	0,040
C	0,032
Cl	0,020
Cr	0,020
Zr	0,016
Rb	0,012
V	0,011
Összesen	99,706

5.2. Ásványok és kőzetek






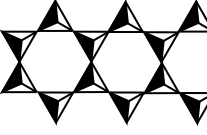
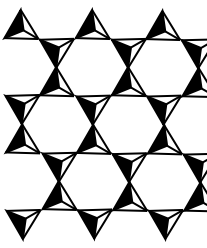

A litoszféra természetes szilárd építőanyagai az *ásványok* és a *kőzetek*. Az *ásványok* meghatározott kémiai összetétellel és anyagspecifikus tulajdonságokkal rendelkező szervesetlen szilárd anyagok. A *kőzetek* ásványok keverékei, amelyek az ásványok mellett kis mennyiségben üvegszerű és szerves anyagokat, valamint a pórusokban elhelyezkedő folyékony és gázhalmazállapotú anyagokat is tartalmazhatnak.

Az ásványok kialakulása során anyagi részecskék rendezetlen állapotból (gőzök, olvadékok, oldatok) rendezett (kristályos) állapotba kerülnek. Pl. a gőzök és az olvadékok lehűlnek; kémiai folyamatok játszódnak le; a bepárlódás miatt túltelített oldatokból anyag válik ki. A mintegy 2000 ismert – de ennél sokkal több névvel illetett - természetes ásványt kémiai- és kristályszerkezeti alapon rendszerezik, *ásványosztályokba* sorolják őket: terméselemek; szulfidok; oxidok és hidroxidok; szilikátok; foszfátok; szulfátok; karbonátok, nitrátok, borátok; halogenidok, arzenátok és szerves ásványok. A kőzetképződés szempontjából körülbelül 200 ásványnak van jelentősége, ezeket kőzetalkotó ásványoknak nevezzük. A kőzetekben nagy mennyiségben előforduló ásványok a *lényeges elegyrészek*, a ritkábban megtalálható ásványok pedig a *járulékos elegyrészek*.

Az egyes ásványok (vagy ásványcsoportok) elterjedésében nagy különbségek mutatkoznak. Becslések szerint a földpátok 38%, a piroxének 18%, a kvarc 12%, az olivinek 7%, a rétegszilikátok 7%, az amfibolok 5%-nyi mennyiséget képviselnek a földkéregben.

A földkéreg legfontosabb kőzetalkotó ásványai a szilikátok és az alumínium-szilikátok. A szilícium–oxigén kötés nagyon stabilis, közepes disszociációs energiája, $E_D = 468 \text{ kJ mol}^{-1}$, felszakítására kevés reakciópartner (hidrogén-fluorid, erős bázisok stb.) képes, rendszerint drasztikus körülmények között. A Si–O kötés nagy kötési energiája a C–O kötéshez ($E_D = 350 \text{ kJmol}^{-1}$) képest kovalens és elektrosztatikus kötéshányadok együttes hatásával, továbbá azzal magyarázható, hogy az oxigén betöltött p-orbitálja átfedésbe kerül a szilícium üres d-orbitáljaival ($d_{\pi}-p_{\pi}$ kötés). A különböző szilikátszerkezetekben véghelyzetű (Si-O^-) és hídhelyzetű (Si-O-Si) oxigénatomok vannak, amelyeknek aránya meghatározza a rács bruttó töltését. A Si–O–Si kötőszög a szilikátokban $130-170^\circ$ között változik.

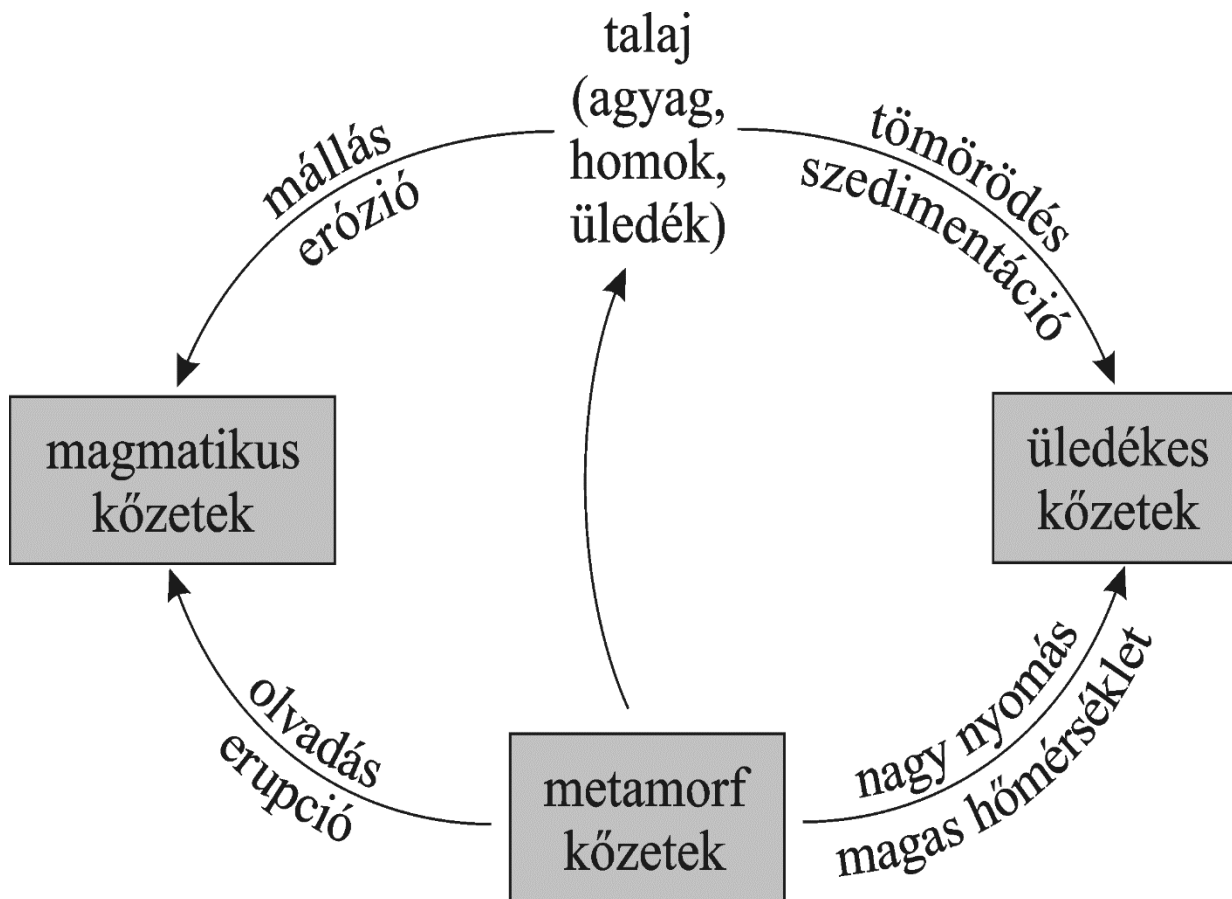
23. táblázat. A szilikátok típusai és szerkezetük

Szerkezet	Képlet	Elnevezés	Si–O arány	Példa
	SiO_4^4	ortoszilikát	0,25	olivin $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ cirkon ZrSiO_4
	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	diszilikát	0,29	thortveitit $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
	$\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$	gyűrűs	0,33	benitoit $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$
	$\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$	szilikát		berill $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$
	$(\text{SiO}_3^2)_n$	piroxén	0,33	ensztatit MgSiO_3 diopszid $(\text{Ca, Mg})\text{SiO}_3$
	$(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_n$	amfibol	0,36	tremolit $\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ szarufény $(\text{Ca, Na})_{2\dots3}(\text{Mg, Fe, Al})_5$ $(\text{Si, Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	$(\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-})_n$	réteg- szilikát	0,40	biotit $\text{K}(\text{Mg, Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ muszkovit $\text{KA}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_8^{x-})_n$	térhálós szerkezetű szilikát (tektonoszilikát)	< 0,50	zeolitok $\text{NaCa}_2(\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}) \cdot z\text{H}_2\text{O}$
	$(\text{SiO}_2)_n$	szilícium- dioxid	0,50	kvarc, opál

A szilíciumatomok lépcsőzetes helyettesítése a közel azonos méretű alumíniumatomokkal alumínium-szilikátokat hoz létre. Ez utóbbiak számos szilikát szerkezetét alapvetően meghatározzák. A csere az anionos váz negatív töltését megnöveli, s így módon az elektroneutralitást egy-, két- vagy háromértékű kationok beépülése állítja helyre. Ez magyarázza a természetes szilikátok szerkezeti sokféleségét (23. táblázat).

A kőzetek száma sokkal kisebb mint az ásványoké, csak néhány száz. Ásványos összetételük, átlagos kémiai összetételük, és szöveti-szerkezeti jellegük alapján csoportosítjuk őket. (A kőzet szövete a kőzetalkotók tartós, vagy időleges kötések által kialakított térbeli rendszere, amely

egyértelműen utal a kőzet képződésének folyamatára). A földkéreg külső rétegében lévő kőzeteket három genetikai csoportba soroljuk: *magmás* (a kőzetcsoporthoz 95%-a), *üledékes* (1%) és ún. *átalakulási, vagy metamorf* kőzetek (4%). A közöttük fennálló kapcsolatot a **36. ábra** mutatja be.



36. ábra. Az egyes kőzettípusok egymásba való átalakulásának lehetséges útjai

A *magmás kőzetek* megszilárdult magmából álló, ún. elsődleges kőzetek. A magma oxidokból, szilikátokból álló forró, gáztartalmú olvadék. Ha nagy mélységben, nagy nyomás alatt merevedik meg és lassan hűl le, akkor az ásványok nagy kristályokat képeznek és *mélyégi magmás* (plutonikus) kőzetek jönnek létre. Ha a magma a felszín közelében vagy a felszínen gyorsan szilárdul meg, akkor apró kristályok jönnek létre, az olvadék egy része pedig üveges tömeggé alakul. Így keletkeznek a *kiömlési magmás* (eruptív) kőzetek. A magmás kőzeteket SiO_2 -tartalmuk szerint is osztályozzuk: savanyú, vagy túltelített ($> 66\% \text{SiO}_2$), semleges, vagy telített ($48\text{--}66\% \text{SiO}_2$) és bázisos, vagy telítetlen ($< 48\% \text{SiO}_2$) kőzetek. A bázisos kőzeteken belül megkülönböztetünk ultrabázisos ($< 45\% \text{SiO}_2$) kőzeteket is.

Fontosabb mélységi magmás kőzetek: gránit, granodiorit (savanyú), szienit, diorit, gabbró (semleges), nefelinszenit, peridotit (bázikus). Kőzetalkotó ásványok pl. a kálföldpátok (ortoklász, mikroklin), a kvarc, a biotit, rutil, a cirkon, az apatit és a monacit-(Ce).

Fontosabb kiömlési magmás kőzetek: riolit, dácit (savanyú), trachit, andezit, bazalt (semleges), fonolit, pikrit (bázikus). a szanidin, a kvarc és a biotit. Kőzetalkotó ásványok pl. a piroxének, a magnetit, az amfibolok, a nefelin, az analcim.

Az *üledékes kőzetek* külső erők hatására bármely más kőzettípusból keletkezhetnek, azok átalakulásai során. Az átalakulásnak négy fő szakasza van: a kőzetek mállása, a törmelék és mállási termékek szállítása, az anyag lerakódása és a kőzetté válás (diagenezis). Az üledékes kőzetek keletkezésében fontos szerepet játszik az atmoszféra és a hidroszféra komponenseinek a földkéreg felületéhez közeli régióira gyakorolt hatása. Az üledékrészecskéket gyakran ásványok (gipsz, anhidrit, kalcit stb.) ragasztják össze. Az üledékes kőzeteket a bennük előforduló elegyrészek alapján három nagy csoportba sorolják: mechanikai elegyrészekből állók, kémiai elegyrészekből állók és szerves elegyrészekből állók. A legfontosabb üledékes kőzetek a pala (80%), a homokkő és a mészkő. Az üledékes kőzetek fő ásványi komponensei a következők: kvarc (SiO_2), agyagok, kalcit (CaCO_3), dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$), hematit (Fe_2O_3), halit (NaCl) és gipsz ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Az üledékes kőzetek a Föld felületén halmozódnak fel és a szárazföld nagy részét befedik.

Az *átalakulási, vagy metamorf kőzetek* magmatikus és üledékes kőzetekből nagy nyomás és magas hőmérséklet hosszú ideig tartó hatására keletkeznek. Eközben fizikai és kémiai folyamatok játszódnak le, amelyeknek során hőmérséklet-stabilis és specifikus sűrűségű ásványok jönnek létre (dehidratálás, formaképződés, fázisátalakulás). A metamorfózis lehet *regionális*, melynek során a kőzetek hő és nyomás hatására jönnek létre, *kontakt*, amelynek során csak a hőmérséklet játszik szerepet a kőzet képződésében és *dinamometamorfózis*, amely akkor játszódik le, ha nagy tömegű kőzettestek törések és vetősíkok mentén préselődnek egymás fölé. A metamorfózis során pl. az agyagos kőzetekből agyagpala, csillámpala és fillit keletkezik, a karbonátos kőzetekből pedig márvány. Metamorf kőzetekre példa a gneisz, a márvány, az agyagpala, a kloritpala, a csillámpala, a fillit és a talk. Fontos metamorf ásvány a muszkovit $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, a biotit $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ és a gránátok $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$, ahol $\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ és $\text{B} = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$.

5.3. A mállási folyamatok kémiája

Mállásnak nevezzük a kőzetek átalakulásait az atmoszférával, hidroszférával és bioszférával való kölcsönhatás következtében. A mállás hatására a földkéreg kőzetei a felszínen, illetve a legfelső néhány méter vastagságú rétegekben alakulnak át. A mállás összetett folyamat, fizikai, kémiai vagy biológiai részfolyamatokból áll, amelyek a szilárd anyag felaprózódásához és ezt követő szétoszlásához vezetnek. A mállás során mállási termék, vagy regolit keletkezik. A mállás a természetes talaj kialakulásának jelentős tényezője.

A *fizikai mállás* során kémiai, ásványtani változás nem következik be, a kőzet aprózódik, megváltozik a tömörsége és a szemcsék nagysága. A folyamat csak a Föld felszínének vékony rétegét érinti. A kőzetek fizikai mállása több tényező hatásának eredménye. Előidézhetheti a gyors és jelentős napi hőmérséklet-változás (inszoláció), amely a kőzetekben lévő, különböző hőtágulási együtthatójú ásványokra eltérő mértékben hat. Szerepet játszhat benne az a nyomásnövekedés, amelyet a jég izochor kristályosodása okoz, mivel eközben a kőzetek átlagos keménységét messze meghaladó nyomás keletkezik, de ugyanakkor a rétegyomás csökkenése is, ha a kőzetek fedőrétegét az erozió elhordja. A vizet, a szelet, a gleccsereket is málláshoz vezető fizikai tényezőként kell figyelembe venni. Fizikai málláshoz vezet a növényi gyökerek repesztő hatása, a hullámverés és a talajvízből történő sókiválás is.

A *biológiai mállást* a kőzeteken, málladékokon megtelepedett mikroorganizmusok, növények, gombák váltják ki, amelyek igényeiknek megfelelően oldják ki az egyes elemeket az ásványokból. Az élőlények elpusztulása után ezek a tápelemek nagyobb mennyiségben maradnak vissza a mállás helyén, ily módon az elemek kis-, vagy biológiai körforgása jelentősen befolyásolja a talajok tápanyagkészletének alakulását. A biológiai mállásban szerepet játszanak a biológiai rendszerek bomlástermékei, valamint váladékai is.

A *kémiai mállás* egy egész sor viszonylag egyszerű kémiai folyamatot – hidrolízis, karbonizáció, redukció, oxidáció, kioldódás, kristályosodás – foglal magában, amelyek azonban csaknem mindig komplex mechanizmus formájában fejtik ki együttes hatásukat. A kémiai mállás során az elsődleges ásványok egy része elbomlik és másodlagos ásványok keletkeznek. A folyamat során a talajképződés szempontjából fontos elemek szabadulnak fel. A kémiai mállás akár több száz méter mélységig átalakíthatja a kőzetek ásványi összetételét. A víz és a levegő reaktív komponensei (O_2 , CO_2 , H_2O) reakciópartnerként állandó szereplői a folyamatnak. E két fázis összetételét regionális hatások jelentősen befolyásolják. Az esővíz megközelítőleg a **24. táblázatszereplő** összetételű, pH-értéke 5,65. Jelentős immisszió esetén (SO_2 , NO_x) azonban ez az érték 1–2 egységgel kisebb is lehet.

24. táblázat. A csapadékvíz átlagos összetétele

Részecskefajta	Koncentráció ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
H ⁺	2...80
Na ⁺	5...30
K ⁺	1...5
NH ₄ ⁺	10...50
Mg ²⁺	3...10
Ca ²⁺	5...20
Cl ⁻	5...30
NO ₃ ⁻	3...70
SO ₄ ²⁻	10...200
HCO ₃ ⁻	3...0,5
CO ₂	12...15
	savas eső→

Az esővíz CO₂-tartalma, amelyet az atmoszférában lévő szén-dioxid parciális nyomása szab meg, korhadó növényi masszával érintkezve a talajban a százszorosára is növekedhet. Az oldott oxigén mennyisége is jelentős változást mutathat, pl. redukálóanyagok jelenlétében a gyors fogyás és a lassú utánpótlás miatt koncentrációja csekély lehet.

5.3.1. Kioldódás és kristályosodás

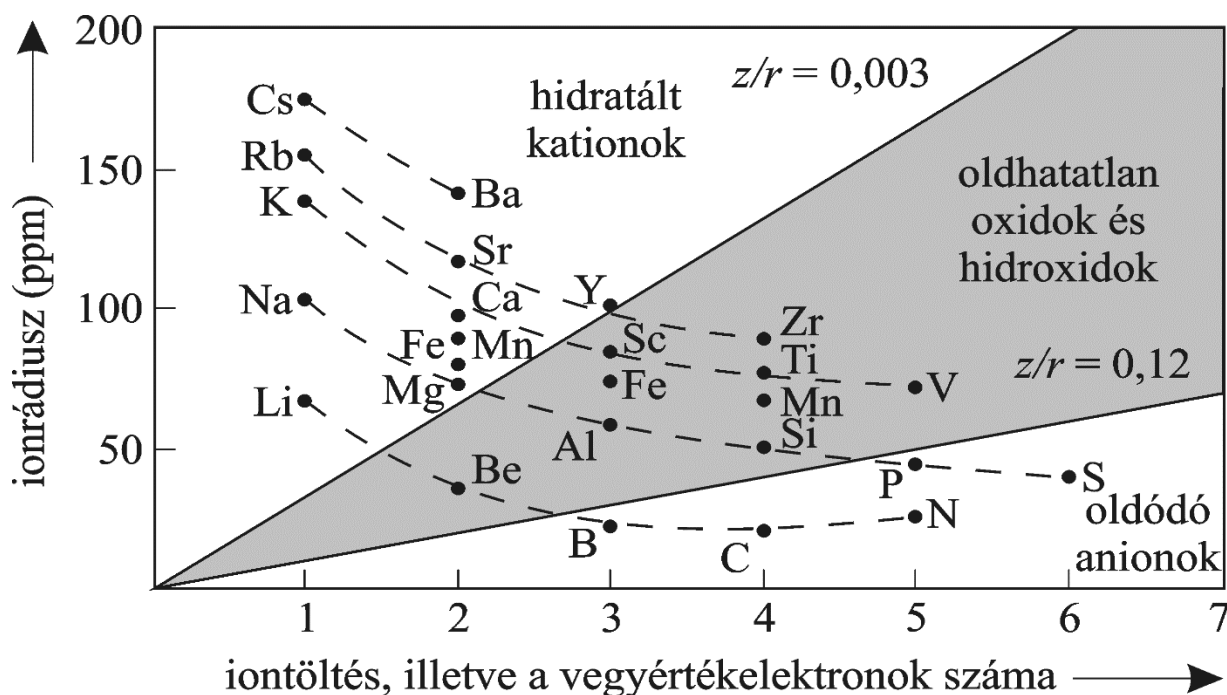
A földkéregben lévő, ionkötést tartalmazó vegyületek közül a legnagyobb oldhatósága a nátrium-kloridnak ($m_s = 6,15 \text{ mol kg}^{-1} 25 \text{ °C-on}$), a többi alkálifém-halogenidnek és a gipsznek, valamint az anhidritnek van ($m_s = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$). A szilícium-dioxid mint a litoszféra fő alkotórésze lényegesen kisebb mértékben oldódik ($m_s = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$), a következő reakcióegyenlet szerint:



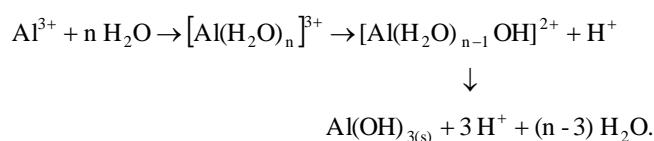
Lúgos közegben a szilikátok oldhatósága a gyenge H₄SiO₄ sav egyébként igen csekély disszociációja miatt nagyobb lehet.

A szilárd anyagok oldhatóságát – mint ismeretes – a rácsenergia és a szolvatációs energia viszonya szabja meg. A könnyen oldható anyagok általában ionkötést tartalmazó vegyületek, ahol a rácsponatokon helyet foglaló ionok töltése kicsi, mérete pedig nagy, tehát az ionpotenciál, z/r szintén alacsony érték (**37. ábra**). A nagy ionpotenciálú kationok polarizálják és gyengítik

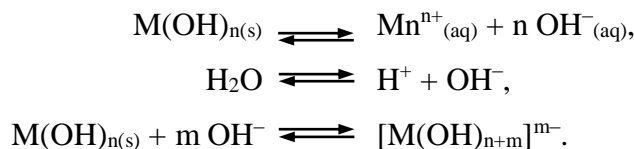
a vízmolekulában az O–H kötést, s a lejátszódó hidrolízis során rosszul oldódó hidroxidok és oxidhidrátok keletkeznek:



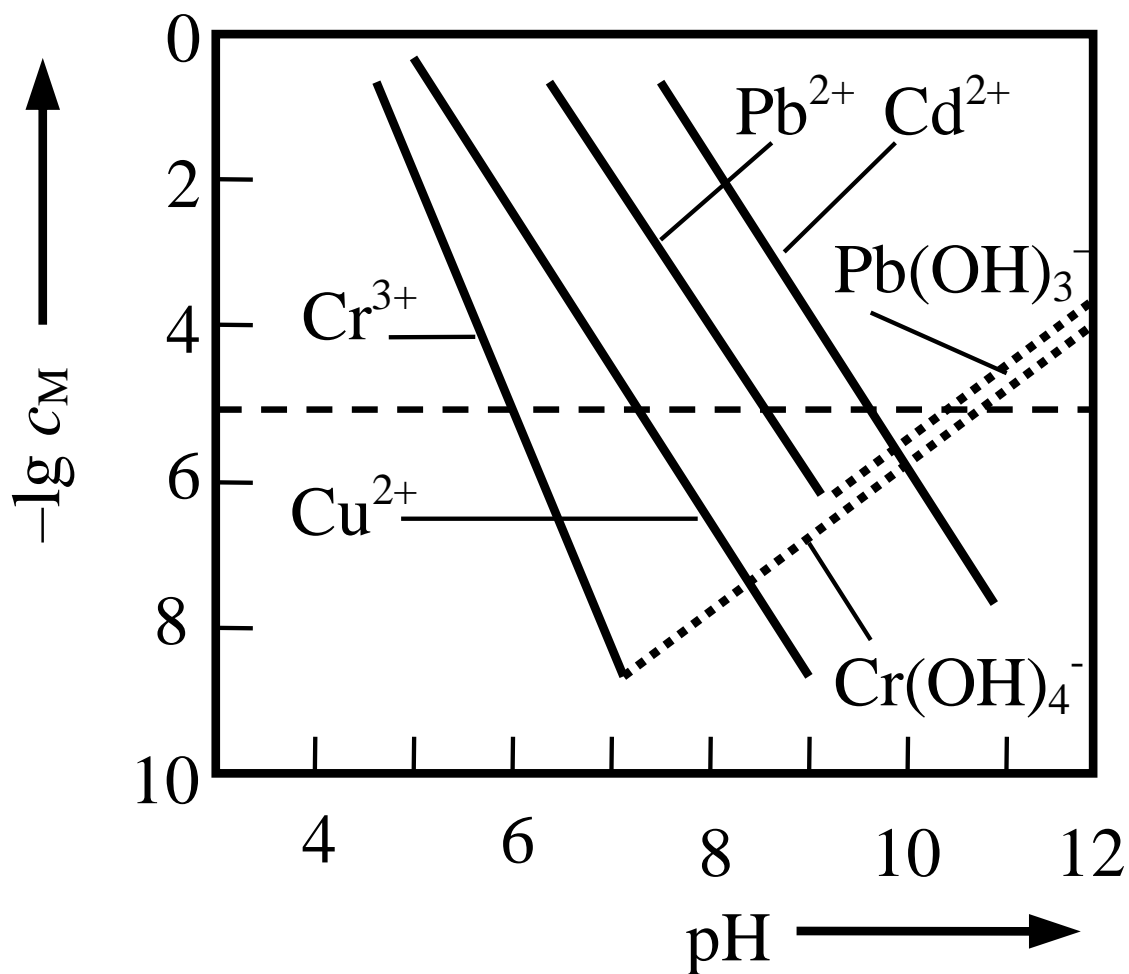
37. ábra. Az oldhatóság ionpotenciáltól való függése



A fém-hidroxidok, $\text{M}(\text{OH})_n$ vízben való oldhatósága az oldhatósági szorzat, a víz ionszorzata és a lehetséges komplexképződési reakciók miatt erősen pH-függő:



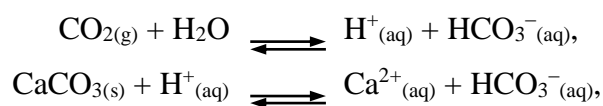
A 38. ábra néhány hidroxid oldhatósági szorzatából – $K_L = a_{\text{M}^{n+}} a^n_{(\text{OH}^-)}$ – továbbá a hidroxokomplex képződési állandójából számolt moláris oldhatóságát tüntettük fel a pH függvényében.



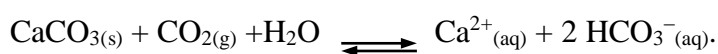
38. ábra. Egyes fém-hidroxidok oldhatóságának pH-függése

5.3.2. Karbonizáció

A földkéreg anyagának azon reakcióit, amelyeket víz, szén-dioxid, különösképpen pedig CaCO_3 jelenlétében mutatnak, karbonizációnak nevezzük. A következő két egyensúly:



az ismert bruttó reakcióvá egyesíthető:



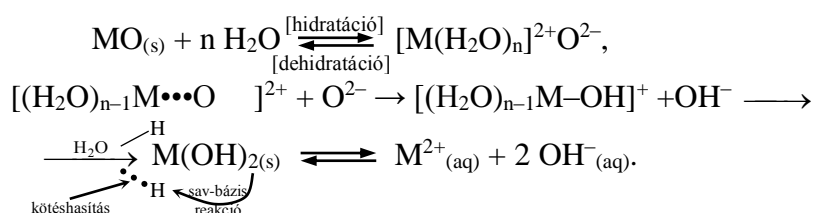
Az utóbbi nagyon gyakori és elvi jelentőségű mállási mechanizmust ír le. A reakció egyensúlyi állandója 25 °C-on:

$$K = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{HCO}_3^-}^2}{p_{\text{CO}_2}} = 10^{-7,81} \text{ kPa}^{-1}.$$

Mint ahogy egy Ca^{2+} -ion két HCO_3^- -ionnal ekvivalens, az atmoszféra mai CO_2 -tartalmának megfelelő parciális nyomáson ($p_{\text{CO}_2} = 0,0355 \text{ kPa}$) a Ca^{2+} -koncentráció értéke, $m_{\text{Ca}^{2+}} \approx 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ (mintegy 20 mg l^{-1}). Ha a szén-dioxid parciális nyomása 1 kPa , mint az a talajvízre jellemző érték, a kalciumion-koncentráció, $m_{\text{Ca}^{2+}} \approx 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ (63 mg l^{-1}). Szén-dioxid-atmoszférában, normál nyomáson $m_{\text{Ca}^{2+}} \approx 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ (294 mg l^{-1}). (Az atmoszférában a CO_2 parciális nyomása – az ismert ok miatt – állandóan növekedik; ma már több, mint 370 ppm .)

5.3.3. Hidrolízis

A hidrolízis mint a protolízis sajátos esete a víz és más molekulák között lejátszódó reakciót jelenti, amely a vízmolekulában lévő O–H-kötés heterolitikus hasításával jár együtt. A folyamat mechanizmusát erősen leegyszerűsítve egy kétértékű fém oxidjának példáján mutatjuk be:



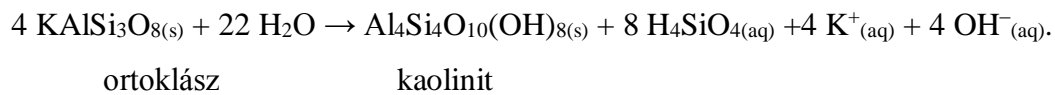
A hidrolízis okozta mállásfolyamatok során a fémionok a kőzetekből növekvő M–O kötési energiák szerint válnak szabaddá:

Kötés: $\text{Mg}-\text{O} < \text{Fe}^{2+}-\text{O} \approx \text{Mn}^{2+}-\text{O} < \text{Ca}-\text{O} < \text{Si}-\text{O} < \text{Al}-\text{O} < \text{Ti}-\text{O}$

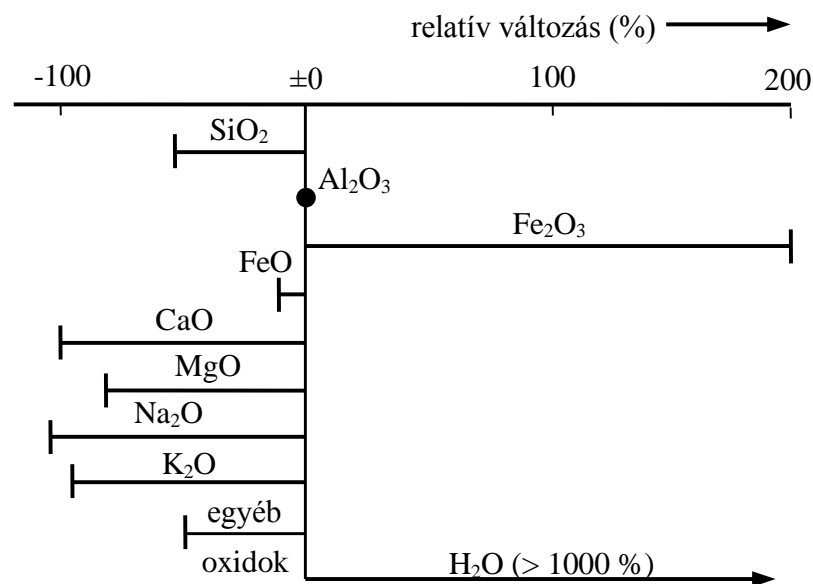
$E_D \text{ (kJ mol}^{-1}\text{): } 377 < 389 \approx 389 < 423 < 468 < 582 < 674$

A mállási sebességek megfigyelt sorrendje a kőzetek összetételének jellegzetes változását idézi elő (**39. ábra**). Az ábrán bemutatott változás Al_2O_3 -ra normált, és arra utal, hogy az Al_2O_3 és a Fe_2O_3 a továbbiakban már nem szenved változást. A Fe_2O_3 -tartalom növekedését a vas(II)-vegyületek oxidációjával magyarázhatjuk. A kalcium- és nátriumtartalmú ásványok lényegesen nagyobb mállási sebességgel rendelkeznek, mint a magnézium- vagy káliumtartalmúak.

Az ortoklász hidrolitikus mállását a következő bruttó egyenlet szemlélteti:

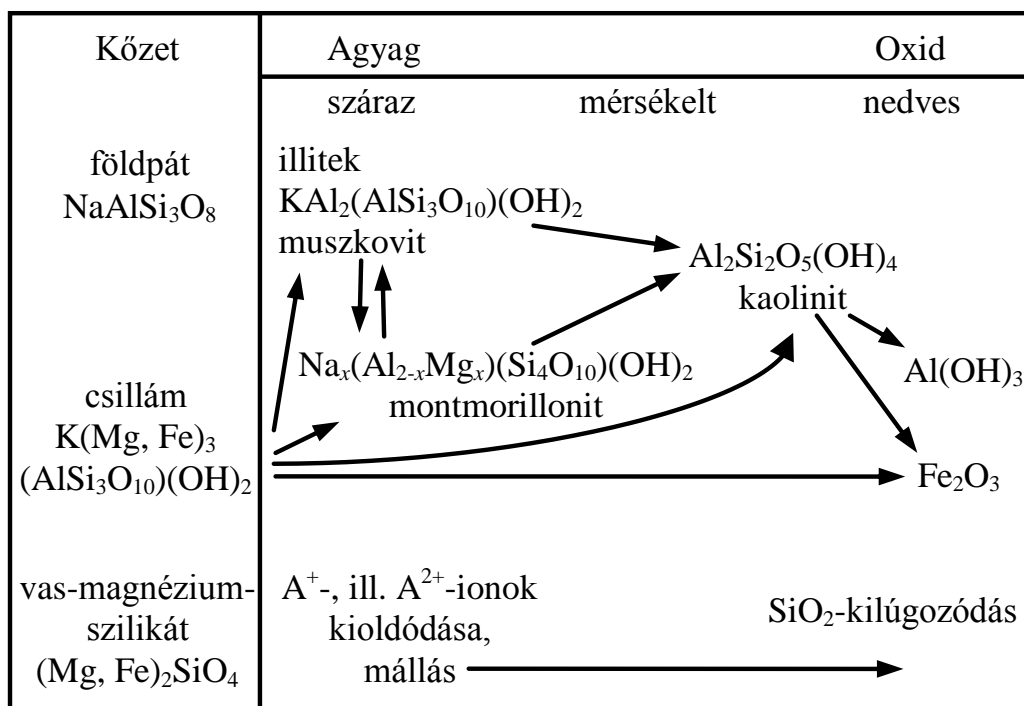


A reakció beindulása után a mikrokörnyezet pH-ja növekedni kezd, ha szerves eredetű savas komponens jelenlétében közömbösítés nem játszódik le. Az első lépés ebben az esetben is a hidratáció, majd bekövetkezik az alkálifém-, illetve alkáliföldfém-ionok szabaddá válása. Azt ma még kellő részletességgel nem ismerjük, hogy az alumínium-szilikátok átalakulása rétegrács-szerkezetű agyagásványokká mi módon játszódik le. Egy feltételezés abból indul ki, hogy a szilikát-, illetve aluminátionok előbb oldatba jutnak, majd ezt követően a termodinamikailag stabilisabb agyagásványok kicsapódnak, miközben az alumínium koordinációs száma négyről hatra növekedik.



39. ábra. A kőzetek összetételének változása a mállásfolyamatok során

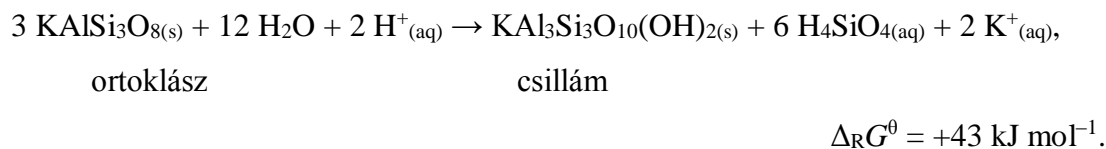
Azok a kőzetek, amelyek az olvadt magmából elsőként kristályosodtak ki (kalciumföldpátok, olivin), meglepő módon gyorsabban mállanak, mint azok, amelyek később, alacsonyabb hőmérsékleten váltak ki (kvarc, káliföldpátok). Ez az eredmény váratlan, hiszen ismeretes, hogy az elsőként kristályosodó szilárd anyagok szokásosan magasabb rácsenergiával rendelkeznek, de egyben arra is utal, hogy a magma magas hőmérsékletű, víz távollétében történő megszilárdulása egészen más mechanizmus szerint zajlik le, mint a vizes oldatban, szokásos nyomáson és hőmérsékleten lejátszódó mállási folyamatok.



40. ábra. Ásványok és kőzetek mállásfolyamatai (Fergusson)

Az agyagásványok képződése a klímátényezőktől erősen függ. A mérsékelt klímaövből, közepes, illetve nagy évi csapadékmennyiség esetében a kaolinit képződés az uralkodó, míg a száraz zónában a magas magnézium-, kálium- és vas(II)-tartalmú montmorillonit és illit képződése lép fel. A trópusi területeken a mállásfolyamatok oxidokat (Fe_2O_3 , Al_2O_3) eredményeznek (40. ábra).

A mállás során képződő termékek stabilitási határai termodinamikai megfontolások alapján megbecsülhetők (FERGUSSON). A káliföldpát csillámmá való átalakulása a következő reakcióegyenlet szerint játszódik le:



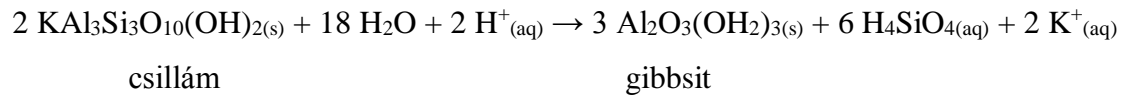
A reakció egyensúlyi állandójára

$$K = \frac{c_{\text{K}^+}^2}{c_{\text{H}^+}^2} c_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^6 = \exp(-\Delta_R G^\theta / RT)$$

alapján, $T = 298,15 \text{ K}$ -en $K = 10^{-7,53}$ adódik. Az egyenletet logaritmizálva:

$$2 \lg\left(\frac{c_{\text{K}^+}}{c_{\text{H}^+}}\right) + 6 \lg c_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + 7,53 = 0,$$

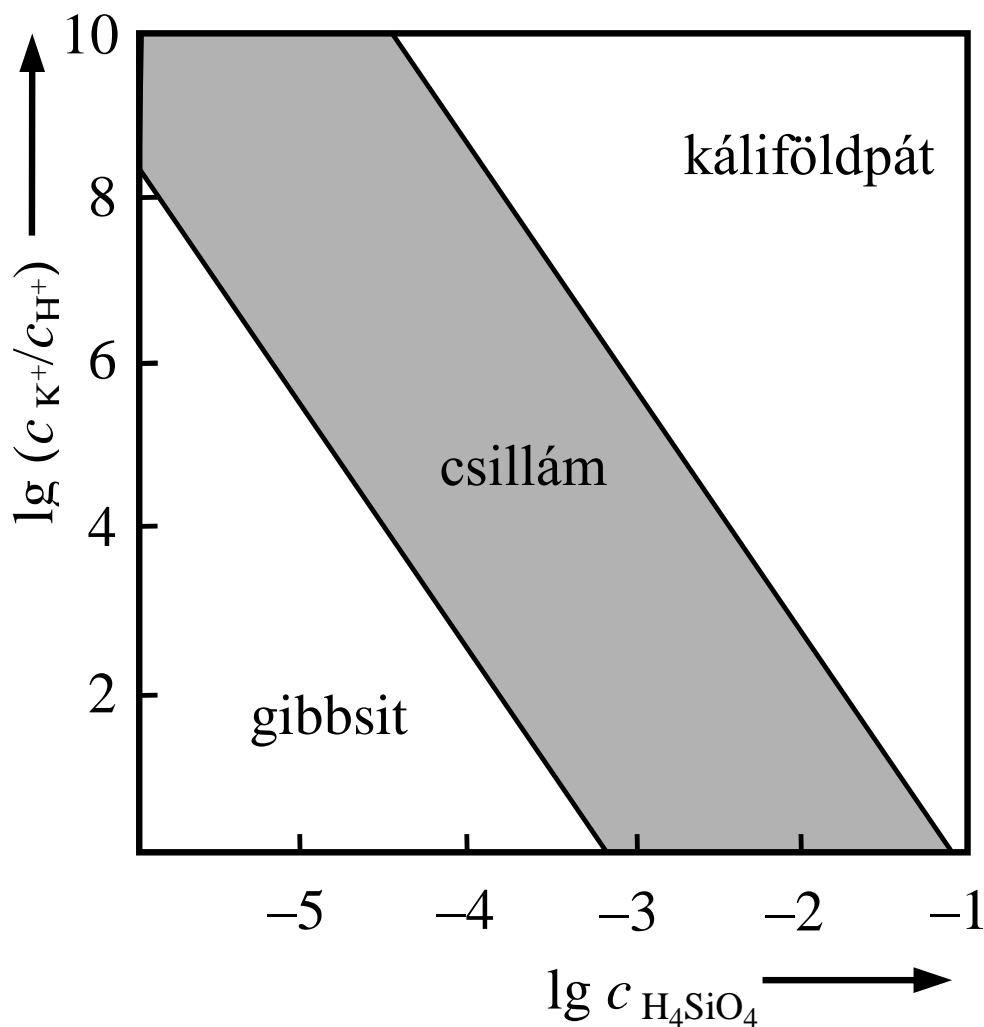
majd a $\lg(c_{\text{K}^+}/c_{\text{H}^+})$ kifejezést $\lg c_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ függvényében ábrázolva -3 meredekségű egyenest kapunk, amely a kálföldpát és a csillám közötti stabilitáshatárt adja meg (**41. ábra**). A csillám és a gibbsit közötti határ analóg módon számolható ki.



$$\Delta_{\text{R}}G^{\ominus} = +106 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$K(T = 298,15 \text{ K}) = 10^{-18,6},$$

$$2 \lg\left(\frac{c_{\text{K}^+}}{c_{\text{H}^+}}\right) + 6 \lg c_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + 18,6 = 0.$$

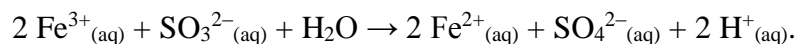


41. ábra. Egyes ásványok stabilitástartományai

5.3.4. Oxidáció és redukció

Azon ásványok és kőzetek esetében, amelyek oxidálható, illetve redukálható kationokat vagy anionokat tartalmaznak ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ stb.), a mállási folyamatok *redoxireakciók* révén is megindulhatnak. Lefolyásukat a *standardpotenciál* nagysága és előjele, továbbá a közeg pH-ja határozza meg.

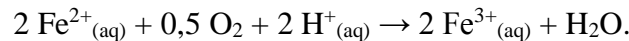
A Fe^{3+} - és a SO_3^{2-} -ionok között pl. a következő reakció játszódik le, különösen akkor, ha a keletkező protonokat pufferoljuk:



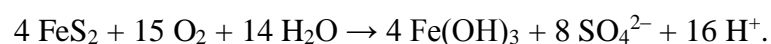
A vastartalmú fayalit ásvány (Fe_2SiO_4) mállása oxidáló körülmények között CO_2 jelenlétében a következő egyenlet szerint megy végbe:



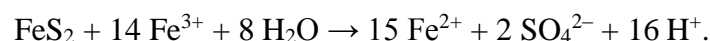
majd



Mínt hogy a keletkező vas(III)ionok hidrolízisre hajlamosak, és $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vagy Fe_2O_3 összetételű csapadékot képeznek, a folyamat hajtóereje nagy. A pirit, illetve markazit (FeS_2) mállása során mind a vas, mind a kén oxidálódik. A bruttó reakció:

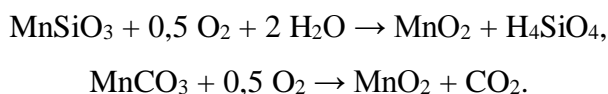


Az oxidáció eredményeként erősen savas közeg alakul ki, amelynek pH-ját további reakció csökkenti:

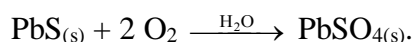


A bányavizek elsavanyodását ezekkel a reakciókkal magyarázhatjuk. Becslések szerint az Egyesült Államok szénbányáiban évente mintegy 8 Mt kénsav keletkezik ezen az úton, amelyet mikrobiológiai reakciókkal vagy semlegesítéssel kell megkötni.

A mangántartalmú ásványok oxidatív mállására jó példa a rodonit (MnSiO_3) és a mangánpát (MnCO_3) átalakulása:



A szulfidos ásványok oxidatív átalakulása szulfátokat hoz létre, mint az pl. a galenit (PbS) esetében ismeretes:



Az egyes kőzetekre megfigyelt mállási sebességek a legkülönbözőbbek lehetnek, és értékük a hőmérséklettől és a levegő relatív nedvességtartalmától is függ. A trópusi területekre a gyors folyamatok jellemzőek, különösen az alkálifém- és az alkáliföldfém-tartalmú ásványok esetében. A **25. táblázat** a különböző éghajlati viszonyokra jellemző mállástermékeket foglaltuk össze. A mállás előrehaladásának foka és a visszamaradó ásvány természete a keletkező talaj típusának és tulajdonságainak szempontjából meghatározó jelentőségű.

Az emberi tevékenység során a természeti környezetbe jutó szennyező anyagok a mállási folyamatokat és termékeket jelentősen módosíthatják. Savas közegben pl. gyorsabban lejátszódó reakciókkal számolhatunk, mindez azonban a keletkezett talaj minőségének a rovására megy.

25. táblázat. Ásványok és mállástermékeik

A mállásfolyamat szakaszai	Ásvány	Kioldódó ionok	Visszamaradó anyagok	Éghajlati öv
korai	biotit	K^+ , Mg^{2+}	agyagásványok, limonit, hematit	
	kalcit	Ca^{2+} , HCO_3^-	kalcit	arid
	gipsz	Ca^{2+} , SO_4^{2-}	gipsz	(száraz)
	olivin	Mg^{2+} , Fe^{2+}	agyagásványok, limonit, hematit	
	földpátok	Na^+ , Ca^{2+}	agyagásványok	

A mállásfolyamat szakaszai	Ásvány	Kioldódó ionok	Visszamaradó anyagok	Éghajlati öv
	piroxén	Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Fe ²⁺	agyagásványok, limonit, bauxit	hematit mérsékelt
átmeneti	agyagásványok muszkovit	SiO ₂ K ⁺ , SiO ₂	muszkovit, ásványok (pl. montmorillonit)	agyag
előrehaladott	agyagásványok gibbsit hematit	SiO ₂	bauxit, gibbsit hematit	vas-oxid humid (nedves)

5.4. A talaj kémiája

A talaj a földkéreg legfelső, laza, termékeny rétege. Keletkezési mechanizmusát tekintve az egymással kölcsönhatásban lévő különböző környezeti szférák (litoszféra, hidroszféra, légkör, bioszféra) zónájában a talajképződési folyamatok hatására alakul ki. Rendszerelméleti megközelítés szerint a talaj egy élő és egy élettelen alrendszerből álló önszabályozó rendszer, amelynek két alrendszere maga is több részrendszerből épül fel. Így a biológiai (élő) alrendszert az élő szervezetek sokasága, míg az élettelen alrendszert szerves és szervetlen vegyületek, ásványok, valamint ásványokból és szerves anyagokból álló bonyolult vegyületek alkotják. Az élettelen alrendszer komponensei mindhárom fázisban, illetve vízben oldott állapotban is előfordulnak. Mindkét definícióból következik, hogy élő szervezetek nélkül nincs talaj, illetve élőlények élettelen környezetük nélkül talajt nem képezhetnek. A Földön talaj csak a szárazföldi bioszféra meghonosodása óta, vagyis mintegy 400 millió éve létezik.

A talaj a szárazföldi növények alapvető éltető közege, megújuló természeti erőforrás. Biztosítja a szárazföldi növényevő állatok (ezen keresztül a ragadozók) létezését, valamint az ember egyik legfontosabb tevékenységét, a mezőgazdasági termelést. Számunkra a talaj a legfontosabb erőforrások egyike, amely feltételeken megújuló és megújítható. Ellentétben azonban a megújuló erőforrásokkal (pl. napenergia) a mezőgazdasági talaj megújulása nem megy végbe önmagától, hanem az ember aktív tevékenységét követeli meg. A talaj és környezete között állandó anyag- és energiacsere folyik, a talaj raktározza a növények számára a hőt, a vizet és a tápanyagokat.

A talaj ugyanakkor képes a környezetre káros anyagok megkötésére és tárolására is, amelyekkel szennyezheti a talajvizet, mérgezheti a növényeket. Az emberi tevékenység nyomán megváltozik a talajok anyag- és hőforgalma, nő a talaj sav- és nitráttartalma.

Talajképződési folyamatok: a mállás, a kilúgozás, az agyagosodás, az agyagbemosódás, a podzolosodás, a humuszfelhalmozódás, a sófelhalmozódás, a karbonátok felhalmozódása, a kovárványosodás, a savanyodás, valamint a szikesedés (STEFANOVITS). A természetes talajfejlődés eredményeként talajszintek alakulnak ki, amelyeket nagy betűkkel (A,B,C) jelölünk. A főszintek további alszintekre oszthatók (A1, A2 stb.)

A talajt fizikai és kémiai összetételével és összegparaméterekkel (szemcseméret-eloszlás, a vizes extraktum pH-ja, szárazanyag-tartalom, víztartalom és vízfelvételi kapacitás, porozitás, adszorpciós és ioncsere-kapacitás stb.) jellemezhetjük. Fontos szempont a szilárd talajalkotók pórusrészekhez való viszonya is. Ennek kapcsán levegőkitöltött durva pórusokat (átmérő, $d > 10 \mu\text{m}$), vízkitöltött közepes pórusokat ($d = 0,2\text{--}10 \mu\text{m}$) és finom pórusokat ($d < 0,2 \mu\text{m}$) különböztetünk meg.

A talaj alapalkotórészei a *szervetlen* és *szerves komponensek*, a *talajvíz* és a *talajatmosfera* (talajlevegő).

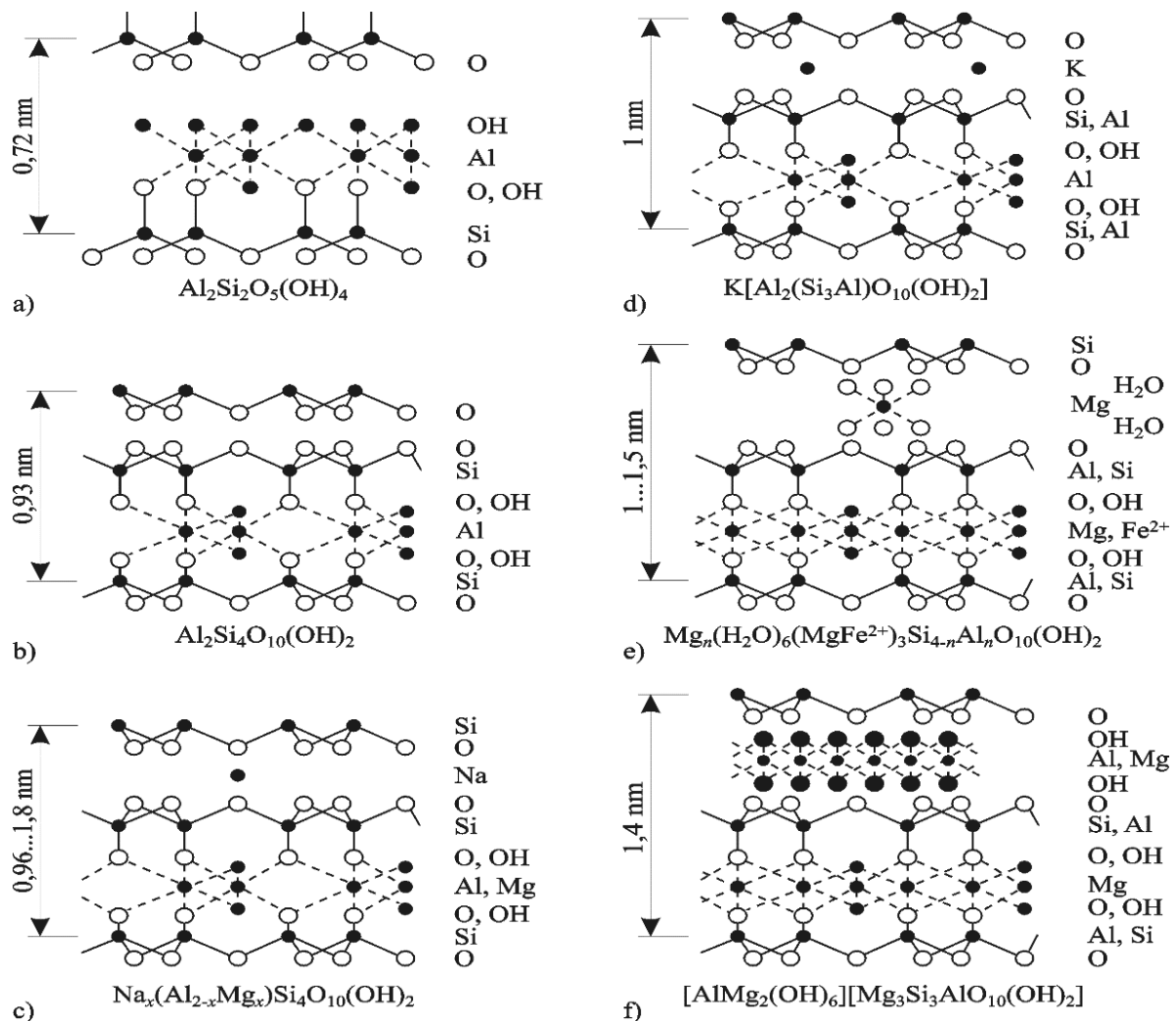
5.4.1. A talaj szervetlen komponensei

A talaj fő szervetlen komponensei a *kavics*, a *homok*, a *márga* és az *agyag*. A *kavics* 2000–40 000 μm átmérőjű kőzetdarabokból álló törmelékes üledék, a folyók görgetett hordaléka, amely állandóan csiszolódva veszi fel jellegzetes, lekerekített alakját. Sík vidékeken több méter vastagságú kavicskúpok (hordalékkúpok) keletkezhetnek. A kavics nem tartja vissza a vizet és nem köt meg különböző anyagokat. A *homoktalajok* szemcseátmérője 50-től 2000 μm -ig terjed (kvarc), színük világos, könnyen megmunkálhatók, víz és oldott sók számára áteresztőképességük nagy; szorpciós képességük ennek megfelelően csekély. A *márgarészecskék* átmérője 2–50 μm között változik, túlnyomóan homokból, kalcium-karbonátból és kalcium-, illetve alumínium-szilikátból állnak. Az agyagok szemcseátmérője $< 2 \mu\text{m}$. Az *agyagok* mállásfolyamatok eredményeként keletkező szilikátok, illetve alumínium-szilikátok. Az *agyagásvány* megnevezés rétegszerkezetű (*filloszilikátok*) szervetlen talajalkotó komponens jelöl. Az agyagokra jellemző réteges felépítés két szerkezeti egység, a tetraédeses SiO_4 -csoport és az oktaédeses $\text{MO}_x(\text{OH})_{6-x}$ -csoport kombinációjának eredménye, ahol az oktaéder középpontjában Al^{3+} -, Mg^{2+} -, Fe^{2+} - vagy Fe^{3+} -ionok foglalnak helyet. A tetraédeses és oktaédeses építőelemek közös oxigénatomokkal kapcsolódnak egybe. Az ún. *kettős rétegű* (1:1)

agyagásvány, a kaolinit szerkezetét a tetraédes és oktaédes egységek 1:1 kombinációjával állíthatjuk elő. A tetraéder csúcsán ülő oxigénatom a szilíciumatomot az oktaéder középpontjában lévő központi atommal kapcsolja össze (**42. ábra**). A kaolinitra oktaédes koordinációjú Al^{3+} -ionok jellemzőek, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; míg az antigoritban, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ az oktaédes konfigurációjú központi atom a kétszeres pozitív töltésű magnézium. A halloysitban, amely a kaolinit egyik változata, a rétegek között vízmolekulák foglalnak helyet, és ennek következtében a rétegek egymástól való távolsága a C-tengely irányában 1 nm-rel is megnövekedhet. A kaolinit kettős rétegeit a tetraéderek oxigénatomjai és az oktaéderek OH-csoportjai között kialakuló hidrogénhidak, valamint elektrosztatikus maradék erők tartják össze.

A *hármás rétegű* (1:2) agyagásványokban az oktaédes réteget két tetraédes fogja közre. A pirofillit mint nemszubsztituált, elektrosztatikusan semleges 1:2 agyagásvány szerkezetét a **42. ábra** mutatja be. Ezen ásványok modifikációja oly módon következhet be, hogy a tetraédes, illetve oktaédes egységekben izomorf szubsztitúció megy végbe, amely kristályrácsban lokalizált töltéseket eredményez. Ezeket a töltéseket a rétegben vagy a rétegen kívül elhelyezkedő újabb kationok kompenzálják. Az 1:2 agyagásványokra az jellemző, hogy bennük ezen kationok a rétegek között foglalnak helyet, és azokat elektrosztatikus erők révén összekapcsolják.

A szmektitokban és montmorillonitokban (**42. ábra**) a töltéshordozók száma csekély, a rétegek között működő erő gyenge, ily módon kisméretű, poláris molekulák (H_2O) a szerkezet fellazítása közben a rétegek közé beépülhetnek. A csillámok (**42. ábra**) szerkezetében ezzel szemben a rétegek között erős kölcsönhatás alakul ki, ami a semleges molekulák beépülését és a rács duzzadását megakadályozza. A vermikulitok (**42. ábra**) ebben a tekintetben átmeneti helyzetet foglalnak el. A kloritok (**42. ábra**) szerkezete a csillámokéhoz hasonlít, a rétegtöltés mindkét esetben csaknem azonos. Mégis, a klorit szerkezete annyiban eltérő, hogy benne az alaprétegek között brucitréteg, $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ helyezkedik el. Ha a magnéziumionokat részben alumíniumionokkal helyettesítjük, a brucitréteg pozitív töltésű lesz. A szubsztitúció rendszerint a kationhelyek harmadát érinti, s ekkor a sztöchiometriai összetétel a következőképpen adható meg: $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$. Ez a típus azután már a duzzadásra nem képes 2:2 rétegszilikátokhoz tartozik.



42. ábra. Az agyagásványok szerkezetének alapegységei (Bear) a) kaolinit, b) pirofillit, c) montmorillonit, d) csillám, e) vermikulit, f) klorit

5.4.2. Talajvíz és talajatmosfera

A talajban lévő üregeket és pórusokat a *talajvíz* és a *talajatmosfera* tölti ki. Ezen terek nagyságát a részecskesűrűség és a porozitás határozza meg, a víz és a gázok pórusokban és csatornában való transzportja viszont lényegében véve a talaj összetételétől (homok/márga/agyag arány) függ. A legnagyobb porozitást azok a talajok mutatják, amelyekben az agyagásványok hányada nagy. A homoktalajok vízmegkötő képessége csekély; víztartalmukat a növények könnyen felvehetik. Az agyagtalajok esetében a helyzet fordított, ezen utóbbiak a víz egy részét a mikropórusokban erősen megkötik.

A víz a talajban három, különféle állapotban létezhet. A $d > 10 \mu\text{m}$ átmérőjű csatornában áramolni képes (*szivárgó víz*), a talajszemcsék felületén *adszorpció* révén megkötődhet, és elhelyezkedhet a $d < 10 \mu\text{m}$ átmérőjű *kapillárisokban*. Ha a pórusátmérő, $d < 0,2 \mu\text{m}$, a vizet a

növények nem képesek felvenni, és ebben az esetben transzportja a talajban főként gázállapotban történik. A talajvíztartó réteg felett a talajvíz különböző zónákban helyezkedik el. Alulról fölfelé megkülönböztetünk *telített zónát* (felszíne a talajvízszín vagy talajvíztükör), *zárt kapilláris vízövet*, amelyben a víz felfelé áramlik, *nyílt kapilláris vízövet* és *talajlevegőtartalmú zónát*, amelyben a víz lefelé áramlik a nehézségi erő hatására. A szennyezett talajokkal végzett sikeres kárelhárítás érdekében ismerni kell a vízzáró réteg felszínétől való távolságát, a talajvízáramlás irányát és a talajvízszint ingadozásának mértékét.

A szilárd talaj részecske felületére tapadó vizes fázis (*talajoldat*) oldott állapotban tartalmazza a talaj tápanyagtartalmának egy részét, amely a növények számára ily módon hozzáférhető. Az oldott anyagok mennyisége a talajoldat pH-jától és talajidegen anyagok jelenlététől függ.

A *talajatmosfera* oxigéntartalma elősegíti a szerves anyagok oxidatív lebontását. A vízzel telített talajban viszont redukáló körülmények alakulnak ki. A talajatmosfera, összetételét és tulajdonságait tekintve több szempontból eltér a normál atmoszférától. Víz tartalma nagyobb, a benne lévő komponensek a különböző nagyságú üregekben és pórusokban adszorptíve megkötődhetnek, és szén-dioxid-koncentrációja a biokémiai folyamatok révén 5–100-szor nagyobb lehet. Ha a pedoszféra és az atmoszféra között az anyagcsere nem kielégítő, a talajatmoszférában nyomgázok (N_2O , NO , H_2 , CH_4 , C_2H_4 és H_2S) dúsulhatnak fel.

A talaj különböző nagyságú, vizet, vagy talajlevegőt tartalmazó üregei és pórusai lehetőséget kínálnak az antropogén eredetű szennyezőanyagok ártalmatlanítására is.

5.4.3. A talaj szerves komponensei

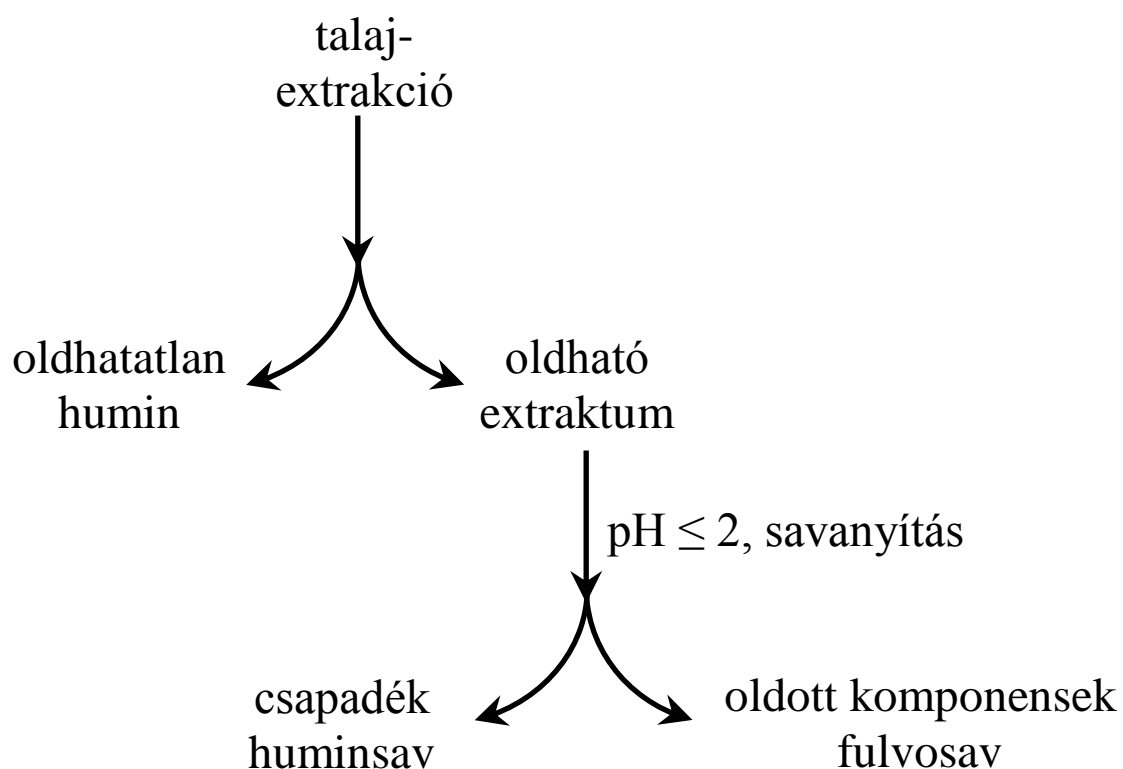
Bár a szerves komponensek a talaj tömegének mindössze 2–5%-át teszik ki, jelenlétük a kémiai reakciók szempontjából alapvető fontosságú. A talaj szerves anyagai, amelyek túlnyomóan a felső rétegben foglalnak helyet, biomasszából, részben elbomlott növényi és állati alkotórészekből, talajorganizmusokból és humuszból állnak. A szerves komponensek mennyisége klimatikus és földrajzi tényezőktől, továbbá a talaj megműveltségének fokától függ.

A talaj szerves alkotórészei egyszerűsítve két csoportra, az ún. huminanyagokra és a nem huminanyagokra oszthatók. Az ún. *nem huminanyagokat* – szénhidrátok, fehérjék, aminosavak, zsírok, viaszok lignin és kis molekulatömegű szerves savak – a talajban levő mikroorganizmusok enzimkatalízis révén gyorsan mineralizálják, ennek megfelelően közepes élettartamúak a talajban. A *huminanyagok* komplex struktúrájúak, savas karakterűek, és sötét színű, túlnyomóan aromás jellegű, polielektrolit típusú, részben hidrofíll, 300 és 100 000 közötti

molekulatömegű anyagokból állnak. A talajban a szerves anyagok mineralizációjának fontos köztes termékei, és annak vízfelvételét, ioncsere-kapacitását és fémion megkötő képességét lényegesen befolyásolják.

Oldhatóságuk alapján a huminanyagok három frakcióra választhatók szét (**43. ábra**):

huminsavak, 20 000 és 100 000 közötti móltömeggel; alkalikus közegben oldódnak és megsavanyítás után ($\text{pH} \leq 2$) ismét kicsapódnak; *fulvosavak*, kisebb móltömeggel és több savas jellegű funkcionális csoporttal; bázisokban oldódnak és $\text{pH} \leq 2$ esetén is oldatban maradnak; *humín*, nem extrahálható, polimer, fekete anyag; huminsavak és fulvosavak öregedési folyamatai során keletkezik.

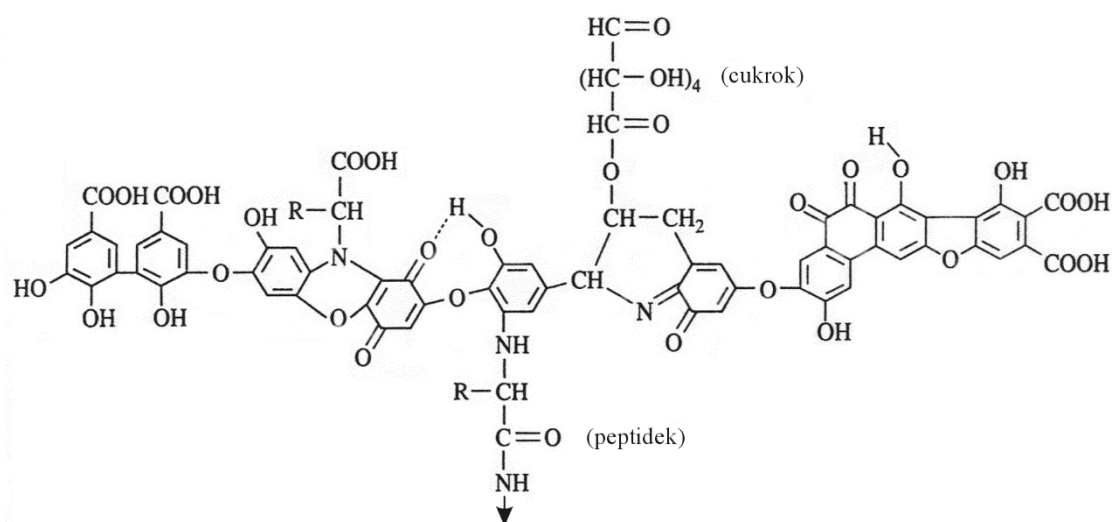


43. ábra. A humusz analitikai jellemzése

A **26. táblázat** összefoglalt analitikai adatok azt mutatják, hogy a különböző frakciók valójában azonos építőelemekből állnak. A különbség a móltömegben, az átlagos analitikai összetételben és az oxigéntartalmú funkciós csoportok ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ stb.) számában jelentkezik. A humin csekély oldhatósága gyakran azzal magyarázható, hogy adszorpció vagy kemisorpció révén a talaj szerves komponenseihez kötődik. A **44. ábra** a huminsav javasolt szerkezetét mutatja be.

26. táblázat. A huminsavak és fulvosavak analitikai összetétele (száraz anyagra vonatkoztatva)

Összetétel (tömeg %-ban)	Huminsavak	Fulvosavak
C	56,4	50,9
H	5,5	3,3
O	32,9	44,8
N	4,1	0,7
S	1,1	0,3
Összetétel (funkciós csoportok szerint) (mol kg ⁻¹)	Huminsavak	Fulvosavak
savas csoportok	6,6	12,4
–COOH	4,5	9,1
–OH (fenolok)	2,1	3,3
–OH (alkoholok)	2,8	3,6
=CO (ketonok)	1,9	2,5
=CO (kinonok)	2,5	0,6
–OCH ₃	0,3	0,1



44. ábra. A huminsav feltételezett szerkezete (Mortvedt és mások)

A funkcionális csoportok eloszlásáról, illetve a kémiai átalakulások lejátszódásáról a talajalkotók infravörös spektroszkópiai vizsgálata révén juthatunk értékes információkhoz. Ezzel a fém-huminsav, valamint az agyagásvány-huminsav komplexek kötésrendszeréről és -módjáról, továbbá reakcióiról tájékozódhatunk. Ily módon lehetőség adódik arra is, hogy az ökokémikáliák ezen komponensekkel való kölcsönhatását vizsgáljuk.

ESR-vizsgálatok azt bizonyítják, hogy a huminanyagok szabad gyököket is tartalmaznak, amelyek jelenléte a polimerizációs és depolimerizációs folyamatok, valamint a szerves

molekulákkal (köztük a növényvédő szerekkel és a toxikus szennyező anyagokkal) való kölcsönhatás felderítése szempontjából jelentős.

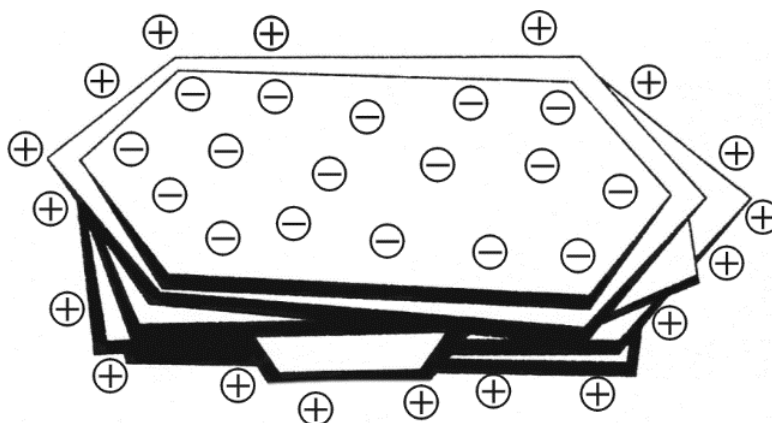
A *szénhidrátok* (cellulóz, hemicellulóz, keményítő, pektin, kitin) a talaj szerves komponenseinek 5–20%-át teszik ki, a legkevésbé jellemzett anyagcsoportot képezik. Összetételük és tulajdonságaik kevésbé ismertek, bár az atmoszferikus forrásból származó fémszennyezés megkötésében fontos szerepet játszanak, és a mikrobiológiai folyamatokat is befolyásolják.

A talaj *nitrogéntartalmú szerves vegyületei* közül az aminosavak, az aminocukrok, a purin és a pirimidin jelentősek. Savas hidrolízissel a nitrogéntartalmú szerves vegyületeket öt frakcióra bontják, ezek százalékos megoszlása jellemző érték. A talajban is előforduló esszenciális aminosavak (cisztein, cisztin) szerves formában kötött kénatomokat is tartalmaznak. Gyakori szerves anyag a talajban a *lignin*, amely fából, vagy elfásodott növényi részekből kerül a talajba, mint - a cellulóz és a hemicellulóz mellett - a növényi sejtfal fontos alkotó része.

A talaj szerves komponensei az agyagásványokkal komplexeket képeznek, komplexképző ligandumok. Meg kell említenünk a *talajkolloidok* szerepét is, amelyek az ásványokkal együtt adszorbensként viselkednek, és számos anyag megkötésére képesek. A kolloidok a talaj szilárd fázisának legaktívabb elemei.

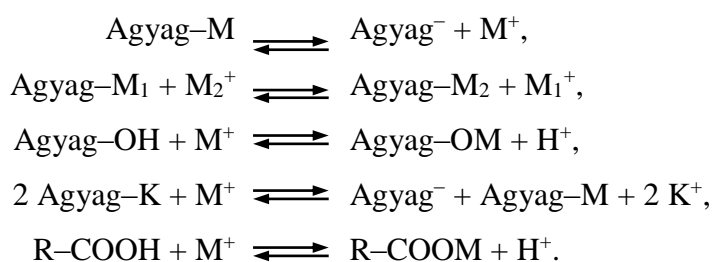
5.4.4. A talaj tulajdonságai

A talaj természeti környezetünk fontos régiója, amelyet fizikai és kémiai összetétele, továbbá megfelelő *összegparaméterek* (szemcseméret-eloszlás, a vizes extraktum pH-ja, szárazanyag-tartalom, víztartalom és vízfelvételi kapacitás, porozitás, adszorpciós és ioncsere-kapacitás stb.) segítségével jellemezhetünk.



45. ábra. Az agyagásványok réteges szerkezete

A talaj szervetlen és szerves alkotói ioncserére és kémiai anyagok megkötésére változatos módon képesek. Az alumínium-szilikátok pl. anionos polielektrolitok, amelyeknek negatív töltését a rácsüregekben és csatornáknban elhelyezkedő, kicserélődésre képes kationok kompenzálják. Az agyagásványok nagy fajlagos felülettel rendelkeznek ($200\text{--}800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). Lemezes felépítésük (**45. ábra**) azt eredményezi, hogy nagyszámú, egészen eltérő tulajdonságú aktív centrumaik révén különböző partnerekkel léphetnek reakcióba. Kicserélődésre képes kationok, valamint a lemez külső peremén helyet foglaló, koordinatív telítetlen alumíniumatomok mellett (Lewis-sav centrumok) az agyagásványok OH-csoportokkal is rendelkeznek, amelyek a kristályélen és az oktaédres rétegben találhatóak, továbbá a tetraédres rétegben bázikus tulajdonságú oxigénatomok is fellépnek (Lewis-bázis centrumok). Az OH-csoportok amfoter karakterűek, és a pH függvényében protonálódnak vagy deprotonálódnak; elektrosztatikus erő vagy specifikus adszorpció révén fémionok megkötésére képesek. A szerves savak OH-csoportjai a talajban hasonlóképpen viselkednek. A kationcsere-reakciókat a következő reakcióegyenletekkel írhatjuk le:



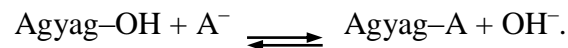
A negyedik reakcióegyenlet arra utal, hogy az agyagásványok K^+ -tárolóként is szerepelhetnek, ily módon a növények által a talajoldatból felvett káliumionokat pótolhatják. Ezt a reakciót azok az idegen anyagok, amelyek a talajszemcse felületén az adszorpciós helyeket betöltik, kedvezőtlenül befolyásolják.

A kationok szelektív adszorpciója leginkább töltésüktől függ: $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Azonos töltésű kationok esetén a hidratált ion mérete a meghatározó, amely a kisebb méretű ion nagyobb ionpotenciálját eredményezi, pl.:

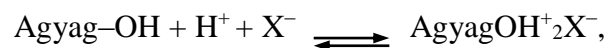
$$r_{\text{Na}^+} = 95\text{ pm} < r_{\text{K}^+} = 113\text{ pm},$$

$$r_{\text{Na}^+(\text{aq})} = 276\text{ pm} > r_{\text{K}^+(\text{aq})} = 232\text{ pm}.$$

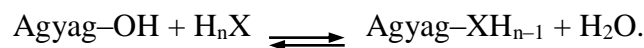
Az agyagászványok anioncsere-képessége kevésbé kifejezett:



A talajkolloidok anionmegkötő képessége alapvetően attól függ, hogy a kötés *nem specifikus adszorpció* révén (erős savak anionjainak kölcsönhatása az ásványfelülettel a *nyírósíkon* belül a Stern-féle és a diffúz elektromos kettős réteg között), sematikusan a következő egyenlet szerint:



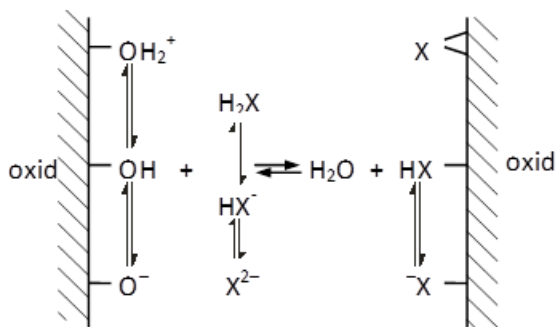
vagy *specifikus adszorpció* révén (az anionok kölcsönhatása az ásványfelülettel felületi vegyület kialakulása közben) jön létre:



Ily módon a nitrátok sokkal gyengébben kötődnek meg, mint a foszfátok, amely utóbbiak különösen vas- és alumíniumtartalmú ásványokon jelentős mértékben adszorbeálódnak, és kifejezett megkötőképességgel rendelkező talajokban a növények számára csak részben hozzáférhetők. KUMMERT és STUMM szerint az amfoter OH-csoportokat tartalmazó felületek gyenge szerves és szervetlen savakkal (H_3PO_4 , HF, RCOOH stb.) való specifikus kölcsönhatása egyszerűsítve a **46. ábra** bemutatott ún. *ligandumcsere-modell* segítségével szemléltethető.

A taljászványok *ioncsere-kapacitását* célszerűen az 1 kg talaj által megkötött, egyszeresen töltött ionok moláris mennyiségével fejezzük ki. A káliumionra vonatkozó 8 mmol kg⁻¹ kapacitás pl. azt jelenti, hogy 1 km² talajfelületen, 10 cm-es mélységig kerekén 40 t káliumionnal mint tápanyaggal számolhatunk. A legnagyobb ioncsere-kapacitással a duzzadóképes 1:2 agyagászványok rendelkeznek, amelyek – mint arról már szó esett – a rétegek közé történő vízfelvétel közben expandálnak. Az agyagászványok cserekapacitása a következők szerint változik:

- vermikulit (1–1,5 mol kg⁻¹) >
 > montmorillonit (0,7–1,2 mol kg⁻¹) >
 > klorit (0,1–0,4 mol kg⁻¹) >
 > halloysit (0,05–0,5 mol kg⁻¹) >
 > kaolinit (0,03–0,15 mol kg⁻¹).



következő szerkezeti sorrendnek felel meg:

- 2:2 > 1:1.

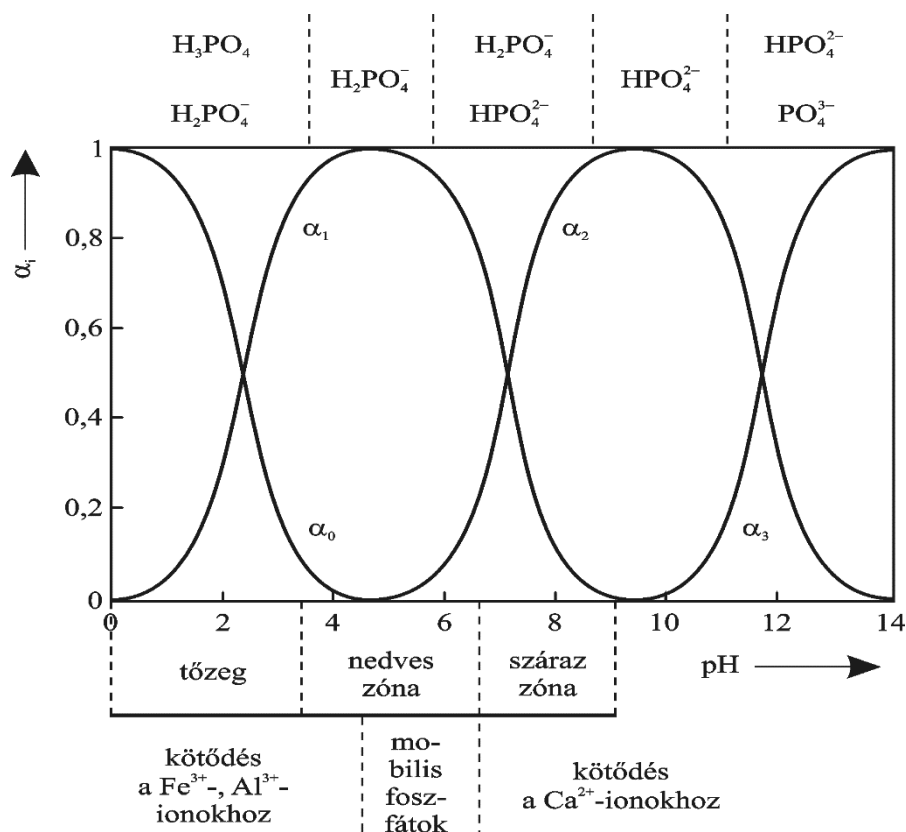
46. ábra. A ligandumcsere-modell gyenge savak oxidfelülettel történő kölcsönhatásának szemléltetésére

Az anioncsere elsősorban az agyagásvány oldalfelületének élén következik be, és az oktaédes réteg peremén lévő kationtöltéstől, valamint a kristálymérettől függ. A montmorillonitra 0,2–0,3 mol kg⁻¹ anioncsere-kapacitást állapítottak meg.

Az elmondottak kapcsán megjegyzendő még, hogy számos különböző molekulatömegű, gyengén savas vagy bázikus tulajdonsággal rendelkező szerves vegyület képes megkötődni az 1:1 és 1:2 rétegszilikátokon. A kötés több kölcsönhatás-mechanizmus (elektrosztatikus kölcsönhatás, kötés aktív centrumok és funkcionális csoportok között, ion–dipólus kölcsönhatás, hidrogénhidrkötés) együttes hatása révén a kristály felületén, élén vagy a rétegek között jöhet létre. Ennek következtében számos szerves vegyület megkötése játszódhat le, beleértve a talajban lévő biológiailag aktív anyagokat és az agrokemikáliákat is. Ezek a kölcsönhatások a felelősek a szénvegyületek határfelület-katalizálta átalakulásáért a pedoszférában, a talajszerkezet, továbbá a talajoldatban lévő komponensek szorpciós és transzporttulajdonságainak megváltozásáért.

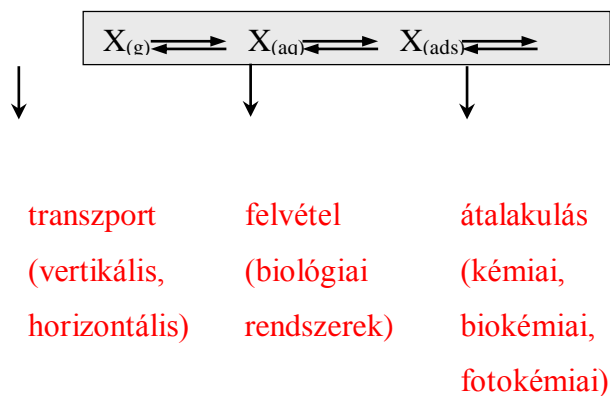
A talaj komplex karakterét a legjobban a fő növényi tápanyagok közé tartozó foszfát viselkedésének bemutatásával szemléltethetjük (**47. ábra**).

A hárombázisú foszforsav H₃PO₄ ($K_1 = 10^{-2,15}$, $K_2 = 10^{-7,20}$, $K_3 = 10^{-12,35}$ 25 °C-on) vizes oldata a pH függvényében az egyes részecskefajták, H₃PO₄ (α_0), H₂PO₄⁻ (α_1), HPO₄²⁻ (α_2) és PO₄³⁻ (α_3) különböző mólhányadát tartalmazza. A növények elsősorban a H₂PO₄⁻ és HPO₄²⁻ dihidrogén-foszfát-, illetve hidrogén-foszfát-ionokat képesek felvenni. Ha a talaj pH-ja ≤ 6, megkezdődik a vas(III)- és alumínium(III)-foszfát kicsapódása, mindenekelőtt bázikus vegyületek, M(PO₄)_x(OH)_{3(1-x)} (ahol M = Fe, Al) formájában. Az imént mondottak mellett számolhatunk a felületaktív oxidhidrátokon történő adszorpcióval és többmagvú hidrolízis-termékek koagulációjával is.



47. ábra. Foszfátok disszociációs és koagulációs viselkedése a talajban

Ha a $\text{pH} \geq 7$, végbemegy a kalcium-foszfátok, CaHPO_4 , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (hidroxilapatit) kicsapódása. Ennek megfelelően a foszfátokkal mint növényi tápanyagokkal csupán viszonylag szűk pH-tartományban számolhatunk, és kedvezőtlen körülmények között a műtrágyaként kiszórt foszfát jelentős része a talajban a növények számára hozzáférhetetlenné válik. Az elmondottakat úgy összegezhetjük, hogy adott kémiai anyag sorsát és tartózkodási idejét a talajban a 48. ábra bemutatott fizikai egyensúlyok, s a talajból eltávozását előidéző fizikai, kémiai és biológiai folyamatok határozzák meg.



48. ábra. A kémiai anyagok viselkedése a talajban

6. Az elemek környezeti kémiája

A természet nem ismeri a tréfát, a természet mindig valóságos, mindig komoly, mindig szigorú, mindig igaza van; a hibák és a tévedések mindig az embertől valók.

JOHANN WOLFGANG GOETHE

6.1. Bevezetés

A kémiai elemeknek és a belőlük képződött vegyületeknek a természeti környezetben számos lehetőségük van arra, hogy biotikus vagy abiotikus partnerral kölcsönhatásba lépjenek. Bár viselkedésüket a környezetben is az ismert fizikai és kémiai alaptörvények szabályozzák, a sokféle környezeti tényező és átalakulási lehetőség, továbbá az erősen változó koncentrációviszonyok miatt ezek a reakciók sokkal nehezebben áttekinthetők, mint azok, amelyek laboratóriumban vagy kémiai technológiai folyamatokban mennek végbe.

A vegyületekre az ökológiai rendszerekben az jellemző, hogy transzport-, eloszlási, megoszlási és akkumulációs folyamatokban vesznek részt, kémiai, fotokémiai és biológiai reakciók során alakulnak át. Egy individuális részecskefajtára (i) a koncentrációváltozás hajtóerejét az egyensúlyi helyzettől való eltéréssel jellemezhetjük, amelyet a rendszer szabadentalpiája (G) definiál. A szabadentalpia k komponensből álló rendszer esetén a nyomás (p), a hőmérséklet (T), a felület (A) és az összetétel (n_1, n_2, \dots, n_k) függvénye. Egyensúlyi állapotban érvényes a következő egyenlet:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + \sigma dA = 0$$

ahol V , S , illetve σ a térfogatot, az entrópiát és a specifikus szabad felületi entalpiát (felületi feszültség) jelenti. Az i -edik komponens kémiai potenciálja (μ_i) mint parciális moláris szabadentalpia a komponens termodinamikai állapotának egy önkényesen választott standardállapottól való eltérését definiálja; értéke az illető anyag koncentrációjával, illetve aktivitásával együtt növekedik:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}} = \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \approx \mu_i^0 + RT \ln c_i.$$

Mint ahogy az ökológiai rendszerek nyitottak, az egyensúlyi állapot esetünkben csupán többé-kevésbé közelíthető meg. A természeti rendszerek reális viselkedésének leírása kapcsán tehát a következő egyszerűsítő feltételeket kell bevezetnünk:

azok a reakciók, amelyek a kiszemelt komponens tartózkodási idejéhez (turnover) képest nagyon gyorsan játszódhatnak le, egyensúlyra vezetnek;

azok a reakciók pedig, amelyek a kiszemelt komponens tartózkodási idejéhez (turnover) képest nagyon lassan játszódhatnak le, figyelmen kívül hagyhatók.

Egy kémiai vegyület ökológiai viselkedésének leírásához a globális anyagmérleg megadása egyedül természetesen nem elégséges. Sokkal fontosabb, hogy az ökológiai rendszer mindenkorai feltételei között lehetséges átalakulási és lebomlási mechanizmusokat ismerjük, s ezáltal a kiindulási anyagok, a köztitermékek és a végtermékek koncentrációjának időben történő változását felderíthessük. Ily módon pl. a szén biogeokémiai körforgásában a szerves vegyületek milliói vesznek részt, amelyek közül néhány létfontosságú, míg mások extrém mérgező hatásúak. A nehézfémek a természeti környezetben jellegzetes hatást mutatnak, ami a konkrétan előforduló individuális kémiai részecskefajtától (*speciation*), s így módon döntően a kémiai mikrokörnyezettől függ. Mivel termodinamikai okokból a teljes szegregálódás nem lehetséges, elméletileg bármely vegyület bármely környezeti szférában előfordulhat. Kritikus állapot jöhet létre abban az esetben, ha a koncentráció mértéke eléri azt a határt, amely az ökológiai szempontból még nem jelentős hatás és az ökológiai rendszer tartós megzavarása között húzódik.

6.2. Transzportfolyamatok és kémiai reakciók a környezetben

Mint arról a bevezető részben már szóltunk, egy individuális kémiai komponens (*i*) ökológiai rendszerben való átalakulásának, illetve másik fázisba való átmenetének hajtóerejét a komponens kémiai potenciáljának (μ_i) az egyensúlyi értéktől való eltérése határozza meg. Az egyensúlyi helyzetet a nyomás, a hőmérséklet, a határfelület és az összetétel egyértelműen definiálja, s eléréséhez azokra a fizikai és kémiai folyamatokra kell tekintettel lennünk, amelyeknek alapjául *megoszlási* (fázisegyensúly), továbbá *reakcióegyensúlyok* (redoxiegyensúly, komplex egyensúly, sav-bázis egyensúly stb.) szolgálnak.

6.2.1. Megoszlási egyensúlyok

Az anyagok különböző kondenzált fázisok közötti megoszlását termodinamikai és kinetikai egyenletek írják le. Az ökológiai kémia szempontjából különösen a párolgási és kondenzációs, az oldási és kristályosodási folyamatok, továbbá a kondenzált fázisok közötti megoszlás (beleértve a pszeudofázis biomasszát is), valamint a határfelületi jelenségek a meghatározók.

Ha $d\mu$ kémiai potenciál dx transzportúton át anyagáramot hoz létre, akkor az anyagáram sűrűsége J (fluxus) $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, illetve $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ mértékegységben, tehát az időegység alatt egységnyi felületen át szállított anyagmennyiség FICK első törvényével írható le:

$$J = D \frac{c}{RT} \frac{d\mu}{dx}.$$

Mivel $\mu = \mu^0 + RT \ln c$ és így $d\mu = RT \ln c$:

$$J = D \frac{dc}{dx},$$

ahol D = a diffúziós állandó ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ mértékegységben kifejezve). Ha a koncentráció (c) az úthossztól (x) lineárisan függ, akkor

$$J = D \frac{\Delta c}{\Delta x} = k \Delta c,$$

ahol k (m s^{-1} -ben kifejezve) az ún. anyagátviteli állandó.

A diffúziós folyamatok rendszerint több lépésből állnak, amelyek közül a leglassúbb lépés a folyamatmeghatározó:

$$k^{-1} = \sum_j k_j^{-1}.$$

Az anyagátviteli állandó reciproka az ún. transzportellenállás.

Párolgás és kondenzáció

A szilárd és folyékony anyagok – mint ismeretes – hőmérséklettől függő gőznyomással rendelkeznek. A gőznyomás hőmérséklettől való függését számos egyenlettel leírhatjuk; közöttük egyike a legegyszerűbbeknek és a leginkább használtaknak a Clausius–Clapeyron-féle egyenlet:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_U H}{RT^2},$$

ahol $\Delta_U H$ az illető anyag moláris fázisváltási entalpiája (párolgási entalpia, $\Delta_{LV}H$, illetve szublimációs entalpia, $\Delta_{SV}H$). Többkomponensű rendszerek esetében a gőznyomás és a relatív illékonyság a gázfázisban és a kondenzált fázisban a részecskék között létrejövő specifikus kölcsönhatástól függ, és megfelelő paraméterillesztéssel modellezhető.

A környezeti kémia szempontjából sajátos és fontos probléma a vízőldható vegyületek anyagcseréje az atmoszféra és hidroszféra között. Illékony, oldott anyag gőznyomását a vizes oldat fölött a Henry-féle törvény írja le:

$$p_i = H_i a_i,$$

A Henry-féle konstans $H_i = f(T)$ ily módon megadja az illető vegyület megoszlását a gázfázis és a vizes oldat között. A gáz-folyadék egyensúlyok nagyon gyakran kémiai vagy fizikai folyamatokkal (sav-bázis reakciók, komplexképződés, csapadékkiválás, szorpció stb.) vannak kapcsolatban, amelyek a fázisátmenet hajtóerejét és irányát megváltoztathatják. A gőzfázisba lépő anyagokat aztán az atmoszféra turbulens levegőáramlatai a fázisátmenet helyéről gyorsan tovaragadják, s ily módon a csekély gőznyomású és illékonyságú folyadékokból, illetve szilárd anyagokból az állandósult nem egyensúlyi állapot következtében jelentős mennyiség juthat a gázfázisba. Az óceánok viszont – nagy pH-értékük miatt – a savas jellemű gázok számára hatásos abszorpciós közeget jelentenek.

Oldási és kristályosodási folyamatok

Tetszőleges szilárd anyag vagy folyadék (2) oldhatóságát adott oldószerben (1) (pl. víz) a telítési aktivitás $a_{2,s}$, a telítési koncentráció $m_{2,s}$, illetve $c_{2,s}$, továbbá – $A_p B_q$ elektrolit esetében – az oldhatósági szorzat határozza meg:

$$a_{2,s} = m_{2,s} \gamma_{2,s},$$
$$a_{2,s} = K_L = a_{A^+}^p a_{B^-}^q = m_{A^+}^p m_{B^-}^q \gamma^{p+q}.$$

Adott elektrolit telített oldatában, amelynek oldódása a következő egyenlet szerint játszódik le:



az 1 kg vagy 1 l oldószerben feloldott elektrolit mennyiségét (telítési molalitást, $m_{2,s}$, illetve telítési koncentrációt, $c_{2,s}$) az oldhatósági szorzatra megadott egyenlet átrendezésével számolhatjuk ki:

$$m_{2,s} = \frac{1}{\gamma_{\pm m}} \sqrt[p+q]{\frac{K_L}{m_A^p m_B^q}}, \text{ illetve } c_{2,s} = \frac{1}{\gamma_{\pm c}} \sqrt[p+q]{\frac{K_L}{c_A^p c_B^q}}.$$

Az egyes anyagok aktivitása telített oldatban és termodinamikai oldhatósági szorzata eltérő hőmérsékletfüggést mutat, s bár csekélyebb mértékben, de a nyomástól is függ. A telítési koncentráció (illetve a sztöchiometriai oldhatósági szorzat, $K'_L = m_A^p m_B^q$ stb.) értéke a vizsgált rendszer összetételével változik. így pl. adott elektrolit oldhatósága idegen ionok jelenlétében általában növekedik, mivel a növekvő ionerősség az aktivitási koefficiensek csökkenésével jár. Azonos ionok hozzáadása a rendszerhez többnyire koncentrációcsökkenést idéz elő az oldatban, kivéve, ha komplexképződés révén bekövetkezik a kezdetben kivált csapadék feloldódása.

A nemelektrolitok vízben való oldhatóságát kvalitatíve a molekulaméret, az olvadáspont és mindenekelőtt a hidofil és hidrofób csoportok viszonya függvényében tárgyalhatjuk. Azok a funkciós csoportok, amelyek az oldószer-molekulával intermolekuláris hidrogénhidrkötést képesek kialakítani (–OH, –COOH, –NH₂, –CO, –NH stb.), gyakran oldhatóságnövekedést okoznak, míg a hosszú láncú alifás vagy aromás csoportok az oldhatóságot csökkentik.

A hidofil végcsoportból és hidrofób szénhidrogéncsoportból álló detergenssek (amfifil részecskefajták „molekuláris skizofréniával”) előszeretettel dúsulnak fel a határfelületeken, vagy a kritikus micelláris koncentráció (cmc) fölött gömb, illetve pálcika alakú, kifejezetten hidofil és hidrofób tartományokból álló micellákká kapcsolódnak.

Az egyes csoportok hatását az oldhatóságra az irodalomban kvantitatíve különbözőképpen közelítik meg (MACKAY és SHIU).

Az a feltételezés, hogy a szerves vegyületek oldhatóságát az elektrolitok befolyásolják, nagyon kézenfekvő. A folyamatot komplexképződés vagy a folyadékfázis rendezettségének és szerkezetének megváltozása idézheti elő. Nagy ionpotenciállal rendelkező, tipikusan szerkezetképző ionok az apoláris nemelektrolitok oldhatóságát csökkentik (kisózás), míg a pozitívabb hidratációs entalpiájúak gyakran az ellenkező hatást váltják ki (beoldódás).

A természeti környezetben az egyes anyagok oldhatósága alapvető feltétele a vizes közegben bekövetkező mobilizációnak és a transzportfolyamatoknak. Emellett nem szabad megfeledkeznünk arról, hogy itt olyan többkomponensű rendszerekről van szó, ahol az oldhatóságot számos, egymásnak ellenható tényező határozza meg. Ily módon pl. a rosszul oldódó vegyületek telítési koncentrációját a szemcsenagyság, a pH (ionos vegyületek esetében), a hőmérséklet, továbbá idegen anyagok jelenléte (sók, komplexképzők) stb. akár nagyságrendekkel is megváltoztathatják.

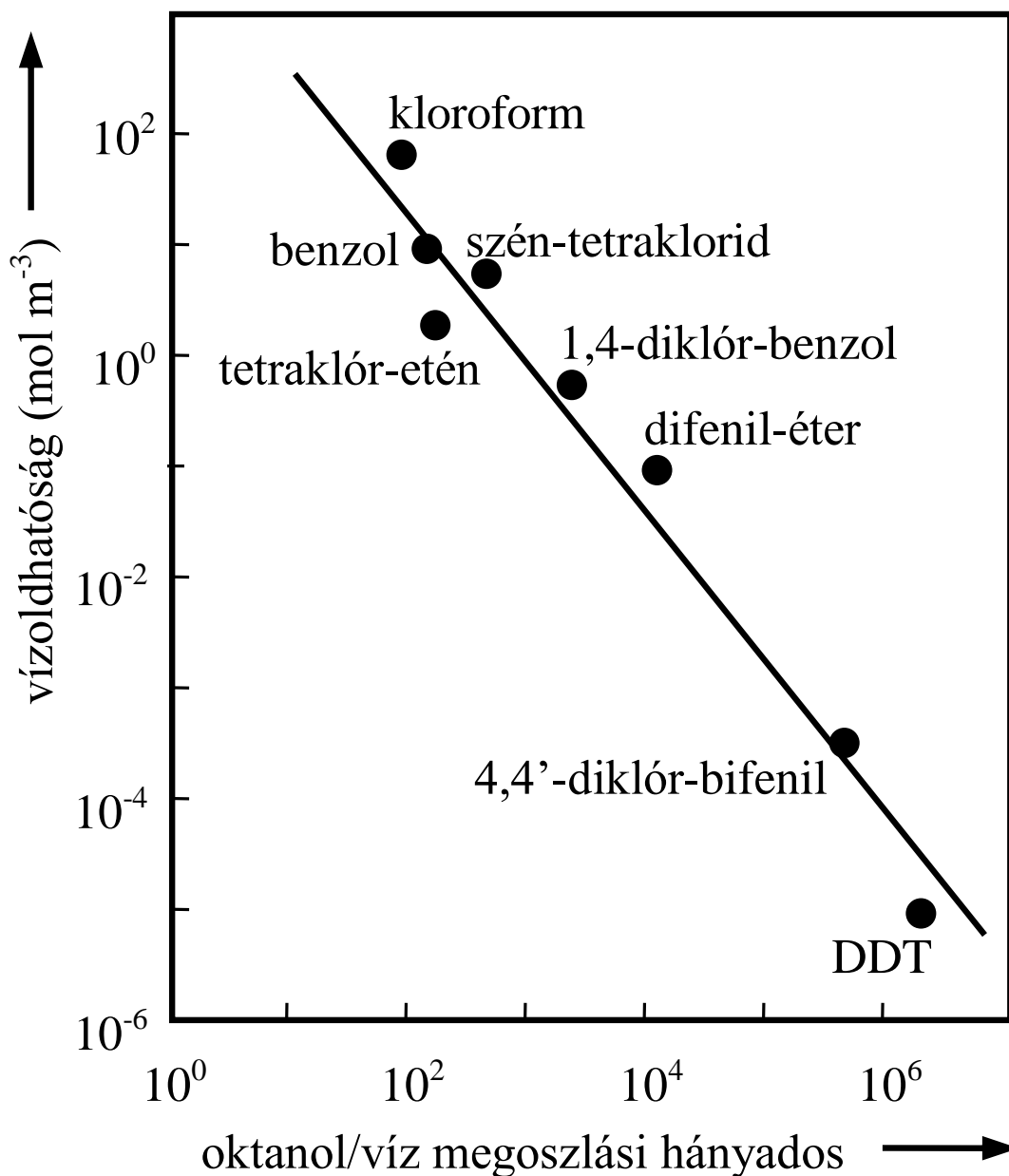
Megoszlás folyadékfázisok között

Ha egy vegyület (*i*) két olyan oldószer (L1 és L2) között oszlik meg, amelyek egymással teljesen nem elegyíthetők, akkor – az oldott komponens elegendően kis koncentrációja esetén – a Nernst-féle megoszlási törvény érvényes:

$$K_{i,12} = \frac{c_{i,L1}}{c_{i,L2}} = f(T).$$

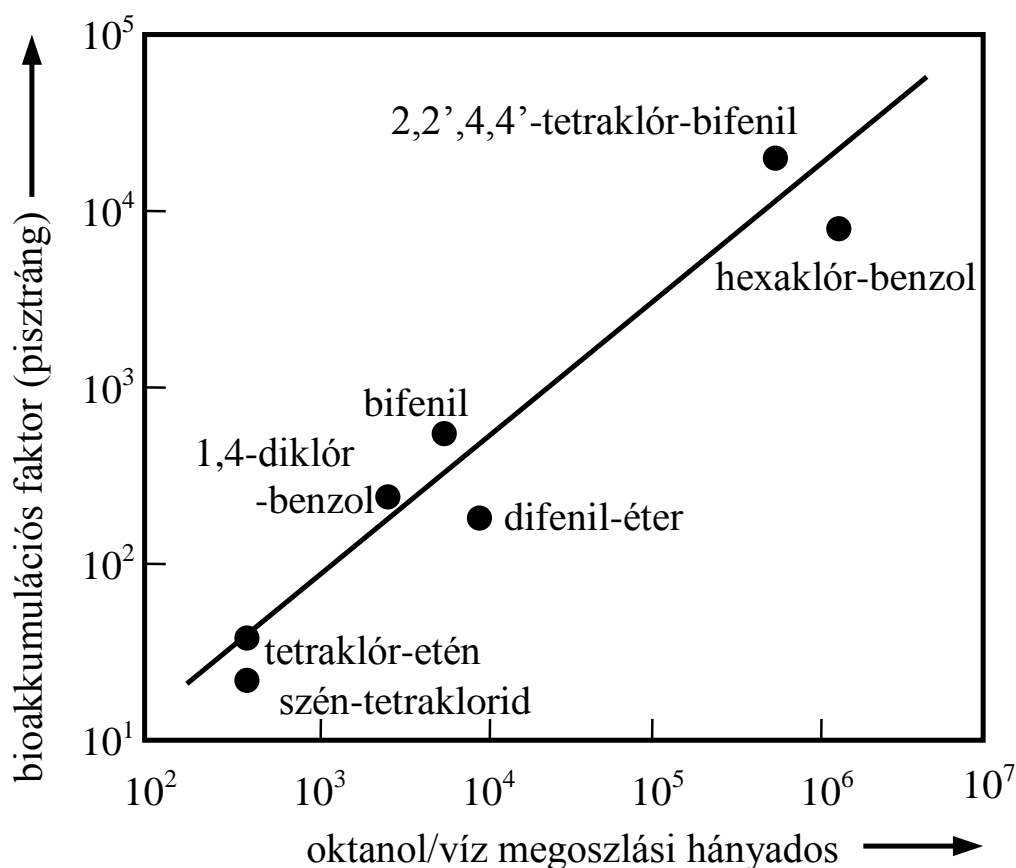
A K_{12} megoszlási hányados a szóban forgó vegyület relatív oldhatóságát adja meg az egymással érintkező két fázisban. Ha a megoszlási hányados értéke 1-től eltér, egyenlőtlen anyageloszlással, következésképpen valamelyik fázisban anyagfeldúsulással kell számolnunk. A legfontosabb környezeti kémiai megoszlási folyamatok azok, amelyek a víz és szerves fázisok között jönnek létre, és az ökokémikáliák *hidrofil* vagy *lipofil* jellegére utalnak. A kémiai vegyületek hidrofób karakterének jellemzésére a n-oktanol/víz *megoszlási hányados* (K_{ov}) – amelyet különféle módszerekkel határozhatunk meg – vált be a legjobban (LEO és mások). A megoszlási hányados számos, szerkezetileg rokon vegyületre csökkenő vízoldhatósággal növekvő értékeket mutat (**49. ábra**); a korreláció – mindkét tengelyen logaritmikus léptéket használva – közel lineáris.

Az oktanol/víz megoszlási hányados mint a hidrofób tulajdonság mértéke az adott vegyület bioakkumulációjának értelmezésére is felhasználható. Az ionok és molekulák biológiai rendszerekben lejátszódó koncentrálódását ún. bioakkumulációs faktorról jellemezhetjük. Ezt úgy definiálhatjuk, mint a biológiai rendszer tömegegységében lévő anyagmennyiség ugyanazon anyag abiotikus környezetben található mennyiségéhez való viszonyát.



49. ábra. Összefüggés szerves vegyületek oktanol/víz megoszlási hányadosa és vízoldhatósága között (Chiou és mások)

A biológiai membránok a víz és a hidrofób részecskefajták számára átteresztők; a hidrofíl részecskék (ionok) általában csak akkor diffundálnak át rajtuk, ha megfelelő transzportkatalizátorokon (*carrier*) reverzibilisen megkötődnek, s ezáltal hidrofóbbá válnak. A hidrofób anyagok koncentrációja a biológiai rendszerek lipidekben leggazdagabb régióiban nagy K_{ov} értékre utal; ily módon a megoszlási hányados és a biológiai aktivitás között kísérleti szerkezet-aktivitás korreláció állapítható meg. Az 50. ábra klórozott szénhidrogének és aromás vegyületek példáján a bioakkumuláció és a megoszlási hányados közötti összefüggést szemlélteti.



50. ábra. Összefüggés szerves vegyületek bioakkumulációja és zsírolthatósága között

Határfelületi jelenségek

A határfelületi jelenségek mindenekelőtt gázok és folyadékok szilárd, valamint folyadékfázissal való érintkezési felületén játszanak fontos szerepet. A folyamatot, amelynek során többkomponensű rendszerben a szilárd vagy a folyadékfázis felületén más összetétel alakul ki, mint a fázis belsejében, adszorpciónak nevezzük. Az adszorpció létrejöttét a résztvevő komponensek között kialakuló különböző erősségű kölcsönhatás okozza.

Adszorpciós jelenségek minden határfelületen fellépnek. A folyamat maga akkor jelentős, ha a kondenzált fázis felületén az aktív centrumok (adszorpciós helyek) száma, illetve a megkötőképességet jellemző fajlagos felület nagy értékeket ér el. Jellegzetes szilárd adszorbensek fajlagos felülete több száz $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ lehet (aktív szén, agyagásványok, zeolitok, nagy felületű oxidok). Az adszorpciós folyamatok a környezetbe jutó vegyi anyagok viselkedését elsősorban a pedoszférában, a hidroszféra kolloidális részecskéin, továbbá a biorészecskéken befolyásolják; az adszorbeált anyag más energiaállapotú, mint az oldatban vagy a gázfázisban lévő, mozgása korlátozott, és ebben az állapotban bizonyos reakciók gátoltak, mások katalitikus hatás következtében meggyorsulnak.

Az adszorpció fenomenologikus leírása általában adszorpciós izotermák segítségével történik, amelyek állandó hőmérsékleten az egyensúlyi koncentráció (c), illetve a gőznyomás (p) függvényében az adszorbeált anyag tömegét (a) adják meg. A leggyakrabban használt összefüggések az ún. kétparaméteres izotermák, mint pl. a Freundlich- Langmuir- vagy a Brunauer–Emmett–Teller-féle (BET) egyenletek:

$$a_i = k_i c_i^{n_i} \quad (\text{FREUNDLICH})$$

$$a_i = a_{i,m} \frac{b_i c_i}{1 + b_i c_i} \quad (\text{LANGMUIR})$$

$$\frac{c_i}{a_i(c_{i,s} - c_i)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \frac{c_i}{c_{i,s}} \quad (\text{BET})$$

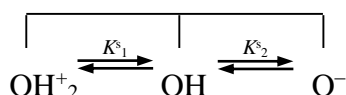
ahol $c_{i,s}$ a telítési koncentráció, $a_{i,m}$ a monomolekulás adszorpciós rétegben megkötött anyagmennyiség, k , n , b , a_m , illetve C pedig a mindenkori izotermára jellemző paraméterek.

Vegyületek szilárd anyagok felületén való adszorptív megkötését van der Waals-féle és hidrogénhidkötések, elektrosztatikus és koordinatív, továbbá a π -elektronrendszerek révén kialakuló kölcsönhatások irányítják. A moláris adszorpcióentalpia olykor elérheti a kémiai reakciók entalpiájának értékét. Az izotermák $c \rightarrow 0$ határkoncentráció-tartományban való meredek emelkedése arra utal, hogy az adszorbeálódó anyagok kis koncentráció esetén először a szilárd fázis felületének energiában leggazdagabb helyein kötődnek meg; a nagyobb koncentrációk tartományában az $a-c$ izotermák lefutása laposabb, gyakran telítési jelenségeket figyelhetünk meg (Langmuir-féle izoterma).

A határfelületeken lejátszódó folyamatok általában reverzibilisek (adszorpció/deszorpció), ami azt jelenti, hogy az adszorbeált molekula hőmérséklet-, koncentráció- vagy pH-változás hatására deszorbeálódik. Mivel a valóságos rendszerekben mindig több adszorbeálódó komponens (adszorptívum) van jelen, az adszorpciós helyek betöltése attól függ, hogy az egyes molekulaféleségek milyen affinitást mutatnak az energetikailag heterogén felület aktív centrumaihoz (konkuráló adszorpció). Az adszorpciós kapacitás eloszlását az egyes komponensekre termodinamikai modellek segítségével a kísérletileg meghatározott egyedi izotermák alapján becsülhetjük meg (MYERS és PRAUSNITZ).

A szilárd testek felülete olykor túlnyomóan hidrofil vagy hidrofób tulajdonságában különbözik egymástól. Az aromás vegyületek jó adszorpcióját szénen pl. azzal magyarázzák, hogy a π -elektronrendszer a szénben lévő hidrofób anyagokhoz nagy affinitást mutat. A természetes vízi rendszerekben domináló oxidos jellegű szilárd anyagok (fém-oxidok, oxidhidrátok, alumínium-

szilikátok, szmektitek stb.) és kolloidális részecskék (agyagok, biopolimerek) esetében viszont azt feltételezik, hogy az adszorptívumok poláris funkciós csoportjai és az adszorbensek amfoter centrumai között inkább kemiszorpciós kölcsönhatás jön létre. A vízben diszpergált fém-oxid (Z_mO_n) felülete ($Z = Al, Fe, Si, Ti$ stb.) valójában kétdimenziós polielektrolitot képez, amelynek tulajdonságát messzemenően a Brønsted- és Lewis-centrumok száma és erőssége határozza meg. Ezek a felületek $1,5 \text{ mol kg}^{-1}$ koncentrációban amfoter OH-csoportokat tartalmaznak, amelyek a folyadékfázis protonaktivitásától függően protonálódnak vagy deprotonálódnak:



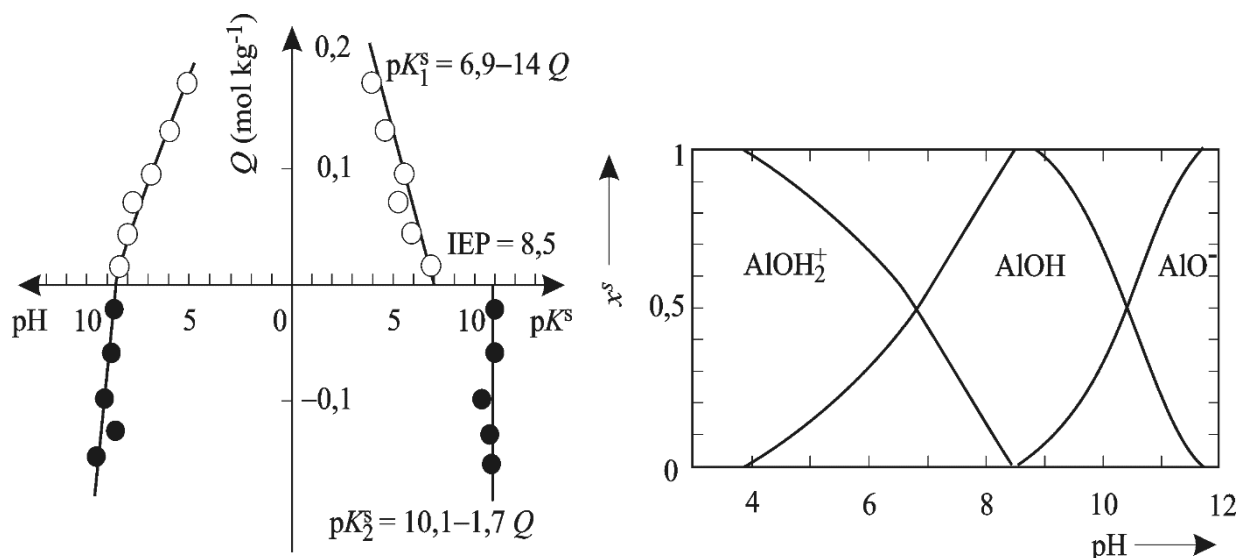
A deprotonálódási reakció szabadentalpiájának változása a K^s disszociációs állandónak megfelelően két részből tevődik össze. Az egyik tag a proton disszociációját írja le a határfelületen (intrinzikus állandó, $K^s_{(\text{int})}$), míg a másik azt az elektrosztatikus munkát tartalmazza, amely a protonnak az elektrosztatikusan töltött felületről (Ψ_s , felületi potenciál) az oldat fő tömegébe való bejutásához szükséges:

$$K^s = K^s_{(\text{int})} \exp\left(\frac{F\Psi_s}{RT}\right),$$

ahol F az ún. Faraday-féle állandó.

Az oxidfelületek – az elmondottaknak megfelelően – vizes közegben pozitív vagy negatív töltésűek lehetnek, amelyek nagyságát acidimetriás titrálással meghatározhatjuk (HOHL és STUMM). Az **51. ábra** a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ felületi töltését (Q) és protonálódási fokát mutatja be a pH függvényében; az oxidfelület izoelektromos pontja (IEP) a következő egyenlet segítségével számolható:

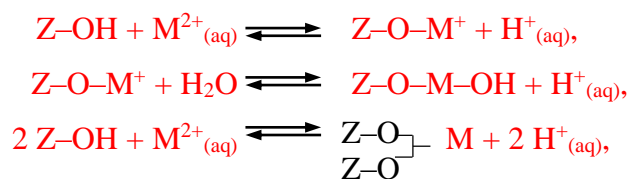
$$\text{pH}(\text{IEP}) = \frac{1}{2}[\text{p}K^s_1(\text{int}) + \text{p}K^s_2(\text{int})] = 8,5.$$



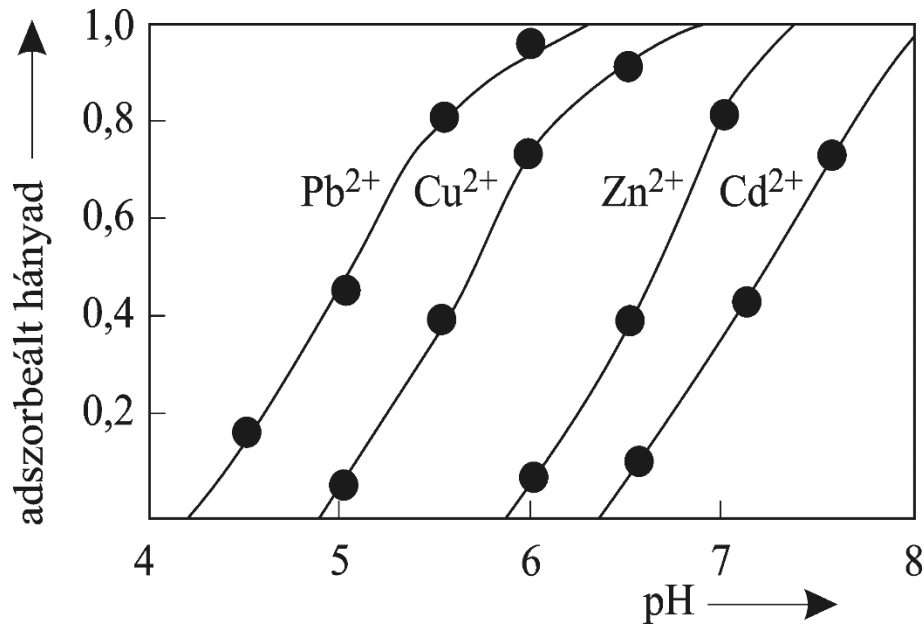
51. ábra. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ specifikus felületi töltése, savállandója és protonáltsági foka

A különböző oxidokra talált izoelektromos pontok 2 (SiO_2 , montmorillonit) és 12 (MgO) között változnak (PARKS).

A vizes közegben és a talajban lévő oxidrészecskék tehát nonspecifikus és főként specifikus kölcsönhatások révén anionok, kationok, gyenge elektrolitok és poláris nemelektrolitok adszorbeálására egyaránt képesek. A nonspecifikus adszorpció a felület és az oldott ionok (Cl^- , NO_3^- , Na^+ , K^+ , stb.) között működő elektrosztatikus erőre vezethető vissza. A fémionok (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , stb.) különösen erős kölcsönhatás kialakulására vezető specifikus adszorpciója erősen pH-függő (52. ábra). **A következő mechanizmusoknak megfelelően**

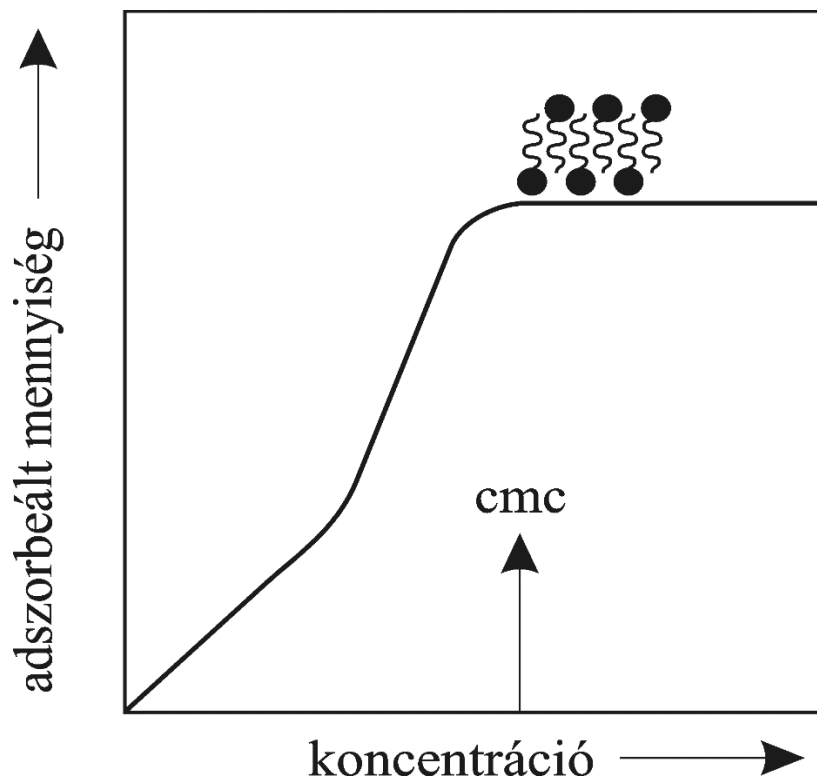


az adszorpciót pH-optimum jellemzi. Ezen érték alatt a vizsgált egyensúlyok balra tolódnak el, míg nagyobb pH-értékek a fém-hidroxidok képződésének megindulását idézik elő.



52. ábra. Fémionok adszorpciója amorf vas(III)-hidroxidon a pH függvényében

Az anionos tenzidek izotermái az eddigiektől eltérő lefutást mutatnak (53. ábra), ami arra vezethető vissza, hogy a kritikus micellakoncentráció (cmc) fölött megindul a hemimicellák, illetőleg micellák kialakulása (SCAMEHORN és mások). Kevésbé poláris molekulákat csekély polaritású hidrofób centrumok is megköthetnek, s ezáltal részleges immobilizációjuk következik be.



53. ábra. Anionos tenzidek adszorpciója oxidok felületén

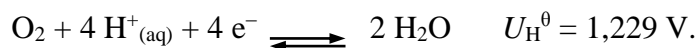
Az adszorpciós folyamatok a természeti környezetbe jutó kemikáliák további sorsát tekintve meghatározó jelentőségűek. Toxikus anyagok szilárd testek felületén lejátszódó adszorpciója pl. azt jelenti, hogy ezzel a bioszférából eltávolíthatók, s ily módon bomlásfolyamataik is meggyorsulhatnak. Minthogy a határfelületi jelenségek anyagkoncentrációhoz és -megkötődéshez vezetnek, az ökológiai rendszerek tulajdonságait lényegesen megváltoztatják.

6.2.2. Redoxiegyensúlyok

A redoxireakciók elektroncserével járó folyamatok, amelyekben az elemek oxidációs állapota megváltozik. A reakció irányát a korrespondáló redoxi-pár potenciálja határozza meg: erős elektrondonor erős elektronakceptorral gyengébben oxidál, illetve redukáló terméké alakul át. A redoxirendszerek oxidáló-, illetve redukálóképességét az elektronaktivitás (a_{e^-}) vagy az ún. redoxiintenzitás ($p\varepsilon$) határozza meg:

$$p\varepsilon = -\lg a_{e^-}.$$

Vizes közegben, amely gáz-halmazállapotú oxigénnel van egyensúlyban, az oxidációs potenciált a következő egyenlet adja meg:



A redoxipotenciált a hőmérséklet függvényében a Nernst-féle egyenlet segítségével számolhatjuk ki:

$$U_{\text{H}} = U_{\text{H}}^{\theta} + \frac{RT}{4F} \ln(a_{\text{H}^+}^4 p_{\text{O}_2} / p^{\theta})$$

Ha az oldat az atmoszférával egyensúlyban van, akkor $p_{\text{O}_2} = 0,21 p^{\theta}$, ily módon:

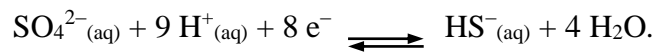
$$p\varepsilon = \frac{F}{2,303 RT} U_{\text{H}},$$

illetve

$$p\varepsilon = \frac{1,229 \text{ V}}{2,303 \text{ V}} + \frac{1}{4} [4(-\text{pH}) + \lg 0,21].$$

Mivel a tengervíz pH-ja kb. 8, az ennek segítségével számolt $p\varepsilon = 12,6$.

A $p\varepsilon$ -érték alkalmazásának előnyeit a szulfid–szulfát egyensúly kapcsán mutatjuk be:



Erre a reakcióra $U_{\text{H}}^{\theta} = 0,25 \text{ V}$ és

$$p\varepsilon = p\varepsilon^{\theta} + \frac{1}{z} \lg \frac{\prod a_{\text{ox}}}{\prod a_{\text{red}}} = 4,24 + \frac{1}{8} \lg \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{HS}^-}} a_{\text{H}^+}^9 = 4,24 - \frac{9}{8} \text{pH} + \frac{1}{8} \lg \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{HS}^-}}.$$

Ha $\text{pH} = 8$ (tengervíz), akkor

$$p\varepsilon = -4,76 + \frac{1}{8} \lg \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{HS}^-}},$$

és az atmoszférával való egyensúly esetén ($p\varepsilon = 12,8$) az aktivitások viszonya

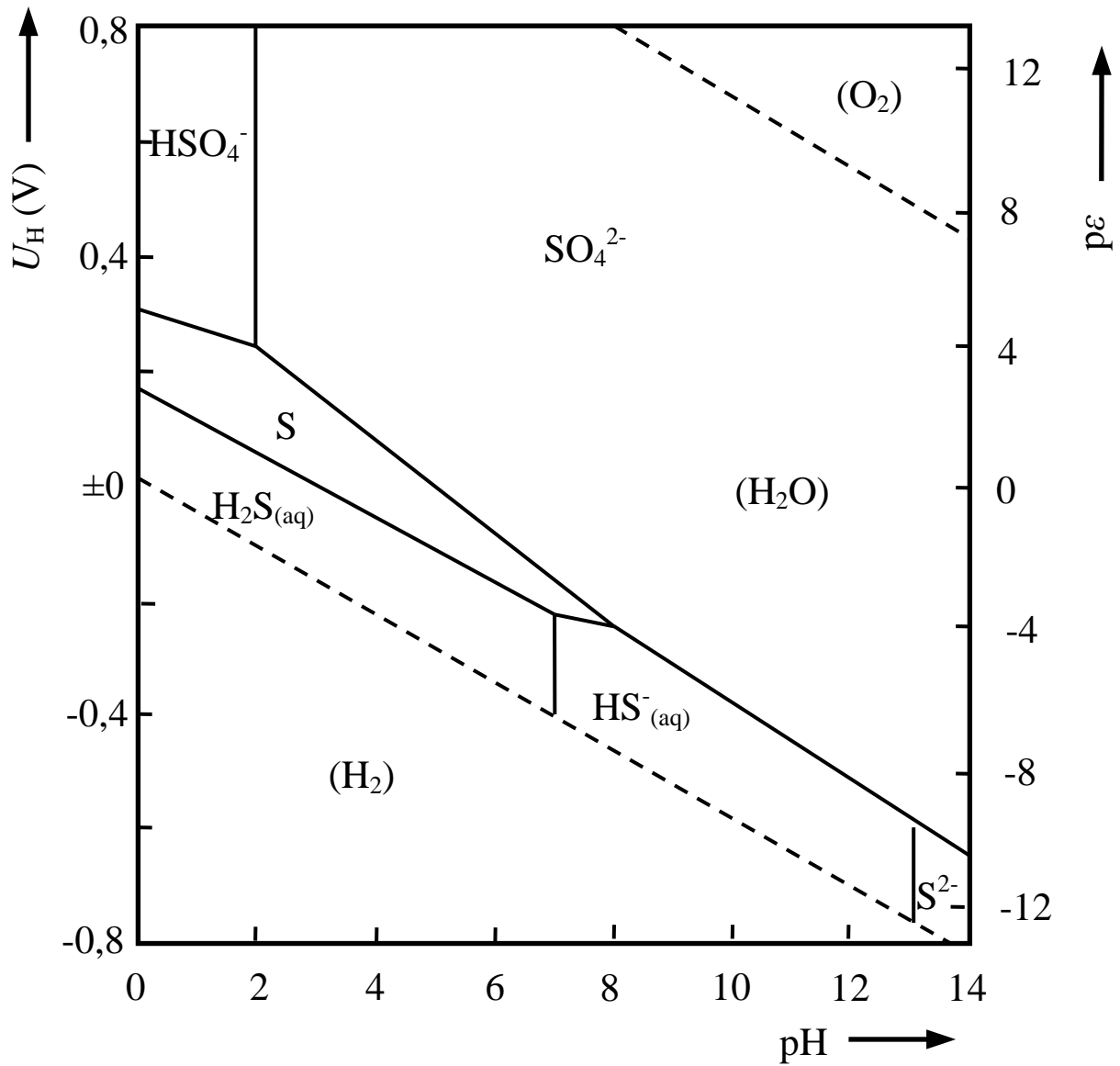
$$\frac{a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{HS}^-}} = 10^{139};$$

tehát az egyensúly teljes mértékben a szulfát oldalára tolódik el.

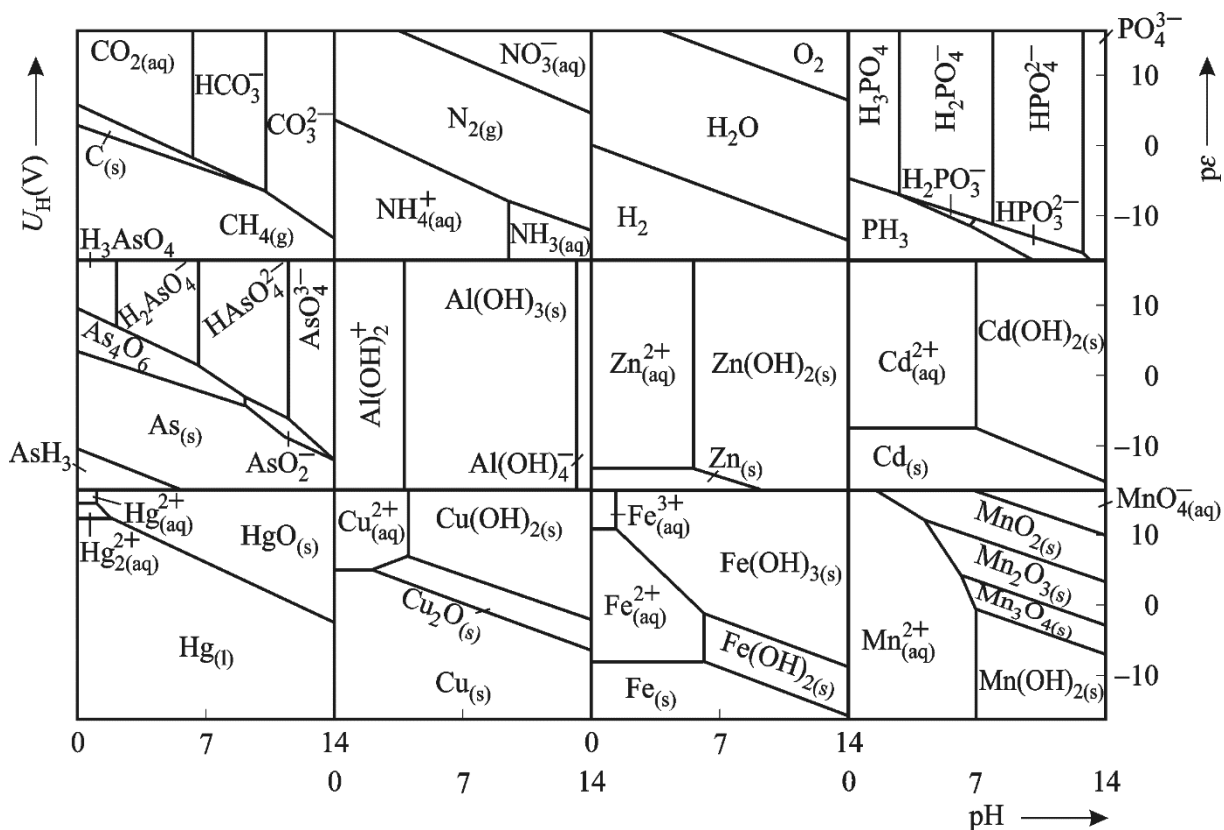
Az **54. ábra** a kén–víz rendszer potenciál–pH diagramját mutatjuk be atmoszferikus körülmények között, $m_{\text{T}} = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ összes kénkoncentráció esetén. Az egyensúlyra vonatkozó adatokat a **27. táblázat** tartalmazza. Az **55. ábra** egyszerűsített formában a periódusos rendszer néhány elemének *potenciál–pH diagramját* (Pourbaix-diagram) szemlélteti. Az ábrán jól láthatók az ionok, a molekulák és a molekulaionok pH-tól és $p\varepsilon$ értéktől függő stabilitási tartományai.

A kémiai redoxireakciók mellett – a természeti környezet állapota és viselkedése szempontjából – a biokémiai folyamatok során lejátszódó katalitikus elektronátviteli reakciók is igen fontos szerepet játszanak. Mikrobiológiai és enzimkatalizált reakciók nemcsak a kémiai egyensúly beállításának megfelelő irányban játszódhatnak le, hanem külső energiaközlő és energiaszállító

anyagátalakulási folyamatokhoz kapcsolódva termodinamikailag metastabilis termékeket is létrehozhatnak. Az organizmusok növekedése és anyagcseréje valójában redoxifolyamatokon alapul (fotoszintézis, légzés, erjedés, nitrifikáció, denitrifikáció stb.)



54. ábra. A kén-víz rendszer potenciál-pH diagramja (a teljes S-koncentráció, $mT = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$)



55. ábra. Néhány fém és nemfém potenciál–pH diagramja

27. táblázat. Kénvegyületek egyensúlyi reakcióinak állandói vizes oldatban (25 °C)

Sav-bázis reakciók	pK _s
$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	7,00
$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	13,96
$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	1,77
$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	7,20
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	< 0
$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	1,96
Redoxireakciók	U_{H}^0 (V)
$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S} + \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-0,07
$\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$	+0,46
$\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	+0,12
$\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	-0,90

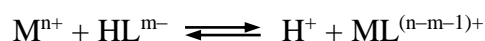
6.2.3. Komplexképződési egyensúlyok

A fémionok – mint ismeretes – képesek arra, hogy szervetlen és szerves ionokat, valamint molekulákat (ligandumok) koordinatív megkössenek. A ligandumok donoratomjaként elsősorban nemfémek jönnek számításba:

C	N	O	F
P	S	Cl	
Se	Br		
I			

A természeti vizekben a koordinálódó atomok között elsősorban a nitrogén, az oxigén, a kén és a klór szerepel.

A komplexképződés egyensúlyi folyamat, amely gyakran sav-bázis reakcióval kapcsolódik össze; ebben az esetben a képződési reakció pH-függő. A komplexek stabilitását egyensúlyi állandóval jellemezhetjük, amelyet az



reakció esetén a következő egyenlettel adhatunk meg:

$$K = a_{H^+} \frac{a_{ML^{(n-m-1)+}}}{a_{M^{n+}} a_{HL^{m-}}}$$

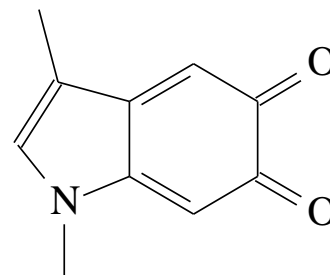
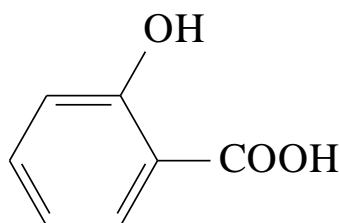
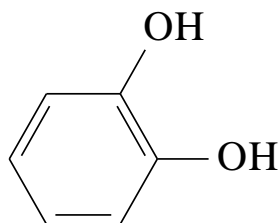
Azokra a komplexekre, amelyekben a koordinációs szám >1 , a bruttó képződési állandó (β) az egyes lépcsőkre meghatározott egyedi állandók ($K_1 \dots K_n$) szorzataként állítható elő:

$$\beta = K_1 K_2 \dots K_n.$$

A biológiai rendszerekben és a hidroszférában gyakran találhatunk makromolekuláris ligandumokat, amelyek számos eltérő sajátosságú donoratommal rendelkeznek. Mivel először a legnagyobb kötési energiájú kémiai kötések alakulnak ki, a képződési állandó numerikus értéke a ligandum/fémion aránytól és a makromolekuláris komplexképző töltésétől is függ.

Azok a környezeti kémiai szempontból fontos ligandumok, amelyek a fémionokkal előszeretettel képeznek komplexeket, szervetlen anionok (Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , S^{2-} stb.), illetve neutrális molekulák (H_2O , NH_3) vagy élő és elhalt organizmusokban található vegyületek. Ezen utóbbiak több típusát különböztethetjük meg:

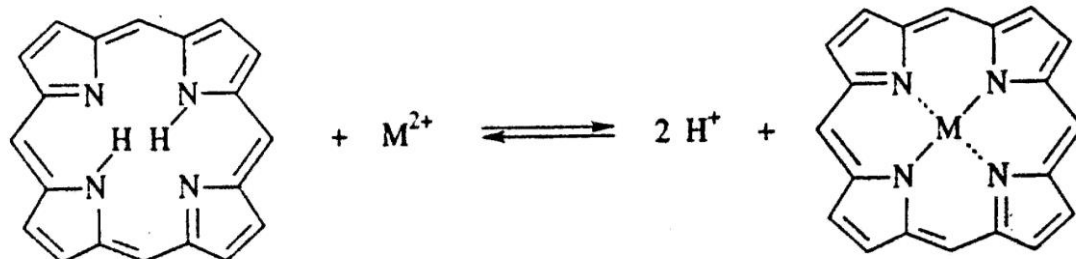
- a *humuszanyagok* (huminsav, fulvosav, humin) olyan polimerek, amelyekben oxigéntartalmú funkciós csoportokat (hidroxil-, karboxil-, kinon-) találunk. Ezek a polifunkciós ligandumok a fémionokból igen jelentős mennyiségeket köthetnek meg;



- a *polihidroxi-vegyületeket* (cukrok és cukoralkoholok) a $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-$ csoport jellemzi, amelynek révén közepes stabilitású kelátkomplexek kialakulására van lehetőség. Ezek a ligandumok a szénhidrátok lebomlási, illetve az organizmusok anyagcseretermékei;

- az *aminosavak*, *peptidek*, továbbá a proteinek bomlástermékei jó kelátképzők, és a nehézfém-kationokat (Fe^{3+} , Cu^{2+}) jó hatásfokkal viszik komplexbe. A hidroxámsav bomlástermékeiből pl. stabilis, oldható vas(III)-kelátkomplexek képződnek, amelyek a vas sejtekben való transzportja és vastartalmú enzimek szintézise szempontjából fontos szerepet játszanak.

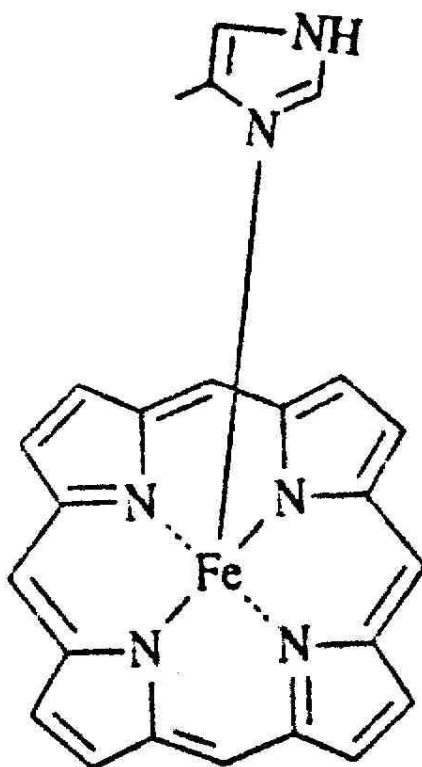
- a *porfirinek* és rokon vegyületeik a biológiai rendszerekben a legfontosabb komplexképzők. A planáris szerkezetű porfirinváz voltaképpen nitrogén-heterociklus, amelynek delokalizált elektronrendszerét a különböző szubsztituensek módosítják.



A komplex delokalizált elektronrendszerének kialakításában a fématom és a ligandum orbitáljai és elektronjai egyaránt részt vesznek. Mivel a központi atomok koordinációs száma gyakran 6, a komplexmolekula síkja alatt és fölötté újabb két ligandum koordinációja következhet be. Az

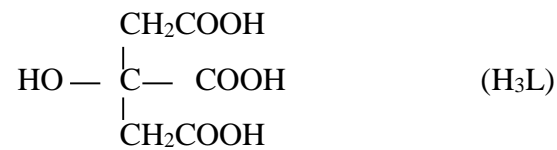
ily módon kialakult fém-donoratom-kötés erőssége attól függ, hogy a molekula síkjában mekkora az elektrondelokalizáció mértéke. A szóban forgó típusba biológiai szempontból igen fontos komplexek tartoznak. Ilyenek pl. az oxigénmegkötő és -szállító hemoprotein hemoglobin, illetve mioglobin, a B₁₂-vitamin és a klorofill.

Ezen komplexek kémiai viselkedése és oxigénátvivő képessége nem csupán az első koordinációs szférában lévő ligandumoktól függ, hanem annak a proteinnek a minőségétől is, amelyhez a prosztetikus csoport kapcsolódik. A hemoproteineknél a koordinatív kötést a hisztidin aminosav alakítja ki.



A hidroszférában a klorid- és szulfidionok mint ligandumok kiemelkedő szerepet játszanak. A szennyezett vizek ezen túlmenően számos potenciális komplexképzőt tartalmazhatnak, mint pl. polifoszfátokat, etilén-diamin-tetraacetátot (EDTA), nitrilo-triacetátot (NTA), citrátot, szalicilátot, szulfidot, cianidot stb. A komplexképződés eredményeként a szabad hidratált fémionok koncentrációja csökken, a közeg redoxi sajátsága, az oldhatóság, a transzport- és ülepedési sebesség, továbbá a biológiai hatás megváltozik. A kémiai vízkezelési eljárás kialakítása során minderre figyelemmel kell lennünk.

A komplexképződést a következőkben a citrát-ligandum példáján kvantitatíve is bemutatjuk. A citromsav trikarbonsav, szerkezete:

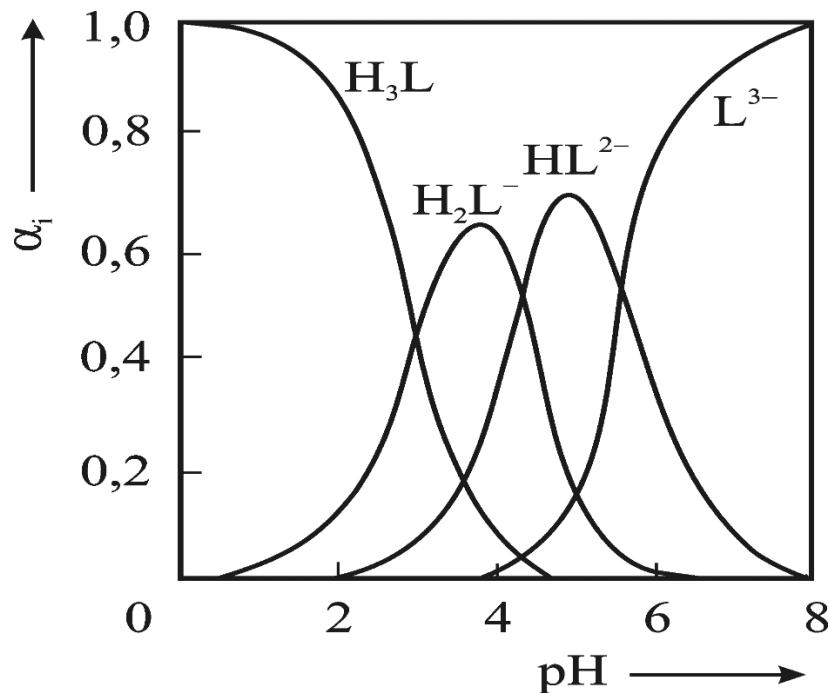
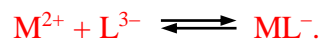


A savállandók értéke: $pK_1 = 2,89$; $pK_2 = 4,30$; $pK_3 = 5,70$. A sav biológiai úton (KREBS-ciklus) keletkezik és élelmiszeradalékként is használják. Koncentrációja természetes vizekben 10^{-8} – 10^{-4} mol l^{-1} között változik.

Többértékű fémionok távollétében, vizes oldatban a citromsav összkoncentrációja (c) a következő összefüggéssel adható meg:

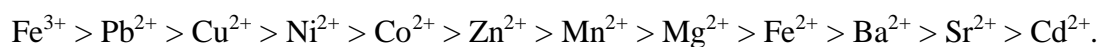
$$c_T = c_{\text{H}_3\text{L}} + c_{\text{H}_2\text{L}^-} + c_{\text{HL}^{2-}} + c_{\text{L}^{3-}}$$

A négy részecskefajta disszociációs egyensúlyi állandókból számolt, pH-tól függő mólhányadeloszlását az **56. ábra** mutatja be. Ha a $\text{pH} > 7$, az oldatban – mint az ábrán látható – kizárólag L^{3-} -anionok vannak jelen, s kétértékű kationnal a következő komplex keletkezik:

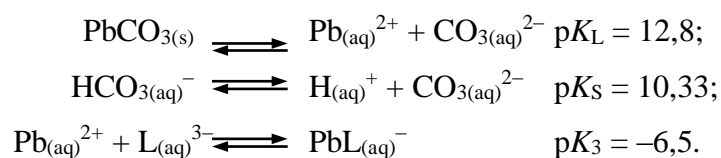


56. ábra. A citromsav protonálódása a pH függvényében

A fém-citrát-komplexek képződési állandójának sorrendje:



Ez a sorrend a fémkomplexek stabilitásának ismert Irving–Williams-sorát követi, s a vas(III)ion szembeötlő helye nagyobb iontöltésével magyarázható. A szilárd ólom(II)-karbonátot gyengén bázikus közegben ($7 < \text{pH} < 10$) a citrát feloldja. A folyamat kapcsán a következő egyensúlyokat kell figyelembe venni:



Az oldódás bruttó egyenlete:



ahol

$$K = \frac{a_{\text{PbL}^{-}} a_{\text{HCO}_3^{-}}}{a_{\text{H}^{+}} a_{\text{L}^{3-}}} = \frac{K_L K_3}{K_S} = 10^4.$$

Feltételezve, hogy $\text{pH} = 7$ és $a_{\text{HCO}_3^{-}} = 10^{-3}$, az aktivitások aránya:

$$\frac{a_{\text{PbL}^{-}}}{a_{\text{L}^{3-}}} = K \frac{a_{\text{H}^{+}}}{a_{\text{HCO}_3^{-}}} = 1.$$

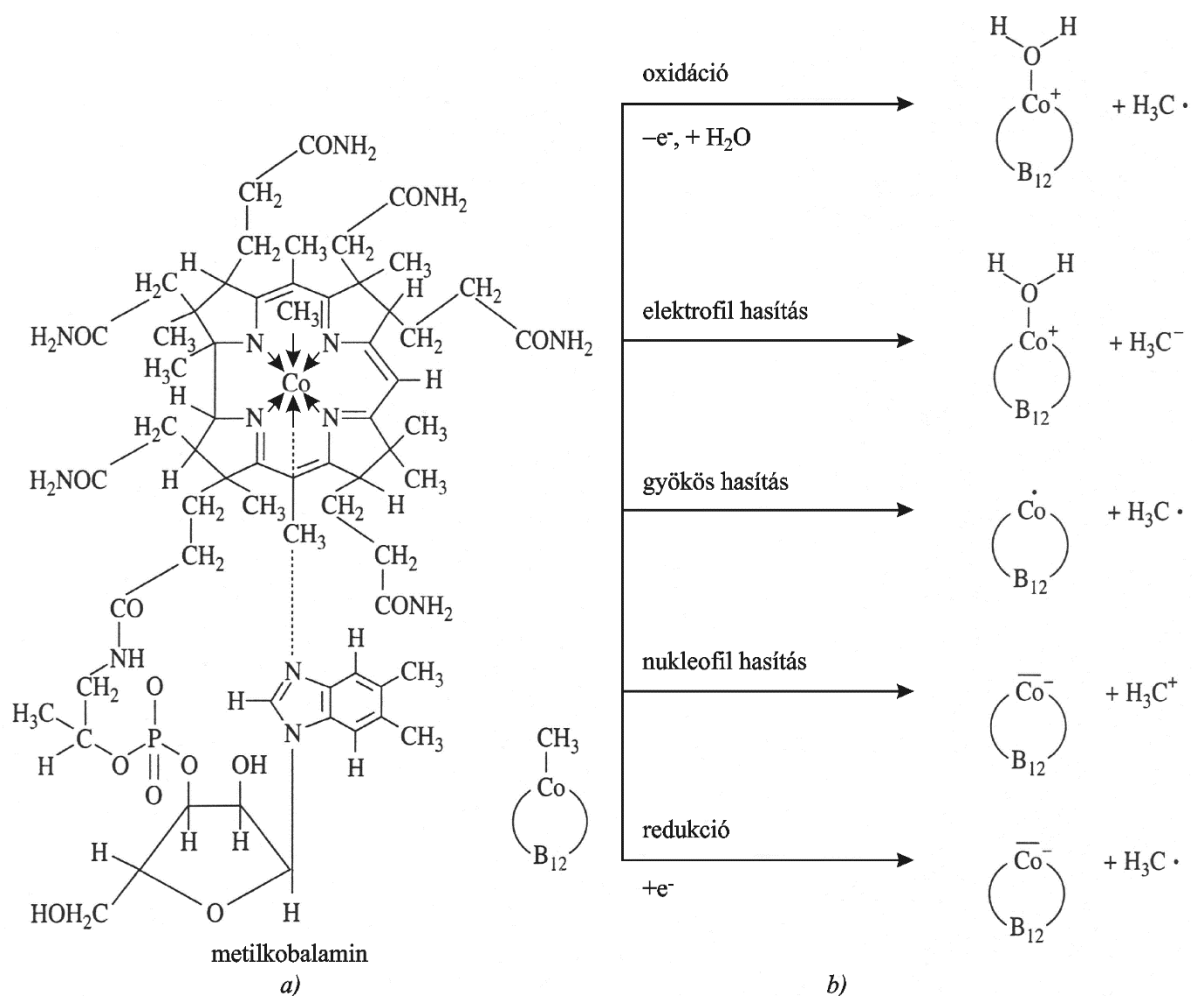
Ez azt jelenti, hogy a megadott körülmények között a citromsav fele komplexben kötött formában, fele pedig citrátanionként van jelen. A természetben előforduló komplexképző ligandumok a talajok nyomelem-háztartása szempontjából nélkülözhetetlen szerepet játszanak, hiszen az életfontosságú nyomelemek a természeti környezetben leginkább oldhatatlan oxidok, karbonátok vagy szilikátok formájában fordulnak elő, amelyekből közvetlen mobilizációjuk mértéke nem elegendő. A fém-huminsav komplexeket ezzel szemben a növényi savak megbontják, és az M^{n+} -koncentráció a komplex pH-tól függő képződési egyensúlyának

megfelelően alakul. A komplexképződés a mállásfolyamatokra is befolyást gyakorol akár a rosszul oldódó szilárd fázisból történő kioldás, akár bizonyos oxidációs állapotok stabilizálása révén. Ily módon a pirit oxidatív mállása olyan ligandumok jelenlétében, amelyek a vas(III)iont stabilizálják (többértékű fenolok, csersavak), jelentősen meggyorsul. A tengervízben lévő komponensekre is kiterjedt komplexképződési hajlam jellemző. A legfontosabb kationok (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) főként aquokomplexek formájában vannak jelen, egy részük szulfátokomplexeket képez. A tengervíz szulfáttartalmának mintegy fele ligandumként kationokhoz kötődik. A hidrogén-karbonát- és a karbonátionok kationokkal ionpárt képeznek. Más fémek (Cd^{2+} , Hg^{2+} stb.) a főlegben lévő kloridionokkal klorokomplexeket adnak.

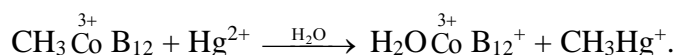
6.2.4. Metileződés biológiai folyamatok során

Valamennyi elem biogeokémiai körforgásában szerepelnek biokémiai részfolyamatok is, amelyek organizmusokban játszódnak le, anyagkoncentrálódáshoz, illetve -szétválasztáshoz, továbbá a szerves és szervetlen anyagok egymásba való átalakulásához vezetnek. Az egyik legérdekesebb és a fémek bioszférában való mozgása szempontjából meghatározó átalakulás a *biometileződés*, amelyet először a higannyal kapcsolatban észleltek, majd az arzénra és az ónra igazolták. Az elmondottakhoz hozzá kell fűznünk, hogy a metileződés több elem (Pb, Tl, Pt, Au, Se, Te, Pd) esetében is valószínűleg végbemegy. A biometileződés következtében a fémekből metil-fém-vegyületek keletkeznek, amelyek a legtöbbször az egyszerű fémionoknál erősebb biofil és mérgező tulajdonsággal rendelkeznek, és kifejezett biofil sajátságuk miatt a táplálékláncban felhalmozódnak. A biológiai metileződés folyamatában a koenzim *metilkobalamin* ($\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$) játszik meghatározó szerepet. Ez a biokémiai transzmetilező ágens, és a B_{12} -vitamin biológiai szintézise során is alapvető szerepe van.

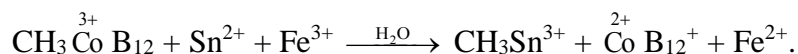
A metilkobalamin szerkezetének lényeges vonása, hogy olyan szén–kobalt kötést tartalmaz, amely ionos vagy gyökös reakcióban egyaránt felszakadhat (**57. ábra**). Mint lehetséges átviteli mechanizmus egy- és kételektronos átmenet, a Co–C kötés elektrofil vagy nukleofil támadása és intermedierként képződő fémgyökkel való reakció vehető számításba (WOOD és FANCHIANG). Az éppen hatásos reakcióutat minden valószínűség szerint a fémion elektronszerkezete (redoxipotenciál) határozza meg. A higany metileződése kapcsán elsődlegesen a higany(II)ion és a metilkobalamin közötti reakcióban metil-higany-vegyület keletkezik. (A dimetil-higanyt eredményező metileződés lassúbb folyamat, és elsősorban lúgos közegben játszódik le):



57. ábra. A metilkobalamin szerkezeti (a) és az ismert biometileződési mechanizmusok (b)



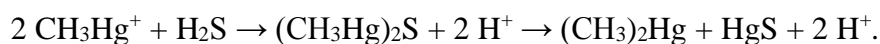
Az ón-metil képződésekor egyelektronos akceptor jelenlétében ón(II)vegyületek a metilcsoport gyökös lehasadását idézik elő.



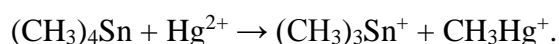
Az arzénvegyületek mikrobiológiai metileződése, amelyet anaerob mikroorganizmusok végeznek, dimetil-arzin, (CH₃)₂AsH és trimetil-arzin, (CH₃)₃As képződéséhez vezet. A két vegyület illékony és rendkívül mérgező hatású. A legtöbb metilvegyületre egyébként az jellemző, hogy a biomassza/abiotikus környezet (víz, üledék) közötti megoszlás hányadosa nagy, továbbá a biológiai membránokon könnyen tudnak átjutni.

Nem enzimkatalizált metileződés

A fémvegyületek metilkobalamin és rokon vegyületek segítségével lejátszódó metileződése mellett valószínűleg további biológiai és abiotikus alkilezési reakciók is végbemennek, amelyekben partnerként metilcsoportot tartalmazó szerves vegyületek (acetát, metionin stb.) szerepelnek. Ultraibolya besugárzás hatására pl. a higany(II)-acetát metil-higany-vegyületté alakul át. A reakciót a tengervízben lévő kloridionok – tetrakloro-merkurát(II)-komplex képződése közben – gátolják. A kén-hidrogén a metil-higany-kationt metil-higany-szulfiddá alakítja át:



A tárgyaltakon kívül számos abiotikus transzmetilezési mechanizmus ismert, amelyek lipofil elemorganikus vegyületek képződését teszik lehetővé, pl.:



Demetileződés

A metil-fém kötés kialakulása és felhasadása a környezeti kémiai folyamatok egyik legfontosabbika. Demetileződés kémiai (az M–C kötés felhasadása hidrolízis következtében és fém-oxidok, illetve -hidroxidok képződése), fotokémiai és biokémiai úton egyaránt lehetséges. A dimetil-higany pl. az atmoszférában gyorsan elemi higanyra, metánra és etánra bomlik. A metil-higany-kation biológiai lebomlása a vízi üledékekben szintén elemi higany és metán képződéséhez vezet.

6.3. Az elemek biogeokémiai körforgása

A kémiai elemek mennyisége Földünkön megközelítőleg állandó. Azonban az egyes régiókban (atmoszféra, hidroszféra, litoszféra, technoszféra, biomassza) való eloszlásuk, még inkább az egyes régiók között létrejövő anyagtranszport sebessége természeti folyamatok és antropogen beavatkozás következtében rövid és hosszú távon egyaránt változik.

Egy elem *biogeokémiai körforgásán* a következőket értjük: az adott elem milyen mennyiségben, koncentrációban és vegyület formájában van jelen az egyes előfordulási helyeken (rezervoár); milyen mértékű az egyes rezervoárok közötti anyagtranszport; melyek azok a kémiai, biológiai és fizikai mechanizmusok, amelyek az anyagtranszportot szabályozzák. Az elmondottak mellett bemutatja azokat a környezeti változásokat is, amelyeket a természeti

vagy antropogén anyagtranszport hoz létre és az ezek hatására a természetben létrejövő szabályozó (kiegyenlítő) mechanizmusokat (*feedback*).

A különböző elemek körforgását a kémiai reakciók összekapcsolják, s az emberi tevékenység többé-kevésbé valamennyit befolyásolja. Az emberi beavatkozás mértékét az ún. *technofilitási index* (NIKIFOROVA és SZMIRNOVA) segítségével jellemezhetjük. Ez az adott elem antropogén úton mobilizált éves mennyiségét a Clarke-féle indexhez viszonyítja. Az utóbbi az elem átlagos koncentrációját adja meg a földkéregben.

Az elemek biogeokémiai körforgását a földkéregben biológiai, kémiai, fizikai és technológiai tényezők határozzák meg;

Biológiai tényezők:

- az elem részaránya a biomassza átlagos összetételében,
- redoxisajáttsága a biológiai rendszerekben,
- a bioakkumuláció, illetve biomagnifikáció mértéke,
- az elem és vegyületeinek mérgező hatása.

Kémiai tényezők:

- az elem redoxisajáttsága az élettelen környezetben,
- fotokémiai folyamatok lejátsszódásának lehetősége,
- a vegyületek stabilitása és képződési feltételei,
- komplexképzési hajlam, disszociáció, illetve asszociáció vizes közegben,
- a legfontosabb vegyületek adszorpciós, illetve ioncsere-képessége,
- a leggyakoribb vegyületek oldhatósága.

Fizikai tényezők:

- az elem gyakorisága a földkéregben (Clarke-féle index),
- az elem és vegyületeinek illékonysága,
- a különböző fázisok közötti megoszlás,
- a biológiai és az abiotikus rendszerekben lejátsszó anyagmozgás mértéke.

Technológiai tényezők:

- a globális igény, illetve fogyasztás, továbbá az előállított mennyiség,
- a kitermelés, gyártás és átalakítás alapvető folyamatainak technológiai jellemzői,
- az alkalmazás jellegzetes formái.

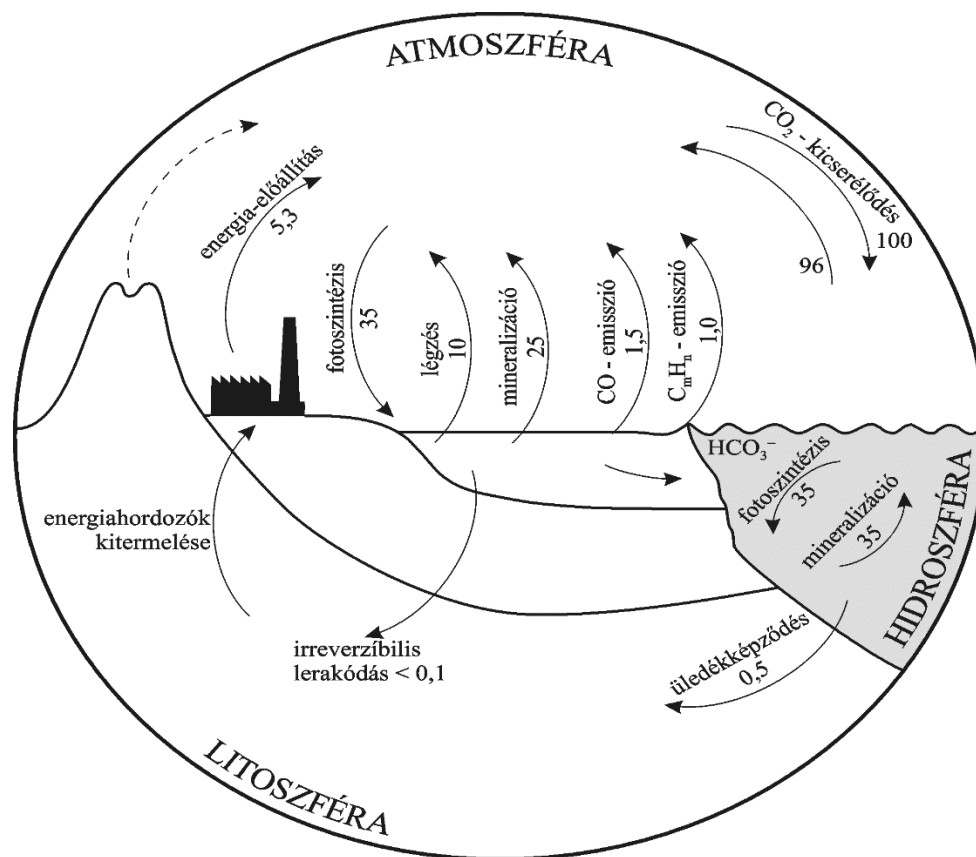
A következő fejezetekben néhány nemfém és környezeti kémiai szempontból fontos fém biogeokémiai körforgását mutatjuk be egyszerűsített formában.

6.4. A szén körforgása

A karbonium a bioszféra valamennyi dinamikus folyamatának résztvevője. Biogeokémiai körforgása a földi élet létrejöttének és fejlődésének alapvető feltétele. A karbonium a körforgásban elemi formában, valamint nagyszámú szerves és szervetlen vegyület formájában vesz részt, amelyek az élő és élettelen világnak egyaránt alkotórészei, s az elemet +4 és -4 közötti oxidációfokú állapotban tartalmazzák. Az atmoszféra szén-dioxidja, a folyók, tavak és tengerek karbonátja, hidrogén-karbonátja és oldott szén-dioxidja, a földkéreg kristályos karbonátjai, valamint az élő és elpusztult biomasszában szinte megszámlálhatatlanul sok szerves szénvegyület között szakadatlanul folyó anyagáramlás zajlik, amelybe az ember számos ponton beavatkozik. A szén körforgásának két legfontosabb mozzanatát a redoxireakciók és a fázisátmenettel járó folyamatok képezik.

6.4.1. Anyagáramok és karbonium-lelőhelyek

Az **58. ábra** vázlatosan bemutatja a szén globális biogeokémiai körforgását, a **28. táblázat** pedig az egyes lelőhelyeken található karbonium becsült mennyiségét tüntette fel. A szén az atmoszférában kereken 99%-ban szén-dioxid formájában fordul elő. Ez az oldódási és párolgási folyamatok következtében dinamikus egyensúlyban van a hidroszférával, légzési, mineralizációs és égési folyamatok (szén-dioxid-forrás), valamint fotoszintézis (szén-dioxid-fogyasztó) kapcsán pedig a kondenzált szférák alacsonyabb oxidációfokú karboniumot tartalmazó szénvegyületeivel.



58. ábra. A szén biogeokémiai körforgása (anyagáram: 103 Mt a-1 C)

28. táblázat. A Föld globális karbonium-lelőhelyei

Lelőhely	Mennyiség Mt C	Tartózkodási idő (év)
Litoszféra	$72 \cdot 10^9$	10^8
karbonátos kőzetek	$60 \cdot 10^9$	
szerves szénvegyületek	$12 \cdot 10^9$	
Hidroszféra (CO ₂ /HCO ₃ ⁻)	$38 \cdot 10^6$	300
Atmoszféra (CO ₂)	$0,7 \cdot 10^6$	4
Biomassza	$3 \cdot 10^6$	
élő biomassza (szárazföld)	$0,8 \cdot 10^6$	20
élő biomassza (óceánok)	$0,005 \cdot 10^6$	0,2
elhalt biomassza (szárazföld)	$1,2 \cdot 10^6$	30
elhalt biomassza (óceánok)	$1,0 \cdot 10^6$	30

A *fotoszintézis* révén évente mintegy $180 \cdot 10^3$ Mt biomassa képződik, és megközelítőleg ugyanennyi használódik el légzés és mineralizáció útján. A gázállapotú és hidratált szén-dioxid az igen intenzív biológiai körforgás meghatározó vegyülete. A puffertolt hidroszférában elsősorban hidrogénkarbonát-ionként tárolt karbónium mennyisége mintegy 60-szorosát teszi ki az atmoszféra szén-dioxidjában, s mintegy 80-szorosát az élő organizmusokban lévő szénnek. Antropogén energia-előállítás során a fosszilis tüzelőanyagokból szén-dioxid formájában globálisan 5300 Mt a^{-1} karbóniumot nyerünk vissza; ez a mennyiség kevesebb, mint 5%-kal járul hozzá az atmoszférába kerülő szén-dioxid-mennyiséghez.

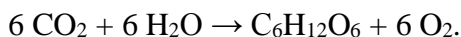
A szárazföldi élő biomassa tömege mintegy két nagyságrenddel nagyobb, mint az óceánoké, bár a szén-dioxid megkötése útján (fotoszintézis) létrejövő primer növényi anyagmennyiség mindkét esetben megközelítőleg azonos. Az óceánok az atmoszférából szén-dioxidot nyelnek el, és megfordítva, szén-dioxidot juttatnak vissza az atmoszférába; a két folyamat eredőjeként mégis szén-dioxid-nyelőként működnek, s kerekén 50%-át abszorbeálják az antropogén szén-dioxidnak. Az óceánok biomasszája főként rövid élettartamú mikroorganizmusokból (fitoplankton, zooplankton) áll, amelyek széntartalma elhalásuk után oldható szerves szénvegyületekké alakul át. Kalcium-karbonát képződése és kiülepedése révén ebből jelentős mennyiség a tengerfenéken halmozódik fel. A fosszilis tüzelőanyag-telepek (ásványi szén, kőolaj, földgáz stb.) létrejöttét évmilliók alatt valószínűleg azzal magyarázhatjuk, hogy az elhalt organizmusokból származó szerves anyagot a tengerfenéken közetréteg fedte be, amely anaerob körülmények között hőmérséklet- és nyomásnövekedést hozott létre.

Napjainkban egyértelműen igazolt tény az atmoszféra szén-dioxid-tartalmának növekedése antropogén forrásból az ipari társadalmak kialakulása és a biomassa egy részének megsemmisítése révén. Hatása a globális éghajlati viszonyokra (meleggházhatás) és egyéb ökológiai tényezőkre kellő pontossággal csak akkor mérhető fel, ha a szén-dioxid-transzfer és -átalakulás bonyolult folyamatait sikerül kvantitatíve is jellemezni.

6.4.2. A szén körforgásának kémiája

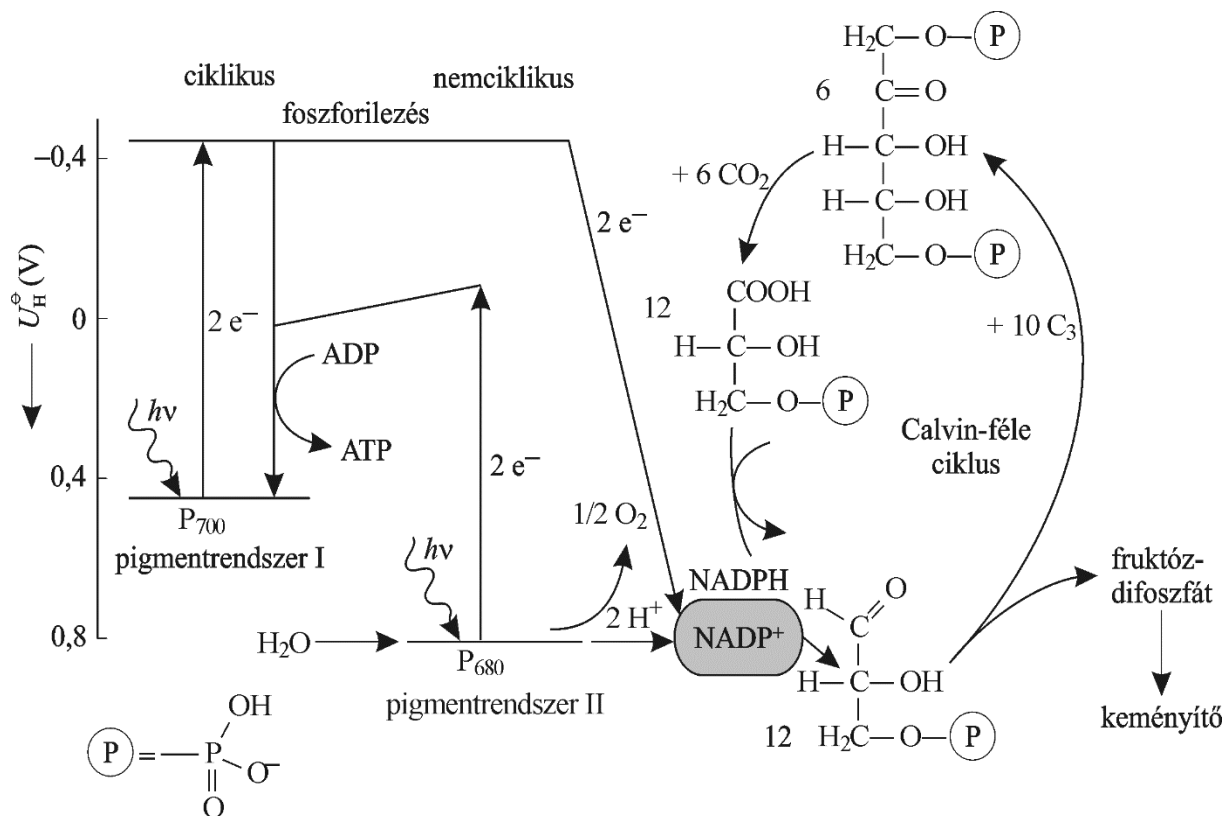
Fotoszintézis

A növényi fotoszintézis kétségkívül a legjelentősebb biokémiai reakció a természeti környezetben. A reakció lényege az, hogy külső energia felhasználásával a szén-dioxid a vizet oxidálja, s eközben a sugárzó energia kémiai energiává alakul át. JULIUS SACHS már 1862-ben felismerte, hogy a fotoszintézis fő termékei szénhidrátokból állnak. A fotoszintézis bruttó egyenlete ennek megfelelően:



Ez az egyenlet komplex reakciólánc részreakcióit összegzi (**59. ábra**). A reakciósor alapvetően három fő folyamatból áll:

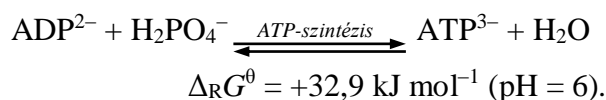
- ciklikus fotofoszforilezés,
- nemciklikus fotofoszforilezés (vízfotolízis),
- szén-dioxid-asszimiláció.



59. ábra. A fotoszintézis mechanizmusának sematikus ábrázolása

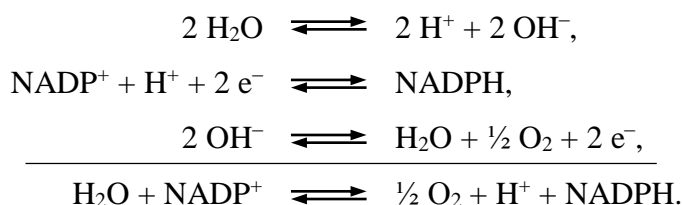
Míg az első két folyamat reakciói adott energiájú fénkvantumok abszorpcióját igénylik (fotokémiai reakció), a szén-dioxid asszimilációjához (Calvin-féle ciklus) fényenergia nem szükséges (sötétreakció). A fotofoszforilezéskor viszont fotoszintézis-pigmentek (karotinoidok, fikobiliproteinek, klorofill) jelenléte nélkülözhetetlen, amelyek képesek arra, hogy a fényenergiát abszorbeálják, és a tárolt energiát a fotokémiailag aktív centrumokra – klorofill-a-700 (pigmentrendszer I, $\lambda_{\text{max}} = 700 \text{ nm}$), illetve klorofill-a-680 (pigmentrendszer II, $\lambda_{\text{max}} = 680 \text{ nm}$) – átvigyék. A klorofill magnéziumtartalmú porfirin-származék, ciklikusan delokalizált π -elektronokkal és hidrofób oldalláncokkal, amelynek elektronrendszere könnyen gerjeszthető, s fényabszorpciós tulajdonságait a szomszédos molekulák befolyásolják. A pigmentrendszer I

egyetlen elektronja energia hatására ($U_{\text{H}}^{\theta} = +0,46 \text{ V}$) alapállapotból gerjesztett állapotba kerül, majd elektronakceptor által történő felvétele után több redoxilépésen keresztül visszajut a klorofill-a-700-ra (P_{700}). A közben szabaddá váló energia az adenzin-difoszfát (ADP^{2-}) foszforilezésére szolgál, s mint biológiailag „lehívható” energia (adenozin-trifoszfát, ATP^{3-}) tárolódik (ciklikus fotofoszforilezés):



A nemciklikus foszforilezésnél, azaz a biokémiai szén-dioxid-redukciót megelőző lépésben, az elektronfőléssel rendelkező vastartalmú fehérje, a ferredoxin mint erős redukálószer ($U_{\text{H}}^{\theta} = -0,43 \text{ V}$) a koenzim nikotinsavamid-adenin-dinukleotid-foszfátot (NADP^{+}) reverzibilisen redukálja. Az elektron- és protonátmenet csatolása azután ahhoz vezet, hogy a fotoszintézis-pigment klorofill-a-680 (P_{680})-ból fotoaktiválás (elektronleszakítás) útján keletkező erős elektronakceptort a vízből származó hidroxidionok redukálják.

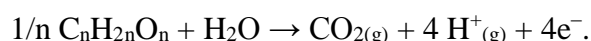
Tehát – a fotoszintézis fő folyamatában – az elemi oxigén melléktermékként keletkezik. A víz fotolízisének bruttó reakcióegyenleteit egyszerűsített formában a következőképpen adhatjuk meg:



A tulajdonképpeni szén-dioxid-asszimiláció enzimkatalizált körfolyamat, amelynek első lépésében a szén-dioxid a ribulóz-1,5-difoszfáthoz kötődik, majd az adduktum két molekula glicerinsav-3-foszfátra hasad szét. A glicerinsav-3-foszfátot azután az ATP foszforilezi, majd a NADPH gliceraldehid-3-foszfáttá redukálja. Ezt követően a gliceraldehid-3-foszfát két molekulája hexóz-1,6-difoszfáttá alakul át, és a ciklusból kilép, a köztitermék 10 molekulájából pedig a CO_2 -akceptor 6 ribulóz-1,5-difoszfát molekulája keletkezik, s ezzel a szén-dioxid-akceptor mintegy regenerálódik. A fotoszintézis előzőekben vázolt C_3 -típusa mellett C_4 -típus is ismeretes, ahol a köztitermék oxálcétsav, továbbá ún. C_3 – C_4 típust is leírtak.

A biomassza lebomlása

A szén biológiai körforgása tulajdonképpen a szén-dioxid körforgását jelenti. Oxidáló környezeti körülmények között valamennyi szerves vegyület átalakulása szén-dioxiddá termodinamikailag kedvezményezett. Heterotróf mikroorganizmusok a szénvegyületek oxidatív lebontására képesek, ami asszimilációs (tápanyagfelvétel) és disz-szimilációs (energianyerés légzés útján) folyamatokon keresztül megy végbe. A glükóz bruttó összetételének megfelelő biomassza teljes oxidációja pl. a következő egyenlet szerint játszódik le:

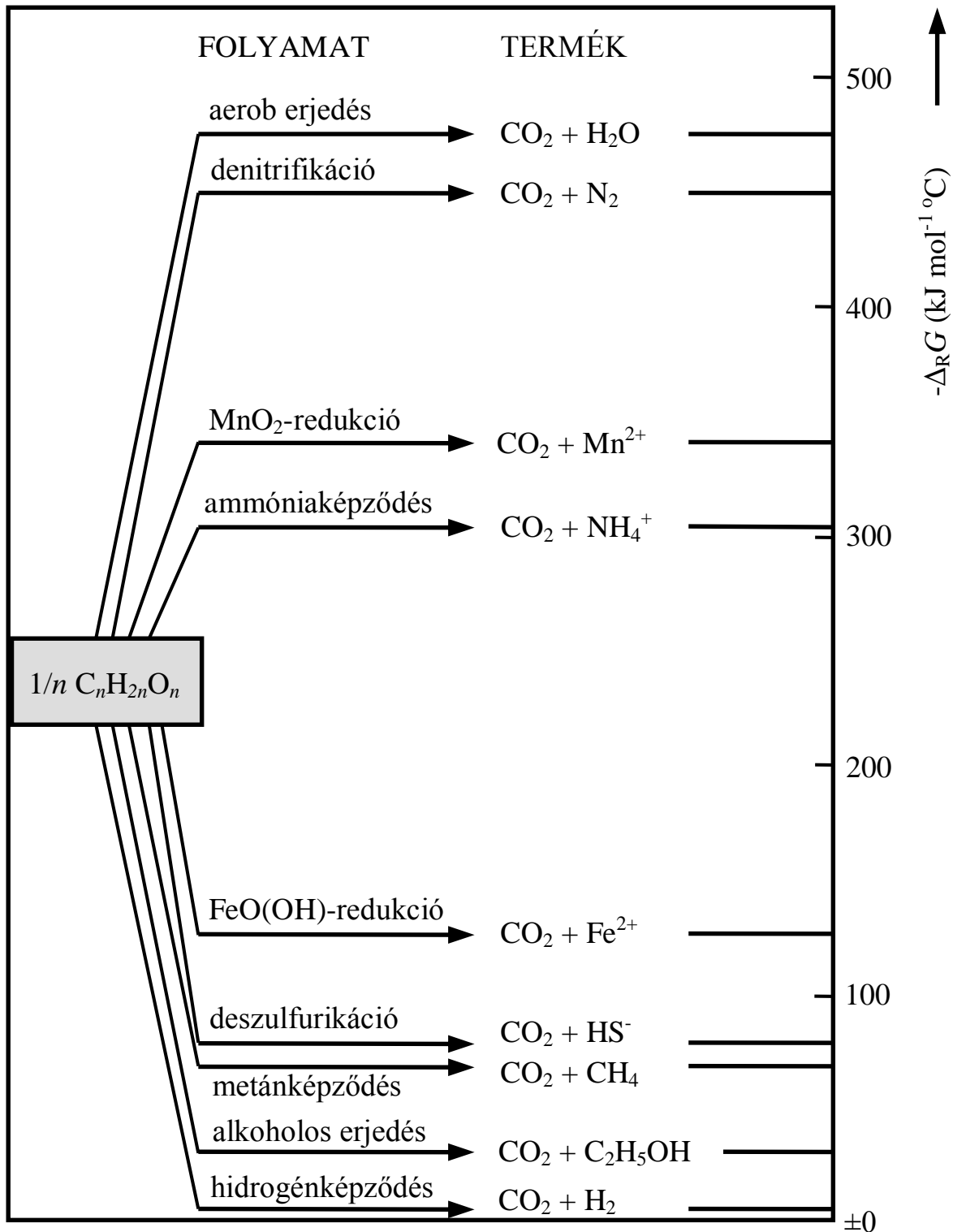


A folyamat hajtóereje a szerves szubsztrátum biokémiai lebomlása energianyerés céljából, heterotróf organizmusok segítségével. A reakció redoxipotenciálja a glükóz és szén-dioxid standard állapotára vonatkoztatva $\text{pH} = 7$ -nél $U_{\text{H}} = -0,425 \text{ V}$ ($\text{p}\epsilon = -7,2$). Ez azt jelenti, hogy az oxidáció csak olyan elektronakceptorok jelenlétében megy végbe, amelyek $\text{pH} = 7$ esetén pozitívabb redoxipotenciállal rendelkeznek (**29. táblázat**). A reakció körülményeitől függően a szabadra váló elektronok a különböző akceptormolekulák legalacsonyabb energiájú betöltetlen molekulaorbitáljaira kerülnek. Az elektronakceptorok energiakontrollált lépcsőzetes redukciója jellegzetes folyamat a hidroszférában és a pedoszférában lejátszódó biokémiai lebontási reakciókban. A legfontosabb oxidációs folyamat az aerob légzés (az oxigénmolekula az elektronakceptor), amelyet a redoxipotenciálok különbségének csökkenése és a pozitívabb $\Delta_{\text{R}}G$ értékek alapján az anaerob légzés és erjedés különböző típusai követnek (**60. ábra**). Az anaerob légzés (nitrátlégzés, szulfátlégzés) során az oxigén csekély parciális nyomása miatt a szerves anionok (NO_3^- , SO_4^{2-}) oxidálóképessége kerül előtérbe.

Az erjedés formálisan a biomassza diszproporcionálódását jelenti, minthogy ebben az esetben a szerves szubsztrátumok egyszerre elektronakceptorként, illetve -donorként szerepelnek. A mangán(IV)-oxid és a $\text{FeO}(\text{OH})$ redukciója kémiai úton megy végbe; ennek a talaj kémiája szempontjából van jelentősége, minthogy a mangán- és vasvegyületek oldhatósága csökkenő oxidációfokkal növekedik. A metanogenezis (metánképződés) és a hidrogénképződés ún. metanogén baktériumok működéséhez kapcsolódik, mivel a metán képződése csak acetátok hasítása vagy a szén-dioxid hidrogénnel való reakciója útján játszódhat le. Az átalakulás ugyanis a szén-dioxid szerves vegyületekkel való reakciójában nem megy végbe. A bevezető lépcső ebben az esetben a hidrogén képződése acetogén baktériumok segítségével, azaz olyan endergonikus reakció, amely csupán exergonikus részlépéshez kapcsolódva teszi a metanogenezist termodinamikailag lehetővé.

29. táblázat. A biomasza oxidatív lebomlása – az elektronakceptorok redoxipotenciálja (25 °C, pH = 7, standard állapot)

Folyamat/reakció	U_H (V)	$p\varepsilon$
Aerob légzés		
$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$	0,81	13,7
Denitrifikáció (nitrátlégzés)		
$NO_3^- + 6 H^+ + 5 e^- \rightleftharpoons 0,5 N_2 + 3 H_2O$	0,75	12,7
Mangán-dioxid-redukció		
$MnO_{2(s)} + 4 H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2 H_2O$	0,46	7,8
Ammóniaképződés		
$NO_3^- + 10 H^+ + 8 e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + 3 H_2O$	0,36	6,1
Vas(III)-oxid-redukció		
$FeO(OH)_{(s)} + 3 H^+ + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2 H_2O$	-0,10	-1,7
Alkoholos erjedés		
$1/n C_nH_{2n}O_n + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 0,5 C_2H_5OH + 0,5 H_2O$	-0,18	-3,0
Deszulfurikáció (szulfátlégzés)		
$SO_4^{2-} + 9 H^+ + 8 e^- \rightleftharpoons HS^- + 4 H_2O$	-0,22	-3,7
Metánképződés		
$CO_2 + 8 H^+ + 8 e^- \rightleftharpoons CH_4 + 2 H_2O$	-0,24	-4,1
Hidrogénképződés		
$2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2$	-0,41	-7,0
Glükózoxidáció		
$CO_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 1/6 C_6H_{12}O_6 + H_2O$	-0,425	-7,2



60. ábra. A biomassza lebomlásának moláris szabad reakcióentalpiái ($\Delta_R G$) (25°C, pH = 7)

A metán–szén-dioxid ciklus

A metán és a szén-dioxid, minthogy a bennük lévő szénatom oxidációfoka -4 , illetve $+4$, a legegyszerűbb képviselői azoknak a vegyületeknek, amelyekben a szén oxidációs állapota

szélsőértéket mutat. A metánt a bioszférában az ún. metilotróf baktériumok karbónium- és energiaforrásként használják, miközben aerob reakcióban szén-dioxid keletkezik. Anaerob körülmények között a metánmolekula messzemenően reakciórenyhe, mégis a legújabb eredmények szerint biokémiai oxidációja a hidroszférában a szulfátionok révén is lejátszódhat. Az atmoszférában lévő metán túlnyomóan (> 80%) biogén eredetű, mennyisége mintegy 1%-át teszi ki az atmoszféra karbóniumtartalmának. A mikroorganizmusok hatására lejátszódó oxidáció mellett a troposzférában bekövetkezik a metánmolekula fotokémiai úton katalizált gyökös oxidációja is, ami a H₂CO és szén-monoxid köztiterméken keresztül szén-dioxidot eredményez. Ez a reakciósor az atmoszférában a meghatározó metánt fogyasztó folyamat. Mint arról az imént már szó esett, a metán atmoszferikus oxidációja során intermediereként szén-monoxid keletkezik. A szén-monoxid képződésére akkor is sor kerül, ha széntartalmú vegyületek tökéletlen égése játszódik le:

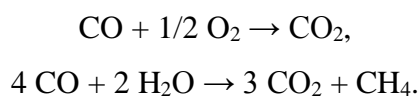


Mint az a reakcióentalpia tagok előjeléből kitűnik, a két utóbbi egyensúly növekvő hőmérséklettel a szén-monoxid-képződés irányába tolódik el.

30. táblázat. Az atmoszferikus szén-monoxid globális forrásai (Kuhler és mások)

Forrás	Mennyiség	
	(Mt a ⁻¹ CO)	(%)
<i>Természeti források</i>		
metánoxidáció	650	20
magasabb szénhidrogének oxidációja	850	25
biomassza égetése	1000	30
óceánok	95	3
növényi anyagok bomlása	50	1
<i>Antropogén források</i>		
égésfolyamatok	700	21
<i>A teljes mennyiség</i>	3345	100

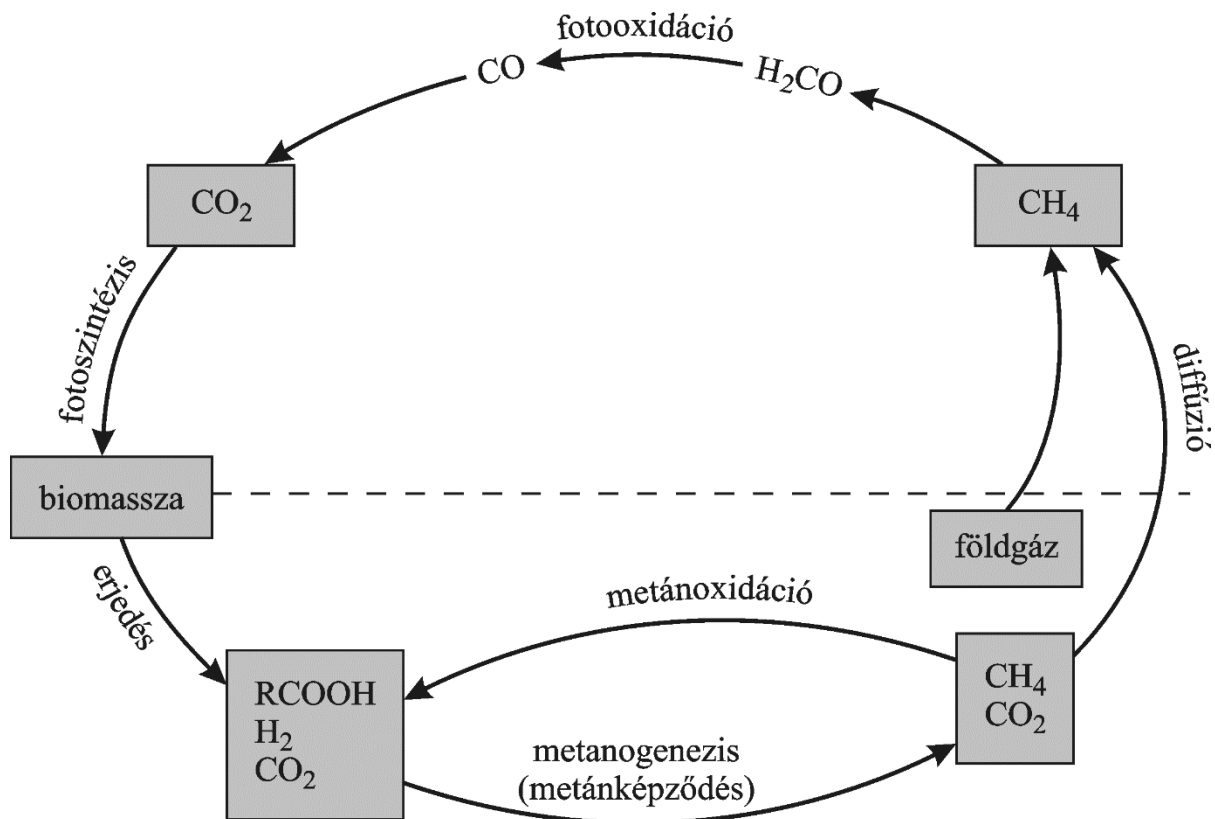
Az atmoszféra szén-monoxid-tartalmának lehetséges forrásait vizsgálva (**30. táblázat**) az adódik, hogy az mintegy 75%-ban természeti eredetű. Az atmoszféra stacionárius szén-monoxid-koncentrációja (0,1–0,2 ppm az északi félteke és 0,05–0,08 ppm a déli félteke fölött), valamint az ebből számolt tartózkodási idő ($\tau_{\text{CO}} = 0,1\text{--}0,3$ a) arra engednek következtetni, hogy lebontását előidéző hatékony mechanizmusokkal kell számolnunk. A troposzférában lezajló fotokémiai oxidáción kívül a talajzónában lejátszódó biokémiai átalakulást kell még figyelembe vennünk, amely aerob baktériumok (pszeudomonasz, azobakter) révén szén-dioxidot, néhány metanogén baktérium közreműködésével viszont szén-dioxidot és metánt termel:



A metánképző baktériumok fő típusai a *Methanobacterium*, *Methanobacillus*, *Methanococcus*, és *Methanosarcina*. A metánképző baktériumok rendszerint anaerob baktériumok, nem tűrik a molekuláris oxigén jelenlétét. A metánképződés nagy mennyiségű szerves anyag jelenlétében számottevő. Az anaerob körülmények között lebomlott, és metánná alakult szerves anyag (pl. szennyvizekből, iszapból) oxigéntartalmú élővizekbe kerülve már nem igényel oldott oxigént, ezáltal lecsökken a víz biológiai oxigénigénye.

Aerob körülmények között számos baktérium képes oxidálni a metánt és más szénhidrogéneket alkoholokká, aldehidekké, szerves savakká, ezáltal a metánt használva energia- és szénforrásként. Ilyenek a *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Micobacterium* és *Nocardia* fajok. Ezen reakcióknak igen fontos szerepe van a vizek és a talaj szénhidrogén szennyezéseinek lebontásában.

A talajok szén-monoxid-abszorbeáló képessége az $1 \text{ kg m}^2 \text{ a}^{-1}$ értéket is elérheti. A **61. ábra** a globális metán–szén-dioxid ciklus vázlatos rajzát mutatja be.



61. ábra. A metán–szén-dioxid ciklus (Fritsche)

6.4.3. Az emberi tevékenység hatása a körfolyamatra

A szén globális körforgására vonatkozó, jelenleg elfogadott, megbízható adatok szerint a mobilizált karboniumnak alig több mint 10%-a antropogén eredetű. Az emberi beavatkozás a biogeokémiai körforgásba elsősorban a fosszilis tüzelőanyagok feltárása és felhasználása terén – energia-előállítás, nyersanyagforrás – jelentkezik. Míg az energia előállítása során a cél az, hogy az égésfolyamatban a szénvegyületek teljesen szén-dioxiddá alakuljanak át (maximális energiakinyerés), a nyersanyagként való felhasználás közepes oxidációfokkal rendelkező vegyületek (szerves vegyületek) előállítására irányul. A kőolaj, földgáz, olajpala és ásványi szén – a természetben előforduló nukleáris tüzelőanyag mellett – a jelenleg felhasználható és nem megújuló legfontosabb energiaforrást jelenti. Míg az eddig kibányászott mennyiségekről viszonylag pontos adatokkal rendelkezünk, a még feltáratlan, illetve a feltárt, de ki nem termelt készletekre vonatkozó becslések nagyon pontatlanok (31. táblázat). Az azonban nem vonható kétségbe, hogy a fosszilis energiahordozók legnagyobb részét a szilárd tüzelőanyagok képezik.

31. táblázat. A nem regenerálható fosszilis tüzelőanyagok globális mennyiségei (Runge és Häfele; Fergusson; Grathwohl; McDonald)

	Szén	Kőolaj	Földgáz	Olajpala
Az eddig kitermelt mennyiség (10 ³ Mt C)	200	65	30	–
Feltárt készletek (10 ³ Mt C)	710	95	60	35
Valószínű készletek (10 ³ Mt C)	11 500	215	110	700
A teljes mennyiséggel ekvivalens energia (10 ²¹ J)	400	12	12	28

Az atmoszféra szén-dioxid-tartalma megnövekedésének (2500 Mt a⁻¹ karbónium, illetve 0,3%) hatása ma még nem fogalmazható meg egyértelműen. A Föld hőmérséklete a hősugárzás abszorpciója miatt növekszik, azonban emellett megfontolás tárgyát képezhetik egyéb hatások is, amelyek önszabályozó jelleget mutatnak. Ide sorolható pl. a fotoszintézis részleges gátlása a megnövekedett oxigén parciális nyomás következtében (Warburg-féle effektus), továbbá az a tény, hogy a fotoszintézis révén keletkező biomasszához nem csupán szén-dioxidra és fényenergiára van szükség, hanem vízre és szerves tápanyagokra (foszfát stb.) is, tehát a növényi biomassza fokozott termelését a szén-dioxid-koncentráció növekedése miatt az utóbbi tényezők korlátozzák.

A szén-dioxid fotoszintéziskor bekövetkező fogyása, összekapcsolódva más lehetséges folyamatokkal, további egyensúlyok egész sorát befolyásolhatja. A növekvő parciális nyomás az atmoszférában pl. csökkenti az esővíz pH-ját, és elősegíti a karbonátos kőzetek mállását. A tengervíz pH-jának csökkenése a foszfátok és fémionok mobilizálódását segíti elő. Ha fotoszintézis miatt az atmoszféra szén-dioxid-tartalma csökken, akkor a gázfázisból lejátszódó lassúbb diffúzió miatt a következő egyensúly,



jobbra tolódik el, és ennek következtében kalcium-karbonát válik ki.

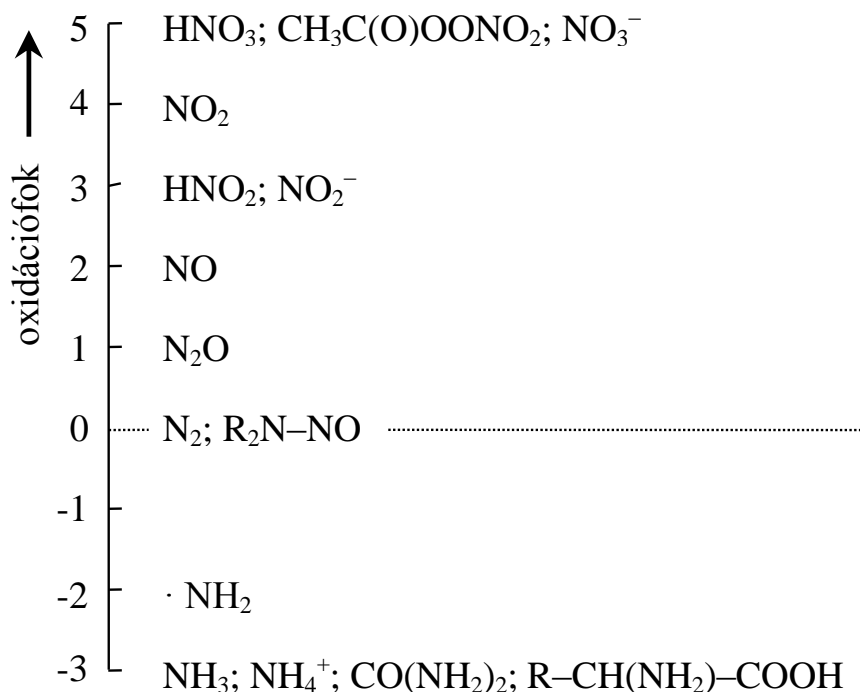
A szén-monoxid felhalmozódására az jellemző, hogy antropogén hatások miatt a bakteriális átalakulás lehetőségétől távolabb eső régiókban lokális koncentrációnövekedés figyelhető meg.

A hidroxilgyökökkel való reakciója során a troposzférában keletkező hidrogénatomok a hidroperoxyok prekursorai, s ily módon befolyásolják a NO_x-ózon ciklust. Ennek alapján a szén-monoxid 100 ppm körüli koncentrációban a fotokémiai füstködben lejátszódó reakciók egyik résztvevője.

Az egyszerű szénvegyületek emberi tevékenység által előidézett, globális léptékű mobilizációja mellett számos lokális tényező gyakorol hatást a szén körforgására és az ahhoz kapcsolódó biokémiai mechanizmusokra. A szintézissel előállított szerves anyagok (polimerek, hajtóanyagok és olajok, lakkok és festékek, peszticidek, gyógyszerek stb.) jó részét éppen a szén biológiai körforgásának adott irányban történő befolyásolására használják fel, és ezzel az ökológiai rendszerek háztartásában igen jelentős változásokat idéznek elő. Alapvető feladat tehát, hogy az élő rendszerek szerveződésének adott szintjén [sejt, organizmus, populáció, biocönózis (életközösség), ökológiai rendszer, szféra] jelentkező nem kívánt mellékhatásokat kellő időben felismerjük, illetve elkerüljük. Ezek azok a feladatok, amelyeket az emberiségnek – a szén körforgásába történő beavatkozásnál – meg kell oldania.

6.5. A nitrogén körforgása

A nitrogén szerves és szervetlen vegyületek egész sorát képezi, amelyek az atmoszférában, a hidroszférában, a pedoszférában és a biológiai rendszerekben lejátszódó kémiai reakciók szempontjából egyaránt fontosak. A nitrogénatom (elektronkonfigurációja $1s^2 2s^2 2p^3$) -3 és $+5$ közötti oxidációfokkal számos vegyületet képez, s ennek következtében a nitrogén környezeti kémiájában az elektronátvitellel járó reakciók (redoxifolyamatok) elsődleges szerepet játszanak, függetlenül attól, hogy kémiai vagy biokémiai átalakulásról van szó. A környezeti kémia szempontjából fontos néhány nitrogénvegyületet és azok oxidációfokát a **62. ábra** mutatja be.



62. ábra. A természetben előforduló nitrogénvegyületek oxidációfoka

A nitrogén kémiája szempontjából a molekula nagy disszociációs energiája ($E_D = 942 \text{ kJ mol}^{-1}$) meghatározó jelentőségű, s a nagy energiaigény miatt a disszociációt követően az energiakompenzáció csak korlátozott számú reakcióban lehetséges.

Éppen ezért a molekuláris nitrogén átalakulása növények által felvehető vegyületté (*nitrogénfixálás*), továbbá az elemi nitrogén újraképződése nitrátokból (*denitrifikáció*), valamint más oxigénvegyületekből a nitrogén körforgásának meghatározó lépesei.

6.5.1. Anyagáramok és nitrogénlelőhelyek a körfolyamatban

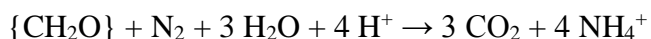
A mobilis nitrogén fő forrása az atmoszférában lévő molekuláris nitrogén. A litoszférában és a hidroszférában található nitrogén megoszlásáról és a biogeokémiai körforgásban részt vevő mennyiségekről meglehetősen pontatlan és gyakran erősen eltérő adatokkal rendelkezünk. A **32. táblázat** a Föld egyes szféráiban tárolt nitrogénmennyiség valószínű értékeit tartalmazza. A teljes mennyiségnek csak mintegy 0,01%-a található az élő és elhalt biomasszában, amihez még hozzá kell fűznünk, hogy az élő mikroorganizmusok, a növények és az állatok nitrogéntartalma megközelítőleg két nagyságrenddel kisebb.

32. táblázat. A Föld globális nitrogénlelőhelyei

Lelőhely	Mennyiség (Mt N)
Litoszféra	$0,2 \cdot 10^{12}$
kőzetek	$0,2 \cdot 10^{12}$
üledékek	$0,4 \cdot 10^9$
Hidroszféra	$23 \cdot 10^6$
nitrogén (oldott)	$22 \cdot 10^6$
szervetlen nitrogénvegyületek	$0,6 \cdot 10^6$
Atmoszféra	$3,9 \cdot 10^9$
Biomassza	$0,92 \cdot 10^6$
élő biomassza (szárazföld)	$1,2 \cdot 10^3$
élő biomassza (óceánok)	$0,5 \cdot 10^3$
elhalt biomassza (szárazföld)	$300 \cdot 10^3$
elhalt biomassza (óceánok)	$600 \cdot 10^3$

A nitrogén biogeokémiai körforgásában (**63. ábra**) a nitrogénfixálás az uralkodó folyamat, amelyben az atmoszféra nitrogénje a hidroszférába, a pedoszférába és a biomasszába jut. E folyamat során a mikroorganizmusok a levegő molekuláris nitrogénjéből és szerves vegyületekből szerves nitrogénvegyületeket állítanak elő. Vizes közegben csak néhány baktériumfaj képes, ilyenek a fotoszintetizáló *Azotobacter* és a *Clostridium* néhány faja. Az algák közül a kékalgák képesek a nitrogén megkötésére. A legismertebb nitrogénmegkötő baktérium a *Rhizobium* pillangósvirágú növények gyökerén él.

A reakció igen bonyolult, és nem minden részlete ismert. A bruttó reakció:

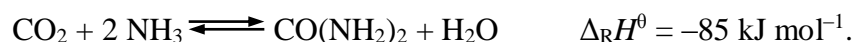


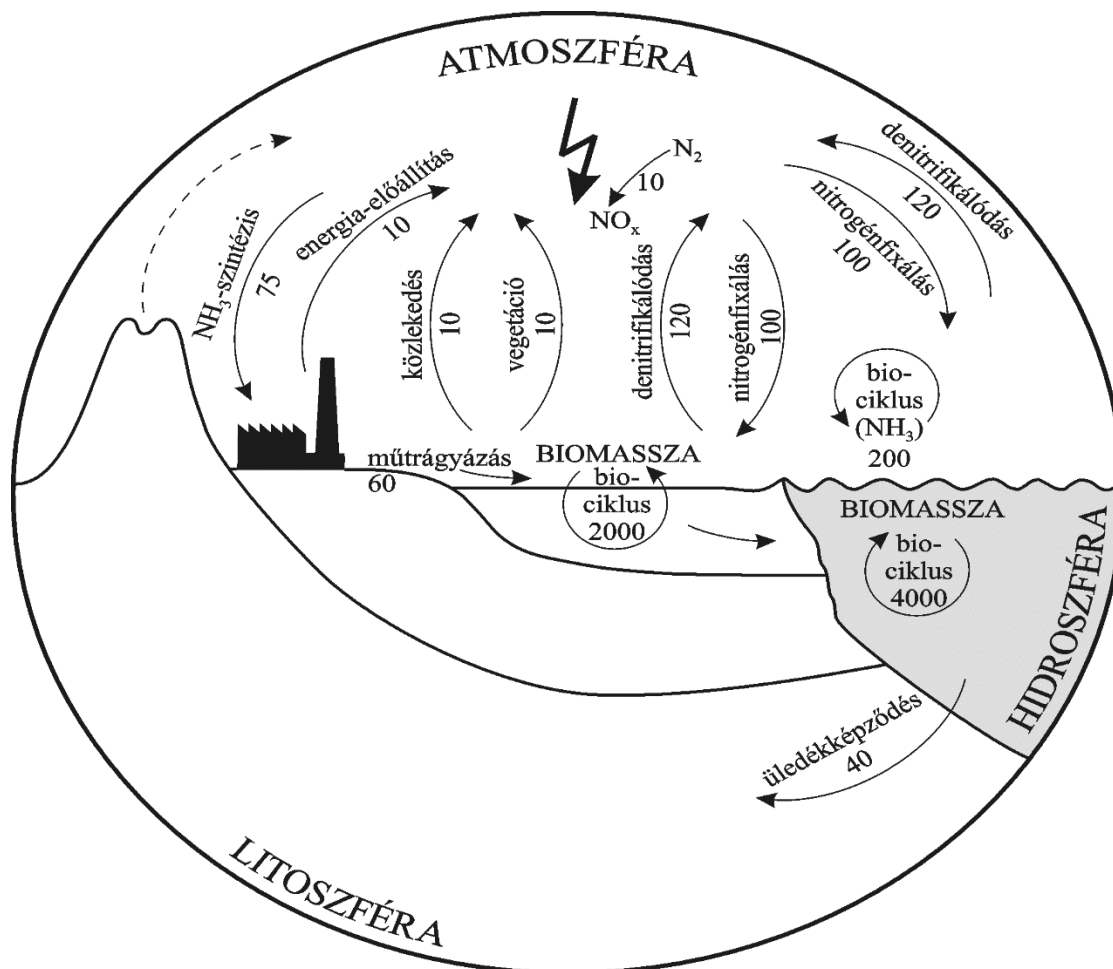
Szabadon élő mikroorganizmusok, aerob, fakultatív anaerob és anaerob baktériumok, mikroorganizmusok szemiszimbiózisa és szimbiózisa magasabb rendű növényekkel (pl. rizobin leguminózákkal) egyaránt szóba jöhetnek. Az asszimiláció biokatalitikus folyamat, amely a biner nitrogénáz enzimrendszer jelenlétét kívánja meg. A nitrogénáz két fehérjekomplexből áll: az egyik komponens (molibdoferredoxin) 220000 átlagos molekulatömeggel két molibdén- és 20–40 vas-, valamint 22–30 kénatomot és több cisztein építőelemet tartalmaz, a másik 45000–65000 átlagos molekulatömegű komponens (azoferreredoxin) pedig 4 vas- és szulfidkénatommal, valamint 4 ciszteincsoporttal rendelkezik. A molekuláris nitrogén megkötése csak akkor következik be, ha a két fehérjekomplexen kívül elektrondonor, ATP mint energiaszállító és M^{2+} -kation (pl. Mg^{2+}) is jelen van a rendszerben. A funkcionális nitrogénázmodelleken végzett vizsgálatok arra utalnak, hogy a nitrogénfixálás valójában molibdén-katalizált reakció, ahol az újabban sokoldalúan vizsgált nitrido-molibdén-komplexek mint köztitermékek minden valószínűség szerint kulcsszerepet játszanak. Ma ismerünk olyan kémiai rendszereket, amelyeknek fő komponense rendszerint átmenetifém-komplex, és kifejezett hajlamot mutatnak a molekuláris nitrogén fixálására és aktiválására. Ezekben a rendszerekben erős redukálószer jelenlétében a molekuláris nitrogén homogénkatalitikus úton ammóniává és szerves nitrogénvegyületekké alakul át. A természetben jó hatásfokkal működő szimbionták képesek arra, hogy $30 \text{ t km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ nitrogén anyagátalakulást idézzenek elő.

A nitrogénműtrágyák iránti igény miatt egyre inkább előtérbe kerülő kémiai felhasználás (Haber–Bosch-szintézis) ma már 20–30%-át teszi ki a teljes megkötött mennyiségnek. A nitrogén katalitikus hidrogénezése:



a kémiai nagyipar technológiai szempontból legjobban kifejlesztett szintézise, amely – a létesítmény nagyságára vonatkoztatva – az idő–tér kihasználás szempontjából a biológiai fixálásnál több nagyságrenddel hatékonyabb. A termelt ammónia kereken kétharmadát szilárd műtrágyák (karbamid, nitrátok) előállítására használják fel. Minthogy a szintézisgáz előállítása során fosszilis energiahordozókból szén-dioxid is keletkezik, az ammóniaszintézis összekapcsolása karbamid-előállítással anyag- és energiagazdálkodási szempontból különösen előnyös:





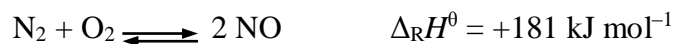
63. ábra. A nitrogén biogeokémiai körforgása (anyagáram: Mt a–1 N)

A karbamid azon kevés vegyületek egyike, amely az emberi és állati anyagcsere során és kémiai technológiai úton egyaránt képződik. Ugyanazokból a kiindulási anyagokból (szén-dioxid és ammónia) biológiai úton többlépcsős biokémiai reakcióban keletkezik a karbamid, míg a kémiai technológiai folyamatban viszonylag drasztikus (150–200 °C, 10–20 MPa) körülmények között két lépésben lejátszódó reakció vezet ezen vegyület képződéséhez. A világ teljes évi karbamidtermelése jelenleg mintegy 35 Mt, ami jó közelítéssel megfelel annak a mennyiségnek, amelyet a kereken $6 \cdot 10^9$ földlakó technológiailag sokkal kevésbé előkészítetten, biokémiai aprómunkában produkál.

A nitrogén megkötése az atmoszférából lejátszódhat dinitrogén-oxid és nitrogén-monoxid képződésén keresztül is. A *Nitrosomonas europaea* a műtrágyaként kiszórt karbamidból és ammóniumionokból képes dinitrogén-oxidot és NO-t előállítani. Mivel az atmoszférában

lejátszódó gyökreakciókban jelentős szerepe van a N₂O-nak és a NO-nak, az emberi beavatkozás, így a műtrágyázás ezen reakciókat is befolyásolhatja.

Az elemi nitrogén (illetve alacsony oxidációfokú nitrogént tartalmazó vegyületek) nitrogén-oxidokká való oxidációja a következő reakció:



alapján láthatóan nagy energiát igényel, amely az atmoszférában elektromos kisüléskor (villámlás), illetőleg különböző energia-előállítási folyamatokban rendelkezésre áll. Becslések szerint a globálisan évente kibocsátott NO_x-mennyiség (x = 1,2) nitrogénben kifejezve mintegy 40 Mt, amelynek 50%-a természeti eredetű (zivatarok, a talajbaktériumok működése, erdőtüzek stb.), a másik fele pedig antropogén forrásokból származik (energia-előállítás fosszilis tüzelőanyagok elégetésével, járművek).

Az atmoszféra és a földfelület, valamint az óceánok között igen jelentős mértékű nitrogéncsere jön létre a csapadékvízben oldott (nedves kiülepedés), illetőleg a lebegő szilárd részecskéken (száraz kiülepedés) adszorbeálódott nitrogénvegyületek révén. A becslések szerint az éves mennyiség mintegy 200 Mt nitrogént tesz ki, amit nagyságrendileg azok a kísérletek is alátámasztanak, amelyeket az atmoszférából a Keleti-tengerbe irányuló tápanyagbevitel felderítésére végeztek (NEHRING és WILDE).

A hidroszférában és a bioszférában megkötött nitrogén sorsát tekintve biológiailag katalizált hidrolízis- és redoxifolyamatok egész sorát kell figyelembe vennünk (ureolízis, ammonifikáció és denitrifikáció), aminek következtében a nitrogén elemi formában, illetve dinitrogén-oxidként ismét az atmoszférába kerül. Az utóbbi aránya az anyagszámban kevesebb, mint 5%-ot tesz ki. A biomasszában tárolt nitrogénvegyületek mennyisége nitrogénre átszámítva napjainkban mintegy 10⁴ Mt, ami viszonylag csekély. Mineralizációjuk során azonban mégis jelentős mennyiségű ammónia szabadul fel. SAFARIKOVA számításai szerint a műtrágyaként felhasznált nitrogénnek mindössze 11%-a jut el a talaj–növény/állat táplálékláncban az emberig, és több mint 40%-át a felszíni vizek és a szennyvizek még a denitrifikálódást megelőzően a tengerbe hordják.

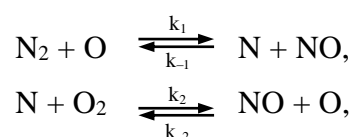
A nitrogén körforgásának antropogén fokozása az ökológiai problémák egész sorát szülte, amelynek kézben tartása és ellenőrzése a tudománnyal és a technológiával szemben hatalmas kihívást jelent. Ezek többek között a következők:

- az illékony nitrogénvegyületek (NO_x , N_2O , NH_3 , nitrózaminok) koncentrációjának regionális növekedése a troposzférában és a sztratoszférában, ami az atmoszféra reakcióciklusait meggyorsítja;
- a nitrogénvegyületek fokozott cseréje a földfelület és az atmoszféra között;
- az oxidálható (oxigénfogyasztó) nitrogéntartalmú részecskefajták [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NH_4^+ , NO_2^-] koncentrációjának növekedése a hidroszférában;
- növekvő nitráttartalom a talajvízben és a felszíni vizekben.

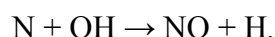
6.5.2. A nitrogén körforgásának kémiája

Nitrogénvegyületek képződése és reakciói az atmoszférában

A nitrogén kémiája az atmoszférában lényegében két oxidja – nitrogén-monoxid, nitrogén-dioxid – kémiai viselkedésének leírásából áll. Ezek koncentrációját a fotostacionaritási egyensúly adja meg. A nitrogén-monoxid és nitrogén-dioxid főként a dinitrogénmolekula termikus bontásával keletkezik, amely gyökös reakciópartner hatására játszódik le a következő reakciólánc szerint (Zeldovich mechanizmus):



vagy



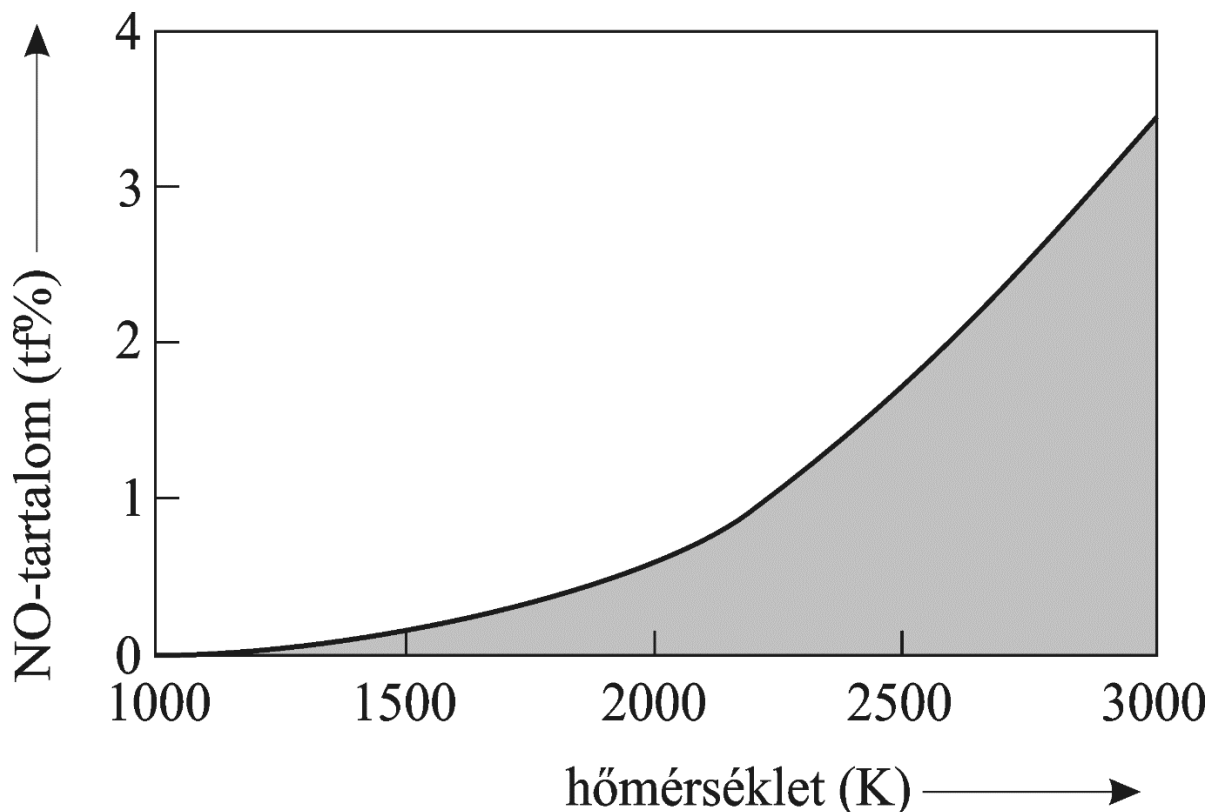
A bruttó reakció egyensúlyi állandója, K a következő egyenlet szerint:

$$\begin{array}{l} \text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO} \quad \Delta_{\text{R}}H^0 = +181 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \lg K = -9452 T^{-1} + 1,0884, \end{array}$$

széles hőmérséklet-tartományban alacsony értéket mutat, és ennek alapján várható, hogy a nitrogén-monoxid képződése termodinamikailag csak nagyon magas hőmérsékleten ($T > 2500$ K) kerül előtérbe (**64. ábra**). A nitrogén-monoxid megadott mechanizmus szerinti (termikus NO_x) képződése erősen függ a hőmérséklettől, a tartózkodási időtől és az oxigén parciális nyomásától, s a termodinamikai prognózisnak gyakran csak megközelítőleg tesz eleget. A nitrogén oxidációjának kinetikai egyenlete a következő:

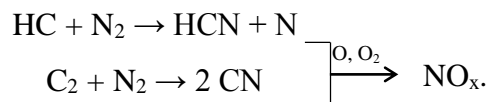
$$\frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = 2k_1(T)K_0(T)c_{\text{N}_2}c_{\text{O}_2}^{0.5},$$

amelyben K_0 a molekuláris oxigén disszociációjának egyensúlyi állandója (KIND és MÖLLER).



64. ábra. A NO egyensúlyi koncentrációjának hőmérsékletfüggése a levegőben

Az energia-előállítás során az NO_x -képződést a tüzelőanyag nitrogéntartalmának a parciális oxidációja (tüzelőanyag NO_x), továbbá széntartalmú gyökök reakciója molekuláris nitrogénnel (gyors NO_x) és az ezt követő oxidáció idézi elő:



Végül, a nitrogén-monoxid képződése dinitrogén-oxid szingulett oxigénatommal lejátszódó sztratoszferikus oxidációja során is bekövetkezik. A nitrogéniparból származó NO_x -emisszió egyébként lokális jelentőségű. A salétromsavgyártáshoz kapcsolódó emisszióval szemben, amely kb. 60%-ban nitrogén-dioxidból áll, az égésfolyamatok, elektromos kisülések (villámlás)

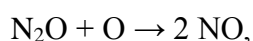
során keletkező, továbbá más, természetes forrásból származó nitrózus gázok több mint 90% nitrogén-monoxidot tartalmaznak. A nitrogén-monoxid az átalakulási reakció:



kedvező egyensúlyi helyzete ellenére atmoszferikus körülmények között csak nagyon lassan alakul át nitrogén-dioxiddá. Ezzel szemben a nitrogén atmoszférakémiája szempontjából fontos NO-oxidáció ózonnal ($k = 2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) és peroxigyökkel ($k = 8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) gyorsan lejátszódik. Tekintettel a nitrogén-dioxid fotodisszociációja sebességi állandójának nagy értékére mind a nitrogén-monoxid, mind a nitrogén-dioxid tartózkodási ideje az atmoszférában lényegesen kisebb, mint a többi nitrogénvegyületé (**33. táblázat**). A nitrogén-oxidok (NO_x) a H–N–O, illetve H–C–N–O többkomponensű komplex rendszerekben számos kémiai és fotokémiai átalakuláson mennek keresztül. Gyakorlatilag valamennyi atmoszferikus redoxifolyamat katalitikusan meggyorsul az NO_x ciklussal összekapcsolódva. Az atmoszféra ózontartalmát lényegében véve a nitrogén-oxidokkal (ózonfogyasztó) való reakció, továbbá a nitrogén-dioxid fotokémiai disszociációja során keletkező nitrogén-monoxid és atomos oxigén (ózonképző) határozza meg.

A természetes és antropogén forrásokból eredő dinitrogén-oxid a troposzférában rendkívül stabil molekulaként viselkedik. A hidroxilgyökökkel nem reagál, és 260 nm-nél hosszabb hullámhosszon nem abszorbeál. Az alsó légrétegben mutatott stabilitása miatt sokáig nem tekintettük potenciálisan környezetre veszélyes anyagnak. Az utóbbi évek kutatásai alapján azonban kiderült, hogy a szén-dioxidhoz hasonlóan szintén üvegházhatású gáz ráadásul fokozott mértékben.

A dinitrogén-oxid reakciója a sztratoszférában:

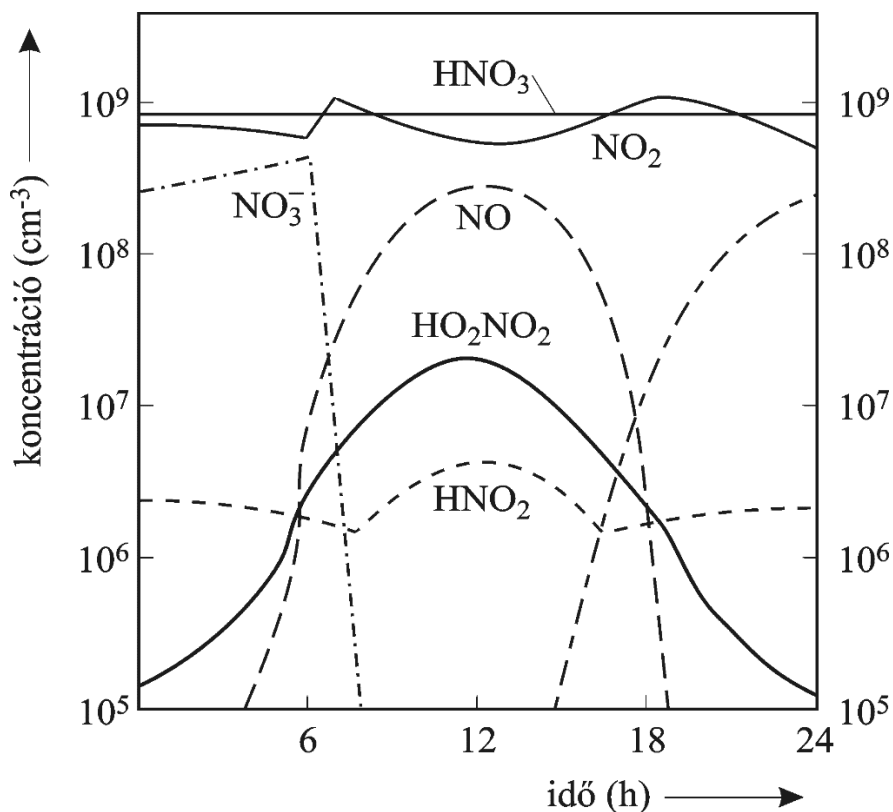


azaz a nitrogén-oxid képződése és az oxigénatomok fogyása szintén befolyásolja az ózonréteg kialakulását az atmoszférában. Mai ismereteink szerint valószínű, hogy az ózonréteg lebomlásában a nitrogén-oxidok több mint 50%-ban vesznek részt.

33. táblázat. Nitrogéntartalmú részecskék átlagos koncentrációja és élettartama az atmoszférában

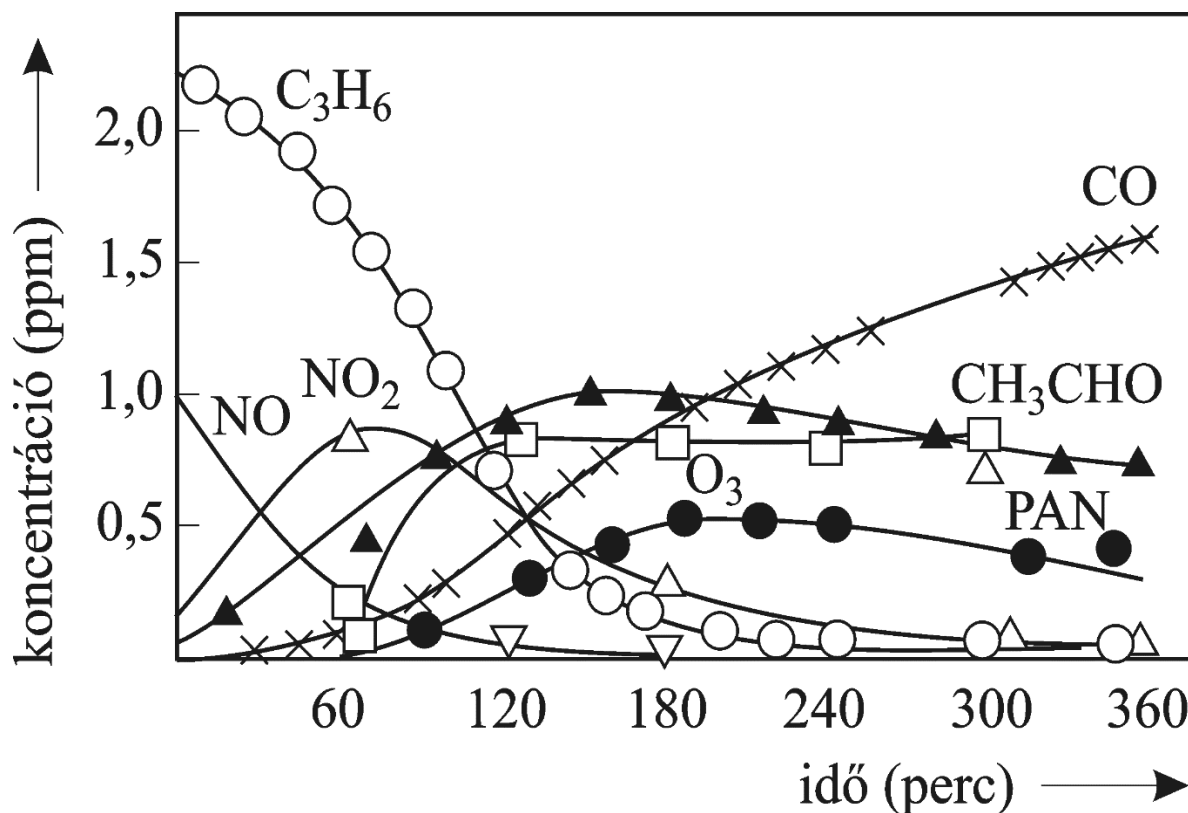
Koncentráció (ppb)		Élettartam (s)	
Erősen szennyezett területek			
Troposzféra			
N ₂		0,78·10 ⁹	10 ¹³
NH ₃	5	10...50	10 ⁶
N ₂ O	330	280...350	10 ⁹
NO, NO ₂	5	100...1000	10 ²
HNO ₃	0,5	10	10 ⁵

A NO_x kilépése a katalitikus ciklusból hidrox-, peroxi- és peroxi-acetil-gyökkel való rekombinációjuk során történhet, amelynek eredményeként HONO₂, HO₂NO₂, illetve CH₃C(O)O₂NO₂ (PAN) keletkezik. Ennek következményeként jön létre a fotokémiai füstköd (Los Angeles-szmozg). A napsugárzás kifejezett hatását a termékeloszlásra a **65. ábra** az egyes komponensek (N–O-vegyületek) koncentrációjának az idő függvényében (0–24 óras) bekövetkező változása szemlélteti (LOGAN és mások).



65. ábra. A nitrogén- és oxigénvegyületek koncentrációprofilja az atmoszférában (Logan és mások)

A **66. ábra** pedig egy jellemző füstködkamra-kísérlet során a koncentrációprofil időben lejátszódó változását mutatja be.

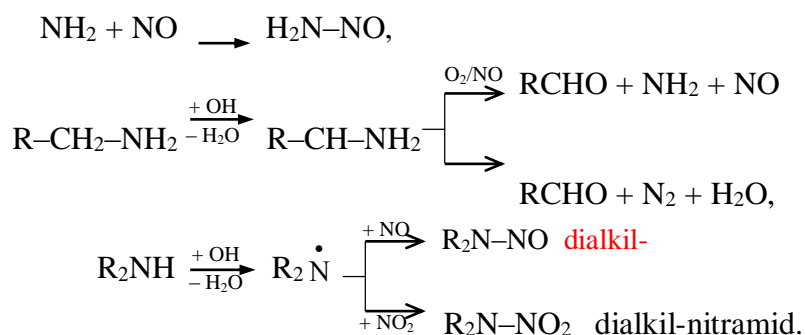


66. ábra. A komponensek koncentrációjának változása egy jellegzetes füstködkamra

Az ammónia az egyetlen, nagyobb mennyiségben az atmoszférába kerülő erős Brönsted-bázis, melynek több mint 80%-a a savas komponensek semlegesítésére használódik el. Ezt követően mintegy 1 napos tartózkodási idővel, főként nedves ülepedéssel ammóniumion formájában visszakerül a Földre. Kisebb része ($\leq 5\%$) oxidatív átalakuláson megy keresztül. Az ammóniát és a N–H vegyületeket az atmoszférában első lépésben a hidroxilgyök támadja meg:



További sorsa főként attól függ, hogy a homolitikusan hasítható kötések stabilitása mekkora; ezekben a reakciókban végtermékként molekuláris nitrogén, nitrózamin vagy nitramid keletkezik:



Az elmondottak azt jelentik, hogy az N–H funkciós vegyületek a toxikus és bizonyítottan karcinogén hatású nitrózaminok prekursorainak tekinthetők.

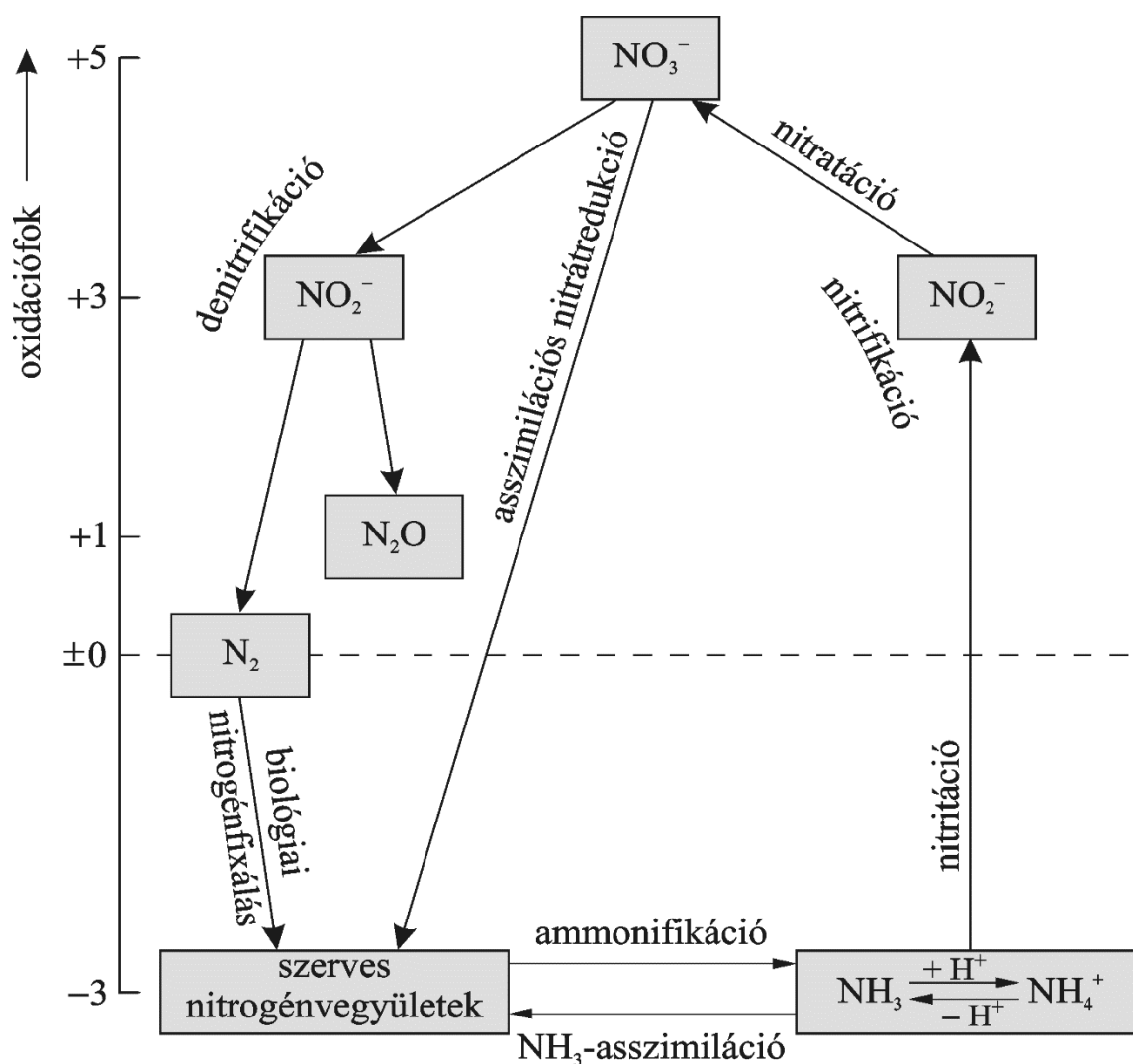
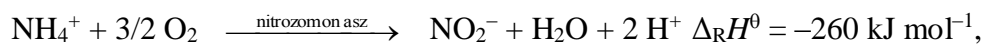
A nitrogénvegyületek reakciói a hidroszférában, a pedoszférában és a bioszférában

Nagyszámú, technikai szempontból fontos vízoldható nitrogénvegyület előállítása és felhasználása a felszíni vizekben a nitrogénkoncentráció állandó növekedését idézi elő, amihez még tetemes mennyiségű, természeti forrásból származó nitrogén is járul. Ez a megállapítás mindenekelőtt a karbamidra mint anyagcseretermékre és műtrágyakomponensre, a trágyázásból, továbbá rothadási folyamatokból, biológiai táplálékláncból, ipari és kommunális szennyvizekből származó ammóniára és ammóniumsókra, végül a nitrátokra érvényes. Az utóbbiak gyorsan ható műtrágyák alkotórészeként szerepelnek, valamint alacsonyabb oxidációfokú nitrogént tartalmazó vegyületek oxidációja során keletkeznek. Ide számíthatjuk még azokat az ammóniumionokat is, amelyek agyagásványokon lejátszódó ioncsere folytán szilárd fázisba jutnak, ahonnan a talajzóna és az üledékek 10^5 – 10^6 Mt-ra becsült nitrogéntartaléka remobilizálódik. Az elmondottak mellett nem hagyható figyelmen kívül a természetes folyamatokból (aminosavak, nitrogén heterociklusok, amidok) és antropogén forrásból (biocidok, klóramin, cianidok stb.) származó nagyszámú egyéb nitrogénvegyület sem.

A **67. ábra** a mikrobiológiai nitrogénkörforgás legfontosabb folyamatait mutatja be. Amint látható, redoxi- és sav-bázis reakciók mellett mindenekelőtt olyan kémiai átalakulásokat tartalmaz, amelyek a C–N kötések kialakítását, illetve felhasítását végzik. A nitrogénvegyületek fontos reakciói a hidroszférában és a pedoszférában: a karbamid ureázenzim-katalizált hidrolízise, amely tekintettel a környezetben leggyakrabban előforduló pH-értékekre a következő egyenlettel írható le:



továbbá az ammóniumion mikroorganizmusok segítségével lejátszódó oxidációja nitráttá, nitrit közbűsű lépccsűn keresztül (nitrifikáció):

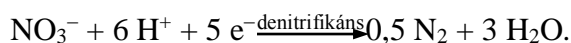


67. ábra. A mikrobiológiai nitrogénkűrforgás

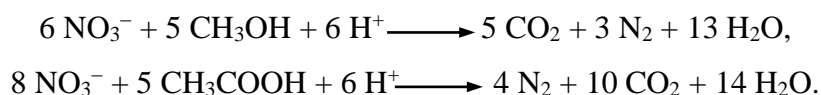
A karbamid enzimkatalizált hidrolízisét és az ammóniumionok bakteriális oxidációját különböző vegyűletek gátolják. Ilyen vegyűletek használatát javasolják a kereskedelmi nitrogénműtrágyák hatóanyag-tartalmának jobb kihasználása érdekében (ureáz-inhibitorok, nitrificidek). Azok a talajok, amelyeknek szorpciós képessége gyenge, és csekély pufferkapacitással rendelkeznek, az ammonifikálás során a szokásosnál nagyobb mennyiségű ammóniát juttatnak az atmoszfűrába. Az exoterm, egymást követű nitritációs és nitratációs

reakciókat leginkább kemoautotróf mikroorganizmusok idézik elő, amelyek az ily módon nyert energiát az oldott szén-dioxid, illetve hidrogén-karbonát-ion asszimilációjához használják fel. Ezek a baktériumok viszonylag lassan növekednek, így az oxidációkor elhasználódott oxigén teljes mennyiségét nem minden esetben tekinthetjük biokémiai oxigénigénynek (BOI₅). A nitrifikánsok növekedési sebességét ráadásul a szerves szénvegyületek is akadályozzák. Minthogy a nitrogén adott hányada folyamatosan a biomassza képződéséhez használandó el, 1 g –3 oxidációfokú nitrogén teljes biológiai oxidációjához a sztöchiometrikus 4,57 g oxigénnek csupán 90–95%-a szükséges. A nitrogénvegyületek oxidációjának következtében a felszíni vizekben érezhetően megnövekedik a nitrát mennyisége, ami ezen vizek felhasználásának erőteljes korlátokat szab. NICOLSON vizsgálatai szerint pl. a Temze évenként mintegy 30 kt nitrogénnek megfelelő nitrátot visz a tengerbe.

Az oldott nitrátok biokémiai átalakulása alapvetően két mechanizmus szerint játszódhat le. Ha a nitrátion tápanyagként szerepel, a nitrátreduktáz hatására bekövetkezik a nitrátnitrogén enzimkatalizált redukciója –3 oxidációfokú nitrogénvegyületekké, amelyek azután az élő sejtben szerves nitrogénszármazékokká alakulnak át (asszimilációs nitrátredukció). Másrészt számos fakultatív anaerob, heterotróf mikroorganizmus (denitrifikáns) képes arra, hogy a nitrátnitrogént – közelítőleg anaerob körülmények között – mint elektronakceptort szerves szénvegyületek oxidatív lebontására használja fel. Stabilis reakciótermékként ekkor elemi nitrogén, nitrit és dinitrogén-oxid keletkezik (**68. ábra**). A fő folyamat bruttó reakciója a következő:

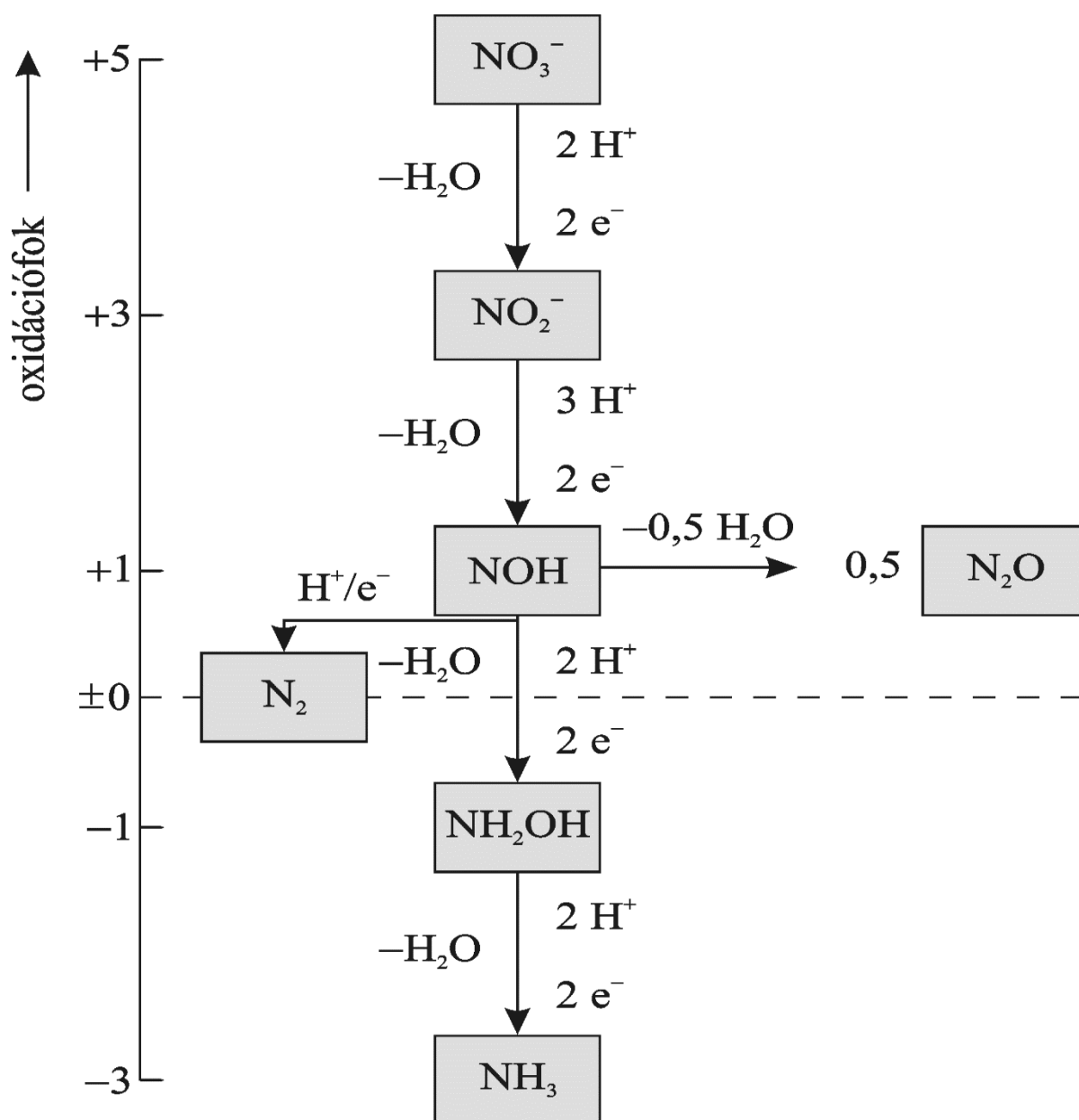


Redukálószerként (elektronadonor) – a hidrogénnel kívül – elsősorban szerves szénvegyületek jöhetnek számításba. A denitrifikáció sztöchiometriáját ebben az esetben a szén átlagos oxidációs száma határozza meg: ily módon egy nitrátion 5/(4 – oxidációs szám) szénatommal egyenértékű. Ennek alapján pl. metanol vagy ecetsav esetében a teljes oxidációt a következő energiatermelő bruttó reakciók írják le:



A megadott reakcióegyenletek a nitrogénátalakulás pontos jellemzésére nem elegendőek, mivel a rendszerben lévő nitrogén egy része folyamatosan beépül a biomasz-szába. Az 1 g nitrogénre

vonatkozó átlagos sejttanyagképződés mintegy 0,05–0,15 g a nitritáció, 0,02 g a nitratáció és 0,4–0,9 g a denitrifikáció esetében.



68. ábra. A biokémiai nitrátredukció mechanizmusa és az egyes oxidációs lépcsők

6.5.3. Antropogén beavatkozás a nitrogén biogeokémiai körforgásába

Azokat a biológiai problémákat, amelyeket a különböző nitrogénvegyületek feldúsulása okoz, gáz-halmazállapotú, illetve folyadékfázisú anyagáramokban, tudományos-technológiai intézkedésekkel jórészt kezelni tudjuk. Ezek az intézkedések a képződési folyamatokat céltudatosan befolyásolják, másrészt arra irányulnak, hogy a nitrogénvegyületeket kémiai,

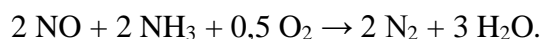
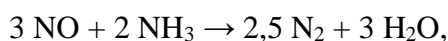
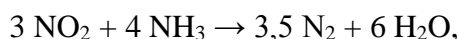
fizikai vagy biotechnológiai eljárásokkal a körfolyamatba visszavezessék, illetve ökológiai szempontból veszélytelen termékké alakítsák át.

Így pl. az égésfolyamatokban kibocsátott nitrogén-oxidok mennyiségének csökkentése két úton is lehetséges: a keletkezés folyamatának technológiai ellenőrzése (elsődleges beavatkozás); a keletkezett NO_x eltávolítása a véggázokból kemiszorpcióval vagy kémiai reakcióval (másodlagos beavatkozás). Mint hatékony primer beavatkozás jó eredményt hoz az égési hőmérséklet csökkentése, alacsony hőmérsékletű és kis mennyiségű oxidálószer (elsősorban levegő) alkalmazása, fluidizációs égetés és gőzbeűvátás, ami által elérhetjük, hogy az oxigénmolekula disszociációjakor keletkező reakcióképes oxigénatomok túlnyomórészt a főlegben lévő tüzelőanyag-szemcsékkel reagáljanak. A szekunder beavatkozás lehetőségei között meg kell említenünk a termikus utóégést, a füstgáz mosását, az adalékanyagok alkalmazásán alapuló eljárást vagy a katalitikus, illetve nem katalitikus redukciós eljárásokat, amelyek a véggázok NO_x-tartalmát célirányos kémiai utókezeléssel csökkentik. A nitrogén-monoxid nem katalitikus, szelektív redukciója elemi nitrogénné NH₂-gyök hatására már 10⁻³ s időtartományban teljes mértékben lejátszódik. A katalitikus NO_x-redukció nem szelektív (Non-Selectiv Catalitic Reduction: NSCR) és szelektív (Selctiv Catalitic Reduction: SCR) reakcióúton egyaránt lejátszódhat. A nem szelektív folyamat lényege a szénhidrogének folyamatos reakciója nitrogén-oxidokkal többfunkciójú katalizátoron nitrogénné, vízzé és szén-dioxiddá:



A szénhidrogén a szén-monoxid és a nitrogén-oxidok koncentrációjának egyidejű csökkentése mindenképp a gépjárművek kipufogógázai egészségre káros hatásának mérséklése szempontjából jelentős. A megfelelő katalizátorok platinafémekből (platina, palládium, ródium), továbbá más fém-oxidokból és γ -Al₂O₃-rétegekből állnak, amelyeket kerámia vagy monolit fémhordozóra visznek fel. Jellemző sajátosságuk a nagy fajlagos felület.

A szelektív folyamatok esetében az NO_x-tartalom csökkentésére mint előnyösen használható adalékot, ammóniát alkalmaznak. A legfontosabb reakciók a következők:



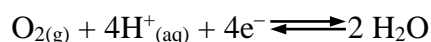
A bemutatott reakciókat nemesfémhordozó katalizátor, nehézfém-keverénoxid vagy molekulaszűrő-katalizátorok meggyorsítják.

Az NO_x eltávolítására abszorpciós folyamattal számos eljárást javasoltak, amelyek rendszerint abszorpciós és oxidációs lépést kombinálnak. A jól megtervezett berendezésekkel ebben az esetben célszerűen valamilyen hasznos terméket állítanak elő.

A nitrogéntartalmú vizek kezelésének célja általában kétféle lehet: a nitrogéntartalmú komponens leválasztása és koncentrálása (N-Recycling); elemi nitrogénné való átalakítás és visszajuttatás az atmoszférába. Mivel a nitrogénfixálás – mint láttuk – energiaigényes folyamat, a második módszert, amely a hasznos nitrogént valójában „megsemmisíti”, hosszú távon csupán a híg oldatok kezelésére célszerű alkalmazni. Az oldott nitrogénvegyületek eltávolítására elsősorban fizikai-kémiai (desztilláció és sztrippelés a műtrágyagyártás hulladékvizeiből, illékony nitrogénvegyületek visszanyerése, membrán eljárás és ioncsere), továbbá biokémiai-bakteriológiai eljárások jöhetnek számításba (nitrifikáció, denitrifikáció). A biológiai nitrifikációt és denitrifikációt technikailag többféleképpen valósíthatjuk meg (csepegtetőtest-reaktor, levegőztetett medencék, biofil-fluidizációs-reaktor stb.). Mivel a nitrogénvegyületek mikrobiológiai lebontása a szerves szénvegyületek aerob oxidációjánál lényegesen lassúbb folyamat, a technikai megoldást tekintve a nitrifikációt és a denitrifikációt oly módon kombinálják, hogy a nitrifikációs lépcsőből (nagy nitráttartalom) távozó folyadékot előkapcsolt denitrifikációs reaktorba vezetik vissza, és ott a biokémiai oxigénigény (BOI₅) által meghatározott szerves szénvegyületek egy részének oxidációjához használják fel.

6.6. Az oxigén körforgása

Az oxigén a következő reakcióegyenletre megállapított standard-redoxipotenciál, $U_{\text{H}}^{\ominus} = 1,229$ V alapján:



egyike a természeti környezetben található legerősebb oxidálószereknek. A földi atmoszféra nagy oxigéntartalmával valójában kozmikus anomáliát jelent. Feltétele és következménye annak a folyamatnak, amelyben a fotoszintézis révén kvázistabilis tér-idő struktúrák, illetve makroszkopikus rendezettséget mutató állapotok jöttek létre. Ezek a struktúrák és állapotok a termodinamikai egyensúlytól távol alakultak ki, és kémiai dinamikájukat életjelenségeknek nevezzük. Az oxigénkoncentráció növekedése az atmoszférában az autotróf organizmusok

megjelenéséhez kapcsolódik, amelyek az elektrondonor vízmolekulából és az elektronakceptor szén-dioxidból szerves anyagokat (főtermék) és oxigént (melléktermék) képesek előállítani, megteremtve ezzel a lehetőséget az aerob organizmusok életműködéséhez. Az elmondottakból egyenesen következik, hogy az oxigén és a szén körforgása szorosan kapcsolódik egymáshoz. A Földön uralkodó nem egyensúlyi állapotot bizonyítja az is, hogy az ionoszférától a földmag felé haladva lépcsőzetes átmenetet tapasztalunk az erősen oxidáló állapottól az erősen redukáló állapot felé.

6.6.1. Oxigénlelőhelyek

Az oxigén a természeti környezetben elemi állapotban és vegyületekben egyaránt előfordul. A négy nagy lelőhelyen – földkéreg, atmoszféra, hidroszféra, biomassa – található oxigénmennyiség egymástól nagyságrendekkel különbözik (**34. táblázat**).

34. táblázat. A Föld globális oxigénlelőhelyei

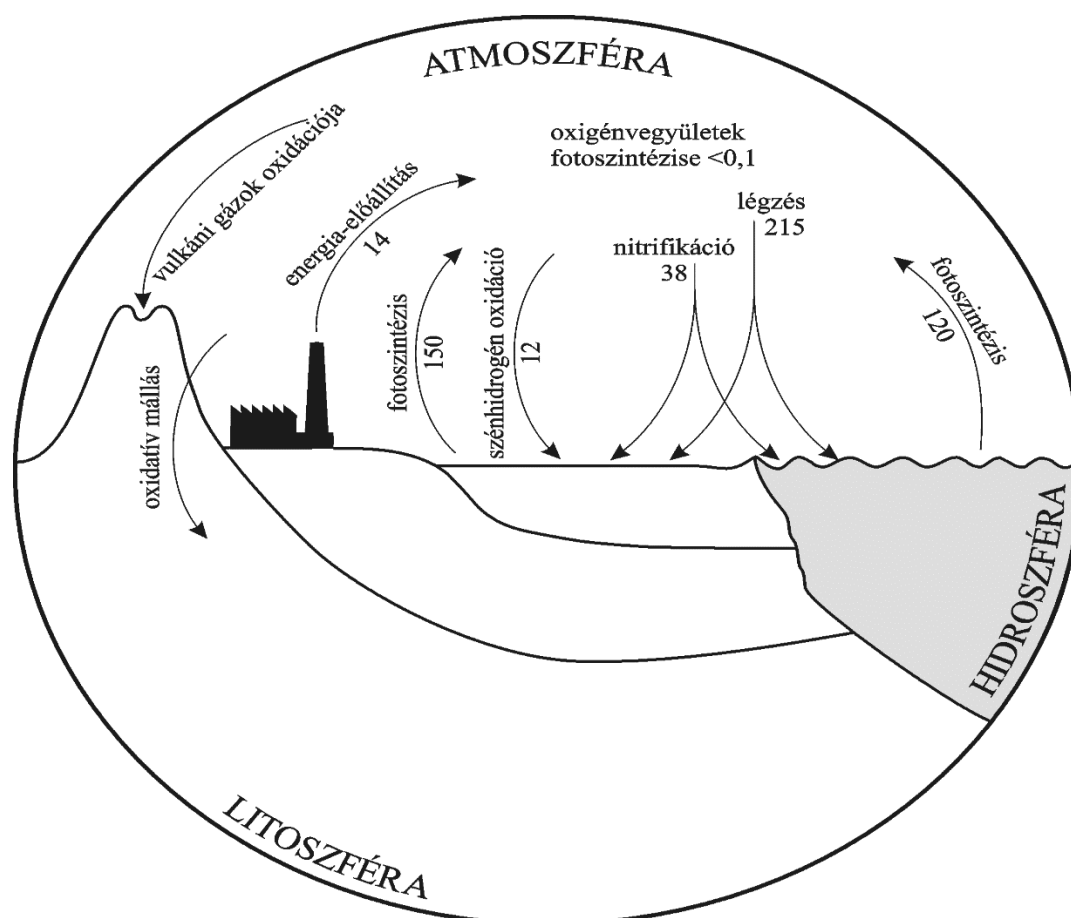
Lelőhely	Mennyiség (Mt O)
Földkéreg	$1,7 \cdot 10^{15}$
Hidroszféra (víz formájában és oldva)	$1,2 \cdot 10^{12}$
Atmoszféra	$1,2 \cdot 10^9$
Biomassa	$14,1 \cdot 10^6$
élő biomassa (szárazföld)	$1,38 \cdot 10^6$
élő biomassa (óceánok)	$0,03 \cdot 10^6$
elhalt biomassa (szárazföld)	$2,14 \cdot 10^6$
elhalt biomassa (óceánok)	$10,56 \cdot 10^6$

Ma a vélemények egységesek abban, hogy a Földön található oxigén szinte teljes mennyisége a fotoszintetikus folyamatokban képződött. Minthogy 1 mol szén-dioxid fotoszintézis során lejátszódó redukációjában 1 mol oxigén keletkezik, a Földön található biológiai eredetű anyag $8 \cdot 10^9$ Mt-t kitevő karbóniumtartalma kereken $21 \cdot 10^9$ Mt oxigénnek felel meg, ami majdnem 18-szorosa a jelenlegi atmoszférában lévő oxigénmennyiségnek. Ez arra utal, hogy az elemi oxigén legnagyobb hányada elhasználódott a földtörténeti korokban lassan lejátszódó folyamatokban a földkéreg anyagainak oxidatív átalakítására. A potenciális redukálószer

közül elsősorban a vas(II)vegyületeket, a szulfidokat és az alacsony oxidációfokú karbóniumot tartalmazó vegyületeket kell figyelembe venni, amelyeknek oxigénfogyasztását jó közelítéssel megbecsülhetjük: $1,4 \cdot 10^{11}$ Mt (Fe^{2+}), $1,8 \cdot 10^{10}$ Mt (S^{2-}), illetve $1,0 \cdot 10^{11}$ Mt (C).

6.6.2. Az atmoszféra oxigénháztartása

A 69. ábra az oxigén körforgásának kémiai és biológiai eseményeit mutatja be sematikus formában. A vízmolekulában lévő oxigénnek az atmoszféra és a hidroszféra között – a víz globális körforgása során – bekövetkező vándorlását az ábrán nem vettük figyelembe. Az atmoszféra oxigénkoncentrációját hosszú távon két tényező határozza meg:



69. ábra. Az oxigén biogeokémiai körforgása (anyagáram: 103 Mt a-1 O)

- az oxigénmennyiség növekedése, ami azáltal jön létre, hogy a fotoszintézissel képződött biomassza csekély hányada ($< 0,1\%$) a biológiai körforgásból kilép, és átmenetileg anaerob körülmények között tárolódik;
- az oxigénmennyiség csökkenése a földkéreg redukálóanyagaival lejátszódó reakciók révén.

A **35. táblázat** az atmoszféra oxigéntartalmának legfontosabb forrásait és fogyasztóit tünteti fel (WALKER). AZ összeállításból látható, hogy az oxigén körforgásának két meghatározó mechanizmusa a fotoszintézis és a légzés. Megállapíthatjuk továbbá azt is, hogy az oxigénnek mint oxidálószernek redoxireakciók lejátszódásához természeti körülmények között számos reakciópartner áll rendelkezésére. A fotoszintézisre vonatkoztatva az oxigénmolekula átlagos tartózkodási ideje az atmoszférában 4500 év, míg egy vízmolekuláé a hidroszférában mintegy 500 000 év.

35. táblázat. Az atmoszféra oxigéntartalmának forrásai és fogyasztói

Források	Mennyiség (Mt a ⁻¹ O)	Fogyasztók	Mennyiség (Mt a ⁻¹ O)
fotoszintézis	268500	aerob légzés	215000
		biológiai nitrifikálás	38000
N ₂ O-fotolízis	11	antropogén energia-előállítás	14000
H ₂ O-fotolízis	< 1	szénhidrogének oxidációja	12000
		kémiai mállásfolyamatok	
		– Fe ²⁺	42
		– C	240
		– S ²⁻	122
		kénvegyületek oxidációja	176
		vulkáni gázok oxidációja	45
ózonreakciók	770		
		nitrogénoxidáció	190
	0,27·10 ⁶		0,28·10 ⁶

Az oxigént fogyasztó reakciók között az antropogén energia-előállítás a légzést és az ammónia biológiai oxidációját követően a harmadik helyen áll. Ez azonban az atmoszféra oxigéntartalmát gyakorlatilag nem képes befolyásolni, minthogy a növekvő szén-dioxid-koncentráció azonnal meggyorsítja a fotoszintézist, s ezzel az oxigén mennyisége növekedik. A szénhidrogén-oxidáció fotokémiai és mikrobiológiai úton megy végbe. Az oxidatív mállásfolyamatok kapcsán végtermékként vas(III)vegyületek, szulfátok és szén-dioxid

keletkezik. Azonban meg kell jegyeznünk, hogy ezt illetően sem a folyamatok mechanizmusát, sem az ennek révén létrejövő anyagtranszportot kellő pontossággal még nem ismerjük.

Az oxigén környezeti kémiai reakciói szorosan kapcsolódnak számos más elem körforgásához. Bár ez a tény az egyes folyamatok mennyiségi leírását megnehezíti, másik oldalról lehetővé teszi az ökológiai rendszerek önszabályozását.

6.7. A foszfor körforgása

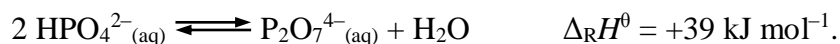
A foszfor az élet számára nélkülözhetetlen elem, amely a földkéreg elemeinek gyakorisága sorában a tizenegyedik helyet foglalja el. Környezeti kémiája abban tér el a többi nemfémétől, hogy benne a redoxireakciók alárendelt szerepet játszanak. A természeti környezetben előforduló vegyületeiben oxidációfoka +5. Ezek a vegyületek stabilitásukat a foszfor–oxigén kötés nagy kötési energiájának köszönhetik ($E_D > 500 \text{ kJ mol}^{-1}$). A természetben előforduló foszforvegyületek gőznyomása – elektrolit, illetve polimer jellegük miatt – csekély; az atmoszférába irányuló anyagtranszport ennek megfelelően jelentéktelen.

A környezetben található valamennyi foszforvegyület a hárombázisú foszforsav (H_3PO_4) származéka, amelynek disszociációs állandói 25°C -on a következők: $pK_1 = 2,15$, $pK_2 = 7,20$ és $pK_3 = 12,35$. Számos kationnal – Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , lantanoidák – több mint kétszáz, természetben előforduló ásványt képez, amelyek közül azonban – nyersanyagként a foszfor előállításához – csupán néhány kalcium-foszfát jelentős (**36. táblázat**). A világ foszfátkészletének több mint 95%-a fluorapatitból áll.

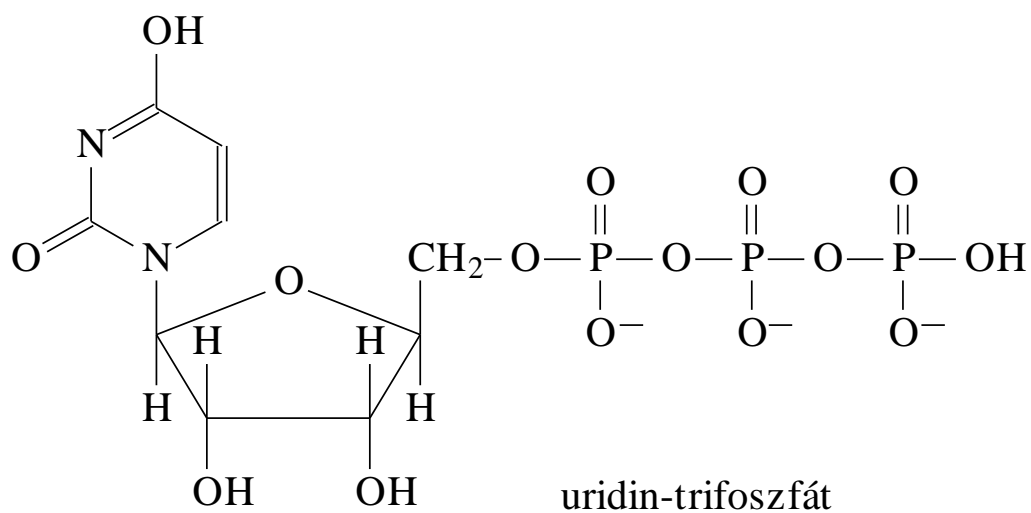
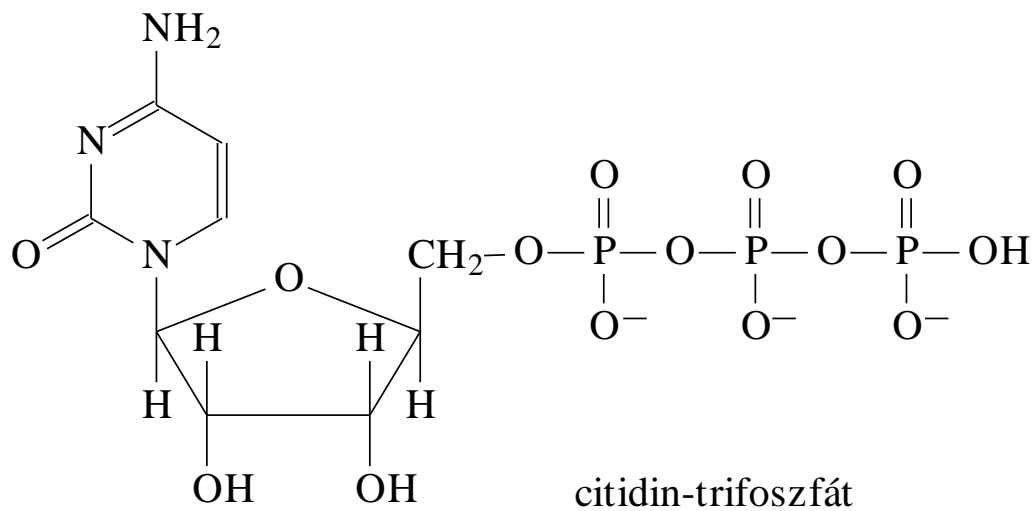
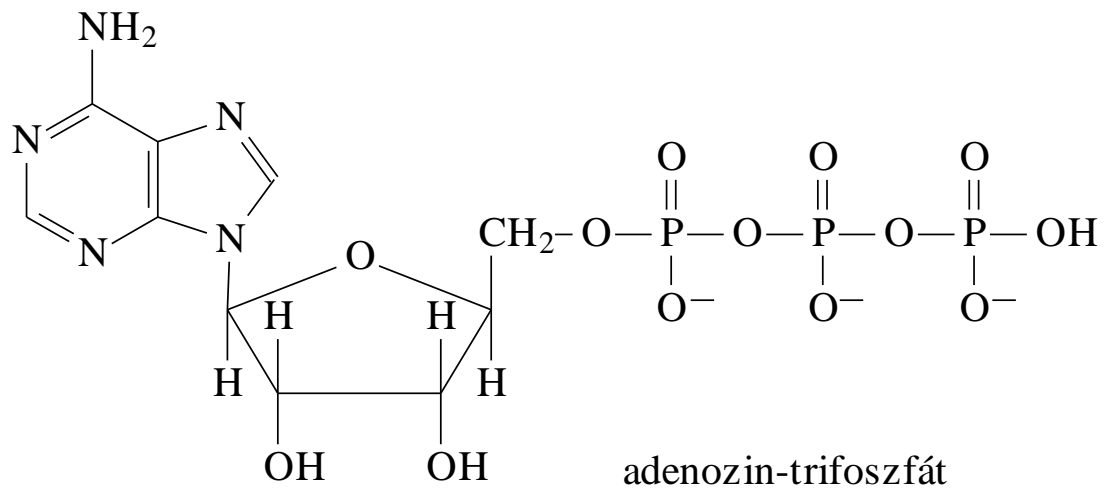
36. táblázat. Kalcium-foszfát-ásványok

Név	Képlet	Ca–P arány	pK_L
kalcium-dihidrogén-foszfát	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5	oldódik
brushit	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1	6,7
monetit	CaHPO_4	1	6,7
oktakalcium-foszfát	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33	69
whitlockit	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	29
hidroxiapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67	96
fluorapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1,67	118

Az ortofoszfátokból, $H_xPO_4^{(3-x)-}$ vízvesztéssel kondenzált foszfátok keletkeznek, amelyeket formálisan a $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ általános képlettel megadható foszforsavakból vezethetünk le ($n = 2$: difoszforsav, $n = 3$: trifoszforsav stb.). Jellemző rájuk az energiában gazdag P–O–P hídkötés.



A foszforsavak szerves hidroxivegyületekkel észtereket képeznek, amelyek az anyagcsere-folyamatok lejátszódásában valamennyi biológiai rendszerben alapvető szerepet játszanak. A foszforsav-diészterek – nukleotidkötésben purin-, illetve pirimidinbázisokkal, mint pl. adenin, citozin, guanin és timin (DNS), illetve uracil (RNS) – jellegzetes alkotói a nukleinsavláncoknak, s mint egyidejűleg hidrofil és hidrofób szerkezeti elemeket (pl. lecitin) tartalmazó foszfor-lipidek a biológiai membránok lipid-kettősrétegének létrehozói. Az inozitil-foszfátok a szövetekben fordulnak elő, és a növényi rendszerek foszfáttároló anyagai. Az adenzin-trifoszfát (ATP), illetve rokon vegyületei kifejezett foszfátcsoport-átvivő képességük miatt jó biokémiai energiatárolók (**70. ábra**).



70. ábra. A biokémiai energiatárolást végző foszforvegyületek

A foszfor biogeokémiai körforgását mindenekelőtt a szerves és szervetlen foszfátok közötti, az életfolyamatokra visszavezethető foszforcsere jellemzi.

6.7.1. Foszforlelőhelyek és anyagáramok a körfolyamatban

A feltárható foszfátlelőhelyek összes foszfortartalmát mintegy 600 000 Mt-ra becsülik. A jó hatásfokkal kitermelhető foszfátérccek, amelyek a Föld több pontján találhatóak, rendszerint üledékes, ritkábban vulkanikus kőzetek. Hozzájuk kell még számítanunk a csendes-óceáni szigeteken lévő guanolerakódásokat is. A pedoszféra kis foszfátkoncentrációja (0,05–0,15%) ellenére összességében jelentős foszforlelőhely, csakúgy, mint az óceánok, amelyekben szilárd foszfátszemcsék és oldott szervetlen, illetve szerves foszforvegyületek vannak jelen (**37. táblázat**).

37. táblázat. A Föld globális foszforlelőhelyei

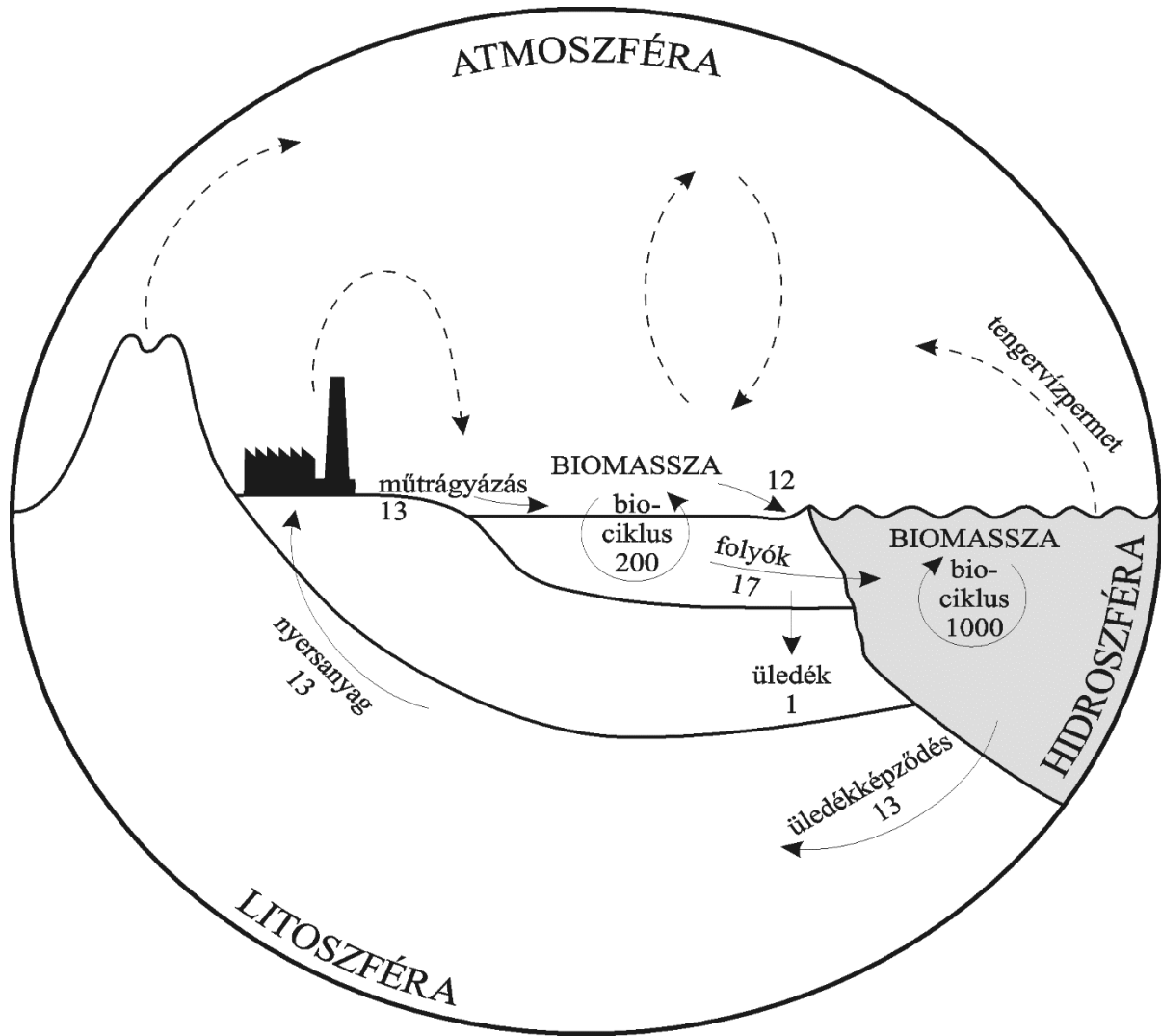
Lelőhely	Mennyiség (Mt P)
Litoszféra	10^{12}
feltárható foszfátérccek	$60 \cdot 10^3$
talaj	$16 \cdot 10^3$
édesvízi üledékek	$10 \cdot 10^3$
mélytengeri üledékek	$1000 \cdot 10^3$
kőzetek	10^{12}
Hidroszféra	$0,12 \cdot 10^6$
óceánok	$120 \cdot 10^3$
édesvizek	90
Atmoszféra	0,1
Biomassza	$2 \cdot 10^3$
szárazföld	$2 \cdot 10^3$
óceánok	140

A **71. ábra** az egyes lelőhelyek közötti anyagtranszportot mutatja be. A szárazföldi növények és a tengeri organizmusok jelentős foszformennyiségeket vesznek fel, amelyek azután a táplálékláncban tovahaladnak, illetve az organizmusok elhalása után oldható szervetlen vagy

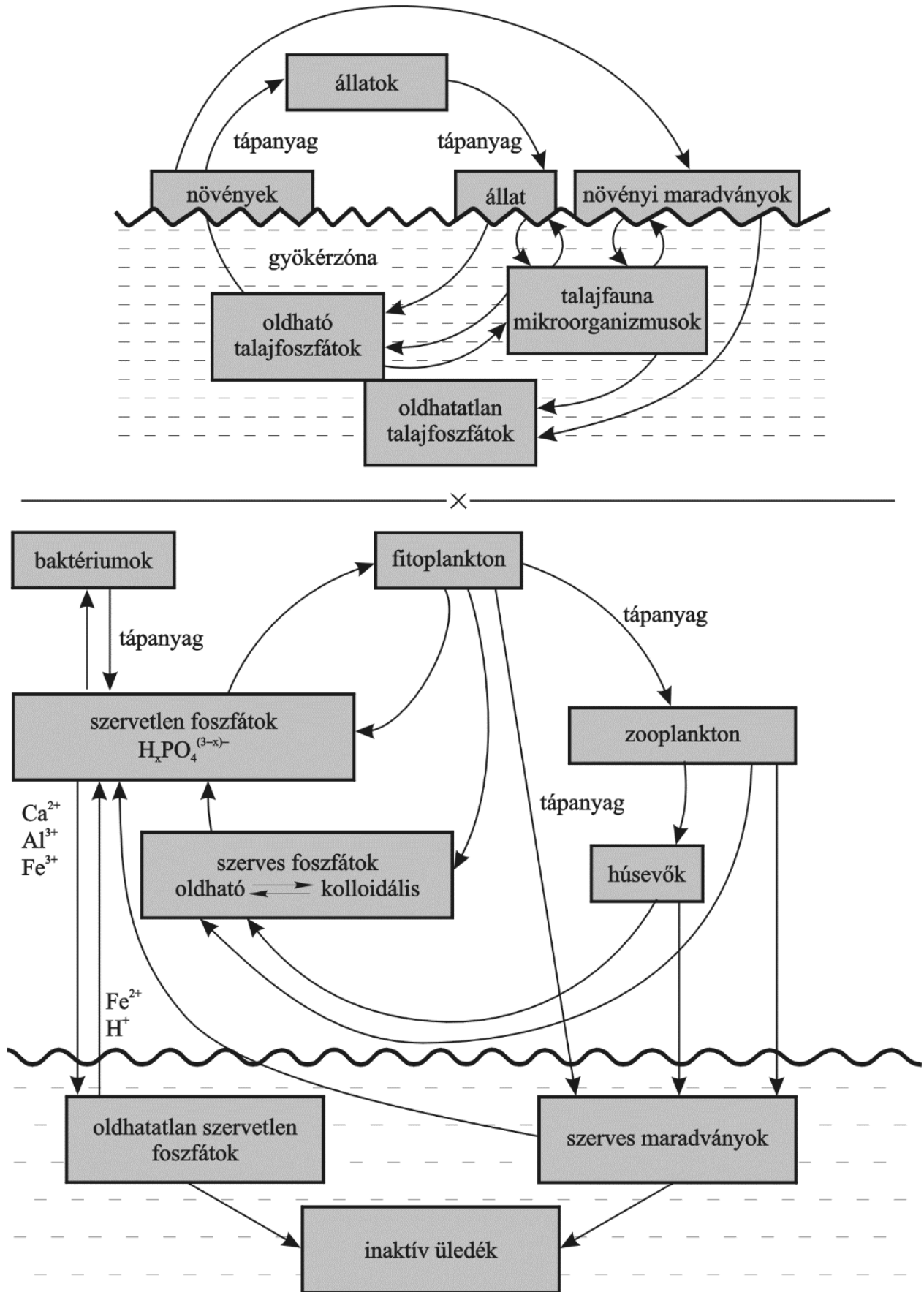
nehezen oldódó szerves foszfátokká alakulnak át. A növények a talaj foszfáttartalmának csak kis részét (5%) képesek felvenni, minthogy ehhez csupán a dihidrogén-foszfát (H_2PO_4^-) rendelkezik – többszörös pozitív töltésű kationok jelenlétében – elegendő mértékű oldékonysággal a vízben. A rosszul oldódó foszfátokat a talajban mikrobiológiai úton keletkező savak (citromsav, kénsav) feloldják, a növényi maradványokban lévő szerves foszforsavészterek pedig, amelyek gyakran nagyon lassan hidrolizálnak, a foszfátázok hatására mikroorganizmusok segítségével mineralizálódnak.

A szárazföldi és vízi ökológiai rendszerekben jelen lévő foszfátmennyiség a magasabb rendű növények táplálásához (foszfortartalmuk 0,5–5,0% között van) általában nem elegendő, így módon a foszfor gyakran limitáló tápanyagként szerepel. A hiányt antropogén foszfátműtrágyák pótolják, amelyeket leginkább foszfátércek ásványi savakkal való feltárásával állítanak elő (szuperfoszfát, kettős szuperfoszfát, NPK-műtrágya). A folyók az alkalmazott foszforműtrágyákéval összevethető mennyiségű foszfort szállítanak a tengerekbe, ahol az az üledékbe kerül. Az esővíz foszforkoncentrációja a $10\text{--}100\text{ mg m}^{-3}$ között változik, ami porokból, tengervízpermetből és nagy hőmérsékletű folyamatok termékeiből tevődik össze. Ez az atmoszférában rövid tartózkodási idővel jellemezhető foszforátvitelt tesz lehetővé.

EMSLEY szerint a foszfor biokémiai körforgása a talaj–talajfelszín, illetve a víz–üledék rendszerekre különválasztva tárgyalható, hiszen a kettő közötti anyagcsere csekély mértékű. A **72. ábra** ennek megfelelően a szárazföldi és vízi körforgás legfontosabb anyagátalakulási folyamatait külön mutatja be. A foszfor teljes biogeokémiai körforgására egyébként az jellemző, hogy a feltárható és kitermelhető foszfát egy része biológiai átalakulás és civilizációs hasznosítás közben diszpergálódik, majd ezt követően a Föld nehezen hozzáférhető régióiban (mélytengeri üledékek stb.) lerakódik.



71. ábra. A foszfor biogeokémiai körforgása (anyagáram: Mt a–1 P)



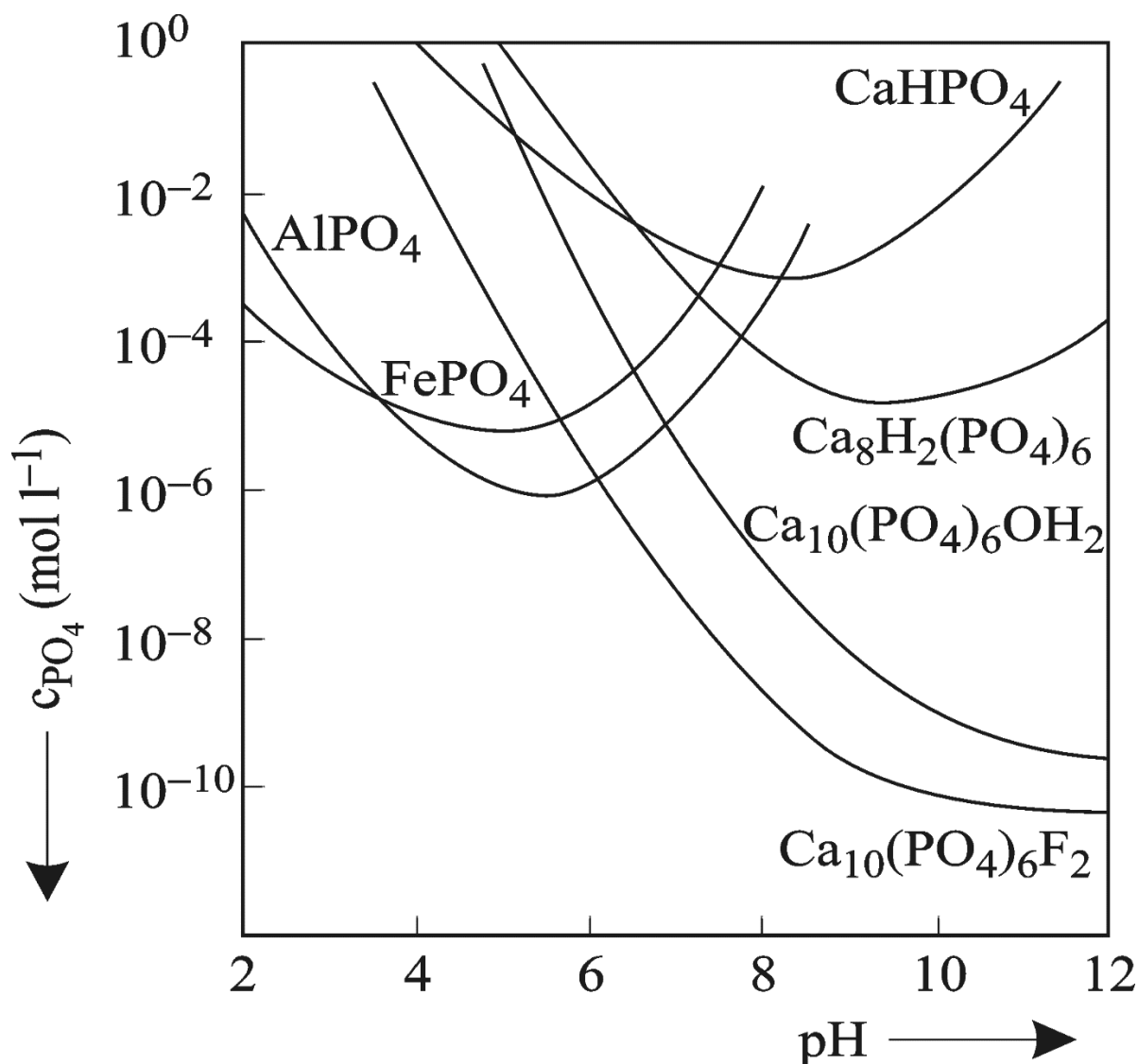
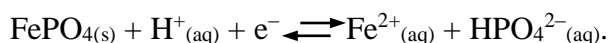
72. ábra. A szárazföldi és a vízi foszforciklus (Emsley)

6.7.2. A foszfor körforgásának kémiája

A foszforsav disszociációfokát a $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ rendszerben a protonaktivitás jellemzi. Ha a $\text{pH} = 4,7$, a H_2PO_4^- és HPO_4^{2-} -ionok megközelítőleg ekvivalens mennyiségben vannak jelen. A foszfátok mobilitását és viselkedését a pedoszférában és hidroszférában a jelen lévő fémionok (Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) mint potenciális reakciópartnerek jelentősen befolyásolják. A **73. ábra** a kalcium-foszfátok, valamint az alumínium(III)-foszfát ($\text{p}K_L = 21$) és a vas(III)-foszfát ($\text{p}K_L = 26$) oldhatósági szorzatából a pH függvényében számolt koncentrációkat tünteti fel, vizes oldatokra vonatkoztatva. A görbék lefutásából jól látható, hogy az oldhatóság Ca^{2+} -ionok jelenlétében a pH növekedésével csökken, míg az alumínium(III)-foszfátra, illetve vas(III)-foszfátra oldhatósági minimum figyelhető meg, ami után további pH -növekedés esetén megindul a fém-hidroxidok kiválása. Az oldhatóság pH -függése lehetőséget ad arra, hogy az eutrofizáció által veszélyeztetett felszíni vizekben a foszfátkicsapódási folyamatokat optimálisan szabályozhassuk. A valóságos foszfátkoncentrációk azonban jóval nagyobbak az egyensúlyi értéknél. Ez a jelenség idegen ionok oldhatóságnövelő hatására, továbbá a kristálygócok gyakran lassú képződésére és a szintén kis sebességgel lejátszódó kristálynövekedésre vezethető vissza.

A fémionok foszfátokon bekövetkező megkötődése minden esetben csapadékképződési és határfelületen lejátszódó reakciók együttes eredménye. A foszfátok adszorpciója vas(III)-, illetve alumínium(III)-hidroxidon, továbbá oxidhidrátokon a korábban bemutatott mechanizmus szerint megy végbe, és a maximumát a H_2PO_4^- -ion stabilitási tartományának megfelelő pH -értékeknél éri el; a bázikus tartományba való átmenet deszorpcióval jár együtt. A foszfátok átmenetének komplex jellegét vizes oldatból oxidos szilárd fázisba a csapadékok moláris fém/foszfor aránya is jelzi, amely gyakran jelentősen nagyobb, mint a sztöchiometriai érték (1:1). A vázolt folyamatok eredményeként – a talaj milyensége szerint – a műtrágyaként kiszórt foszfát jelentékeny része azonnal irreverzibilisen megkötődik.

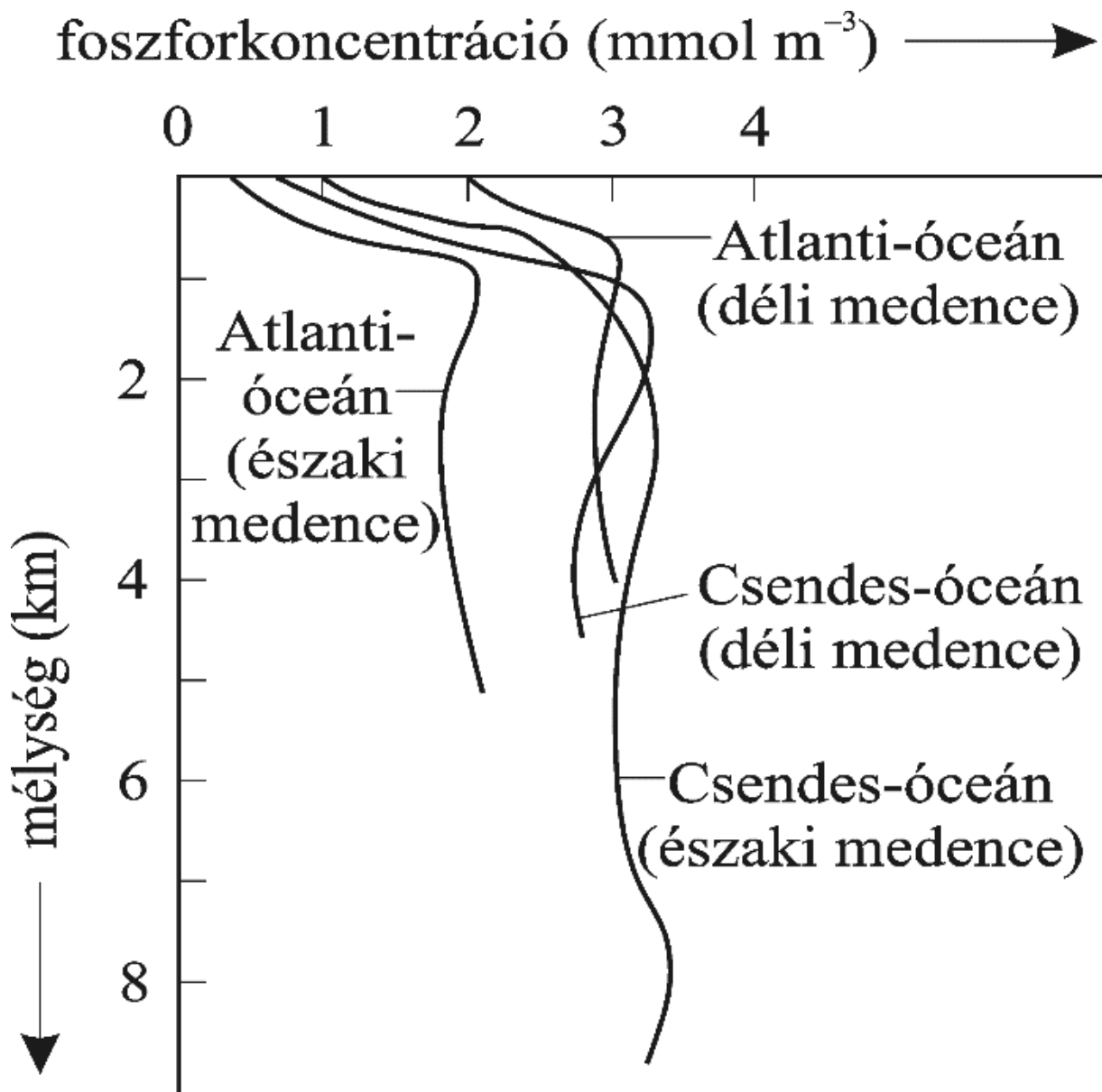
A foszfátok az álló- és folyóvizekben gyakran az eutrofizáció meghatározó tényezői. A hidroszférába mint mosószeradalék, illetőleg lágyítószer kerülnek (pentanátrium-trifoszfát, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). Az említettek mellett bekövetkezhet az üledékekből a vas(III)-foszfát remobilizációja, mivel a tápanyag és szennyező anyag által terhelt felszíni vizekben az üledékhez közeli vízrétegben anoxikus (redukáló) körülmények és viszonylag kis pH -értékek alakulhatnak ki. A lejátszódó reakció:



73. ábra. Fém-foszfátok oldhatósága Stumm és Sigg szerint (25 °C, $\gamma = 10^{-3}$, $\gamma = 10^{-4}$)

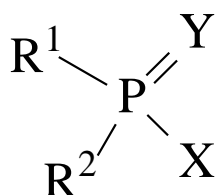
Elektrononorként kén-hidrogén vagy szerves vegyületek jöhetnek számításba. A telített vizes foszfátoldatok egyensúlyi koncentrációit bemutató **73. ábra** alapján feltehető, hogy az óceánok – a meglehetősen állandó reakciókörülmények (pH = 8,1; pCa = 2) folytán – a foszfátion számára jó lehetőséget adnak a csapadékképzésre. Elméleti foszforkoncentrációjuk – hidroxiapatitra számítva – $c_P = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$, illetve $1,1 \mu\text{g l}^{-1}$. Amint az a **74. ábra** bemutatott adatokból kitűnik, az óceánok foszforkoncentrációja lényegesen nagyobb, amit azzal magyarázhatunk, hogy a foszfor egy része kolloidális állapotban, illetve szerves foszforvegyületek formájában van jelen. Az a tény, hogy a foszforkoncentráció a felületi rétegből kiindulva a mélységgel együtt növekedik, egyértelműen arra utal, hogy az óceánokban

a biológiai produktivitást a felületen a foszfortartalom, a mélyebb rétegekben a bejutó fényenergia korlátozza.



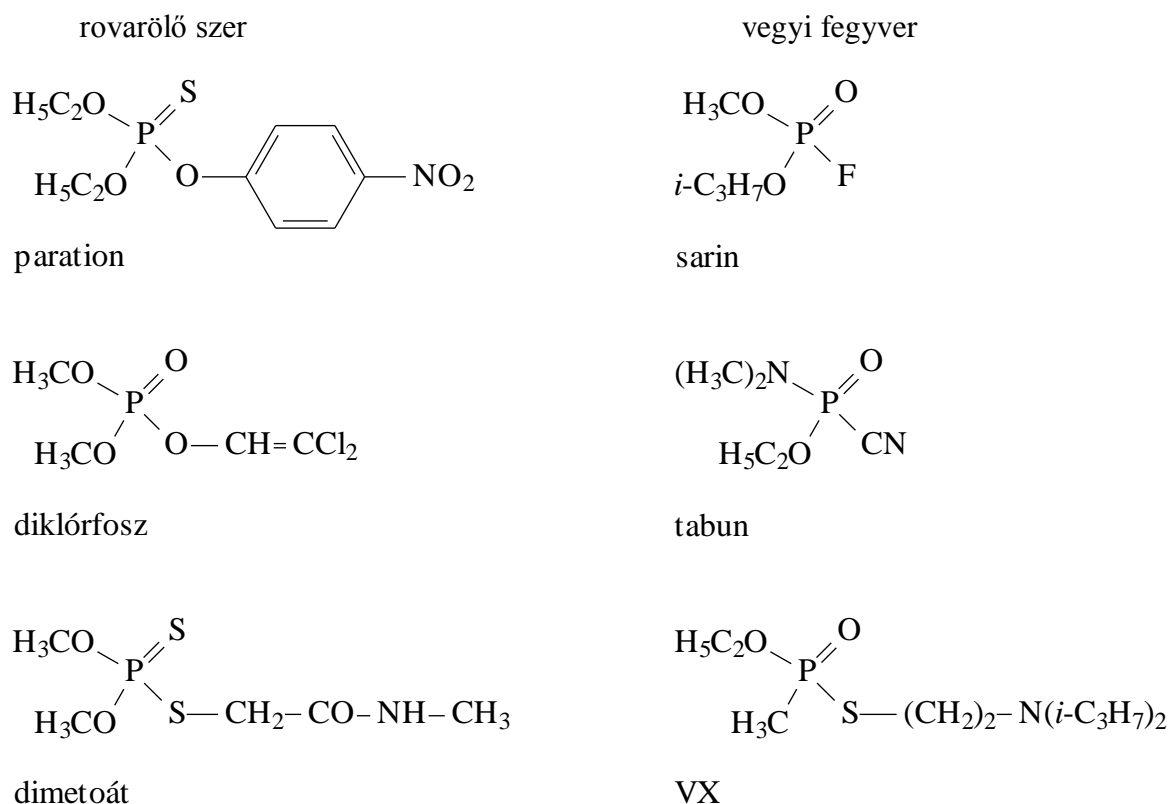
74. ábra. Az óceánok foszforkoncentrációjának változása a mélység függvényében (Gulbrandsen és Robertson)

A speciális célokra alkalmazott antropogén foszforvegyületek közé (inszekticidok, akaricidok) tartoznak az



általános képlettel jellemezhető foszforsav-, illetve foszfonsavszármazékok, ahol Y = O- vagy S-atom, R¹ és R² pedig alkil-, aril-, alkoxi-, aroxi- vagy amidcsoportot jelent, míg X savas kémhatású szubsztituens. Ezek a származékok az acetilkolinészteráz-enzim inhibitorai, amely a neurontranszmitter acetilkolint hidrolízissel hasítja. A foszforhoz kapcsolódó csoportok szerint többé-kevésbé a melegvérűekre is veszélyesek lehetnek. A foszfortartalmú rovarölő szerekből évente valamivel kevesebb mint 0,1 Mt-t állítanak elő. Ezek a vegyületek savas közegben, szobahőmérsékleten hidrolízissel szemben meglehetősen ellenállóak (tartózkodási idő $\tau_{1/2} = 0,2-3$ év, pH < 5 esetén 20 °C-on), ezzel szemben, ha a pH értéke nagyobb, mint 6, és a hőmérséklet is megnövekedik, mikrobiológiai folyamatokban gyorsan hidrolizálnak.

A szerves foszforvegyületek gátló hatásának felismerése az acetilkolinészterázra – szerencsétlen módon – ún. ultramérgek kifejlesztéséhez is elvezetett, amelyek humántoxicitása igen nagy, és ennek megfelelően vegyi fegyverként jöhetnek számításba. A **75. ábra** néhány foszforsavszármazék rovarölő szer és vegyifegyver-alapvegyület szerkezete van feltüntetve.



75. ábra. Inszekticid és vegyi fegyver szerves foszforszármazékok

6.8. A kén körforgása

A kén Földünkön az oxigén után az ún. kalkofil elemek legfontosabb reakciópartnere. Egyidejűleg – mint az élő rendszerek elkerülhetetlenül szükséges komponense – biológiai szempontból ún. alapvető elem. Átlagban a földkéreg minden háromezredik, s az emberi test minden nyolcszázadik atomja kénatom.

38. táblázat. A természetben előforduló kénvegyületek oxidációfoka

Oxidációfok	Vegyület
-2	fém -szulfidok (galenit stb.), H_2S , H_3CSH , $(CH_3)_2S$; aminosavak (cisztein $HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, metionin, $H_3CSCH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ stb); kofaktorok (tiamin, koenzim A, ferredoxin)
-1	diszulfidok (FeS_2 , dimetil-diszulfid, $(CH_3)_2S_2$ stb.)
0	elemi kén (S_8)
+4	SO_2
+6	szulfátok ($CaSO_4$, $MgSO_4$ stb.), H_2SO_4

A kén környezeti kémiai viselkedését több tényező határozza meg:

- a kén oxidációfoka -2 és $+6$ között változhat, ennek megfelelően számos vegyületet képez (**38. táblázat**), amelyek redoxireakciókban vehetnek részt;
- a természeti környezetben szervetlen, szerves és biológiailag fontos vegyületek formájában egyaránt megtalálható;
- a kén biogeokémiai körforgását az emberi aktivitás az elmúlt évtizedekben jelentős mértékben felgyorsította.

6.8.1. Kénlelőhelyek a körfolyamatban

A Föld számunkra hozzáférhető régióiban a teljes kénmennyiség mintegy $14 \cdot 10^9$ Mt, ennek megoszlását az egyes szférák között a **39. táblázat** mutatja be. A legnagyobb kénelőfordulásokat a litoszféra vulkáni és üledékes kőzeteiben, továbbá az óceánok sóiban találjuk, ahol mindkét esetben szulfátos előfordulásról beszélhetünk. A teljes kénmennyiségnek csekély hányada ($0,00015\%$) fordul elő alacsonyabb oxidációfokú (elemi kén, szulfid, a

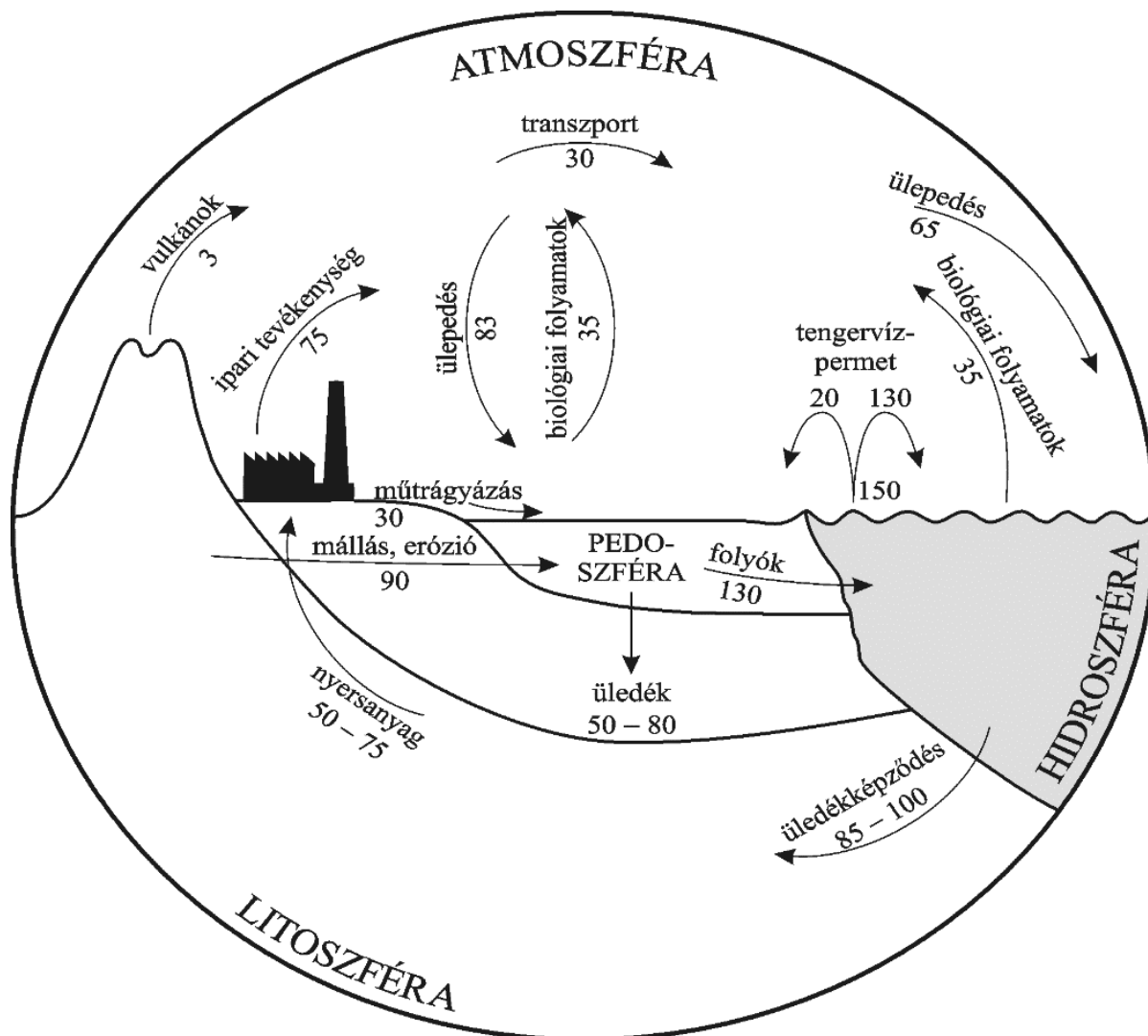
biomassza kéntartalma) állapotban. A kénipar nyersanyagigényét a fosszilis tüzelőanyagok mintegy 14 000 Mt-ra becsült kéntartalmából, fém-szulfidokból és elemi kénelőfordulásokból fedezi. Ennek megoszlása azt mutatja, hogy nagyjából azonos hányadot képvisel az elemi kén (> 35%), a szulfidkén, mindenekeelőtt a pirit (25%) és az ásványolaj, valamint a földgáz feldolgozása során kinyerhető kénmennyiség (35%). A kénipar főterméke a kénsav (> 85%), amelyből évente a világtermelés mintegy 50 Mt kénnek felel meg. Mivel a kénsav a jelenlegi felhasználást tekintve a technoszféra lényegében véve kalcium-szulfát alakjában hagyja el, s a napjainkban kitermelés alatt álló kénelőfordulásokat az alkalmazott technológiák kb. 300 év alatt kimerítik, szükségessé válik olyan eljárások kidolgozása, amelyek a kén és ipari kénvegyületek előállítását szulfátokból vagy a füstgázok kén-dioxidjából teszik lehetővé.

39. táblázat. A Föld globális kénlelőhelyei

Lelőhely	Mennyiség (Mt S)	Az előfordulás leggyakoribb formája
litoszféra	$12 \cdot 10^9$	szulfátok
hidroszféra	$1,3 \cdot 10^9$	CaSO ₄ , MgSO ₄
pedoszféra	$10 \cdot 10^6$	szulfátok
bioszféra	$6 \cdot 10^3$	aminosavak
atmoszféra	15	SO ₂ , H ₂ S
Nemszulfátos kénelőfordulások	Mennyiség (Mt S)	
ásványi szén	12 000	
kőolaj	330	
földgáz	670	
szulfidos ércek	640	
elemi kén	660	
az alacsony oxidációfokú kénvegyületek mennyisége	14 300	

6.8.2. Biogeokémiai és antropogén anyagáramok

A **76. ábra** a kén globális biogeokémiai körforgását mutatja be az éves anyagtranszport legvalószínűbb értékeivel együtt. Mivel egzakt, kvantitatív meghatározás csupán kevés esetben lehetséges, a megadott értékek kiszámítása globális anyagmérleg és extrapoláció alapján történt.



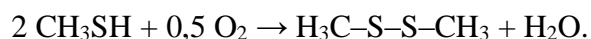
76. ábra. A kén biogeokémiai körforgása (anyagáram: Mt a–1 S)

Az atmoszférába jutó kénvegyületek geokémiai, biokémiai, illetve antropogén eredetűek. Vulkáni működés következtében hosszabb távú átlag alapján – erős regionális és időbeli változásokat is figyelembe véve – évente 2–3 Mt kén kerül a levegőbe kén-dioxid formájában. Az antropogén kén-dioxid-emisszió 75–80 Mt a⁻¹ kén kibocsátásával jár, ami mintegy 60%-kal meghaladja a világ kéniparának szükségletét. Az antropogén emisszió ily módon a kén körforgásának egyik alapvető folyamata. A kibocsátott kén-dioxid több mint 90%-a a fosszilis

tüzelőanyagok energia-előállítás céljából történő elégetésének következménye, elsősorban az északi félteke ipari államaiban; a szulfidos ércek kohósítása ($6 \text{ Mt a}^{-1} \text{ S}$) és a kénsavgyártás ($0,5 \text{ Mt a}^{-1} \text{ S}$) csupán lokális hozzájárulást jelentenek a teljes mennyiséghez.

Az óceánok felszíni rétegéből párolgással és permetképződéssel szulfát-aeroszol (spray) kerül az atmoszférába. Az aeroszokok 1 napi átlagos tartózkodás után kiülepednek; mintegy 10%-uk a kontinensekre kerül, ahol leülepedve a folyókból ismét a tengerbe jutnak vissza.

A biomassza mikrobiológiai lebomlási és átalakulási folyamatai során alacsony oxidációfokú kénatomot tartalmazó gázok jutnak az atmoszférába; főként kén-hidrogén, dimetil-szulfid, szén-diszulfid és karbonil-szulfid. A tengervízben, a parti vizekben, mocsarakban és ingoványos területeken a biogén kénreakciók főterméke a dimetil-szulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ($40 \text{ Mt a}^{-1} \text{ S}$), míg a szárazföldi talajzónában a vegetáció elsősorban kén-hidrogént, H_2S -t bocsát ki ($10 \text{ Mt a}^{-1} \text{ S}$). További, környezeti kémiai szempontból releváns kénvegyületek a metil-merkaptán és a belőle oxidáció útján képződő dimetil-diszulfid:

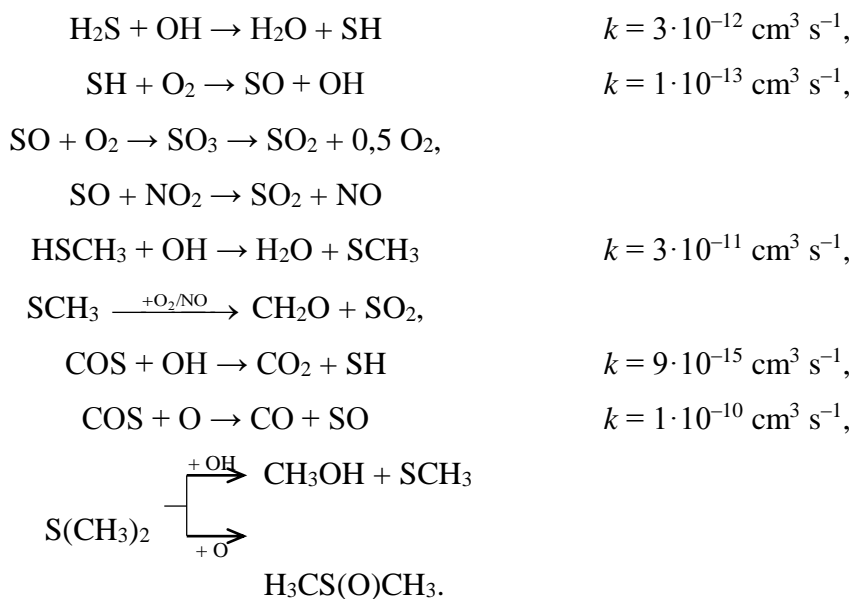


A kénvegyületek igen jelentős mennyisége mállás, erózió és a műtrágyaipar révén mobilizálódik. Ezek a folyamatok ahhoz vezetnek, hogy – az atmoszféra kéntartalmát (15 Mt) állandónak véve – a primer lelőhelyek lassan kimerülnek, és a kén a vulkáni kőzetekből az üledékbe, illetve a folyók segítségével a hidroszférába kerül.

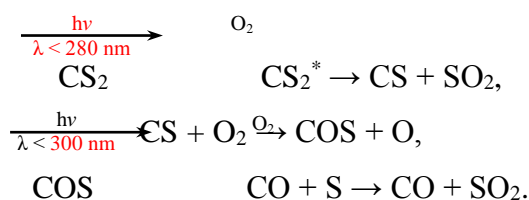
6.8.3. A kén körforgásának kémiája

A kénvegyületek reakciói az atmoszférában

A -2 oxidációfokú kénatomot tartalmazó vegyületeket az atmoszférában elsősorban a hidroxilgyök (kevésbé az oxigén) támadja meg, és a reakció köztitermékeken át kén-dioxidhoz vezet (MÖLLER, 1985). A C–S kötés eközben oxidatív felhasad, és aldehidek képződnek:



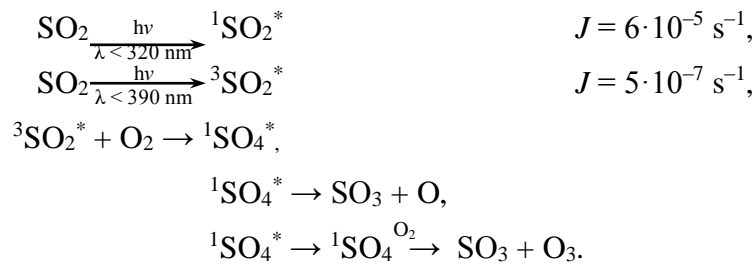
A szén-diszulfid és a karbonil-szulfid oxidatív elbomlásában az elmondottak mellett valószínűleg fotogerjesztett részecskefajták is részt vesznek:



A bemutatott folyamatok eredményeként ezeknek a vegyületeknek átlagos tartózkodási ideje az atmoszférában egymástól eltér: H_2S ($\tau = 2-4$ d), H_3CSH ($\tau = 0,1-0,3$ d), $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ($\tau = 0,8-1,2$ d), CS_2 ($\tau = 10-40$ d) és COS ($\tau \gg 100$ d). A szén-diszulfid és a karbonil-szulfid hosszú tartózkodási ideje arra enged következtetni, hogy a két gáz a sztratoszférába diffundál, ott bekövetkezik oxidatív elbomlásuk, s így módon jelentősen hozzájárulnak a 18 km magasságban található szulfátréteg kialakulásához.

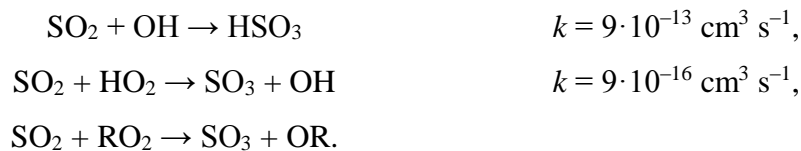
A kén-dioxid további sorsát az atmoszférában oxidációja kénsavvá, illetve szulfátokká, és az ülepedési folyamatok (száraz, illetve nedves ülepedés) határozzák meg. A +4 oxidációfokú kénatom oxidációjára számos mechanizmust javasoltak:

- a fotogerjesztett szingulett-, illetve triplett SO₂-molekula oxidációja

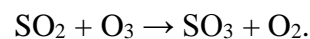
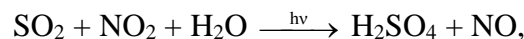
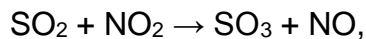


A reakció tulajdonképpen a kén-dioxid molekuláris oxigén segítségével lejátszódó fotokatalizált oxidációját mutatja be.

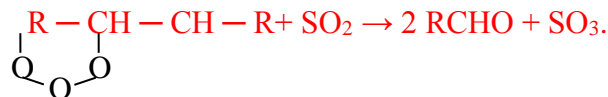
- Oxidáció hidroxí-, hidroperoxi- és alkilperoxi-gyökkel:



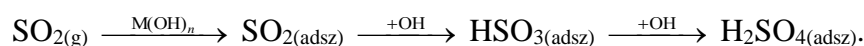
Oxidáció nitrogén-oxidokkal, illetve ózonnal



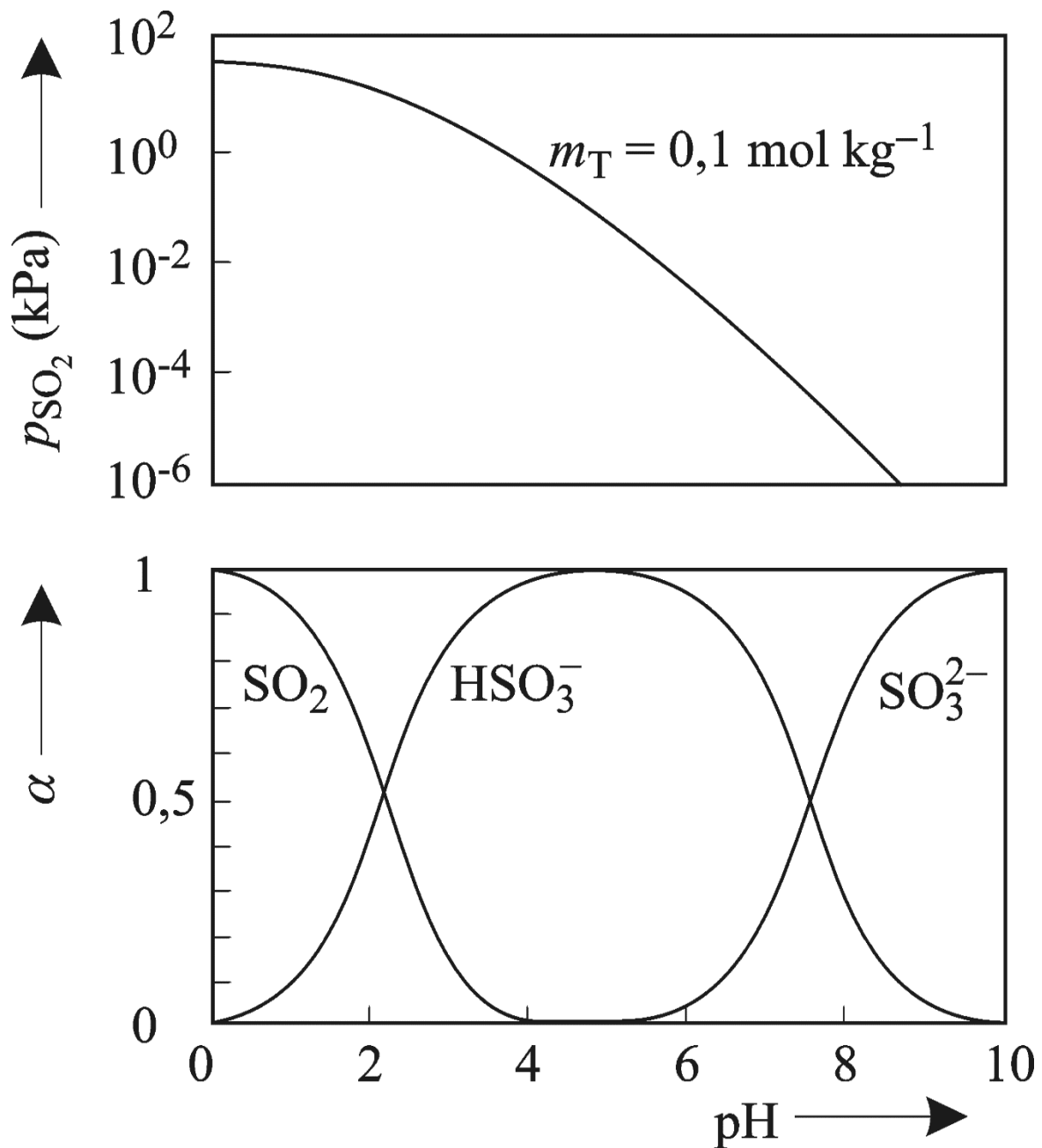
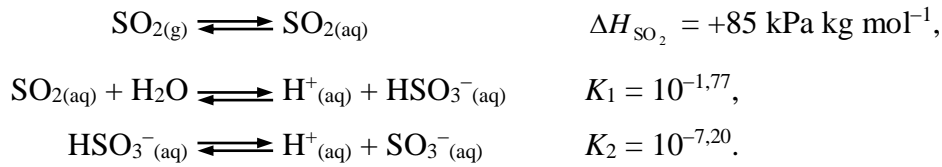
Feltételezik, hogy a nitrogén-oxidok segítségével lejátszódó oxidáció a kis sebességi állandók miatt mint kén-dioxid-fogyasztó nem játszik jelentős szerepet a troposzférában. Azonban fotokémiai füstköd esetén az olefinózonolízis köztiterméke révén a kén-dioxid gyors oxidációja következik be:



- A szilárd lebegő részecskéken (szén, fém-oxid, -hidroxid) adszorbeálódott kén-dioxid oxidációja:



- Folyadékfázisú oxidáció vízceppben; ez a folyamat a következő abszorpciós és protolízisreakciók alapján megy végbe:

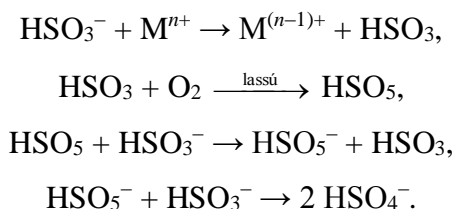


77. ábra. Részecskefajták a $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ rendszerben és a kén-dioxid gőznyomásának pH függése (25°C , $m_T = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$)

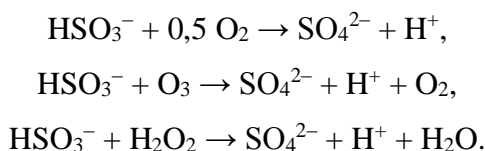
A **77. ábra** a SO_2 , HSO_3^- és SO_3^{2-} részecskefajták mólhányadát tünteti fel a pH függvényében, disszociációs állandóból, tömegmérlegből és az elektroneutralitás-feltételből számítva.

Az ábra bemutatja a kén-dioxid parciális nyomásának a pH függvényében bekövetkező változását is $m_T = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ összkoncentráció esetén.

A kén(IV)vegyületek oxidációja molekuláris oxigénnel kondenzált vizes fázisban nagy valószínűséggel gyökátviteli mechanizmussal játszódik le, amelyben köztitermékként peroxo-monoszulfát-gyök, illetve -anion keletkezik. Vizes oldatban végzett vizsgálatok során megállapították, hogy az oxidáció sebessége pH-függő, és $4 < \text{pH} < 7$ között maximumot mutat. Elektronakceptorként működő nehézfémionok az oxidációt katalizálják. A láncreakciók mechanizmusára a következő javaslatot tették (LARSON és mások):



Az ózon és a hidrogén-peroxid a kén-dioxidot hasonlóképpen oxidálja. A korábban említett pH-tartományban a folyadékfázisú oxidáció bruttó egyenletei a következők:

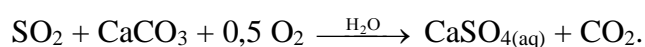


MÖLLER vizsgálatai alapján (1980) a különböző mechanizmusok szerint lejátszódó oxidációs reakciók sebessége (r) a következő arányban áll egymással:

$$r(\text{O}_2) : r(\text{O}_2, \text{kat}) : r(\text{O}_3) : r(\text{H}_2\text{O}_2) \approx 10^0 : 10^1 : 10^2 : 10^3.$$

Ha az egyes reakciómechanizmusok várható részvételét mérlegeljük az atmoszféra kén-dioxidjának kén(VI)vegyületekké való oxidatív átalakulásában, akkor arra a következtetésre jutunk, hogy csupán a hidroxilgyök segítségével lejátszódó, valamint a folyadékfázisú oxidációt kell számításba vennünk. A képződött kén-trioxid és kénsav a nedves levegőben részben semlegesített kénsav-aeroszol formájában szállítódik.

A nem oxidálódott kén-dioxid visszajutása a földfelszínre (pedoszféra, bioszféra, hidroszféra) száraz (adszorpció, abszorpció vizes fázisban, felvétel a vegetáció révén) és nedves ülepedéssel (abszorpció a felhőcseppecskékben és esőcseppekben) mehet végbe. A szulfátülepedés elsősorban nedves úton megy végbe. Ha feltételezzük, hogy az Európában emittált kén-dioxid ($35 \text{ Mt a}^{-1} \text{ S}$) a csapadékvízben ($6 \cdot 10^3 \text{ km}^3 \text{ a}^{-1}$) egyenletesen eloszolva jut vissza a földfelületre, akkor a $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{SO}_2$ (illetve $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4$) rendszer töltés- és tömegmérlegéből számolva az ily módon keletkezett savas eső pH-ja atmoszferikus körülmények között 3,9 lenne. A mért értékek 3,5 és 5,1 közé esnek. A csapadékvíz savas komponensei a homokkővet és a márványt korrodeálják:



Az atmoszféra kén-dioxidja globális léptékben négy főfolyamatban tud eltávozni: folyadékfázisú oxidáció (19%), oxidáció hidroxilgyök segítségével (26%), nedves ülepedés (10%) és száraz ülepedés (45%). Az átlagos tartózkodási idő erősen függ a troposzféra nedvességtartalmától, és átlagosan 0,5–1,0 nap között változik. A kén körforgása következtében a gáz-halmazállapotú kénvegyületek jelentős mennyisége az óceánokban abszorbeálódik.

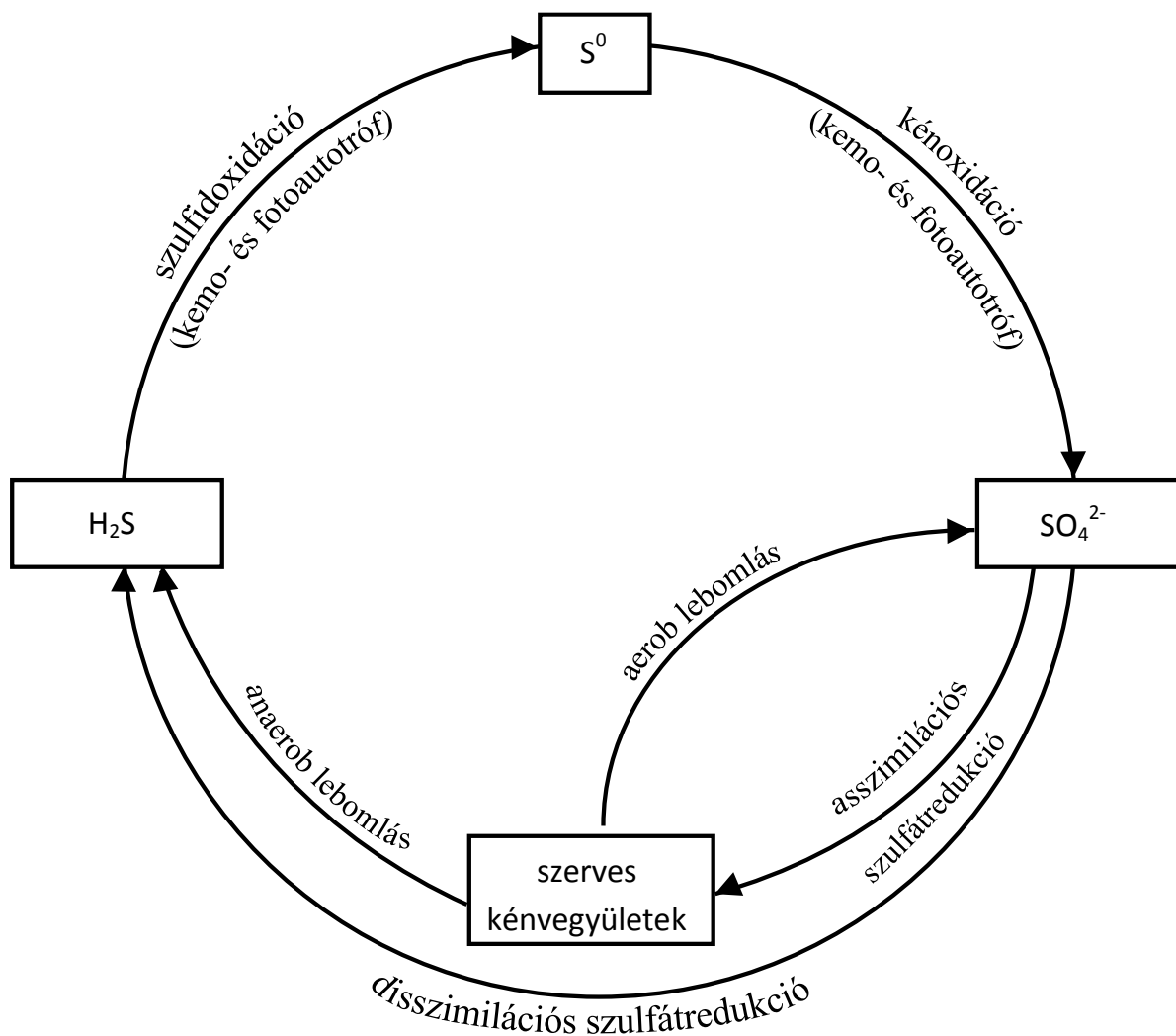
Kén a hidroszférában és a litoszférában

A kén–víz rendszer **Hiba! A hivatkozási forrás nem található.** bemutatott potenciál–pH iagramjából és a kéntartalmú részecskefajták relatív stabilitási tartományyaiból az a meglepő következtetés adódik, hogy szobahőmérsékleten, levegő és víz jelenlétében a kén(IV)vegyületek nem stabilisak, mivel nagy pH-értékeknél és pozitív potenciálok esetén a szulfáttá történő oxidációjuk, kis pH-értéknél és negatívabb potenciáloknál pedig a kénné, illetve szulfiddá történő redukciójuk a termodinamikailag kedvezményezett folyamat. Ebből is következik, hogy számos kénvegyület redoxireakciója kinetikailag gátolt.

A pirit (FeS_2) oxidációja szulfáttá és vas(III)-hidroxiddá a földfejlődés folyamán jelentős oxigénfogyasztó reakció volt. A mai atmoszféra oxidáló körülményei között a szulfátok nem antropogén redukciója alacsonyabb oxidációfokú kénatomot tartalmazó vegyületekké csakis biológiai úton játszódik le. Ebben a folyamatban a biomassza oxidációja révén szén-dioxid keletkezik, amely a növényi vegetáció fotoszintézis-mechanizmusán keresztül az atmoszféra oxigéntartalmát növeli.

A kén biológiai körforgása

A kén biológiai körforgásának legfontosabb reakcióit sematikusán a **78. ábra** mutatja be (FRITSCHÉ). Anaerob és heterotróf baktériumok (desulfovibrio) egész sora használja a szulfátot anaerob feltételek mellett terminális elektronakceptorként, és alakítja át kén-hidrogénné (disszimilációs szulfátredukciónak, deszulfurikációnak). A képződött



78. ábra. A mikrobiológiai kénkörforgás

H_2S a légzési láncot mérgezi, és a felszíni vizekben erős oxigénfogyasztó. A deszulfurikánsok elsősorban a ^{32}S -nuklid által a szulfátban kialakított S–O kötést támadják meg, ily módon $^{34}S/^{32}S$ -izotópfractionálódás jön létre, amelyet a következő dúsulási faktossal fejezhetünk ki:

$$\delta^{34}S = \frac{(^{34}S/^{32}S) \text{ minta}}{(^{34}S/^{32}S) \text{ standard}} - 1.$$

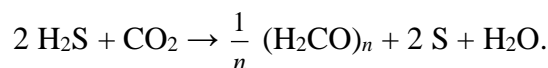
A ^{32}S -nuklid elsősorban az üledékekben dúsul fel ($\delta^{34}\text{S} \approx -2\%$), míg a tengervíz szulfátjában a ^{34}S -nuklid koncentrációja következik be ($\delta^{34}\text{S} \approx 2\%$). A prekambriumi üledékes kőzetekkel végzett izotóparány-vizsgálatok arra engednek következtetni, hogy a mikrobiológiai szulfátredukció mintegy $3 \cdot 10^9$ évvel ezelőtt kezdődött meg.

A kéntartalmú szerves vegyületek (a fehérjék alkotói, mint pl. cisztein vagy metionin) asszimilációs szulfátredukció során keletkeznek, és aerob oxidáció (szulfát), illetve anaerob rothadás (H_2S) során bomlanak el. A rothadási folyamatok a kén-hidrogén biológiai képződéséhez globálisan csak mintegy 5%-ban járulnak hozzá.

A kén-hidrogén oxidációja kénné, illetve szulfáttá kemoszintézis vagy fotoszintézis útján egyaránt bekövetkezhet. Tiobacillus-fajták a kén-hidrogén oxidációját az asszimiláció energiaforrásaként használják fel:



A fotoautotróf baktériumok (kéntartalmú baktériumok) a szénhidrátok szintéziséhez a napenergiát fotoszintézissel analóg folyamatban hasznosítják:



Mint ahogy a képződött kén biokémiai reakciókon keresztül ($\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$) végül ismét redukálódik, ezen az úton lehetőség van szerves anyag folyamatos szintézisére. A lokális kénfőlönség kicsapódik és kéntelepeket képez.

A kén körforgása a biogeokémiai és antropogén anyagtranszport (anyagfolyam) kapcsolódásának igen figyelemreméltó példáját mutatja. Az atmoszférába jutó kénmennyiségnek – ha a tengeri permittól eltekintünk – jelenleg több mint a fele antropogén eredetű. Az energia-előállításához kapcsolódó globális kén-dioxid-emisszió az utóbbi két évtizedben kénre vonatkoztatva évente kb. 2 Mt-val növekedett. A jelenlegi kedvezőtlen helyzet megváltoztatására 1990 és 2020 között csak akkor van remény, ha a füstgázok sokkal hatékonyabb kéntelenítésére kerül sor, továbbá az energiatermelésben az alternatív technológiák nagyobb szerephez jutnak.

A füstgázok kéntelenítésére, amely a geokémiai körforgás bioszférával és technoszférával való összekapcsolódása miatt ökológiai és gazdasági szükségszerűség, számos tudományos-technikai megoldás ismeretes. A kén-dioxid sajátos kémiai viselkedése lehetőséget ad arra,

hogy a vegyületet a füstgázokból szelektíve eltávolítsuk. A kén-dioxid leválasztása igényes anyagelválasztási művelet, amelynek során lehetőség adódik arra, hogy akár százszoros moláris fölöslegben lévő szén-dioxid és más gőznemű anyagok mellett érjük el a füstgáz hatékony kéntelenítését. Elvileg a bázikus jellemű anyagokkal való reakció vehető figyelembe, amelyet gyakran szulfáttá történő oxidációval együtt hajtanak végre. A művelet nedves, száraz és félszáraz eljárás formájában valósítható meg. Leggyakrabban a következő anyagokat használjuk: CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3 , Na_2CO_3 , NH_3 stb. Ismeretesek adszorpcióval kombinált oxidációs eljárások is. A sok száz módszer közül hosszú távon valószínűleg azok nyernek leginkább alkalmazást, amelyek a legjobb hatásfokúak, és a ként felhasználható vegyület formájában teszik hozzáférhetővé. A bakteriális szulfátredukció technikai felhasználásán is dolgoznak, amelynek célja elemi kén, illetve kén-hidrogén kinyerése.

6.8.4. A nemfémes elemek körfolyamatainak egymáshoz való kapcsolódása

Az eddig tárgyalt elemek – kén, szén, nitrogén stb. – biogeokémiai körforgásának vizsgálata arra utal, hogy az egyes ciklusok között igen szoros a kapcsolat. Ez a kémiai és biokémiai reakciók révén jön létre, és valamennyi szférára kiterjed. Ily módon pl. az antropogén szennyező anyagok által terhelt atmoszféra kémiáját a redukáló- és oxidáló-, savas, ill. bázikus anyagok (kén-dioxid, nitrogén-oxidok, szén-oxidok, ammónia stb.) mennyisége és a koncentrációviszonyok határozzák meg. Az atmoszférába jutó lehetséges reakciópartnerek emissziója és koncentrációja regionálisan jelentős eltérést mutathat, és ez az eltérés számos okra vezethető vissza: a primer energiahordozók összetétele (ásványolaj, földgáz, kőszén vagy barnaszén); az alkalmazott energia-előállítási technológiák; az anyagátalakító iparok területi eloszlása; a közlekedés struktúrája és a klimatikus jellegzetességek stb.

6.9. Néhány fém környezeti kémiája

6.9.1. Fémek a természeti környezetben

A fémek és vegyületeik a legtöbb biológiai folyamatra jelentős hatást gyakorolnak. A fémek a biológiai hozzáférhetőség és toxicitás alapján három csoportba oszthatók (**40. táblázat, WOOD**). Az ún. esszenciális (létfenntartású) nehézfémek (Fe, Cu, Zn, Ni, Co, Mo stb.) adott optimális dózishatáron túl mindkét irányban az élő szervezetekre káros hatást gyakorolnak: kis mennyiségük hiánybetegséget okoz, a nagy adagok intoxikációhoz vezetnek.

Egyes előrejelzések alapján valószínűnek látszik, hogy a nehézfémek a következő évtizedekben meghatározó környezeti stressztényezővé válnak. A fémek biológiailag nem bonthatók le, az élő szervezetekben felhalmozódhatnak, továbbá biokémiai reakciók során mérgező vegyületekké alakulhatnak át. Sok nehézfém az abiotikus rendszerek (levegő/talaj, illetve víz/üledék) határfelületén felhalmozódik, majd a fizikai vagy kémiai paraméterek (pH, hőmérséklet, áramlási sebesség stb.) megváltozásának hatására remobilizálódik. Az emberi aktivitás (nyersanyag-kitermelés, energia-előállítás, magas hőmérsékletű folyamatok) a nehézfémek mobilizációjához igen jelentős mértékben járul hozzá, és ez ahhoz vezet, hogy sok fém biogeokémiai anyagfolyama ma túlnyomóan antropogén eredetű.

40. táblázat. A kémiai elemek biológiai osztályozása (Wood)

Esszenciális elemek	Biológiailag könnyen hozzáférhető mérgező elemek	Biológiailag nehezen hozzáférhető (rosszul oldódó vagy ritka) mérgező elemek
H		
Li, Na, K, Rb		
Mg, Ca, Sr	Be	Ba
B, Al	Tl	Ga
C, Si	Sn, Pb	
N, P	As, Sb, Bi	
O, S	Se, Te	
F, Cl, Br		
Fe	V, Mo, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, La, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Ag, Au, Zn, Cd, Hg	W, Re, Rh, Ir, Ru

Az antropogén beavatkozás fémkörforgásra gyakorolt hatását különböző indexekkel kvantifikálhatjuk (**41. táblázat**). Az ún. technofilitási index mellett, amelyről korábban már szó esett, ezek a következők:

- a globális *interferencia-faktor* az adott elem atmoszférába irányuló antropogén anyagfolyamának arányát adja meg a természetes anyagfolyamokhoz viszonyítva;
- a *geoakkumulációs index* (I_{Geo}) az elem reális folyami és prebiotikus üledékekben mért koncentrációviszonyának logaritmus (MÜLLER);
- a légköri *dúsulási tényező* (EF) a kérdéses elem (E) atmoszférában és földkéregben mért relatív koncentrációjának viszonyát adja meg az alumínium koncentrációjára vonatkoztatva.

41. táblázat. A fémek körforgásának antropogén megzavarása

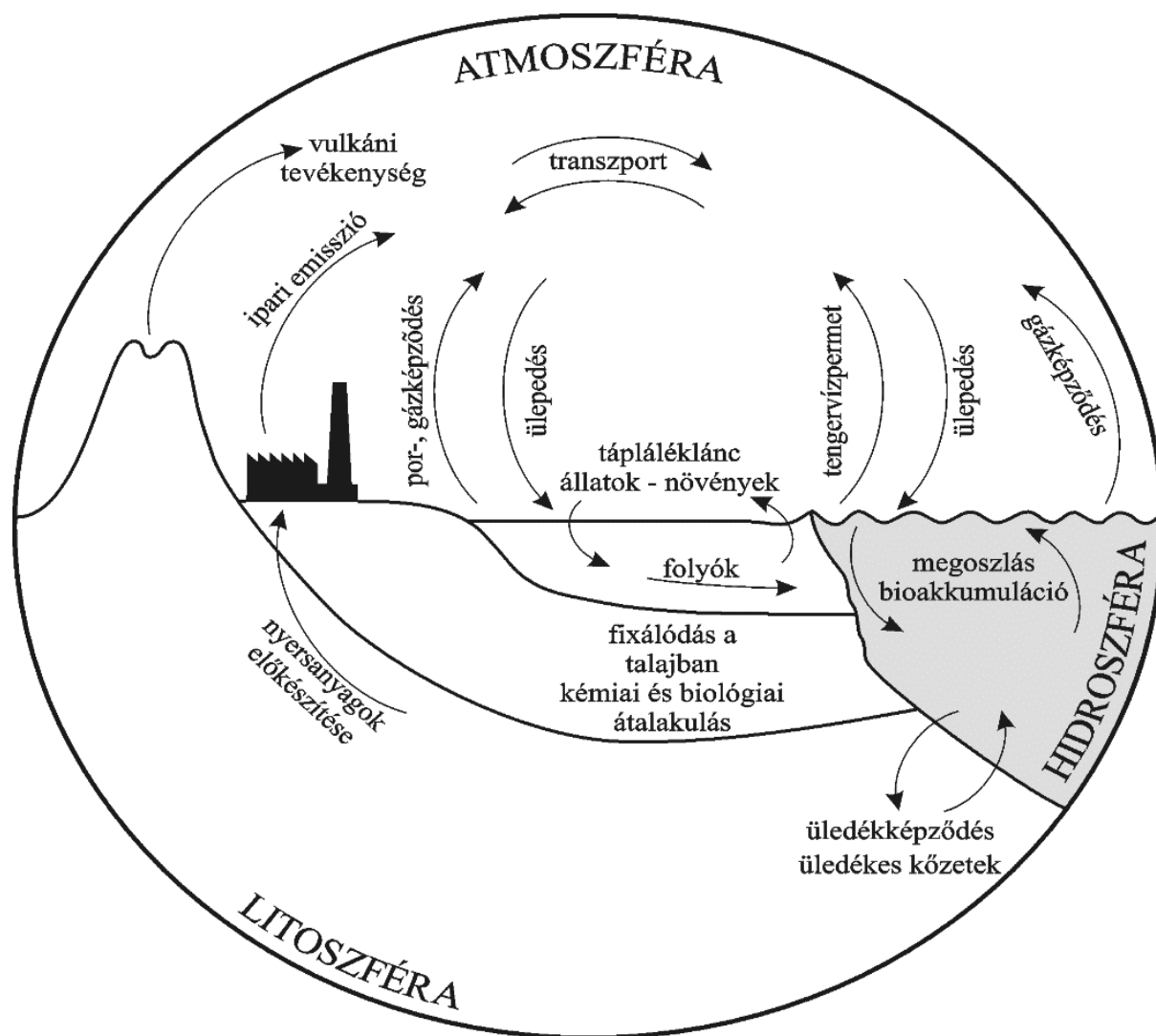
Elem	I_{Geo}	$\lg EF$	
Pb	3...5	3	$I_{Geo} = {}^2\log \frac{c_E}{1,5B_E}$ geoakkumulációs index (MÜLLER) c_E elemkoncentráció a folyami üledékekben B_E geokémiai elemkoncentráció a prebiotikus üledékekben
Cd	3...5	3	
Cu	0...4	2	$EF = \frac{(c_E / c_{Al})_{atm}}{(c_E / c_{Al})_{kéreg}}$ atmoszferikus dúsulási faktor
Zn	1...4	1,5	
Cr	0...2	1	
Hg	1...5	0	

Egy fém kémiai viselkedését és biológiai hatását a természeti környezetben különböző sajátságok kombinációja határozza meg, amelyek közé leggyakoribb sójának oldhatósága, redoxisajátsága, komplexképző hajlama és biológiai felvehetősége tartozik. Az alkálifém- és alkáliföldfém-ionok, amelyek jól oldódó sókat képeznek és elsősorban oxigén donoratomot tartalmazó ligandumokkal gyenge elektrosztatikus kölcsönhatást alakítanak ki, az organizmusokban az iontranszportot és a ligandumcserét közvetítik, továbbá hidrolízisfolyamatokban vesznek részt. Nitrogén- és kénatommal – mint donoratommal – rendelkező ligandumok a nehézfémkationokkal (Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} stb.), amelyek egyes enzimekben (metalloenzimekben) központi szerepet játszanak, stabilis kelátkomplexeket képeznek. A különböző ligandumok és fématomok között egymással konkuráló reakciók

játszódnak le. Ezek lefutása kvalitatíve a Pearson-féle HSAB-elv alapján megjósolható, kvantitatíve pedig a szimultán komplexegyensúlyok termodinamikai kezelésével kiszámítható. A fémek anyagáramát a különböző szférák között a környezet abiotikus és biotikus tényezői alapvetően befolyásolják. Az abiotikus környezeti tényezők közül a pH-érték, a redoxi potenciál bírnak a legnagyobb jelentőséggel. A közeg kémhatása meghatározza az adott fém megjelenési formáját, ami a különböző fizikai sajátságokon (pl. oldhatóság) keresztül a mobilitást befolyásolja. Napjaink egyik legjellemzőbb antropogén hatása a talajok savasodása. Ennek következményeként a hosszabb időszak alatt felhalmozódott és a különböző kötésekből lévő többé-kevésbé immobilis fémek esetén megnövekszik a szabad fémion aránya, ami együtt jár a növények által felvehető fémek mennyiségének, illetve a kimosódás növekedésével.

Egyes fémek, amelyek a környezet kémiai feltételei mellett több stabilis oxidációfokkal rendelkeznek (Fe, Cu, As, 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. Ilyen esetekben gyakran bekövetkezik a magasabb oxidációfokú fémek akkumulációja.

A fémek biológiai hasznosulását a különböző biológiai rendszerekben alapvetően befolyásolja a különböző elemek közötti szinergista és antagonistikus kölcsönhatások. Felismerve és alkalmazva ezen összefüggés hathatós segítséget nyújthat a toxikus nehézfémek elleni védekezésben.



79. ábra. A globális fémkörforgás fő anyagáramai

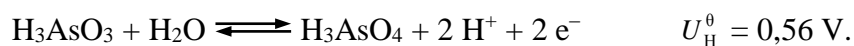
A fémek a biológiai rendszerekben elsősorban szerves ligandumokkal képzett komplexeik formájában tárolódnak. Néhány fém (Hg, Sn, Pb) alkil-származékokká alakul át. A megoszlási hányados az organizmusok (plankton) és abiotikus környezetük (tengervíz) között igen jelentős lehet. Értéke az alábbi határok között változhat:

$$< 10^0 (\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}) \text{ és } > 10^4 (\text{Cr}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}).$$

Tekintettel arra, hogy a nehézfémek koncentrációja a környezetben általában csekély, lokális feldúsulások jelentős változásokat idézhetnek elő. A **79. ábra** a legfontosabb anyagáramok feltüntetésével mutatjuk be a fémek biogeokémiai körforgását.

6.9.2. Az arzén

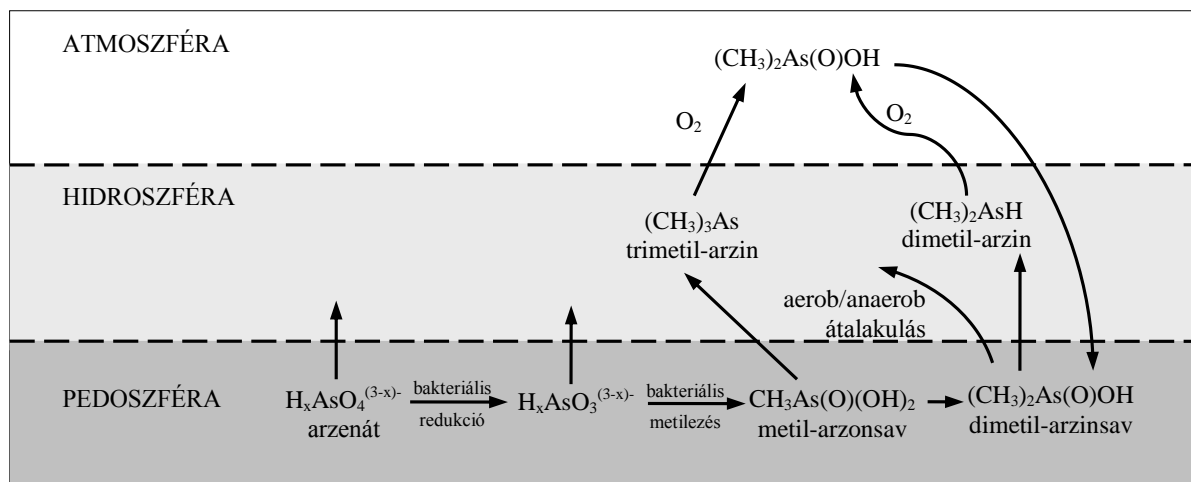
Az arzén mint a periódusos rendszer ötödik főcsoportjának eleme vegyületeiben elsősorban +3 és +5 oxidációfokkal szerepel. A redoxifolyamatot a következő egyenlet írja le:



Az arzén koncentrációja a talajban 2–10 mg kg⁻¹ között változik. Az elem foszfátércekben fordul elő, s ezek feldolgozása során a foszforműtrágyákba és a foszfáttartalmú mosószerbe kerül. A legfontosabb arzénásványok a következők: auripigment (As₂S₃), arzenopirit (FeAsS) és arzenit (As₂O₃). Az arzénvegyületeket erős mérgező hatásuk miatt rovarölő és növényvédő szerként már hosszú idő óta alkalmazzák. Arzénvegyületeket vegyi fegyverként az I. világháborúban alkalmaztak [Lewisit, ClCH=CH–AsCl₂, Blaukreuzkampfstoffe, (C₆H₅)₂AsCl, illetve (C₆H₅)₂AsCN]. A középkorban „oly divatos” mérgezésekre szintén arzéntartalmú anyagokat használtak. Az arzén(III) toxikus hatása azzal magyarázható, hogy affinitása a HS-csoporthoz nagy, ezáltal a tiolcsoportot tartalmazó enzimeket irreverzibilisen blokkolja.

Az antropogén eredetű atmoszferikus arzénemisszió fő forrása az ércek kohósítása (50 kt a⁻¹), az energia-előállítás (5 kt a⁻¹) és a cementipar (3,2 kt a⁻¹). Ennek következtében az atmoszférában lévő részecskék arzénkoncentrációja mintegy háromszázszor nagyobb, mint a földkéregé. Az AsO₃³⁻ és AsO₄³⁻ formájában kiülepedő aeroszolok megnövelik a talaj arzéntartalmát.

A természetes körforgás (mállás, transzport a folyóvizek révén) évente kereken 20 kt arzént mobilizál. Az arzén(V)vegyületeket mikroorganizmusok erősebben mérgező arzén(III)vegyületekké redukálják, majd penészgombák, illetve baktériumok segítségével metileződési reakciók játszódhatnak le. Ennek kapcsán feltételezik, hogy a metileződés környezeti viszonyok között különböző mechanizmusok szerint játszódhat le. A keletkező di- és trimetil-arzin (illékony és erősen mérgező anyagok) az atmoszférába diffundál és ott kakodilsavvá oxidálódik. Ezzel a lépéssel zárul a redoxikörforgás (**80. ábra**).



80. ábra. Az arzén ökokémiai reakciói (Wood)

6.9.3. Az ón

Az $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ rendszer redoxipotenciáljából



következik, hogy az ón(II)ionok a környezetben redukálószerként szerepelnek. Ennek következménye, hogy az elem elsősorban ón(IV)oxo-, ill. -hidroxovegyületek alakjában fordul elő. Az ón természetben előforduló legfontosabb érce az ónkő (kassziterit, SnO_2). Ezen kívül az ón fosszilis tüzelőanyagokban és egész sor ásványban fordul elő, amelyekből a feldolgozás, továbbá mállásfolyamatok során válik szabaddá. Az SnO_2 vízben rosszul oldódik és szívesen képez kolloid oldatot.

A **42. táblázat** a természeti környezet egyes szféráiban mért ónkoncentrációkat mutatja be. Mint az a táblázatból kitűnik, a fito-, illetve zooplanktonban, valamint a súlyosan szennyezett ipari területek fölött az atmoszféra aeroszoljaiban jelentős koncentrációnövekedés mutatható ki. Az ón átlagos tartózkodási ideje a tengervízben 10^5 év.

A világ éves óntermelése kb. 250 kt. Ebből a mennyiségből mintegy 5%-ot szerves ónvegyületek előállítására használnak, amelyeket dialkil-ónvegyület formájában a műanyaggyártásban adalékként, illetve trialkil-ónvegyületként (tri-*n*-butil-ón-oxid) mint biológiailag aktív vegyületet használnak. A trimetil-, illetve trietilszármazékok meglehetősen mérgezőek, de néhány nap alatt elbomlanak.

A hidroszférába jutó óntartalmú biocidok mennyisége megközelítőleg $0,5 \text{ kt a}^{-1}$. Vízrel gyorsan reagálnak az Sn–C kötés felhasadása közben.

Az ón(IV)vegyületeket egyes pszeudomonasz-törzsek dimetil-, illetve trimetil-ón-kloridokká alakítják át. Vas(III)-, illetve kobalt(III)ionok jelenlétében az ón(II)sókat a metilkobalamin gyökös mechanizmus szerint ugyancsak metil-ón-vegyületekké alakítja át.

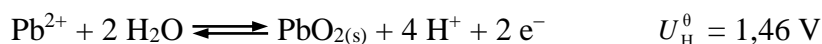
42. táblázat. Az ón átlagos koncentrációja a környezetben

Tartomány	Koncentráció
<i>Szilárd fázis</i>	
vulkáni kőzetek	2...4 mg kg ⁻¹
agyagpala	4...6 mg kg ⁻¹
homokkő, mészkő	0,5 mg kg ⁻¹
talajok	5...100 mg kg ⁻¹
<i>Felszíni vizek</i>	
édesvíz	9 mg m ⁻³
tengervíz	4 mg m ⁻³
<i>Atmoszféra</i>	10 mg m ⁻³
<i>Ipari porok</i>	1000 mg kg ⁻¹
<i>Élőlények</i>	
tengeri növények	1 mg kg ⁻¹
szárazföldi növények	0,3 mg kg ⁻¹
tengeri állatok	0,2...20 mg kg ⁻¹
szárazföldi állatok	0,15 mg kg ⁻¹

A szerves ónvegyületek humántoxicitása sokkal kisebb, mint az ólom-, arzén- vagy kadmiumsóké. Pl. a patkányok számára az ón esszenciális elem. A legtöbb ónvegyület csekélyebb mérgező hatásával magyarázható, hogy az ón körforgását a természetben kevésbé behatóan vizsgálták, mint más fémekét.

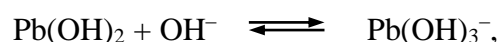
6.9.4. Az ólom

Az ólom gyengén elektropozitív elem, oxidációfoka +2 és +4. Az Pb²⁺/Pb⁴⁺-redoxipotenciál a következő egyenletnek megfelelően:



A nagy redoxipotenciál miatt az ólom(II)ionok csak igen erős oxidálószerekkel oxidálhatók. Affinitásuk az oxigén- és kénfunkciós ligandumokhoz nagy, ezért az ólom az enzimekben a kötés kialakítására képes koordinációs helyeket elfoglalhatja. Az ólom–szén kötés kovalens; ez a tény a négyes koordinációjú ólomorganikus vegyületek viselkedését egyértelműen meghatározza.

A legtöbb szerves ólom(II)vegyület (szulfid, karbonát, szulfát, hidroxid) vízoldhatósága csekély, ily módon a talajvíz ólomkoncentrációja kicsi. Az ólom(II)ion számos anionos koordinációs vegyületet – hidroxo-karbonáto-, szulfáto- és karboxiláto-komplexeket – képez, és ezek a hidroszférában ki is mutathatók. Az ólom(II)-hidroxid oldhatósága egyrészt a pH növekedésével:



másrészt a folyadékfázis szén-dioxid-koncentrációjának növekedésével nő:



A természetben található legfontosabb ólomérc a következők: galenit (PbS); cerusszit (PbCO₃) és anglezit (PbSO₄).

Ólomlelőhelyek és a globális anyagáramlás

A **43. táblázat** a fontosabb ólomlelőhelyeket tartalmazza. A földkéreg átlagos ólomkoncentrációja 16 mg kg⁻¹; az agyagpaláé maximálisan 80 mg kg⁻¹, a szennyezett talajoké 200 mg kg⁻¹, a bioiszapé pedig a 3000 mg kg⁻¹-ot is elérheti. A kontinensek és a tengerek biomasszája a becslések szerint 5000 kt ólmot tartalmaz, ebből kevesebb mint 5% az élő szervezetekben található.

43. táblázat. A Föld globális ólomlelőhelyei (Nriagu)

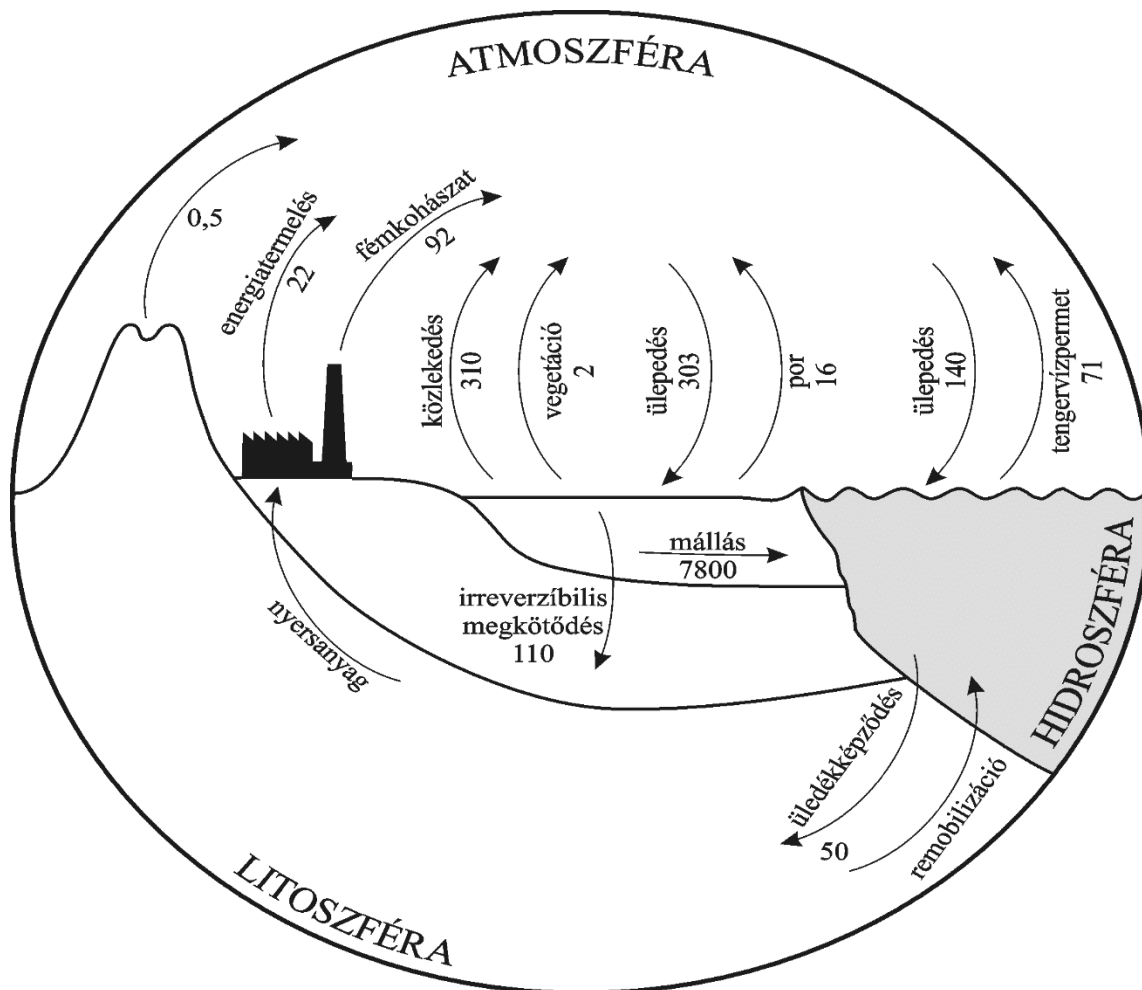
Lelőhely	Mennyiség (kt Pb)
Litoszféra	$0,4 \cdot 10^{12}$
talaj	$4,8 \cdot 10^6$
édesvízi üledékek	$140 \cdot 10^3$
mélytengeri üledékek	$48 \cdot 10^9$
Hidroszféra	$30 \cdot 10^3$
óceánok	$27 \cdot 10^3$
édesvíz	900
talajvíz	82
Atmoszféra	18
Biomassza	4700
élő biomassza (szárazföld)	83
élő biomassza (óceánok)	0,8
elhalt biomassza (szárazföld)	2100
elhalt biomassza (óceánok)	2500

A **81. ábra** a globális ólomkörforgást mutatja be. Az adatok egyértelműen arra utalnak, hogy az atmoszférába jutó ólom legnagyobb mennyisége (95%) antropogén forrásokból származik; a vulkánműködés, tengeri permet, növényi váladék csupán jelentéktelen mértékben járul hozzá az ólom mobilizálásához. Az emberi tevékenység következtében az atmoszféra korábbi $0,6 \text{ ng m}^{-3}$ ólomkoncentrációja napjainkban $3,7 \text{ ng m}^{-3}$ értékre növekedett. A városok légkörében a koncentráció $0,5\text{--}10 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ lehet, a közlekedési csomópontokon maximálisan a $30 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ -t is elérheti. Az ólom átlagos tartózkodási ideje a levegőben $\tau = 14$ nap, ülepedési folyamatok során ezt követően a földfelületre, illetve az óceánokba jut vissza. (Meg kell jegyeznünk, hogy a közlekedési emisszió az ólommentes benzinek használatának elterjedésével jelentősen csökkent.)

A hidroszférában az ólom hidratált ólom(II)ion, oldható komplexek, továbbá szuszpendált vagy adszorbeálódott ólomvegyületek formájában van jelen.

A környezetben található és felhasználásra kerülő vizek ólomtartalmát a következő tényezők határozzák meg:

- komplexképződés szervetlen és szerves ligandumokkal;
- az ólom(II)vegyületek oldódása, illetve kicsapódása;
- adszorpció kolloidális oxidszemcséken;
- adszorpció szerves kolloidokon;
- átalakulás a biomasszában;
- koagulálás és csapadékzárvány képződése.



81. ábra. Az ólom biogeokémiai körforgása (anyagáram: kt a–1 Pb)

A talajvizek ólomtartalma kevesebb, mint $10 \mu\text{g l}^{-1}$, a tengervízé $0,03 \mu\text{g l}^{-1}$, és az ivóvizekbe a csővezetékéből több mint $100 \mu\text{g l}^{-1}$ jut. Az oldott vagy szuszpendált ólomvegyületeket a tengeráramok szállítják, jelentős részüket az élő szervezetek veszik fel vagy az üledékek kötik meg. Az édesvizek túlnyomóan karbonáto-, a tengervíz pedig klorokomplexeket tartalmaz, míg a talajvízben az ólom huminsav-, illetve fulvosavkomplexek alakjában fordul elő.

Az ólom biogeokémiai körforgása egyik legjobb példa arra, hogy egy elem körforgását hogyan módosítja az antropogén beavatkozás. Az ólomérccek feldolgozása ugyanis az emberi civilizáció fejlődésével egyre fontosabb szerepet kapott. Az egy főre eső ólomfelhasználás az antik Rómában (4 kg a^{-1}) a modern ipari államok felhasználásának nagyságrendjével egyezik meg. A grönlandi jég ólomtartalmának vizsgálatából derült ki, hogy az újkorban két jelentős ólomemisszió-növekedés következett be: a 18. század közepén az ólom ipari kohászatának kezdetén, illetve 1940 körül, az ólomtartalmú hajtóanyagok fogyasztásának ugrásszerű megnövekedése idején.

Az ólomemisszió az atmoszférába évente 440 kt, amelynek 71%-a üzemanyag-felhasználásból, 15%-a a vaskohászatból, 8%-a az ólomkohászatból és 5%-a az energiatermelésből származik. A szerves ólomvegyületeket – mindenekelőtt az ólom-tetraetilt – belső égésű motorokban kopogásgátló adalékként korábban széles körben alkalmazták.

További adalékokkal (szerves brómvegyületek) elérték, hogy az ólom-tetraetilnek alig 10%-a kerül erősen toxikus alkil-ólm vegyület formájában a környezetbe. A kipufogógázban ugyanis az ólom túlnyomóan kevésbé illékony, szerves ólomvegyületek [PbCl_2 , PbBr_2 , PbBrCl , Pb(OH)Cl , $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ és $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$] alakjában van jelen. Ezek a vegyületek az autók mentén a talajban feldúsulnak. Az ily módon létrejövő környezetszennyezés megköveteli olyan eljárások kidolgozását, amelyek a hajtóanyag összetételének javításával és az égésfolyamatok optimalizálásával a szerves ólomszarmazék mennyiségét a benzinben jelentősen csökkenti vagy alkalmazását fölöslegessé teszi.

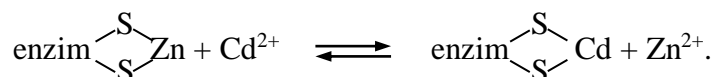
Az ólomvegyületek biológiai metileződése

A szerves ólomvegyületek biológiai metileződéséről ólom-tetrametillé már szó esett anélkül, hogy környezeti körülmények között ezt a folyamatot egzakt módon bizonyították volna. Az ólom(II)-, illetve ólom(IV)-vegyületek és a metilkobalamin közötti reakció vizsgálata sem tudta a kérdést eldönteni. A metileződés azonban adott körülmények között biztosan lejátszódik, mivel a halakban alkil-ólmvegyületeket tudtak kimutatni. Lehetséges, hogy az illékony ólom-tetrametil trimetilvegyületek – $(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$ vagy $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCOCH}_3$ – diszproporcionálódásával jön létre.

6.9.5. A cink és a kadmium

A cink és a kadmium a természetben a higannyal együtt fordul elő. Ezek az elemek a periódusos rendszer 2. mellékcsoportjának elemei. A Zn/Cd atomarány a földkéregben 350, a legfontosabb

cink- és kadmiumércek oxidok, szulfidok, illetve karbonátok. Míg a cink biológiai szempontból esszenciális elem, és igen sok enzim lényeges alkotórésze, a kadmiumvegyületek mérgező hatásúak, mivel a szulfidkénhez való nagy affinitásuk miatt a cinktartalmú enzimekből a cinkiont kiszorítják, és ezáltal az enzimet dezaktiválják:

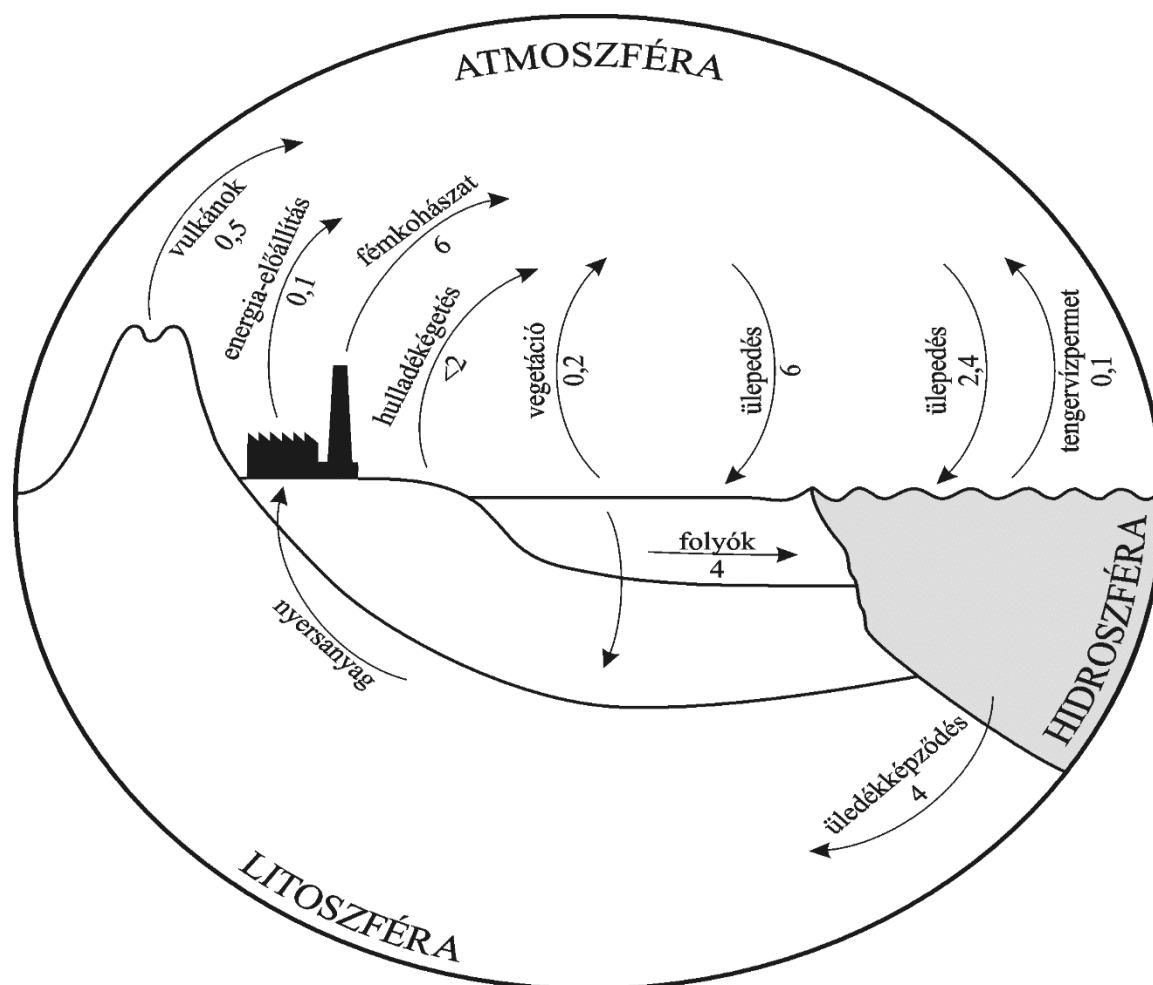


A kadmium biológiai rendszerekben lejátszódó transzportja és feldúsulása szempontjából a fémproteineknek és a citoplazma-proteineknek – móltömeg $< 10^4$, nagy ciszteintartalom (30%) és magas fémkoncentráció (6–11%) – döntő szerepe van.

A **44. táblázat** néhány környezeti régió átlagos cink- és kadmiumkoncentrációját mutatja be. Mindkét fémre jellemző, hogy az atmoszférába jutó antropogén mennyiségük nagyságrenddel lépi túl a főleg vulkánműködés hatására bekövetkező természetes emissziót. A teljes cinkemissziót 900 kt a⁻¹-re (antropogén hányad 95%), a kadmium emittált mennyiségét pedig 8–9 kt a⁻¹-re (antropogén részarány 90%) becsülik.

44. táblázat. Jellemző cink- és kadmiumkoncentrációk a környezetben

Tartomány	Koncentráció- egység	Cink	Kadmium
Földkéreg	mg kg ⁻¹	75	0,11
mélytengeri üledék	mg kg ⁻¹	165	0,42
folyami üledék	mg kg ⁻¹	350	1
talaj	mg kg ⁻¹	60	0,6
folyóvíz	μg l ⁻¹	20	0,4
tengervíz	μg l ⁻¹	30...120	0,1...0,6
tengervíz (felszíni réteg)	ng l ⁻¹	7	1
tengervíz (átlag)	ng l ⁻¹	70	10
levegő (városi-ipari)	ng kg ⁻¹	300	3
levegő (átlag)	ng kg ⁻¹	10	1
ipari szennyvíz	mg l ⁻¹	5000	1000
algák	mg kg ⁻¹	250	2
főzelékfélék	mg kg ⁻¹	300	0,2...1,2
halhús	mg kg ⁻¹	5	0,05

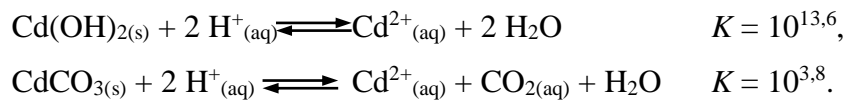


82. ábra. A kadmium biogekémiai körforgása (anyagáram: kt a–l Cd)

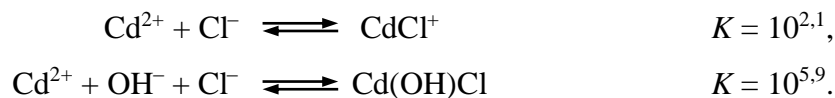
A **82. ábra** a kadmium globális körforgásának sematikus vázlatát láthatjuk. A kadmiumnak kb. 2/3 része a nemvasfémek (cink, réz) feldolgozása folytán kerül a légkörbe. További antropogén forrás a szemétegetés, foszfátműtrágyák előállítás, és egyéb magas hőmérsékletű folyamat. A kadmium elsősorban a cinkércitermelésből és más ipari tevékenységből (felületi kezelés, festés) kerül a vizekbe.

A cink- és kadmiumvegyületek mobilitását a hidroszférában a hidroxidjaik, karbonátjaik és szulfátjaik oldhatósága, s az oldhatóságnak a pH-változás és komplexképződés hatására bekövetkező változása határozza meg.

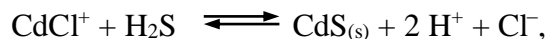
Rosszul oldódó kadmiumvegyületekből – CdCO_3 ($pK_L = 13,7$), Cd(OH)_2 ($pK_L = 13,8$), CdS ($pK_L = 27,2$) – pH-csökkenés hatására a kadmium az alábbi egyensúlyok következtében mobilizálódik:



Az óceánok felületi rétegében aerob körülmények között klorokomplexek keletkeznek:



Redukáló körülmények között CdS csapódik ki,



amely oxigén jelenlétében mikrobiológiai úton szulfáttá oxidálódik, s ez a kadmium remobilizációjához vezet.

A kadmium-hidroxid oldhatósága a pH-tól függ. Lépcsőzetes komplexképződés során CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, HCdO_2^- és CdO_2^{2-} részecskefajták jönnek létre, amelyek képződését a következő egyensúlyi állandókkal írhatjuk le:

$$\beta_i = \frac{c_{\text{komplex}}}{c_{\text{Cd}^{2+}} c_{\text{OH}^-}^i} \quad (i = 1 - 4),$$

Ezek számszerű értéke: $\beta_1 = 10^{4,15}$, $\beta_2 = 10^{8,40}$, $\beta_3 = 10^{9,08}$ és $\beta_4 = 10^{8,76}$. A teljes kadmiumkoncentráció:

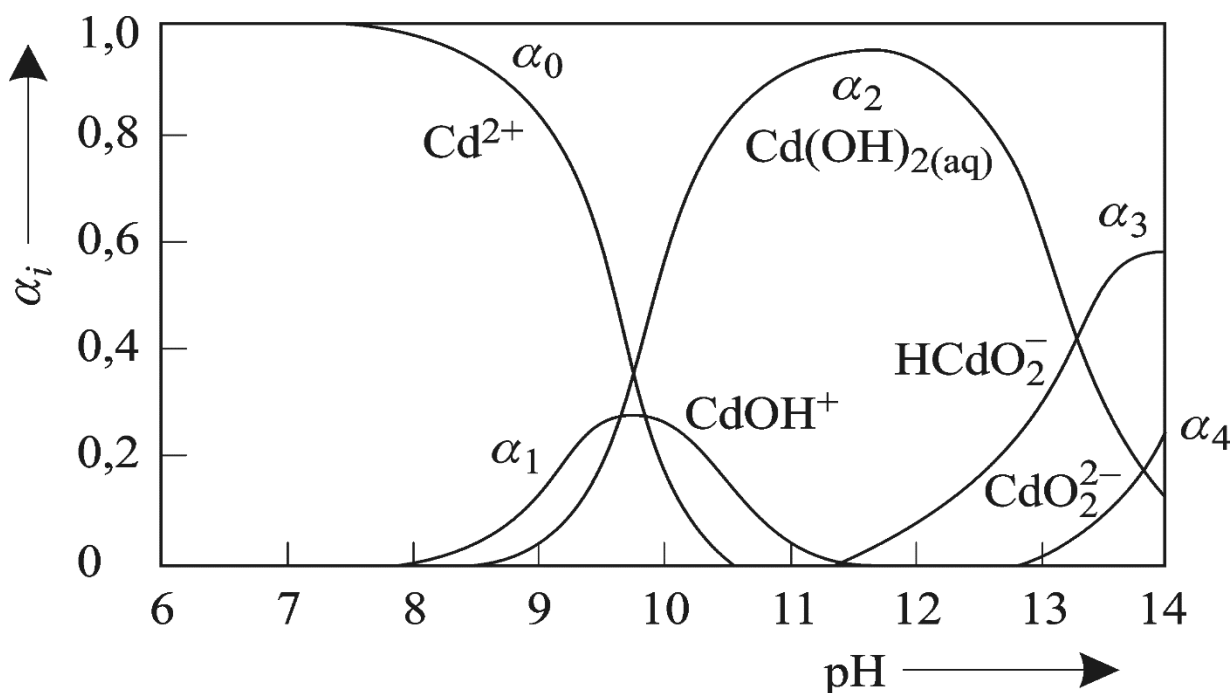
$$c_T = c_{\text{Cd}^{2+}} + c_{\text{Cd}(\text{OH})^+} + c_{\text{Cd}(\text{OH})_2} + c_{\text{HCdO}_2^-} + c_{\text{CdO}_2^{2-}},$$

amiből a mólhányadokra a következő összefüggést kapjuk:

$$\alpha_i = \frac{c_i}{c_T}.$$

Az egyenletrendszer megoldásával vizes kadmiumsóoldatokra a **83. ábra** bemutatott mólhányadeloszlást kapjuk. Az ábrából látható, hogy $\text{pH} < 9$ esetén az oldatban főként Cd^{2+} -

ionok vannak jelen. Ha a pH 7,5-nél kisebb, a rendszerben csak Cd^{2+} -ionokat találunk. Hasonló mólhányadeloszlás-diagramokat más rendszerekre is kiszámíthatunk (Cd^{2+} , H^+ , Cl^- , H_2O stb.).



83. ábra. Részecskefajták a Cd^{2+} - H_2O rendszerben

Vizes fázisban a kadmium mobilitását a karbonátionok csökkentik. A karbonátmentes rendszerben, pH = 8,3-nél mért 637 mg l⁻¹ kadmiumkoncentráció 0,11 mg l⁻¹-re csökken, ha a teljes szén-dioxid- és karbonátkoncentrációt $5 \cdot 10^{-4}$ mg l⁻¹-re növeljük.

A kötött kadmium mobilizálásában szerves ligandumok – citrát-, nitrilo-triacetát-, továbbá kloridionok jelentős szerepet játszanak. Míg a Cd^{2+} -ionok szulfidkénnel olyan stabilis komplexet képeznek, mint a Cu^{2+} -, Hg^{2+} - és Pb^{2+} -ionok, addig a kadmium karboxilátokomplexének stabilitása kisebb, mint sok létfontosságú nehézfémé.

Mivel a kadmiumvegyületek melegvérűekre igen mérgező hatást fejtenek ki, továbbá a biológiai szennyvízkezelés eleve sziszapjában jelentős kadmium-feldúsulás figyelhető meg, az elmúlt években fokozott erőfeszítést tettek a szennyvizek kadmiumtartalmának eltávolítására (POON).

6.9.6. A higany

A higany az a fém, amelynek mérgező hatását a legalaposabban vizsgálták. Az elmúlt évtizedek során ugyanis több esetben tapasztaltak igen súlyos higanymérgezést, s ezért a higanyt ma a legveszélyesebb fémszennyezőnek tartják. Korábban azt feltételezték, hogy a fém a természeti

vizek üledékeiben kizárólag oldhatatlan HgS formájában ($pK_L = 53$) van jelen. Ezt a felfogást azonban megváltoztatta az a megfigyelés, hogy megfelelő körülmények között biometileződik.

A

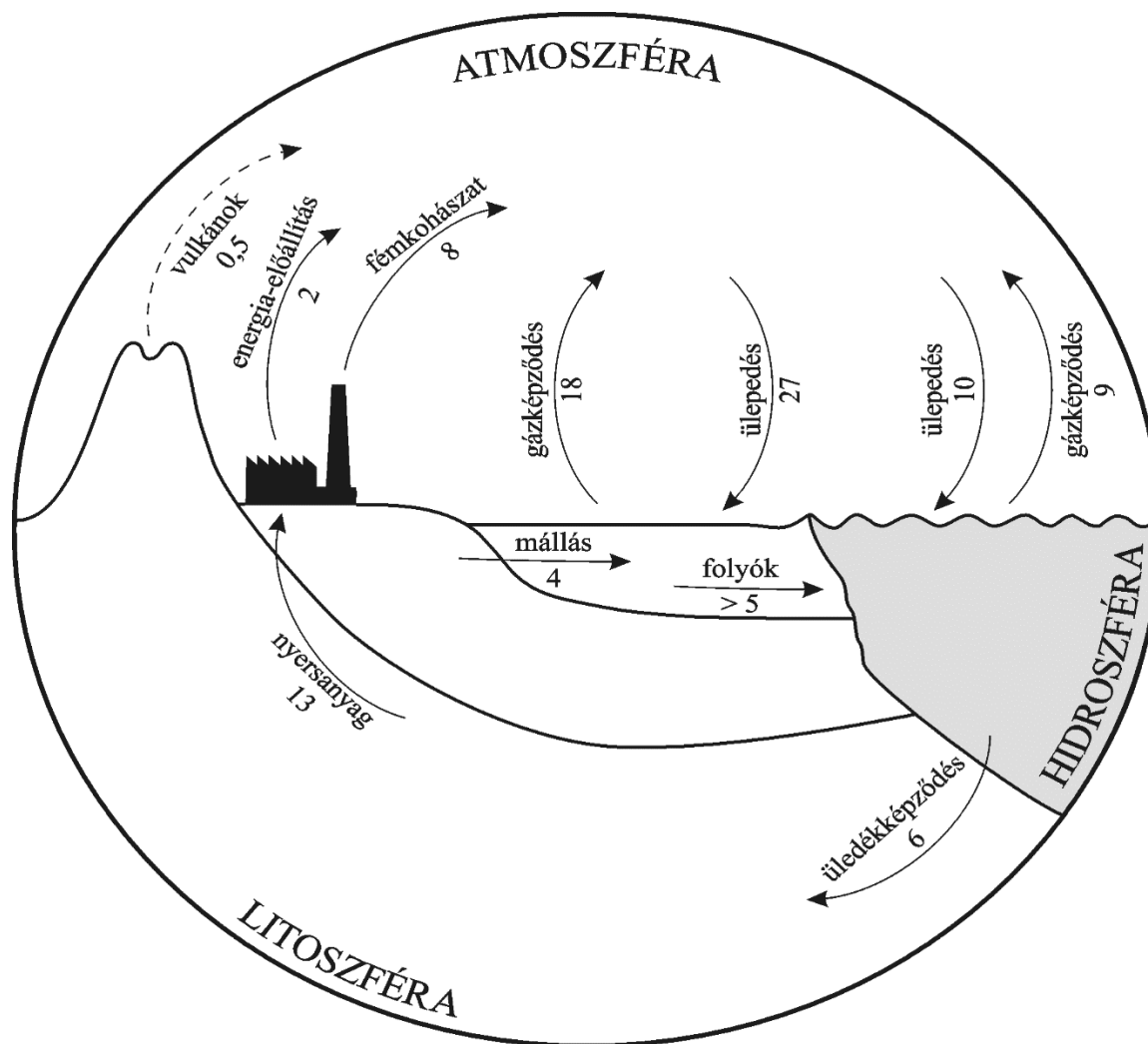


rendszer redoxipotenciáljából következik, hogy a természetben a higany elemi formában is előfordul. Fontos ásványa a cinóber, HgS. A fémhigany és a higanyvegyületek technikai alkalmazása széles körű (klór-alkáli-elektrolízis, katalizátorok, biocidek); az éves globális higanytermelés mintegy 10 kt (**45. táblázat**).

45. táblázat. A globális higanyfelhasználás százalékos megoszlása (a teljes felhasználás ≈ 10 kt a–1)

Alkalmazási terület	Részarány (%)
Elektrolízis	35
elektrotechnika/elektronika	26
biocidek (csávázószer, fungicid)	12
katalizátor-előállítás	2
fogászat	5
gyógyszer	1
egyéb	19

A **84. ábra** a higany biogeokémiai körforgását mutatja be, a **46. táblázat** pedig az egyes lelőhelyeken található, feltételezett higany mennyiségeket tünteti fel az átlagos higanykoncentrációkkal és a globális anyagáramokból becsült közepes tartózkodási idővel együtt. Az atmoszférába irányuló higanyemisszió jelenleg mintegy 30%-ában antropogén eredetű. A kondenzált fázisokból a higany fémhigany és metil-higany-vegyületek alakjában kerül a légkörbe. Az atmoszféra, a hidroszféra és a litoszféra között cserélődő higanyvegyületek pontos mennyiségét ma még nem ismerjük. A rendelkezésre álló adatokból arra következtethetünk, hogy a kontinensekről kiinduló emisszió lényegesen nagyobb, mint az óceánoké, továbbá, hogy a mélytengeri üledékekben igen nagy mennyiségű higany halmozódott fel.



84. ábra. A higany biogeokémiai körforgása (anyagáram: kt a-1 Hg)

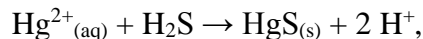
46. táblázat. A Föld globális higanylelőhelyei

Lelőhely	Mennyiség (kt)	Átlagos koncentrációk	Tartózkodási idő (év)
Atmoszféra	1,2	0,5...50 mg m ⁻³	0,03
biomassza (szárazföld)	310	0,02 mg kg ⁻¹	
biomassza (tenger)	200		
érctelepek	30000		
talajok	21000	0,5 mg kg ⁻¹	1000
talajvíz	0,2		
édesvíz	2		
édesvízi üledékek	200		
óceánok	42000	0,03...0,3 g m ⁻³	3200
óceáni üledékek	300·10 ⁶	0,2 mg kg ⁻¹	10 ⁸

A litoszférában a higany főként szulfid formájában van jelen, amiből a fém lassan mobilizálódik. A folyamat bakteriális redukcióval (pszeudomonasz) kezdődik, amelynek során a HgS-ből fémhigany keletkezik, és ez utóbbi viszonylag gyorsan metileződik.

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 szulfido-komplex, HgS_2^{2-} formájában van jelen. A higany(I)ionok a környezetben csupán köztiterméként szerepelnek. A tengervízben az egyes részecskefajták mennyisége a pH- és pCl-értéktől függ, itt elsősorban HgCl_2 , HgCl_3^- , HgCl_2Br^- , $\text{HgCl}_3\text{Br}^{2-}$ és HgCl_4^{2-} jelenlétével számolhatunk. Az egyensúlyi állandókból számolható koncentrációk nem tükrözik szükségképpen a reális viszonyokat, mivel kinetikai tényezőknek is fontos szerepet kell tulajdonítanunk.

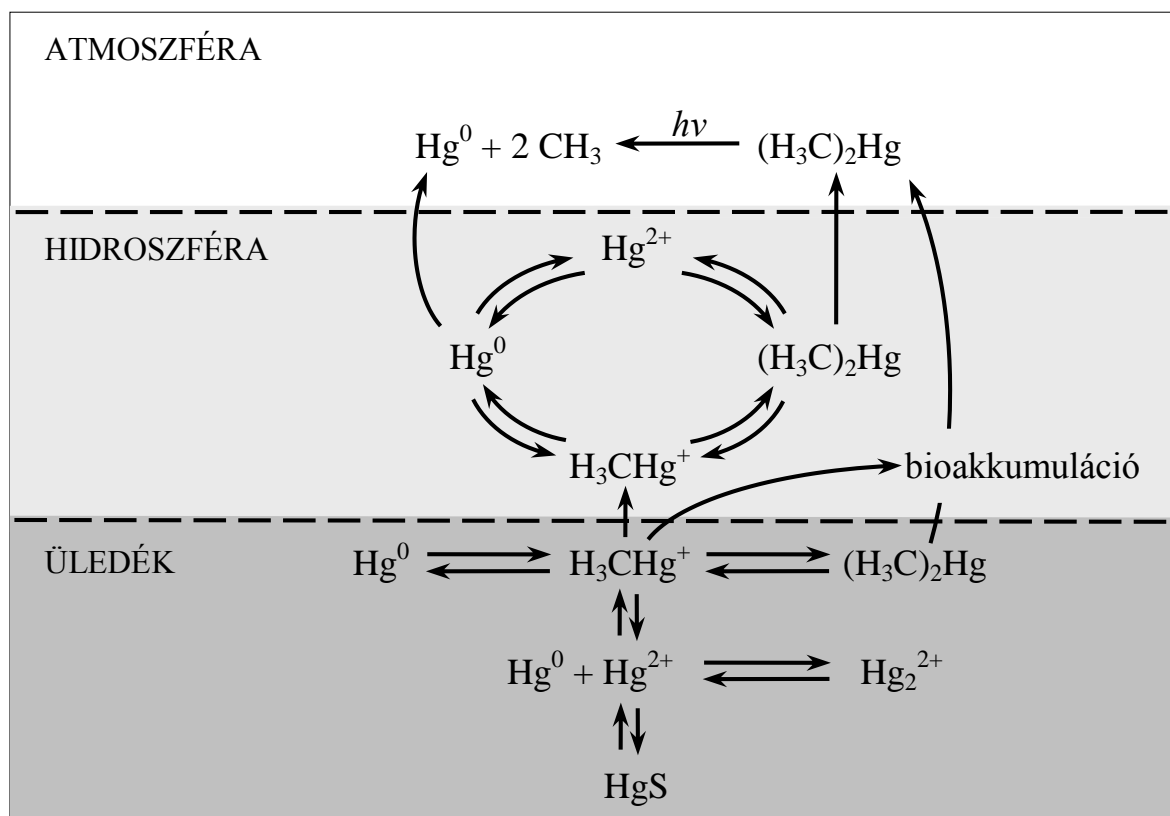
A fémhigany oxidációja higany(II)vegyületekké a felszíni vizekben az oldott oxigén hatására megy végbe, és az oxidáció megfelelő komplexképzők jelenlétében termodinamikailag kedvezményezett. A higany(II)ionok biológiai redukciója éppen ellenkező körülmények között játszódik le, s a földkéregből származó higanykigőzölést ezen az úton értelmezhetjük. A higany(II)-vegyületek kén-hidrogénnel oldhatatlan higany(II)-szulfidot adnak:



A higany azonban az igen rosszul oldódó szulfidból, a szulfidkén bakteriális oxidációja révén ismét mobilizálható.

A higanyvegyületek biológiai metileződése

Tekintettel a higanytartalmú anyagok toxikus hatására, a metileződési reakciók különös figyelmet érdemelnek. A keletkező metil-higany-vegyületek ugyanis lipofil tulajdonságúak, és ezért a vízi élőlényekben jelentős mértékben felhalmozódhatnak. A biometilezést anaerob körülmények között a metilkobalamin végzi. Aerob feltételek mellett a biometileződés a sejtekben a metionin szintéziséhez hasonló módon játszódik le.

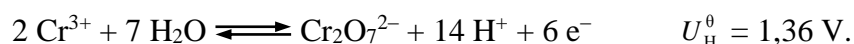


85. ábra. A higany körforgásának kémiai és biokémiai folyamatai

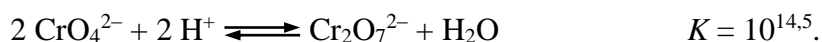
A **85. ábra** a higany körforgásának legfontosabb kémiai és biokémiai reakcióit mutatja be. Mikrobiológiai folyamatok során a higany(II)ionok redukciója fémhigannyá és a metilszármazékok képződése egyaránt bekövetkezik. Az utóbbiak a táplálékláncban koncentrálnak. Diszproporcionálódás vagy további metileződés révén dimetil-higany keletkezik, amely – mint az elemi higany – nagy gőznyomása következtében az atmoszférába kerül, és ott elbomlik. A higany(II)-szulfid képződésével járó reakció a természeti vizekben csupán ideiglenes fogyasztója a higany(II)ionoknak. A higanyvegyületek már említett toxicitása miatt a fém ipari felhasználását csökkenteni igyekeznek, illetve arra törekednek, hogy a technológiai folyamatokban hatékonyabb visszaforgatási módszereket valósítsanak meg. Egy becslés szerint a hulladékba kerülő higanynak ma mintegy 75%-át megfelelő technológia alkalmazásával visszanyerik.

6.9.7. A króm

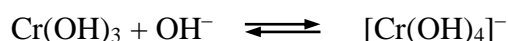
A legismertebb krómérc a krómvaskő (kromit, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), amelyből ferrokrómot, illetve fémkrómot állítanak elő. Krómvegyületeket alkalmaznak a bőriparban, míg a fémkrómot felületnemesítésre használják (felületi bevonatok készítése). A króm(III)/króm(VI)-redoxirendszer standardpotenciálja a következő egyenlet szerint:



A króm(VI) erős oxidálószer, és mérgező hatású. Koncentrációja a vizekben elhanyagolható, mivel szerves anyagok a króm(VI)vegyületeket könnyen redukálják. Ezt a reakciót széles körben felhasználják vízminták potenciális oxigénigényének analitikai meghatározására. A kromátok polianionokat képeznek, pl.



A króm(III)vegyületek, amelyek mérgező hatása csekély, vizes közegben, alacsony pH-n hidratált króm(III)ionok, bázikus közegben viszont $\text{Cr}(\text{OH})_3$, illetve $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ formájában vannak jelen. A



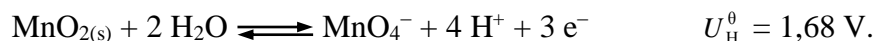
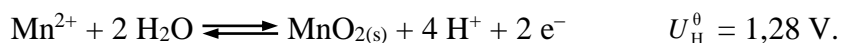
reakció egyensúlyi állandója 25 °C-on, $K = 10^{-2}$. A természeti vizekben a hidroxó-krómvegyületek az uralkodó részecskefajták. Természeti (mállás) és antropogén (ipari porok) forrásból évente együttesen kerekén 150 kt króm jut az atmoszférába. A levegő átlagos krómkoncentrációja $< 1 \mu\text{g kg}^{-1}$, ipari területeken ez az érték a nagy aeroszol-koncentráció következtében $15 \mu\text{g kg}^{-1}$ is lehet. A tengervízben a közepes krómkoncentráció $200 \mu\text{g m}^{-3}$. A folyók által szállított mennyiség lényegesen nagyobb, mint az atmoszférából kiülepedő. A vizekből az oldott krómvegyületek agyagszemcséken és kolloidális oxidokon adszorbeálódnak, kisebb mértékben a biomasszába beépülve távoznak. Az üledékek krómtartalma ($50\text{--}100 \mu\text{g kg}^{-1}$) nem különbözik jellegzetesen a földkéreg átlagos krómkoncentrációjától.

6.9.8. A mangán

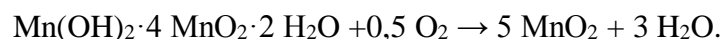
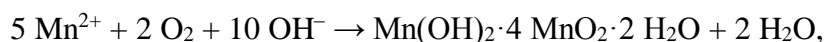
A mangán biológiai szempontból esszenciális elem, amely a természetben túlnyomóan barnakő (MnO_2) és nehezen oldódó mangán(II)vegyületek (pl. MnCO_3) alakjában van jelen. A tengervíz meglepően magas mangánkoncentrációja ($165 \mu\text{g m}^{-3}$ a felületi és $55 \mu\text{g m}^{-3}$ a mélyebb rétegekben) eróziós folyamatok és tenger alatti vulkánkitörések eredménye.

Az óceánokban gyengén oxidáló reakciókörülmények között mikrobiológiai tevékenység következtében mangán(IV)-oxidhidrát válik ki, amely olykor 1 kg tömegű rögöket képez. Ezek agyagból, kőzetmaradványokból vagy organizmusok vázanyagaiból álló magot tartalmaznak, amelyre mangán(IV)- és vas(III)-oxidhidrát rakódik rá. Az oxidhidrátrétegben egyes fémionokat M^{2+} -kationok (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} stb.) helyettesítenek. A rögök pl. 20% mangánt, 20% vasat és 1–3% nikkelt, kobaltot és rezet tartalmazhatnak, ily módon potenciális fémlelőhelynek tekinthetők.

A mangánsókra olyan redoxireakciók jellemzőek, amelyek közepes $p\epsilon$ - és pH-értékek esetén elsősorban mangán(IV)vegyületek képződéséhez vezetnek:

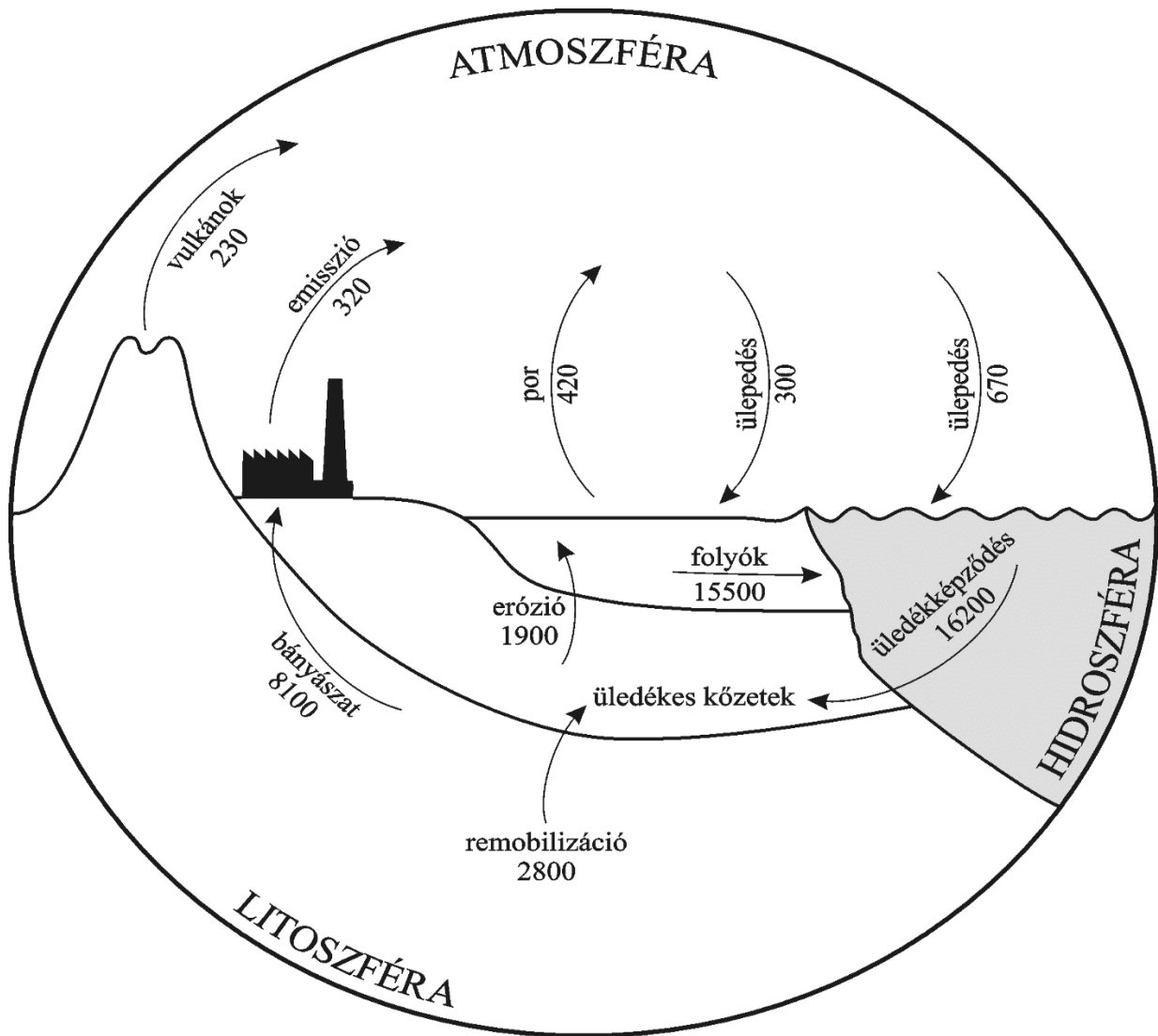


Anaerob, illetve redukáló közegben a mangán hidratált mangán(II)ion formájában fordul elő. Ennek lépcsőzetes oxidációja a tengervízben oldott oxigén segítségével pH = 8-nál bakteriális hatásra játszódik le a következő egyenletek szerint:



A bruttó reakcióegyenlet ezek alapján:



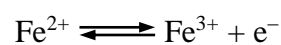


86. ábra. A mangán körforgása Garrels, MacKenzie és Hunt szerint (anyagáram: kt a-1 Mn)

A **86. ábra** a mangán biogekémiai körforgását mutatja be sematikusán, a valószínű transzportfolyamatokkal együtt.

6.9.9. A vas

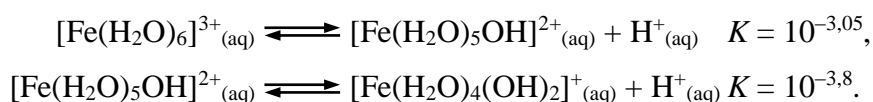
A vas az egyik leggyakoribb elem (átlagos koncentrációja a talajban 4%, a földkéregben 4,1%), amely +2 és +3 oxidációfokkal képez stabilis vegyületeket:



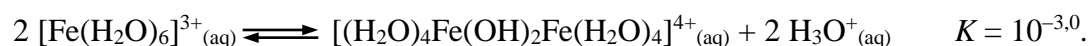
$$U_{\text{H}}^{\circ} = 0,77 \text{ V.}$$

A környezetben uralkodó pε-, illetve pH-értékek mellett egyértelműen a vas(III)vegyületek a stabilisak, míg a +2 oxidációfokú állapotot bizonyos kelátligandumok koordinációja stabilizálja. Vas–porfirin-komplexek és a segítségükkel lejátszódó ligandumcsere-reakciók az élőlényekben végbemenő oxigénátvitelben meghatározó szerepet játszanak (hemoglobin).

Megfelelően nagy savkoncentrációjú vizes oldatokban a vas(III) hidrátált Fe^{3+} -kationokat képez, amelyekben a Fe–O kötések erősen kovalens jellegűek. Az O–H kötés jelentős polaritása a vízmolekulában megkönnyíti a protonok lehasadását, s az alábbi disszociációs egyensúlyok alakulhatnak ki:



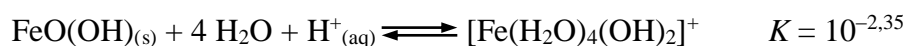
A hexaakvo-vas(III)kationok ennek megfelelően savak, amelyek deprotonálódása során aggregációs folyamatok is lejátszódhatnak:



A reakciók összetettek, és az egyidejűleg lejátszódó deprotonálódás, továbbá dehidratálódás oligomerek kialakulását idézi elő, amelyeknek összetétele a pH-tól, illetve az oldat vastartalmától függ. Végtermékként nagy polimerizáció fokú vas(III)-hidroxidnak nevezett vegyület keletkezik. Azonban az $\text{Fe}(\text{OH})_3$ képlet az összetételt csupán közelítőleg írja le, minthogy a frissen leválasztott csapadék sztöchiometriája változó lehet. A csapadék öregedése során $\text{FeO}(\text{OH})$ keletkezik, amely hidroxo- és oxohidakat tartalmazó polimer. A hidrolízis során kolloidális köztitermékekkel számolhatunk, amelyeket szerves ligandumok (huminsavak) stabilizálhatnak. Becslések szerint a vasnak a folyókon keresztül a tengerekbe jutó globális anyagárama mintegy 10^3 Mt a^{-1} , amelynek több mint 95%-a adszorpciós képességgel rendelkező diszperziós kolloid formájában van jelen.

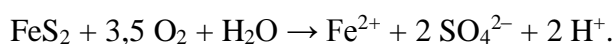
A $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oldhatósági szorzata ($\text{p}K_L = 38$, 25 °C-on) sokkal kisebb, mint a $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -é ($\text{p}K_L = 15,1$). Az előbbi megállapítás más vasvegyületekre (pl. foszfátok) is érvényes, ily módon az anaerob (redukáló) körülmények a felszíni vizekben, az üledékekben és a talajokban a vasionok, illetve a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -ionokkal csapadékot képező anionok mobilizációjához vezetnek. Oxigénnel telített vizekben a Fe^{2+} -koncentráció nagyon kicsi.

Természetes vizekben általában a Fe^{3+} -koncentráció sem túlságosan nagy. A következő reakcióból:



a Fe^{3+} -ionok koncentrációja a tengervízben ($\text{pH} = 8,1$) maximálisan $3 \cdot 10^{-11} \text{ mol l}^{-1}$ -nek adódik. Szerves ligandumokkal bekövetkező komplexképződés, továbbá a kolloidképzésre való erős hajlam miatt a valóságos koncentrációk azonban 10^{-6} – $10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ között változnak.

Vas(II)vegyületek ezzel szemben a földkéreg redukáló hatású tartományaiban fordulnak elő, ahol jelentős mennyiségű FeS_2 található. A pirit, illetve a fosszilis tüzelőanyagok pirittartalma levegővel és vízzel érintkezve lassan oxidálódik:



A képződött Fe^{2+} -ionok aerob körülmények között Fe^{3+} -ionokká alakulnak át. Ha természetes vizekben Fe^{2+} -ionok találhatók, akkor ez savak vagy szerves anyagok jelenlétére utal.

A vas az emberi civilizáció legismertebb, leggyakrabban használt féme. A világ nyersacéltermelése megközelítőleg 1000 Mt a^{-1} . A vas atmoszferikus dúsulási faktora 1-től csupán lényegtelen eltérést mutat, átlagos koncentrációja az atmoszférában $2\text{--}50 \text{ ng m}^{-3}$.

6.9.10. Az alumínium

Az alumínium a földkéreg harmadik leggyakoribb eleme, a litoszférában 8,8 %, a talajokban átlagosan 6,7 %-ban fordul elő. Oxidációs száma a különböző vegyületeiben +3. Elemi állapotban a természetben nem fordul elő, legismertebb ásványai a korund (Al_2O_3), a hidrargillit [$\text{Al}(\text{OH})_3$], az alumíniumszilikátok, a földpátok (pl. ortoklász (KAlSi_3O_8)). Az antropogén felhasználás tekintetében legnagyobb jelentőséggel a bauxit bír, amely főleg hidrargillitet és böhmitet (AlOOH) tartalmazó üledékes kőzet. Vízen oldott állapotban különböző hidroxidok formájában fordul elő.

Ipari felhasználása sokrétű a járműgyártástól az elektronikai iparig, köszönhetően elsősorban a könnyű és mégis szilárd szerkezetének, a jó megmunkálhatóságának és nem utolsósorban korrózió ellenállásának. Mindennapjainkban is szinte mindenütt jelen van, különböző vegyületeit az élelmiszerek előállításától a gyógyászatig széleskörűen alkalmazzák. A Földön az évente előállított alumínium mennyisége $30 \cdot 10^6 \text{ t}$, amely folyamatosan növekedik, ezáltal az Al okozta környezeti terhelés is fokozatosan nő.

Az atmoszféra háttér alumínium koncentrációja $0,005-0,18 \mu\text{g m}^{-3}$ között változik, erősen szennyezett ipari területen elérheti a $8 \mu\text{g m}^{-3}$ értéket is. A hidroszférában mért Al koncentráció értéke általában nem haladja meg a $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ értéket, azonban 5 pH érték alatt az oldott alumínium mennyisége jelentősen megnövekszik. Az óceánok semleges-enyhén lúgos kémhatásának kialakításában az Al alapvető jelentőséggel bír.

Dacára a talajokban lévő magas koncentrációjának, a biológiai anyagforgalomban betöltött szerepe csekély. Ebben elsősorban a különböző vegyületeinek rossz vízoldhatósága játszik szerepet. Az agyagásványok felületén adszorbeálódó Al-ionok fontos szerepet játszanak a talajok ionháztartásának kialakításában. Ez a folyamat savas közegben (pH 3,0-4,1) meglehetősen gyors, ami a szabad Al-ion koncentráció csökkenéséhez vezet, ugyanakkor a felület telítettségétől függvényében jelentős mobilizációt is eredményezhet. Az alumínium mobilitását elsősorban a közeg pH-értéke, illetve az oldott szerves anyagok, elsősorban a fulvosavak mennyisége határozza meg. Az alacsony pH értékű talajokban (pH < 5) az Al oldhatósága növekszik, ezáltal a növények számára a talajból történő felvehetősége megnő. A talajokból kioldható Al mennyisége ugyanakkor szoros összefüggésben van a foszforháztartással, ugyanis a foszforral gyakorlatilag vízoldhatatlan alumínium-foszfátot képez.

A bázikus pH értékű talajok esetén (pH $\geq 7,5$) az alumínium vegyületek oldhatósága szintén növekszik, ami az ún. alkalikus Al-toxicitás kialakulásához vezet.

Az erősen erodálódó trópusi talajok esetén a növények (pl. teacserje) Al felvétele extrém magas érték (> $2000-3000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) is lehet. Az állati szervezetek alumínium koncentrációja alacsony a rossz hatásfokú felszívódás miatt.

6.9.11. A szelén

A szelén oxidációs száma $-2 - +6$ között változhat, különböző redoxi reakciókban vesz részt. A szelén szelenid (Se^{2-}), elemi Se (Se^0), szelén-dioxid (SeO_2), szelenit (SeO_3^{2-}) és szelenát (SeO_4^{2-}), továbbá elemorganikus vegyületek pl. $[(\text{CH}_3)_2\text{Se}]$ formájában fordul elő. Meglehetősen ritka elem, nagyobb lelőhelyei nincsenek, ugyanakkor az ásványi szenek nagyobb koncentrációkban tartalmazhatják. Fő természetes forrásként a vulkáni tevékenységet, a kőzetek és ásványok mállását tartják.

A Se vegyületeit fotoelektromos cellákhoz (CdSe , Se^0), festégyártáshoz, gumigyártáshoz, üveg előállításához (Na_2SeO_3), inszekticidek gyártásához (Na_2SeO_4) használják fel. Különleges acél és rézötvözetekhez is széles körben alkalmazzák. Ipari mennyiségben a szelént a réz finomítás során keletkező iszapból állítják elő.

Az atmoszférában a szelénnek a SeO_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ a fő előfordulási formái. Ez utóbbi jellemzően mikrobiális tevékenység során termelődik ($3000 \text{ t}\cdot\text{év}^{-1}$). Az ásványi szenek szeléntartalmának elégekor keletkező szelén-dioxidot a szintén nagyobb mennyiségben jelenlévő kén redukálja elemi szeléné, ami az atmoszférában finom por formájában gyorsan visszaoxidálódik.

A különböző kőzetek Se koncentrációja $0,1-2,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. A talajok pH értéke és redoxi sajátosságai valamint szervesanyag tartalma határozza meg az előfordulási formát. A szelenid és az elemi szelén savas, redukáló és szervesanyag-gazdag közegben fordulnak elő. A fém-szelenidek, a Se-szulfid, és az elemi szelén oldhatatlanok, ezért biológiailag felvehetetlenek. A talajokban általában a szelenit és a szelenát az uralkodó forma. A szelenitek elsősorban a jelenlévő Fe-oxihidrátokon adszorbeálódva immobilizálódnak. A szelenát forma a jó vízoldhatósága révén biológiailag könnyen felvehető. A talajokban jelenlévő mikrobiológiai aktivitás miatt különböző szerves szelén vegyületek (Se-Cys, Se-Met, $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$) is előfordulnak. A talajokból történő növények általi szelénfelvételt lényegesen befolyásolja a szulfáttartalom. A túlzott mértékű SO_4^{2-} tartalmú műtrágyázás egyik következménye lehet a növények Se tartalmának csökkenése. A szulfát mellett a semleges-savanyú talajok magas vas és humusztartalma is gátló hatással van a növények Se felvételére.

A Se biológiailag aktív elem, fontos szerepet tölt be a szervezet aktív gyök elleni védekezésében a glutation-peroxidáz enzim alkotóelemeként.

6.9.12. A molibdén

A Mo viszonylag ritka elem, a környezetben nem található meg elemi állapotban. Vegyértéke +2 és +6 között változik, a molibdén-karbonilban $[\text{Mo}(\text{CO})_2]$ az oxidációs száma nulla. Előállítása a különböző molibdenit tartalmú ércekből lehetséges, legfontosabb ásványa a molibdenit (MoS_2). A molibdént acélötvözetekben, korroziógátlókban és festékekben használják más, toxikus fémek (pl. króm) helyettesítésére. Az acél szilárdságát nagymértékben növeli, ötvözetekének olvadáspontját emeli. A Mo katalizátorként, elektronikai alkatrészekben, speciális kenőzsírok adalékaként (MoS_2) is alkalmazzák.

A talajok molibdén ellátottsága általában megfelelő, azonban egyes területeken a hiányával, míg máshol a túlzott koncentrációjával kell számolni. A talajok SO_4^{2-} tartalma csökkenti a növények által felvehető mennyiséget.

A Mo élettanilag fontos elem, több enzim alkotóeleme. A növényekben nélkülözhetetlen nyomelem, a hüvelyesekben katalizálja a nitrogén megkötését. Magasabbrendű szervezetekben a csontképződést segíti elő, az egészséges fogazat kialakulásában nélkülözhetetlen.

A tengeri üledékek általában nagyobb koncentrációban tartalmazzák, mint a litoszféra. Antropogén hatásként a fémkohászat és a Mo-tartalmú nyomelem tápanyagpótlás a legfontosabb.

6.9.13. A réz

A réz elemi állapotban (termésréz) és +1, valamint +2 oxidációfokú vegyületeiben fordul elő a természetben. Vizes közegben a Cu(I)-ionok gyorsan (< 1 sec) diszproporcionálódnak Cu(II)-ionokká és elemi rézzé (Cu^0). Legismertebb ásványai a kalkocit (Cu_2S), a kalkopirit, a kuprit, a malachit, az azurit. Az emberiség által az egyik legrégebben használt fém. Napjainkban a vas és az alumínium után a harmadik legnagyobb mennyiségben előállított fém. Felhasználása rendkívül sokrétű köszönhető kitűnő tulajdonságainak. Nagyon jól vezeti az elektromosságot, így elektromos vezeték gyártására használják fel a legnagyobb mennyiségben. Alkalmazzák még különböző ötvözetek előállításánál, az elektronikai ipar is jelentős felhasználó, de üvegszínezékként is hasznosítják.

Az antropogén emisszió kapcsán a fémfeldolgozás, a széntüzelésből eredő és a mezőgazdasági eredetű terhelés a legfontosabb. A különböző kemikáliák alkotójaként jó gombaölő, baktericid tulajdonságát használják ki. Túlzott használata a talajokban zajló mikrobiális tevékenységet erősen gátolja.

A természetes forrásból az atmoszférába kerülő réz éves mennyisége 28 kt, míg antropogén hatás következtében 35 kt kerül a légkörbe. Az előbbi hányad főleg a légmozgás hatására a talajokból származó porokból, az erdőtüzekből, a vulkáni tevékenységből és a tengervíz permetből ered.

Az édesvizekben a Cu tartalom $4 - 10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ között változik, az óceánok átlagosan $3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ rézet tartalmaznak. Az atmoszférából a hidroszférába kerülő éves rézmennyiség eléri a 15 kt mennyiséget, ugyanakkor a bemosódással, hordalékkal bevitt mennyiség 1,5 Mt-t is

meghaladhatja. Az élővizekben a Cu leggyakrabban kelát vagy adszorbeált formában van jelen, a szabad Cu(II) tartalom általában alacsony, amit elsősorban a környezet pH-értéke és a redoxipotenciálja szabályozza. Óceánokban fotokémiai reakciók révén Cu(I)-ionok is keletkezhetnek. A Cu – hasonlóan a többi fémhez – az üledékben képes feldúsulni, koncentrációja elérheti az $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ koncentrációt.

A talajok réz tartalma széles határok között ($1\text{-}150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) változhat, átlagosan $20\text{-}30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ koncentrációban tartalmazza. A meszes talajok Cu tartalma $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, míg a vulkanikus kőzeten keletkezett talajok esetén elérheti az $55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ értéket is.

6.9.14. A stroncium és a cézium

A természetben előforduló stroncium túlnyomórészt a 88-as, a 86-os és a 87-es tömegszámú stabil stronciumizotópok meghatározott arányú keveréke. A Sr tizenegy stabil izotópja közül a ^{90}Sr 28,1 év felezési idejű izotóp a legjelentősebb. Ez utóbbi az urán maghasadása révén keletkezik, majd nagyenergiájú β -sugárzás ($E_{\text{max}} = 0,53 \text{ MeV}$) közben ^{90}Y izotóppá alakul.

Az elemek gyakorisági sorában a Sr a 21. helyet foglalja el. Legfontosabb ásványa a stroncionit (SrSO_4) és a cölesztin (SrCO_3). Átlagos koncentrációja a tengervízben $7900 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, az édesvizekben $70\text{-}80 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, a különböző talajokban pedig $280 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Antropogén felhasználása néhány speciális területre korlátozódik (különleges acélok előállítása, híradásterchnika, akkumulátor-ólomlemezek megszilárdítása, festékipar, pirotechnika). A viszonylag kis mennyiségben történő felhasználás miatt a biogeokémiai anyagforgalomban az emberi hatás elhanyagolható.

Biológiai hatása elsősorban a kalciumhoz való hasonlóságával magyarázható. A kalcium antagonistájaként beépül a csontokba és a vérképző szervekbe, majd az erős β -sugárzás roncsolja a környező szöveteket.

A *cézium* a legreaktívabb fém, színe ezüstfehér. A környezetben az előfordulási gyakorisága fele az óloménak. Leggyakoribb ásványa a pollucit és a lepidolit. A természetben a leggyakrabban a ^{133}Cs izotópja fordul elő, diagnosztikai alkalmazásra a ^{137}Cs izotópot használják, melynek felezési ideje 30 év.

Antropogén felhasználása a fényelektromos cellákban és a videokamerák gyártásában terjedt el, lévén jó fotoelektromos tulajdonságú anyag.

7. A természeti környezet antropogén terhelése

A természet az általa létrehozott anyagok lebontására ugyanolyan gondot fordít, mint előállításukra. A termelés örömétől elragadtatott ember még nem tart itt.

FREDERIC VESTER

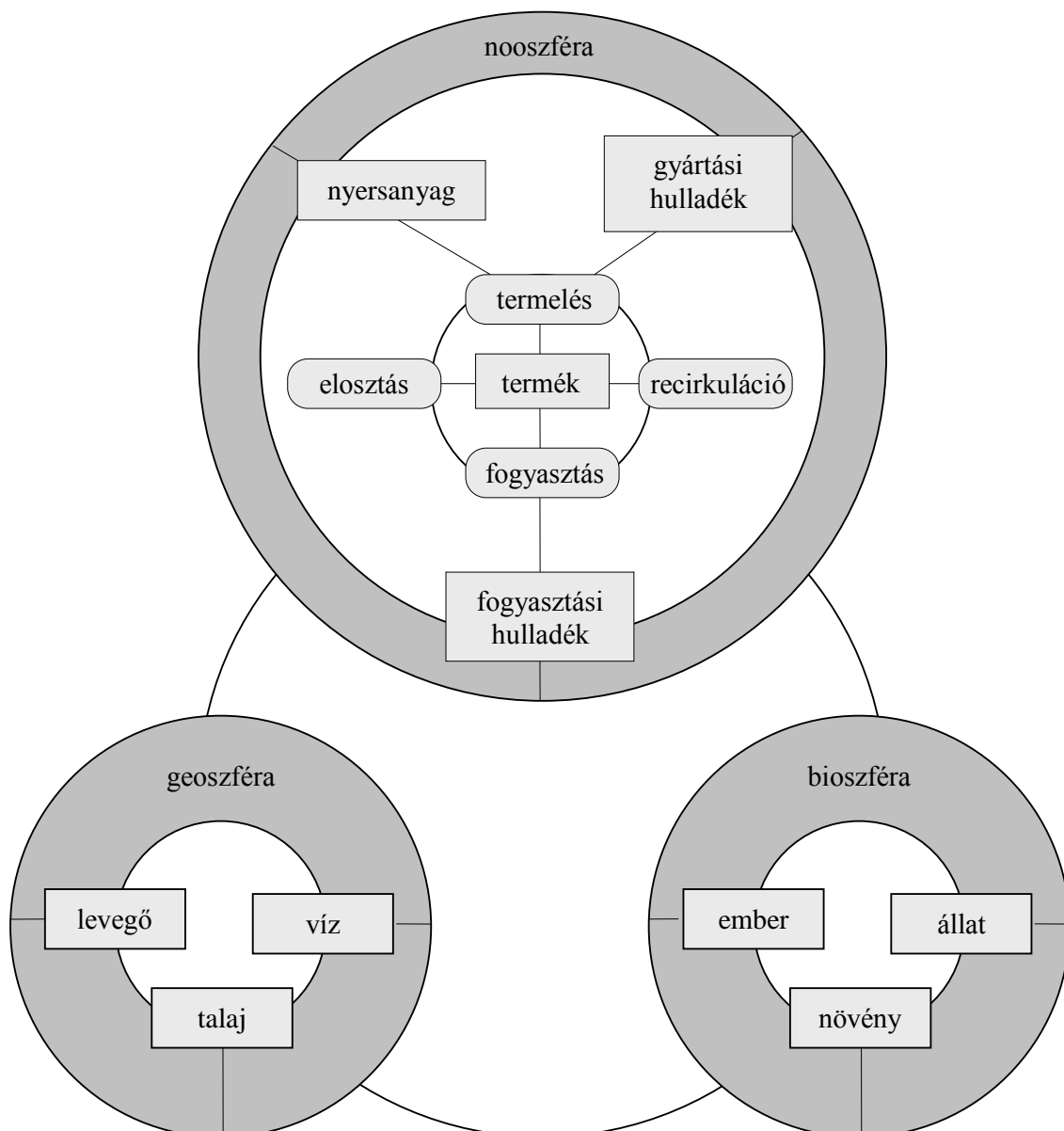
7.1 Az emberi tevékenység hatása a biogeokémiai körfolyamatokra

Az emberi társadalom – fejlődése során – hatalmas tudományos, technikai és szociális eredményeket ért el, s a Föld nyersanyag- és energiaforrásait civilizációs struktúrájának kiépítésére lenyűgöző módon használta fel. Ezen munka során – a többi között – megtanulta, hogy mi módon termelje ki, készítse elő és nemesítse a nyersanyagokat. Az addig csak a természetben előforduló kémiai vegyületek egész sorát ma már technikai méretekben állítja elő, és olyan természettől idegen anyagok millióit szintetizálja, amelyek speciális tulajdonságokkal és alkalmazási területtel rendelkeznek. Mindez – természetesen – nem maradt hatás nélkül a természeti környezetre, hanem elvezetett a kémiai elemek biogeokémiai körforgásának felgyorsításához, a legkönnyebben kitermelhető nyersanyagtelepek kimerüléséhez, az elemelőfordulások eloszlásának megváltozásához, miközben hulladékok hatalmas mennyisége keletkezik, amelyek elhelyezkedését és mozgását a bioszférában, továbbá a biológiai rendszerekre való hatását sok tekintetben nem tudjuk egyértelműen megítélni. Az emberi aktivitás kapcsolatát a biológiai és geológiai rendszerrel sematikusan a **87. ábra** mutatja be.

Az anyagi termelés mai szintje azt kívánja, hogy a Föld nem regenerálódó – vagy legalábbis rövid idő alatt nem regenerálódó – erőforrásaiból évente mintegy 10^5 Mt anyagot használjunk fel. Ennek a roppant anyagmennyiségnek egy része vagy az abból technikai átalakítással és megmunkálással keletkező termékek a társadalom számára közvetlenül nem hasznosíthatók, s *hulladékként* jelennek meg (**47. táblázat**). Mindkét tényező lokális, regionális és globális léptékben a természetes anyagkörforgás és energiaáramlás intenzívvé válását okozza, ami a létező ökológiai rendszereket tekintve szükségképpen bizonyos konzekvenciák levonásához vezet. Ha a biogeokémiai körfolyamatokban működő ellenőrző és átalakító mechanizmusok

kapacitását és ezzel a körfolyamatok kompenzálóképességét túllépjük, az ökológiai rendszerek működése hosszú távon vagy éppen irreverzibilisen is megváltozhat.

Az elmondottak alapján a *környezetszennyezést* tehát úgy definiálhatjuk, mint az ökológiai rendszerek dinamikus egyensúlyának megzavarását vagy megszüntetését, amelyet az emberi tevékenység kapcsán a kritikusnál nagyobb energiaáram, továbbá természetes vagy természetidegen anyagok túlzottan nagy mennyisége idéz elő. Az emberi munka a nyersanyagkinyerés, az energiatermelés és a természeti környezet



87. ábra. Antropogén szennyezőanyagok a környezetben (Möller)

47. táblázat. A hulladékok globális mennyisége 1980-ban (Emons és Kaden)

Hulladék	Mennyiség (Mt a ⁻¹)
gáz-halmazállapotú szennyezések	19 000
égésfolyamatokból és olvadékképződésből	
származó szilárd hulladékok szilikátos hamu	5 000
sók	300
ócskavas	250
műanyagok	50
textil- és bőrhulladékok	25
hulladékpapír és -karton	250
fa	260
mezőgazdasági hulladékok	14 000
élelmiszeripari hulladékok	80
iszapok és szennyvizek	500
fekália	2 000

közötti kölcsönhatást fokozta. Az antropogén anyagkinyerés és -átalakítás majdnem minden esetben több végtermékhez vezet, amelyek az adott eljárásnak nem valamennyien szükségképpen céltermékei, vagy olyan tömegben keletkeznek, hogy a fogyasztási struktúra által megkívánt mennyiségektől többé-kevésbé egyértelműen elkülöníthetők, így pl. az ember által a legnagyobb mennyiségben végrehajtott kémiai reakció, a fosszilis tüzelőanyagok (ásványolaj, szén, földgáz) elégetése energia-előállítás céljából kényszerítő erővel vezet a kémiailag ma még alig hasznosítható ekvivalens mennyiségű szén-dioxid képződéséhez, továbbá a veszélyes kén-dioxid nem tervezett, oly mértékű szabaddá válásához, amely nagyobb tömegű, mint a világ kéniparának nyersanyagszükséglete.

A tudományos és technikai haladás által megnyílt új lehetőségek megengedik, hogy a hulladékok kezelését mint stratégiai célt fontossági sorrendben a következők szerint ragadjuk meg: legfontosabb feladat a hulladékmentes technológiák kifejlesztése, ennek hiányában a hulladékok újrafelhasználása és csak végső esetben a hulladékelhelyezés. A kémiai iparok számára a 20. század végén meghatározó koncepcióvá vált a hagyományos nyersanyagok minél hatékonyabb felhasználása, s ezzel szoros kapcsolatban a hulladékszegény, illetve hulladékmentes eljárások kidolgozása, ami eleve anyagtakarékos, erőforrás-kímélő és gazdaságilag hatékony technológiák megteremtését teszi lehetővé.

Fejlett gazdaságokban a keletkező hulladékok nagy részét már ma is *másodnyersanyagként* hasznosítják, szorgalmazva ezzel az anyag és energia visszaforgatását és *zárt anyagkörfolyamatok* kiépítését. Ezt a tendenciát a nyersanyag-előkészítés és -dúsítás modern technológiáinak kifejlesztése, továbbá a másodnyersanyagok hasznosítása egyre hatékonyabb lehetőségeinek megtalálása mindinkább alátámasztja.

Szigorú értelemben véve minden természetes eredetű vagy ember által szintetizált anyag része lehet egy ökológiai rendszernek, tehát velük kapcsolatban első közelítésben a környezetkemikália elnevezést használhatjuk. Kémiai szempontból káros anyaggá csak akkor válnak, ha olyan mennyiségben és koncentrációban fordulnak elő, hogy az ember számára veszélyt jelentenek, állatokat és növényeket károsítanak vagy a természeti környezetet és annak evolúcióját szétrombolják. Ez azt jelenti, hogy gyakorlatilag valamennyi kemikália a szóban forgó ökológiai rendszer által elviselni képes koncentrációtartományon kívül – rendszerint fölülte – káros anyaggá válhat, különösen akkor, ha hatásuk additív úton vagy szinergikusan felerősödik.

Jellemző hatásuk szerint a káros anyagok a következő csoportokba sorolhatók:

- *mérgező anyagok* (zavarják vagy megakadályozzák az anyagsere-folyamatokat, az enzimek blokkolása vagy a biológiai membránok megtámadása révén),
- *teratogén anyagok* (az embrionális fejlődést károsítják, az utódoknál születési hibák lépnek fel),
- *mutagén anyagok* (az öröklődési információk irreverzibilis megváltoztatása),
- *rákkeltő anyagok* (a genetikai rendszer megváltoztatása következtében karcinogén megbetegedések lépnek fel).

Az élet minden formájának megőrzése és fennmaradása a szerves építőkövek folytonos újrafelhasználásához és a szerves szubsztrátumok folyamatos mineralizációjához kapcsolódik. A mesterséges szerves anyagokból évente globálisan 200–300 Mt-t állítanak elő, ami a biológiai úton képződő növényi massa mintegy 0,2%-ának felel meg. Regionálisan pl. az északi félteke ipari országaiban szintetizált szerves vegyületek mennyisége ($50 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, illetve $150 \text{ kg a}^{-1} \text{ fő}^{-1}$) viszont csaknem eléri a fotoszintézis útján létrejövő biomassza 20%-át. A természetes úton létrejövő anyagok biokémiai úton elbomlanak, és ezzel a körforgásban való ismételt részvételük lehetővé válik. Ezzel ellentétben biológiailag aktív, természetidegen anyagok, amelyek gyakran jelentős perzisztenciával rendelkeznek, az ökológiai rendszerekben feldúsulnak. *Perzisztencián* egy kémiai vegyület tartózkodási idejét értjük a természeti

környezet jól körülhatárolt régiójában. Nagysága adott körülmények között a biokémiai lebomlás sebességétől függ. A nagy perzisztenciával rendelkező anyagok az ökológiai rendszerek adott szubrégióiban feldúsulnak. Mindenekelőtt az organismusok rendelkeznek azzal a képességgel, hogy környezetkemikáliákat részben vagy teljes egészében felvegyenek (*biológiai*)

48. táblázat. Az antropogén szennyező anyagok forrásai és hatásuk

Szennyező anyagok	Források	Hatás
por	energia-előállítás, nagy hőmérsékletű folyamatok, közlekedés	az albedo megnövelése, szennyeződés, ködképződés káros hatás az élőlényekre
szennyező gázok	energia-előállítás, anyagátalakító iparágak	melegházhatás, ózonfogyasztás, füstköd, savas ülepedés, toxikus hatás
fémvegyületek	energia-előállítás, fémkohászat, közlekedés, felületkezelés	akut és krónikus mérgezés, bioakkumuláció
savak/bázisok	anyagátalakító iparágak	pH-változás
szervetlen növényi tápanyagok	műtrágyaipar, mezőgazdaság	eutrofizáció, oxigénfogyasztás
sók	sóbányászat, szénbányászat, kémiai iparok	a felszíni édesvizek elsózása
peszticidek	kémiai iparok, mezőgazdaság	toxikus hatás, a perzisztens vegyületek akkumulációja
tenzidek	ipar, háztartások	oxigénfogyasztás, habképződés, a felszíni vizek terhelése
szerves vegyületek olajok	anyagátalakító iparok ásványolaj-kitermelés, -szállítás és -feldolgozás, petrolkémia, közlekedés	oxigénfogyasztás feldúsulás a vizek felszíni rétegében, a gázcserélődés akadályozása
színezékek, műanyagok, oldószerek	anyagátalakító iparok, feldolgozóipar, háztartás	oxigénfogyasztás, a felszíni vizek szennyezése
radionuklidok	atomtechnika, atomfegyverek	α -, β -, γ -sugárzás, a biomakromolekulák elbontása, az élőlények károsítása
hulladék	ipar, bányászat, háztartás, szennyvíziszap	területek elfoglalása, kultúrtájak károsítása
meddő	bányászat, érckitermelés	erózió, kultúrtájak károsítása
patogén csírák		egészségkárosítás
vegyi fegyverek	vegyi fegyverek gyártása	extrém toxicitás, tömeges mérgezés

hosszú élettartamú), s ennek révén azok koncentrációját az őket körülvevő szerves környezetéhez képest több nagyságrenddel megnöveljék (*bioakkumuláció*). Ez a hatás a tápláléklánc mentén fokozódik, és a koncentráció újabb megsokszorozódásához vezet (*biomagnifikáció*). A **48. táblázat** a káros, antropogén anyagok legfontosabb csoportjait foglaltuk össze, továbbá megadtuk keletkezési folyamataikat és feltüntettük jellegzetes hatásukat is.

A tömegmegmaradás törvényének alkalmazása a természetes és mesterséges körfolyamatok anyagmérlegére, meglepő különbségeket tesz nyilvánvalóvá az egyes elemek globális körforgásába való emberi beavatkozás mértékét illetően. A káros anyagok lokális kibocsátása szélsőséges esetben környezeti katasztrófát idézhet elő. Ipari régiókban az antropogén energiaáramok intenzitása a biotikusnak többszöröse lehet.

A bioszféra egyes régiói között zajló állandó anyagcsere és ezáltal az egyes régiók összekapcsolódása következtében a káros, antropogén anyagok több szférában fejtik ki hatásukat. Mégis, mivel a legtöbb esetben megfigyelhető, hogy a hatás szempontjából az egyik vagy másik szférának meghatározó szerepe van, az emberi beavatkozás következményeit célszerű a globális szférák – atmoszféra, hidroszféra, pedoszféra – szerint vizsgálnunk.

7.2. Antropogén szennyező anyagok az atmoszférában

Az atmoszféra oly mértékű öntisztulási potenciállal rendelkezik, amely a természetes eredetű szennyező anyagok lebontására és átlagos terhelés esetén a stacionárius állapot fenntartására elegendő. Az emberi aktivitás következményeként azonban – mindenekelőtt az anyagátalakítási, továbbá a közép-, illetve nagy hőmérsékletű folyamatok eredményeként – az atmoszférába irányuló anyagáram jelentősen megnövekedik. Ilyen körülmények között, az öntisztulási kapacitás túllépésével maradandó változások jönnek létre.

*Emisszió*n a szennyező anyagok kilépését értjük pontszerű vagy nagy felületű forrásból az atmoszférába. Az anyagkibocsátás természeti és antropogén forrásból egyaránt lejátszódhat. *Immisszió*nak azt a folyamatot nevezzük, amelynek során a szennyező anyag egy ökológiai rendszerbe belép, és ennek következtében a rendszer biotikus és abiotikus tényezőire hatást gyakorol. Az immissziós hatások a transzportfolyamatok következtében az emissziós forrásoktól olykor jelentős távolságban is érzékelhetők.

Az atmoszférába jutó szennyező anyagokat – a szemcseméret függvényében – kolloidális (porok, illetve aeroszolok) és molekuláris (gázok, illetve gőzök) dimenziójú anyagokra osztjuk.

7.2.1. Porok és aeroszolok

A *por* finom eloszlású szilárd anyag, amelyet a légmozgások diszpergálnak és szállítanak. Jellemzésére kémiai és ásványtani összetétele, továbbá szemcseméret-eloszlása szolgál. Antropogén poremisszió számos ipari folyamat kísérőjelensége; a forrásokat, a por milyenségét és összetételének főbb adatait a **49. táblázat** foglalja össze.

49. táblázat. Antropogén porok forrásai, fajtái és fő alkotórészei

Forrás	Fajta	Fő alkotórészek
energia-előállítás	pernye, korom	SiO ₂ , 2 CaO·SiO ₂ , CaO, CaSO ₄ , CaCO ₃ , szén, kalcium-aluminátok
szénfeldolgozás	szénpor	szén
fémkohászat	szálló por	fém-oxidok, fémek, adalékanyagok, ércpor
kémiai iparok	ipari porok	szulfát, klorid, foszfát, kokszipor, CaO, fém-oxidok, műanyag szemcsék
építőanyag-ipar	szálló por	cement, mész, salakrészecskék
üvegipar	szálló por	kvarc, szilikátok, fém- és nemfém-oxidok
közlekedés	szálló por	olaj-, korom- és gumimaradványok, szénhidrogén aeroszolok, ólomvegyületek
mezőgazdaság	műtrágya-, termés- és tápanyag szálló por	műtrágya, növényvédő szerek
fafeldolgozás	fűrészpor	cellulóz
textilipar	a szálanyagok pora	pamut, műanyag

Az *aeroszolok* a levegőben lebegő, finom eloszlású, kolloidális dimenziójú ($d_p < 1 \mu\text{m}$) részecskék, amelyek metastabilis képződmények, primer módon nem ülepednek, azonban kondenzációs magként felhő-, illetve csapadékképződést idéznek elő. Az aeroszol kifejezés jelenthet gázban diszpergált szilárd és/vagy folyadék halmazállapotú részecskéket. A *füst* megnevezést csak akkor használhatjuk, amikor gázban eloszlott szilárd részecskékről van szó. A *köd* elnevezés folyadékcseppeknek gázban való diszperzióját jelenti.

Az ipari forrásokból származó globális por- és aeroszol-emissziót mintegy 200 Mt a⁻¹-re becsülik. A részecskéket osztályozhatjuk a szerint, hogy élő vagy élettelen anyagról van szó. Élő anyagnak tekinthető részecskék a baktériumok, gombák, spórák, míg élettelen részecskék, pl.

a korom, por, tengeri só, stb. Ebben a fejezetben, továbbiakban csak az élettelen részecskék tárgyalására kerül sor.

A részecskék eredetét tekintve beszélhetünk elsődleges (valamilyen folyamat során közvetlenül részecske képződik, pl. kondenzáció, erózió) és másodlagos részecskékről (a részecskék gázhalmazállapotú anyagokból képződnek).

Az atmoszféra részecske szennyezése az alábbi okok miatt érdemel figyelmet.

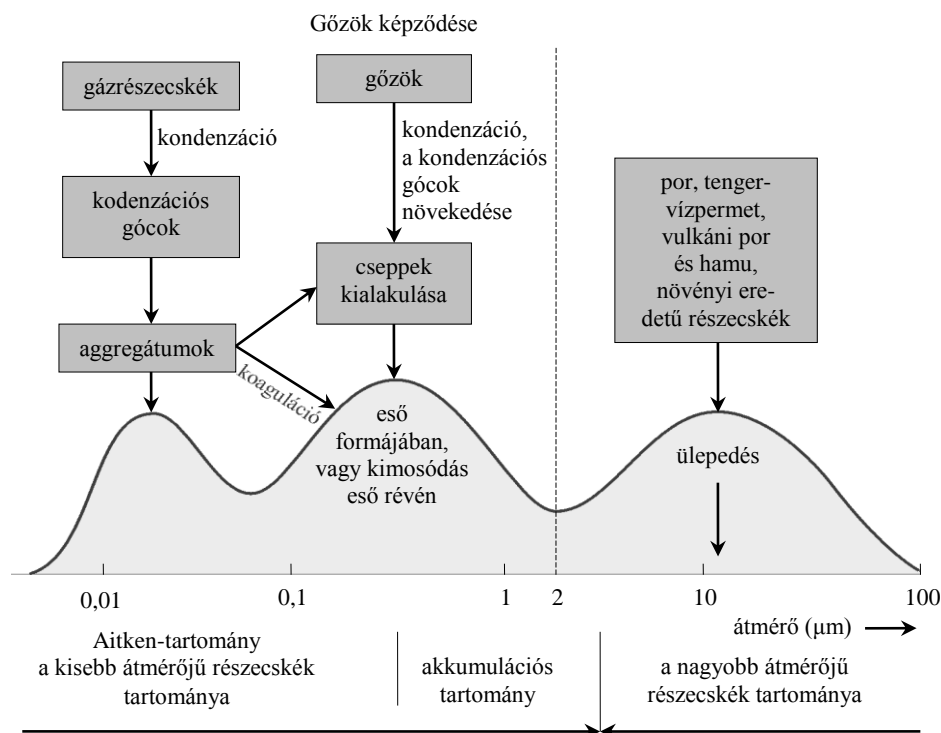
- Számos részecske mélyebben hatol be a légzőrendszerbe, mint a gázhalmazállapotú szennyezők. Ennek az oka, hogy belélegzéskor mindazon részecskék, amelyek méretüknél fogva gyakorlatilag nem ülepednek, ugyanakkor nagyobbak, mint a molekulák, az áramlás irányára merőleges, Brown mozgásból származó sebességkomponensük kisebb, mint a molekuláké, így a nedves nyálkahártyát csak később érkezik el, azaz mélyebbre jutnak el, mint a molekulák.
- Bizonyos részecskék fokozzák a gázhalmazállapotú légszennyezők toxicitását. Az előbb említett mérettartományba eső részecskék felületére adszorbeálódva a kén-dioxid, nitrogén-dioxid stb. sokkal mélyebbre tud behatolni a légzőrendszerbe.
- A részecskék növelik az atmoszféra zavarosságát csökkentve a láthatóságot és korlátozzák a napsugárzás melegítő hatását is.
- A gázhalmazállapotú anyagokból gyakran képződhetnek szilárd részecskék. Az ammóniából és kén-dioxidból ammónium-szulfát részecske is képződhet, így az ammónia és a kén-dioxid a részecskeképződés prekurzorainak tekinthetők.

A részecskék mindegyike, mérettől függetlenül végül a földfelszínen fejezik be pályafutásukat. Eltérés csak az atmoszférában való tartózkodási időben van, amely erősen függ a részecske méretétől. A talajra való érkezés két lehetősége a *száraz kiülepedés* és a *nedves kicsapódás*. a száraz kiülepedésre csak a 10 μm -nél lényegesen nagyobb részecskék esetén van remény. Kis ülepedési sebességeknél a troposzféra folytonos légáramlatai miatt a talajra érkezés valószínűsége igen kevés. Száraz kiülepedéssel a részecskék közelítőleg 20 %-ka távozik az atmoszférából.

A nedves kicsapódás valószínűsége ($\approx 80\%$) lényegesen nagyobb. Ennek két változata ismert a kimosódás és a kihullás kondenzációs magképzőként. Az első esetben a részecskét a földfelszín irányába mozgó esőcsepp befogja és a levegő részecsketartalma jelentősen csökken.

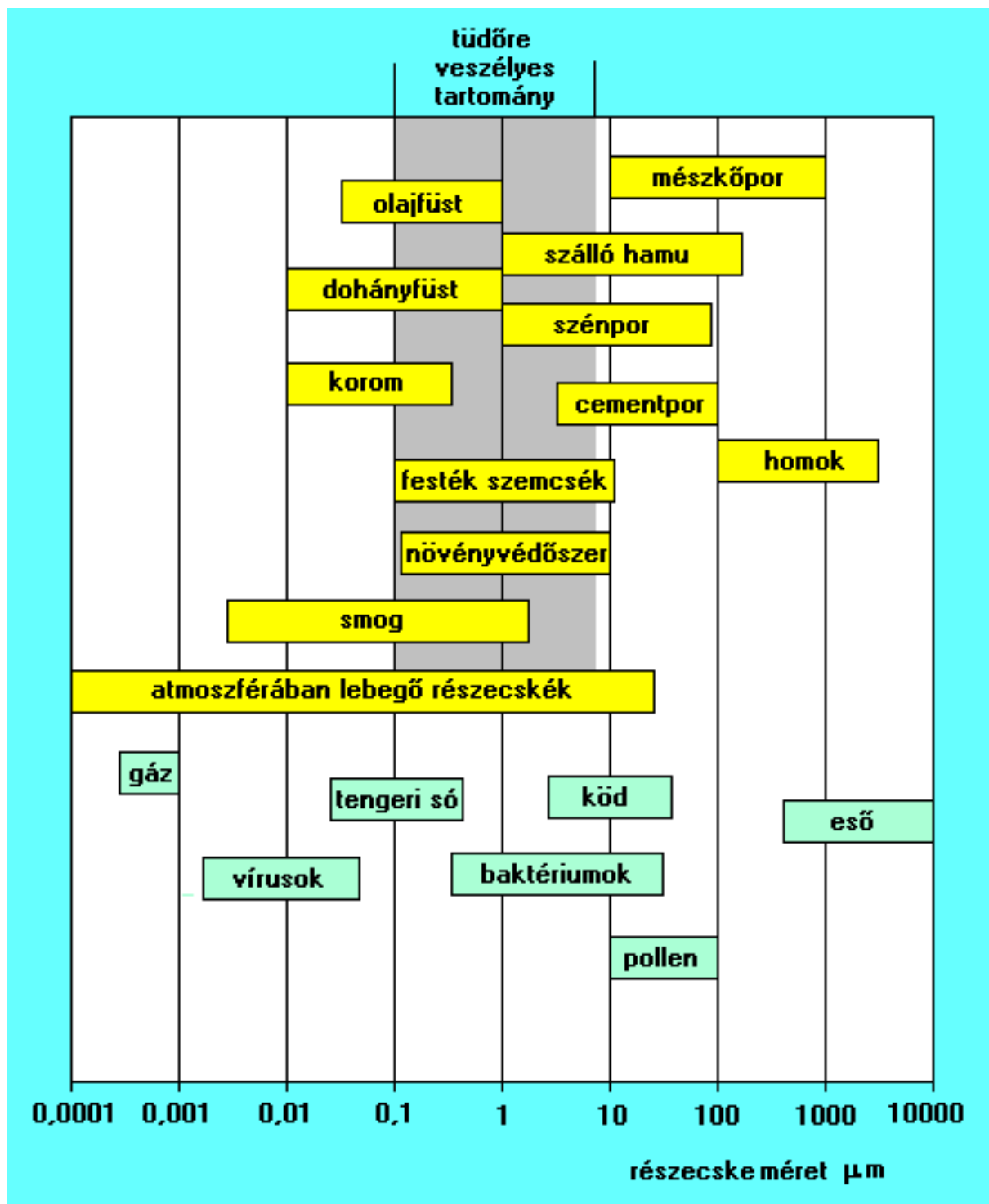
Ilyen módon azonban csak a $0,1 \mu\text{m}$ -nél nagyobb részecskék fogódnak be, a $0,1 \mu\text{m}$ -nél kisebb részecskék koncentrációja nem változik. Ugyanakkor a vízgőzzel túltelített légtérben heterogén kondenzációt indítanak el, így ezek a részecskék jelentős szerepet játszanak a felhő, illetve az eső képződésében. A részecskék távozása egy ködszemcse, majd egy esőcsepp kialakulásán keresztül valósul meg.

Az atmoszférában lévő mikroszkopikus részecskék méret szerint három jellemző nagyságrendbe oszthatók, melyek keletkezésüket és viselkedésüket tekintve egymástól különböznek (88. ábra, WHITBY). Az ún. Aitken-féle tartományba ($d_p < 0,3 \mu\text{m}$) sorolható részecskék kondenzációs magokat képeznek, amelyek gázmolekulaként mozognak, vagy adott felületen megkötődnek. Kondenzációs folyamatokban keletkezhetnek és nagyobb részecskéken való adszorpció révén távoznak az atmoszférából. Az ún. akkumulációs tartományba eső ($0,3 \leq d_p/\mu\text{m} \leq 3,0$) szemcsék kisebb részecskék koagulációja révén jönnek létre, transzportjuk a Brown-féle mozgás útján történik, s az atmoszférából felhő-, illetve csapadékképződés során távoznak (rain-out, wash-out). Tartózkodási idejük gyakran sokkal kisebb annál, hogysen az atmoszférában uralkodó körülmények között nagyobb méretű részecskékké aggregálódnak. Az ún. durva szemcseméret ($d_p > 3 \mu\text{m}$) tartományába olyan részecskék tartoznak, amelyek makroszkopikus testek mechanikus aprózódása révén jönnek létre; az atmoszférából ülepedési folyamatok során távoznak.



88. ábra. Az atmosféra por- és aeroszoltartalmának részecskeméret szerinti osztályozása (Whitby)

Az atmoszférában megtalálható részecskék méreteivel kapcsolatban a **89. ábra** segítheti a tájékozódást.



89. ábra. Részecskék mérettartománya

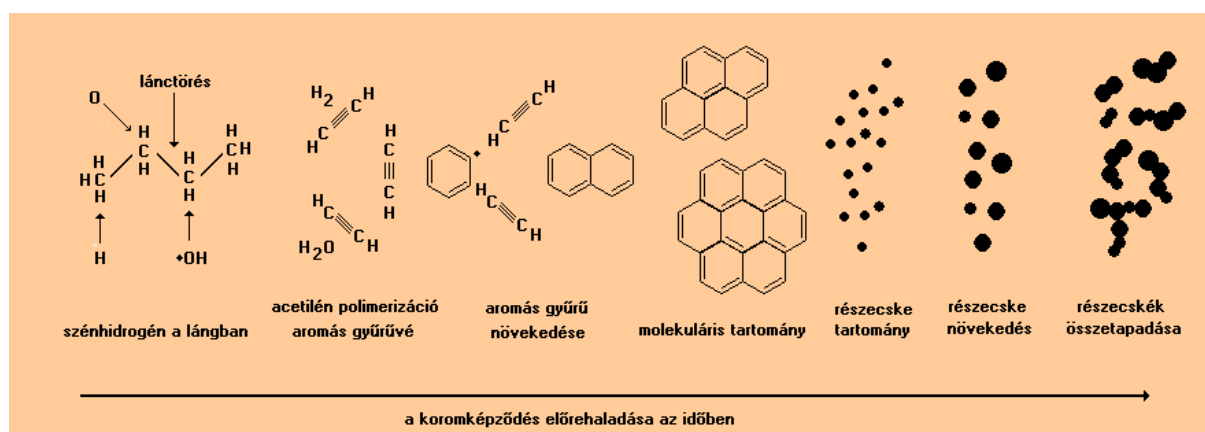
A részecskék képződése

A részecskék anyagi minősége és képződésük folyamata jelentős mértékben függ az emissziós forrástól. A forrás sok esetben eleve meghatározza a részecske anyagi minőségét. A részecskék gyakran több összetevőből állnak, pl. korom, hamu.

Korom

Széntartalomban dús (55-80 %) 10-80 nm-es részecskék agglomerátumai, amelyek mérete 10µm-nél is nagyobb lehet. A szénen kívül a felületükre kondenzálódott, adszorbeálódott szénhidrogéneket (pl. rákkeltő policiklusos aromás szénhidrogéneket), kén és nitrogén tartalmú vegyületeket, nyomelemeket tartalmaznak.

A széntartalmú anyagok égése során gyakran képződik korom a kérdés csak az a lángban lesz e elegendő idő és oxigén, hogy a képződött korom elégjen. A **90. ábra** a koromképződés időbeli, egyszerűsített folyamatait kívánja szemléltetni.



90. ábra. A koromképződés folyamata szénhidrogének égése során.

A szénhidrogén vegyület a lángban fokozatosan szegényedik hidrogénben és dúsul oxigénben. A termikus lánctörések és hidrogénvesztés során acetilén képződik. Az acetilén molekulák aromás gyűrűvé kondenzálódhatnak és az induló aromás gyűrűre történő további acetilén polimerizáció során egyre nagyobb méretű policiklusos aromás szerkezetek alakulnak ki. Ezek az egységek már nemcsak a felületükön növekednek, hanem összetapadva alkotják a korom részecskéket. A koromképződés kezdeti szakasza megegyezik a korábban tárgyalt policiklusos

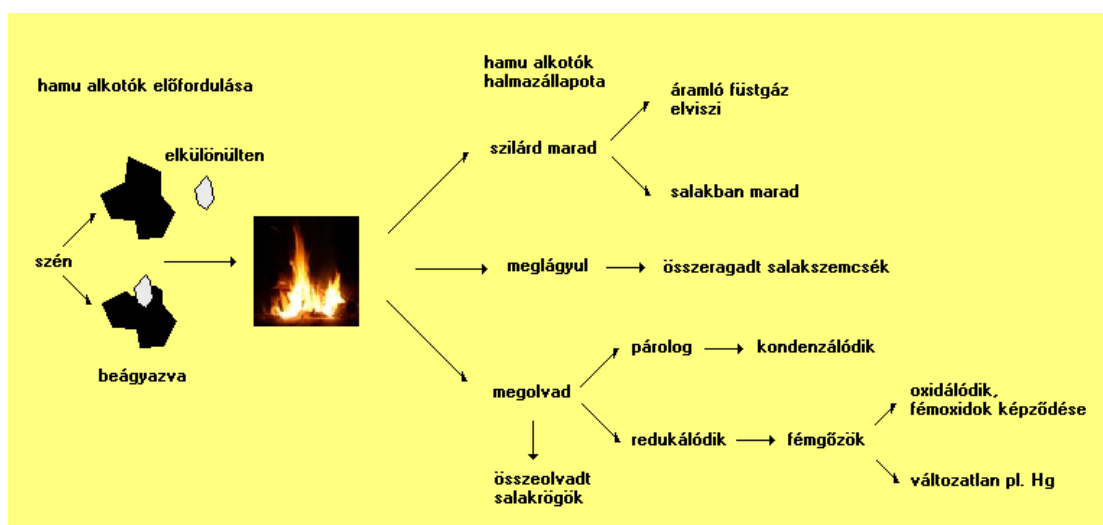
aromás szénhidrogénekével, így nem véletlen, hogy a korom részecskék jelentős mennyiségű karcinogén hatású PAH vegyületeket is tartalmazhatnak.

Hamu

Elsősorban a széntüzelés, különösen a szénpor tüzelésű kazánok felelősek a hamu részecskék emissziójáért. A tüzelőanyag még nem tartalmaz hamut, hamu csak az égés során a hamuképző alkotókból képződnek. A széntüzeléskor képződő savas jellegű hamualkotók a szilícium-dioxid és alumínium-oxid, bázikus jellegű alkotók a kalcium-oxid, vas-oxid, magnézium-oxid. A biomassza tüzelésnél igen jelentős hamualkotó a kálium-oxid és a szilícium-dioxid.

A hamuképző alkotók lehetnek a tüzelőanyagtól elkülönülő egyedi szemcsék, vagy az éghető anyagba beágyazódott részecskék, amelyek égéskor eltérően viselkednek (**91. ábra**).

Az egyedi ásványi szemcsék gyorsan elkülönülnek, megolvadnak, párolognak, a füstjárat hidegebb helyein a füstgázban vagy szilárd felületen (pl. hőcserélő csövei) amorf vagy kristályos formában megszilárdulnak.



91. ábra. A hamualkotók előfordulása és átalakulásai az égés folyamán a tüztérben

A tüzelőanyagba beágyazódott szemcsék a tüzelőanyag fogyásával koncentrálnak majd megolvadnak. Fémoxidokból a fém elemi formában párologhat el, mivel a széntartalom elemi fémmé redukálja az oxidokat. A füstgázban a fémek azonban ismét oxidálódnak, a kis részecskék összetapadnak.

50. táblázat. A fémek ún. mobilizációs tényezője Galloway szerint. (Az atmoszférába irányuló antropogén anyagáram viszonya a természetes anyagáramhoz)

Fém	Mobilizációs tényező
Pb	100
Ag	83
Mo	45
Sb	39
Zn	23
Cd	19
Cu	13
Sn	8
Se	5
As	3
V	3
Ni	3
Cr	2
Co	0,7
Mn	0,5
Hg	0,4

Az aeroszolok és porok kémiai összetétele erősen függ a közepes részecskemérettől. Bennük a fő oxidkomponensek a következők: SiO₂, Al₂O₃, CaO.

Az atmoszférában lévő aeroszolok erősen szennyezett területek fölött a finom eloszlású részecskék tartományában ($d_p < 3 \mu\text{m}$) 25–50%-nyi ammónium-szulfátot tartalmaznak, ami semlegesítési folyamatok következtében jön létre. A porok és aeroszolok fém nyomelemeinek hatása toxikológiai szempontból igen kifejezett. Koncentrációjukat a fémvegyületek illékonyága szabja meg. Ha a fémekre ún. *mobilizációs faktort* határozunk meg, ami nem más, mint az antropogén anyagáram viszonya a természetes anyagáramhoz (**50. táblázat**), akkor a könnyen mobilizálható fémek (Cd, Pb, Zn, Cu, Sb) a kisméretű ($d_p < 0,25 \mu\text{m}$), a nehezebben mobilizálhatók (Fe, Mn, Cr) pedig a nagyobb szemcsékben ($d_p > 2 \mu\text{m}$) dúsulnak fel.

A porok és aeroszolok a nehézfémek előfordulásának legfontosabb lelőhelyei az atmoszférában. Ezen fémek közül néhánynak származási helyét és a hatását a **51. táblázat** adjuk meg. A levegő ezen szennyező anyagai az ökológiai rendszereket.

51. táblázat. Az atmoszféra fémszennyezésének forrásai és hatásuk

Fém	Forrás	Hatás
Ni	ásványolaj- és szénfeldolgozás	belégzés esetén karcinogén hatás
Be	szénfeldolgozás, nukleáris technológia	akut és krónikus mérgezés
B	szénfeldolgozás, üveggyártás	nagyobb koncentrációk esetén mérgező
As	szénfeldolgozás, biocidok és detergens előállítás	mérgező
Se	szén- és kénkémia	mérgező és karcinogén hatás
Hg	kémiai ipar, elektrotechnika	erősen toxikus
V	ásványolajipar, kémiai ipar(katalizátorok)	mérgező
Cd	szénfeldolgozó ipar, nemvasfémek metallurgiája	anyagcsere zavarok, vesekárosodás, enzimblokkoló hatás
Pb	közlekedés, festékek	krónikus mérgezés
Cu	füstgázok, fémkohászat	mérgező
Mn	bányászat, ipar	
Cr	galvántechnika	karcinogén (Cr(VI))
Ag	fényképészet	bőrelszíneződés
Zn	kohászat, füstgázok	a biológiai rendszerek működéséhez alapvetően szükséges, nagyobb koncentrációk esetén káros

különböző módon terhelik meg. Elsőként említhetjük, hogy az albedo megnövekedik, és ez azt jelenti, hogy éves átlagban globálisan a napsugárzás mintegy 0,4%-os csökkenésével számolhatunk, amihez még a ködképzésre való hajlam fokozódása járul. A porokban és aeroszolokban lévő vegyületek kémiai és mechanikai hatásuk révén károsítják az organizmusokat, de az abiotikus környezet adott részeit is. A talajfelszínre való lerakódás a talaj pH-jának megváltozását eredményezheti (az energiatermelés kapcsán keletkező +hamu alkalikus), ezen az úton a növények felületén toxikus vegyületek halmozódhatnak fel (nehézfémek, kondenzált aromás vegyületek). Az emberre gyakorolt hatás is sokrétű.

Az emberi szervezetbe bejutó részecskék lehetnek önmagukban toxikusak, vagy tartalmazhatnak adszorbeált toxikus anyagokat. A káros hatás jelentős mértékben méretfüggő. A **89. ábra** feltüntetett 0,1-7 µm részecske-tartomány azért jelent veszélyt a tüdőre, mert az ilyen méretű részecskék jutnak el a légző rendszerünk legmélyebb pontjáig a légúti nyálkahártyáig. A 7 µm-nél nagyobb részecskék nagy része már az orrban megkötődik vagy a légcső felső részén rakódik le. Ezen a részen a légcső falát azonban olyan csillószőrök borítják, amelyek a lerakódott részecskéket állandó mozgásuk segítségével a garatba továbbítják. A légúti nyálkahártyákban azonban ilyen öntisztító mechanizmus nincs, az ideig lejutó és lerakódó részecske a légúti nyálkahártya gázcsere membránjának felületén telepszik

meg. A növekvő részecske fedettség csökkenő oxigénfelvételt eredményez, amely a bányászok szilikózis nevű betegségének a fő oka. A dohányzásnak tulajdonítható tüdőrákos megbetegedések is a légúti csőcskában lerakódott karcinogén hatású policiklusos aromás vegyületeket is tartalmazó kátrány kondenzátum részecskék okozzák. Egy csésze fekete kávé vagy faszélen sült hús PAH koncentrációja nagyobb, mint a cigarettáé, de az emésztőrendszeren keresztül viszonylag gyorsan és teljes mértékben kiürülnek az emberi testből.

A 0,1 µm-nél kisebb részecskék, már olyan kicsik, hogy bár eléri a légúti csőcskát, de ott nem ülepednek le, hanem ismét kilélegezzük őket.

A szilikózisnál is veszélyesebb az azbesztózis, amely az azbeszt porának belélegzése miatt alakul ki, amely nemcsak oxigénfelvételi nehézséget, hanem rákos megbetegedést is okozhat. Az azbeszt többféle rostos ásványi szilikát összefoglaló neve. Veszélyesebb a kék azbeszt (amfibolit), kevésbé a fehér azbeszt (krizotil). Elterjedését szilárd, hőálló, korrózióval szemben ellenálló rostos szerkezetének köszönheti, kiváló hőszigetelő, különösen alkalmas sűrűlódó betétek pl. fékbetétek előállítására. Alkalmazási területei: hőálló textíliák, épületek, csövek, földemek, kábelek, kemencék szigetelése, fékbetétek, hengerfejtömítések, azbesztpala, eternit. Az azbeszt használatát veszélyessége miatt már minden fejlett országban betiltották, így a jövőben egyre kevesebb környezetvédelmi problémát jelent.

7.2.2. Gáz-halmazállapotú szennyező anyagok

Az atmoszféra ezen szennyező anyagai a *gázok* és a *gőzök*. A káros hatású gázok olyan, a környezetet kedvezőtlenül befolyásoló anyagok, amelyek környezeti feltételek mellett gáz-halmazállapotban fordulnak elő. A legfontosabb ilyen vegyületeket, keletkezési helyeiket és hatásukat a **52. táblázat** tartalmazza. A környezetre gyakorolt hatás szempontjából azonban azokat a folyadékokat és szilárd anyagokat is számításba kell vennünk, amelyeknek gőznyomása elegendően nagy ahhoz, hogy a gáz- vagy gőzfázisba jutó mennyiségek környezeti kémiai szempontból is jelentősek legyenek.

52. táblázat. Az atmoszférába jutó gázok forrásai és hatásuk

Gáz	Forrás	Globális emisszió (Mt a ⁻¹)	Antropogén hányad%	Hatás
CO ₂	légzés, mineralizáció, energiatermelés	870 000	2	melegházhatás
SO ₂	energiatermelés	390	53	H ₂ SO ₄ -képződés, aeroszolok, redukáló füstköd, savas ülepedés
NO _x	energiatermelés, közlekedés	170	33	az atmoszféra folyamatainak meggyorsítása, ózonfogyás, oxidáló füstköd, savas ülepedés
fluor-klór-metánok	hűtőközeg, hajtógáz	0,6	100	melegházhatás, ózonfogyás
CO	égésfolyamatok, szénhidrogén-oxidáció	700	21	ózonfogyás, a troposzféra folyamatainak megzavarása
CH ₄	mezőgazdaság, földgázfeldolgozás	350	16	melegházhatás
nagyobb molekulatömegű szénhidrogének	ásványolaj-feldolgozás, véggázok	1000	6	ózonfogyás
NH ₃	ipar, mezőgazdaság			melegházhatás, aeroszol-képződés
N ₂ O	denitrifikációs folyamatok (műtrágya)	25	10	melegházhatás, ózonfogyás a sztratoszférában

A gázok globális emissziójában az antropogén hányad igen különböző lehet (52. táblázat). Bár kén-dioxidból és néhány természetidegen, nyomnyi mennyiségű anyagból ez a hányad meghatározó, a szén-monoxid, a szén-dioxid és a nitrogén-oxidok antropogén mennyiségei

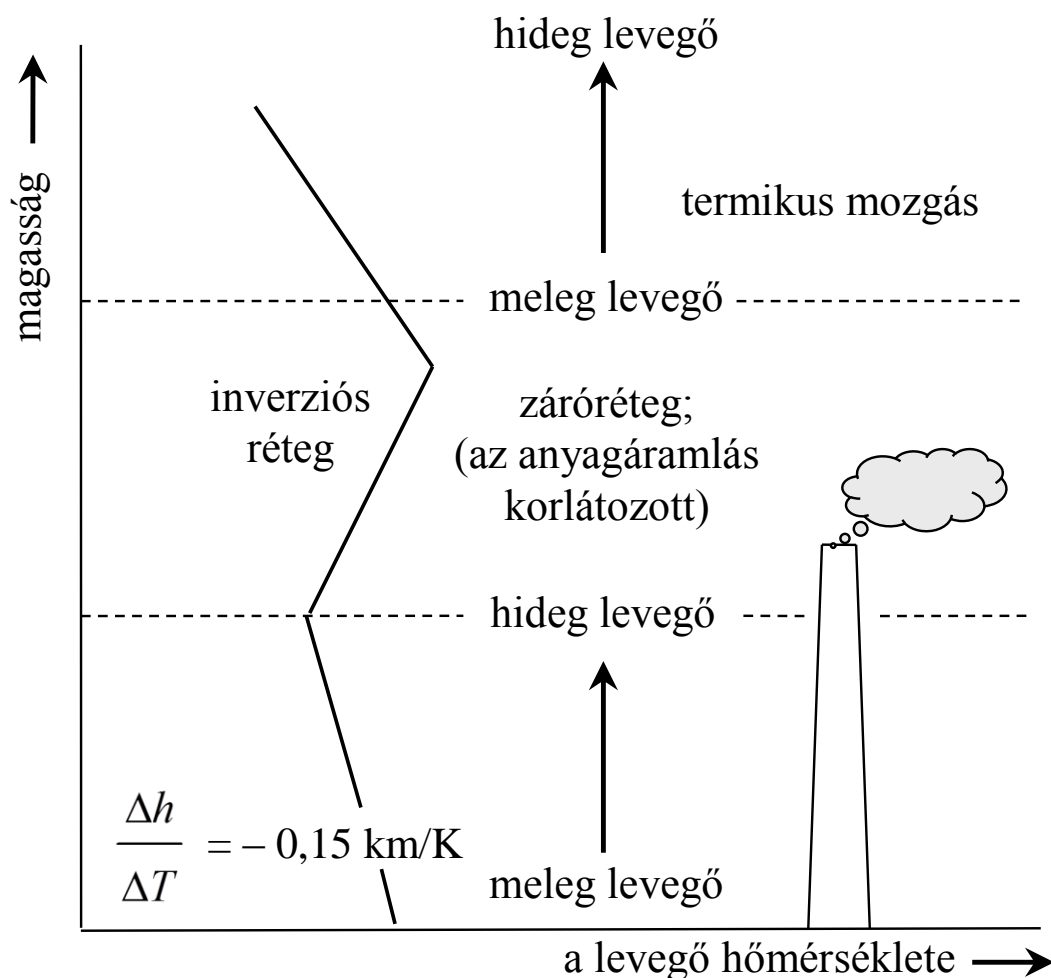
okozzák az igazi gondot. Az energia előállításánál és átalakításánál (erőművek, járművek) pontszerű forrásból kiinduló, energiahordozó-specifikus szennyezőanyag-kibocsátást figyelhetünk meg, amelynek kapcsán szembetűnő lokális és regionális hatások jelentkeznek (**53. táblázat**). Az antropogén források mintegy kétharmada a földfelület mindössze 5%-án működik.

53. táblázat. Az energiatermelés jellegzetes szennyező anyagai Allhorn szerint (kg TJ⁻¹)

Energiahordozó	Por	SO ₂	NO _x	CO	Fémek
kőszén	50	200...1000	200...1000	15	1
kőszén (fluidizációs tüzelés)	20	200	220	15	1
barnaszén	65	500	250	15	1
ásványolaj	10	200...1500	50...500	15	0,1
földgáz	10	100	30...300	15	0,1

Az atmoszféra hőmérséklet-gradiensének ($\Delta T/\Delta h = -6,5 \text{ K km}^{-1}$) a szokásostól való eltérését *hőmérséklet-inverzió*nak nevezzük (**92. ábra**). Ennek az a következménye, hogy a levegőben a vertikális irányú anyagcsere gátolt. Ily módon a földközeli forrásból származó emisszió felhígulása nehezebbé válik, és az immissziós koncentrációk növekednek. A szennyező anyagok (NO_x, SO₂, szénhidrogének) növekvő koncentrációi pedig ilyen körülmények között akut füstköd-kialakulással járnak együtt.

A gáz-halmazállapotú szennyező anyagok az atmoszféra állapotára és tulajdonságaira primer hatást fejtenek ki, amelyhez még klimatikus és meteorológiai változások, továbbá a növényekre, az állatokra és az emberre, valamint az abiotikus környezetre gyakorolt egyéb kedvezőtlen hatások társulnak. A következőkben néhány meghatározó gáz-halmazállapotú szennyező anyag jellemzői, forrásai és lehetséges hatásai kerülnek bemutatásra.



92. ábra. A troposféra hőmérsékletének változása a magassággal hőmérséklet-inverzió esetén

Szén-monoxid

Légszennyező anyagként az atmoszférában a legnagyobb mennyiségben található. Ez azonban nem jelenti azt, hogy ez a legveszélyesebb is. A szén-monoxid ellentétben más szennyező anyagokkal (nitrogén-dioxid, kén-dioxid, ózon) bizonyos koncentráció határok között csak reverzibilis károsodást okoz.

A szén-monoxid koncentráció természetes háttér értéke 0,1 – 0,5 ppm, amely városi környezetben ennek többszöröse is lehet 4 – 50 ppm.

Az atmoszféra szén-monoxid tartalma egyaránt származik természetes és antropogén azaz emberi tevékenységhez kapcsolódó forrásokból. Az egymáshoz viszonyított arányukról pontos képet nehéz alkotni, mivel az erre vonatkozó irodalmi becslések meglehetősen szórnak. A humán eredetű szén-monoxid mennyiségét a teljes emisszióhoz képest 10 és 50% között

feltételezik. Amennyiben a valóság az alacsonyabb 10%-hoz közeli érték lenne, akkor sem szabad az emberi tevékenységből származó szén-monoxid emissziót alábecsülni, mivel az antropogén eredetű szén-monoxid az alábbi két dologban eltér a természetes szén-monoxid emisszióktól.

- a./ A természetes források közelítőleg egyenletesen helyezkednek el a Föld felszínén, míg az emberi források általában koncentráltak.
- b./ Természetes körülmények között a szén-monoxid képződési sebessége közelítőleg egyenlő az atmoszférából történő távozás sebességével, míg a humán források környezetében (városok, ipari területek) a képződés sebessége általában gyorsabb mint a távozásé, így jelentős felhalmozódás alakulhat ki.

Az előbbi megállapítás érvényes minden más olyan légszennyezőnek tekintett anyagra, amelynek természetes és mesterséges forrásai is léteznek.

A mesterséges szén-monoxid források közül kiemelkedő szerepet játszik a közlekedés. A belső égésű és reaktív motorok kiáramló füstgázainak szén-monoxidja a teljes humán eredetű szén-monoxid közel kétharmadát teszi ki.

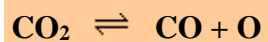
Mennyiségileg a második helyre közelítőleg, 10%-os részesedéssel a mező-gazdasági égetés, erdőtüzek, szerkezeti anyagok tüzesetei sorolhatók.

Közelítőleg hasonló nagyságrendű az ipari eredetű szén-monoxid kibocsátás (koromgyártás, kőolajipar, vaskohászat és hulladékkezelés, cellulóziparban a feketelűg regenerálás).

A fosszilis tüzelőanyagot felhasználó erőművek viszonylag kevés szén-monoxid emisszióért felelősek (kb. 1%), mivel a technológia érdekelt abban, hogy a viszonylag nagy fűtőértékkel rendelkező szén-monoxid minél kisebb hányada távozzon a kéményen keresztül.

A biomassza elégetésekor a laza szerkezetű tüzelőanyagok esetén, pl. szalmabála, energiafű, rőzseapríték stb. jelentős mennyiségű szén-monoxid keletkezik mivel az égési folyamat gyorsan behatol a tüzelőanyag belsejébe ahol a rendelkezésre álló levegő lényegesen kevesebb, mint a sztöchiometriailag szükséges mennyiség. Az eltérő reakciósebesség miatt szén-monoxid képződik abban az esetben is, ha mennyiségileg elegendő oxigéntartalmú levegőt adagolunk az égőtérbe, de a tüzelőanyag és levegő keveredése nem tökéletes. Ilyenkor lokális oxigénhiányos területek jönnek létre, amelyekben a szén-monoxid feldúsul.

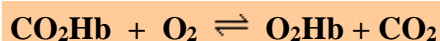
A szén-monoxid képződését, még elegendő mennyiségű oxigén adagolásával és tökéletes keveredés biztosítása esetén sem tudjuk elkerülni, mivel a szén-monoxid magas hőmérsékleten disszociál az alábbi egyenlet szerint



A hőmérséklet emelkedésével az egyensúly egyre inkább a szén-monoxid képződés irányába tolódik el. Például 1745 °C-on a szén-dioxid 1 %-a, 1940 °C-on 5 %-a disszociál szén-monoxidra.

A belsőégésű motorok füstgázaiban a disszociációból származó szén-monoxidnak termodinamikai szempontból vissza kellene alakulni szén-dioxiddá, mivel az atmoszférába távozó füstgáz hőmérséklete nem éri el a 100 °C-ot. Ez a visszaalakulás azonban a füstgáz gyors lehűlése miatt nem következik be, mivel a folyamat sebessége lassú és 650 °C alatt a folyamat nagy aktivációs energiaszükséglete miatt megáll.

A növényekkel ellentétben az emberben a szén-monoxid különböző mértékű egészségkárosodást okozhat. Az egészség károsító hatás a szén-monoxid oxigén- felvételt gátló hatásából ered. A vérben található hemoglobin legfontosabb feladata az oxigén és a szén-dioxid szállítása. A hemoglobinhoz kötődött szén-dioxid (CO₂Hb) a tüdőben, oxigénben dús környezetben cserélődik oxigénre, míg a hemoglobin oxigéntartalma (O₂Hb) a szén-dioxidban dúsabb testszövetekben cserélődik szén-dioxiddá.



Ennek az élet szempontjából nélkülözhetetlen egyensúlyi folyamatnak a megvalósulását gátolja a szén-monoxid azáltal, hogy kb. 250 -szer erősebben kötődik a hemoglobinhoz, mint az oxigén és a szén-dioxid, így a képződött karboxi-hemoglobin (COHb) már nem fog részt venni az oxigénellátásban. A megnövekedett karboxi-hemoglobin-tartalomhoz bizonyos mértékben hozzá lehet szokni, pl. a dohányosok vére, munkában lévő taxivezetők COHb% értéke elérhet a 5-6-os értéket is.

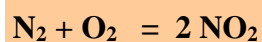
Nitrogén-oxidok

Az atmoszférában hét különböző nitrogén-oxid létezik (NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅), gyakorlatilag ezek közül csak három található meg (NO, NO₂, N₂O) folyamatosan. A többi oxid képződése után nagyon rövid idő alatt elbomlik az említett három oxid valamelyikére, vagy vízgőz molekulával lép reakcióba.

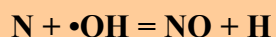
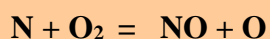
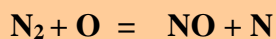
Az antropogén eredetű nitrogén-oxidok több, mint 90%-ka a fosszilis tüzelőanyagokat felhasználó erőművekből és a közlekedésből származnak közelítőleg fele arányban, ha a mesterséges talajerő utánpótlást nem vesszük figyelembe. Mindkét forrás esetén az égési folyamatok révén főleg nitrogén-monoxid képződik. Szintén nitrogén-monoxid képződik a talaj nitrogéntartalmú szerves és szervetlen trágyázása következtében megnövekedett biológiai tevékenységnek köszönhetően. Dinitrogén-oxid szempontjából a legnagyobb mennyiségű emisszió mezőgazdasági tevékenység, a talaj szerves és nitrogéntartalmú szervetlen trágyázásának eredménye. További forrásként említhető még a közlekedés (katalizátoros autók), fosszilis alapú erőművek, és a vegyipar (a nejlon alapanyagának az adipinsavnak a gyártása, salétromsav gyártás). A dinitrogén-oxid atmoszférikus koncentrációja évenként 0,2%-kal növekszik.

Az emberi tevékenységből származó nitrogén-monoxid emisszió legfőbb forrása a fosszilis tüzelőanyagot felhasználó erőművek és a közlekedés. Mindkét tevékenység közös jellemzője a szerves anyag valamilyen módon történő elégetése. Az égés során a jelenlévő nitrogén a levegő oxigénjével nitrogén-monoxidot képez, amelyre több lehetőség is létezik.

A nitrogénmolekula N₂ atomjai között meglévő igen erős kötőerő miatt (950 kJ/mol) az oxigénmolekula még magas hőmérsékleten sem tudja közvetlenül megvalósítani az alábbi



reakciót. A nitrogén-monoxid láncreakció eredményeképpen képződik (Zeldovich mechanizmus 1940), amelynek elindítója a lángban képződött oxigén atomok és hidroxilgyökök (az oxigénmolekula O₂ kötésienergiája csak 490 kJ/mol).



Az első reakció nagy aktiválási energiája miatt (320 kJ/mol) döntően ez a folyamat szabja meg a reakciósebességet. A reakcióhoz szükséges oxigénatomok koncentrációja jelentős mértékben függ a hőmérséklettől, emiatt a termikus úton keletkező nitrogén-oxidok mennyisége 1400 °C fölött válik számottevővé, majd a hőmérséklet további emelkedésével gyakorlatilag az ezen az úton képződő NO válik meghatározóvá.

A tüzelőanyagok közül különösen a szén jelentős mennyiségű nitrogént tartalmaz kémiaiilag kötött formában. A különböző szerves molekulákhoz kötött nitrogén (piridinben vagy pirrolvázban, aminocsoportban) kötési energiája 150 – 750 kJ/mól, amely jóval kisebb, mint a levegőben lévő nitrogénmolekulákban meglévő kötőerő, ennél fogva a szerves vegyületekben található nitrogén jóval reakcióképesebb. A láng hőmérsékleten bomló (pirolizálódó) nitrogéntartalmú tüzelőanyagból kis molekulájú vegyületek képződnek, pl. hidrogén-cianid (HCN) és ammónia (NH₃), amelyek nitrogén-monoxiddá oxidálódnak. Nagy nitrogéntartalmú fosszilis tüzelőanyagok égésekor (szén) a képződött nitrogén-monoxid 80%-ka is származhat a kémiaiilag kötött nitrogénből.

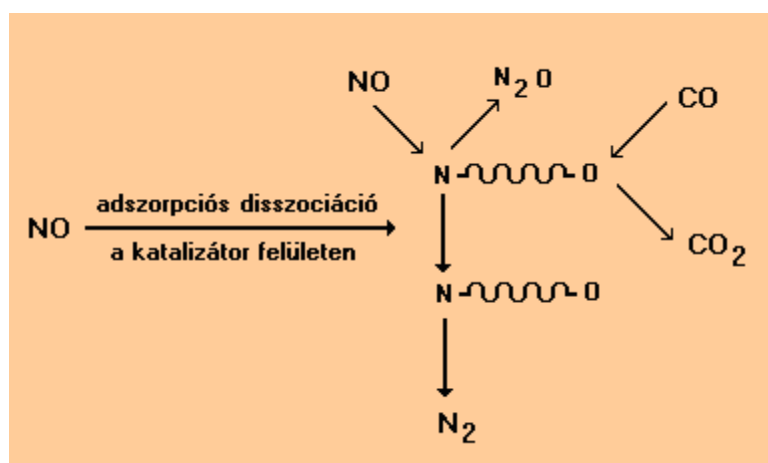
A füstgázban meglehetősen kevés, csak néhány százalék nitrogén-dioxid található. Ennek egyik oka, hogy az NO₂ már 150 °C – on bomlani kezd, 620 °C felett pedig teljes mértékben elbomlik. A láng alacsonyabb hőmérsékletű részein a nitrogén-monoxidot a kifejezetten ezen a térrészben keletkező hidroperoxilgyökök oxidálhatják.

A tüzelőanyag nitrogéntartalmának kb. 10-50%-ka 800 °C – 900 °C között dinitrogén-oxiddá alakulhat. Ez az égési hőmérséklet jellemzi a fluidizált szénportüzelésű kazánokat, amelyek így ennek az üvegházhatású gáz egyik forrásává válnak, mivel a füstgáz N₂O tartalma 50 – 150 ppmv. Miután a dinitrogén-oxid képződésnek kedvez az alacsonyabb láng hőmérséklet, ennek következtében mivel a láng hőmérséklet a fűtőértékkel egyenesen arányos, az alacsony fűtőértékű tüzelőanyagoknál pl. biomassza fokozott mértékű N₂O képződéssel kell számolni.

A dinitrogén-oxid emisszió egy másik lehetséges antropogén forrása a katalizátoros autók. Mennyiségét tekintve kevesebb, mint a mezőgazdasági tevékenységből származó N₂O, de a kibocsátás évről évre növekszik. Az N₂O a nitrogén-monoxid redukciójára és a szén-monoxid,

szénhidrogének oxidációjára használt hármashatású katalizátorokban lejátszódó mellékreakciók terméke.

A folyamat a nitrogén-monoxidnak a katalizátor felületén történő adszorpcióját követő disszociációja után játszódik le (**93. ábra**). Az oxigén atom reakciója után egyedül maradt nitrogén atom nem egy másik nitrogén atommal alkot egy nitrogén molekulát (elsődleges reakció), hanem egy másik nem adszorbeálódott nitrogén-monoxid molekulával képez dinitrogén-oxidot (másodlagos reakció).



93. ábra. A nitrogén-monoxid átalakulása a gépkocsik katalizátorán.

Ez utóbbi reakció elsősorban alacsony hőmérsékleten 250 °C alatt 40-50 % konverzióval is végbemehet. A hőmérséklet emelésével 300 °C felett a dinitrogén-oxid képződése jelentős mértékben csökken.

Kén-oxidok

Az atmoszférában a kén két oxidja játszik jelentős szerepet a kén-dioxid és a kén-trioxid. A kén-dioxid színtelen irritáló szagú gáz (szagküszöb érték 0,3-1 ppm), amely a vízben igen jól oldódik. A kén-trioxid rendkívüli reakcióképessége miatt igen rövid életű az atmoszférában, mivel már vízmolekulával is azonnal kénsavat képez.

Az atmoszférába közvetlenül elsősorban kén-dioxid emittálódik és a teljes kénemisszióknak csak néhány százalékát teszi ki a kén-trioxid.

A kén-dioxid természetes háttér koncentrációja 1 ppb körüli mozog, míg városi levegőben mérték már 1,5-2 ppm értéket is. Az atmoszférában kén-trioxid gyakorlatilag nem mérhető, mivel a levegő nedvességtartalmával azonnal kénsavat képez. Kéntartalmú anyagok

eltüzelésekor a füstgáz körülményektől függő mértékben tartalmazhat néhány százalék kén-trioxidot.

Jelenleg a legtöbb környezeti kár a kén-oxidok jelenlétének tulajdonítható, annak ellenére, hogy a kén-oxidok emissziójának csökkentésében jelentős és eredményes erőfeszítéseket teszünk.

Az atmoszféra közvetlen eredetű kén-dioxid tartalmáért döntően az emberi tevékenység felelős. Az antropogén emisszió mértéke akkor is meghaladja a természetes forrásokét, ha a természetes források közé soroljuk a kéntartalmú szerves anyagok biológiai bontása során képződött kénvegyületeket, amelyekből az atmoszférában kén-dioxid lesz.

A legtöbb kén-dioxid a fosszilis tüzelőanyagok kéntartalmából származik, amely az égetéskor kén-dioxiddá alakul. A szén, kőolaj valaha élő anyag volt és az élet szempontjából a kén esszenciális elem, amely az átalakulás során nem távozott el, hanem szerves kénvegyületként alkotója lett a szénnek, kőolajnak. A kőolaj és a szén kéntartalma között azonban jelentős különbség van. A kőolajban található kénvegyületek jelentős részben szerves, heteroatomként kenet tartalmazó molekulák szulfidok, merkaptánok, biszulfidok, tiofének. Ezek a vegyületek viszonylag egyszerű katalitikus (katalizátor: Mo,Co,Ni szulfid) kéntelenítési technológiával (hidrodeszulfurizálás) eltávolíthatók.

A szilárd szénben az előbb említett egyedi molekulák egy elágazó, összetett polimer lánc tagjaiként egymással kémiai kötésben találhatók meg (mátrix kén), így a kén a szén molekuláris szerkezetének megbontása nélkül nem távolítható el.

A nyers bányaszénben a mátrix kén mellett még megtalálható a pirit (FeS), amely fizikai módszerrel, flotációval távolítható el. Ezzel az eljárással a szulfát kén (CaSO₄, FeSO₄) is elválasztható. A szulfát kén környezetvédelmi szempontból nem veszélyes mivel az égés hőmérsékletén nem bomlik kén-dioxidra.

A kén-dioxid másik jelentős forrása a színesfém kohászat. Az iparilag fontos fémek, például a réz, cink, kadmium, ólom stb. gyakran szulfidos ércekként fordulnak elő a természetben, amelyek közvetlenül nem kohósíthatók. A szulfidokat levegőn való pörköléssel alakítják át közvetlenül oxidokká pl. cink, amelyek már alkalmasak a színesfém előállítására. Réz, nikkal esetében a pörköléssel csak a fémtartalom dúsítása érhető el, a végleges kén eltávolítás a szulfidtartalmú olvadék levegővel történő fúvatásával érhető el. A pörköléskor és levegő befúvatáskor azonban a kéntartalom kén-dioxiddá alakul, amelynek levegőbe való távozását az üzem fejlettségi szintjének megfelelő technológiával részben vagy közel teljesen megakadályoznak. Sok esetben ezek az üzemek lakott területekről távol települnek, azonban a

kén-dioxid szennyezés mára már olyan mértékben vált globális méretűvé, hogy ez a megoldás nem fogadható el.

Szénhidrogének

A légköri fizikai állapotukat molekulaszervezetük illetve szénatomszámuk határozza meg. Egytől négy szénatomszámig troposzférikus körülmények között gáz halmazállapotúak. A nagyobb szénatomszámúak gőz halmazállapotban gőznyomásuk függvényében találhatóak meg, de folyadék vagy szilárd részecskéként szintén alkotói vagy szennyezői lehetnek az atmoszférának.

A szénhidrogének osztályozása történhet alifás vagy aromás szerkezetük alapján. További osztályozás lehetséges a szén atomok közötti egyszeres (telített) vagy többszörös (telítetlen) kötések alapján. A telítetlen szénhidrogének kémiai szempontból sokkal aktívabbak az atmoszférában, mivel számos fotokémiai reakciókban vehetnek részt.

A környezetvédelemben a szénhidrogének megjelölésére a (CH)_x megjelölést, továbbá a VOC rövidítést (volatile organic hydrocarbons) használjuk. Környezeti hatás szempontjából igen fontosak a policiklusos aromás szénhidrogének, amelyek rövidítése az angol kifejezés (polycyclic aromatic hydrocarbons) alapján PAH. Ezek a vegyületek két vagy annál több kondenzált benzolgyűrűt tartalmaznak. Közülük több rákkeltő tulajdonságú, ahogy az később részletesebb tárgyalásra kerül.

A nagyszámú policiklusos aromás vegyületek kezelhetősége érdekében két csoportot defináltak (U.S. Environmental Protection Agency), amely egy hetes (7-PAH) és egy tizenhatos (16-PAH) csoportból áll (**54. táblázat**). A hetes csoport mindegyik tagja rákkeltő, míg a tizenhatos csoportban nem rákkeltő vegyületek is szerepelnek a hetes csoport tagjain kívül.

54. táblázat. Policiklusos aromás szénhidrogének csoportjai

7-PAH	16-PAH
Benz[a]anthracén	Acenaftén
Benzo[a]pirén	Acenaftilén
Benzo[b]fluorantén	Antracén
Benzo[k]fluorantén	Benz[a]anthracén
Krizén	Benzo[a]pirén
Dibenz[a,h]antracén	Benzo[b]fluorantén
Indeno[1,2,3-cd]pirén	Benzo[g,h,i]perilén
	Benzo[k]fluorantén
	Krizén
	Dibenz[a,h]antracén

7-PAH	16-PAH
	Fluorantén
	Fluorén
	Indeno[1,2,3-cd]pirén
	Naftalin
	Fenantrén
	Pirén

Az emberi tevékenységből származó *szénhidrogének* a kőolajiparhoz (feldolgozás, szállítás) és a kőolajipari termékek felhasználásához (közlekedés, ipar) kötődnek. A szénhidrogén emisszió döntő többsége az elégetett motorhajtóanyag, fűtőanyag füstgázaiból származnak. Jelentős tétel továbbá a festékek elpárolgó szerves oldószertartalma (toluol, xilol, alkánok, észterek), továbbá a gumiipar által felhasznált korom gyártása is.

A *policiklusos aromás szénhidrogéneket* néhány kivételtől eltekintve (naftalin, antracén, fluorantrén, fenantrén) iparilag nem állítunk elő, így előállításból származó emisszió nincs. Az emisszió egyéb emberi tevékenységből származik, mint például kőolaj- és kőszénipari termékek előállítása és felhasználása, dohányzás. Az egyik legerősebben rákkeltő vegyület a Benzo[a]pirén megtalálható a benzin- és dízelmotorok füstgázaiban, cigaretta füstben, szénhidrátok, aminosavak és zsírsavak pirolízis termékeiben, kőszénkátrányban, kátrányolajokban, koromban, aszfaltban. A PAH emisszió szempontjából kiemelkedő ipari tevékenységek a kőszénfeldolgozás (szénlepárlás, kokszgyártás szénelgázosítás, szurok felhasználás), kőolaj-feldolgozás (bitumen gyártás), koromgyártás, alumínium- és elektroacél-ipar (PAH emisszió szénelektrodból), bitumen felhasználás (szigetelés, zsindely előállítás, útburkolat készítés). A széntüzelésű erőművek füstgázaiban számos policiklusos aromás szénhidrogén megtalálható. Jelentős a PAH emisszió a fatüzelésnél illetve az egyre terjedő biomassza tüzelésnél is.

A szénhidrogén emisszió fő felelőse a közlekedés, amely a megfelelően beállított légfelesleg tényező ellenére is jelentős el nem égett szénhidrogént bocsát ki a légtérbe. Ennek az oka az úgynevezett falhatás. A hengerfalhoz közeli térrészében a hőmérséklet a fal hűtő hatása miatt alacsonyabb, mint a henger belsejében, így a viszonylagosan hidegebb fal lassítja az oxidáció sebességét és a dugattyú hamarabb tolja ki a gázelegyet ebből a térrészből, mint a teljes elégéshez szükséges idő. A hőleadó felületek változásával magyarázható, hogy a kisebb tűzterű kazánok sokkal több szénhidrogént, szénmonoxidot és kormot emittálnak, mint a nagy tűzterű kazánok, mivel a nagyobb tűztér esetén kisebb a felület – tűztér viszony. A kis fűtőértékű

biomassza égetésénél a keletkező szénhidrogének mennyisége jóval több mint a nagyobb fűtőértékű, így nagyobb láng hőmérsékletű gáztüzelésnél.

A policiklusos aromás szénhidrogének képződése széntartalmú vegyületek égésekor 500 – 800 °C között várható. Magasabb láng hőmérsékleten elbomlanak. Emiatt a PAH vegyületek az égőtér hidegebb részein képződnek és ebben az esetben is érvényes az előbbi megállapítás, hogy a kisebb teljesítményű, kisebb tüztérű kazánoknál nagyobb a várható policiklusos aromás szénhidrogének emissziója. PAH vegyületek képződnek a széntartalmú anyagok, szén, fa, egyéb biomassza hevítésekor levegőtől elzártan (száraz lepárlás, pirolizálás). Jelentős mennyiségi eltérés mutatkozik a PAH vegyületek képződése tekintetében a benzin illetve a dízel üzemű motorok esetén. A benzin üzemű gépkocsik PAH emissziója $\approx 0,1$ mg/km, míg a dízelmotoros nehézgépjárműveknél ugyanez az érték $\approx 1,3$ mg/km. A kétütemű motorok kibocsátása 25 – 50 szerese a négyüteműekének.

Halogéntartalmú szénhidrogének

A levegőbe kerülő halogéntartalmú szénhidrogéneket a környezetre való különlegesen veszélyes voltuk miatt külön tárgyaljuk, s hasonlóképp a hidroszféra szennyezői közt is említésre kerülnek. Ebben a légszennyező kategóriában sikerült a legkomolyabb eredményeket elérni a jelentős számú halogénezett szénhidrogének ipari és mezőgazdasági alkalmazásainak betiltásával az iparilag fejlett országokban. A felhasználás jelentős csökkenése ellenére azonban a korábbi emissziók hatásaival még hosszú éveken át számolnunk kell.

A halogénezett szénhidrogének technológiákban való alkalmazásának korlátozása, betiltása azonban csak részben eredményezi az atmoszférikus szennyezés csökkenését, mivel természetes anyagokkal történő műveletek során is képződhetnek halogéntartalmú szénhidrogének. Ezek közül a legveszélyesebbek a poliklórozott-dibenzo-dioxinok (PCDD) és poliklórozott-dibenzo-furánok (PCDF), melyek .

A halogéntartalmú szénhidrogéneket környezetvédelmi szempontból két csoportra oszthatjuk, a troposzférában lebomlókra (pl. metil-klorid, metil-bromid stb.) és csak a sztratoszférában lebomlókra. A sztratoszférában lebomlók jellemzője, hogy hidrogén atomot, kettős kötést nem tartalmaznak, ilyenek pl. a klór-fluór-karbon vegyületek. Ezek közül a legnagyobb mennyiségben a CFC-11 (CFCl_3) és CFC-12 (CF_2Cl_2) került felhasználásra, és a felhasznált mennyiség több mint nyolcvan százaléka már az atmoszférában van.

A metil-klorid tiltott használata miatt az emisszió jelentős része a másodlagos forrásokra tevődött át pl. biomassza égetés, amely más könnyen illó klórozott szénhidrogének forrása is. Ellentétben a metil-kloriddal a metil-bromid esetében az emberi tevékenységből jóval több kibocsátás történt. A metil-bromid legjelentősebb felhasználója a mezőgazdaság, ahol talajfertőtlenítő szerként használták.

A klórozott szénhidrogének jelentős felhasználási területei a zsírtalanítás (metil-kloroform, széntetra-klorid, diklór-etán), szárazvegytisztítás (perklór-etilén), továbbá vegyipar, gyógyszeripar. Összetettebb származékok az ún. klórfluorkarbon vegyületek (CFC gázok), amelyeket habosítóként, hajtógázként, hűtőgépek tölteteként használnak. A brómozott szénhidrogének jelentős felhasználási területe a tűzoltás és használati tárgyakban égésgátlás (tetrabromo-bisfenol A /TBBA/ és decabromo-difeniléter /DBDPE/).

A halogénezett szénhidrogének jelentős része ellenőrzés nélküli párolgás során kerül az atmoszférába. Egy részük azonban fosszilis energiahordozók, biomassza, háztartási és veszélyes hulladék égetéskor képződik. Ezek az anyagok változó klórtartalommal rendelkeznek és égéskor klórozott szénhidrogének és sósav képződésével kell számolni.

A halogénezett szénhidrogének közvetett forrása a klórtartalmú anyagok égetése. A fosszilis tüzelőanyagok közül a tőzeg, lignit, kőszén, biomassza klórtartalma éri el azt a mennyiséget, amelyből már jelentősebb emisszióra lehet számítani. A kommunális és egyes ipari hulladékok jelentős klórtartalma égetésükkor számos technológiai és környezetvédelmi problémát okoznak. A

55. táblázat néhány jelentősebb éghető anyag klórtartalmát foglalja össze.

55. táblázat. Néhány éghető anyag klórtartalma

Tüzelőanyag	Klórtartalom %	Éghető anyag	Klórtartalom %
Lignit, szén	0.01– 0,2	Kommunális hulladék	0,05 – 0,25
Tüzelőolaj	0,001	Kórházi hulladék	1 – 4
Biogáz	0,005	Elektronikai hulladék	0,1 – 3.5
Fakéreg	0,02 – 0,4	PVC	50
Papír, textil	0,1 – 0,25	Kommunális szennyvíz iszap	0,03 – 1
Fa	0,001		
Lágyszárú növények	0,5 – 1,5		
Földgáz	Nem jelentős		

A fosszilis tüzelőanyagokban és a biomasszában a klór elsősorban kálium-, nátrium- és kalcium-klorid formájában található meg. A biogázban széntetraklorid, a hulladékokban szerves kötésben (pl. polivinilklorid származékok) fordul elő a klór. Ezen anyagok égetésekor a klór főleg sósav, elemi klór és alkáli-kloridok formájában jelenik meg a füstgázban.

A sósav és klór emisszió mérséklésének egyik lehetősége a füstgázba történő szorbens injektálása, amely kalcium-karbonát, kalcium-oxid, kalcium-hidroxid, nátrium-karbonát, nátrium-hidrogénkarbonát lehet. Az eljárás egyben a képződő kén-dioxid megkötésére is alkalmas. Nagynyomású elgázosításnál azonban a sósav már nehezen köthető meg 450 °C felett a kalcium-oxid karbonátosodása miatt. A sósav megkötésére sokkal célszerűbb az injektálást a már 350-500 °C-ra lehűlt füstgázba végezni, amellyel sósav koncentráció 10 - 60 %-kal csökkenthető. A füstgáz sósavtartalmának másik lehetséges útja a füstgáz mosása. A füstgázmosó a porleválasztó után és a kén-dioxidmentesítő előtt helyezkedik el a technológiai folyamatban.

A dioxinok az egyik legtoxikusabb környezetszennyező anyagok csoportja. A megnevezés klórozott aromás szénhidrogén vegyületeket jelöl, amelyeknek jelenleg két fő csoportját ismerjük, a poliklórozott-dibenzo-dioxinokat (PCDD) és a poliklórozott-dibenzo-furánokat (PCDF). Ebben a fejezetben csak a légszennyező dioxin források tárgyalására kerül sor.

Noha természetes forrásai is vannak, az emberi tevékenység révén jóval több dioxin képződhet, elsősorban a hulladékégetés, termikus fémkohászati eljárások pl. szinterezés, fosszilis tüzelőanyagok égetése (mind erőművekben, mind egyedi lakossági tüzelőberendezésekben) során és bizonyos kémiai technológiákban.

A dioxinok képződési lehetőségei szempontjából megkülönböztetünk elsődleges és másodlagos forrásokat. Elsődleges forrásként tartjuk számon a kémiai ipar eljárásait és termékeit, a termikus forrásokat, másodlagos forrás kategóriájába tartozik a szennyvíz iszap, komposzt, veszélyes hulladéktárolók, szennyezett talajok, üledékek.

Az ipari eljárások során a klórtartalmú szerves vegyületek gyártásakor mindig számolni kell dioxin képződéssel. A klórfenolok (gombaölő fakonzerváló szer), poliklórozott bifenilek (hő és nyomás közvetítő folyadékok), klóranil vegyületek (textilszínezékek), diklórpropán (növényvédőszer) ipari szintézisekor mellékreakcióban képződő dioxinok mennyisége 1 – 1000 mg- os nagyságrendbe is eshet. A kiugróan magas dioxin szennyezés lehetősége miatt tiltották be a klóranil festékeket, a pentaklórfenol alapú közforgalomban kapható fakonzerváló szereket. Dioxin képződhet abban az esetben is, ha nem közvetlenül klórtartalmú szerves vegyületet

akarunk előállítani, hanem olyan technológiát alkalmazunk, amikor klór érintkezik szerves anyaggal, pl. fehérítés (papírgyártás, parafa kezelés).

A lakossági szennyvíziszap talajerő visszapótlásként való felhasználását korlátozhatja az iszap dioxin tartalma. Bár a dioxin képződés lehetőségét bakteriális úton is bizonyították, a dioxin tartalom jelentős része származhat a szennyvízbe kerülő toalett papírból. Ezt a papírtípust általában újrahasznosított papírból állítják elő és a technológia során jelentős mennyiségű klórt használnak fel a papír fertőtlenítésére illetve fehérítésére. Mint azt már korábban láttuk, elemi klór és szerves anyag érintkezésekor mindig fennáll a dioxin képződés lehetősége.

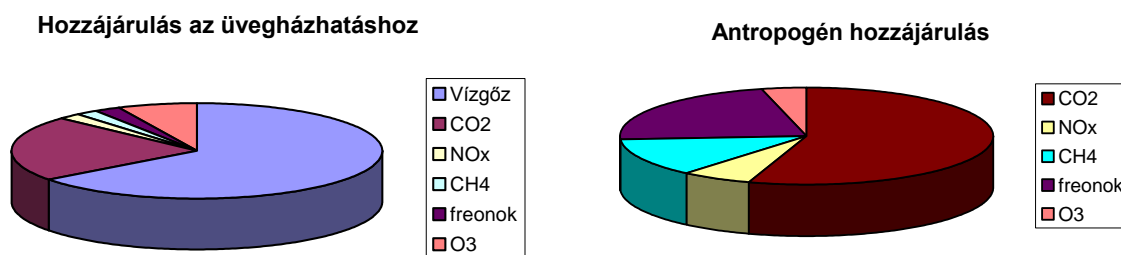
A szakszerűtlenül vagy illegálisan megvalósuló veszélyes hulladéklerakók számos esetben válnak a dioxin szennyezés forrásává. A nem kellően szigetelt lerakóknál a dioxin a talajba kerülve kezdi meg vándorútját.

A halogénezett szénhidrogének használatának korlátozása, illetve helyettesítő szerek alkalmazása számos területen eredményre vezetett. A flakonok halogéntartalmú hajtógázát, pl. butánra cseréltük, a hűtőszekrények CFC tartalma szobahőmérsékleten cseppfolyósítható szénhidrogénekre módosult. A száraz vegytisztításban a perklóretilén helyettesítésre egyre több területen alkalmaznak etanolt. A klórozott szénhidrogén tartalmú növényvédő szerek jelentős részét a fejlett ipari államokban betiltották, a fejlődő országok néhány éves moratóriumot kaptak. A kiváló gombaölő tulajdonsággal rendelkező klórfenolokat tartalmazó fávédő szereket ma már kevésbé veszélyes, pl. bórtartalmú anyagok váltják fel.

Jelentős előrelépés történt a tűzoltóanyagok esetében is. A nagykiterjedésű, pl. repülőgép tüzek estén alkalmazott ún. könnyűvíz olyan perfluorozott karbonsavakat tartalmaz, amely jelentősen csökkenti a víz felületi feszültségét ugyanakkor a láng hőmérsékletén sem bomlik el.

7.2.3. Globális felmelegedés

Az üvegházhatás a levegő hővisszatartó, hőtároló képességén alapuló jelenség. Lényege, mint azt tárgyaltuk, hogy a Naptól érkező rövidhullámú sugarakat (UV, látható) a légkör átengedi, ezeket a felszín elnyeli és ezáltal felmelegszik. A felmelegedett felszín az alacsonyabb hőmérséklete miatt hosszuhullámú (infravörös) sugárzást bocsát ki, amelyet a levegő bizonyos komponensei, szén-dioxid, vízgőz elnyelnek. Így a kisugárzott energia jelentős részét a légkör visszatartja. Az üvegházhatáshoz a levegő komponensei különböző mértékben járulnak hozzá **(94. ábra)**.

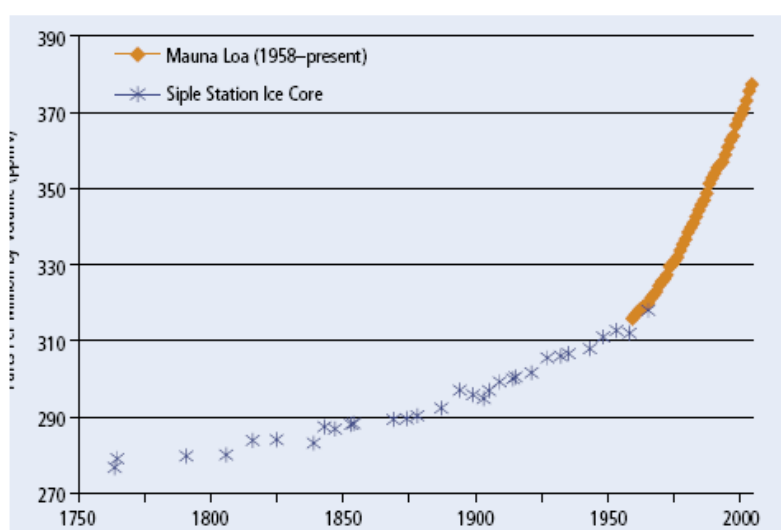


94. ábra. Légköri komponensek hozzájárulása az üvegházhatáshoz és a globális felmelegedéshez

Természetesen a légkör további (nem kívánatos) felmelegedését okozza, ha emberi tevékenység hatására megnövekszik a levegőben az üvegházhatású gázok koncentrációja. Az üvegházhatású gázok közül a szén-dioxid a legkevésbé aktív vegyület. Nála kb. 20-szer hatékonyabb a metán, 200-szor a dinitrogén-oxid, a freonok pedig 20 000-szer aktívabbak a sugárzási energia elnyelésében. Ennek ellenére viszonylag magas légköri koncentrációja miatt a CO₂ hozzájárulása a legnagyobb a melegedési folyamatokhoz.

Az ipari forradalomtól kezdődően egyre inkább növekszik az emberiség energiaszükséglete, amit döntő hányadban fosszilis tüzelőanyagok elégetéséből fedeznek. Ugrásszerű növekedés azonban a II. világháború után következett be (95. ábra). Ennek eredményeképpen jelentősen megnövekedett az atmoszféra CO₂ koncentrációja. A növekedéshez hozzájárul még az esőerdők irtása, amelyek a CO₂-ot a fotoszintézis során legjelentősebb mértékben távolítják el az atmoszférából.

CO₂ koncentráció/ ppm

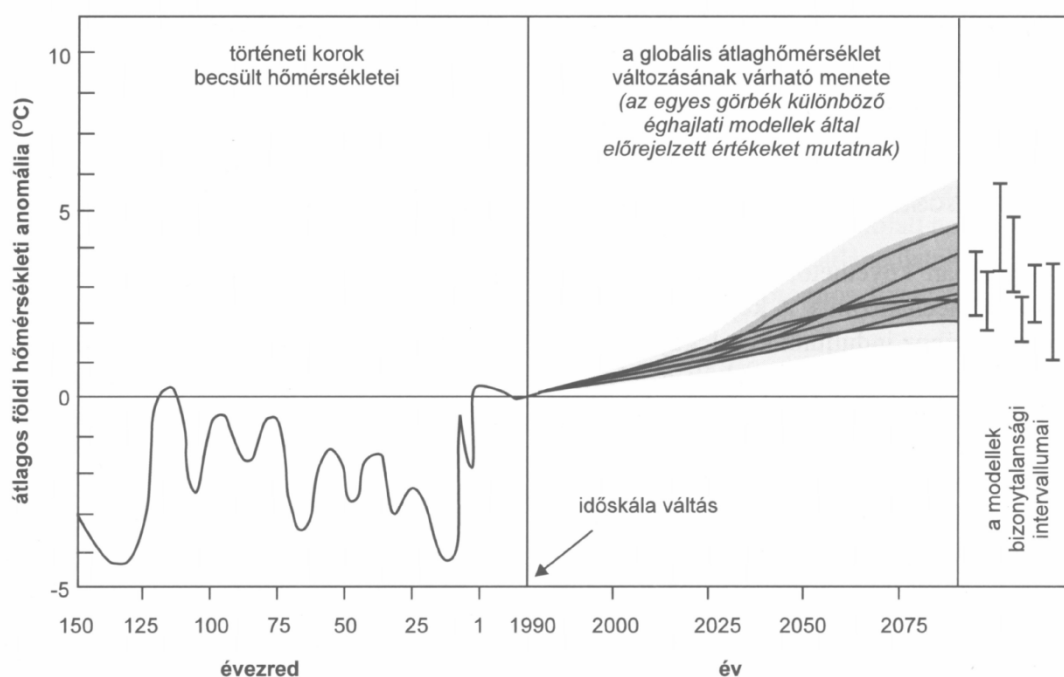


95. ábra. A légköri CO₂ koncentrációjának változása az elmúlt 200 évben

A felmelegedést okozó gázok felszaporodása egybeesik azzal, hogy az elmúlt száz évben 0,6 °C-kal emelkedett a Föld átlaghőmérséklete, ezért sok kutató hajlik arra a feltételezésre, hogy összefüggés van a két jelenség között. A globális évi középhőmérsékleti feljegyzések azt mutatják, hogy az utolsó 100 év 10 legmelegebb éve 1980 után volt.

Az éghajlatváltozási tendenciákat szimuláló modellek segítségével egyre pontosabban tudják jósolni az éghajlat várható alakulását. 1995-ben az IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) a globális középhőmérséklet további 0,8-3,5°C-os emelkedését jósolta 2100-ra (3.15. ábra). Bár széles tartományt fog át a jelzett növekedés, a legalsó értéke is gyorsabb melegedést ígér, mint amit eddig bármikor tapasztaltak.

A modellek jelzik azt is, hogy az éghajlat nem egyformán fog változni, a sarkvidékek gyorsabban melegednek fel, mint az Egyenlítő környéke, és a szárazfölkék hamarabb, mint az óceáni területek. Ezt alátámasztják a tapasztalatok is, pl. nagymértékű felmelegedés tapasztalható az Antarktison, Szibéria ma melegebb, mint bármikor a középkor óta.



96. ábra. A földfelszín átlagos hőmérsékleti anomáliája az elmúlt 150 ezer évben, és a következő 100 évben (Forrás: IPCC jelentés, 2001. Klímaváltozások Kormányközi Bizottsága)

Észak-Európa meleg telek sorozatát éli át, ezzel függ össze az alpi-gleccserek visszahúzódása. India belső területein pedig hatalmas kánikulák vannak.

Más jelek is utalnak a klímaváltozás globális jellegére. Egy földkörüli pályára állított radarállomás évi 3 mm-es tengersizint-emelkedést detektál, ami összhangban van a

felmelegedést kísérő hőtágulással. Más kutatók az évszakok eltolódását hozzák összefüggésbe az üvegházhatású gázok koncentrációjának növekedésével.

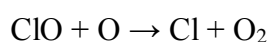
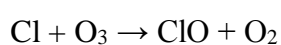
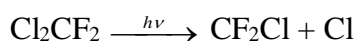
A legnagyobb gond azonban nem a középhőmérséklet emelkedés, hanem az időjárást szabályozó légköri és óceáni rendszerek várható felborulása. Ennek egyik lehetséges következménye az aszályok gyakoribbá válása. A krónikus vízhiány a Világbank szerint 80 országot és az emberiség 40%-át sújtja. Bár a globális melegedéssel több lesz a párolgás és a csapadék, a modellek azt mutatják, hogy a hatások egyenlőtlenek lesznek, egyes, ma esős területek szárazabbá válhatnak, másokon több csapadék fog hullani.

Az üvegházhatású gázok kibocsátásának szabályozására vonatkozóan a legjelentősebb nemzetközi megállapodás a kiotói egyezmény, ami 1997-ben született meg. Célja az volt hogy a fejlett ipari országok csökkentsék az atmoszférába bocsátott üvegházhatást okozó anyagok mennyiségét. Az jegyzőkönyvet ratifikáló országoknak 2012-ig együttesen 5,2%-kal kell(ett volna) csökkentenie a légkörbe bocsátott gázok mennyiségét az 1990-es állapothoz képest.

Az egyezmény életbelépéséhez az kellett, hogy 55 olyan ország ratifikálja az egyezményt, amely együttesen a károsanyag-kibocsátás több mint 55%-ért felelős (1990-es bázisévhez viszonyítva). Az Amerikai Egyesült Államok 2001-ben kilépett az egyezményből, így az csak 2005-ben lépett életbe, miután Oroszország ratifikálta az egyezményt.

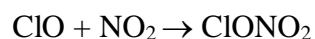
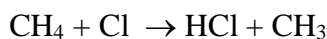
7.2.4. A sztratoszféra ózonkoncentrációjának csökkenése

Az utóbbi évtizedekben megfigyelhető a sztratoszférában az ózonkoncentráció csökkenése. Ezért elsősorban sztratoszférába kerülő, hosszú élettartamú fluoro-kloro-szénhidrogének, a freonok felelősek, mindenekelőtt a CFCl_3 (Freon-11) és a CF_2Cl_2 (Freon-12). Bár ma már gyártásuk és felhasználásuk tiltott, a troposzférában nagyon stabilak, tartózkodási idejük több száz év. A sztratoszférába diffundálva a nagy energiájú fény hatására ($\lambda < 230\text{nm}$) bomlanak, reaktív klóratomok keletkeznek, amelyek az ózonnal reagálva elősegítik annak bomlását, a keletkező hipoklorit gyök pedig az oxigénatomok befogásával megakadályozza az ózon újratermelődését, ráadásul közben a klóratom is visszaképződik.



Egy elszabaduló klóratom(klórgyök) mintegy tízezerszer vesz részt az ózombontó ciklusban, amíg valamilyen rekombinációs reakcióban stabilizálódik.

Természetesen a képződő klóratom, vagy klórmonoxid egyéb reakcióban is részt vehet és kevésbé reaktív anyagokká alakulhat át. Példaként álljon itt két reakció



Már az 1970-es években felmerült a gyanú, hogy antropogén eredetű gázok is okozhatják az ózonritkulást. Először a 10 km feletti magasságban repülő szuperszonikus repülőgépek által kibocsátott nitrogén-oxidok (NO_x) és vízgőz voltak a feltételezett szennyeződések, amelyek az ózon bomlásához vezetnek, azonban ezek csak kisebb mértékben felelősek a sztratoszférai ózonkoncentrációjának csökkenéséért. 1974-ben Molina, M. J. és Rowland, F. S. a halogénezett szénhidrogéneket tette felelőssé a káros folyamatért. Közismert rövidítésük CFC, a mindennapi szóhasználatban pedig a freon gyűjtőfogalom a leggyakoribb. (A freon név mellé megkülönböztetésül egy számot tesznek, pl.: freon 11, freon 12 stb.)

A freonok termelése az 1960-as években növekedett meg ugrásszerűen felhasználásuk szempontjából nagyon kedvező tulajdonságaik miatt. Tekintettel arra, hogy forráspontjuk alig van a szobahőmérséklet alatt, könnyen, csekély atmoszférikus túlnyomással cseppfolyósíthatók, ezért jól használhatók voltak aeroszolok (spray-k) vivőgázaként kozmetikumokhoz és festékekhez. Különösen azért is, mert jól oldják a szerves aroma- és festék-anyagokat. Mechanikai szilárdság szempontjából igénytelen (tehát olcsó) anyagokból készített palackokban tárolhatók voltak. Nem tűzveszélyesek, nem toxikusak, ezért felhasználásuknak sem egészségügyi, sem technikai kockázata nincs. Ezen tulajdonságaik miatt jól használhatók ruhák vegytisztítására is. Széles körben használták hűtőgépek (hűtőszekrények, klímaberendezések) hűtőközegeként, mert a felsorolt tulajdonságaikon túlmenően, kellően nagy a hőkapacitásuk. Előszeretettel alkalmazták szigetelőanyagok (habosított műanyagok) habképző gázaként is. Felhasználásuk ugrásszerű megnövelésénél azonban nem gondolták át azon kedvezőtlen tulajdonságaikat, amelyek folyamatos felhalmozódásukhoz vezettek az atmoszférában és valószínűleg nem látták ezen felhalmozódás hosszútávú, káros környezeti hatásait. A freonok ugyanis nagyon rosszul adszorbeálódnak a levegő lebegő szennyezéseiben, továbbá nagyon rosszul oldódnak vízben. Kiülepedésük (az esővel való kimosódásuk) így gyakorlatilag nem megy végbe. Ráadásul kémiai és biológiai nagyon ellenállóak, aminek következtében lebomlásuk sem megy végbe.

Mindezek következtében a levegőben felhalmozódnak, és bizonyos hányaduk (diffúzióval, légmozgással) feljut a sztratoszférába is. Ennek következtében, a globális felmelegedéshez való hozzájárulásukon túlmenően csökkentik a sztratoszféra ózonkoncentrációját, megnövelve ezáltal a földfelszínre jutó UV-sugárzás intenzitását.

A halogéntartalmú vegyületek különböző mértékben veszélyesek az ózon rétegre. A veszélyesség mennyiségi kifejezésére szolgál az „ozone depletion potential” (ODP), amely CFC-11-hez, mint egységhez képest mutatja az ózonréteg csökkentő képességet (**56. táblázat**). A táblázatban feltüntetett GWP a „global warming potential” rövidítése.

56. táblázat. CFC vegyületek ózonréteg csökkentő (ODP) és globális felmelegítő (GWP) potenciáljai

Vegyület	Élettartam (év)	ODP	GWP*
CO ₂		0	1
CFC-11	50	1.0	4680
CFC-12	102	0,82	7100
CFC-113	85	0,9	6030
HCFC-141b	9,4	0,1	713
CF ₄	>50000	0	6500
CH ₃ Br	1,3	0,6	144

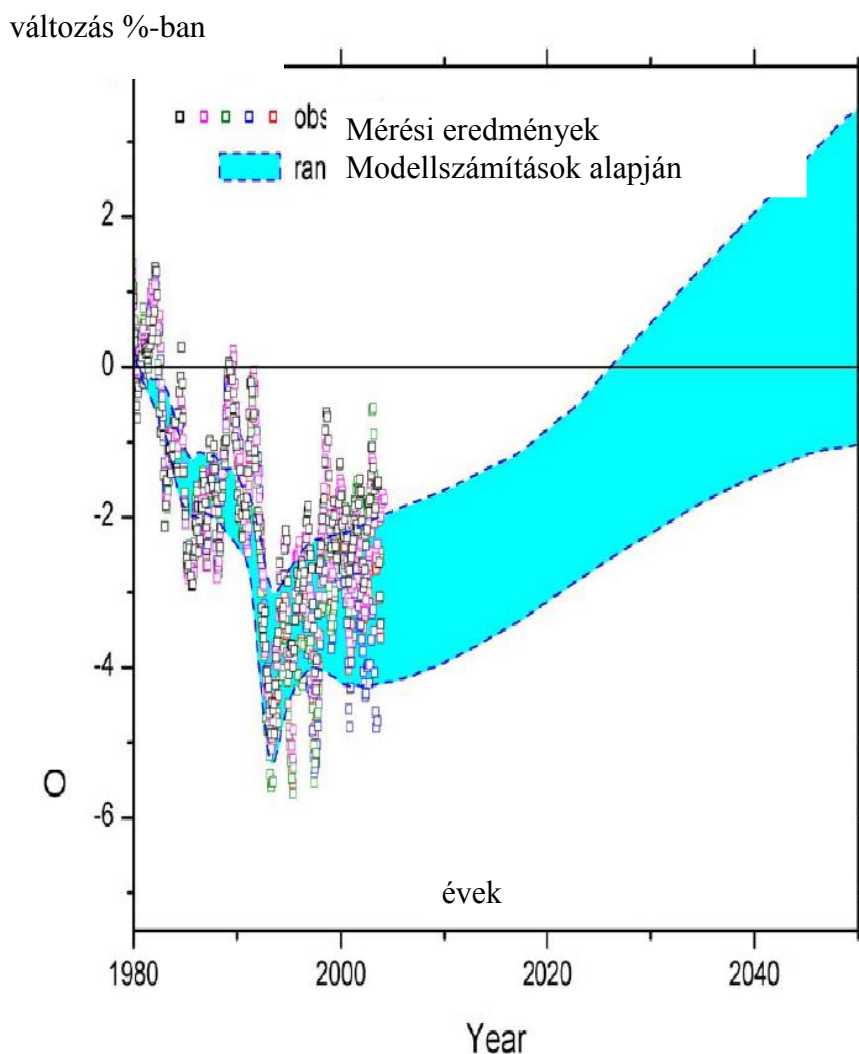
*Tájékoztató jellegű adatok.

A táblázat adataiból megállapítható, hogy a hidrogén atomot tartalmazó CFC vegyületek viszonylag kevésbé ártalmasak, továbbá a perfluórozott szénhidrogénekkal (PFC) pl. CF₄ történő helyettesítés nem jelent megoldást, mivel az egyik káros környezeti hatást egy másikkal, a fokozott üvegházhatással helyettesítjük.

A sztratoszféra ózon rétegének („ózonpajzs”) védelmében a probléma felismerése után viszonylag gyors nemzetközi összefogás alakult ki, ami az ún. Montreáli egyezményben (1987) realizálódott. Az egyezmény első fázisában az ózonbontó gázok felhasználási szintjének befagyasztására vonatkoztak. Hamar felismerték azonban, hogy ez nem lesz elegendő, ezért többször kiegészítették (London 1990, Koppenhága 1992 és Peking 1999), végül is az ózont károsító anyagok kibocsátásának teljes tilalmában egyeztek meg. Az ózonbontó gázokra vonatkozó ún. zéró emisszió 2003-ban kezdődött el.

A Montreáli egyezmény végrehajtása egyértelműen sikertörténetnek számított Nyugat-Európában, ahol az ózontkárosító anyagok felhasználása gyorsabb ütemben csökkent (1989 és 1999 között több, mint 90 %-kal), mint ahogy azt az egyezmény előírja. Ugyanakkor a HCFC-k (klórozott-fluorozott szénhidrogének) termelése — amelyeknek ózontkárosító hatása kicsi, de jelentősen hozzájárulhatnak a globális felmelegedéshez — növekedik.

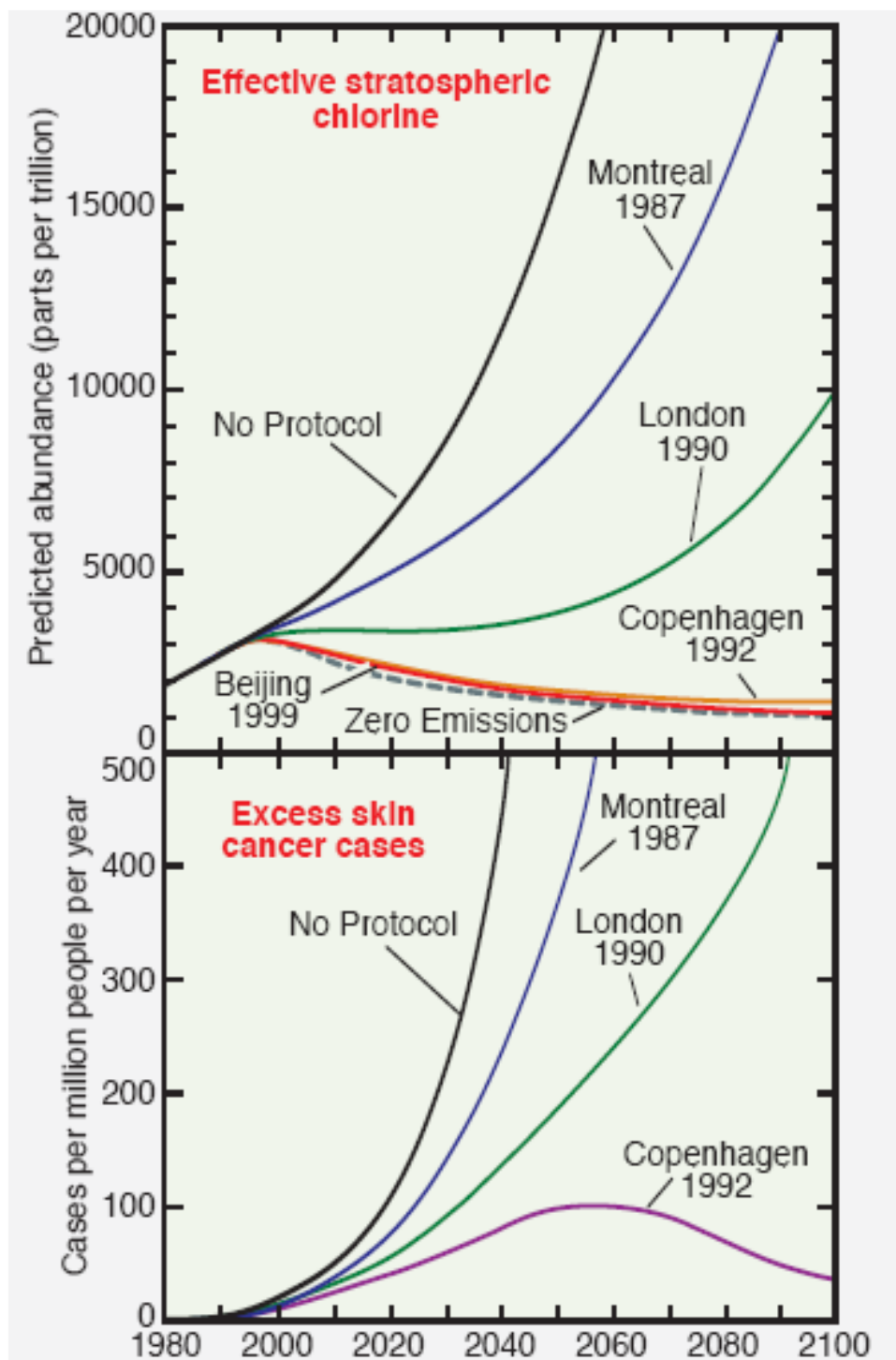
Mindazonáltal a freonok hosszú légköri tartózkodási ideje azt jelenti, hogy az ózonréteg valószínűleg nem áll teljesen helyre 2050 előtt, még a károsító anyagok gyorsabb ütemű kivonása ellenére sem (**97. ábra**).



97. ábra. A sztratoszféra átlagos ózonkoncentrációjának mért és becsült változása

Közép- és Kelet-Európában és a KEKKÁ-országokban az utóbbi öt évben szintén csökkent az ózontkárosító anyagok termelése és felhasználása egyaránt. Az ezzel kapcsolatos feladatok jelenleg az ózontkárosító anyagok meglévő készleteinek kezelése, a csempészet és a szabadba

kerülés megelőzése és a kevesebb káros környezeti hatással járó helyettesítő anyagok fejlesztésének ösztönzése. A **98. ábra** a Montreáli egyezmény és kiegészítéseinek hatását szemlélteti erre az évszázadra vonatkozóan. A felső részen a sztratoszférában előforduló ózontörő gázok koncentrációjának változását mutatja klóregyenértékben, míg az ábra alsó része a becslhető bőrrákos megbetegedések számát szemlélteti.

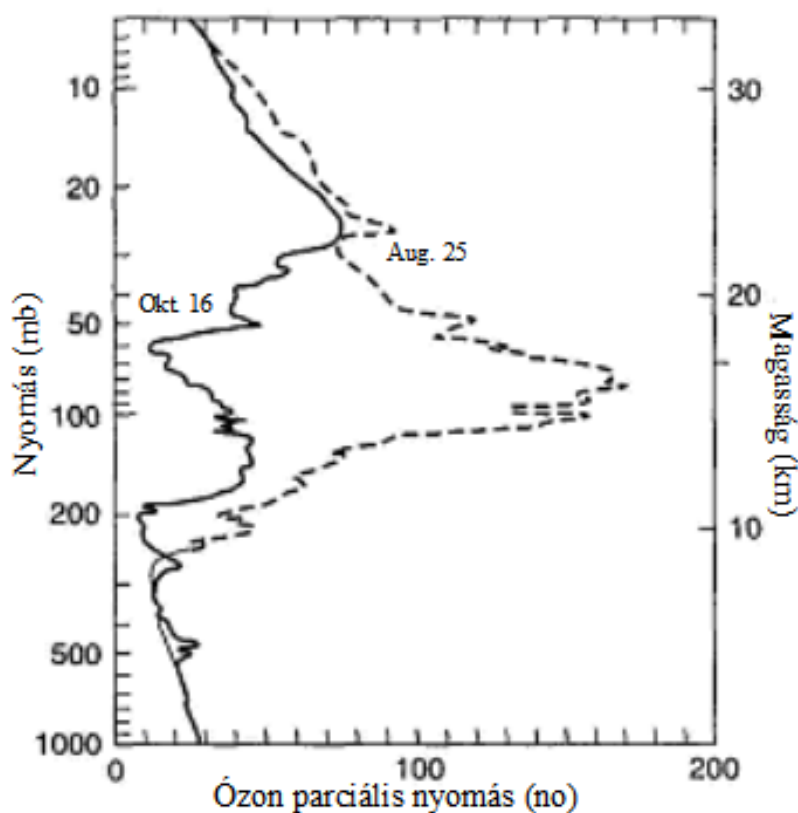


98. ábra. A Montreáli egyezmény és kiegészítéseinek becsült hatása a sztratoszférikus klórkoncentrációra és a bekövetkező bőrrákos megbetegedésekre

Összességében annyit érdemes megjegyezni, hogy volt az emberiség történetében egy közel harminc éves periódus, ami alatt ózontartó gázokat bocsátott ki (ugyan feltételezhetően környezeti hatásait csak későn felismerve). Ennek eredményeképpen el kell telnie több, mint száz évnek, amíg remélhetőleg visszaáll az eredeti állapot (de csak az elsődleges hatásokat illetően).

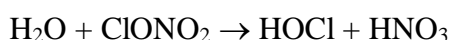
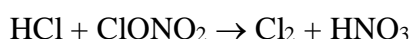
Az Antarktisz felett képződő „ózonlyuk”

Az 1970-es évektől az Antarktiszon azt tapasztalták a kutatók, hogy az ottani tavasz idején kiugró mértékben megnövekedik az UV-sugárzás intenzitása. Nem sokkal ezután ezt a jelenséget kapcsolatban hozták az Antarktisz feletti sztratoszférikus ózonkoncentráció csökkenéssel, amit később mérésekkel is igazoltak. Az évi rendszerességgel jelentkező ózonritkulást "ózonlyuknak" szokták nevezni, ekintettel hogy az ózonkoncentrációt rétegegyenértékekkel (Dobson egység) mérik. Az ózonkoncentráció évszakok szerint is változik: augusztus végén és szeptemberben fokozatosan csökken az Antarktisz fölött, októberben az alacsony szint stabilizálódik, majd novemberben nő, és lassan visszaáll a sokévi átlaghoz közelítő értékre (**99. ábra**).

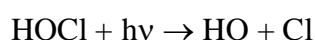
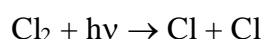


99. ábra. Az Antarktisz feletti ózonkoncentráció szezonális változása

Ennek oka, hogy a nagy hideg miatt a fagyos kontinens fölött a sztratoszférában a déli félteke telén egy zárt légörvény alakul ki (polar vortex). Az egyenlítő irányából a magaslégkörben érkező és a sark felett lefele mozgó, nagyon hideg légtömegekben az ózonbontó anyagok kondenzálódnak és úgynevezett sarki sztratoszferikus felhő (polar stratospheric clouds, PSCs) alakul ki. A 190 K hőmérsékletű, nagyon hideg légtömegekben a komponensek kifagynak (a kondenzálódó jégkristályok felületén is és heterogén fázisban átalakulhatnak a



reakciókban. Ennek hatására az Antarktisz feletti légtömegekben ezek az anyagok felhalmozódnak. A sarki tél elmúltával a légmozgások megváltozna, és a kezdődő felmelegedésben és (napfelkeltében) a megvilágítás hatására a tároló vegyületekből kiszabadulnak az ózonbontó gyökök a



gyors reakcióban felszabadulnak és koncentrációjuk lényegesen nagyobb lesz, mint egyébként a sztratoszféra egyéb helyein. Ennek hatására drasztikus ózonkoncentráció csökkenés („ózonlyuk”) következik be. A légmozgások természetesen lassan eltávolítják és lecsökkentik az ózonbontó anyagok koncentrációját és ennek megfelelően az Antarktisz felett lassan, a tavasz végére visszaáll az ózon koncentrációja az eredeti értékére.

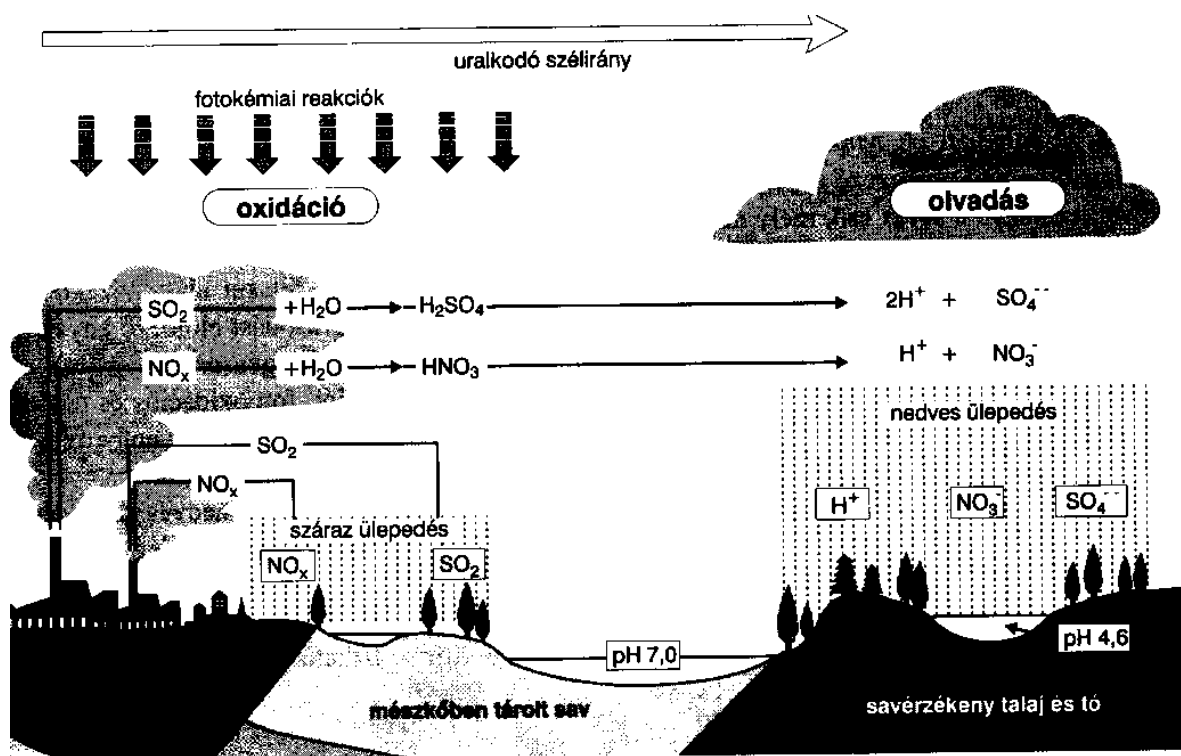
Az Északi–sark felett is tapasztalható hasonló jellegű változás, de a változás lényegesen kisebb mértékű, mint az Antarktisz felett. Ennek oka az, hogy a sarki sztratoszferikus felhők hőmérséklet lényegesen magasabb itt a lényegesen nagyobb légmozgások miatt, mint a Déli-sark felett, ezért nincs lehetőség a légtérben az ózonbontó vegyületek raktározására.

7.2.5. Savas esők

Az atmoszférába jutó gázok jelentős része vízben oldódva savas kémhatású. A természetes forrásból származó gázok (szén-dioxid, kén-dioxid, nitrogén-oxidok) a csapadékba való oldódása okozza, hogy az esővíz pH-ja természetes körülmények között is savas, kb. pH=5,65.

Az emberi tevékenység következtében megnőtt kén-dioxid és nitrogén-oxid emissziók következtében ez az érték jelentősen csökkenhet, 4,0-4,2-es értékre, ekkor beszélünk savas esőről. Ennél kisebb értékek sem ritkák, előfordult, hogy (pl. Kínában) 2-es pH-t mértek az esővízben.

A légkörbe jutott szennyező anyagok sorsa kétféle lehet: Kémiai átalakulás nélkül leülepednek a talaj vagy a víz felszínére, itt reakcióba lépve a vízzel (vagy talajnedvességgel) savképződés játszódik le. Száraz viszonyok között a napsugárzás által indított fotokémiai reakciók a jellemzőek. Az átalakulások során keletkezett vegyületek száraz ülepedéssel a felszínre kerülnek, vagy bekapcsolódnak a nedves átalakulás folyamataiba. Nedves viszonyok között már a légkörben savak keletkeznek, ezek a csapadékkal érkeznek a felszínre (nedves ülepedés).

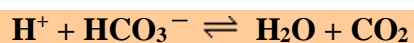


100. ábra. A savas eső kialakulásának, kihullásának és következményeinek sematikus ábrája

Fosszilis tüzelőanyagok elégetése során felszabaduló kén-dioxid a légmozgásokkal nagy távolságokat is megtehet, ezért a savas esők hatásai globális problémának tekinthetők. Becslések és modellszámítások szerint például a nyugat-európai országok kénkibocsátásának számottevő hányada kelet-európai országokban ülepedik ki (és fordítva).

A savas esők felhalmozódnak a folyó- és főleg az állóvizekben, aminek hatására jelentősen károsítják a vizek élővilágát, többek között a hidrogénkarbonát egyensúly kedvezőtlen irányú

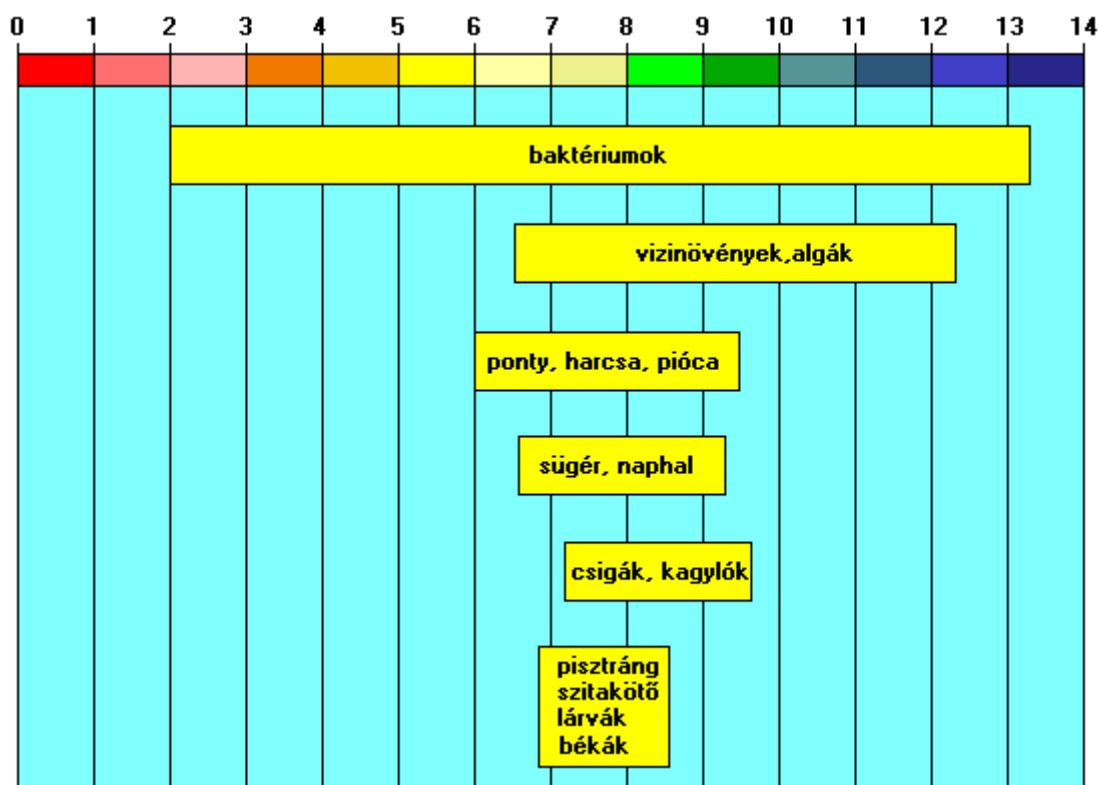
megváltoztatásával. Minden természetes eredetű víz jellemzője a hidrokarbonát egyensúly, amely a hidrogénionok mennyiségének növekedésekor a szén-dioxid képződés irányába tolódik el.



A megnövekedett, fizikailag oldott állapotban lévő szén-dioxid mennyisége jelentősen rontja a víz oxigéntartalmát felhasználó élőlények légzését. Az oldott oxigén mennyisége a folyamatban nem változik csak a O₂ / CO₂ aránya romlik. A megnövekedett szén-dioxid tartalmú vízben a halak sokkal nehezebben tudják a kopoltyújukban a hemoglobinjuk szén-dioxidtartalmát oxigénre cserélni. Ez az élővilágra veszélyes jelenség különösen tavasszal fordul elő, amikor a nagymennyiségű savas hólé a természetes vízgyűjtőbe kerül.

Jelentős pufferkapacitással rendelkező természetes víztestekben (mészkö, dolomit jelenléte) a pH nem változik, az élőlények pusztulását a képződő szén-dioxid okozza.

Gyenge puffer hatás esetén (kevés kalcium- és magnézium-hidrokarbonát tartalom) nem elsősorban az oldott szén-dioxid, hanem a megváltozott pH okozza az egyes egyedek pusztulását.



101. ábra. Vizi élőlények pH tűrőképessége

A csigák, kagylók lassú mozgásúak, pH tűrőképességük viszonylag szűk sávra korlátozódik (**101. ábra**), így előfordulásuk változatossága, egyedszámuk minősítheti a víz szennyezettségét.

A savas esők jelentős káros hatása az erdőpusztulás. A savas esők két oldalról is támadják az erdőket. Egyfelől a levélzet károsításával a klorofill roncsolásával közvetlenül gátolják a fotoszintézist, másfelől a talajsavanyodást okoznak. A talaj pH-jának csökkenésével a talajban lévő, a vízben egyébként rosszul oldódó fémionok vízoldhatóvá válnak, migrációval a talaj mélyebb rétegeibe, a gyökerek által nem elérhető mélységbe kerülnek. A savanyodás a talajok vízvisszatartó képességének a csökkenését is eredményezik a szerves talajalkotók kioldásával. Az elmondott okok miatt a mezőgazdaságban is jelentős termékkieséshez vezet a talajsavanyodás. Egy másik nemkívánatos jelenség is bekövetkezhet a talaj pH-jának csökkenésével; a talajban kötött nehézfémek vízoldható állapotba kerülnek és azokat a növények is felvehetik és beépítik szervezetükbe. A növény elfogyasztásával a nehézfémek bekerülnek a táplálékláncba, károsítják az állatok, és végső soron az ember egészségét.

A talaj pH értékének csökkenésével az agyagásványokból felszabaduló szabad Al^{3+} ion koncentráció jelentősen megnövekszik. Savas talajoknál ez a veszély fokozott mértékben jelentkezik, mivel sokkal kisebb a pufferkapacitás. Az Al^{3+} ion gyökérméreg, roncsolja a szállítószöveteket, gátolja a gyökérszövetek osztódását és jelentősen gyengíti a növény immunrendszerét. A növények így gyakran másodlagos fertőzések miatt pusztulnak el.

A savas esők erősen rongálják az épített környezetet is. A fémes szerkezeti anyagok korrodálódnak, az ásványi építőanyagokat (homokkő, mészkő) erodálódnak, ezáltal például az épületek esztétikai és statikai állaga romlik, az antik kulturális értékeket fokozott károsodás érte az elmúlt évtizedekben.

Az elektrokémiai korrózió létrejöttéhez a savas eső nagyon jól disszociáló elektrolitot és a hidrogéniont mint redukciós depolarizátort biztosítja.

A kalcium-karbonát tartalmú anyagba beszivárgó kénsavtartalmú esővíz a kalcium-karbonát kristályait kalcium-szulfáttá alakítja. Bár a reakció során egy szilárd anyagból (CaCO_3) egy másik szilárd anyag keletkezik (CaSO_4), azonban a kalcium-szulfát lényegesen jobban oldódik vízben. (A kalcium-karbonát oldhatósága 25 °C-on 0,015 g/100g víz míg a kalcium-szulfát oldhatósága 0,2 g/100 g víz).

A kalcium-szulfáttá való átalakulás további károsító hatással is rendelkezik, ugyanis a kalcium-karbonát kristályok között képződő kalcium-szulfát kristály nagyobb kristálytérfogattal

rendelkezik, így a szilárd anyagban jelentős feszítő erők ébrednek, amely repedésekhez vezethet, a felület morzsalékosává válik. Műemlékeink egyre gyorsuló ütemű pusztulása emiatt következik be.

A léghőmérséklet megnövekedett kén-dioxid tartalma különösen veszélyes a bőrárúkra, cellulóztermékekre, különösen a papírra. A papír először megsárgul majd törékennyé válik. A papír felszínét mikroszkóppal vizsgálva szálas szerkezetet láthatunk, amelyen a kén-dioxid adszorbeálódhat. A nagyfelületű szálas szerkezet azonban vizet is megköt és a kialakuló kénsav további sorsától függ a papír degradációja. A papír szerkezete nem változik, ha a kénsav elbomlik vízre és kén-dioxidra. A károsító hatás akkor jelentkezik, ha a papírban olyan katalizátor található, amely katalizálja a kénsav és oxigén kénsavvá történő oxidációját. A keletkező kénsav már nem bomlik el, viszont koncentrációja növekedve hidrolizálja a cellulóz kötéseit, a papír elsárgul, törékennyé válik. A katalizátor hatást, általában vas vegyületek fejtik ki. Az 1800-as éveknél korábban gyártott papírok sokkal ellenállóbbnak mutatkoznak kén-dioxiddal szemben, mivel ekkor még a technológiában nem alkalmaztak nátrium-hidroxidot, amely mindig tartalmaz vastartalmú szennyeződésekkel.

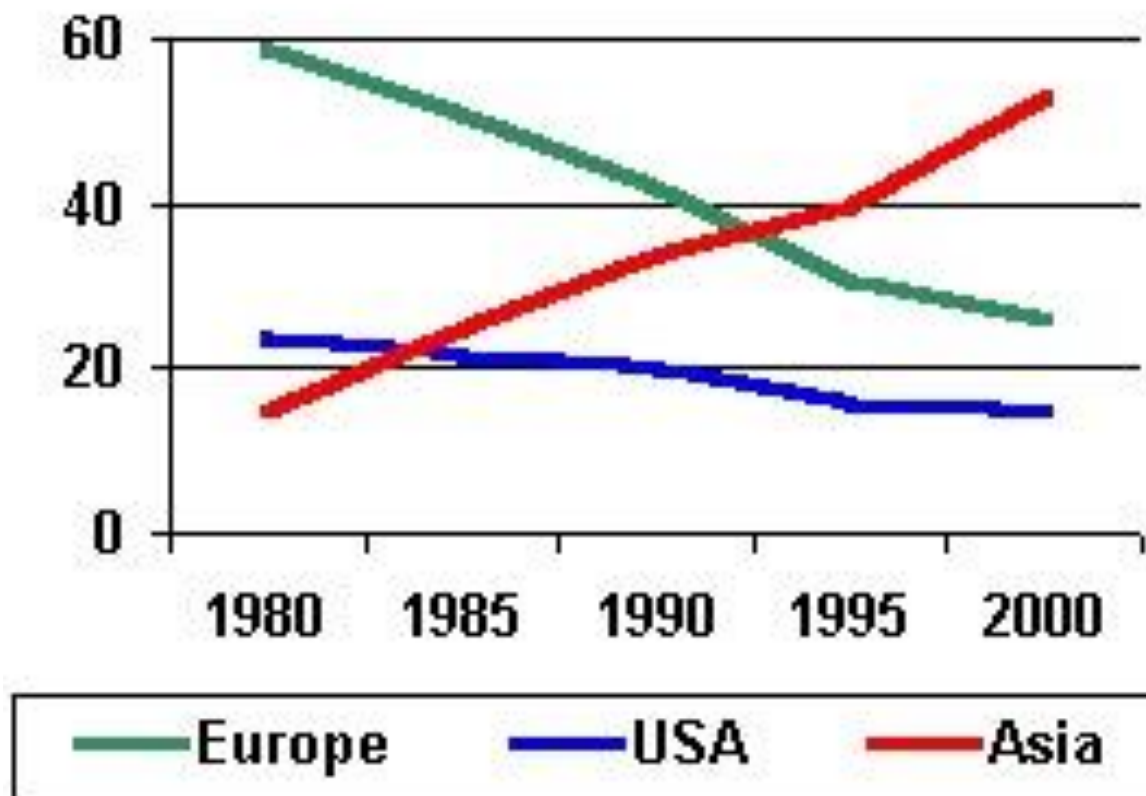
A kén-dioxid nagyon jó vízoldhatósága miatt kedvezőtlen hatása a felsőlégutakra és a szem nyálkahártyájára korlátozódik. Normális légzés esetén kb. 25 ppm koncentrációig nem tud mélyen lejutni a tüdőbe. Már néhány tized ppm kén-dioxid koncentrációt is érzékelünk, 10 ppm felett pedig jelenlétét határozottan irritálónak érezzük.

A $0,5 \text{ mg/m}^3$ koncentrációjú légtér maximum 10 percig fogadható el emberi tartózkodás szempontjából, míg $0,125 \text{ mg/m}^3$ 24 órára, $0,05 \text{ mg/dm}^3$ 1 évre (*WHO Air Quality Guidelines for Europe*).

A városi szennyezett levegő kén-dioxid tartalma következtében, ha akut hatással nem is, de krónikus hatással mindenképpen számolni kell. A felső légutak mérsékelt irritációja elősegítheti a légutak gyakoribb fertőződését. A levegő kén-dioxid tartalma különösen veszélyes azokra, akik valamilyen probléma miatt szájon keresztül lélegeznek, így ugyanis a kén-dioxid sokkal mélyebben tud behatolni a légzőrendszerbe.

A szennyezett városi levegőben a kén-oxidok mellett a belőlük képződő kénsav részecskék is megjelennek, amelyeket gyűjtő néven szulfát-aeroszoloknak nevezünk. A szulfát-aeroszolok (hidrogén-, nátrium-, és ammónium-szulfát) légzőszervet irritáló, károsító hatása elsősorban a kénsavtól származik.

A savas esők okozta károk csökkentése érdekében nemzeti és nemzetközi megállapodások születtek. Ennek köszönhetően a SO_2 és NO_x kibocsátás kezd csökkenni, legalábbis néhány országban. Ezt szemlélteti a **102. ábra**.



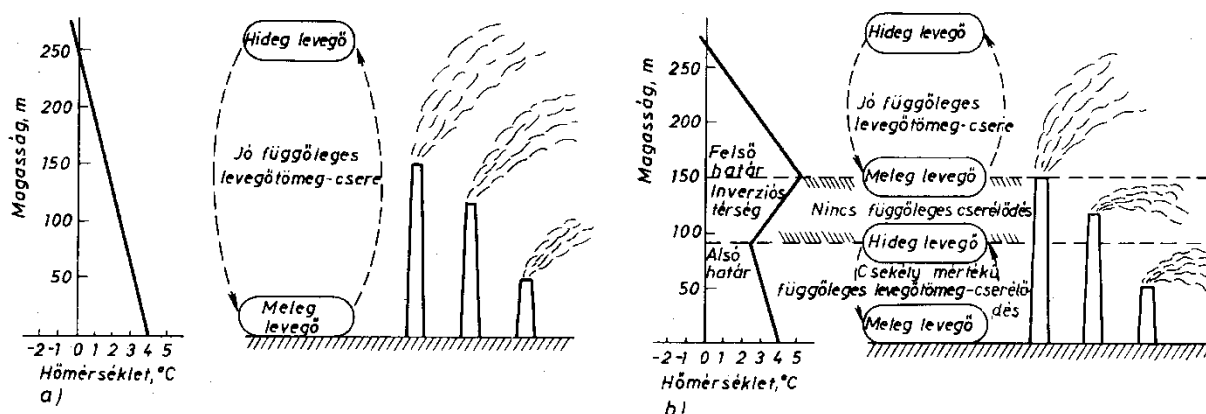
102. ábra. A kénkibocsátás változása az elmúlt húsz évben (millió tonna/év egységekben)

A kénkibocsátás Európában 1990 és 1998 között 44 %-kal csökkent. A nitrogén-oxidok emissziója 21 %-kal csökkent ugyanebben a periódusban, míg az ammónia kibocsátás mintegy 15 %-kal. Az USA és Kanada 28 %-os SO_2 kibocsátás csökkenést hajtott végre 1980 és 1995 között, és Angliában a kénkibocsátás szintén 32 %-kal csökkent az 1979 és 1993 közötti időszakban. Például Spanyolországban néhány erőmű a saját magas kéntartalmú lignitjét felcserélte import szénre, ami hatod részére csökkentette le a kénkibocsátást. Csehországban az ipar újraalakításával a teljes SO_2 kibocsátás az 1989-2000-es években mintegy 55 %-kal csökkent; míg Lengyelországban 1992-2000 között a csökkenés elérte a 46 %-ot.

7.2.6. Füstköd (szmog) képződés

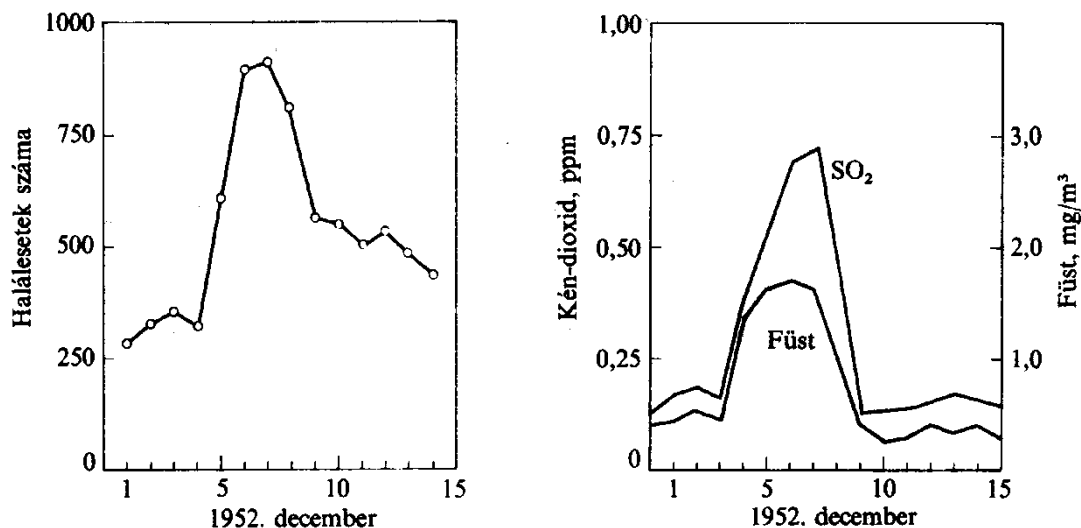
Az atmoszféra alacsonyabb régióiban található savas kémhatású anyagok döntő szereplői a füstködök kialakulásának is. A füstköd (smog = smoke + fog) a nagyvárosok és ipari területek fölött esetenként létrejövő, füstből, porból és gyakran reaktív kémiai komponensekből álló szennyeződés.

A szmog kialakulását részben a meteorológiai viszonyok határozzák meg, mint a szélségség, turbulencia és diffúziós paraméterek vagy az inverziós időjárási helyzet, amikor az alacsony emittáló forrásokból származó emissziók feldúsulnak az inverziós rétegek alatt, ezáltal az immissziókoncentrációk nagymértékben megnőnek (103. ábra).



103. ábra. Gázterjedési módok összehasonlítása. a) szétterjedés normális körülmények között; b) szétterjedés inverziós időjárási körülmények között.

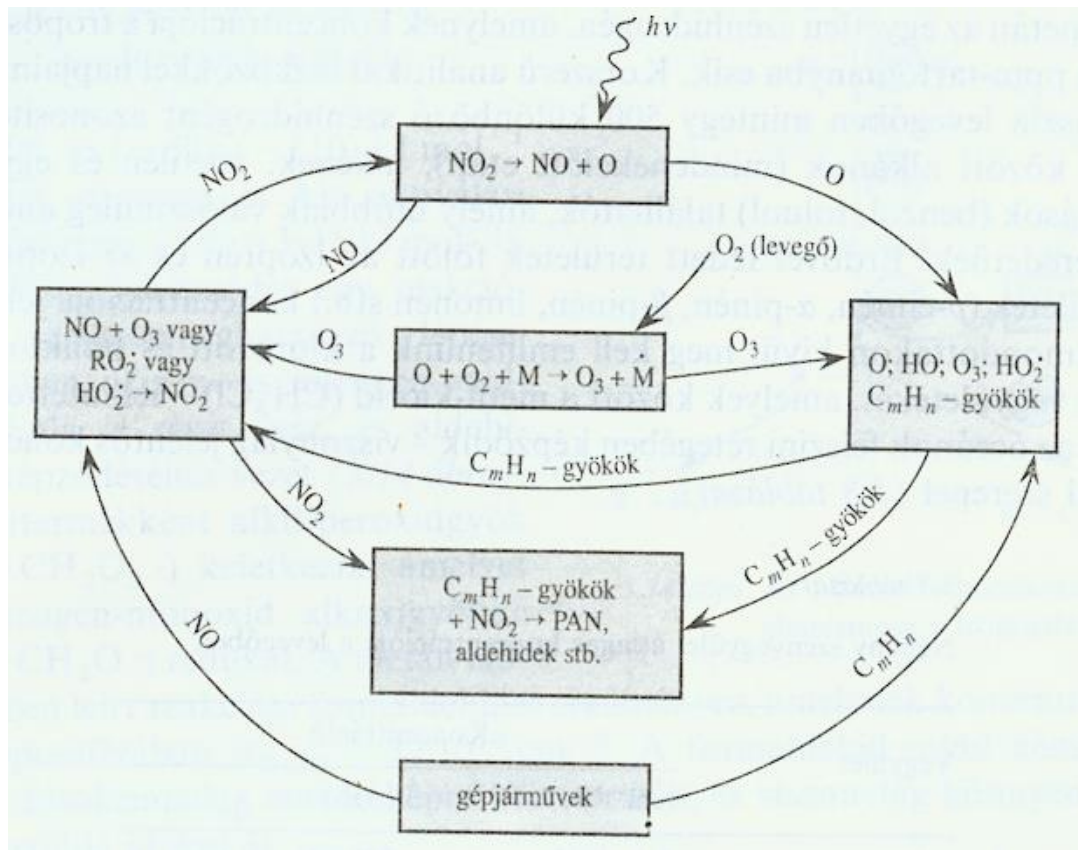
Kétféle füstködöt különböztetünk meg, az ún. redukáló (Londoni típusú) és az oxidáló (Los Angeles-típusú) füstködöt. A redukáló füstköd alacsony hőmérsékleten, por és koromszemcsékkel szennyezett levegőben alakulhat ki. A levegőnek viszonylag magas lesz a kén-dioxid- és szén-monoxid-koncentrációja. Általában hajnalban alakul ki, de kedvezőtlen körülmények között előfordulhat, hogy délre sem oszlik fel, és akár 4-5 napig is eltarthat, ami légszennyeződési katasztrófához vezethet. A 104. ábra mutatja az 1952 decemberében Londonban kialakult füstköd idején a kén-dioxid koncentráció és a halálozási adatok közötti összefüggést. Érdeemes annyit megjegyezni, hogy a bemutatott időszakban semmiféle katasztrófa, tömegbaleset nem fordult elő, ami a halálozási arányszámot megnövelte volna. A két adatsor közötti korreláció nem kétséges.



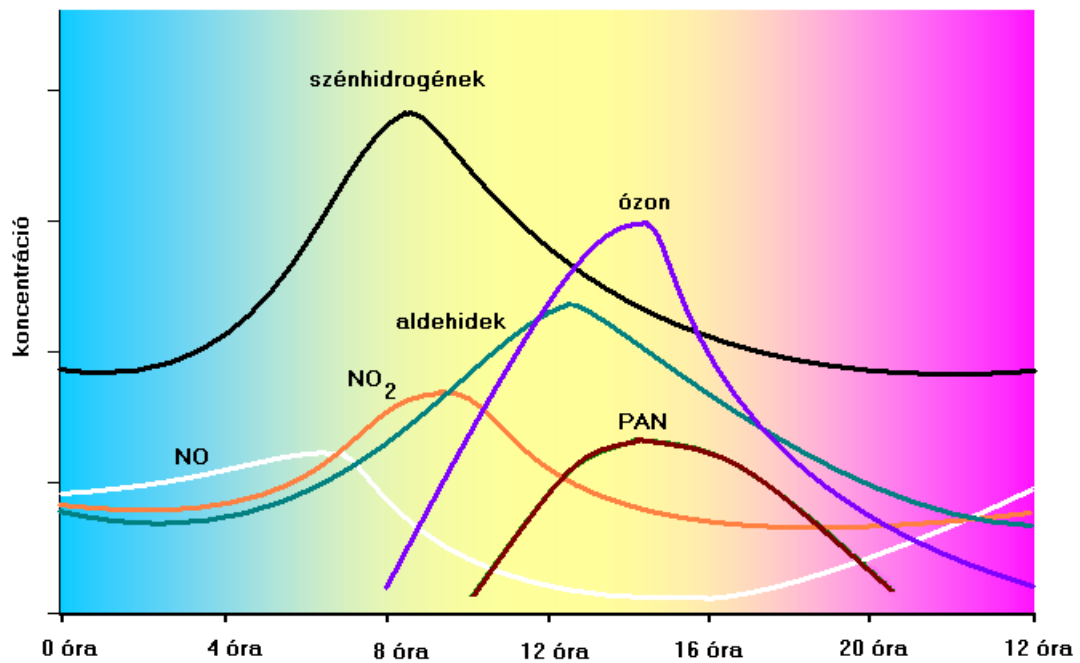
104. ábra. A halálozások száma, illetve a levegő kén-dioxid és füstkoncentrációja (London, 1952)

Az oxidáló (Los Angeles-típusú) füstköd lényegében ciklikus fotokémiai folyamatok következménye, amelyet a hőmérséklet inverzió miatti mozdulatlan levegőrétegekben figyelhetünk meg. A reakciópartnerek a következők: ózon, nitrogén-oxidok és szénhidrogének. Ezek a füstköd kialakulása során megnövekedett koncentrációban lesznek jelen (pl. nagy városokban és akkor, ha eléggé intenzív a napsugárzás). A fotokémiai füstköd jellegzetes reakcióit mutatja a **105. ábra**.

A fotokémiai füstködök jellegzetessége; hogy benne az egyes oxidálóanyagok koncentrációja időben eltolva jelentkezik. A koncentrációprofil napi változása gyakran a **106. ábra** bemutatott szerint megy végbe: A füstködben lévő ózont az éjszaka folyamán az atmoszféra redukáló tulajdonságú anyagai elbontják. A napkelte idején keletkező ózon a nitrogén-monoxidot nitrogén dioxiddá oxidálja; növekvő erősségű UV-sugárzás az ózonkoncentráció növekedését idézi elő, majd a redukáló komponensek okozta ózonfogyás kerül túlsúlyba. Fotokémiai füstködben, mint maximális értéket, már 0,1 ppm ózonkoncentrációt is mértek.



105. ábra. A fotokémiai füstköd jellegzetes reakciói



106. ábra. A fotokémiai füstköd komponensei koncentrációjának időbeli változása

Az ózon és nitrogén-oxidok mellett a jelentősen megnövekszik a szénhidrogének oxigénszármazékainak (aldehidek, ketonok, savak) koncentrációja, jelentős mennyiségben keletkezik a már említett peroxi-acetil-nitrát (PAN), peroxi-benzoil-nitrát (PBN), salétromsav, dialkil-peroxidok, alkil-hidro-peroxidok. A PAN koncentrációja, ha nagyobb, mint 0,02 ppm, órákon belül károsítja a vegetációt.

A fotokémiai folyamatokban a napsugárzás jelentős szerepe miatt a nyálkahártya irritáló vegyületek (ózon, peroxi-acilnitrátok, aldehidek) koncentrációja a déli órákban éri el a maximumát és napnyugtával jelentős mértékben csökken. A fotokémiai szmog erősödésével a levegő vöröses barna árnyalatú lesz, mivel a napsugárzás kék komponensét a nitrogén-dioxid elnyeli.

7.3. Antropogén szennyező anyagok a hidroszférában

A víz, amely a legkülönbélebb anyagok számára jó oldószer, az antropogén szenny-nyező anyagok szállítása és eloszlásának kialakulása szempontjából is rendkívül fontos szerepet játszik. A felszíni vizekben a kémiai anyagok százezrei találhatók, amelyek oldott, molekuláris dimenziójú vagy kolloidálisan oldott, illetve szuszpendált, nagyobb méretű részecskéként fordulnak elő. A víz az antropogén felhasználás során szennyvízzé válik. A kommunális és az ipari szennyvízben lévő szennyező anyagok előtárolókba, folyókba, tavakba és tengerekbe jutnak, ahol nagyon gyakran a természetes vizek öntisztuló képességét meghaladó terhelést idéznek elő.

Bár a vízi rendszerekben szállított anyagok (xenobiotika) legnagyobb része felhasználható lenne, hatékony visszanyerésük a technika jelenlegi állása mellett nem mindig lehetséges. Ily módon költséges biológiai, kémiai és fizikai *szennyvízkezelő eljárások* kidolgozása szükséges, hogy a természetes vízkészletek minőségét megőrizzük.

Elvileg valamennyi technológiai folyamatban részt vevő kémiai anyag bejuthat a hidroszférába. Az általuk okozott hatás milyensége és időtartama azután koncentrációjuktól, mérgező hatásuktól, perzisztenciájuktól és attól függ, hogy milyen mértékben képesek eloszlni a hidroszférában. A következő oldalakon a vízbe jutó szennyező anyagok néhány fontos csoportját részletesebben is bemutatjuk.

7.3.1. A hidroszféra szennyező anyagainak fajtái és azok hatása

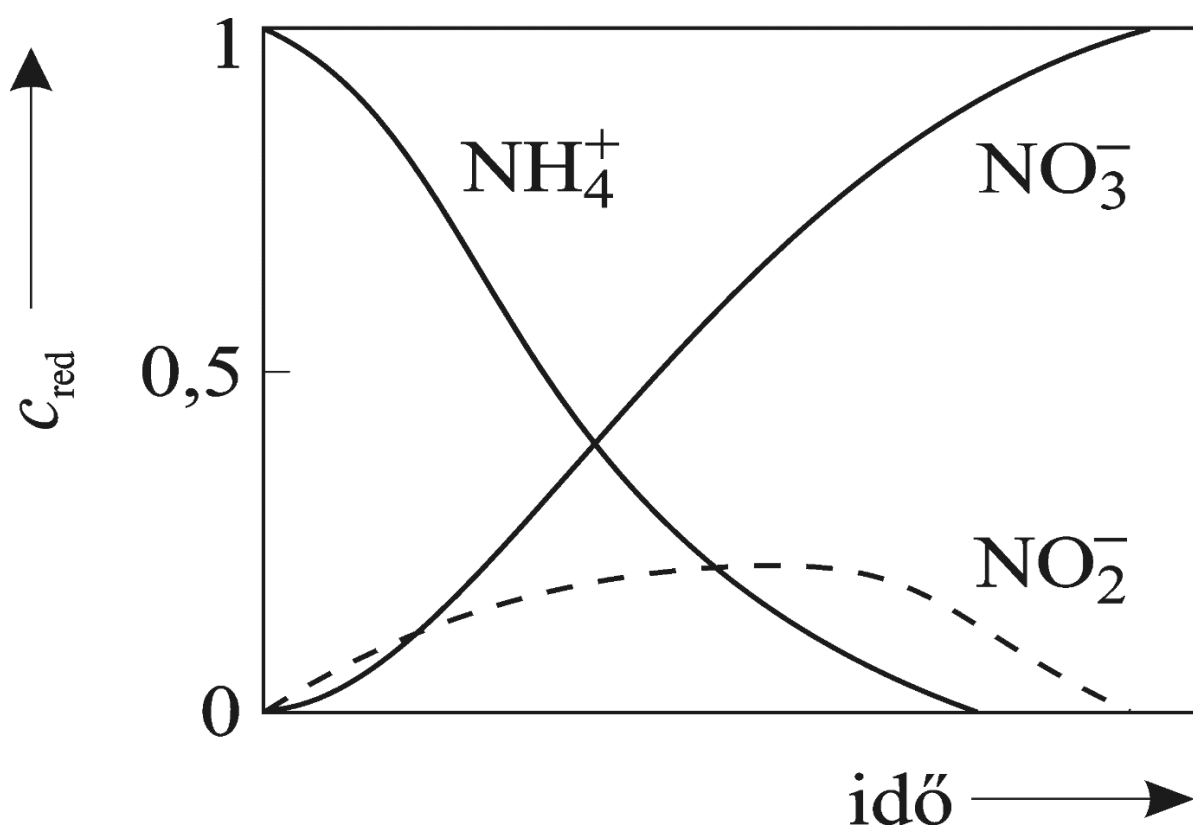
Növényi tápanyagok

A nitrogén, a foszfor és a kálium szerves kémiai technológiája napjainkban lényegében véve a műtrágyagyártással kapcsolódik össze. A műtrágyákról az emberiség táplálékszükségletének biztosítása érdekében jelenleg és a belátható jövőben nem mondhatunk le, hiszen a növények tápanyagszükségletét – a szén, a hidrogén és az oxigén mellett fontos fő tápanyagokat, nitrogént, foszfort, káliumot, továbbá nyomelemeket – a kívánt mennyiségben csak így elégíthetjük ki. Látnunk kell azonban, hogy a felhasznált műtrágyák mennyisége és a növények által felvett hányad nem azonos, hiszen a tápanyag egy része a talajból kilúgozódva a talajszemcséken megkötődve vagy az atmoszférába jutva az abiotikus környezetben visszamarad.

A szerves tápanyagok (foszfátok, ammóniumsók, karbamid, nitrátok és káliumsók) bejutva a természetes vizekbe, ezek eutrofizációját okozzák. Eutrofizációnak a növényi biomasza mennyiségének a felszíni vizekben bekövetkező, mértéken felüli megnövekedését nevezzük, amely ezen vízkészletek biológiai egyensúlyának megbomlásához vezet. A biomasza növekedését rendszerint a foszfát limitálja, ily módon a folyamatot a kommunális szennyvizek, továbbá a foszfáttartalmú mosószerek nagy mennyiségben való alkalmazása jelentősen felerősíti. Az eutrofizáció eredményeként képződött biomasza – elhalása után – az oxidatív mineralizációhoz lényegesen több oldott oxigént használ fel, mint ami diffúzió útján az atmoszférából az élővízbe juthat. Ennek megfelelően lokálisan – különösen az üledékréteg közelében – az oxigénhiány olyan nagy lehet, hogy a redukáló anyagok (H_2S , NH_3) koncentrációja megnövekedik, és alacsony pH -értékek esetén redukációs reakciók indulnak be. A redukáló közeg egyik hatása abban nyilvánul meg, hogy a nehezen oldódó vas(III)-foszfát jobban oldódó vas(II)-foszfáttá redukálódik, s ennek révén az üledékből a foszfát HPO_4^{2-} -ionok formájában remobilizálódik. Míg a metalimnion kialakulása a nagy redoxipotenciálú felszíni rétegek és a mélyebben fekvő, kisebb redoxipotenciálú rétegek keveredését megakadályozza, a tavasszal és ősszel bekövetkező cirkuláció további tápanyagokat juttat a biológiailag aktív felszínközeli zónába. Ez azzal a következménnyel jár, hogy az eutrofizációtól már érintett felszíni vizekben a kedvezőtlen irányú folyamatok pótlólagos tápanyagbejutás nélkül is tovább zajlanak, s ez a vízi élővilág kihalásához vezethet.

A nitrogénműtrágyák két nagy csoportját állítják elő, amelyek egymástól a bennük lévő nitrogén hatásmechanizmusában különböznek (gyorsan ható nitrátnitrogén, illetve lassan ható karbamid- vagy ammóniumnitrogén). A műtrágyaként használatos nitrogénvegyületek egyik legfontosabb

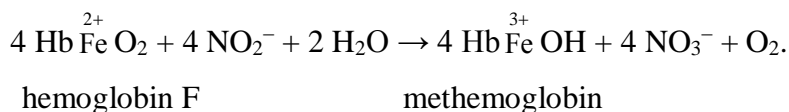
jellemzője nagy vízdoldhatóságuk, amely a felszíni vizek és a talajvíz szennyeződése szempontjából kitüntetett figyelmet érdemel. Mindenekelőtt az alig adszorbeálódó, erősen hidrofil nitrátion jut jelentős mennyiségben az élővizekbe; a folyóvizek nitráttartalma pl. összefüggést mutat az illető ország műtrágyagyártásának mennyiségével. A karbamid és az ammóniumvegyületek a felszíni vizekben enzimkatalizált reakciók láncolatán át (biológiai nitrifikáció) a nitrition köztitermék közbeiktatásával nitráttá oxidálódnak. Ez a vizsgált részecskefajták koncentrációprofiljának jellemző változását idézi elő az idő függvényében (107. ábra). Az oxidációhoz szükséges oxigén (4,57 g a +3 oxidációfokú nitrogén 1 g-jához) az élővizek oldott oxigéntartalmát oly mértékben csökkenti, hogy tartós oxigénhiány lép fel.



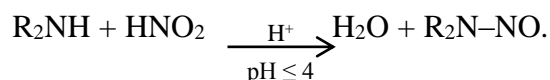
107. ábra. Nitrogéntartalmú részecskefajták koncentrációprofilja vízi rendszerekben

A nitrogénműtrágyák gyártásának és alkalmazásának nagy volumene azzal a következménnyel is jár, hogy az ivóvizek nitráttartalma megnövekedik, és a higiéniaileg meghatározott $40 \text{ mg l}^{-1} \text{ NO}_3^-$ határértéket részben jelentősen túllépi. Az ivóvízben lévő nitrát három jellemző hatást mutat (PUTZIEN). A csekély mértékű elsődleges hatás mellett (nagy koncentrációban irritálja a belek nyálkahártyáját) elsősorban a gyomorban és a bélcsatornában lejátszódó mikrobiológiai reakció során képződő nitrit okoz gondot. A reszorbeált nitrit a csecsemők vérében lévő fetális hemoglobin F molekulát methemoglobinná alakítja át, amely az oxigén megkötésére és

szállítására már nem alkalmas. A következmény: akut oxigénhiány a vérben és a *methemoglobinémia*:



Végül megemlítendő még, hogy a nitrit gyengén savas közegben a szekunder aminokat és amidokat nitrozaminokká alakítja át, amelyek állatkísérletek során karcinogén, mutagén és teratogén hatást mutattak:



Oxigénfogyasztó szennyező anyagok

A vízben található valamennyi szerves anyag – függetlenül esetleges jellemző károsító hatásától – potenciális oxigénfogyasztónak tekinthető, minthogy az atmoszférával egyensúlyban lévő élővíz redoxi viszonyai között termodinamikailag nem stabilis. Ezen vegyületek oxidatív átalakulása azonban, amelyet rendszerint mikroorganizmusok katalizálnak, oly mértékig gátolt lehet, hogy még ilyen körülmények között is jelentős perzisztenciát mutathatnak. A **57. táblázat** az élővizekben található szerves vegyületek különböző csoportjait állítottuk össze, jellegzetes képviselőik feltüntetésével.

57. táblázat. Szerves vegyületek a felszíni vizekben és a talajvízben

Típus	Vegyület
szénhidrogének	ciklohexán, hexadekán, benzín-szénhidrogének; benzol, toluol, sztirol, benzo[a]pirén, krizén, naftalin
halogénezett szénhidrogének	kloroform, vinil-klorid, tetra-klor-eten; hexa-klor-ciklohexán, hexa-klor-benzol, poliklórozott szerves foszforvegyületek
szerves	bifenilek
nitrogénvegyületek	2,3,7,8-tetra-klor-dibenzo-dioxin
fémorganikus vegyületek	tributil-foszfát
szerves kénvegyületek	akril-amid, akrilnitril, o-nitro-toluén
tenzidek	metil-higany-klorid
alkoholok és éterek	metil-merkaptán
aldehidek, ketonok, savak	alkil-benzol-szulfonsavak
fenolok	2-etil-hexanol, difenil-éter
természetes anyagok	formaldehid, aceton, benzoésav
	fenol, krezol
	szénhidrátok, zsírok, aminosavak, fehérjék

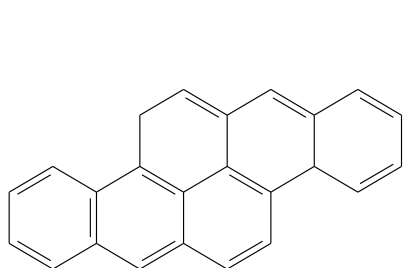
Szénhidrogének

Az alifás és cikloalifás szénhidrogének (alkánok, alkének, alkinok, naftének) mint az ásványolaj alkotói a bányászat, a szállítás, a feldolgozás és a felhasználás komplex láncolatán haladnak keresztül. Az óceánokba bejutó ásványolaj-származékok éves mennyiségét mintegy 6 Mt-ra becsülik. Ennek mindössze 10%-a természeti eredetű, a maradék szennyvizekből és folyókból (> 30%) jut a tengerekbe, illetve aeroszokok lecsapódásából, valamint tankhajók öblítéséből és hajókatasztrófákból származik. Az olajszennyezés káros hatásának lényege abban fogalmazható meg, hogy a víz felületén emulziós réteg képződik, amelyből szilárd és folyékony szénhidrogén-aggregátumok csapódnak ki. A víz–levegő határfelület hidrofóbbá válik, és az atmoszféra és a hidroszféra között a gázcsere korlátozódik („olajpestis”), a tengeri madarak és emlősök, valamint a halak életfeltételei drasztikusan romlanak. Az alkánok és a cikloalkánok biológiai lebomlásának sebességét a szénlánc szerkezete határozza meg. Elágazás nélküli, rövid, illetve közepes szénláncú mikroorganizmusok hatására gyorsan metabolizálódnak; az elbomlás leggyakrabban az egyik terminális metilcsoport oxidációjával kezdődik, s primer alkoholon, aldehiden keresztül karbonsavhoz vezet, amely azután β -oxidáció révén továbbalakul. Ezzel szemben az elágazó szénláncú szénhidrogének perzisztenciája az elágazás fokától függően jelentősen megnövekedhet. Ezen utóbbiak jelenléte elsősorban az értékes, nagy oktánszámú motorhajtó anyagokra jellemző.

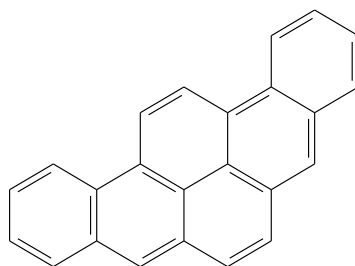
A viszonylag kis molekulatömegű aromás szénhidrogének (C_6 – C_{10} -aromások: benzol, toluol, xilol, etil-benzol, sztirol, naftalin) a szerves kémiai technológia fontos közbülső-, illetve végtermékei. Azt feltételezik, hogy ezekből évente 1,5–2 Mt jut a tengervízbe. A kis molekulatömegű aromások – vízben való részleges oldhatóságuk következtében (100 – 1800 g m^{-3} $20 \text{ }^\circ\text{C-on}$) – a tengervízzel nagy távolságokra is eljuthatnak. A felszíni vizekben és az ivóvízben eddig több mint száz, különböző benzolszármazékot azonosítottak. Az illékony aromások hatása elsősorban abban nyilvánul meg, hogy a víznek kellemetlen ízt és szagot kölcsönöznek. A mikroorganizmusok ezeket, a csak nagyobb koncentrációban fitotoxikus származékokat lebontják. Ezzel szemben ismeretes a benzolszármazékok sokirányú mérgező hatása az emlősökre és az emberre. A krónikus és akut intoxikáció számos esetét leírták, amelyek a központi idegrendszert károsító hatásra, karcinogén és mutagén elváltozásra, leukémiára, a szem irritálására és bőrmegbetegedésre utalnak.

Policiklusos aromás szénhidrogéneket (PAH) célirányosan csak igen kevés esetben állítanak elő, azonban mindig keletkeznek, ha szén- és hidrogéntartalmú kiindulási anyagokat dehidrogénező körülmények között $>700\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletre hevítünk (pirolízis, tökéletlen égés, kokszosítás). Ilyenkor gázfázisban terjednek tova, a talajokra kiülepednek, és csekély vízoldhatóságuk ellenére ($< 5\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$) a felszíni vizekben nagy területen szétoszlanak, mivel a kolloidális szemcsék adszorbeálják vagy felületaktív anyagok oldatba viszik őket. A kondenzált aromás vegyületek gyakran erős lipofil hatást mutatnak, s ennek következtében a szövetekben nagy bioakkumulációs faktorral feldúsulnak. A bioszférából ezek a származékok főként fotokémiai oxidáció ($\tau_{1/2} \approx 1\text{ d}$) vagy mikrobiológiai átalakulás révén távoznak.

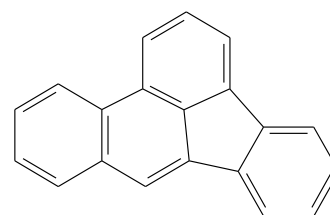
A policiklusos aromás vegyületek – mindenekelőtt néhány képviselőjük bizonyított karcinogén hatása miatt – ökológiai szempontból kiemelt figyelmet érdemelnek. Azok a vizsgálatok, amelyek arra irányultak, hogy a policiklus elektronszerkezete és karcinogén megbetegedést kiváltó szerepe között elméleti összefüggést állapítsanak meg – szerkezet-biológiai hatás – a legutóbbi időkben bizonyos sikerre vezettek (LOWE és SILVERMAN). Ezt tekintve a benzo[a]pirén és a 6.8 ábrán bemutatott vegyületek hatása jelentős, amelyeknek koncentrációja a felületi vizekben $\leq 0,4\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$, vízi organizmusokban $\leq 100\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$, talajokban $3\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$ és erősen iparosodott területek vízi üledékeiben akár $3000\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$ is lehet. A benzo[a]pirén karcinogén aktivitása mechanizmusának magyarázatára azt feltételezik, hogy enzimkatalizált metabolizációja során epoxidáció, oxigéneződés, majd ismét epoxidáció révén trihidroxi-karbo-kation alakul ki, amely a DNS nukleofil komponenseivel (elsősorban a guaninnal) vagy a RNS-val reagál (**108. ábra**).



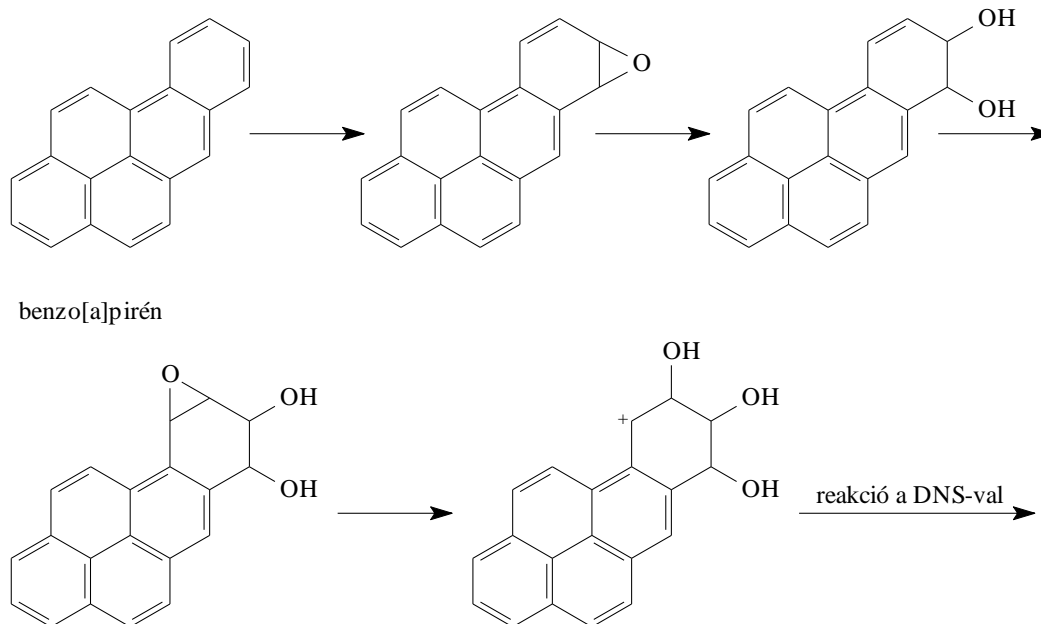
dibenzo[a,h]pirén



dibenzo[a,i]pirén



benzo[b]fluorantén



108. ábra. Karcinogén hatású policiklusos aromás vegyületek és a benzo[a]pirén valószínű hatásmechanizmusa

Klórozott szerves vegyületek

A környezeti kémia szempontjából fontos szerves klórvegyületek a következők: klórozott C_1 és C_2 -szénhidrogének, poliklór-bifenilek (PCB), klórtartalmú peszticidek, klórozott fenolok, valamint a részben rendkívül mérgező poliklór-dibenzo-dioxinok (PCDD) és poliklór-dibenzo-furánok (PCDF).

A kis molekulatömegű halogénezett szerves vegyületek közül mindenekelőtt a nagy mennyiségben előállított klór-metánok ($H_{4-x}CCl_x$), a vinil-klorid és az oldószer 1,2-diklór-etán, tetraklór-etén és a triklór-etén a legfontosabbak, amelyekből évente, globálisan mintegy 30 Mt-t állítanak elő. Ezeket elsősorban oldószerként használják, s ha ehhez hozzávesszük illékonyágukat, akkor nagy valószínűséggel igaz az a feltetelezés, hogy az előállított mennyiségnek több mint 25%-a a természeti környezetbe kerül. Az ivóvizek csírámentesítésére használt klór a humuszanyagok lebontása során halogénmetánok, mindenekelőtt triklór-metán képződését idézi elő. A kis molekulatömegű klórozott szénhidrogének lebomlása az atmoszférában elsősorban ózonnal és hidroxilgyökkel lejátszódó, fotokémiai úton iniciált reakciókban megy végbe, a hidroszférában pedig hidrolízisük és mikrobiológiai lebontásuk a meghatározó.

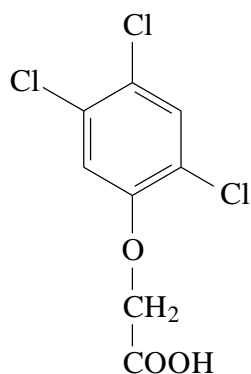
A polihalogénezett bifenilek $C_{12}H_{10-n}X_n$ ($X = Cl, Br$) számos helyzeti izomer (> 200) keverékeként fordulnak elő, és kémiai, valamint termikus stabilitásuk miatt szigetelő- és hűtőközegként, lágyítóként, továbbá hidraulikus folyadékként széleskörűen alkalmazzák őket.

Mintohogy kémiaiilag állandók, vízdoldhatóságuk csekély ($< 1 \text{ mg l}^{-1}$) és lipofil anyagok, a biotikus rendszerekben főként a zsírszövetekben halmozódnak fel, ahol a bioakkumulációs tényező pl. a víz és a hal között 10^5 vagy még ennél is nagyobb lehet. Az a jelentős perzisztencia, ami különösen a magas klórtartalmú származékokra jellemző, rendkívül hosszú tartózkodási időt enged meg számukra a bioszférában, és megmagyarázza azt a tényt is, hogy a különböző környezeti régiókban ezeknek az anyagoknak koncentrációja az elmúlt évtizedben kimutathatóan növekszik (58. táblázat). Bár a poliklór-bifenilek toxicitása nyilvánvalóan csekély, felhalmozódásuk a májban hosszabb távon egészségkárosodást okozhat.

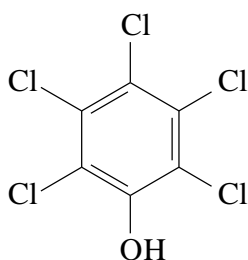
58. táblázat. Halogénezett szénhidrogének koncentrációja a környezetben ($\mu\text{g kg}^{-1}$) Pearson szerint

	Tengervíz	Felületi vizek üledékek		Plankton	Halak	Tengeri emlősök	Ember (zsírszövet)
CHCl_3	0,015	0,3	0,5	5	100	20	60
CCl_4	0,005	0,1	0,5	0,5	40	15	20
C_2HCl_3	0,010	0,5	0,5	1	50	6	30
C_2Cl_4	0,010	0,5	1,0	3	40	20	30
$\text{H}_3\text{C}-\text{CCl}_3$	0,010	0,1	0,25	10	15	25	25
PCB	0,1	3	1	2000	25 000	10^6	10 000
hexaklór-benzol	0,01	0,05	–	0,3	20 000	1000	1500

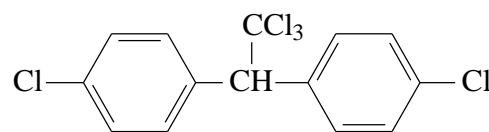
Számos klórszubsztituált szerves vegyületet *biocidként* (biológiailag aktív vegyület) használnak; így pl. a herbicid 2,4-diklór-fenoxi-ecetsav (2,4-D) és 2,4,5-triklór-fenoxi-ecetsav (2,4,5-T), a fungicid pentaklór-fenol (PCP) és az inszekticid DDT, valamint a γ -hexaklór-ciklohexán (HCH) és aldrin stb.



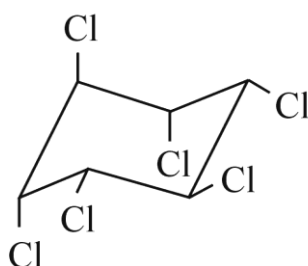
2,4,5-T



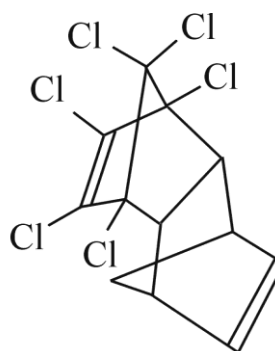
PCP



DDT



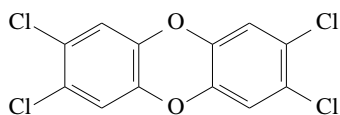
HCH



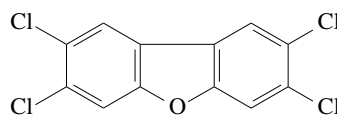
aldrin

Ezekre a vegyületekre az jellemző, hogy a környezetben mutatott perzisztenciájuk a C–Cl kötések számának növekedésével egyre kifejezettebb. A malária és a sárgaláz kórokozója ellen kiváló rovarölő szernek bizonyult 1,1,1-triklór-2,2-bisz(4-klór-fenil)-etán (DDT) pl. hosszabb ideig tartó használata alatt a melegvérűek zsírszöveiteiben kimutathatóan felhalmozódott. Bár ezekre a származékokra kémiai és biológiai lebomlási és metabolizációs mechanizmus ismeretes, a poliklórszármazékok peszticidként való további alkalmazása lipofil tulajdonságuk, perzisztenciájuk és számos metabolizációs termékük ma még nem teljesen felderített biológiai hatása miatt erősen kérdésessé vált.

A dibenzo-dioxin és a dibenzo-furán poliklórszármazékai az ember által előállított olyan rendkívül mérgező hatású szerves klórvegyületek, amelyek a természetben nem fordulnak elő, és értelmes technikai felhasználásuk sem ismeretes. Közülük a 2,3,7,8-tetraklór-származékok (TCDD, TCDF) valószínűleg a leginkább mérgező izomerek, amelyekre az LD₅₀-érték (patkányok esetében) 1–100 µg kg⁻¹ között változik.



2,3,7,8-TCDD



2,3,7,8-TCDF

A többi izomer nagyságrendekkel kevésbé mérgező. Mivel ezek a vegyületek vízi üledékekben, talajban, a biológiai rendszerek lipofil régióiban felhalmozódnak, biológiailag nem lebonthatók, és extrém nagy kémiai stabilitással rendelkeznek, ún. szupermérgek, amelyek képződési, illetve a természeti környezetben megvalósuló eloszlási mechanizmusának felderítése különleges figyelmet érdemel. Poliklór-dioxinok és -furanok 900 °C-ig lejátszódó olyan termikus reakciókban keletkeznek, amelyekben megfelelő kiindulási anyagok (klór-fenolok, klórfenoxi-karbonsavak, klórozott difenil-éterek, klór-benzolok és poliklór-bifenilek) vesznek részt. Ezen anyagok rendkívül mérgező hatása különböző esetek kapcsán vált ismertté (Seveso-katasztrófa, 1976; az amerikai fegyveres erők által Vietnamban használt lombtalanító anyag, illetve vegyi fegyver, Agent Orange). A TCDD-vegyületek irreverzibilis máj- és idegkárosodást, klóraknét, hepatitiszt és karcinogén elváltozásokat idéznek elő.

Peszticidok

A klórozott szerves szénhidrogének és más szerves klórszármazékok mellett kémiai *növényvédő* és *rovarölő szerként* számos más vegyületcsoport tagjai is ismeretesek. Közéjük tartoznak pl. a szerves foszforsav- és foszforsav-származékok, karbamoilvegyületek, triazinok és még sok más vegyület. A többé-kevésbé ideális biológiailag aktív vegyületnek specifikus és szelektív hatásúnak, humántoxikológiai szempontból teljességgel ártalmatlannak kell lennie, és további feltétel, hogy a környezetben természetes anyagokká való átalakulása lehetőleg gyorsan lejátszódjék. Az előállítás és az alkalmazás során nem okozhat nem kívánt mellékhatásokat. A ma alkalmazott peszticidok közül számos – a kiválasztási és fejlesztési kritériumok ellenére – nem képes ezen követelményeknek eleget tenni.

Tekintettel a peszticidok környezetben való mozgására és eloszlására, illetve hatóanyaguk, továbbá lebomlási termékeik felhalmozódására a táplálékláncban, az integrált növény- és élelmiszer-védelem egyre nagyobb jelentőségre tesz szert. A számítástechnika segítségével megvalósított kárfelderítés révén lehetőség adódik kombinált kémiai-biológiai módszerek alkalmazására a kártevők elleni küzdelemben, és ily módon az alkalmazott peszticid mennyiségének optimalizálására, illetve minimalizálására. Ehhez az is hozzátartozik, hogy céltudatos tenyésztő munkával a haszonnövények ellenálló képességét a kártevőkkel szemben

növeljük. A jelenlegi tendenciák arra utalnak, hogy a jövő peszticidjei minden valószínűség szerint biogén eredetűek lesznek, s mint biológiailag aktív biocid tulajdonságú természetes vegyületek (mikrobiológiai hatóanyag) vagy élő mikroorganizmusok (mikrobiológiai növényvédő szer) lehetővé teszik, hogy a kártevők és a gyomok szaporodását és növekedését biológiai úton kontrolláljuk.

Tenzidek (detergensek)

A *tenzidek* vízben részben jól oldódó felületaktív anyagok, amelyek a felületi feszültséget csökkentik, s ezen tulajdonságuk révén számos ipari folyamatban és a háztartásban (mosás, emulgeálás, diszpergálás, flotálás, hálóképzés stb.) alkalmazást nyernek. Szerkezetük alapvetően aszimmetrikus: hidrofil (poláris) fejcsoportból és hidrofób (apoláris) szénhidrogénláncból állnak, amely utóbbi hosszúsága az egész molekula tulajdonságát befolyásolja (HLB: hydrophilic–lipophilic balance). A poláris csoport milyensége szerint anionos, kationos, nemionos és amfoter detergenseket különböztetünk meg.

A különböző tenzidekből évenként globálisan mintegy 25 Mt-t állítanak elő. A legnagyobb mennyiségben alkalmazott detergensek a következők: alkil-benzol-szulfonátok, $R-C_6H_4-SO_3^-Na^+$; alkán-szulfonátok, $R-SO_3^-Na^+$ és -karboxilátok, $R-COO^-Na^+$; alkil-szulfátok, $R-O-SO_3^-Na^+$; $R-COO(CH_2CH_2O)_nH$, zsírsav-polietylén-glikol-észterek; zsíralkohol-polietylén-glikoléterek, $R-O(CH_2CH_2O)_nH$; alkil-fenol-polietylén-glikoléterek, $R-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_nH$ és alkil-ammónium-sók, $R_xNH_{4-x}X^-$, ahol $R > C_8$, $n = 6-50$ és $x = 1-4$.

A kereskedelmi mosó- és tisztítószerekben mintegy 1000 különféle anyag található. A tulajdonképpeni tenzid hatóanyag mellett komplexképzőket (builder: trifoszfát, zeolit, nitrilotriacetát, etilén-diamin-tetraacetát), fehérítő adalékot (peroxo-borátok), korróziós inhibitor és stabilizátort (nátrium- és magnézium-szilikát), segédanyagot (optikai derítők, lágyítókat), illatosító adalékot, enzimeket és töltőanyagot (Na_2SO_4 stb.) tartalmaznak.

A tenzidek szennyvízzel való kijuttatása gyakorlatilag elkerülhetetlen, mivel tulajdonképpen az alkalmazás folyamán kvantitatíve nem használódnak el. A víz felületi feszültségének csökkentése és a habképződés számos élőlény számára végzetes. Éppen ezért érthető a mosószergyártók és -alkalmazók törekvése, hogy olyan detergenseket állítsanak elő, illetve alkalmazzanak, amelyek biológiailag gyorsan bomlanak. Ezt a célt az egyenes láncú alkil-benzol-szulfonátok kifejlesztésével messzemenően elérték, amelyek az elágazó láncúakkal ellentétben mikrobiológiai úton, a terminális metilcsoport oxidációja, ezt követően β -oxidáció, majd az aromás gyűrű lebomlása révén gyorsan mineralizálódnak. Az alkil-benzol-szulfonátok mérgező hatása a halakra a szénlánc növekedésével erőteljesen csökken. A három fő kritérium

– mérgező hatás, tenzidhatás, biológiai degradáció – alapján a szénlánc hosszúságára optimumot határozhatunk meg. A szénatomok optimális száma 10–14 között van.

Ipari területeken a folyóvizek tenzidkoncentrációja a $< 0,05 \text{ mg l}^{-1}$ értéket is elérheti. A ma gyártott mosószeres esetében ökológiai szempontból indokolt különleges korlátozások nem szükségesek. Ezek – más szerves anyagokhoz hasonlóan – oxigénfogyást, továbbá komplexképző adalékaik miatt eutrofizációs veszélyt idéznek elő. A foszfátok zeolitokkal (nátriumalumínium-szilikátok) történő részleges vagy teljes kicserélése a mosószerekben a kommunális szennyvizek eutrofizációs potenciálját tovább csökkenti.

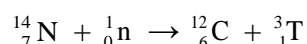
Fémvegyületek

Az édesvizek és a tengervíz nehézfém-tartalma a környezet antropogén terhelésének különösen érzékeny indikátora, minthogy a fémszennyeződés – bár transzportja és kiülepedése bekövetkezik – biológiailag nem távolítható el. A fémek a hidroszférában oldott és szilárd részecske (adszorbeált) formájában, továbbá vízi üledékekben és a biomasszában fordulnak elő (SALOMONS és FÖRSTNER); az antropogén dúsulási tényező a folyókban a természetes szinthez viszonyítva 10^2 – 10^5 értéket is elérhet. A mérgező hatású tipikus nehézfémeknek a folyóvizekben csupán alig több mint 10%-a fordul elő ionos formában; ez a hányad komplexképző ligandumok jelenlétében lényegesen nagyobb lehet. A folyadékfázis és az üledék között az egyensúly beállítását a nagy áramlási sebesség késlelteti, a pH és a hőmérséklet változása pedig befolyásolja. A felszíni vizekben gyakorlatilag valamennyi fémre az egyedi részecskefajták sokasága jellemző, amelyek mozgási sebessége, biológiai felvehetősége és ökológiai hatása gyakran igen jelentősen eltér. A folyók többségére az jellemző, hogy nehézfém-tartalmuk az elmúlt évszázad során állandóan növekedett. A természeti vizek növekvő fémkoncentrációja lehetőséget teremt ahhoz, hogy a fémek a táplálékláncban feldúsuljanak. Néhány fém növényi vagy állati táplálék formájában magasabb rendű organizmusokba kerülve állatra vagy emberre már olyan koncentrációban is kedvezőtlen hatást gyakorol, ami a növények növekedését kimutathatóan még nem befolyásolja. Azok a Japánban tömeges mérgezéshez vezető drámai esetek, amelyek a bányavizekből eredő, a növényi táplálékkal felvett kadmiumtól (Itai-itai-kór), másrészt az ipari műveletek kapcsán feldúsuló metil-higany vegyületektől (Minamata-kór) származtak, egyértelműen arra utalnak, hogy a természeti vizek toxikus fémekkel történő ellenőrizhetetlen szennyezése komoly következményekkel jár.

Radionuklidok (Radioaktív szennyező anyagok)

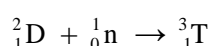
Az antropogén eredetű radioaktív anyagok a biológiai rendszerekre a levegőn, a vízen és a talajon keresztül egyaránt befolyást gyakorolhatnak. Hatásuk lényege abban fogalmazható meg, hogy mint ionizáló sugárzás (α -, β -, γ -sugárzás) kibocsátói, az életfontosságú biológiai molekulák egyes kötéseit felhasítják, s ezzel mutációt, öröklődési hibát vagy karcinogén megbetegedést váltanak ki. A nagyobb dózis pedig közvetlenül halált okoz. A biológiai rendszerek érzékenysége radioaktív sugárzással szemben az élőlény rendűségével együtt növekedik; így pl. az emlősök érzékenyebbek, mint a többi gerinces, s jóval érzékenyebbek a rovaroknál.

A radioaktív sugárzás alapszintje természetes folyamatok során jön létre, pl. a kozmikus sugárzásban lévő neutronok vagy a természetben előforduló radioaktív nuklidok bomlása következtében. A neutronok és az $^{14}_7\text{N}$ -nuklidok kölcsönhatása radioaktív tríciumot hoz létre; hasonló módon $^{14}_6\text{C}$ -, $^{32}_{14}\text{Si}$ - vagy $^{40}_{19}\text{K}$ -nuklidok is keletkezhetnek:



Az ^{238}U bomlása ^{210}Pb , ^{230}Th és ^{234}Th magok képződéséhez vezet.

Az antropogén radioaktív sugárzás forrásai a következők: atomfegyverek, atomreaktorok, a hasadóanyagok előkészítése és feldolgozása. A maghasadás során keletkező neutronok és deutérium reakciójában trícium keletkezik, amely radioaktív vízmolekulaként, (HTO) jut a hidroszférába:



Ezen folyamatok eredményeként a természeti vizek HTO-ra visszavezethető közepes radioaktivitása 0,2–0,9 Bq l^{-1} értékről (1 Bq = 1 radioaktív bomlás másodpercenként) az atomfegyverek korának kezdetétől napjainkra 200 Bq l^{-1} -re növekedett. Antropogén radioaktív sugárzás forrásai még a következő nuklidok is: ^{85}Kr , ^{90}Sr , ^{131}I , ^{137}Cs , ^{239}Pu , ^{140}Ba , ^{95}Zr , ^{141}Ce , ^{103}Ru és ^{60}Co . A ^{226}Ra nagy hőmérsékletű energiatermelési folyamatok, továbbá foszfátércfeltárás során keletkezik. Valamennyi radioaktív nuklid megtalálható a hidroszférában is, és a kémiai és biológiai dúsulási folyamatokat tekintve semmiben sem különböznek a megfelelő nemsugárzó nuklidoktól; így pl. a csontváz apatitjában lévő kalciumionokat $^{90}\text{Sr}^{2+}$ -ionok helyettesíthetik. Ezen folyamatok következménye, hogy a

radioaktív fémek koncentrációja a tengeri állatokban nagyságrendekkel nagyobb, mint a környező tengervízben.

A tárgyaltak mellett a felszíni és a mélységi vizek további szennyező anyagokat is tartalmazhatnak: szervetlen és szerves savak, bázisok és sók, továbbá speciális mérgező anyagok (H_2S és szulfidok, cianidok, patogén csírák stb.). Ily módon ezek a vizek bonyolult reakcióközegként viselkednek. A hidroszféra állapotát a hulladékhő is befolyásolja, hiszen a hőmérséklet növekedésével az oldott oxigén mennyisége csökken, a biológiai növekedés felgyorsul, továbbá az egyes vízrétegek közötti anyagtranszport korlátozódik.

7.3.2. A vizek állapotának jellemzése összegparaméterek segítségével

A természeti vizekben található rendkívül sokféle anyag az egyes komponensek kvantitatív meghatározását nehéz analitikai feladattá teszi. A teljes analízis azonban az esetek jó részében nem szükséges, minthogy a víz minőségét megfelelő, ún. összegparaméterek segítségével sok szempontból kielégítő módon leírhatjuk. Az összegparaméterekkel való jellemzés célja az, hogy meghatározzuk azokat a specifikus jegyeket, amelyek az egyes anyagcsoportok koncentrációjával összefüggésben vannak.

Pontosan ismert összetételű, szintetikus úton előállított ún. modellvíz esetén pl. a benne oldott anyagok teljes oxidációjához szükséges oxigénmennyiséget mint elméletileg szükséges *kémiai oxigénigényt* (KOI) minden gond nélkül kiszámíthatjuk ($\text{mg l}^{-1} \text{O}_2$). A reális víz jellemzéséhez viszont kísérleti adatokat határoznak meg, amelyek az elméletileg számított értéktől esetenként jelentősen különbözhetnek. Ilyen, kísérletileg meghatározható összegparaméter pl.

- *pH-érték*; a hidratált hidrogén-, illetve hidroxidionok aktivitása az oldatban;
- a molekuláris oxigén oldott *mennyisége* mg l^{-1} -ben, illetve az oxigén telítési koncentrációjához viszonyítva, ami a rendszer oxidációs állapotát jellemzi;
- az elektromos *vezetőképesség* mint az erős elektrolitok koncentrációjának mértéke a vizes fázisban;
- a víz *keménysége*; az alkáliföldfém-kationok (Mg^{2+} , Ca^{2+}) és az ekvivalens anionok (karbonát-, illetve változó keménység: CO_3^{2-} , HCO_3^- ; nemkarbonát-, vagy állandó keménység: SO_4^{2-} , Cl^- , humát stb.) koncentrációja;
- *biokémiai oxigénigény* (BOI, illetve BOD, mg l^{-1} oxigénmennyiség): az oldott oxigén azon mennyiségét adja meg, ami az alkalmazott mikroorganizmusok számára szükséges ahhoz, hogy a vízben lévő anyagok oxidatív biokémiai lebontása n napon (rendszerint

5 nap) belül végbemehessen (nagysága függ az illető anyagok perzisztenciájától, a reakciókörülményektől, és csak ritkán felel meg az elméleti KOI értéknek);

- a *kémiai oxigénigény* (KOI, illetve COD, mg l^{-1} oxigénmennyiség): erős oxidálószeres (KMnO₄, K₂Cr₂O₇) azon oxigénre vonatkoztatott mennyisége, amely a vízben lévő anyagok adott feltételek mellett lejátszódó oxidációjához szükséges;
- a víz *széntartalma* (mg l^{-1}), amelyet teljes karbonium- (TC: Total Carbon) vagy gyakrabban teljes szerves karbonium- (TOC: Total Organic Carbon), illetve oldott szerves karbonium-mennyiség (DOC: Dissolved Organic Carbon) formájában adunk meg;
- a többi elem (pl. N, P, S, B stb.) teljes mennyisége;
- a *zavarosság foka*: a kolloidális állapotú, illetve kis szemcseátmérőjű részecskék koncentrációja;
- a szuszpendált, illetve oldott szilárd anyagok mennyisége;
- a kloroformmal extrahálható anyagok mennyisége;
- az extrahálható szerves halogénvegyületek (EOX) koncentrációja;
- a *csíraszám*: a patogén csírák mennyisége a vízben;
- a víz *toxicitása* reprezentatív organizmusokkal szemben;
- a víz tenzidkoncentrációja; adott esetben kationos, anionos és nemionos hányadra osztva;
- a Bq l^{-1} -ben megadott *radioaktivitás*: a vizes fázisban lévő sugárzó nuklidok koncentrációja;
- *UV-látható-spektrum* bizonyos anyagcsoportok detektálása céljából, valamint az abszorbancia mértéke jól megválasztott hullámhossznál (pl. $\lambda = 254\text{nm}$).

A tárgyalt módszereket, egyéb vizsgáló módszerekkel együtt manapság rutinanalízisként, szabványosított, többnyire automatizált formában kiterjedten alkalmazzák. Az egyes összegparaméterek között a vizsgált víz összetételétől függően többé-kevésbé egyértelmű lineáris korrelációt találtak.

7.4. Antropogén szennyező anyagok a pedoszférában

A pedoszférába jutó antropogén szennyező anyagokat ökológiai szempontból ugyanúgy kell vizsgálnunk, mint a hidroszféra vagy az atmoszféra szennyeződéseit. Mindazon anyagok, amelyeket a szél vagy a víz szállít, a talajzónába is bekerülhetnek. Az előzőek mellett a talajt a termelés és fogyasztás olyan hulladékai is terhelik, amelyek szilárd formában keletkeznek, és

szeméttelpeken kerülnek elhelyezésre (kommunális és ipari hulladék, biomassza-maradványok). A pedoszférát terhelő szennyezőanyag-koncentráció, különösen a használaton kívüli, az ellenőrizetlen és a működő szeméttelrakó helyek tájékán átlagon felüli. A *korábban* – gyakran minden szakértelem nélkül – létesített vagy illegális lerakóhelyek igen jelentős mértékű ökológiai veszélyt rejtnek magukban, mivel nagyságuk és szennyezőanyag-tartalmuk ismeretlen, a környező talajvíz vagy felületi vizek közvetlen szennyeződését okozzák, ismeretlen minőségű és mennyiségű szennyező anyag (szénhidrogének, halogénezett szénhidrogének, fenolok, kénvegyületek, fémvegyületek stb.) mobilizációját idézik elő, valamint a bennük lejátszódó kémiai reakciók vagy esetleges égésfolyamatok során veszélyes mérgek képződhetnek. A régen használt telepek szanálását végre kell hajtani, azonban kézenfekvő, hogy valamennyi típusra általánosan alkalmazható eljárás nem ismeretes. Lehetséges kezelési mód a telep izolálása vagy átalakítása rendezetté, talajcsere, fizikai-kémiai módszerek alkalmazása (extrakció, égetés, oldhatóságcsökkentés stb.), továbbá a szennyező anyag biológiai megsemmisítése, amelyet mechanikai úton különválasztva vagy *in situ* hajthatunk végre.

Míg a régi szeméttelpek szanálása a hulladékkezelési technológiák terén korábban elkövetett mulasztások helyrehozását jelenti, addig az ilyen *telepek* mai kialakítása egyértelmű bizonyítéka annak, hogy a hulladékok kezelését illetően a probléma kielégítő megoldása tudományos-technikai vagy ökonómiai szempontból jelenleg nem lehetséges. Ahhoz, hogy a lerakóhely megfelelő legyen, a telephely kiválasztásánál, az alap tömörítésénél, a köztes földrétegek és a fedőréteg kialakításánál, a felületi és a csapadékvíz, továbbá a szivárgó vizek elvezetésénél és kezelésénél nagy gonddal kell eljárunk.

A jelenleg kialakult elhelyezési formák a következők: föld feletti, föld alatti és szelektív hulladékelhelyezés. A föld feletti esetben bányagödrök, mélyedések vagy árkok jöhetnek számításba, s ezek elsősorban a szilárd hulladékok elhelyezésére előnyösek (törmelék, hamu, építési hulladék, bioiszap). Ha a hulladéklerakóban mikrobiológiai aktivitásra lehetőség van, a keletkező gázok összetételét (CO_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S stb.) az anaerob, illetve aerob biokémiai folyamatok határozzák meg. Az elmondottak egyébként azt is jelenthetik, hogy a terület rekultivációja viszonylag gyorsan bekövetkezik, ha a hulladékok és a szemét elhelyezése megfelelő módon történt, és a biológiai lebontáshoz a feltételek adottak (TAUCHNITZ és mások). A hulladék föld alatti elhelyezése – gyakran folyadékok vagy iszapok formájában – megköveteli, hogy előzőleg alapos vizsgálatokat végezzünk a szóban forgó hulladék és a jelen lévő kőzetek, valamint rétegvíz kölcsönhatásának fizikai-kémiai vonatkozásait illetően. A lehetséges kölcsönhatások a következők: a rétegvíz és a hulladék egymásrahatása

csapadékképződést idéz elő az oldhatósági szorzat túllépése következtében; pH-változás miatt bekövetkező gázfejlődés; kőzetalkotók oldódása és kilúgozódása; agyagásványok duzzadása; szorpciós és diffúziós folyamatok, továbbá az energiaállapotot érintő változások. A jelzett folyamatok felderítése a föld alatti tároló felvevőképességének, valamint a bevitt, leggyakrabban folyékony halmazállapotú hulladék további sorsának alakulása szempontjából meghatározó jelentőségű.

Azoknak a hulladékoknak szelektív elhelyezésénél, amelyek kémiai egységesek és nagy tömegben keletkeznek (műanyag, autóabroncs, textilhulladék, fémtartalmú maradékok stb.), figyelembe kell vennünk, hogy másodnyersanyagként a jövőben felhasználásra kerülnek-e. A tárolás kapcsán ebben az esetben is alaposan meg kell vizsgálni, hogy a környező talajzóna szennyeződését mi módon csökkenthetjük, illetőleg kerülhetjük el.

A talaj hosszabb ideig azoknak az anyagoknak a tárolására képes, amelyeknek az oldhatósága és gőznyomása csekély és perzisztenciájuk nagy. Az eddig tárgyalt vegyületek közül a nagyobb molekulatömegű peszticidek, policiklusos szénhidrogének, fémek, dibenzo-dioxinok, illetve -furánok, perzisztens műanyagok, azbeszt, radioaktív nuklidok stb. tartoznak ide. Ezekkel az anyagokkal különösen szennyezett előfordulási helyek a következők: ellenőrzés nélküli kommunális és ipari lerakóhelyek, ipartelepek tárolói, vasútvonalak és országutak.

A nagy fajlagos felületű talajszemcséken adszorptíve a könnyen mozgó vegyületek is megkötődnek. A savas csapadékok hatására, bár pufferolásuk a talajban végbemehet, hosszabb távon a talajban uralkodó egyensúly eltolódhat.

A talajszennyeződés a növényekre, az állatokra és az emberre közvetlenül toxikus hatást gyakorol, a vízkészletek közvetlen felhasználását megakadályozza, változásokat idéz elő a talajban zajló biológiai folyamatokban, a talaj fizikai-kémiai tulajdonságait kedvezőtlenül befolyásolja és a szárazföldi tápláléklánc mentén felhalmozódhat.

A talaj összetett természete abból is látható, hogy megtisztítása – a vízzel és a levegővel ellentétben – technikai úton meglehetősen korlátozott. Ebből egyenesen következik, hogy a talajminőség megőrzésében a legnagyobb szerepe a talaj öntisztuló képességének magának van. Ezt a kémiai és mikrobiológiai átalakulások, a szennyező anyagok reakciói adszorbeált állapotban vagy más szféra irányába lejátszódó transzlokációs folyamatok segítik. Függ továbbá a szennyező anyag jellemzőitől, a specifikus helyi körülményektől és az esetleges antropogén intézkedésektől. Azok a jelentősebb mechanizmusok, amelyek a talaj szennyező anyagainak átalakulása szempontjából meghatározó szerepet játszanak a következők: hidrolízis, oxidáció, dekarboxileződés, alkilezés, dealkilezés, dehidrohalogénezés, gyűrű- és éterhasadással járó reakciók, amelyek kémiai, fotokémiai vagy mikrobiológiai úton indíthatók

el. Az elmondottakhoz tartozik még a növények és az állatok által történő felvétel, azaz a szennyező anyagok beépülése a növényi és állati biomakromolekulákba.

A talaj szűrő- és megkötőképessége a hidroszféra és az atmoszféra védelme szempontjából döntő jelentőségű. Ennek ellenére, ha a kémiai anyagok ellenőrizetlen és mérték nélküli bevitele a talajba a jövőben is folytatódik, hosszú távon a talaj mint élettér és a vele egyensúlyban lévő szférák súlyos szennyeződésével kell számolnunk. Az elmondottak alapján arra a következtetésre kell jutnunk, hogy a pedoszféra környezetünk szennyező anyagoktól legnagyobb mértékben veszélyeztetett tartománya.

7.5. Antropogén beavatkozás a biológiai rendszerekbe

A műtrágyák, a növekedésszabályozók és a specifikus hatású növényvédő, valamint rovarölő szerek előzőekben már tárgyalt kifejlesztése és alkalmazása valójában az emberiség kényszerű cselekvése, hiszen ezek nélkül a táplálékellátás jelenlegi szintje globális léptékben nem lenne tartható. Ebbe az irányba hat a bio- és géntechnológiai eljárások kifejlesztése is, amelyek alkalmazása szintén lehetséges, ha a velük kapcsolatos ökológiai konzekvenciákkal számolunk. Ezzel szemben a kémiai mérgek katonai célokra való kifejlesztése (*vegyi fegyverek*) akár a közvetlen emberölés, akár a környezet szétrombolása céljából, a természettudományos-technikai kutatások szörnyű tévútját jelentik. Ezeket a fegyvereket első ízben 1915-ben alkalmazták – előbb a klórgázt, később a mustárgázt –, és az azóta eltelt kereken kilencven évben számos új fajtájukat fejlesztették ki. Ma már egész arzenál áll rendelkezésre a bőrre ható mérgekből (Lost, Yperit), az idegmérgekből (foszforsav-származékok), a könnyeztető harcászokból és a pszichológiai mérgekből. Az ún. biner vegyi fegyverek kifejlesztésével pedig, amelyek a nagy toxicitású anyagot két viszonylag ártalmatlan vegyület kémiai reakciójával a bevetés során állítják elő, s ily módon az extrém mérgező anyagok szállításával és tárolásával kapcsolatos nehézségeket csökkentik, az emberiség számára a háború lehetősége vegyi fegyverekkel igen közel került (LOHS).

Az ökológiai-kémiai kérdések vizsgálata kapcsán arra a következtetésre kell jutnunk, hogy ezeknek az anyagoknak a gyártását és felhalmozódását meg kell szüntetni, a meglévőket pedig megsemmisíteni. Ha arra gondolunk, hogy egyes államokban ezekből az anyagokból jelentős mennyiségeket tárolnak, technológiai kérdések egész sorát kell megoldani ahhoz, hogy megsemmisítésüket a környezetre ártalmatlan módon hajthassák végre.

A nukleáris fegyverek bevetése a Földön és a kozmikus térségben szintén roppant súlyos ökológiai következményekkel járna. Az emberiség jelentős hányadának és az anyagi javaknak

megsemmisülése mellett az atomháború nyomán keletkező hatalmas por- és füstfelhő a Föld/atmoszféra rendszer energiamérlegére gyakorolt hatása eredményeként hosszú távú klimatikus változások is bekövetkeznének (nukleáris tél). Egy nukleáris háború természeti környezetünkre gyakorolt valóságos hatását csak megközelítőleg tudjuk megbecsülni. Számítógép segítségével végzett modellvizsgálatok arra engednek következtetni, hogy az atomfegyverek bevetése során a radioaktív terhelés mellett felszabaduló hatalmas energiák, az esőzések okozta anyagkimosódás, a toxikus kemikáliák globális transzportja az alsó és a középső troposzférarétegekben az atmoszféra fotooxidációs folyamatainak teljes megzavarását, s extrém nagy aeroszol-képződés következtében nagy távon ható időjárás-változást idézne elő. Ehhez társulna a bioszférára ható tartós, az átlagot jóval meghaladó stresszhatás is. Még becsülni sem lehet, hogy a nukleáris háború sújtotta természeti környezet mennyi idő és milyen folyamatok révén juthatna vissza eredeti állapotába.

Az elmondottakhoz azonban hozzá kell fűznünk, hogy ezek a változások már messze túlmutatnak a környezetvédelem klasszikus fogalmkörén és az antropogén hatásra bekövetkező környezeti átalakulásokon.

8. Az antropogén szennyező anyagok transzportfolyamatai és átalakulása az ökoszférában

A tudomány feladata kettős: miközben ismereteinket bővíti, gondosan ügyel azok rendszerezésére.

NIELS BOHR

8.1. Bevezető áttekintés

A környezetbe kerülő antropogén vegyületek az ökoszférába való bejutásuk helyétől kiindulva tovaterjednek, és sok esetben globális eloszlást mutatnak. Az utóbbi kialakulása széles körben elterjedt gyártásuk és alkalmazásuk, továbbá gyors transzportfolyamataik következménye az atmoszférán és a hidroszférán át. Egy tetszőleges vegyület koncentrációja a bioszféra egy résztartományában az emissziós források számától és anyagkibocsátásától, az anyagátviteli és -keveredési folyamatok hatékonyságától, továbbá a kémiai és biokémiai átalakulás sebességétől függ. Az anyagáramokat gyakran geofizikai tényezőktől függő tovaterjedésre, valamint az élő sejtekben, illetve organizmusokban lejátszódó diffúziós folyamatokra és a táplálékláncban lezajló egyedi komponens mozgásokra oszthatjuk fel. Ahhoz, hogy az ökokémikáliák környezetre gyakorolt hatását és ezzel együtt a környezet antropogén terhelését megítélhessük, tovaterjedésük és átalakulásuk megbízható előrejelzése alapvető fontosságú.

Egy anyag koncentrációjának térbeli és időbeli változása az ökoszférában külső és belső tényezők (légáramlás, vízsodrás, illetve reakciópartner, redoxiállapot, hőmérséklet, pH stb.) függvénye. Valamennyi tényező figyelembevétele matematikai modellezéssel csatolt, nemlineáris, parciális differenciálegyenletekhez vezet, amelyek numerikus módszerekkel oldhatók meg. A meghatározott számú állapot-, illetve folyamatváltozóra történő redukcióra gyakran lehetőség nyílik, és ily módon a matematikai probléma jelentősen egyszerűsödik. Egy tetszőleges szennyező anyag háromdimenziós térben való mozgásának leírásához pl. ún. rácsmodellt alkalmazhatunk, ami azt jelenti, hogy a teret önkényesen választott nagyságú, meghatározott számú térfogatelemre osztjuk fel. A fizikai transzportfolyamatok azután a térelemek határfelületén mint anyagátmenet játszódnak le, míg a kémiai reakciók a részterek belsejében mennek végbe.

Amikor pontszerű forrásból, állandó emissziós sebességgel kibocsátott i szennyező anyag mozgásáról van szó, amely x , y , z koordinátákkal jellemezhető háromdimenziós térben, külső hajtóerő hatására, meghatározott irányban (x) (pl. szélirány) történik, stacionárius feltételek mellett a következő mérlegegyenlet írható fel (RENNER, ROLLE):

$$u \frac{\partial c_i}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) + R_i + S_i .$$

Az egyenletben u a közepes transzportsebességet, D_y és D_z az y , illetve z irányú diffúziós koefficienseket jelenti. R_i megadja i időbeli azon koncentrációváltozását, ami tetszőleges számú kémiai reakcióra (j) vezethető vissza. Ezt a következő formalkinetikai egyenlettel fejezhetjük ki:

$$\frac{dc_i}{dt} = R_i = \sum_{j=1}^R \nu_{ij} k_j(T) \sum_{k=1}^K c_i^{\alpha_{ij}} c_k^{\alpha_{jk}} .$$

Azt a koncentrációváltozást pedig, ami nem kémiai átalakulástól származik, hanem fizikai-kémiai okok eredménye, S_i -vel jelöljük.

A vázolt egyenletrendszer kezelése viszonylag egyszerű, abban az esetben, ha a koncentrációváltozás hajtóerejét csupán egy-egy kémiai reakció, illetve kevés számú nem kémiai forrás vagy nyelő adja.

8.2. Kemodinamika

Kemodinamikának – az antropogén vegyületek fizikai és fizikai-kémiai sajátágaiból származtatható – azon ismeretek összességét nevezzük, amelynek alapján adott vegyület eloszlását az élő és élettelen környezetben megjósolhatjuk, illetve leírhatjuk. A szóban forgó vegyület megoszlása elsősorban a kérdéses közeg transzportfolyamataitól függ. Ily módon pl. az antropogén vegyületeket oldott, szuszpendált vagy adszorbeált formában az édesvíz-, illetve tengeráramlások szállíthatják, ahol a mozgás hidrológiai tényezők függvénye. Hasonlóan az ökokemikáliák transzportja az atmoszférában gázok, porok vagy aeroszol-részecskék formájában a légáramlásoktól függ. Az egyik szférából a másik szférába történő anyagátmenetet viszont döntő módon a vegyület fizikai, illetve fizikai-kémiai sajátosságai határozzák meg, s ezek termodinamikai és kinetikai tényezők függvényében változnak. Ezek a sajátosságok a következők: oldhatóság, oldódási és kristályosodási sebesség, gőznyomás,

párolgási sebesség, ionizációs állapot, mint a hidrogénion-aktivitás függvénye, adszorpciós egyensúlyok, adszorpció- és deszorpciósebesség, a hidrofil és hidrofób közegek közötti megoszlás és az ehhez kapcsolódó diffúziósebesség stb. Azt, hogy a rendszer reális viselkedésének leírását termodinamikai (egyensúlyi állapot) vagy kinetikai (anyagtranszport) oldalról közelíthetjük, a lejátszódó folyamatok relatív sebessége dönti el.

A hidroszféra és az atmoszféra közötti átmenet esetében a vegyület gőznyomása, illetve vízdoldhatósága a meghatározó. A pedoszféra és a hidroszféra közötti kváziegyensúlyt adszorpciós és deszorpciós folyamatok, továbbá az ökokemikália vízdoldhatósága befolyásolja. Néhány esetben szerephez juthat a szilárd fázisban való abszorpció is. Az atmoszféra és a pedoszféra közötti átmenet különösen bonyolult, minthogy ebben az esetben a gőznyomás és az adszorpciós viselkedés mellett az állandóan jelen lévő talajvíznek mint pótlólagos fázisnak a szerepét is figyelembe kell vennünk. A fizikai és biológiai rendszerek közötti rendkívüli jelentőséggel rendelkező anyagátmenetet membránfolyamatok segítségével jellemezhetjük, amelyeket különböző modellek írnak le.

A következőkben megvizsgáljuk, hogy a felsorolt tulajdonságok közül néhány hogyan befolyásolja a peszticidek egyes szférák közötti megoszlását.

8.2.1. Gőznyomás és párolgási sebesség

Egy szilárd anyag vagy folyadék gőznyomásának azt a nyomást nevezzük, amely a gáztérben a folyékony vagy szilárd fázissal egyensúlyban adott hőmérsékleten kialakul. Az elpárolgás, elgőzölés vagy szublimáció azok a folyamatok, amelyek adott anyag transzportját szilárd vagy folyékony fázisból a gázfázisba (pl. atmoszféra) leírják. Ez az átmenet lejátszódhat a vegyület forráspontján, de annál lényegesen kisebb hőmérsékleteken is, továbbá tiszta vagy keverék fázisból is bekövetkezhet.

Sok ökokemikália környezeti sorsa szempontjából a gázfázisba való átmenet meghatározó környezetkémiai lépés. Az antropogén vegyületek szétoszlását az atmoszférán keresztül a nagy gőznyomás, ezzel együtt az elpárolgási folyamat nagy hajtóereje segíti elő. A peszticidek esetében ily módon fontos kritérium, hogy gőznyomásuk viszonylag kicsi legyen (**59. táblázat**). Még ebben az esetben is – tekintettel a kiszórt mennyiségekre – jelentős hányad kerül a gázfázisba.

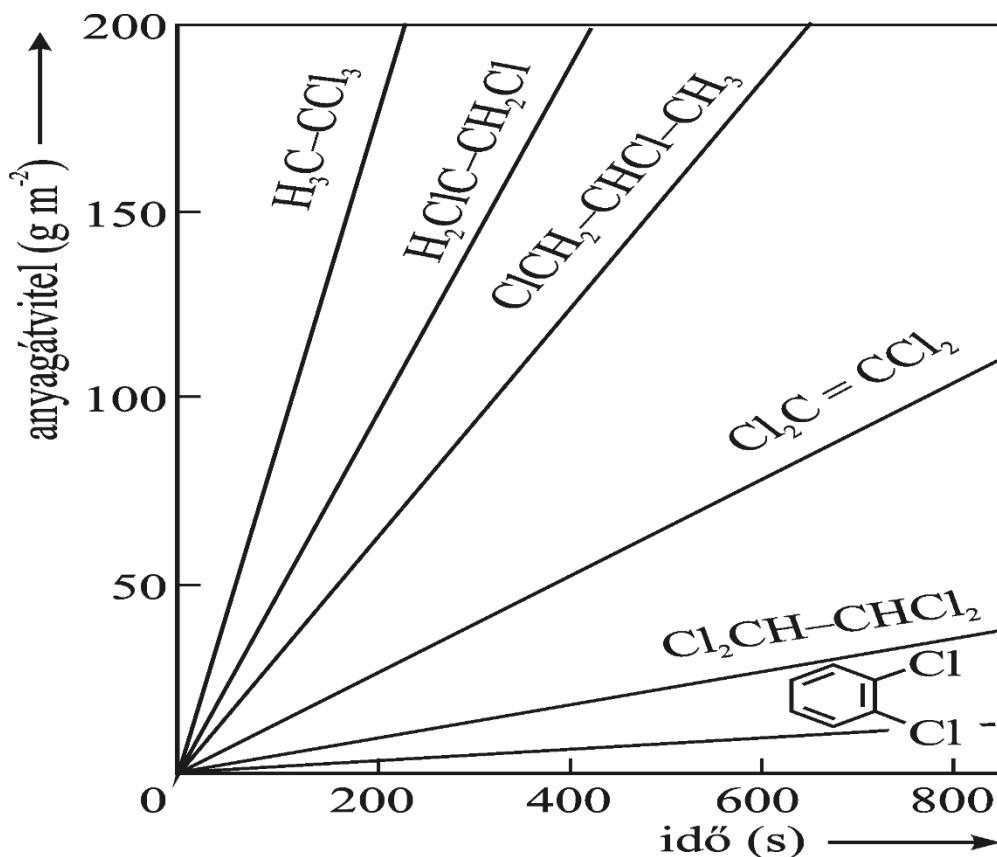
59. táblázat. Néhány peszticid egyensúlyi gőznyomása és telítési koncentrációja a levegőben

Vegyület	Moláris tömeg (g mol ⁻¹)	Gőznyomás (Pa)	Telítési koncentráció (μg l ⁻¹)
hexaklór-benzol	284,8	1,45 · 10 ⁻³	0,17
paration	291,3	7,7 · 10 ⁻³	0,92
DDT	354,5	1,3 · 10 ⁻⁵	0,002
lindan (γ-HCH)	290,8	9,4 · 10 ⁻⁴	0,11
aldrin	364,9	2,3 · 10 ⁻³	0,34
dieldrin	380,9	1,6 · 10 ⁻⁵	0,0025
diklórfosz	221,0	1,6	145
1-naftil-metil-karbamát	201,2	0,6	49,5

A párolgási folyamatoknál megfigyelhető moláris anyagsűrűség a szóban forgó komponens kémiai potenciálja kondenzált fázisban, illetve gázfázisban mutatott értékének különbségével arányos, ily módon a gőznyomás és az anyagátmenet sebessége között összefüggés áll fenn. A **109. ábra** ezt a viselkedést szemléltetjük a halogénezett szénhidrogének 25 °C-on mért párolgási sebességének példáján, azonos körülmények között. A tömegátviteli együtthatót a folyadékfázis turbulenciájának mértéke, továbbá az egyes fázishatár-rétegekben fellépő diffúziós ellenállás határozza meg. Alacsony forráspontú folyadékok vizes oldatból történő elpárolgását, amely környezetkémiai szempontból különösen fontos folyamat, kvantitatíve a Whitman-féle kettősfilm-elmélettel értelmezhetjük. Ez utóbbi két, a gáz-, illetve folyadékoldalra vonatkozó anyagátviteli együtthatóból, k_G és k_L indul ki. Egy illékony vegyület anyagáramára (J), amely c koncentrációjú vizes oldatból gázfázisba (p parciális nyomás) diffundál, a következő összefüggés érvényes:

$$J = \left(\frac{1}{k_L} + \frac{RT}{H'} \frac{1}{k_G} \right)^{-1} \left(c - \frac{p}{H'} \right)$$

25 °C ($R = 8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) és $k_G/k_L \geq 10^2$ esetén a kialakuló transzportellenállást a gáz oldhatósága határozza meg. Ha a Henry-féle együttható $H' > 1000 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ (nagy illékonyság), a folyadékfázisú diffúzió, $H' < 1 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ esetén viszont (nagy oldhatóság) a gázfázisú diffúzió a folyamatot meghatározó tényező.



109. ábra. Halogénezett szénhidrogének párolgási sebessége 25 °C-on (Tinsley)

A talajból való elpárolgás kapcsán különösen bonyolult mechanizmusokkal kell számolnunk, mivel ebben az esetben adszorptív kölcsönhatásokat vagy a transzportálandó anyag egymást követő diffúziós lépéseit kell figyelembe vennünk a talajoldatban és a talajatmosfera-ban. Az anyagátviteli sebességek ezen túlmenően a talaj heterogenitásától is függenek; a folyamat laboratóriumi szimulációja ennek megfelelően csak közelítő eredményeket szolgáltat.

8.2.2. Oldhatóság és diffúzió

A napjainkban a környezetbe kerülő anyagok jelentős hányadának vízoldhatósága viszonylag csekély (60. táblázat), ezért az oldhatóság pontos meghatározása nagy körültekintést igénylő feladat. Mint ismeretes, az oldhatóságot idegen anyagok jelenléte erősen befolyásolja. A potenciális elektrolitok esetében a pH változása az oldhatóságra jelentős hatást gyakorol, és ezen vegyületeknél ionos részecskefajták képződésével kell számolnunk.

60. táblázat. Szerves klórvegyületek oldhatósága vízben 20 °C-on

Vegyület	Oldhatóság (mg l ⁻¹)
klór-metán	7250
diklór-metán	13200
triklór-metán	8200
tetraklór-metán	785
klór-etén	60
1,1-diklór etén	400
triklór-etén	1100
tetraklór-etén	150
klór-etán	5740
1,2-diklór-etán	8800
hexaklór-etán	50
klór-benzol	500
1,2-diklór-benzol	135
hexaklór-benzol	0,007
pentaklór-fenol	20
2,2',5,5'-tetraklór-bifenil	0,04
DDT	0,0055
lindán	7,8
toxafén	3
aldrin	0,027
2,4-D (sav)	0,07
2,3,7,8-tetraklór-dibenzo-dioxin	0,0002

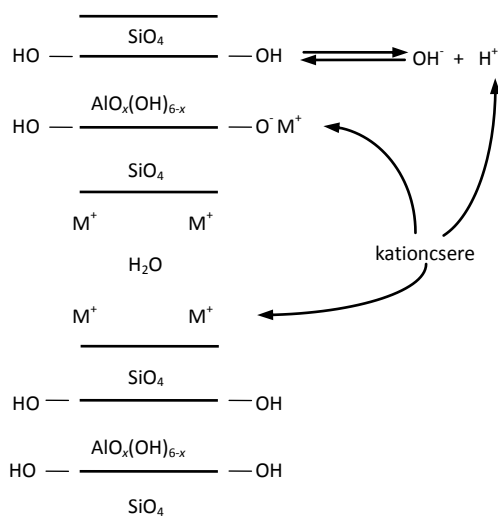
A kemikáliák mozgását a talajban diffúziós és extrakciós folyamatok (kilúgozódás, kimosódás) határozzák meg. A **61. táblázat** különböző vegyületek vízben és talajban való transzportjának diffúziós koefficienseit tüntettük fel. A talajban megfigyelhető diffúziós folyamatokat a szilárd talajrészecskékkel való specifikus kölcsönhatások (adszorpció) erősen befolyásolják.

A *kimosódás* (kilúgozódás) porózus talajokban az anyagtranszportot tekintve az egyik legfontosabb folyamat. Ez azt jelenti, hogy szerves és szervetlen vegyületek a talaj felületéről vagy a felülethez közeli rétegekből átszivárgó víz hatására az állandó talajvízszintig, illetve az elöntési szintig jutnak. Ezen folyamatok során a talajvíz és a felszíni vizek antropogén

vegyületekkel szennyeződnek. A szennyező anyagok vándorlása a pedoszférában a vizes fázis segítségével elsősorban az oldhatóság függvénye, de az anyagvándorlást más termodinamikai tényezők (megoszlási és adszorpciós együttható), valamint a diffundáló részecskefajta töltése is befolyásolják. Ezek az ismeretek a növényvédő szerek alkalmazása esetében rendkívül fontosak, hiszen pl. azok a peszticidek, amelyeknek transzportsebessége csekély, lassan jutnak a növények gyökérszónájába, míg másfelől a gyors kilúgozódás a vegyület feldúsulását idézi elő a mélyebb talajrétegekben. Ionos vegyületek esetén a mértéke attól is függ, hogy a talajban vannak-e kationcserélő tulajdonsággal rendelkező agyagásványok vagy szerves komponensek, amelyek a kationokat megkötik. A nitrátionoknak az ammónium-ionokénál nagyságrendekkel gyorsabb diffúziója, illetve perkolációja (kimosódása) a talajvízbe jó példa az agyagásványok folyamatban játszott szerepére.

61. táblázat. Néhány anyag diffúzióállandója (D) vízben és talajban (25 °C)

Anyag	Közeg	D (m ² s ⁻¹)
O ₂	NaCl-oldat (1 %)	2,0·10 ⁻⁹
CH ₄	víz	1,9·10 ⁻⁹
glükóz	víz	6,8·10 ⁻¹⁰
karbamid	víz	1,3·10 ⁻⁹
etanol	víz	1,0·10 ⁻⁹
acetamid	víz	1,1·10 ⁻⁹
NaCl	víz	1,6·10 ⁻⁹
lindán	talaj	1,9·10 ⁻¹¹
dieldrin	talaj	9,6·10 ⁻¹³
2,4-D	homok	1,6·10 ⁻¹¹



110. ábra. A kationcsere mechanizmusa montmorilloniton

8.2.3. Adszorpció és deszorpció

Az *adszorpció*s és *deszorpció*s folyamatok, valamint ezek összekapcsolódása a vizes oldatokban lejátszódó sav-bázis reakciókkal minden valószínűség szerint az antropogén vegyületek számára mind az üledékekben, mind a talajban a legfontosabb megoszlási mechanizmusokat képviselik. A gyengén adszorbeálódó anyagokat a víz könnyen extrahálja, és nagy távolságra szállítja. A talaj eróziója révén pedig ezek a vegyületek az atmoszférába is bejuthatnak. Ezzel szemben az erősen adszorbeálódó anyagok a szilárd talajrészecskéken kölcsönhatás során gyorsan megkötődnek, és ennek következtében ártalmatlanná válnak.

Az adszorpció mértéke az adszorbens fizikai és kémiai tulajdonságaitól (fajlagos felület, a felületi csoportok minősége, az aktív centrumok száma és jellege), valamint az adszorbeálódó anyag sajátosságaitól (vízoldhatóság, polaritás, funkcionális csoportok, ionos állapot) függ. A fontosabb adszorptív kölcsönhatások a következők:

- *kemisorpció* (kémiai kötés kialakulása az adszorbens és az adszorptívum között, kölcsönhatási energia 80–400 kJ mol⁻¹),
- *ligandumcsere-reakciók* kémiailag hasonló ionok és molekulák között az adszorbens felületén,
- *van der Waals-féle erők* (indukciós, orientációs és diszperziós kölcsönhatási energia 5–20 kJ mol⁻¹),

- *hidrofób* kölcsönhatás (hidrofób csoportokkal rendelkező molekulák kiszorítása a vizes fázisból, és az eredeti vízszerkezet újraképződése, amely a folyadékfázis entrópiánövekedésével jár együtt),
- *hidrogénkötés* kialakulása az adszorbens OH-csoportjai és az adszorbeálódó molekula OH-, illetve NH-csoportjai között,
- *dipól–dipól* kölcsönhatás szerves molekulák és az adszorbens felülete között.

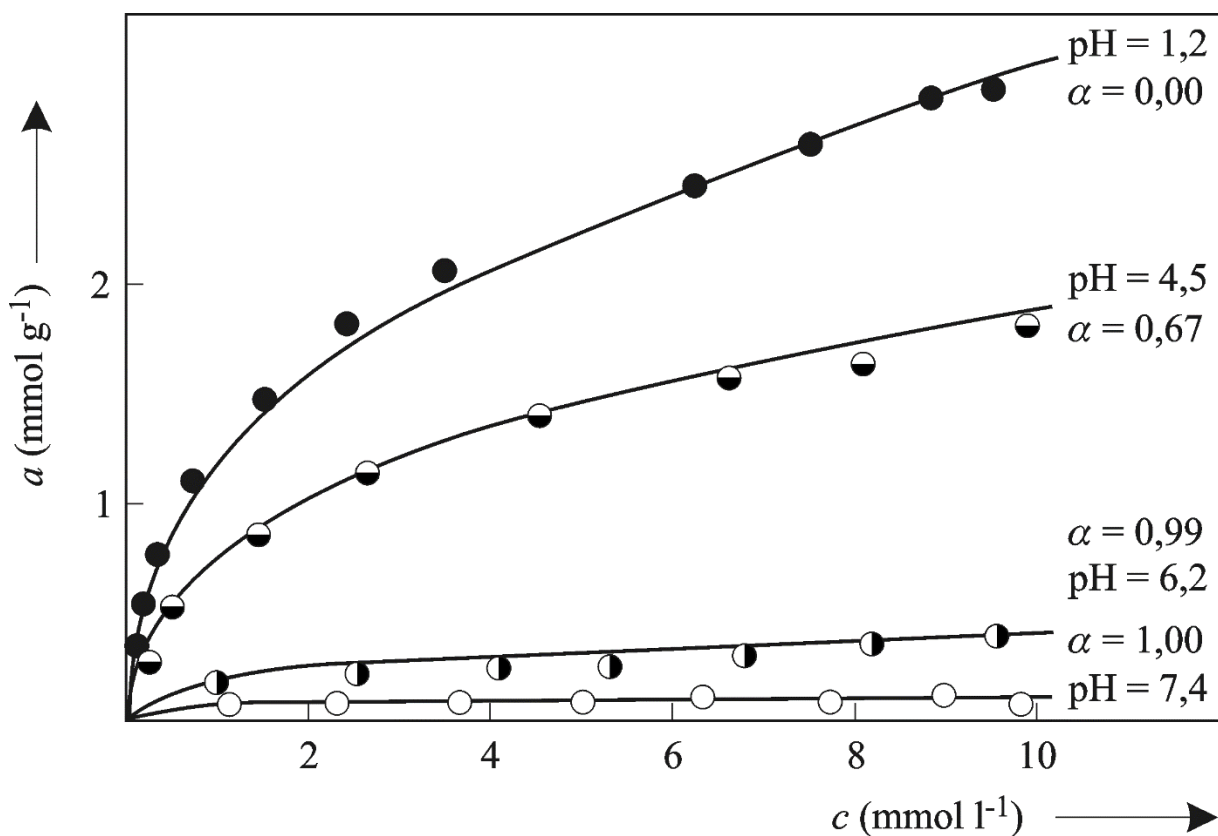
Az utóbbi négy kölcsönhatástípust – a csekély adszorpciós energia miatt – *fizikai adszorpciónak* (*fiziszorpció*) nevezzük.

A kölcsönhatások ezen osztályozása némileg önkényes, mivel a környezetben a viszonyok lényegesen bonyolultabbak. Ily módon pl. a nagy térfogatú szerves kationok egyidejűleg ioncserére, dipól–dipól és hidrofób kölcsönhatásra képesek, s a befolyásoló tényezők összességétől függ, hogy melyik mechanizmus a meghatározó.

Sok természetes és antropogén szennyező anyag adszorpciós és deszorpciós folyamatának egyensúlyát és lejátszódását a közeg protonaktivitása jelentősen befolyásolja. A talaj pH-ja általában 4,5 és 9,0 között változik. A protonaktivitás szempontjából az agyagásványok deprotonálódása, továbbá néhány kation (Fe^{3+} , Al^{3+}), oxid és hidroxid szolvólízise meghatározó szerepet játszik. Ezenkívül a mikrobiológiai folyamatok során a talajba kerülő savakat, valamint a savas hatású vegyszereket is figyelembe kell vennünk. A talajvíz pH-jának megfelelően a potenciális adszorptívumok különböző részecskefajták alakjában vannak jelen, amelyeknek adszorpciós sajátosságai egymástól lényegesen eltérőek lehetnek. Ahhoz, hogy az adszorpciós kölcsönhatás mértékét és annak pH-függését megbecsülhessük, ismernünk kell a meghatározó határfelületi mechanizmust. Míg az ioncsere-folyamatok abban a pH-tartományban részesülnek előnyben, amelyben az ionos részecskefajták koncentrációja különösen nagy, a fizikai adszorpció optimumát leginkább $\text{pH} = \text{p}K_s$ esetében éri el, és az adszorptívum növekvő disszociációjával erősen visszaszorul (**62. táblázat**). Savak és bázisok disszociációs egyensúlyának matematikai leírásából az adódik (lásd 4.3 fejezet), hogy az ionos–nemionos átmenet mintegy három egységre terjedő pH-intervallumban teljes mértékben lejátszódik. A **111. ábra**a benzoésav ($\text{p}K_s = 4,19$) esetében mutatjuk be az ionizációs állapot és az adszorpciós kapacitás változását szintetikus előállított adszorberpolimeren.

62. táblázat. A pH hatása savak és bázisok talajszemcséken történő adszorpciójára

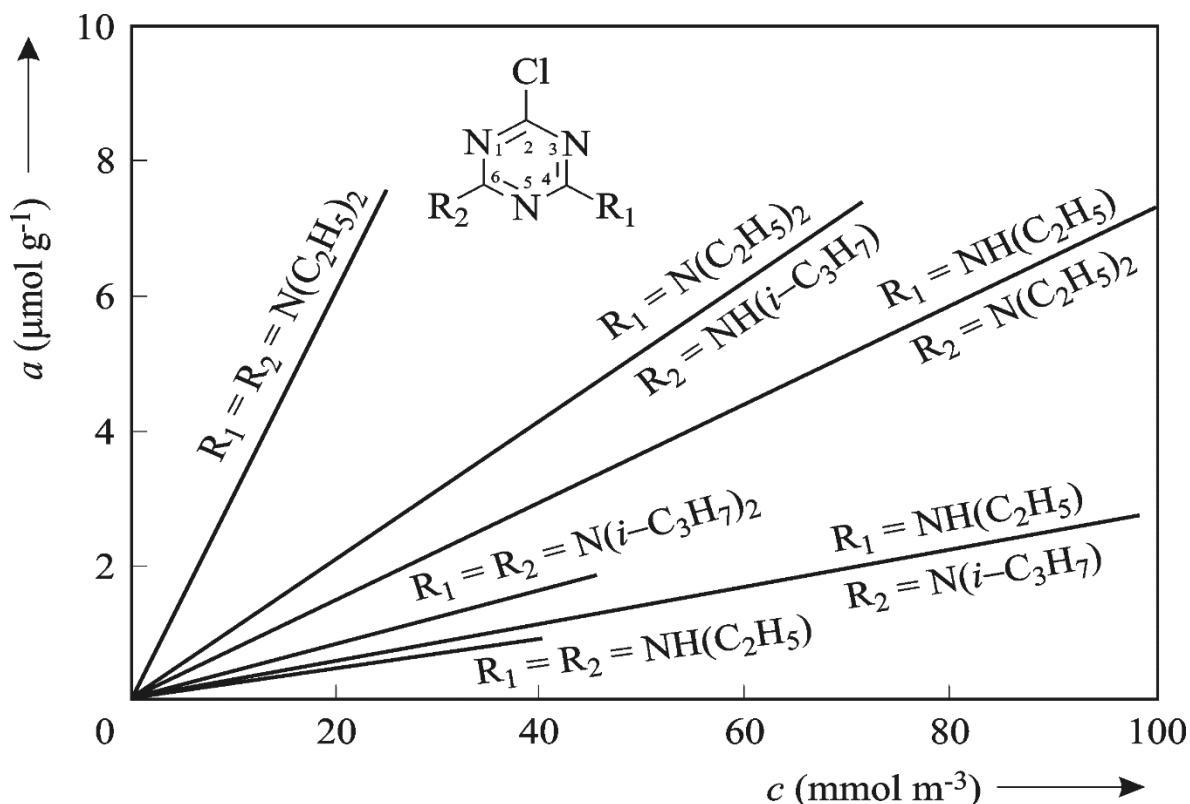
Vegyület	Uralkodó részecskefajta		Hatás
	kis	← pH → nagy	
erős savak	anion	anion	jelentéktelen
gyenge savak	molekula	anion	erős: csökkenő adszorpció $pH > pK_s$ esetén csökkenő adszorpció igen kis pH-nál
erős bázisok	kation	kation	erős: csökkenő adszorpció $pH < pK_s$ esetén
gyenge bázisok	kation	molekula	csekély csekély
poláris molekula	molekula	molekula	
apoláris molekula	molekula	molekula	



111. ábra. Az adszorpciós kapacitás (a) változása a pH függvényében a benzoésav adszorbenspolimeren történő adszorpciója során és a benzoésav disszociációfoka (α) ($pK_s = 4,19$)

Az elmondottak alapján várható, hogy adott szerves vegyület oldhatósága és adszorpcióra való hajlama között fordított összefüggés áll fenn, amely az adszorpciós tulajdonságok pH-függésének előzetes becslésére használható (ROSENE és MANES). A felszíni vizekben lévő,

összevethető szerkezetű molekulák adszorpciója során jelentős szubsztituens hatást figyeltek meg. A **112. ábra** azt mutatja be, hogy alkil-amino-szubsztituált 2-klór-s-triazinok adszorpciójánál vízből lineáris poliamidra a különböző szubsztituensek mi módon befolyásolják az adszorpció Henry-izotermájának meredekségét (WARD és HOLLY). Az adszorpció növekedése az alkilszubsztituensek számával és hosszúságával jó korrelációban van a csökkenő vízoldhatósággal.



112. ábra. Szubsztituensek hatása a Henry-féle izotermára 2-klór-s-triazin poliamidon

Az adszorpció és a fordított irányú deszorpció reális körülmények között gyakran kinetikailag gátolt. Az adszorpció folyamatának egymás után következő lépései közül:

- az adszorptívum *szabad konvekciója* vagy *diffúziója* az oldatban a határfilm külső rétegébe;
- az oldott részecske diffúziója az adszorbensmagot körülvevő határfilmén keresztül (*filmdiffúzió*);
- diffúzió a pórust kitöltő ún. pórusvízben (*pórusdiffúzió*) avagy adszorbeált állapotban a pórus belső felülete mentén (*felületi diffúzió*);
- adszorpciós *kötés* kialakulása a belső adszorbensfelületen;

az első és az utolsó általában megfelelő gyorsasággal játszódik le, ily módon a folyamatban a transzportellenállás mindenképp a film-, illetve a felületi pórusediffúzióból származik. A fizikai adszorpció általában kisebb aktiválási energiát igényel, mint a kemisorpció.

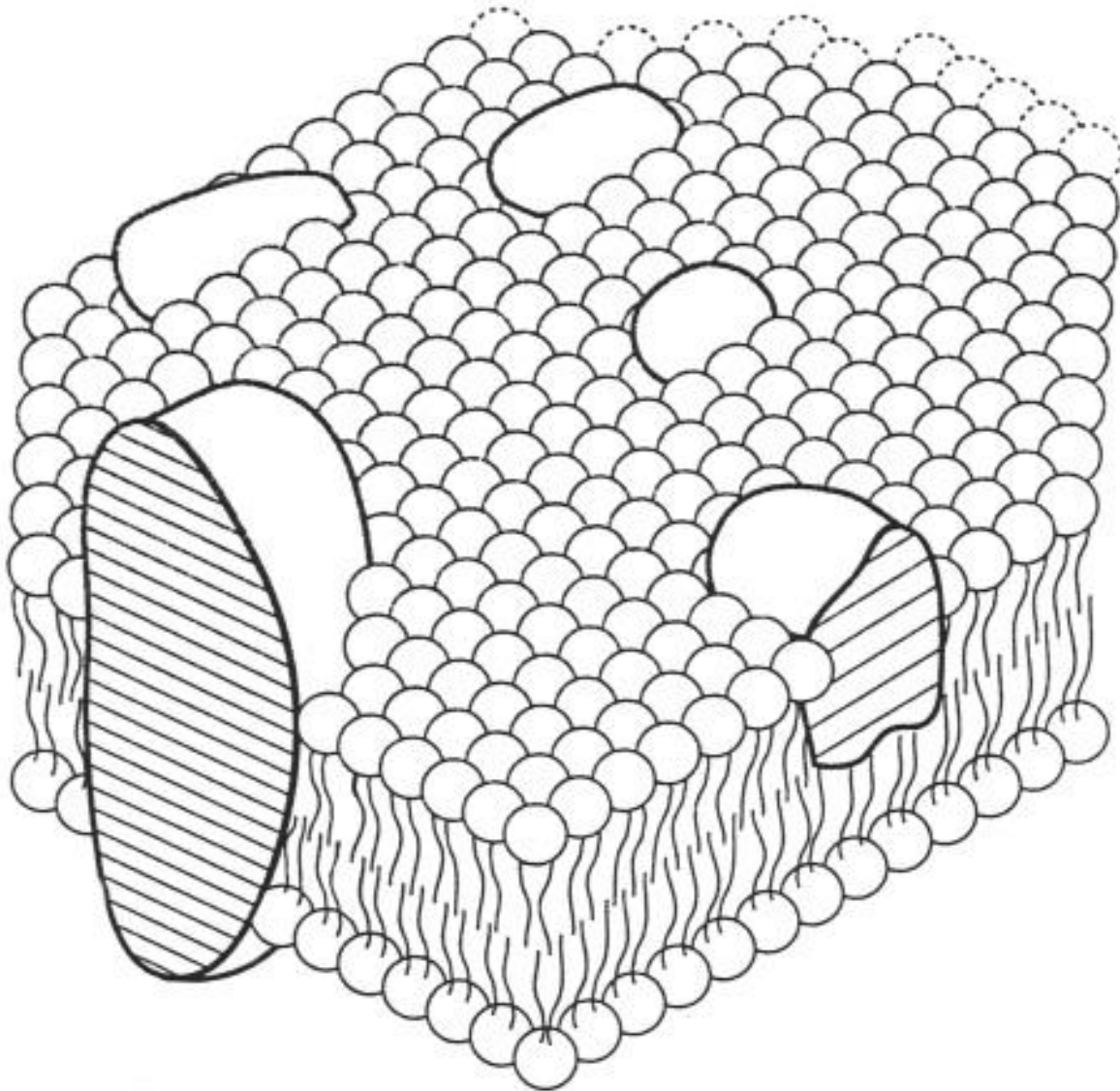
Mivel az adszorpció olyan termikus elválasztási folyamat, amelynek határfoka a kis koncentrációk esetében a legnagyobb, a nagy fajlagos felületű szilárd anyagokon lejátszódó adszorpció kitűnő módszer arra, hogy segítségével az áramló levegőből és vízből az antropogén szennyező anyagokat megkössük és eltávolítsuk. Ezt az eljárást technikailag széles körben ki is használják.

8.2.4. Transzportfolyamatok a biológiai rendszerekben

A kémiai anyagok élettelen környezetünkben lejátszódó transzportját fizikai-kémiai tényezők szabályozzák. A kemodinamika másik, ökokémiai szempontból fontos mechanizmusát a vegyületeknek a biológiai rendszerekben történő megoszlása jelenti. Mielőtt az exogén vegyületek a biológiai rendszerekben transzportálódnak és feldúsulnak, át kell, hogy haladjanak a sejtfalon, illetve a sejteken belüli membránokon. Az ekkor végbemenő folyamatok a diffúzióhoz hasonlítanak, és az illető részecskefajta fizikai-kémiai tulajdonságaitól függenek, bár szelektivitásuk gyakran sokkal nagyobb, mint az abiotikus közegben lejátszódó transzportfolyamatoké.

A *sejtmembránok* fehérjékből (25–80%, leggyakrabban 40–60%) és lipidekből (mindenképp foszfolipidekből) állnak. Szerkezetüket, amely kétdimenziós, kettősréteg-elrendeződést mutat, a **113. ábra** tüntettük fel. A kettős rétegek szendvicsszerű elrendeződést vehetnek fel vagy gömbszerű struktúrákká zárulhatnak, amelyeknek belsejében vizes fázis foglal helyet. Az ábrából jól kivehető, hogy a membránok különböző polaritású tartományokból állnak. A lipidmolekulák poláris fejcsoportjaikkal a vizes fázis felé fordulnak, míg a hidrofób szénhidrogénláncok a membrán belsejében anizotrop apoláris teret alakítanak ki. A sejtmembránok víz, elektrolitok és hidrofíl anyagok számára hatásos gátként viselkednek; csupán a nagy oktanol/víz megoszlási hányadossal rendelkező hidrofób részecskék számára átjárhatók. A membránok felületén lévő receptorok képesek arra, hogy különböző anyagokat szelektíve megkössenek, és azokat a membrán belsejébe szállítsák. A membránok ezen utóbbi képessége szempontjából az aszimmetrikusan elhelyezkedő fehérjemolekulák meghatározó szerepet játszanak (**113. ábra**). Ezek a membrán teljes keresztmetszetében is

elhelyezkedhetnek, s a lipidekkel kölcsönhatásba lépve enzimként vagy transzportfehérjeként szerepelnek.



113. ábra. Kettős rétegű sejtmembrán sematikus szerkezete a beékelődött fehérjékkel (Singer és Nicolson)

A sejtek teljes anyagcseréjét a membránok szabályozzák. Ebben különböző mechanizmusok játszanak szerepet, ahol a membránban helyet foglaló transzportkatalizátorok (hordozók) szelektáló funkcióval rendelkeznek. Feladatuk abban áll, hogy a szállítandó anyagot kémiaiilag átalakítva membránoldhatóvá és ezzel erősen hidrofóbbá tegyék, s ezáltal diffúziósebessége a membránon át nagyobb legyen, mint az eredeti anyagé. Az elmondottakat illetően passzív és aktív transzportot különböztethetünk meg. A passzív transzport esetében egy adott részecske mozgása (hordozóval vagy anélkül) a membránon keresztül a két membrán-határfelület között fennálló koncentrációkülönbségtől függ. Aktív transzport esetében viszont az átviendő részecske az alacsonyabb koncentrációjú térrészből a nagyobb koncentrációjú térrész felé halad.

Ez azonban csak akkor mehet végbe, ha a transzport energiatermelő folyamattal kapcsolódik össze, pl. egy másik komponens kémiai potenciáljának gradiensevel (co-transport vagy counter-transport) vagy az adenozin-trifoszfát hidrolízisével. Valamennyi transzportfolyamatra, amelyek hordozó segítségével mennek végbe, az jellemző, hogy szubsztrátumspecifikusak, amely a biológiai rendszerekben igen jelentős mértékű anyagátvitelt és feldúsulást okoz.

8.3. A szennyező anyagok kémiai és biokémiai átalakulása

Az antropogén vegyületek eloszlását környezetünkben fizikai-kémiai tulajdonságaik egyértelműen meghatározzák. Ahhoz, hogy megjósolhassuk, milyen vegyületekké bomlanak és mivé alakulnak át, igen fontos tisztázni a lehetséges reakcióutakat, és megmérni a fontosabb reakciók sebességét. Ez teszi ugyanis lehetővé annak az időtartamnak a meghatározását, amikor már az emberi aktivitás kapcsán kibocsátott szennyező anyagok a természetes körfolyamatokat megzavarják. Sok esetben az is megítélhető, hogy a bomlás közti- és végtermékei toxikusabbak-e a kiindulási anyagnál. Erre jó példa a fotokémiai füstköd képződése, amikor az egyébként sem ártalmatlan nitrogén-oxidokból és szénhidrogénekből ultraibolya sugárzás hatására igen roncsoló hatású peroxi-acil-nitrátok keletkeznek.

Földi körülmények között a leggyakoribb szennyező anyagok a következő reakciótípusokban alakulhatnak át:

- fotokémiai folyamatok, a Nap energiában gazdag spektrumtartománya révén;
- redoxireakciók főként a triplett, illetve szingulett molekuláris és atomos oxigén, továbbá az ózon segítségével;
- különböző pH-tartományokban lejátszódó hidrolízis reakciók;
- reakciók a biológiai rendszerekben, amelyek az energiatermelő légzési folyamatokhoz kapcsolódva exergonikusan és endergonikusan is végbemehetnek.

A gyors és teljes átalakuláshoz vezető folyamatok esetében a környezetszennyeződés veszélye kicsi, az antropogén anyagok tökéletlen átalakulása azonban a szennyező anyag feldúsulását eredményezheti.

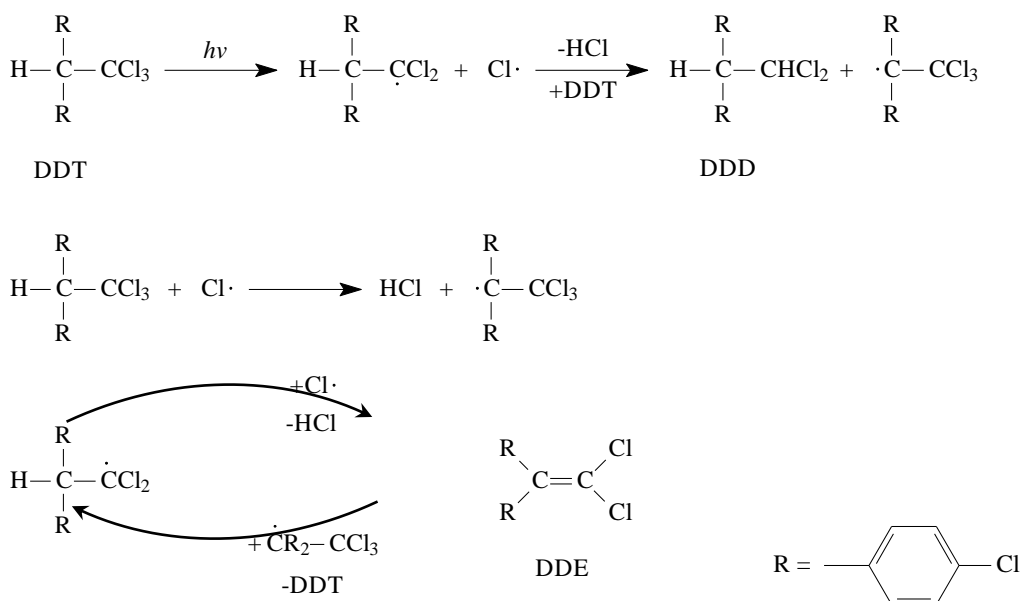
8.3.1. Fotokémiai reakciók

A környezetben *lejátszódo fotokémiai reakciókat* a $250 \leq \lambda/\text{nm} \leq 700$ tartományba eső ultraibolya, illetve látható fény indítja el. Ha a kérdéses anyag ebben a tartományban abszorbeál, akkor energiában gazdagabb, gerjesztett állapotba kerül, amelyből mind intermolekuláris, mind intramolekuláris átalakulás révén dezaktiválódhat. Ezen túlmenően gyakran van lehetőség arra is, hogy fotokémiai úton létrejövő, gerjesztett troposzféra-alkotórészekkel (O_3 , $^1\text{O}_2$, ^3O stb.) játszódjék le reakció.

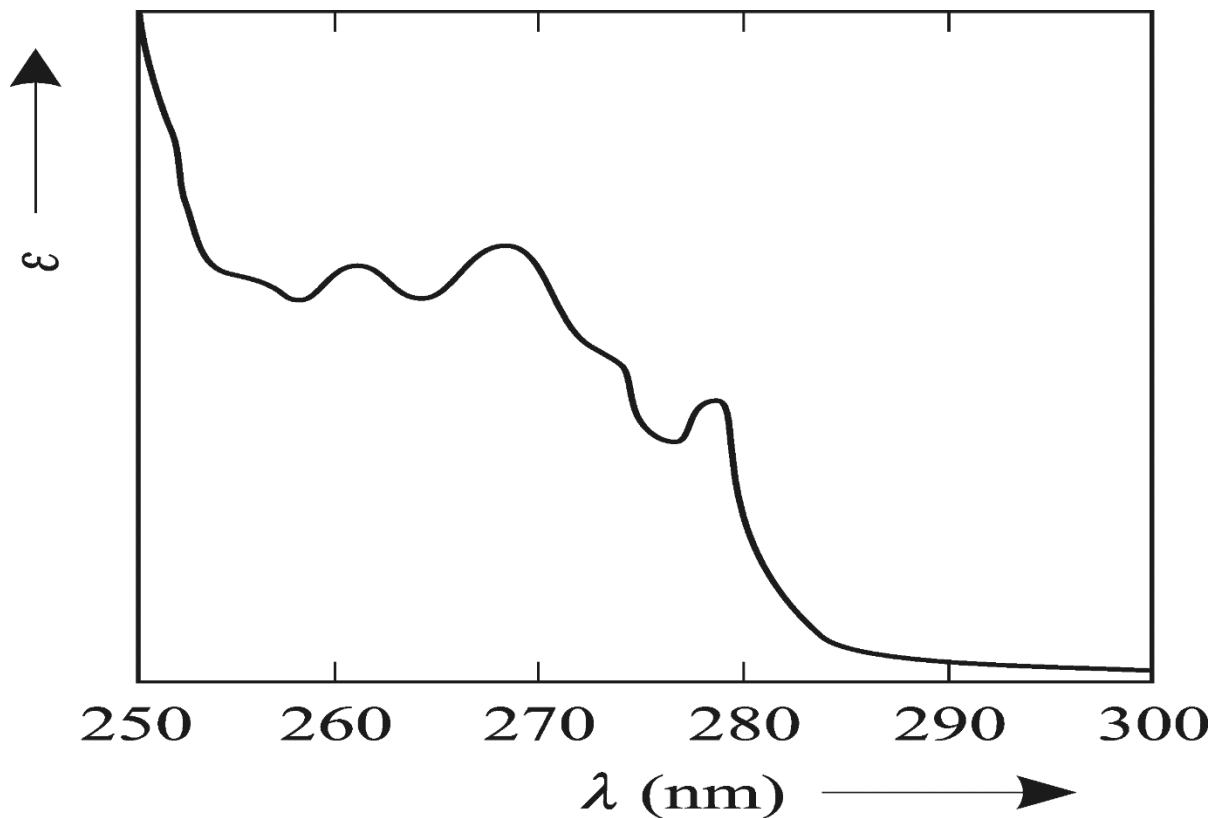
A peszticidek fotokémiai lebomlását laboratóriumi körülmények között vagy terepkísérletekben szimulálhatjuk. A kimutatott közti-, illetve végtermékek segítségével tisztázni tudjuk az átalakulás fő reakciólépéseit.

A DDT fotokémiai lebomlása

A DDT ultraibolya abszorpciós spektruma (**114. ábra**) $\lambda = 260, 270$ és 280 nm-nél mutat maximumot. Ha a rendszert $\lambda = 254$ nm-es ultraibolya fénnel sugározzuk be, a vegyület gyorsan elbomlik. A bomlástermékek között 1,1-diklór-2,2-bisz(4-klór-fenil)etánt (DDD), 1,1-diklór-2,2-bisz(4-klór-fenil)etént (DDE) és ketonokat azonosíthatunk. Ezek alapján feltételezhetjük, hogy első lépésben a C–Cl kötés homolitikus hasadása következik be, majd a képződött gyökök hidrogénlehasítás, illetve -átvitel közben sósavat, DDD-t és DDE-t adnak.



Ezek a bomlástermékek ugyanazok, mint amelyek a DDT mikrobiológiai lebontása során anyagcseretermékeként keletkeznek.

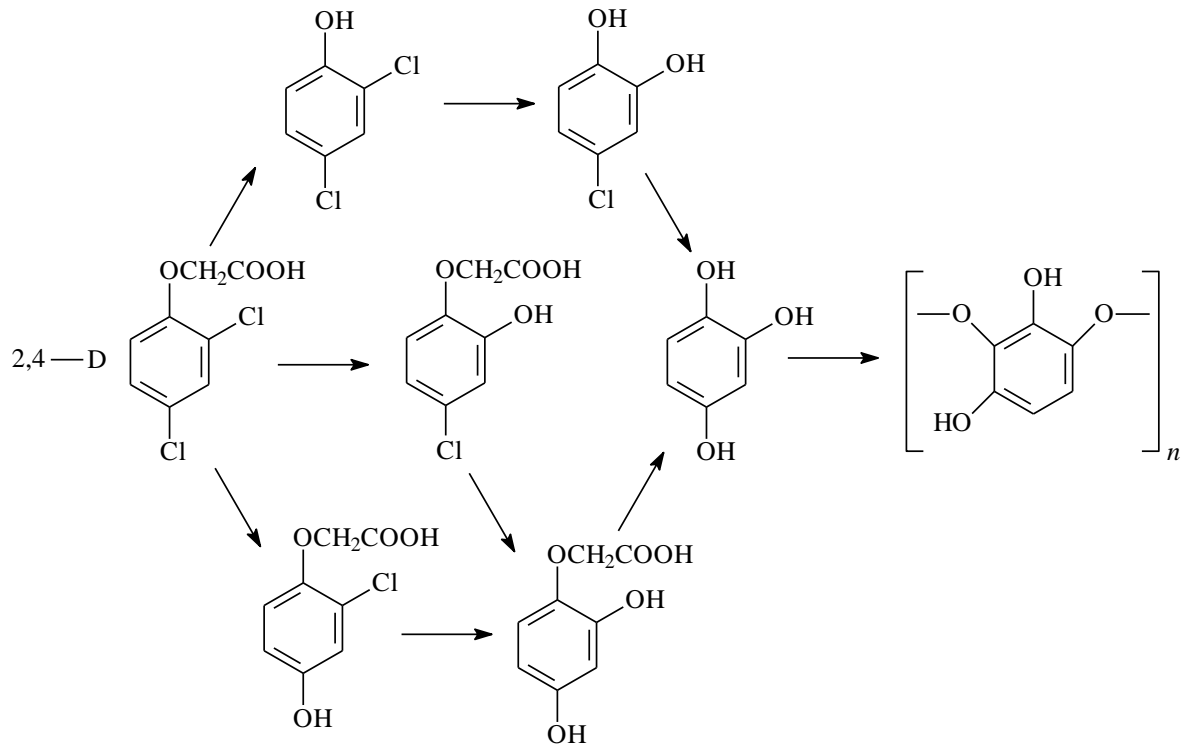


114. ábra. A DDT ultraibolya abszorpciós spektruma

A 2,4-diklór-fenoxi-ecetsav (2,4-D) fotokémiai átalakulása

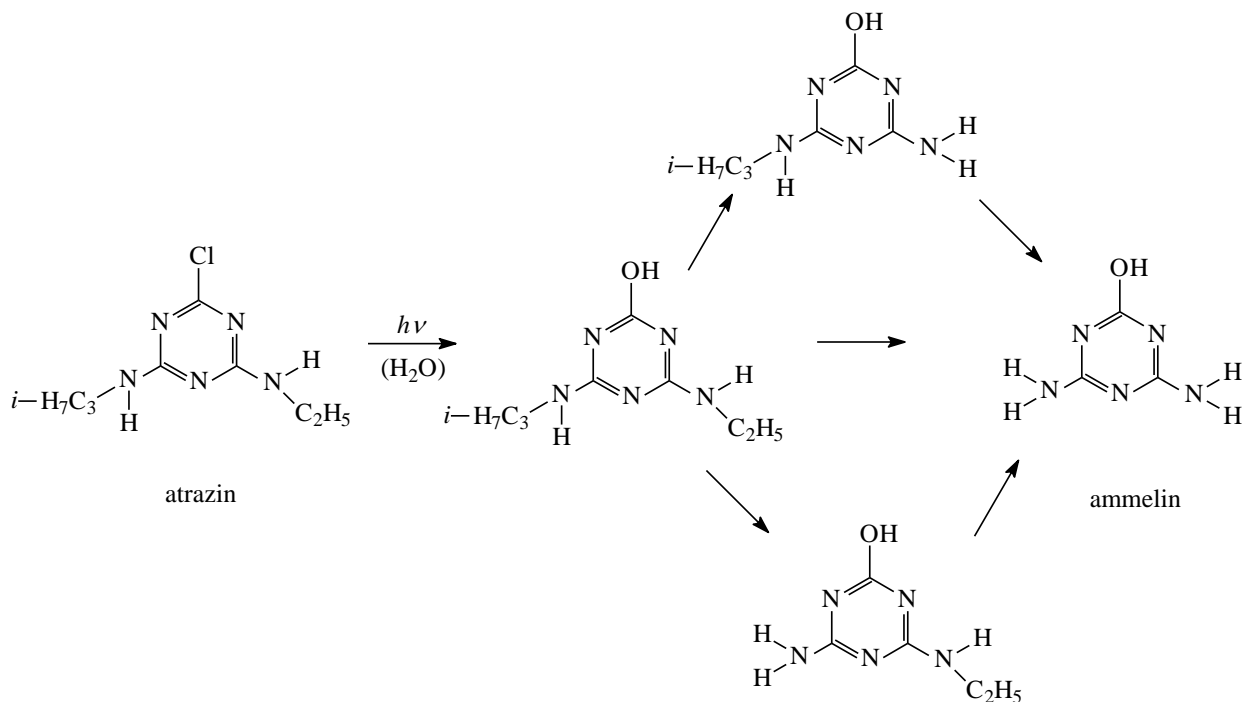
Ha 2,4-D nátriumsójának vizes oldatát $\lambda \leq 254\text{nm}$ -es fényel besugározzák, különböző szubsztituált klór-fenolok elegye és huminsavanalógok keletkeznek (CROSBY és TUTASS). Feltételezhető, hogy a fotolízis során az éterhíd felhasadása vagy – víz jelenlétében – az aromás gyűrű klóratomjainak lépcsőzetes szubsztitúciója játszódik le. A huminsavszerű vegyületek azután a trihidroxi-benzol polikondenzációs reakcióiban keletkeznek.

Mivel a 2,4-D víz távollétében fotokémiailag nehezen bomlik el, ebből arra következtethetünk, hogy a reakció végbemeneteléhez protonforrásra van szükség.



Az atrazin fotokémiai átalakulása

Az atrazin (2-klór-4-izopropil-amino-6-etil-amino-1,3,5-triazin) fotokémiai elbomlása a klóratom OH-csoport által történő szubsztitúciójával kezdődik (KHAN és SCHNITZER):



A további lépésben, amely elsősorban fulvosavak jelenlétében megy végbe, fokozatos dealkileződés során ammelin keletkezik. Minthogy a hidroxiatrazin fotolízise fulvosavak jelenlétében a már említett dealkilezett termékeket adja, ezen vegyületek vagy fotolízistermékeik az atrazin lépcsőzetes N-dealkilezésében fontos szerepet játszanak.

Peszticidek fotokémiai lebomlása környezeti körülmények között

A peszticidek fotokémiai átalakulásának előzőekben bemutatott, laboratóriumi körülmények között nyert adatait nem feltétlenül használhatjuk fel ökológiai körülmények között lejátszódó bomlásfolyamataik jellemzésére. A természeti környezetben a Nap az egyedüli ultraibolya sugárforrás. A napsugár kölcsönhatása az atmoszféra komponenseivel viszont azt eredményezi, hogy a $\lambda < 290$ nm-es fénykvantumok intenzitása a Föld felszínén csekély. Jóllehet, a vegyületekben a kémiai kötéseket ennél nagyobb hullámhosszúságú sugárzás is képes elbontani, a közvetlen fotokémiai reakciókban a 290 nm-es fénykvantumok abszorpciója játszik szerepet.

Hangsúlyoznunk kell továbbá azt is, hogy a peszticidek abszorpciós spektruma az ultraibolya tartományban – különösen azoké, amelyek aromás gyűrűket is tartalmaznak – elektronos kölcsönhatások következtében, tehát akkor, ha a vegyület pl. adszorbeált (aeroszolok, kölcsönhatás szilárd testek felületével) vagy oldott állapotban van, megváltozik. Így pl. a pentaklór-fenol és más aromás klórvegyületek egyes abszorpciós sávjai 10–30 nm-es batokróm (hosszúhullámú) eltolódást mutatnak adszorbeált állapotban. Ez tehát azt jelenti, hogy azok az ökokemikáliák, amelyek troposzférius körülmények között fotokémiai úton egyébként nem gerjeszthetők, adszorbeált állapotban nagyobb hullámhosszúságú ultraibolya fénnel kölcsönhatásba léphetnek, és ennek következtében fotokémiai reakcióláncokban reakciópartnerként szerepelhetnek. Gerjesztett állapotukból kiindulva azután kötésfelhasadásra, izomerizációra, átrendeződésre és fragmentálódásra nyílik lehetőség. Oxigén, illetve gerjesztett állapotú oxigén jelenlétében pedig a fotokémiai folyamatot termikus reakciók követhetik. A DDT fotolízise ilyen körülmények között legalább tíz különböző – pl. poliklór-bifenil – termék keletkezéséhez vezet. A szilárd felületen adszorbeálódott DDT pedig $\lambda > 290$ nm-es fénykvantumok hatására teljességgel szén-dioxiddá és sósavvá alakul át.

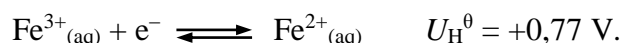
A szerves ökokemikáliák környezeti körülmények között mutatott fotokémiai reakcióinak sokszínűségével szemben a szervetlen vegyületek elsősorban csak fotooxidációs reakciókban vesznek részt.

8.3.2. Redoxireakciók

A redoxireakciók az antropogén vegyületek ökoszférában történő lebontását tekintve kiemelkedő jelentőségűek. A redoxifolyamatok nagy része enzimekatalizált, és a biológiai rendszerekben játszódik le. Ismerünk azonban számos redoxireakciót, amelyek az élettelen természetben uralkodó redoxi-nemegyensúlyi állapotok következtében mennek végbe mind gázfázisban, mind pedig vizes oldatokban. A szerves és szervetlen vegyületek környezetben lejátszódó redoxireakcióinak két jellegzetessége van. Adott vegyület oxidált és redukált formája sok esetben egészen eltérő ökológiai vagy toxikus tulajdonsággal rendelkezik, továbbá az egyes redoxi-rendszerek egyensúlyát a környezeti közeg redoxiállapotának megváltozása eltolhatja. Ez a változás elsősorban azokra a szervetlen redoxirendszerekre (fémvegyületek) jellemző, amelyek a kérdéses elemet több, stabilis oxidációfokú állapotban tartalmazhatják. Így pl. a higany a környezetben +2 és 0, esetleg +1 oxidációs számú állapotban fordulhat elő. A Hg²⁺-ionok számos anionnal nehezen oldódó csapadékot képeznek, amelyek az abiotikus környezetben nehezen mobilizálódnak, bakteriális hatásra viszont metil-higany-vegyületté alakulnak át, s ezen az úton a biológiai rendszerekbe beépülhetnek. Másrészt fémhigany képződése és bejutása az atmoszférába redukáló környezet jelenlétét feltételezi. A környezet redoxiintenzitásának és -kapacitásának leírására szükséges a $p\varepsilon$ fogalmának bevezetése.

A Fe^{2+}/Fe^{3+} redoxiegyensúly a környezetben

A környezeti kémiai szempontból fontos Fe^{2+}/Fe^{3+} redoxipár a következő egyenlettel jellemezhető:



A folyamat hipotetikus egyensúlyi állandója

$$K^+ = \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}} a_{e^{-}}}$$

Ha

$$p\varepsilon = -\lg a_{e^{-}},$$

és

$$U_H^{\theta} = \frac{RT}{zF} \ln K^+,$$

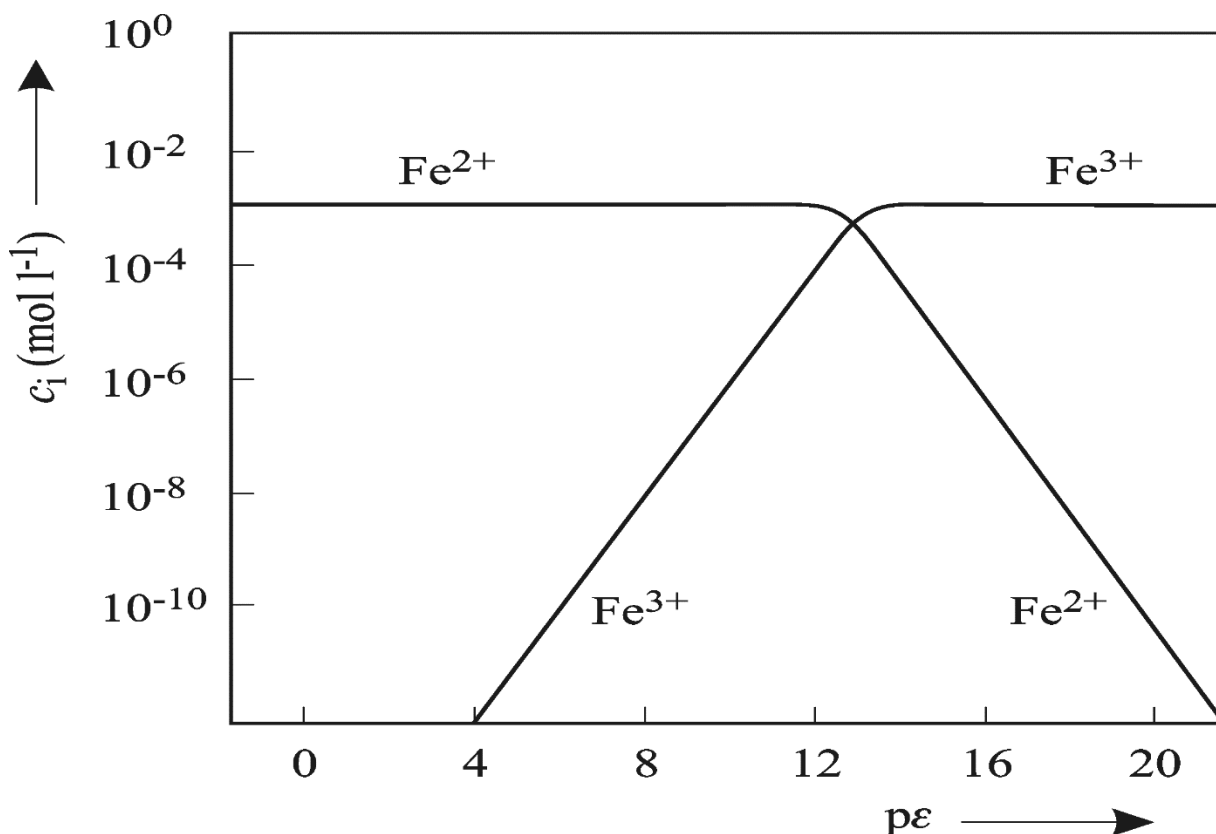
akkor $T = 298,15 \text{ K}$ esetén

$$K^+ = 10^{p\varepsilon^{\theta}} = 10^{16,92 U_H^{\theta}} = 10^{13},$$

továbbá

$$p\varepsilon = p\varepsilon^{\theta} + \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} = 13,0 + \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}.$$

Ebből az egyenletből a Fe^{3+} - és Fe^{2+} -ionok elméleti molaránya különböző környezeti körülmények között kiszámítható. Ezt az arányt $c_{\text{Fe}} = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ teljes vaskoncentráció esetén a **115. ábra** mutatja be, míg a **63. táblázat** a $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ molarányt levegővel telített víz esetében, $\text{pH} = 7,0$ ($p\varepsilon = 13,62$) értéknél, valamint néhány kis redoxipotenciálú rendszerben tünteti fel. A megadott koncentrációviszonyokat reális környezeti körülmények között szimultán reakciók (csapadék- és komplexképződés) módosíthatják.



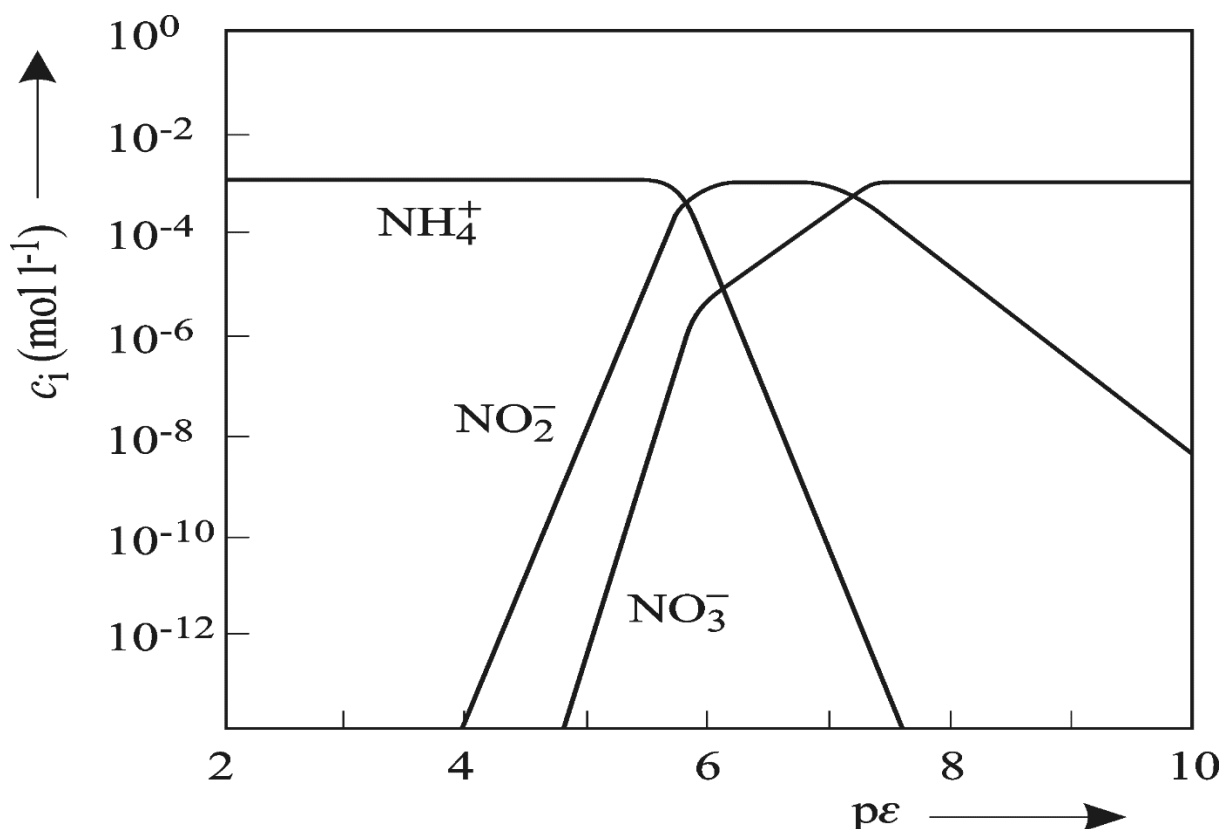
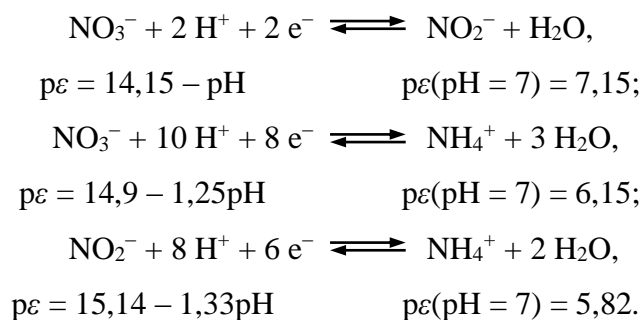
115. ábra. A $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ molarány vizes oldatokban a $p\varepsilon$ függvényében

63. táblázat. Redoxiintenzitás, $p\varepsilon$ és a $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -arány a környezetben

$p\varepsilon$	Közeg		$c_{\text{Fe}^{3+}}/c_{\text{Fe}^{2+}}$
13,62	levegővel telített víz	($\text{pH} = 7$)	4,2
12,6	levegővel telített óceánvíz	($\text{pH} = 8$)	0,4
10,0	mélytenger		10^{-3}
-4,0	anaerob iszap		10^{-17}

A nitrogénvegyületek oxidációs állapota a felszíni vizekben

A nitrogénvegyületek redoxiállapotának ismerete a természetes vizekben környezeti kémiai szempontból rendkívül fontos, hiszen az oxigénfogyás és toxikus köztitermékek keletkezése ezekben az ökológiai rendszerekben a mezőgazdasági termelés (növények, állatok) fokozásának következménye. A különböző oxidációfokú nitrogént tartalmazó nitrogénvegyületek -3 (NH_3 , illetve NH_4^+), $+3$ (NO_2^-) és $+5$ (NO_3^-) – redoxireakciói minden esetben a közeg protonaktivitásától függenek:



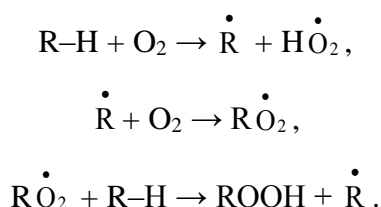
116. ábra. A nitrogénvegyületek oxidációs állapota vizes oldatokban a $p\varepsilon$ függvényében

A $p\varepsilon$ – pH görbék meredeksége a korrespondáló redoxipárokra vonatkozólag az egyenletekben szereplő protonok és elektronok együtthatóinak arányából adódik. Adott pH -érték esetén a

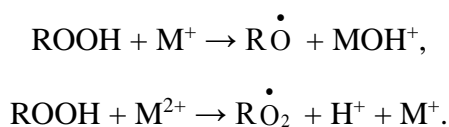
számolt $p\varepsilon$ -érték olyan állapotnak felel meg, amelyben az oxidált és redukált forma azonos aktivitású. A 8.8 ábra, $c_N = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ teljes nitrogénkoncentráció esetén mutatja be az egyes részecskefajták (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) koncentrációját a $p\varepsilon$ függvényében. A görbék lefutásából egyértelműen az adódik, hogy a környezetben leggyakrabban fellépő redoxikörülmények között ($p\varepsilon > 10$) termodinamikailag a nitrátion a legstabilisabb. A nitritionok csupán viszonylag szűk $p\varepsilon$ -tartományban létezhetnek. A nitrogénvegyületek ökoszférában való mozgása is az elmondottak szerint játszódik le, minthogy a nitrátok a nitriteknél és az ammóniumsóknál jóval könnyebben lúgozódnak ki.

Szervetlen és szerves vegyületek abiotikus redoxireakciói

Az eddig tárgyaltakon kívül abiotikus környezeti feltételek mellett más szervetlen és szerves anyagok redoxireakciói is megfigyelhetők. Az atmoszférában, mint oxidáló közegben pl. számos antropogén szennyező anyag oxidálódik. A redukáló és oxidáló szmog kialakulásáért és elbomlásáért felelős kén- és nitrogén-oxidok reakciói, a szénhidrogének és a szén-monoxid OH-gyökök által történő oxidációja, továbbá szerves oxigénvegyületek képződése és teljes oxidációja, mind fontos reakcióknak tekinthetők. A molekuláris oxigén gázfázisban és kondenzált fázisban egyaránt reakcióképes diradikálisként az aktivált C–H kötések gyökláncmechanizmus szerint peroxidképződés közben szelektíve támadja meg (autooxidáció):

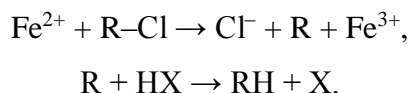


Ezeket az autooxidációs reakciókat nehézfémkationok katalitikus mennyisége meggyorsítja. Az utóbbiak elektronakceptorként és -donorként egyaránt működhetnek:



Ezek a reakciók a szénhidrogének bioszférában történő átalakulása szempontjából fontosak. Szerves anyagok redukzív abiotikus lebomlása viszonylag ritka folyamat. Azt találták, hogy a toxafén ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_8$) mineralizációjának sebessége (kamfén klórozásával technikai mennyiségben állítják elő, és inszekticidként alkalmazzák) csökkenő $p\varepsilon$ -értékkel növekedik, az azonban még nem tisztázott, hogy a redukzív lebomlásért a jelen lévő mikroorganizmusok vagy

a biológiai rendszerek által létrehozott redukálóközegben lejátszódó tisztán kémiai reakciók a felelősek. Az átalakulás sebessége Fe^{2+} -ionok jelenlétében megnő, és így ezzel összhangban a következő mechanizmus írható fel:



Klórozott szénhidrogének redukív eltávolításának lehetősége az illető rendszer redoxipotenciáljától függ. Erősen negatív potenciálok esetében erősebb redukálószerre van szükség. Néhány klórozott szénhidrogén **64. táblázat** összeállított, voltametriás úton mért redukációs potenciáljából megállapítható, hogy redukív dehalogénezésre elsősorban a hexaklór-benzol, a DDT és az 1,2,3,4-tetraklór-naftalin esetében számíthatunk.

64. táblázat. Néhány klórozott szénhidrogén redukációs potenciálja (U_{H} , red)

Vegyület	U_{H} , (V)	red
hexaklór-benzol	-1,32	
pentaklór-benzol	-1,57	
lindán	-1,52	
DDT	-1,24	
DDD	-2,07	
DDE	-1,76	
2-klór-bifenil	-2,10	
2,4-diklór-bifenil	-1,98	
2,3,4,5-tetraklór-bifenil	-1,68	
1,2,3,4-tetraklór-naftalin	-1,39	

8.3.3. Hidrolízis

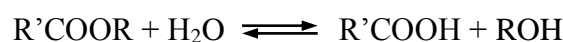
A víz az a vegyület, amelyet majdnem minden környezeti szférában megtalálhatunk. Óceánok, tavak, folyók, agyagásványok és talajok, valamint az élő szervezetek nagy mennyiségű vizet tartalmaznak. A víz környezeti hőmérsékleteken mért nagy gőznyomása miatt az atmoszféra

víz tartalma is jelentős. Ennek következtében az antropogén vegyületek hidrolizálhatnak, és ennek eredményeképpen mérgező hatásuk is megszűnhet (pl. cianidok hidrolízise). Az ökokémikáliák hidrolízisének sebessége fontos jelzője perzisztenciájuknak, illetve a környezeti hatásokkal szemben mutatott ellenállásuknak.

Mint ahogy sok, abiotikus körülmények között lejátszódó hidrolízis reakciót a víz autoprotolízisében képződött hidratált H^+ -, illetve OH^- -ionok katalizálnak, a környezeti közeg különböző pH-ja (édesvíz: 6,0–7,5; bányavíz: 3,0–4,0; óceánok: 8,0–8,3; talajok: 4,5–9,0; sejt folyadék: 6,5–7,5; gyomornedv: 2,0) a folyamatok szempontjából meghatározó jelentőségű. A hidrolízis ionos mechanizmus szerint játszódik le. A reakció akkor játszódik le gyorsan, ha a felszakítandó kötés nagy polaritású, illetve a kötést kialakító partnerek elektronegativitása között nagy a különbség.

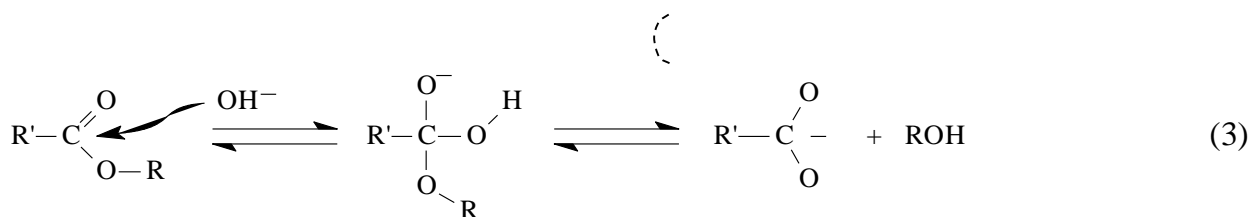
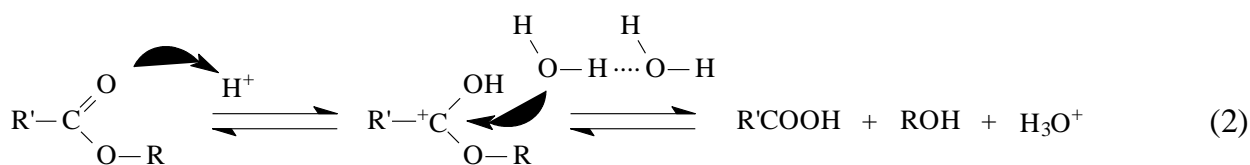
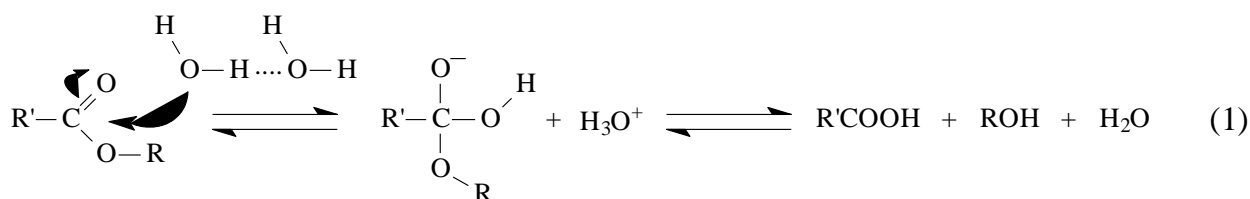
A karbonsav-észterek hidrolízise

A karbonsav-észterek hidrolízisét a következő reakció szemlélteti:



A folyamat három különböző reakcióúton mehet végbe:

- az észter és a vízmolekula közvetlen, nem katalizált reakciója (1),
- savkatalizált hidrolízis (2),
- báziskatalizált hidrolízis (3).



Mivel mindhárom mechanizmusnak van realitása, a karbonsav-észterek hidrolízisének bruttó sebességére a következő egyenlet írható fel:

$$-\frac{dc_{\text{észter}}}{dt} = k_1 c_{\text{észter}} + k_2 c_{\text{H}^+} c_{\text{észter}} + k_3 c_{\text{OH}^-} c_{\text{észter}} = k_h c_{\text{észter}} = c_{\text{észter}} (k_1 + k_2 c_{\text{H}^+} + k_3 c_{\text{OH}^-}),$$

ahol a víz ionszorzatának (K_v) figyelembevételével k_h -ra a következő összefüggés adódik:

$$k_h = k_1 + k_2 c_{\text{H}^+} + k_3 K_v c_{\text{H}^+}^{-1}.$$

Ebből az egyes pH-tartományokra a következő egyszerűsített kinetikai egyenletek írhatók fel:

$$\begin{aligned} \text{pH} \cong 7 : \lg k_h &= \lg k_1, \\ \text{pH} < 7 : \lg k_h &= \lg k_2 - \text{pH}, \\ \text{pH} > 7 : \lg k_h &= \lg k_3 - \text{p}K_v + \text{pH}. \end{aligned}$$

Ennek megfelelően $\lg k_h$ három lineáris függvény eredője; a meghatározó mechanizmust bármely tetszőleges észter esetében adott reakciókörülmények mellett a pH-értéktől függően határozhatjuk meg. A különböző katalizált reakciók sebességét az induktív, mezomer és szterikus szubsztituens hatás befolyásolja. A **65. táblázat** karbonsav-észterek hidrolízisének sebességi állandóit és az azokból számítható felezési időket foglaltuk össze, 25 °C-on és pH = 7-nél. Amint az a mért k -értékekből kitűnik, az OH⁻- katalizálta hidrolízis pH = 7-nél is dominál. Ezt a hidroxidion elektronpádonor sajátságára (nukleofil ágens) vezethetjük vissza, valamint arra, hogy az észterképződés és az elszappanosodás egyensúlya a szabad sav semleges pH-tartományban bekövetkező deprotonálódása miatt eltolódik. A felezési idők még kémiailag rokon vegyületek esetében is nagyságrendekkel különbözhetnek egymástól. Ez arra utal, hogy a szóban forgó észterek közül néhány extrém perzisztens lehet, amennyiben más, hatásos lebontási mechanizmus nem létezik.

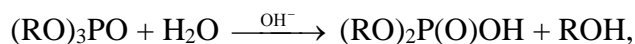
65. táblázat. Néhány karbonsav-észter (R'CCOR) hidrolízisének sebességi állandója (k) és felezési ideje ($\tau_{1/2}$) MABEY és MILL szerint

R'	R	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (l mol ⁻¹ s ⁻¹)	k_3 (l mol ⁻¹ s ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (s) (pH=7)
CH ₃	C ₂ H ₅	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,11	$6 \cdot 10^7$
CH ₃	C(CH ₃) ₃	–	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^9$
CH ₃	C ₆ H ₅	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	1,4	$3 \cdot 10^6$
ClCH ₂	CH ₃	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^4$
Cl ₂ CH	CH ₃	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$
Cl ₃ C	C ₂ H ₅	$2,8 \cdot 10^{-5}$	–	$2,57 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$

A hidrolízis sebességét a reakcióközeg összetétele (polaritás, ionerősség) is befolyásolja. Nagy relatív permittivitással rendelkező, erősen poláris oldószerek az iontöltéseket stabilizálják, és ezáltal megkönnyítik ionos köztitermékek létrejöttét. A természetes vizekben található sótartalom a növekvő ionerősség miatt az aktivitási koefficiensek csökkenését idézi elő, ami azoknak a sebességmeghatározó lépéseknek a sebességét növeli, amelyekben nemionos kiindulási anyagokból töltéssel rendelkező részecskefajták keletkeznek. Az abiotikus környezetben lejátszódó észterhidrolízis természetesen a szubsztrátum vizes közegben mutatott oldhatóságától is függ.

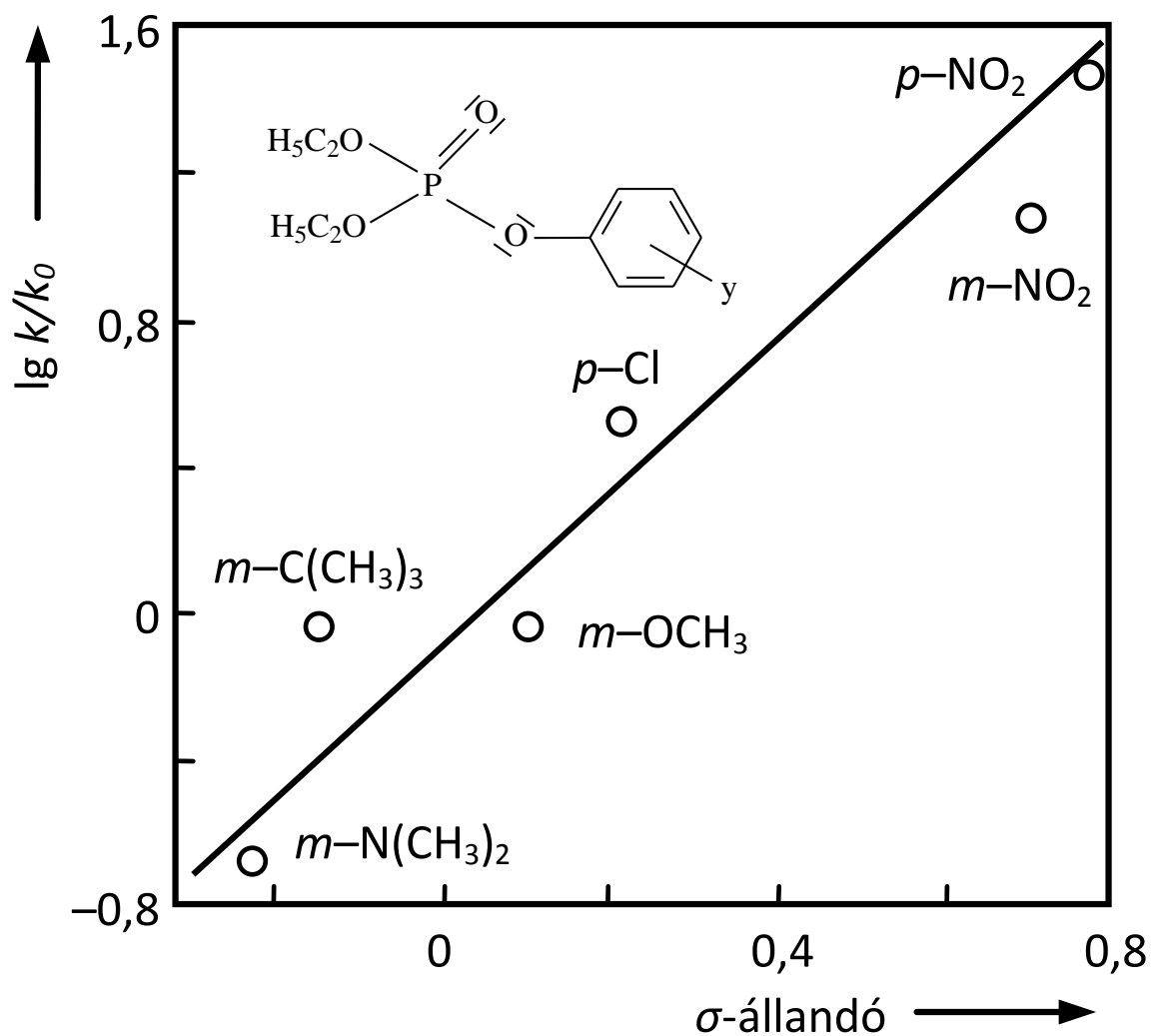
Szerves foszforvegyületek hidrolízise

Az ortofoszforsav (H₃PO₄) három OH-csoportjának szubsztitúciója, illetve a P–O csoportban az oxigén helyettesítése révén számos új vegyületcsoport állítható elő (foszforsav-monoészter, -diészter, -triészter, tiofoszforsav-észter, foszfon-, illetve foszfinsav-észter, amidészter stb.). Közülük több növényvédő szerként, lágyítóként, adalékként vagy égésgátló impregnálóanyagként használatos. A foszforsav-triészter hidrolízise pl. a következő reakcióegyenlet szerint játszódik le:



és első lépésben foszforsav-diészter és alkohol képződik. A P–O egyszeres kötés felhasadásához vezető másodrendű báziskatalizált reakció sebessége mind az OH⁻-ionok, mind az észter koncentrációjával arányos. Az első lépés a hidroxidionok nukleofil támadása az elektrofil foszforatomon, amit az utóbbihoz kapcsolódó elektronszívó szubsztituensek megkönnyítenek. Ily módon pl. ha egy OR-csoportot fluoratómmal helyettesítünk, a hidrolízis

sebessége megnő. A gyűrűs szubsztituenset tartalmazó foszforsav-dietil-fenil-észter hidrolízise során az aromás szubsztituens induktív és mezomer hatása a foszforatomon kialakuló elektronsűrűséget és ezzel együtt az elszappanosítási sebességet egyértelműen meghatározza. A hidrolízis relatív sebességi állandója és a szubsztituens hatást kifejező Hammett-állandó (σ) között jó korreláció állapítható meg (117. ábra).

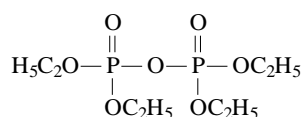


117. ábra. Összefüggés a Hammett-féle állandó (σ) és a relatív sebességi állandó között a foszforsav-dietil-arilészter hidrolízise során (Tinsley)

A foszforsav-triészter viszonylag könnyen lejátszódó hidrolízisével ellentétben a képződő diészter további dealkileződéssel szemben meglehetősen ellenálló, amit az igazol, hogy a semleges és bázikus közegben anionként előforduló diésztert az OH^- -ionok csak lassan támadják meg. Savkatalizált reakciókban azonban ennek elszappanosítása is könnyen lejátszódik. A tiofoszfátok, $(\text{RO})_3\text{P}=\text{S}$, – a foszforsav-tiolészterekkel, $(\text{RO})_2(\text{RS})\text{P}=\text{O}$,

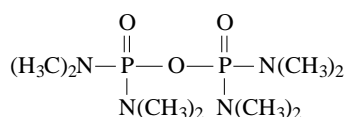
ellentétben – viszonylag lassan hidrolizálnak (a foszforatom elektrofil jellege kevésbé kifejezett).

A foszforsavamidok is ellenállóak a hidrolízissel szemben. így pl. az erősen mérgező difoszforsav-tetraetil-észter lúgos közegben sokkal gyorsabban hidrolizál, mint az analóg difoszforsav-tetrakisz (dimetil-amid) (schradan).



TEPP

$$t_{1/2} = 400 \text{ min}$$



schradan

$$t_{1/2} = 10^5 \text{ min}$$

Savkatalizált reakcióban a foszforsavamidok – hasonlóan a megfelelő foszforsav-diészterekhez – könnyen elszappanosíthatók.

Szerves halogénvegyületek hidrolízise

Számos inszekticidként használt klórozott szénhidrogén viszonylag könnyen hidrolizál, mivel a klór-, illetve szénatom eltérő elektronegativitása miatt a C–Cl kötés poláris. Ahogy a karbonsav- és foszforsav-észterek esetében láttuk, azok a paraméterek, amelyek a kérdéses molekula töltéseloszlását befolyásolják, a hidrolízis sebessége szempontjából itt is meghatározóak, mivel a molekula adott helyén a nukleofil támadást lehetővé teszik (66. táblázat).

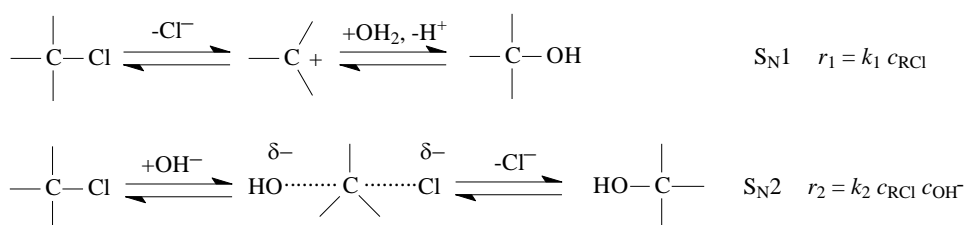
66. táblázat. Szerves halogénvegyületek hidrolízisének sebességi állandója (k_h) és felezési ideje ($\tau_{1/2}$) 25 °C-on és pH = 7-nél (MABEY és MILL)

Vegyület	k_h (s^{-1})	$\tau_{1/2}$ (év)
CH_3F	$7,4 \cdot 10^{-10}$	30
CH_3Cl	$2,4 \cdot 10^{-8}$	0,9
CH_3Br	$4,1 \cdot 10^{-7}$	0,05
CH_3I	$7,3 \cdot 10^{-8}$	0,3
CH_2Cl_2	$3,2 \cdot 10^{-11}$	700
CHCl_3	$6,9 \cdot 10^{-12}$	3200
CHBr_3	$3,2 \cdot 10^{-11}$	700

Vegyület	k_h (s ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (év)
(CH ₃) ₂ CHCl	2,1 · 10 ⁻⁷	0,1
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	3,9 · 10 ⁻⁶	0,006
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	2,2 · 10 ⁻⁸	1,0
CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)Cl	2,0 · 10 ⁻⁷	0,1
(CH ₃) ₃ CCl	3,0 · 10 ⁻²	10 ⁻⁶
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	1,3 · 10 ⁻⁵	0,002

Várható, hogy a szerves halogénvegyületek hidrolízise kapcsán az alifás, cikloalifás, illetve aromás származékok között különbséget kell tennünk. Míg a halogénezett alkánok szerkezetük és a reakciókörülmények szerint nukleofil támadással indított reakcióban többé-kevésbé gyorsan elszappanosíthatók, a nem aktivált aromások szén-halogén kötéseit hidrolízissel szemben rendkívül ellenállóknak találjuk. Az aromás gyűrűn lévő klóratom nukleofil szubsztitúciója lényegében véve azokra a rendszerekre korlátozódik, amelyek erős M-szubsztituenst (NO₂ stb.) tartalmaznak (addíciós–eliminációs mechanizmus), míg az ún. arinmechanizmus (eliminációs–addíciós mechanizmus) rendszerint drasztikus reakciókörülményeket kíván meg. Éppen ezért a klór-benzol, a klór-fenol, a poliklór-bifenilek és a poliklór-dioxinok, illetve -furánok abiotikus hidrolízise gyakorlatilag nem megy végbe.

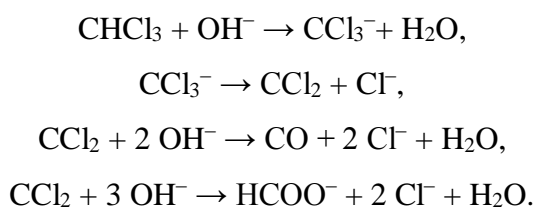
Az alifás C–Cl kötések nukleofil elszappanosítása semleges közegben vagy főlegben lévő OH⁻-ionok jelenlétében megy végbe; a reakció lefutása az S_N1 és az S_N2 mechanizmus szerint egyaránt értelmezhető. A reakciósebesség az első esetben a szubsztrátum koncentrációjával, a második esetben a szubsztrátum és a nukleofil ágens (S_N2) koncentrációjának szorzatával arányos.



A meghatározó mechanizmus végső soron a szubsztrátum szerkezetétől (a szénatom szterikus környezete és elektronsűrűsége, a kilépő halogén), valamint az oldószerrel és a támadó bázis nukleofilitásától, továbbá koncentrációjától függ. Erősen poláris oldószer (H₂O), növekvő

alkilszubsztitúció a támadás helyén és 7 körüli pH – a C–Cl kötés hidrolízise során – az S_N1-mechanizmust részesítik előnyben. Természetes vizekben a szolvólízis a vegyületek csekély oldhatósága miatt (**60. táblázat**) gyakran a víz/szerves fázis határfelületen következik be.

A többszörösen klórozott metánok a hidrolízissel szemben sokkal ellenállóbbak, mint a monoklórozott alkánok. Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy a nagy térfogatú klóratomok a szénatomot nukleofil támadással szemben egyre jobban leárnyékolják. A klóratom hidrolízise lúgos közegben lépcsőzetes reakció során diklór-karbén, szén-monoxid, illetve hangyasav képződéséhez vezet:



8.3.4. A szennyező anyagok mikrobiológiai átalakulása

A szintetikus vegyületek *biokémiai átalakulása* a bioszférában az élő és élettelen környezet közvetlen kölcsönhatását hozza magával. A lebontási mechanizmusok milyensége végső soron az emberi aktivitás ökológiai hatásának sajátos kritériumát jelenti, és minden más tényezőnél jobban meghatározza a természetidegen anyagok sorsát az ökológiai rendszerekben.

A mikroorganizmusok képesek arra, hogy termelt enzimek segítségével a szerves és szervetlen vegyületeket energia- és tápanyagforrásként hasznosítsák. Az enzimkatalizált reakciók a természetes és természetidegen anyagok esetében lényegében véve nem különböznek egymástól. A szükséges enzim szintézise egy ún. induktor rendszerspecifikus koncentrációjának elérésével (indukciós küszöb) indul meg, amelynek értéke a lebontandó vegyület, továbbá a mikroorganizmus minőségétől függ.

A legtöbb, természetben előforduló szénvegyületet a mikroorganizmusok metabolizálni tudják. Az ökokémikáliákat könnyen vagy nehezen lebontható, illetve gyakorlatilag lebonthatatlan vegyületekre oszthatjuk. Valamely szubsztrátum biokémiai lebonthatósága azonban nemcsak szerkezeti sajátosságaitól, hanem aktuális koncentrációjától is függ, minthogy sok vegyület adott koncentráció fölött a mikroorganizmusokra mérgező hatást gyakorol. Ilyen esetekben a kérdéses vegyületet a biológiai rendszerek nem képesek elegendő gyorsasággal lebontani és eltávolítani.

Az elmondottakból kitűnik, hogy a mikroorganizmusokban lejátszódó folyamatok számos vegyi anyag átalakulását teszik lehetővé: ennek során egyetlen kiindulási anyagból különböző

közi- és végtermékek keletkeznek. Jóllehet a biokémiai átalakulás a kérdéses mikroorganizmus szempontjából méregtelenítést jelent, az ily módon keletkező bomlástermékek más biológiai rendszerek számára kisebb-nagyobb mértékben mérgezőek lehetnek. Az átalakulás biokémiai reakcióinak nagy részét ma még alig vagy egyáltalán nem ismerjük. A természetidegen anyagokhoz való „alkalmazkodás” ugyanis azt eredményezi, hogy a mikroorganizmusok új anyagcsere-folyamatokat alakítanak ki.

Az utóbbi évtizedekben az antropogén vegyületek növekvő termelése és felhasználása arra ösztönözte a kutatókat, hogy az ökokemikáliák lebontására és elemeiknek a természetes körfolyamatokba való visszajuttatására mikrobiológiai eljárásokat dolgozzanak ki. A szennyező anyagok kezelésére nagy számban kifejlesztett biotechnológiai eljárások (szennyvizek, levegőszennyezés, szilárd hulladékok feldolgozása) valójában a természeti folyamatok antropogén intenzifikálását jelentik. A mikroorganizmusok anyagátalakító kapacitása ui. a reakciókörülmények (intenzív oxigén-hozzávezetés, ésszerű reaktortervezés, optimális hőmérséklet-tartomány, anyagspecifikus törzsek kitenyésztése stb.) megfelelő beállításával megsokszorozható.

A mikrobiológiai anyagátalakulási folyamatok

A szerves antropogén vegyületek mikrobiológiai lebontása alapvetően három úton mehet végbe:

- a vegyület közvetlenül, ökológiai szempontból közömbös köztitermékeken át (pl. mikrobiológiai biomassza) teljes egészében stabilis szervetlen vegyületekké (széndioxid, víz, nitrogén stb.) alakul át. Ez a lehetőség a természetes biomolekulák számára kézenfekvő, az antropogén vegyületek esetében kívánatos, bár sok esetben nem domináns folyamat;
- az anyag biokémiai úton más szerves vegyületekké alakul át, amelyekben a szénatomok közepes oxidációfoka kisebb, mint +4. Ennek során különböző hatású és tartózkodási idejű köztitermékek, illetve a kiindulási anyag különféle származékai keletkeznek. A köztitermékek enzimkatalizált redoxi- és/vagy hidrolízis reakciókban jönnek létre;
- az anyag ún. kemometabolikus átalakuláson megy keresztül. Azok az ökokemikáliák, amelyek a biológiai rendszerek számára sem energia-, sem karbóniumforrásként nem jönnek számításba, megfelelő szubsztrátumok jelenlétében alakulnak át. Ez a szubsztrátum biztosítja a rendszer biomassza- és energiatermelését, és átalakulásának eredményeként jön létre a kometabolizmushoz szükséges koenzim. A kometabolizmus révén létrejövő vegyület maga is környezetkemikália.

Mivel a szubsztrátumok lebontásának és átalakításának anyag- és energiaforgalma a baktériumpopuláció növekedésével áll kapcsolatban, a mikrobiológiai folyamatok a kémiai reakciókétől jelentősen eltérő kinetikai sajátságokkal rendelkeznek.

A szubsztrátumlebontási reakciók kinetikája

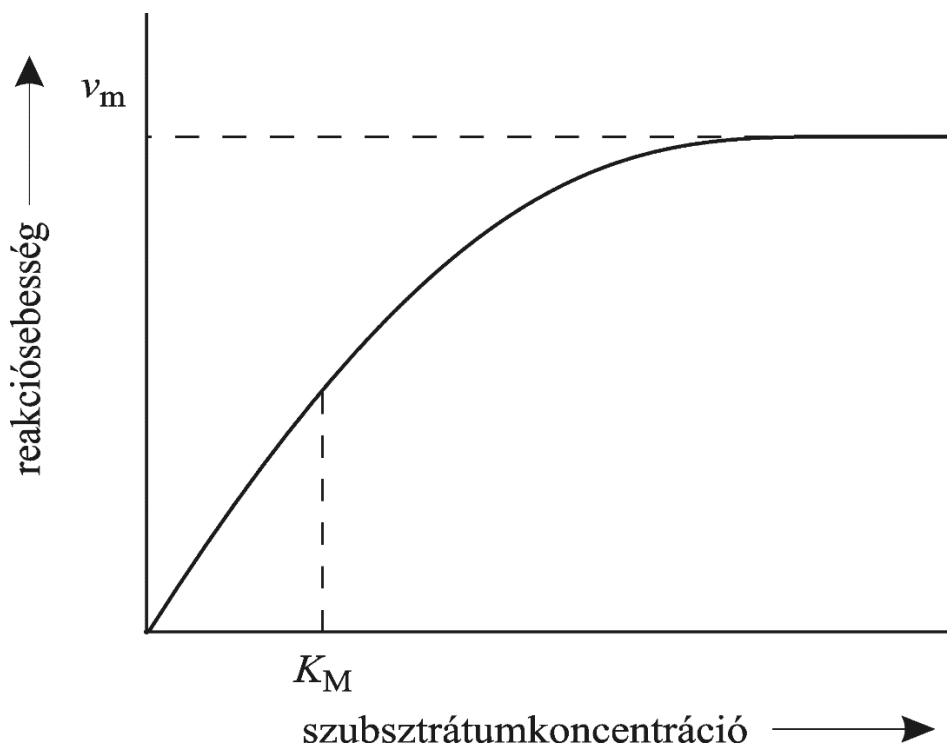
Valamely szubsztrátum, S enzim-szubsztrátum-komplexen (ES) keresztül P terméké történő enzimkatalizált átalakulása a következő séma szerint megy végbe:



Ha a komplex elbomlása sokkal lassabban játszódik le, mint képződése ($k_2 \ll k_1$), akkor az enzimkoncentráció megközelítőleg állandó, és az ES-komplex is kvázistacionárius koncentrációt mutat ($dES/dt = 0$). Ebben az esetben a szubsztrátum átalakulási sebességét, v a Michaelis–Menten-féle összefüggés adja meg:

$$v = -\frac{dc_s}{dt} = v_m \frac{c_s}{K_M + c_s}.$$

A lebontási sebesség és a szubsztrátumkoncentráció közötti összefüggést a **118. ábra** mutatjuk be; nagy c_s értékek esetén a görbe telítési jellegű.



118. ábra. A szubsztrátum átalakulásának kinetikája biokémiai folyamatokban

A maximális átalakulási sebességet, v_m és a Michaelis–Menten-féle állandót, K_M a megadott egyenlet átalakítása után kísérleti adatokból határozhatjuk meg:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_m} \frac{1}{c_s} + \frac{1}{v_m}.$$

A mikroorganizmusok növekedésének mértékét növekedéslimitáló szubsztrátum jelenlétében a Monod-féle differenciálegyenlet írja le:

$$\frac{dc_x}{dt} = \mu c_x,$$

ahol c_x a biomassa koncentrációját, μ pedig a specifikus növekedési sebességet adja meg. Az egyenlet szerint a mikroorganizmusok tetszőleges sűrűségű populációja jöhet létre addig a határértékig, amikor a tér-, szubsztrátum- vagy táplálékhiány növekedést gátló tényezővé válik. Zárt rendszerben a baktérium növekedési sebessége és a limitáló szubsztrátum koncentrációja között a következő összefüggés áll fenn:

$$\mu = \mu_m \frac{c_s}{K_s + c_s},$$

ahol μ_m a maximális növekedési sebességet, K_s pedig a féltelítettségi állandót, illetve azt a szubsztrátumkoncentrációt jelenti, amelyre nézve $\mu = 0,5 \mu_m$. A két utóbbi egyenlet kombinációjából

$$\frac{dc_x}{dt} = \mu_m \frac{c_s c_x}{K_s + c_s}$$

adódik. Ha feltételezzük, hogy a szubsztrátum bizonyos mennyiségének átalakulása a biomassa adott mértékű növekedéséhez vezet,

$$dc_x = -Ydc_s,$$

ahol Y az ún. növekedési együttható, akkor írhatjuk, hogy

$$-\frac{dc_s}{dt} = \frac{\mu_m}{Y} \frac{c_s c_x}{K_s + c_s}$$

A Monod-féle egyenlet kvalitatív analízise azt mutatja, hogy növekedő baktériumkoncentrációval a szubsztrátum koncentrációjának jelentősebb csökkenése következik be. Ez az összefüggés a biokémiai átalakulási mechanizmusok kinetikai leírására ún. tiszta-, illetve keverékkultúrák esetében batch-feltételek mellett, azaz zárt rendszerben alkalmazható. Az összefüggés folyamatos rendszerek leírására is alkalmas. Ha a környezetkémikália kis koncentrációban fordul elő ($c_s \ll K_s$), akkor a Monod-féle egyenlet másodrendű sebességi egyenletté alakul át:

$$-\frac{dc_s}{dt} = \frac{\mu_m}{YK_s} c_s c_x,$$

ahol az ún. biokémiai sebességi állandó, μ_m/YK_s $m^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ egységekben van megadva. Ha egyszerűsítő feltételként bevezetjük, hogy a biomassza koncentrációja állandó, akkor a sebességi egyenlet pszeudoelsőrendűvé válik, és c_s az idővel exponenciálisan változik.

Az elmondottak kapcsán hangsúlyoznunk kell, hogy antropogén vegyületek környezeti körülmények között lejátszódó biokémiai átalakulásának leírására a megadott egyenleteket csak nagy körültekintéssel alkalmazhatjuk. Reális körülmények között ui. sem egységes baktériumpopulációval, sem tiszta szubsztrátummal nem számolhatunk. Ilyen körülmények között több lebontható vegyület együttesen van jelen, és a rendszert megfelelő paraméterekkel (BOI, KOI, DOC stb.) kell jellemeznünk.

Az enzimkatalizált lebontási reakciók típusai

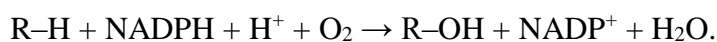
A mikroorganizmusok és az általuk termelt enzimek a szén biológiai körforgásában kulcsszerepet játszanak. Valamennyi lebontási és átalakulási reakció elsődlegesen a mikroorganizmusba beépíthető szénvegyületek és energia előállítását szolgálja. A legfontosabb mikrobiológiai anyagcsere-folyamatok a fermentáció és az aerob, illetve anaerob légzés. A fermentáció során a szerves anyagok elektronakceptorként (tehát oxidálószerként) szerepelnek, és ennek következtében a folyamat külső oxigénforrástól függetlenül is lejátszódhat. A légzési folyamatok a szubsztrátumban tárolt kémiai energia hatékony felhasználását teszik lehetővé, oxidálószerként ebben az esetben oxigén vagy – anaerob körülmények között – nitrát, illetve szulfát szerepelhet.

Az enzimek sajátos fehérjemolekulák, amelyek a biológiai rendszerben nagy szelektivitású és hatásfokú katalizátorként működnek. Az általuk katalizált reakciók sebességét 8–10 nagyságrenddel is megnövelhetik. Ezek a reakciók igen kis aktiválási energiát igényelnek, és a környezet hőmérsékletén mennek végbe. Ahhoz, hogy az enzimkatalizált reakciók végbemehessenek, szükséges, hogy az enzimmolekula aktív centruma és a szubsztrátum között nagy specifitású *komplex* alakuljon ki.

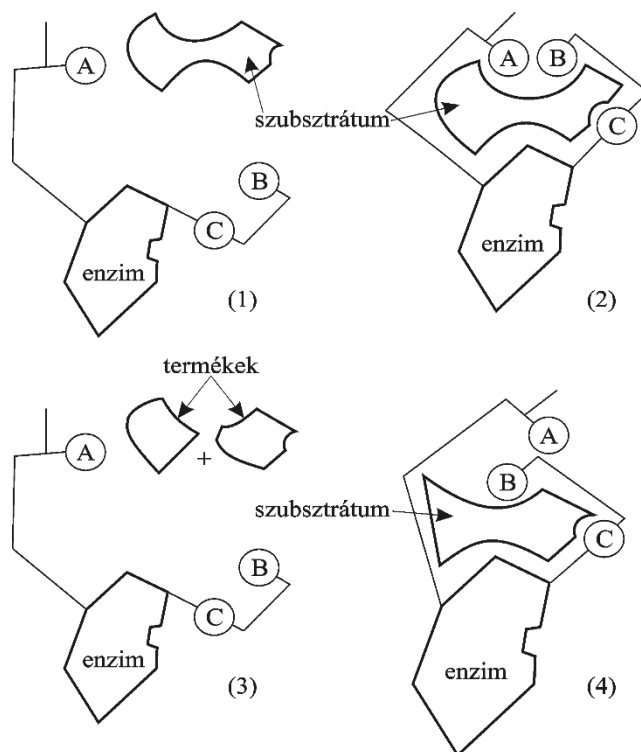
Az enzimek működését sematikusan a **119. ábra** bemutatott reakciósor szemlélteti (KOSHLAND). A lebontandó szubsztrátum első lépésben az enzim aktív centrumában megkötődik, amelynek közvetlen közelében koenzimek és proszтетikus csoportok találhatóak. A szubsztrátumot a C-vel jelölt szerkezeti egység olyan helyzetbe hozza, ami az A és B katalitikusan aktív centrum optimális hatását lehetővé teszi (2). A kívánt átalakulás lejátszódása után az enzim regenerálódik (3). A **119. ábra** (4) lépése azt szemlélteti, hogy kedvezőtlen méretű szubsztrátummolekula esetében az átalakuláshoz szükséges kölcsönhatás a katalitikusan aktív centrumokkal nem jöhet létre; a lebontás tehát nem következik be. Hasonló következményekkel jár, ha az aktív centrumokhoz a szóban forgó szubsztrátumnál erősebben kötődő szennyező anyag az enzim működését reverzibilisen vagy irreverzibilisen blokkolja (enzimmérgezés).

Az ökokemikáliák mikrobiológiai lebontásának enzimkatalizált reakciói közül a legfontosabbak a következők: oxidatív és reduktív átalakulás, hidrolízis, továbbá konjugációs reakciók.

Természeti környezetben az *oxidatív átalakulás* a várakozásnak megfelelően a leggyakoribb enzimkatalizált reakció. A katalitikus hatás hordozói az oxigenázok, amelyek a különböző szerves szubsztrátumokra molekuláris oxigént visznek át. A folyamatot formálisan a következő egyszerűsített reakcióegyenlettel írhatjuk le:

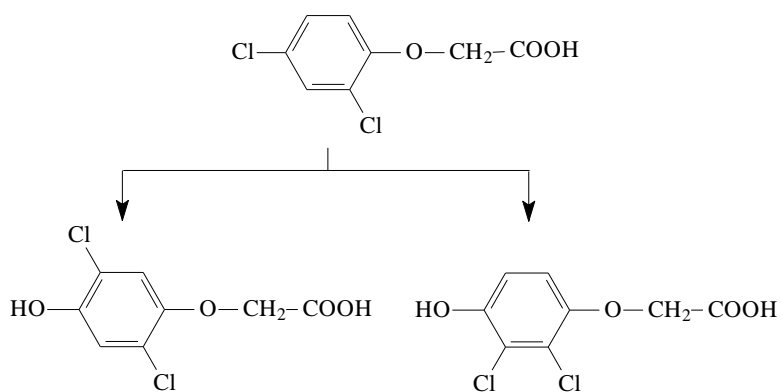


A reakcióegyenletben NADPH a nikotinsavamid-adenin-dinukleotid-foszfát redukált formáját jelenti. Az oxidatív metabolizációban ezenkívül dehidrogenázok és oxidázok is részt vesznek. A **120. ábra** néhány példát mutatunk be szerves vegyületek oxidatív átalakulására.

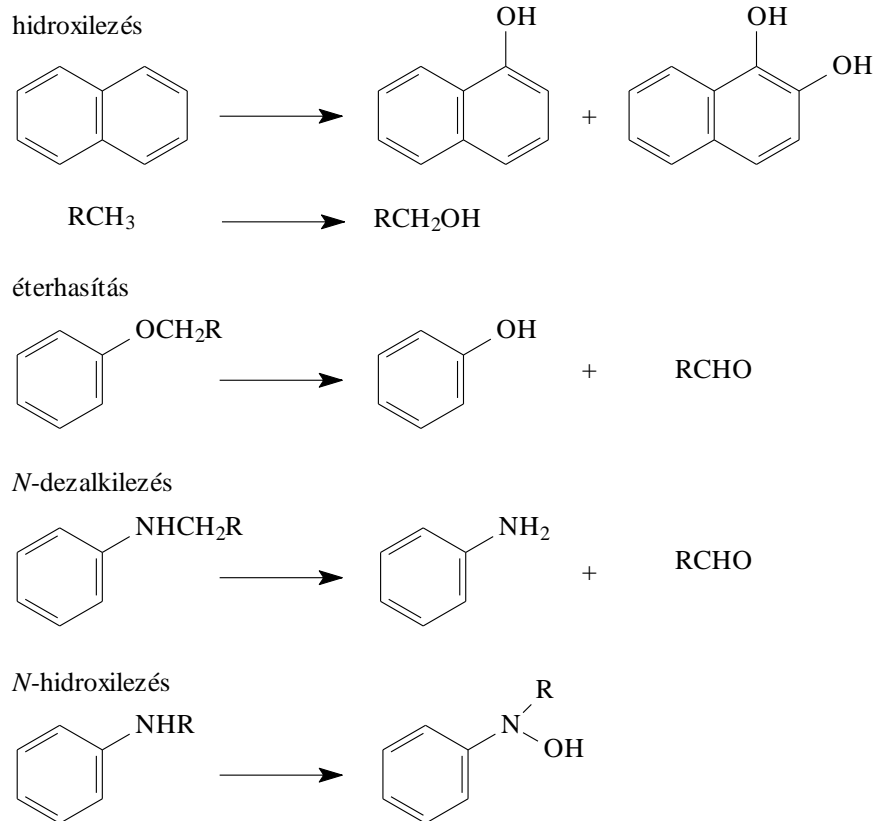


119. ábra. Vegyületek enzimkatalizált átalakulásának egyszerűsített mechanizmusa (Koshland) A, B: katalitikusan aktív centrumok, C: prosztetikus csoport

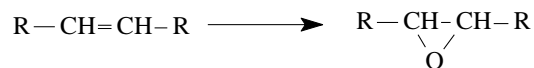
Az aromások enzimkatalizált hidroxilezése arén-oxidokon keresztül játszódik le, amelyet szubsztituenseltolódás kísér (NIH-shift). Ily módon a 2,4-diklór-fenoxi-ecetsav oxidatív metabolizációja 2,3-diklór- és 2,5-diklór-4-hidroxi-fenoxi-ecetsav képződéséhez vezet:



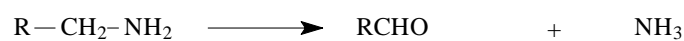
A C–C kötés oxidatív felhasadása különösen jelentős, mivel ebben az esetben különböző köztitermékeken (alkoholok, aldehidek, karbonsavak) keresztül a szerves szubsztrátum teljes mineralizációja következik be.



epoxidáció



dezaminálás



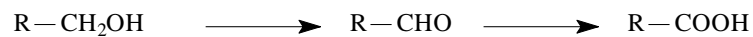
deszulfurálás



C—C-hasítás



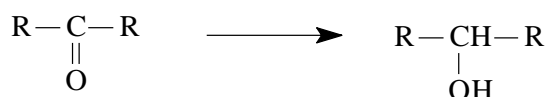
alkoholok oxidációja



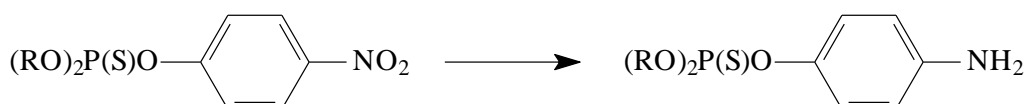
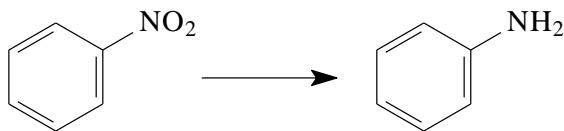
120. ábra. Xenobiotikumok enzimkatalizált oxidációja

A *reduktív metabolizációnak* (121. ábra) a ketonok szekunder alkoholokká, illetve a nitrovegyületek aminokká történő átalakulása szempontjából van jelentősége. Ide tartozik továbbá a reduktív dehalogénezés is, mint pl. DDD keletkezése a DDT-ből.

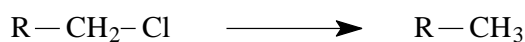
ketonok redukciója



nitrovegyületek redukciója



dehalogénezés

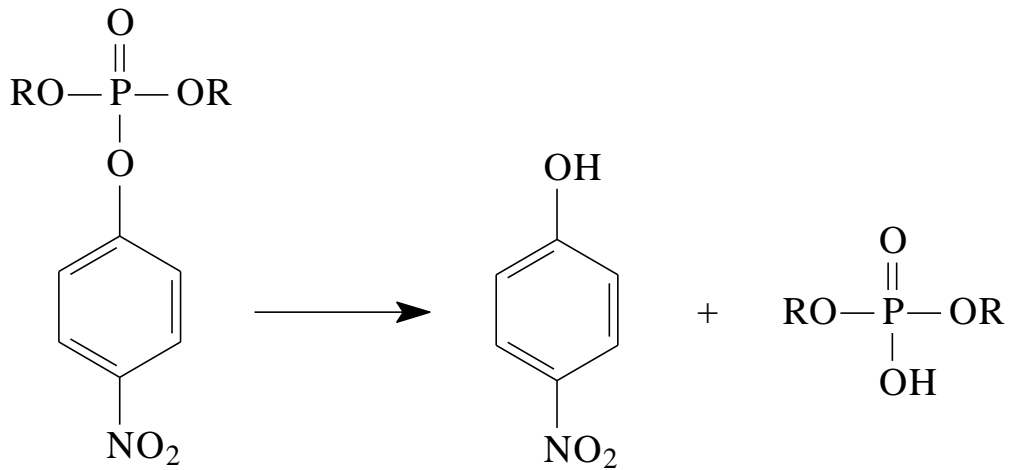
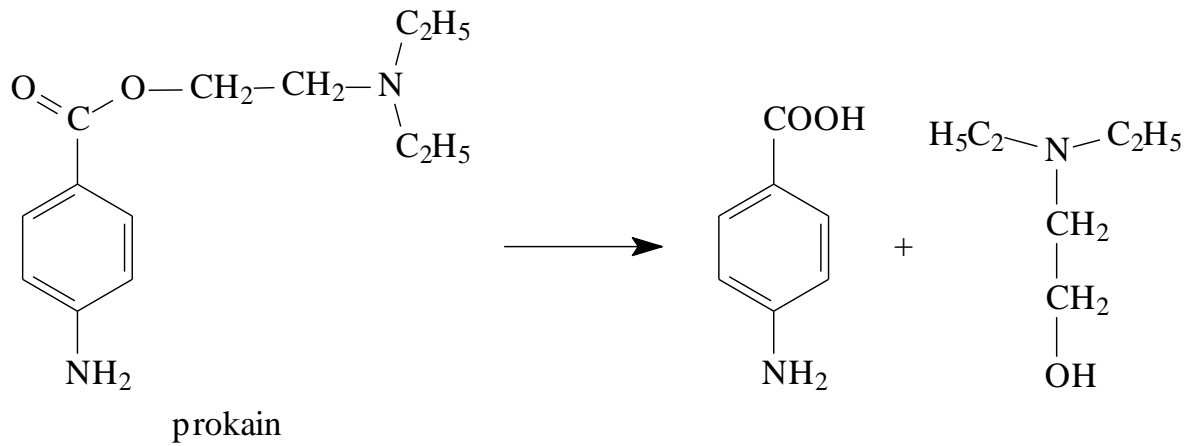


121. ábra. Xenobiotikumok enzimkatalizált redukciója

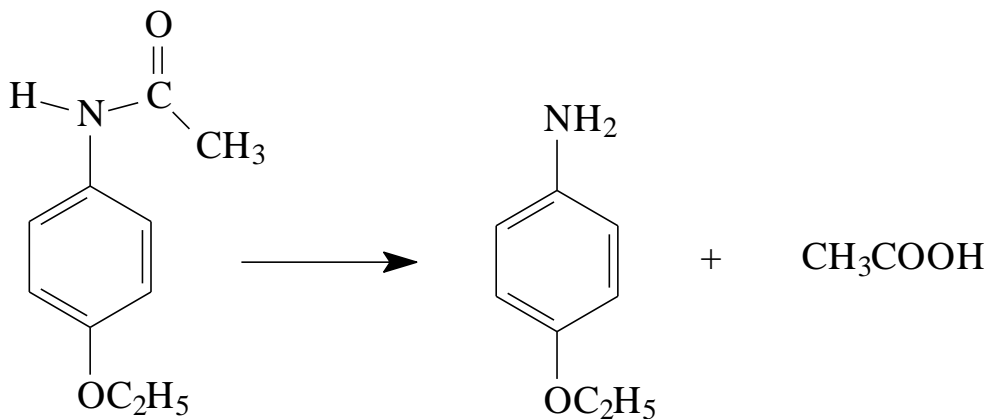
A környezetkémikáliák *hidrolízisét* a hidrolázok katalizálják (122. ábra). Közülük különösen fontosak az észterázok, amelyek a karbonsav-, foszforsav- és karbaminsav-észterek hidrolízisét gyorsítják.

Konjugációs reakcióknak azokat az átalakulásokat nevezzük, amelyeknek során a primer metabolitok elsősorban a mikroorganizmus saját anyagaival reagálnak, s ennek révén detoxifikáció következik be (123. ábra). A nyert termékek (konjugátok) más környezeti tulajdonságokkal rendelkeznek. Ennek során a vízoldhatóság növekedése vagy csökkenése következhet be, ami a vegyület megoszlási és ürülési tulajdonságait változtatja meg. Hasonló következménye van annak is, ha a vegyület nehezen mobilizálható makromolekulával kémiai kötést alakít ki. A környezetkémikáliák fő reakciópartnerei a konjugációs reakciókban elsősorban a kisméretű, poláris, endogén molekulák, mint pl. a cukrok (glükóz, glükonsav), egyszerű savak (kénsav, ecetsav), aminosavak és peptidek (glicin, glutamin, glutation); a konjugációt transzferázok segítik elő (HIROM és MILLBURN).

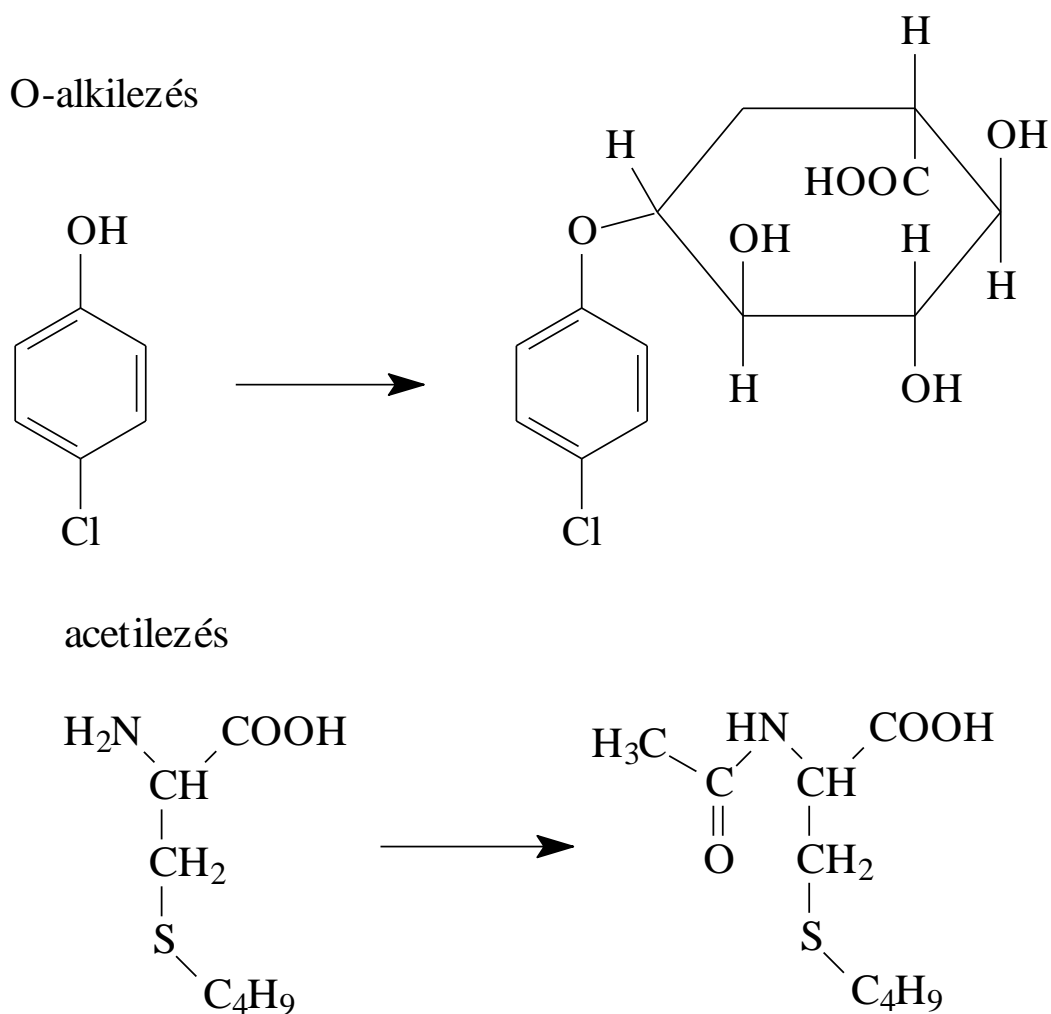
karbonsav-észter hidrolízise



karbonsavamid hidrolízise



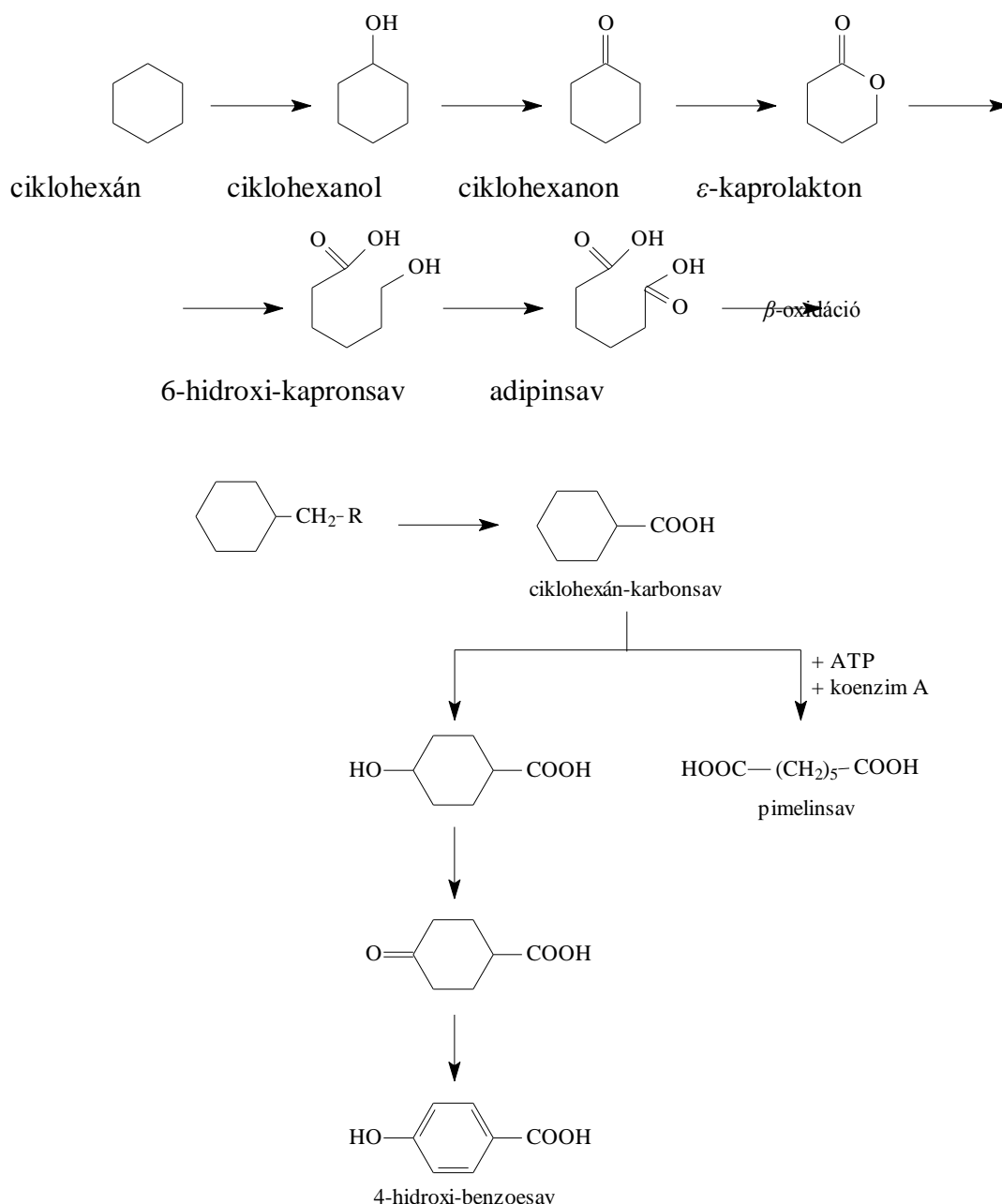
122. ábra. Xenobiotikumok enzimkatalizált hidrolízise



123. ábra. Xenobiotikumok konjugációs reakciói

Néhány vegyületcsoport mikrobiológiai átalakulása

Az exogén vegyületek különböző csoportjainak enzimkatalizált lebontását vizsgálva olyan általános reakciólehetőségeket kell tekintetbe vennünk, amelyek azután az egyes biológiai rendszerekben eltérő módon játszódnak le. Az ökokémikália szerkezetének ismerete pl. lehetővé teszi, hogy a lebonthatóság lehetőségét, a legvalószínűbb reakciólépéseket és a metabolizáció közttermékeit bizonyos határok között megbecsüljük, illetve megjósoljuk. Az átalakulási folyamatok leggyakoribb lépései, mint láttuk (120. ábra – 123. ábra) a következők: gyűrűhidroxilezés, éterhasítás, dehidrogénezés, dehidrohalogénezés, oxidáció és redukció, konjugáció, hidrolízis, dealkilezés, epoxidáció és a cserereakciók (GIBSON).



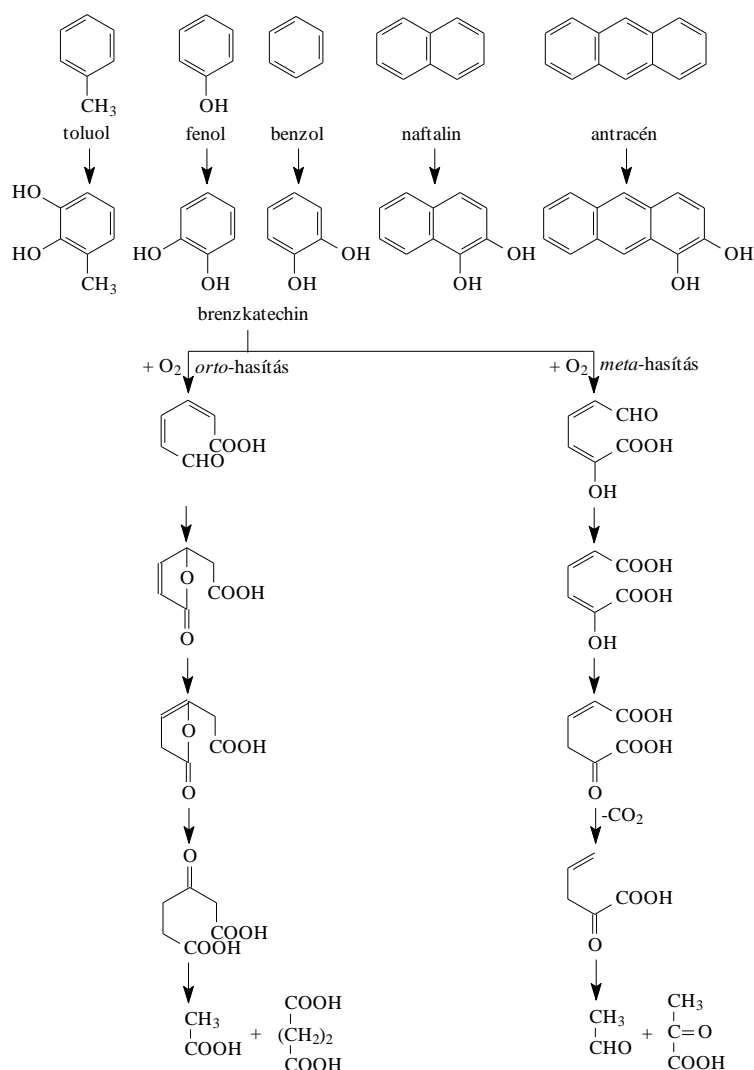
124. ábra. A ciklohexán mikrobiológiai lebomlása

A nagyobb molekulatömegű egyenes láncú alkánok terminális (primer alkoholok, illetve monokarbonsavak képződése), diterminális (dikarbonsavak képződése) vagy szubterminális (szekunder alkoholok vagy ecetsav, illetőleg rövid láncú monokarbonsavak képződése) oxidációs folyamatban alakulnak át; az ekkor keletkező termékek az intermedier-anyagcsere szubsztrátumai. A szénhidrogének lebonthatósága – a természetben előfordulók kivételével – növekvő elágazással csökken.

A ciklohexán oxidációs reakciókban adipinsavvá alakul át, ami azután további β -oxidációt szenved (124. ábra). Az alkilszubsztituált ciklohexánok mikrobiológiai oxidációja az alkillánc

ω -oxidációjával indul, ezt β -oxidáció követi ciklohexánkarbonsav képződéséig. Az utóbbi további átalakulása vagy pimelinsavat –HOOC–(CH₂)₅–COOH–, vagy pedig dehidrogéneződés következtében 4-hidroxi-benzoetsavat eredményez.

Az egyszerű aromás szénhidrogénekre (benzol, alkil-benzol, naftalin, antracén) a dihidroxileződés jellemző, amelyet gyűrűhasadási reakció követ. A kondenzált gyűrűs rendszerek lépésenként hasadnak fel. Az eddigi ismeretek szerint első lépésben szükséges, hogy két OH-csoport 1,2- vagy 1,4-helyzetben a gyűrűhöz kapcsolódjék, mivel a gyűrű aerob bakteriális felhasadásának ez az előfeltétele.

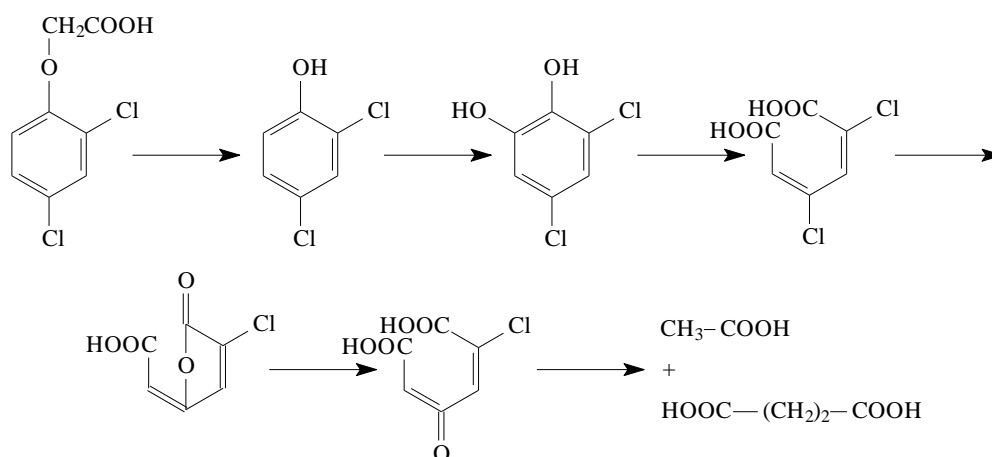


125. ábra. Aromás szénhidrogének mikrobiológiai lebomlása

A folyamatban részt vevő enzim minőségétől függően ezután vagy orto-hasadás játszódik le, és dikarbonsav keletkezik, ami lépcsőzetesen tovább bomlik, vagy meta-hasítással hidroxi-,

illetve oxoszubsztituált karbonsavak jönnek létre, amelyeknek további átalakulása aldehidet és piroszölősavat $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{COOH}$ eredményez (**125. ábra**).

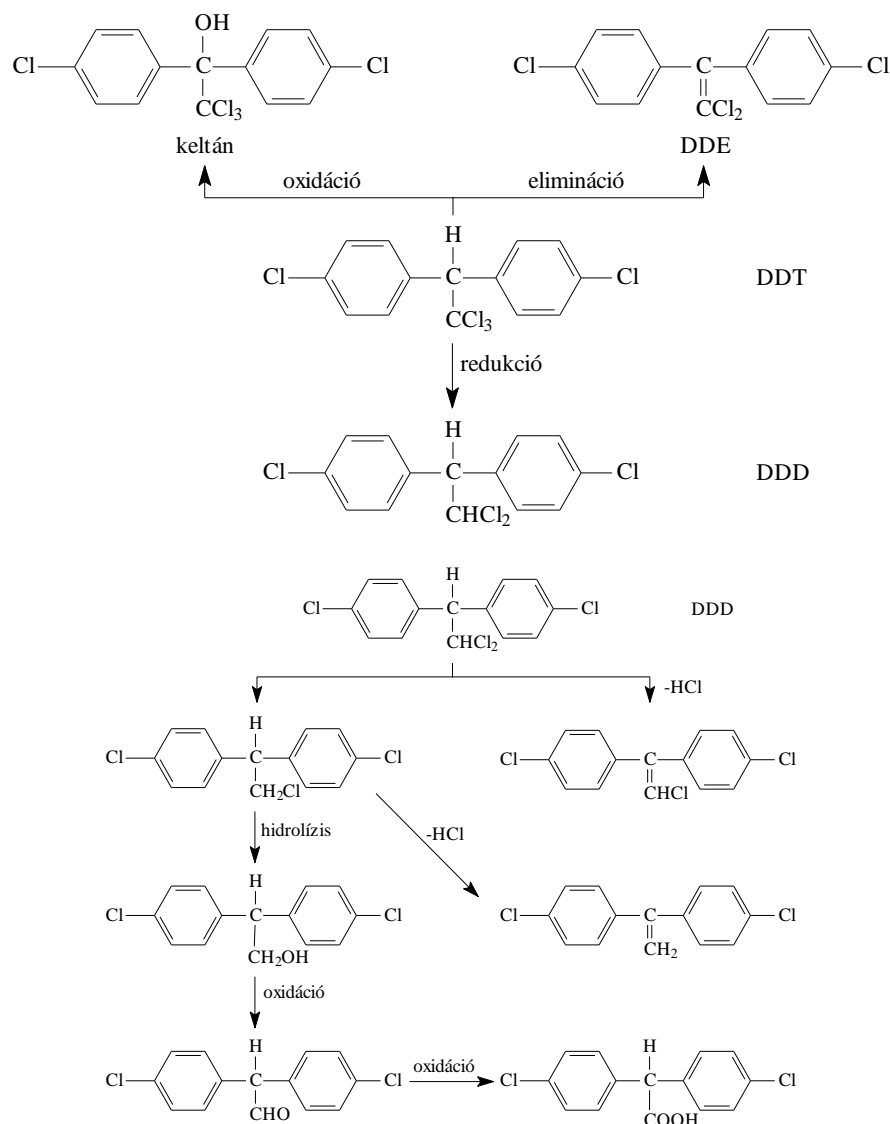
Halogénszubsztituált aromás szénhidrogéneket, amelyekben aromás gyűrűhöz maximálisan két klóratom kapcsolódik, néhány mikroorganizmus kometabolizáció révén alakít át. Ily módon pl. a 2,4-diklór-fenoxi-ecetsav különböző köztitermékeken keresztül ecetsavra és borkósavra bomlik, ezek anyagcsere-reakciók során végül szén-dioxiddá és vízzé alakulnak (**126. ábra**).



126. ábra. A 2,4-D lebomlása

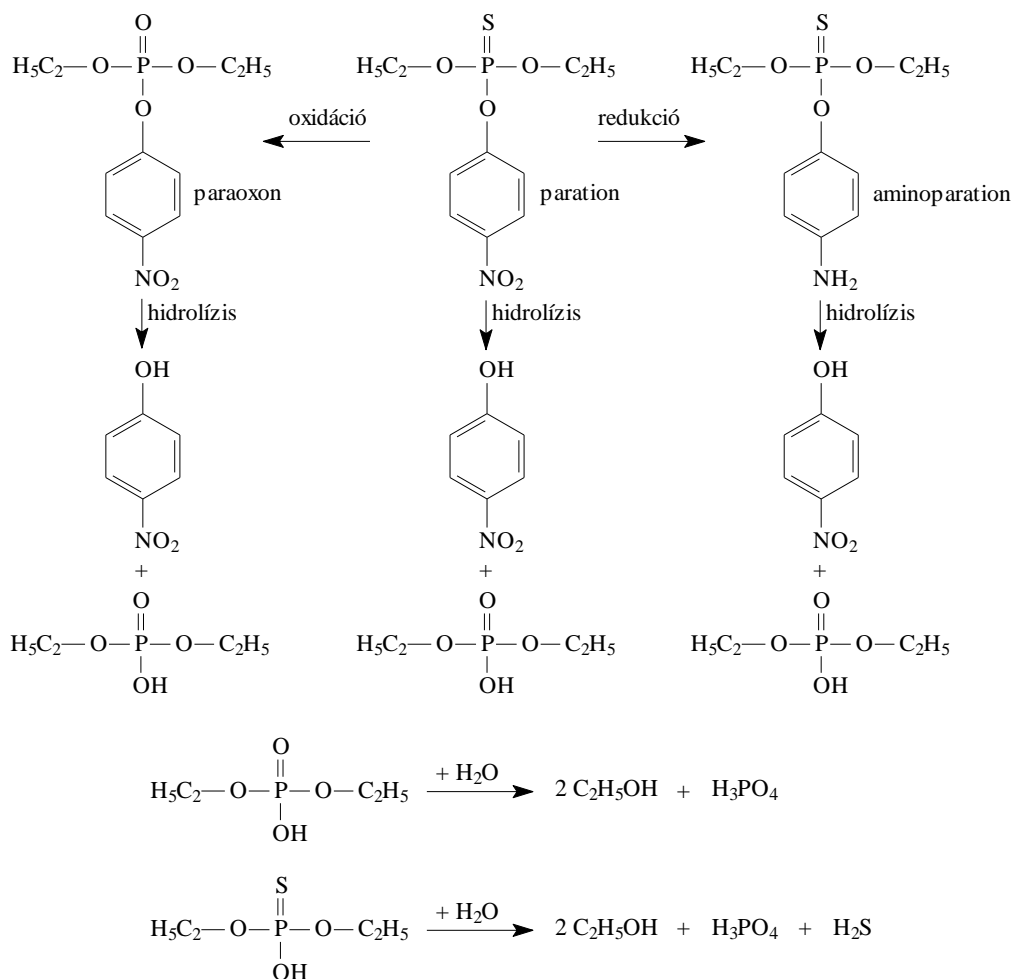
A viszonylag perzisztens DDT bizonyos mikroorganizmusok közreműködésével lejátszódó kometabolizációja jól ismert. Megjegyzendő, hogy a metabolitok minőségét tekintve az egyes melegvérűekben kvalitatív különbségek figyelhetők meg. Különösen fontos kezdeti lépés az oxidáció mellett a redukív deklórozás DDD-vé és a DDE keletkezését elősegítő dehidroklórozás. A további lépésekben az etén, etanol, klór-etén, klór-etán, acetaldehid és ecetsav bisz(4-klór-fenil)-szubsztitúciós származékai keletkeznek (**127. ábra**).

Az elmondottak mellett különösen fontos az acetilkolinészteráz-gátlóként ismert foszforsav- és tiofoszforsav-észterek mikrobiológiai lebontása, amelyben az oxidáció, redukció és hidrolízis meghatározó szerepet játszik. A paration átalakulásakor köztitermékként mindenekelőtt etanol, 4-nitro-, illetve 4-amino-fenol és szervesen foszfát keletkezik (**128. ábra**). Az oxidatív deszulfurálódáskor keletkező köztitermék paraoxon (foszforsav-dietil-4-nitro-fenil-észter) mérgezőbb, mint a kiindulási vegyület.



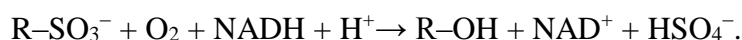
127. ábra. A DDT metabolizációja

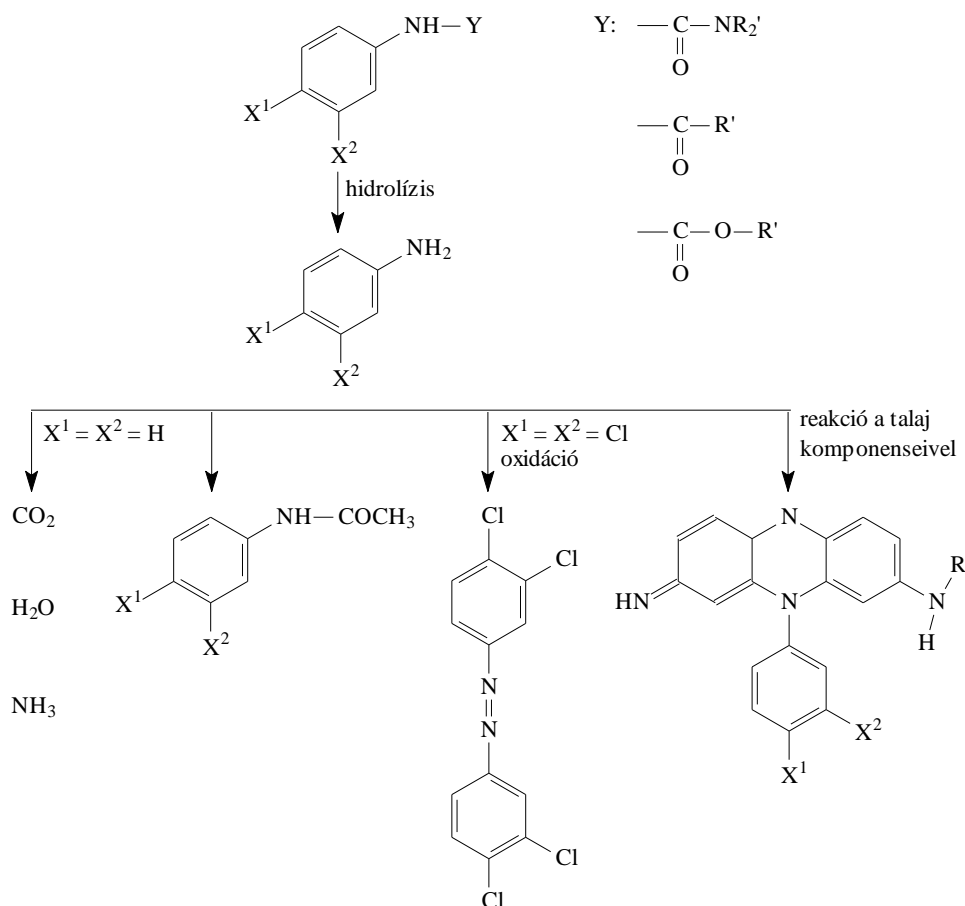
Napjainkban a mezőgazdaság nagy mennyiségben használ fel aromás nitrogénvegyület alapú herbicideket (szubsztituált fenil-karbamid, karbonsavanilid és *N*-fenil-karbaminsav-észter). Ezek lebontása során az amidázok közreműködésével elsőként a CO–NH kötés hidrolízise következik be (129. ábra). A primer reakciólépésben keletkező szubsztituált anilinek további sorsa attól függ, hogy mikrobiológiai támadással szemben mennyire ellenállóak. Egyszerű anilinek pirokatechinné alakulnak át, majd ezt követően gyűrűfelhasadás következik be. A nagy perzisztenciájú klórszubsztituált anilinek (3,4-diklór-anilin) az aromás rendszert ellenállóvá teszik oxidációval szemben, és a további reakciók során stabilis környezetkémikáliává – tetraklór-azobenzollá, humátkomplexekké – alakulnak át.



128. ábra. A paration mikrobiológiai lebontása

A felületaktív anyagként használatos alkil-benzol-szulfonátok, $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ a környezetben különböző perzisztenciát mutatnak mikrobiológiai lebontással szemben. Míg az elágazó láncú alkilsubstitúensek ezen az úton nehezen támadhatók, a lineáris származékot a mikroorganizmusok viszonylag gyorsan metabolizálják. A mineralizáció az oldallánc fokozatos feldarabolásával kezdődik, ω -, illetve β -oxidáció révén, majd az aromás gyűrű deszulfonálásával folytatódik, s végül szokásos mechanizmus szerint bekövetkezik a 4-es szénatomon szubsztituált pirokatechin gyűrűfelhasadással járó degradációja. A szulfoncsoport leszakadása monooxygenáz-reakcióban játszódik le (SCHMID):

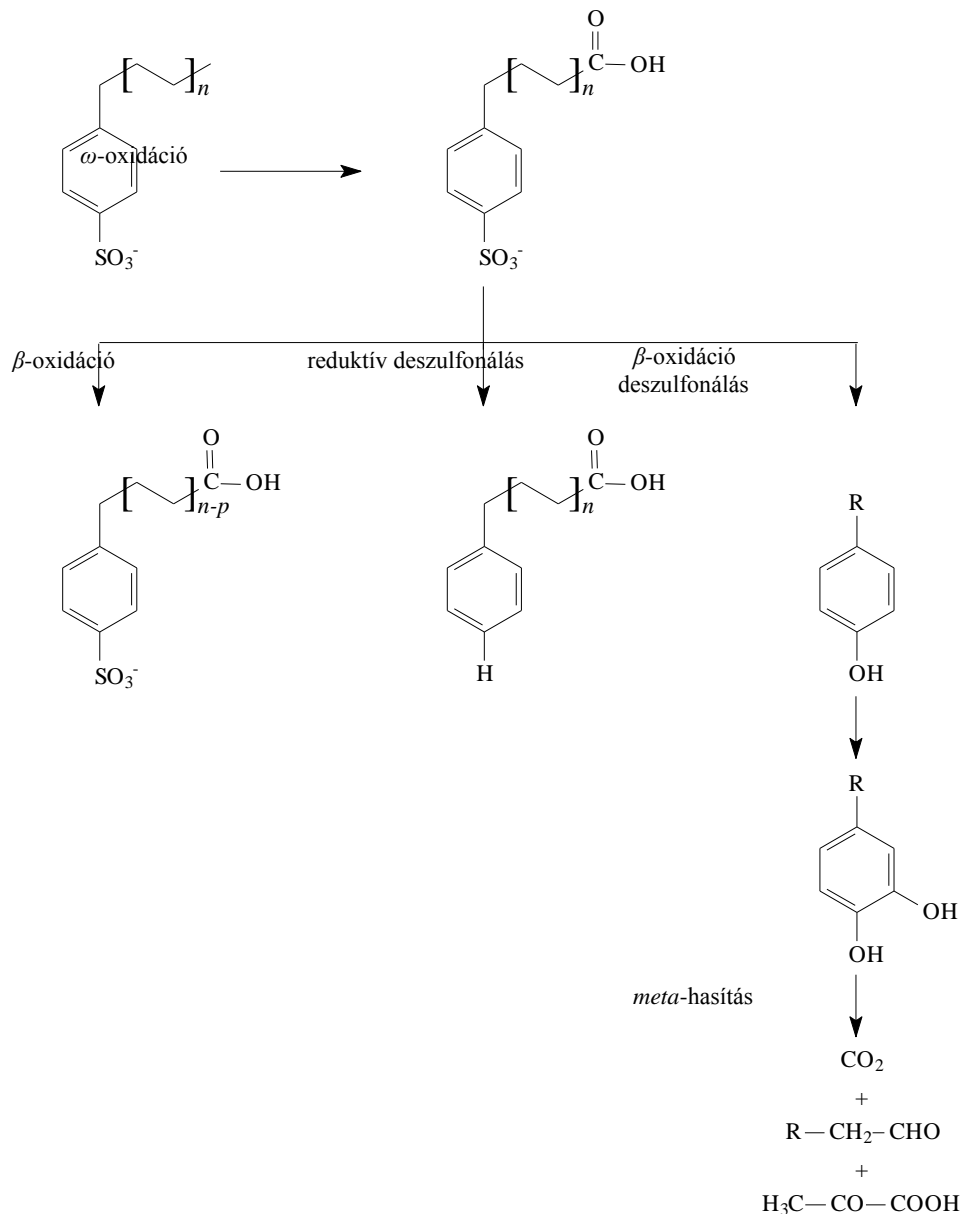




129. ábra. Szubsztituált fenil-karbamidok lebomlása

Az elmondottakon kívül redukzív deszulfonálódás is lejátszódhat, amelynek eredményeként alkilszubsztituált benzolok keletkeznek (**130. ábra**).

A kémiai anyagok biológiai rendszerekben történő átalakulásáról és degradációjáról ma már kiterjedt, ám nem minden ellentmondás nélküli vizsgálati eredmények ismeretesek. Azt azonban megállapíthatjuk, hogy a környezetbe jutó ökokémikáliák mikrobiológiai úton, különböző köztitermékeken keresztül szervesen végtermékekké mineralizálódnak. Az egyes metabolitok aktuális koncentrációja az organizmusokban természetesen attól függ, hogy a képződés, illetve a továbbalakulás sebessége milyen viszonyban van egymással. Hangsúlyoznunk kell továbbá, hogy fontos ismernünk a szennyező anyagok és bomlástermékeik talajban való viselkedését. A bakteriális lebomlás során keletkező köztitermékek ugyanis kémiai vagy fizikai úton a szerves és szervesen talajalkotókkal kölcsönhatásba léphetnek, s ily módon a további átalakulást elkerülhetik. Ez egyben azt is jelenti, hogy ilyen módon a talajban



130. ábra. Alkil-benzol-szulfonátok biokémiai lebomlása

lévő és szokásos analitikai módszerekkel ki nem mutatható szennyező anyagok feldúsulnak. Remobilizációjuk jelentős környezeti kémiai problémát jelent, amelynek megoldásához első lépésként modellkísérleteket kell végezni.

A szennyező anyagok átalakításával kapcsolatos azon általános törekvésnek, hogy a kérdéses ökokémikáliákat gyorsan és teljes mértékben olyan anyagokká bontsuk le, amelyek a természetes anyagkörforgásnak is alkotórészei, többek között leginkább azzal tehetünk eleget, ha az antropogén vegyületek lebontásához megfelelő mikroorganizmusokat tenyésztünk ki. Ez különösen a szennyező anyagokkal túlterhelt, egyes ipari szennyvizek esetében igen fontos feladat.

9. Kitekintés

*A tudománnyal valami baj van:
soha nem old meg egy problémát
anélkül, hogy tíz újat ne kreálna.*

GEORGE BERNARD SHAW

Az a megállapítás, hogy a tudomány és technika fejlődése kéz a kézben halad, és egymást kölcsönösen ösztönzi, a kémiára különösen érvényes. A kémia az elmúlt évszázadban mindennapi életünket jelentősen megváltoztatta, s a kémiai ipar napjainkban egyik vezető iparág. A kémia elsősorban kísérletes tudomány, amelynek ismeretanyaga laboratóriumokban és technológiai folyamatok kapcsán születik, s ezek felhasználása elsősorban ugyanott történik. A szintetikus szerves és szervetlen vegyületek világviszonylatban növekvő mennyisége, az antropogén vegyületek egyre kiterjedtebb alkalmazása a bioszférában szükségessé teszi, hogy a Földünk globális laboratóriumában lejátszódó kémiai folyamatokat és azok hatását az atmoszféra, a litoszféra, a hidroszféra és a biológiai rendszerek állapotára és viselkedésére egyre mélyebben megértsük. Szemben azokkal a folyamatokkal, amelyek kémiai üzemben vagy laboratóriumi reaktorban játszódnak le, az ökokémikáliák lehetséges reakciópartnereit szabadon nem választhatjuk meg, hiszen azokat a környezet kémiai összetétele eleve determinálja. A sokféle kölcsönhatást és reakciót nem tudjuk teljesen áttekinteni, és ennek következtében alakult ki az a vélemény, amely szerint a környezet minőségének romlásáért elsősorban a kémia és a kémiai ipar a felelős.

A mérnöki alkotókészség és feltalálói szellem megoldotta, hogy a különlegesen toxikus, éghető vagy robbanó anyagok kezelése, amelyek a technológiai folyamatokban köztiterméként keletkeznek, biztonságosan elvégezhető. A legtöbb, tipikus környezetkémikália esetében akut mérgező hatással nem kell számolnunk. Ezekre inkább az a jellemző, hogy a környezet egyes régióiban lassan feldúsulnak, s ennek következtében az egyes környezeti szférák összetétele és tulajdonsága lassú változáson megy keresztül. Ez akkor jelent veszélyt, ha a változás hatásait időben nem ismerjük fel. Az olyan kimutatható, hosszú távú állapotváltozásokat, mint a sztratoszféra ózontartalmának fogyása, a CO₂ koncentrációjának növekedése az atmoszférában, a nitrátkoncentráció emelkedése a talajvízben és a felszíni vizekben stb., a ma még teljes biztonsággal nem megjósolható következmények miatt sokan az emberiségre nézve

katasztrófális hatású időzített bombának tartják. Ennek kapcsán meg kell jegyeznünk, hogy a környezet állapotának fokozatos változása, amely a Föld evolúciója során gyakran bekövetkezett, a biológiai rendszereknek esélyt ad arra, hogy a változásokhoz alkalmazkodni tudjanak. Fontos utalnunk arra is, hogy a környezet nem minden változása tekinthető negatív változásnak.

Az elmondottak alapján érthető, hogy napjainkban alig van terület, amelynek kapcsán olyan szenvedélyes és ellentétektől tarkított viták és eszmecserék folynának, mint a társadalom és a természet viszonya, és talán egyetlen téma sem hívott életre oly sok különböző, a szemlélő szempontjai szerint pesszimista vagy optimista kicsengésű találgatásokat és jövőbecsléseket, mint a környezet-, nyersanyag-, valamint az energiaprognózis kérdésköre. Egyesek úgy vélekednek, hogy a Föld népességének további növekedése és az emberiség lélekszámának tízmilliárdra való emelkedése a 21. század első felében további emberi létezésünket csupán jelentős életminőség-csökkenéssel teszi lehetővé. Más vélemények szerint viszont egyedül a tudományos ismeretek és a technikai lehetőségek ma ismert teljes körének kihasználása akár 1000 milliárd ember számára is kedvező életviszonyokat tenne lehetővé Földünkön. Azt azonban kétségkívül látnunk kell, hogy az ásványi nyersanyagok és energiahordozók feltárása, továbbá kitermelése a hatékonyságot tekintve törvényszerűen egyre rosszabbá válik. Ez azt is jelenti, hogy egyre nagyobb jelentőségre tesz szert az előkészítési, elválasztási és feldolgozási technológiák további fejlesztése és a hulladékoknak másodnyersanyagként való felhasználása. Zárt technológiai rendszerek, hulladékszegény vagy hulladékmentes termelési folyamatok kifejlesztése, a nyersanyagok nemesítése, hulladékokból és szennyvizekből az értékes anyagok kinyerése mind-mind ahhoz vezetnek, hogy csökken a természeti erőforrások kihasználásának üteme, és ezzel a környezet minősége kedvező irányban változhat. Az elmondottak alapján a másodnyersanyagok felhasználásának optimalizálása az eljövendő évek technológiai fejlesztésének kulcskérdésévé válik.

Az ökokémiai vizsgálatok céljai között több feladatot jelölhetünk meg. Jelenleg pl. az ökokémikáliák esetében a szerkezet-hatás összefüggést alig tudjuk értelmezni. A szerkezet és biológiai, illetve ökológiai hatás közötti összefüggést, továbbá az élő rendszerekben működő reakció- és átalakulási mechanizmusokat tekintve azt mondhatjuk, hogy bár ezen a területen jelentős eredmények születtek, a folyamatok tisztázásán az elkövetkező évtizedekben kémikusok, biológusok, orvosok és toxikológusok generációi fognak még dolgozni.

Gyakorlatilag minden egyes vegyület számára létezik az a koncentrációban kifejezhető toleranciahatár, amely alatt – jelenlegi ismereteink szerint – károsító hatás nem várható. Természetes az is, hogy adott ökokémikália megítélése annak megfelelően változhat, ahogy

ökológiai hatásáról egyre pontosabb ismereteket szerzünk; ezen utóbbira jó példa a hatásos és hosszú évekig alkalmazott organoklór-inszekticidek, valamint más, biológiailag nehezen lebontható ökokemikáliák betiltása. A jövőben egyre jobban meg fogjuk ismerni a természetes és antropogén anyagkörfolyamatokat is. Ezt megkívánja az a tény, hogy a bemutatott mechanizmusok szerint az egyes környezeti szférák között kicserélődő anyagokra vonatkozó adatok évről évre változnak. Ezeknek az adatoknak pontosabbá tétele és az egyes környezetkemikáliák globális transzportjának és átalakulási folyamatainak feltárása minden bizonnyal fontos kutatási terület lesz a jövőben.

Szükséges továbbá mennyiségileg meghatározni azokat a hatásokat, amelyek különböző szennyező anyagok környezetbe történő antropogén bejutása kapcsán keletkeznek. Ennek segítségével alaposabbá kell tenni az ökológiai állapot értékelését, hogy megállapíthassuk a változások irányát akár több évtizedre előre is, és ezek alapján hatékony védekezési és ellenőrzési rendszert dolgozhassunk ki.

Hogy a kereskedelmi forgalomba kerülő veszélyes anyagok kezelésénél esetleg fellépő baleseteket elkerüljék, a gyártók, a felhasználók és a törvényhozók a nemzeti és nemzetközi szabályok egész rendszerét hozták létre. A potenciálisan toxikus vegyületek nemzetközi regisztere (IRPTC), amelyet néhány évvel ezelőtt az ENSZ környezeti programja (United Nations Environmental Programme, UNEP) keretében alakítottak ki, lehetőséget ad arra, hogy a környezetkemikáliák adatprofilját összeállítsák, tárolják, és szükség esetén ezeket az adatokat bárhol lehívassák. Az adatgyűjtemény a vegyület összetétele, neve és szerkezete mellett más jellemző tulajdonságokra (olvadáspont, forráspont, gőznyomás, sűrűség, oldhatóság, megoszlási és szorpciós együtthatók stb.) vonatkozó információkat is tartalmaz. A fizikai-kémiai tulajdonságok mellett megadja a kérdéses vegyület toxicitását és a mérgezést kísérő hatásokat, továbbá a gyártásra, a felhasználási körre, a kezelésre és a használatra vonatkozó leírást, valamint a környezetbe történő bejutás, a bioakkumuláció és a kemobiokinetika jellemző paramétereit. Foglalkozik a határértékekkel, a vegyület környezeti viselkedésével, s az eltávolítás és degradáció módjával is. A létrehozott nemzetközi adatbank további fejlesztésével a környezeti problémák kezelése egyszerűbbé válik.

Az emberiség napjainkban mindjobban felismeri, hogy életterének jövőbeli alakításáért egyre nagyobb felelősséggel tartozik. Ez a magatartás növeli az emberek környezettudatát.

A túlságosan pesszimista, környezetkrízisről, mi több, környezethalálról szóló jelszavak azt a veszélyt rejtik magukban, hogy az emberiséget sokkolják, és elfedik előle azt a tényt, hogy koordinált politikai, gazdasági és tudományos-technikai stratégia segítségével a környezeti problémák előre megbecsülhetők, és mindez hosszú távon a megoldás lehetőségét ígéri. Az

emberi élet termelés és fogyasztás nélkül elképzelhetetlen. Az egyre nyilvánvalóbb tendencia, hogy környezetünket az ésszerű termelés és fogyasztás tervezésének, irányításának és végrehajtásának komplex rendszerébe integráljuk, nem más, mint a társadalmak reakciója a környezeti változások okozta kihívásra. A modern környezetvédelmi technikák fejlesztése és alkalmazása – amelyek egyébként sokféle kémiai ismeretet rejtenek magukban – tudományosan azonos szintű feladatot jelent a kémiai szintézisek és anyagátalakítási folyamatok megoldásával. Növekvő termelés és fogyasztás nem jár szükségképpen együtt növekvő szennyezőanyag-kibocsátással. Az a megállapítás sem helytálló, hogy a szennyező anyagok mennyiségének csökkentésére vagy kiküszöbölésére irányuló erőfeszítések alapvetően rontják a kémiai eljárások gazdaságosságát. Sőt, ha körültekintően figyelembe vesszük, hogy a szennyező anyagok emissziója milyen közvetlen és közvetett hatással jár, a legtöbb esetben arra a következtetésre jutunk, hogy hatékony környezetvédelmi intézkedésekkel a kémiai technológiák gazdaságossága éppen, hogy javítható. Ezenkívül azt a tényt is figyelembe kell vennünk, hogy az ún. szennyező anyagok nagyon sok esetben a céltermék számos tulajdonságával rendelkeznek.

Az ökológiára, mint az élővilág és a környezete közötti kapcsolatokat feltáró tudományra az interdiszciplináris látásmód jellemző. A környezeti kémia az ökológiának csupán kis részterülete, amelynek fejlődéséhez más részterületekkel való koordináció, s az ebből származó hatások döntő mértékben hozzájárulhatnak. Kézenfekvő és egyben kívánatos, hogy kémiai alapismereteink gyarapodása, s a kémiai technológiák termelékenységének növekedése hatásos visszacsatolást találjon a globális környezeti gondok megoldásához. A globális méretekben egyre inkább szükségessé váló hatékony környezetvédelem olyan feladat, amelynek megoldása nemzetközi együttműködéssel jelentősen megkönnyíthető. A társadalmi haladás szolgálatában álló kémia tudománya pedig megfelelő eszköz ahhoz, hogy az emberi életet a kívánt színvonalon és lakható világban lehetővé tegye, ily módon megfeleljen azoknak a kívánalmaknak, amelyeket vele szemben egy humánus társadalom támaszt.

Irodalomjegyzék

A. Összefoglaló művek

1. BAILEY, R. A.; CLARKE, H. M.; FERRIS, J. P.; KRAUSE, S.; STRONG, R. L.: Chemistry of the Environment. New York, San Francisco, London: Academic Press 1978
2. BARBIER, M.: Introduction to Chemical Ecology. London, New York: Longman 1979
3. BILITEWSKI, B.; HÄRDTLE, G.; MAREK, K.: Abfallwirtschaft. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1991
4. BOCKRIS, J. O'M. (Ed.): Environmental Chemistry. New York, London: Plenum Press 1978
5. CAMPBELL, R.: Mikrobielle Ökologie. Berlin: Akademie-Verlag 1981
6. CORELL, R. W.; ANDERSON, P. A. (Ed.): Global Environmental Change. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1991
7. COULSTON, F.; KORTE, F.: Environmental Quality and Safety. Vol. 1–5. Stuttgart: Georg Thieme Verlag; New York, London: Academic Press 1972–1976
8. FERGUSON, J. E.: Inorganic Chemistry and the Earth. Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press 1982
9. FRITSCHÉ, W.: Umwelt-Mikrobiologie. Berlin: Akademie-Verlag 1985
10. FÜLLER, H.: Das Bild der modernen Biologie. Leipzig, Jena, Berlin: Urania Verlag 1981
11. GELLERT, J. F. (Hrsg.): Die Erde – Sphären, Zonen, Regionen, Territorien. Leipzig, Jena, Berlin: Urania Verlag 1982
12. HOLLAND, H. D.: The Chemistry of the Atmosphere and Oceans. New York: John Wiley & Sons 1978
13. HUTZINGER, O. (Ed.): The Handbook of Environmental Chemistry. Vol. 1–4. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1980–1991
14. IRGOLIC, K. J.; MARTELL, A. E.: Environmental Inorganic Chemistry. Deerfield Beach: VCH Publishers 1985
15. ISIDOROV, V. A.: Organic Chemistry of the Earth's Atmosphere. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1990
16. KORTE, F. (Hrsg.): Ökologische Chemie. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag 1980
17. KÖSSLER, F.: Umweltbiophysik. Berlin: Akademie-Verlag 1984

18. KRUMBEIN, W. E. (Ed.): Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology. Vol. 1–3. Ann Arbor: Science Publishers 1978
19. LANDNER, L. (Ed.): Chemicals in the Aquatic Environment. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1989
20. LOHS, K.; DÖRING, S. (Hrsg.): Im Mittelpunkt der Mensch – Umweltgestaltung, Umweltschutz. Berlin: Akademie-Verlag 1975
21. MANAHAN, S. E.: Environmental Chemistry. Boston: Willard Grant Press 1979
22. MEADOWS, D. L.; MEADOWS, D. H.: Das globale Gleichgewicht. Stuttgart: Deutsche Verlags-Anstalt 1974
23. MERIAN, E.: Metalle in der Umwelt – Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Weinheim: Verlag Chemie 1984
24. MOORE, J. W.; MOORE, E. A.: Environmental Chemistry. New York, San Francisco, London: Academic Press 1976
25. MOUSSIOPOULOS, N.; OEHLER, W.; ZELLNER, K.: Kraftfahrzeugemissionen und Ozonbildung. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1989
26. NRIAGU, J. O. (Ed.): Environmental Biogeochemistry. Ann Arbor: Science Publishers 1976–1980
27. PFISTER, CH.; BRIMBLECOMBE, P.: The Silent Countdown. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1990
28. SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.: Metals in the Hydrocycle. Berlin, Heidelberg, New York, Tokio: Springer Verlag 1984
29. SCHAEFER, M.; TISCHLER, W.: Wörterbücher der Biologie: Ökologie. Jena: Gustav Fischer Verlag 1983
30. SCHEIBE, R.; QUARG, M.; HELD, P. (Hrsg.): ABC Umweltschutz. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1984
31. SCHLEE, D.: Ökologische Biochemie. Jena: Gustav Fischer Verlag 1986
32. SCHUBERT, R. (Hrsg.): Lehrbuch der Ökologie. Jena: Gustav Fischer Verlag 1984
33. STUGREN, B.: Grundlagen der allgemeinen Ökologie. Jena: Gustav Fischer Verlag 1986
34. STUMM, W. (Ed.): Global Chemical Cycles and their Alterations by Man. Berlin: Dahlem Konferenzen 1977
35. STUMM, W.; MORGAN, J. J.: Aquatic Chemistry. New York, Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley & Sons 1981
36. THIBODEAU, L. J.: Chemodynamics. New York, Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley & Sons 1979

37. WALTERS, J. K.; WINT, A.: Industrial Effluent Treatment. Vol. 1–2. London: Applied Science Publishers 1981

38. WEISSMANTEL, C. (Hrsg.): Struktur der Materie. Leipzig: Bibliographisches Institut 1982

B. Fejezetek szerinti és eredeti forrásművek

AHRENS, L. H. (Ed.): Origin and Distribution of the Elements. Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press 1979

AHRLAND, S.: Inorganic Chemistry of the Ocean. In: *14*

ALEXANDER, M.: Biodegradation of Chemicals of Environmental Concern. *Science* **211** (1981) 132

ALLHORN, H.; HUBER, W.; BIRNBAUM, U.: Umweltschutz bei der großtechnischen Kohlenutzung. *Chem.-Ing.-Tech.* **56** (1984) 590

ALTSHULLER, A. P.: Measurements of the Products of Atmospheric Photochemical Reactions in Laboratory Studies and in Ambient Air – Relationship between Ozone and other Products. *Atmos. Environ.* **17** (1983) 2383

ARNIM, H.: Einführung in den Umweltschutz. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1982

ATKINSON, R.: Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions. *Chem. Rev.* **86** (1986) 69

ATKINSON, R.; DARNALL, K. R.; LLOYD, A. C.; WINER, A. M.; PITTS, J. N.: Kinetics and Mechanisms of the Reaction of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds in the Gas Phase. *Adv. Photochem.* **11** (1979) 375

ATKINSON, R.; LLOYD, A. C.: Evaluation of Kinetic and Mechanistic Data for Modelling of Photochemical Smog. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13** (1984) 315

BACH, W. (Ed.): Man's Impact on Climate. New York: Elsevier Science Publishers 1979

BACH, W.: Global Air Pollution and Climatic Change. *Rev. Geophys. Space Phys.* **14** (1976) 3

BAZZEL, C. C.; PETERS, L. K.: The Transport of Photochemical Pollutants to the Background Troposphere. *Atmos. Environ.* **15** (1981) 957

BEAR, F. E.: Chemistry of the Soil. New York: Reinhold Publishers 1964

BENES, J.: Radioaktive Kontamination der Biosphäre. Jena: Gustav Fischer Verlag 1981

BÉRCES, T.; TURÁNYI, T.; HASZPRA, L.: The Kinetics of Reactions Occuring in the Unpolluted Troposphere. *Acta Chim. Hung.* **122** (1986) 147

- BEUTIER, D.; RENON, H.: Representation of $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, and $\text{NH}_3\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ Vapor-Liquid Equilibria. *Ind. Eng. Chem.-Process Des. Dev.* **17** (1978) 220
- BLICK, H.: *Angewandte Ökologie – Mensch und Umwelt*. Stuttgart: Gustav Fischer Verlag 1984
- BOCK, E.: Nitrifikation – die bakterielle Oxidation von Ammoniak zu Nitrat. *Forum Mikrobiologie* **3** (1980) 24
- BOCK, K. J.; STACHE, H.: Surfactants. In: *I3*, Vol. 3B
- BOHN, H. L.; MCNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A.: *Soil Chemistry*. New York, Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley & Sons 1979
- BOLIN, B.; COOK, R. B. (Eds.): *The Major Biogeochemical Cycles and their Interactions*. SCOPE 21. Chichester, New York, Brisbane: John Wiley & Sons 1983
- BOLLE, H.-J.: Radiation and Energy Transport in the Earth Atmosphere System. In: *I3*, Vol. 1B
- BOURQUIN, A. W.; PRITCHARD, P. H. (Eds.): *Microbial Degradation of Pollutants in Marine Environments*. Gulf Breeze: US Environ. Prot. Agency 1979
- BULL, A. T.; ELLWOOD, D. C.; RATLEDGE, C. (Eds.): *Microbial Technology: Current State, Future Prospects*. Cambridge: University Press 1979
- BURBRIDGE, E. M.; BURBRIDGE, G. R.; FOWLER, W. A.; HOYLE, F.: Synthesis of the Elements in Stars. *Rev. Mod. Phys.* **29** (1957) 547
- BUSCH, K.-F.; UHLMANN, D.; WEISE, G.: *Ingenieurökologie*. Jena: Gustav Fischer Verlag 1983
- BUTLER, G. C.; HYSLOP, C.: Radioactive Substances. In: *I3*, Vol. 3A
- CAMPBELL, R.: 5
- CARL, P.: Kernwaffenkrieg und Klima. *Wiss. Fortschr.* **36** (1986) 183
- CERNIGLIA, C. E.: Aromatic Hydrocarbons: Metabolism by Bacteria, Fungi and Algae. *Rev. Biochem. Toxic.* **3** (1981) 321
- CHAMEIDES, W. L.; DAVIS, D. D.: Chemistry in the Troposphere. *Chem. Eng. News* **40** (1982) 39
- CHATER, K. W. A.; SOMERVILLE, H. J. (Eds.): *The Oil Industry and Microbial Ecosystems*. London: Heyden & Son 1978
- CHIOU, C. T.; FREED, V. H.; SCHMEDDING, D. V.; KOHNERT, R. L.: Partition Coefficient and Bioaccumulation of Selected Organic Chemicals. *Environ. Sci. Technol.* **11** (1977) 475
- CHIOU, C. T.; SCHMEDDING, D. V.; MANES, M.: Partitioning of Organic Compounds in Octanol-Water Systems. *Environ. Sci. Technol.* **16** (1982) 4
- CHOUDHARY, C.; KEITH, L.W.; RAPPE, C. (Eds.): *Chlorinated Dioxins and Dibenzofuranes in the Total Environment*. Boston, London, Sydney, Wellington, Durban, Toronto: Butterworth Group 1983–1985

- CHOUDRY, G. G.: Humic Substances – Structural Aspects, and Photophysical, Photochemical and Free Radical Characteristics. In: *I3*, Vol. 1C
- CLARK, F. E.; ROSSWALL, T. (Eds.): Terrestrial Nitrogen Cycles. Processes, Ecosystem Strategies and Management Impacts. Stockholm: Ecol. Bull. **33** (1981)
- CLARK, W. C. (Ed.). Carbon Dioxide Review: 1982. Oxford: Oxford University Press 1982
- COULSTON, F.; KORTE, F.: 7
- CRAIG, P. J.: Metal Cycles and Biological Methylation. In: *I3*, Vol. 1A
- CROSBY, D. G.; TUTASS, H. O.: Photodecomposition of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. J. Agric. Food Chem. **14** (1966) 596
- CULLIS, C. F.; HIRSCHLER, M. M.: Atmospheric Sulfur: Natural and Man Made Sources. Atmos. Environ. **14** (1980) 1263
- CSATHÓ, P.: A környezet nehézfém szennyezettsége és az agrártermelés. MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, 1994
- DALTON, H.; STIRLING, D. I.: Co-metabolism. Phil. Trans. Royal Soc. London **B297** (1982) 481
- DÄSSLER, H.-G. (Hrsg.): Einfluß von Luftverunreinigungen auf die Vegetation. Ursachen – Wirkungen – Gegenmaßnahmen. Jena: Gustav Fischer Verlag 1986
- DAUBNER, I: Mikrobiologie des Wassers. Berlin: Akademie-Verlag 1984
- DECKWER, W.-D.; WEPPE, P.: Technologien zur Sanierung von Bodenkontaminationen und Altlasten. Chem.-Ing.-Tech. **59** (1987) 457
- DEGENS, E. T.; KEMPE, S.; SPITZY, A.: Carbon Dioxide: A Biogeochemical Portrait. In: *I3*, Vol. 1C
- DEMERJIAN, K. L.; KERR, J. A.; CALVERT, J. G.: The Mechanism of Photochemical Smog. Adv. Environ. Sci. Technol. **4** (1974) 1
- DIMITRIADES, B.: The Role of Natural Organics in Photochemical Air Pollution. J. Air Pollut. Control Assoc. **31** (1981) 229
- DUBACH, P.; METHA, N. C.; JAKAB, T.; MARTIN, F.; ROULET, N.: Chemical Investigations on Soil Humic Substances. Geochim. Cosmochim. Acta **28** (1964) 1567
- EHHALT, D. H.: Der atmosphärische Kreislauf von Methan. Naturwissenschaften **66** (1979) 307
- EIGEN, M.: Molekulare Selbstorganisation und Evolution. Nova Acta Leopoldina N. F. **37** (1972) 171
- EIGEN, M.: Selbstorganisation der Materie und die Evolution biologischer Makromoleküle. Umschau **70** (1970) 777

- EIGEN, M.; SCHUSTER, P.: The Hypercycle. A Principle of Natural Self-Organization. Part A: Emergence of the Hypercycle. Part B: The Abstract Hypercycle. Part C: The Realistic Hypercycle. *Naturwissenschaften* **64** (1977) 541; **65** (1978) 7, 341
- EMONS, H.-H.; KADEN, H.: Schätze im Abfall? Leipzig: Fachbuchverlag 1983
- EMSLEY, J.: The Phosphorus Cycle. In: *13*, Vol. 1A
- ENGELS, S.; NOWAK, A.: Auf der Spur der Elemente. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1983
- FABIAN, P.: Antarktisches Ozonloch: Indizien weisen auf Umweltverschmutzung. *Phy. Bl.* **44** (1988) 2
- FABIAN, P.: Atmosphäre und Umwelt. Berlin, Heidelberg, New York, Tokio: Springer Verlag 1984
- FABIAN, P.: Halogenated Hydrocarbons in the Atmosphere. In: *13*, Vol. 4A
- FELSENBERG, G.: Umweltforschung. Einführung in die Probleme der Umweltverschmutzung. Berlin: Springer Verlag 1977
- FERGUSON, J. E.: 8
- FERGUSON, J. E.: 8
- FERGUSON, J. E.: 8
- FEST, C.; SCHMIDT, K.-J.: The Chemistry of Organophosphorus Pesticides. New York, Tokio: Springer Verlag 1982
- FEST, C.; SCHMIDT, K.-J.: The Chemistry of Organophosphorus Pesticides. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1973
- FILEP, Gy.: Talakémia. Budapest: Akadémiai Kiadó 1988
- FISHMAN, J.; CRUTZEN, P. J.: The Origin of Ozone in the Troposphere. *Nature* **274** (1978) 855
- FLEMMING, G.: Klima – Umwelt – Mensch. Jena: Gustav Fischer Verlag 1979
- FÖRSTNER, U.: Cadmium, In: *13*, Vol. 3A
- FÖRSTNER, U.: Schadstoffaustausch zwischen Boden und Grundwasser – Problemlösungen für kontaminierte Standorte. *Chemiker-Ztg.* **110** (1986) 345
- FÖRSTNER, U.; CALMANO, W.; SCHOER, J.: Verteilung von Spurenmetallen zwischen Lösung und Feststoffen – aktuelle Fragen der Gewässergütepraxis an die Sedimentforschung. *Vom Wasser* **64** (1985) 1
- FÖRSTNER, U.; MÜLLER, G.: Heavy Metal Accumulation in River Sediments: a Response to Environmental Pollution. *Geoforum* **14** (1973) 53
- FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.: Metal Pollution in the Aquatic Environment. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1979

- FRANCHINI, I.; MUTTI, A.: Metabolism and Toxicity of Chromium Compounds. In: *14*
- FRANKS, F. (Ed.): Water. A Comprehensive Treatise. New York, London: Plenum Press 1972
- FRAUENFELDER, H.: Von Atomen zu Biomolekülen. Naturwiss. Rundsch. **38** (1985) 311
- FREENEY, J. R.; GALBALLY, I. E.: Cycling of Carbon, Nitrogen, Sulfur and Phosphorus in Terrestrial and Aquatic Ecosystems. Berlin: Springer Verlag 1982
- FREYE, H.-A.: Humanökologie. Jena: Gustav Fischer Verlag 1985
- FRICKE, W.: Die Bildung und Verteilung von anthropogenem Ozon in der unteren Troposphäre. Ber. Inst. Meteorol. Geophys. Univ. Frankfurt/M. **44** (1980) 1
- FRITSCH, W.: 9
- GALLOWAY, J. N.; EISENREICH, S. J.; SCOTT, B. C.: Toxic Substances in Atmospheric Deposition. National Atmospheric Deposition Program (USA), Rep. NC 141 (1980)
- GARRELS, R. M.; MACKENZIE, F. T.: Evolution of Sedimentary Rocks. New York: Norton & Co. 1971
- GARRELS, R.M.; MACKENZIE, F. T.; HUNT, C.: Chemical Cycles and the Global Environment. New York: William Kaufmann Inc. 1975
- GEISELER, G.: Neuere Erkenntnisse über die Natur und die Eigenschaften des Wassers. Z. Chem. **18** (1978) 1
- GELLERT, J. F.: *11*
- GEORGII, H. W.; JAESCHKE, W. (Eds.): Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere. Dordrecht: D. Reidel Publ. Co. 1982
- GIBSON, D.T.: Microbial Metabolism. In: *13*, Vol. 2A
- GOLDBERG, E. O. (Ed.): Atmospheric Chemistry. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1982
- GRAEDEL, T. E.: Atmospheric Photochemistry. In: *13*, Vol. 2A
- GRANT, D.: Chemical Structure of Humic Substances. Nature **270** (1977) 709
- GRANT, W. D.; LONG, P. E.: Environmental Microbiology. In: *13*, Vol. 1D
- GRATHWOHL, M.: Energieversorgung. Ressourcen – Technologien – Perspektiven. Berlin, New York: Walter de Gruyter Verlag 1983
- GREEN, S.: Interstellar Chemistry: Exotic Molecules in Space. Ann. Rev. Phys. Chem. **32** (1981) 103
- GROMBACH, P.: Chlorierte Kohlenwasserstoffe im Grundwasser. Gas-Wasser-Abwasser **66** (1986) 266
- GUHR, H.; RUDOLF, G.: Stickstoffumsetzungen im Gewässer und ihre wasserwirtschaftliche Bedeutung. Acta Hydrochim. Hydrobiol. **7** (1979) 153

- GULBRANDSEN, R. A.; ROBERTSON, C. E.: in GRIFFITHS, E. J. (Ed.): Environmental Phosphorus Handbook. New York: John Wiley & Sons 1973
- GUTMANN, V.; PLATTNER, E.; RESCH, G.: Structural Considerations about Liquid Water and Aqueous Solutions. *Chimia* **31** (1977) 431
- GÜSTEN, H.: Formation, Transport, and Control of Photochemical Smog. In: *13*, Vol. 4A
- GÜSTEN, H.; KLASINC, L.: Eine Voraussagemethode zum abiotischen Abbauverhalten von organischen Chemikalien in der Umwelt. *Naturwissenschaften* **73** (1986) 129
- GÜSTEN, H.; PENZHORN, R.-D.: Photochemische Reaktionen atmosphärischer Schadstoffe. *Naturwiss. Rundsch.* **27** (1974) 56
- HAMEED, S.; CESS, R. D.; HOGAN, J. S.: Response of the Global Climate to Changes in Atmospheric Chemical Composition due to Fossil Fuel Burning. *J. Geophys. Res.* **85** (1980) 7537
- HANCOCK, R. D.: Factors Influencing the Coordination Chemistry of Metal Ions in Aqueous Solutions. In: *14*
- HÄNSEL, C: Geophysik und Umwelt. Leipzig, Jena, Berlin: Urania Verlag 1975
- HANSELMANN, K. W.: Microbially Mediated Processes in Environmental Chemistry. *Chimia* **40** (1986) 146
- HAQUE, R.: Dynamics, Exposure and Hazard Assessment of Toxic Chemicals. Ann Arbor: Science Publishers 1980
- HAUCK, R. D.: Atmospheric Nitrogen – Chemistry, Nitrification, Denitrification and their Interrelationships. In: *13*, Vol. 1C
- HAWORTH, R. D.: The Chemical Nature of Humic Acid. *Soil Sci.* **111** (1971) 71
- HEINISCH, E.: Zum gezielten und ungezielten Ertrag biozider Wirkstoffe in der Ökosphäre. *Z. ges. Hyg.* **29** (1983) 250
- HEINISCH, E.; PAUCKE, H.; NAGEL, H. D.; HANSEN, D.: Agrochemikalien in der Umwelt. Jena: Gustav Fischer Verlag 1976
- HIGGINS, I. J.; BURNS, R. G.: The Chemistry and Microbiology of Pollution. London: Academic Press 1975
- HIROM, P. C; MILLBURN, P.: Enzymatic Mechanisms of Conjugations. In: HATHAWAY, D. E.: Foreign Compound Metabolism in Mammals, Vol. 5. London: Chemical Society 1979
- HOHL, H.; STUMM, W.: Interaction of Lead (2+) with Hydrous γ -Alumina. *J. Colloid Interface Sci.* **55** (1976) 281
- HOLDGATE, M. W.: A Perspective of Environmental Pollution. Cambridge: Univ. Press 1979
- HOLLAND, H. D.: *12*

- HOLLAND, H. D.; SCHIDLOWSKI, M. (Eds.): *Mineral Deposits and the Evolution of the Biosphere*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1982
- HOLUM, J. R.: *Topics and Terms in Environmental Problems*. New York: John Wiley & Sons 1977
- HOLZMÜLLER, W.: *Makromoleküle als Träger von Lebensprozessen*. Berlin: Akademie-Verlag 1981
- HORNE, R. A.: *Marine Chemistry. The Structure of Water and the Chemistry of the Hydrosphere*. New York: John Wiley & Sons 1969
- HUANG, P. M.: Adsorption Processes in Soil. In: *13*, Vol. 2A
- HUTZINGER, O.; FINK, M.; THOMA, H.: PCDD und PCDF – Gefahr für Mensch und Umwelt? *Chemie in Unserer Zeit* **20** (1986) 165
- IRGOLIC, K. J.; MARTELL, A. E.: *14*
- IZRAEL, J. A.: *Ekologija i kontrol sostojanija prirodnoj sredy*. Leningrad: Gidrometeoizdat 1984
- JAESCHKE, W. (Ed.): *Chemistry in Multiphase Atmospheric Systems*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1985
- JANKE, D.; FRITSCHKE, W.: Mikrobielle Dechlorierung von Pestiziden und anderen Umweltchemikalien. *Z. Allg. Mikrobiol.* **18** (1978) 365
- JOHNSON, C. A.; SIGG, L.: Acidity of Rain and Fog: Conceptual Definitions and Practical Measurements of Acidity. *Chimia* **39** (1985) 59
- JUBELT, R.; SCHREITER, P.: *Gesteinsbestimmungsbuch*. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1980
- JUGEL, W.; HÄHN, M.; REINHARDT, F.; PETROLL, J.; SCHUBERT, M.; WOTTE, J.: *Umweltschutztechnik*. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1986
- KAISER, G.; TÖLG, G.: Mercury. In: *13*, Vol. 3A
- KARLSON, P.: *Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler*. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag 1980
- KAROLJ, I. L.; ROZANOV, V. V.; TIMOFEJEV, J. M.: *Gazovye primesi v atmosfere*. Leningrad: Gidrometeoizdat 1983
- KHAN, S. U.: *Pesticides in the Soil Environment*. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Science Publishers 1980
- KHAN, S. U.; SCHNITZER, M.: UV Irradiation of Atrazine in Aqueous Fulvic Acid Solution. *J. Environ. Sci. Health B* **13** (1978) 299
- KIND, R.; MÖLLER, D.: *Stickstoffoxide in der Atmosphäre – Ursachen, Wirkungen und Maßnahmen zur Verminderung*. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1987

- KLAPPER, H. (Hrsg.): Flüsse und Seen der Erde. Leipzig, Jena, Berlin: Urania Verlag 1980
- KLOSE, M.; NABERUCHIN, J. I.: Wasser – Struktur und Dynamik. Berlin: Akademie-Verlag 1986
- KOCH, R.: Datenspeicher Umweltchemikalien. Berlin: Akademie-Verlag 1986
- KOHLMAIER, G. H.; BRÖHL, H.; JANECEK, A.; BENDEROTH, G.: Modellierung des Kohlenstoffaustauschs zwischen Atmosphäre und Landvegetation unter Berücksichtigung von Landnutzungsänderungen und CO₂-Düngungseffekt. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **90** (1986) 1066
- KOJIMA, Y.; KAGI, J. H. R.: Metallothionein. Trends Biochem. Sci. **3** (1978) 90
- KONONOVA, M. M.: Soil Organic Matter. Oxford: Pergamon Press 1966
- KOPPE, P.: Selbstreinigung und kritische Schadstoffe in Fließgewässern. Z. Wasser-Abwasser-Forsch. **19** (1986) 14
- KORTE, F.: 16
- KORTE, F.: Chemikalien im Ökotest. Umschau **80** (1980) 642
- KOSHLAND, D. E.: Correlation of Structure and Function in Enzyme Action. Science **142** (1963) 1533
- KOVALSKIJ, V. V. M.: Geochemische Ökologie. Biogeochemie. Berlin: Deutscher Landwirtschaftsverlag 1977
- KRATZ, G.: Modelling the Global Carbon Cycle. In: 13, Vol. 1D
- KREUTZMANN, J.: Ökologische Chemie – eine neue Wissenschaftsdisziplin? Mittbl. Chem. Ges. DDR **34** (1987) 50
- KRYSHEV, I. I.; SAZYKINA, T. G.: Mathematische Modellierung der Migration von Radionukliden in Wasserökosystemen. Moskau: Energoizdat 1986
- KUCERA, V.: Effects of Sulfur Dioxide and Acid Precipitations on Metals and Anti-Rust Painted Steel. Ambio **5** (1976) 243
- KUHLER, M.; KRAFT, J.; KLINGENBERG, H.; SCHÜRMAN, D.: Natürliche und anthropogene Emissionen. Automobil-Industrie **30** (1985) H. 2
- KUHLER, M.; KRAFT, J.; KLINGENBERG, H.; SCHÜRMAN, D.: Natürliche und anthropogene Emissionen. Automobil-Industrie **30** (1985) H. 2
- KUMMERT, R.; STUMM, W.: The Surface Complexation of Organic Acids on Hydrated γ -Al₂O₃. J. Colloid Interface Sci. **75** (1980) 373
- KUNTZE, H.: Behavior of Heavy Metals in Soil. In: BENDER, F. (Ed.): Geo-Resources and Environment. Proc. 4th Internat. Symp., Hannover 1985
- KÜMMEL, R.: Adsorption an hydrophilen Grenzflächen. Wiss. Z. TH Merseburg **27** (1985) 54
- KÜMMEL, R.: Stickstoffkreislauf und Umwelt. Z. Chem. **23** (1983) 287

- KÜMMEL, R.: Wasser – Sphinx unter den Flüssigkeiten. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **13** (1985) 541
- KÜMMEL, R.: Zum Reaktionsverhalten des Schwefeldioxids. *Energietechnik* **36** (1986) 429
- LÁNG, I. (főszerk.): *Környezetvédelmi lexikon II. kötet.* Budapest: Akadémiai Kiadó 1993
- LANG, E. W.; LÜDEMANN, H.-D.: Anomalien des flüssigen Wassers. *Angew. Chem.* **94** (1982) 351
- LANTZY, R. J.; MACKENZIE, F. T.: Atmospheric Trace Metals: Global Cycles and Assessment of Man's Impact. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43** (1979) 511
- LAWS, E. A.: *Aquatic Pollution.* New York: Wiley-Interscience 1981
- LEIGHTON, P. A.: *Photochemistry of Air Pollution.* New York: Academic Press 1961
- LEO, A.; HANSCH, C; ELKINS, D.: Partition Coefficients and their Uses. *Chem. Rev.* **71** (1971) 525
- LIENIG, D.: *Wasserinhaltsstoffe – Bedeutung und Erfassung.* Berlin: Akademie-Verlag 1983
- LIPPMANN, M.; SCHLESINGER, R. B.: *Chemical Contamination in the Human Environment.* New York: Oxford University Press 1979
- LOGAN, J. A.; PRATHY, M. J.; WOFSY, S. C; MCELROY, M. B.: Tropospheric Chemistry – a Global Perspective. *J. Geophys. Res.* **86** (1981) 7210
- LOGAN, J. A.; PRATHY, M. J.; WOFSY, S. C; MCELROY, M. B.: Tropospheric Chemistry – a Global Perspective. *J. Geophys. Res.* **86** (1981) 7210
- LOHS, K.: 70 Jahre chemische Kampfstoffe – ein makabres Jubiläum. *Wiss. Fortschr.* **35** (1985) 97
- LOHS, K.; MARTINETZ, D.: *Entgiftung. Mittel, Methoden, Probleme.* Berlin: Akad.-Verl. 1978
- LOHS, K.; ROLLE, W.: Zur Ausbreitung von Schadstoffen der Atmosphäre und zu einigen Voraussetzungen für dabei mögliche chemische Reaktionen. *Chem. Tech.* **25** (1973) 713
- LOWE, J. P.; SILVERMAN, B. D.: Predicting Carcinogenicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 332
- LUCK, W. A. P. (Hrsg.): *Structure of Water and Aqueous Solutions.* Marburg: Verlag Chemie 1974
- LUCK, W. A. P.: Modellbetrachtung von Flüssigkeiten mit Wasserstoffbrücken. *Angew. Chem.* **92** (1980) 29
- LUCK, W. A. P.: Zur Struktur des Wassers und wässriger Systeme. *Prog. Colloid Polymer Sci.* **65** (1978) 6
- LUCKNER, M.: *Secondary Metabolism in Plants and Animals.* London: Chapman and Hall Ltd. 1972

- MABEY, W.; MILL, T.: Critical Review of Hydrolysis of Organic Compounds in Water under Environmental Conditions. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **7** (1978) 383
- MACKAY, D. M.; ROBERTS, P. V.; CHERRY, J. A.: Transport of Organic Contaminants in Groundwater. *Environ. Sci. Technol.* **19** (1985) 384
- MACKAY, D.: Solubility, Partition Coefficients, Volatility, and Evaporation Rates. In: *13*, Vol. 2A
- MACKAY, D.; SHIU, W. Y.: Aqueous Solubility of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data* **22** (1977) 399
- MAKI, A. W.; DICKSON, K. L.; CAIRNS, J. (Eds.): Biotransformation and Fate of Chemicals in the Aquatic Environment. Washington: Am. Soc. Microbiol. 1979
- MANAHAN, S. E.: *21*
- MANN, A. P. C.; WILLIAMS, D. A.: A List of Interstellar Molecules. *Nature* **283** (1980) 721
- MARSHALL, W. L.: Water and its Solutions at High Temperatures and Pressures. *Chemistry* **48** (1975) 6
- MARTELL, A. E.; MOTEKAITIS, R. J.; SMITH, R. M.: Speciation of Metal Complexes and Methods of Predicting Thermodynamics of Metal-Ligand Reactions. In: *14*
- MARTINETZ, D.: Immobilisation, Entgiftung und Zerstörung von Chemikalien. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1980
- MCBRIDE, B. C.; WOLFE, R. S.: Biosynthesis of Dimethylarsine by Methanobacterium. *Biochemistry* **10** (1971) 4312
- MCDONALD, A.: Energy in a Finite World. Executive Summary. Laxenburg: IIASA 1981
- MCEWAN, M. J.; PHILLIPS, L. F.: Chemistry of the Atmosphere. London: Edward Arnold 1975
- MENZIE, C. M.: Reaction Types in the Environment. In: *13*, Vol. 2A
- MERIAN, E.: Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre unter besonderer Berücksichtigung niedriger Aromaten. *Chimia* **28** (1974) 253
- MERIAN, E.; ZANDER, M.: Volatile Aromatics. In: *13*, Vol. 3B
- MÉSZÁROS, E.: Atmospheric Chemistry. Amsterdam, New York: Elsevier Science Publishers 1981
- MILLER, C.; FILKIN, D. L.; OWENS, A. J.: A Two-dimensional Model of Stratospheric Chemistry and Transport. *J. Geophys. Res.* **86** (1981) 12039
- MILLER, S. L.; ORGEL, L. E.: The Origins of Life on the Earth. New Jersey: Prentice Hall 1974
- MOREL, F. M. M.: Principles of Aquatic Chemistry. New York: Wiley-Interscience 1983

- MORGAN, J. J.; SUNG, W.; STONE, A.: Chemistry of Metal Oxides in Natural Water: Catalysis of the Oxidation of Manganese(II) by α -FeOOH and Reductive Dissolution of Manganese(III) and (IV) Oxides. In: *14*
- MORTVEDT, J. J.; GIORDANO, P. M.; LINDSAY, W. L.: Micronutrients in Agriculture. Madison: Soil Sci. Soc. Am. 1972
- MÖLLER, D.: Atmosphärischer Schwefelzyklus; in: Technik und Umweltschutz 30. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1985
- MÖLLER, D.: Der globale biogeochemische Schwefelzyklus. In: Technik und Umweltschutz 31. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1985
- MÖLLER, D.: Kinetic Model of Atmospheric SO₂ Oxidation Based on Published Data. Atmos. Environ. **14** (1980) 1067
- MÖLLER, D.: The Global Sulfur Cycle. J. Hung. Meteorol. Serv. **87** (1983) 121
- MÖLLER, D.: Zur Verweilzeit von anthropogenem Schwefel in der Atmosphäre. Z. Chem. **21** (1981) 41
- MÖLLER, D.; ROLLE, W.: Atmosphärische Chemie – Aufgaben, Methoden und Ergebnisse. Z. Chem. **27** (1987) 247
- MUIR, D. C. G.: Phosphate Esters.. In: *13*, Vol. 3C
- MÜLLER, G.: Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins – Veränderungen seit 1971. Umschau **79** (1979) 778
- MÜLLER, H. J. (Hrsg.): Ökologie. Jena: Gustav Fischer Verlag 1984
- MÜLLER, R.; LINGENS, F.: Mikrobieller Abbau halogener Kohlenwasserstoffe: Ein Beitrag zur Lösung vieler Umweltprobleme? Angew. Chem. **98** (1986) 778
- MYERS, A. L.; PRAUSNITZ, J. M.: Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption. AIChE Journal **11** (1965) 121
- NEHRING, D.; WILDE, A.: Untersuchungen über den atmosphärischen Nährstoffeintrag in die Ostsee. Acta Hydrochim. Hydrobiol. **10** (1982) 89
- NEWLAND, L. W.: Arsenic, Beryllium, Selenium and Vanadium. In: *13*, Vol. 3B
- NEWLAND, L. W.; DAUM, K. A.: Lead. In: *13*, Vol. 3B
- NICOLSON, N. J.: A Review of the Nitrate Problem. Chem. Ind. (Britain) 1979, 189
- NIKIFOROVA, E. M.; SMIRNOVA, R. S.: Metal Technophily and Lead Technogenic Anomalies. Toronto: Abstr. Int. Konf. Heavy Metals in the Environment 1975
- NRIAGU, J. O.: Global Inventory of Natural and Anthropogenic Emissions of Trace Metals to the Atmosphere. Nature **279** (1979) 409

- NRIAGU, J. O.: *The Biogeochemistry of Lead in the Environment*. Amsterdam, New York: Elsevier Science Publishers 1978
- ODUM, E. P.: *Grundlagen der Ökologie*. Bd. 1–2. Stuttgart: Georg Thieme Verlag 1980
- OPARIN, A. I.: *Der Ursprung des Lebens*. Moskau: Verlag Mir 1924
- OREL, A. E.; SEINFELD, J. H.: Nitrate Formation in Atmospheric Aerosols. *Environ. Sci. Technol.* **11** (1977) 1000
- OTTOW, J. C. G.: *Chemie und Biochemie des Humuskörpers unserer Böden*. Naturwissenschaften **65** (1978) 413
- PAECHT-HOROWITZ, M.: Die Entstehung des Lebens. *Angew. Chem.* **85** (1973) 422
- PAINTER, H. A.; KING, E. F.: Biodegradation of Water-Soluble Compounds. In: *13*, Vol. 2C
- PARIS, D. F.; STEEN, W. C.; BURNS, L. A.: Microbial Transformation Kinetics of Organic Compounds. In: *13*, Vol. 2B
- PARKS, G. A.: The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chem. Rev.* **65** (1965) 177
- PÄTZ, H.; RASCHER, J.; SEIFERT, A.: *Kohle – ein Kapitel aus dem Tagebuch der Erde*. Leipzig: B G. Teubner Verlagsgesellschaft 1986
- PAUKE, H.; BAUER, A.: *Umweltprobleme – Herausforderung an die Menschheit*. Berlin: Dietz Verlag 1979
- PAUL, E. A.; HUANG, P. M.: Chemical Aspects of Soil. In: *13*, Vol. 1A
- PAULING, L.: *Die Natur der chemischen Bindung*. Weinheim: Verlag Chemie 1962
- PAYNE, W. J.: *Denitrification*. New York: John Wiley & Sons 1981
- PEARSON, C. R.: C₁ and C₂ Halocarbons. In: *13*, Vol. 3B
- PEARSON, C. R.: Halogenated Aromatics. In: *13*, Vol. 3B
- PITTS, J. N.: Photochemical Air Pollution: Singlet Molecular Oxygen as an Environmental Oxidant. *Adv. Environ. Sci. Technol.* **1** (1969) 289
- PITTS, J. N.; FINLAYSON, B. J.: Mechanismen der photochemischen Luftverschmutzung. *Angew. Chem.* **87** (1975) 19
- PITZER, K. S.: The Treatment of Ionic Solutions over the Entire Miscibility Range. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85** (1981) 952
- POON, C. P. C.: Removal of Cadmium from Wastewaters. *Experientia* **40** (1984) 127
- POSTGATE, J. R.: *The Fundamentals of Nitrogen Fixation*. Cambridge: University Press 1982
- PUTZIEN, J.: Nitrat im Trinkwasser – hygienische und aufbereitungstechnische Probleme. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **12** (1984) 577
- RANKAMA, K.; SAHAMA, T. G.: *Geochemistry*. Toronto: University Press 1950

- RAO, K. R. (Ed.): Pentachlorophenol: Chemistry, Pharmacology and Environmental Toxicology. New York: Plenum Press 1978
- RAPPE, C: Chloroaromatic Compounds Containing Oxygen. In: *I3*, Vol. 3A
- RASUL, S.: Chimija niznej atmosfery. Moskau: Mir 1976
- RAVERA, O.: Cadmium in Freshwater Ecosystems. *Experientia* **40** (1984) 2
- RAY, S.: Bioaccumulation of Cadmium in Marine Organisms. *Experientia* **40** (1984) 14
- REINBOTHE, H.; KRAUSS, G.-J.: Entstehung und molekulare Evolution des Lebens. Jena: Gustav Fischer Verlag 1982
- RENNER, E.; ROLLE, W.: Beispiele modellmäßiger Behandlung von Stoffumwandlungsvorgängen unter den Bedingungen der atmosphärischen Ausbreitung. In: Technik und Umweltschutz 30. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1985
- RIDLEY, W. P.; DIZIKES, L. J.; WOOD, J. M.: Biomethylation of Toxic Elements in the Environment. *Science* **197** (1977) 329
- ROMANKEVICH, E. A. (Ed.): Geochemistry of Organic Matter in the Ocean. Berlin, Heidelberg, New York, Tokio: Springer Verlag 1984
- ROOF, A. A. M.: Aquatic Photochemistry. In: *I3*, Vol. 2B
- ROOF, A. A. M.: Basic Principles of Environmental Photochemistry. In: *I3*, Vol. 2B
- ROSENE, M. R.; MANES, M.: Application of the Polanyi Adsorption Potential Theory to Adsorption from Solution on Activated Carbon. pH-Effects and »Hydrolytic« Adsorption in Aqueous Mixtures of Organic Acids and their Salts. *J. Phys. Chem.* **81** (1977) 1651
- ROVINSKIJ, F. J.; JEGOROV, V. I.: Ozon, okisly azota is sery v niznej atmosfere. Leningrad: Gidrometeoizdat 1986
- RÖSLER, H. J.; LANGE, H.: Geochemische Tabellen. Leipzig: Dt. Verl. f. Grundstoffind. 1976
- RUNGE, H. C; HÄFELE, W.: Zur Verfügbarkeit von Erdöl und Erdgas. Erdöl und Kohle – Erdgas – Petrochemie **37** (1984) 57
- RUSSOW, J.: Fluorocarbons. In: *I3*, Vol. 3A
- SAFARIKOVA, M.: Dusikate slouceniny z hlediska zivotniho prostredi. *Chim. Prum.* **30** (1980) 542
- SAHM, H.: Biologie der Methan-Bildung. *Chem.-Ing.-Tech.* **53** (1981) 854
- SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.: 28
- SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.: 28
- SAMOJLOV, O. I.: Die Struktur wäßriger Elektrolytlösungen und die Hydratation von Ionen. Leipzig: Teubner Verlagsgesellschaft 1961
- SANDERMANN, W.: Dioxin. *Naturwiss. Rundsch.* **37** (1984) 173

- SCAMEHORN, J. F.; SCHECHTER, R. S.; WADE, W. E.: Adsorption of Surfactants on Mineral Oxide Surface from Aqueous Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **85** (1982) 463
- SCHAEFER, M.: Chemische Ökologie – ein Beitrag zur Analyse von Ökosystemen. *Naturwiss. Rundsch.* **33** (1980) 128
- SCHAEFER, M.; TISCHLER, W.: 29
- SCHEFFER, W.: Gewässerschutz: Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) im biologischen Abbau-Test. *Chimia* **37** (1983) 354
- SCHIDLÓWSKI, M.: The Atmosphere. In: *13*, Vol. 1A
- SCHLEE, D.: Ökologische Biochemie – Aufgaben und Möglichkeiten zwischen Ökologie und Biochemie. *Biol. Rundsch.* **19** (1981) 189
- SCHMID, R. D.; FISCHER, W. K. u. a.: Waschmittelchemie. Heidelberg: Alfred Hüthig Verlag 1976
- SCHNITZER, M.; KHAN, S. U.: Humic Substances in the Environment. New York: Marcel Dekker 1972
- SCHUBERT, R. (Hrsg.): Grundlagen der Bioindikation in terrestrischen Ökosystemen. Jena: Gustav Fischer Verlag 1985
- SCHUSTER, P.: Theory of Hydrogen Bonding in Water and Ion Hydration. In: LUCK, W. A. P. (Hrsg.): Structure of Water and Aqueous Solutions. Marburg: Verlag Chemie 1974
- SCHUSTER, P.: Vom Makromolekül zur primitiven Zelle – die Entstehung biologischer Funktion; in: HOPPE, W. (Hrsg.): Biophysik – ein Lehrbuch. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1977
- SCHWARZENBACH, R. P.; WESTALL, J.: Transport of Non-polar Organic Compounds from Surface Water to Groundwater. *Laboratory Sorption Studies. Environ. Sci. Technol.* **15** (1981) 1360
- SCHWEDT, G.: Biogeochemie toxischer Metalle. *Umschau* **81** (1981) 450
- SCHWEDT, G.: Ökochemie der Metalle. Frankfurt/M.: Brönnner Verlag 1984
- SCHWOERBEL, J.: Einführung in die Limnologie. Jena: Gustav Fischer Verlag 1977
- SEDLAG, U.: Biologische Schädlingsbekämpfung. Berlin: Akademie-Verlag 1974
- SEIDEL, K.: Über die Selbstreinigung natürlicher Gewässer. *Naturwis.* **63** (1976) 286
- SEILER, W.; CONRAD, H.: Mikrobielle Bildung von N₂O aus Mineräldüngern – ein Umweltproblem? *Forum Mikrobiologie* **4** (1981) 322
- SELBIN, J.: The Origin of the Chemical Elements. *J. Chem. Educ.* **50** (1973) 306, 380
- SIGG, L.; STUMM, W.; ZOBRI, J.; ZÜRCHER, F.: The Chemistry of Fog: Factors Regulating its Composition. *Chimia* **41** (1987) 159

- SILLÉN, L. G.; in: SEARS, M. (Ed.): Oceanography. Washington: Am. Ass. Adv. Sci. Publ. 1961
- SINGER, S. J.; NICOLSON, G. L.: Fluid Mosaic Model of the Structure of Cell Membranes. Science **175** (1972) 723
- SONNEMANN, G.: Ist unsere Atmosphäre noch im Gleichgewicht? Leipzig, Jena, Berlin: Urania Verlag 1986
- SÖDERLUND, R.; ROSSWALL, T.: The Nitrogen Cycles. In: *13*, Vol. 1B
- SPANGLER, W. J.; SPIGARELLI, J. L.; ROSE, J. M.; MILLER, H. M.: Methylmercury: Bacterial Degradation in Lake Sediments. Science **180** (1973) 192.
- STEFANOVITS, P.: Talajtan. Budapest : Mezőgazda Kiadó 1992
- STUMM, W. (Ed.): Global Chemical Cycles and their Alterations by Man. Berlin: Dahlem Konferenzen 1977
- STUMM, W.; MORGAN, J. J.: 35
- STUMM, W.; SCHWARZENBACH, R.; SIGG, L.: Von der Umweltanalytik zur Ökotoxikologie – ein Plädoyer für mehr Konzepte und weniger Routinemessungen. Angew. Chem. **95** (1983) 345
- STUMM, W.; SIGG, L.: Kolloidchemische Grundlagen der Phosphor-Elimination in Fällung, Flockung und Filtration. Z. Wasser- und Abwasser-Forsch. **12** (1979) 73
- SVENSSON, B. H.; SÖDERLUND, R. (Eds.): Nitrogen, Phosphorus and Sulphur – Global Cycles. Stockholm: Ecol. Bull. **22** (1979)
- SZABÓ, S. A.; REGIUSNÉ MÖCSÉNYI, Á.; GYÖRI, D.: Mikroelemek a mezőgazdaságban III. (Toxikus mikroelemek). Akadémiai Kiadó és Nyomda 1994
- TÄGLICH, H.-J.; WORCH, E.: Abwärme – ökonomisch und ökologisch betrachtet. Wiss. Fortschr. **31** (1981) 452
- TAUCHNITZ, J.; KIESEL, G.; HANRIEDER, M.; MAHRWALD, R.; HENNIG, H.: Die gemischte Schadstoffdeponie – Methode zur Beseitigung von schadstoffhaltigen und toxischen Abprodukten. Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math.-Naturwiss. Rundsch. **33** (1984) 178
- THIBODEAU, L. J.: 36
- TINSLEY, I. J.: Chemical Concepts in Pollutant Behavior. New York, Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley & Sons 1979
- UHLMANN, D.: Die anthropogene Eutrophierung der Gewässer - ein umkehrbarer Prozeß? Sitzungsber. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, math.-nat. Klasse, **118** (1985) H. 5
- UHLMANN, D.: Hydrobiologie. Jena: Gustav Fischer Verlag 1975
- UHLMANN, D.: Ökotechnologie – Aufgaben und Lösungswege. Wiss. Fortschr. **36** (1986) 108

UNEP: Instruction for the Selection and Presentation of Data for the International Register of Potentially Toxic Chemicals with Sixty Illustrative Chemical Data Profiles. Genf: United Nations Environment Programme 1979

UNEP: International Register of Potentially Toxic Chemicals Bulletin, Vol. 1–6. Genf: United Nations Environment Programme 1979–1984

UREY, H. C.: The Atmospheres of the Planets. Handbuch der Physik. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1952

VAN DER PLOEG, S. W. F.: Basic Concepts of Ecology. In: *I3*, Vol. 1B

VAN DOP, H.: Atmospheric Distribution of Pollutants and Modelling of Air Pollution Dispersion. In: *I3*, Vol. 4A

VAN WAZER, J. R. (Ed.): Phosphorus and its Compounds. New York: Interscience 1961

VEIRET, B.; RAYEZ, J. C.; IESCIAUX, R.: Mechanism of Photolysis of CH₂O–O₂–NO Mixtures. J. Phys. Chem. **86** (1982) 3424

WAGNER, H. G.; ZELLNER, R.: Abbau von Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre. Erdöl und Kohle – Erdgas – Petrochemie **37** (1984) 212

WAGNER, H. G.; ZELLNER, R.: Die Geschwindigkeit des reaktiven Abbaus anthropogener Emissionen in der Atmosphäre. Angew. Chem. **91** (1979) 707

WALKER, J. C. G.: The Oxygen Cycle. In: *I3*, Vol. 1A

WALTER, H.: Die ökologische Gliederung der Erde. Naturwissenschaften **71** (1984) 387

WANGERSKY, P. J.: Chemical Oceanography. In: *I3*, Vol. 1A

WARD, T. M.; HOLLY, K.: Sorption of s-Triazines by Model Nucleophiles as Related to Their Partitioning between Water and Cyclohexane. J. Colloid Sci. **22** (1966) 221

WAYNE, R. P.: Chemistry of Atmospheres. New York: Oxford University Press 1985

WEISSMANTEL, C. (Hrsg.): 38

WESTALL, J.; STUMM, W.: The Hydrosphere. In: *I3*, Vol. 1A

WESTBROEK, P.; DE JONG, E. W. (Eds.): Biomineralisation and Biological Metal Accumulation. Dordrecht, Boston, London: D. Reidel Publ. Co. 1983

WHITBY, K. T.: The Physical Characteristics of Sulfur Aerosols. Atmos. Environ. **12** (1978) 135

WINER, A. M.; PITTS, J. N.: Effect of Peroxy Acetyl Nitrate on Initiation of Photochemical Smog. J. Am. Chem. Soc. **15** (1981) 831

WINKLER, F.; WORCH, E.: Verfahrenskemie und Umweltschutz. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften 1986

WINT, A.: Air Pollution in Perspective. In: *I3*, Vol. 4A

WINT, A.: Air Pollution in Perspective. In: *I3*, Vol. 4A

- WOOD, J. M.: A Progress Report on Mercury. *Environment* **14** (1972) 33
- WOOD, J. M.: Biological Cycles for Elements in the Environment. *Naturwiss.* **62** (1975) 357
- WOOD, J. M.: Biological Cycles for Toxic Elements in the Environment. *Science* **183** (1974) 1049
- WOOD, J. M.: Chlorinated Hydrocarbons: Oxidation in the Biosphere. *Environ. Sci. Technol.* **16** (1982) 291
- WOOD, J. M.; FANCHIANG, Y. T.: Proc. 3rd European Sympos. Vitamin B₁₂ and Intrinsic Factor (Zürich). Berlin: Walter de Gruyter Verlag 1979
- WOOLLEY, A. (Ed.): The Illustrated Encyclopedia of the Mineral Kingdom. London, New York, Sydney, Toronto: Hamlyn 1978
- YOST, K. J.: Cadmium, the Environment and Human Health: an Overview. *Experientia* **40** (1984) 157
- ZANDER, M.: Polycyclic Aromatic and Heteroaromatic Hydrocarbons. In: *I3*, Vol. 3A
- ZEHNDER, A. J. B.: The Carbon Cycle. In: *I3*, Vol. 1B
- ZEHNDER, A. J. B.; ZINDER, S. H.: The Sulfur Cycle. In: *I3*, Vol. 1A
- ZINDER, B.; STUMM, W.: Die Auflösung von Eisen(III)-oxiden; ihre Bedeutung im See und im Boden. *Chimia* **39** (1985) 280
- ZITKO, V.: Chlorinated Paraffins. In: *I3*, Vol. 3A

Ábrajegyzék

1. ábra. Az ökológiai rendszerek dobozmodellje	13
2. ábra. Az elemek relatív gyakorisága az univerzumban (106 szilíciumatomra vonatkoztatva)	18
3. ábra. Az atomok egy mól nukleonra vonatkoztatott közepes kötési energiájának változása a tömegszám függvényében.....	20
4. ábra. Magképződési és -bomlási reakciók a csillagokban (Selbin)	22
5. ábra. A földgömb vázlatos tagozódása	28
6. ábra. Az elemek eloszlása az ércekben.....	35
7. ábra. A biomonomerek szintézisére szolgáló Miller-féle berendezés	38
8. ábra. A biomakromolekulák szintézisének lehetséges reakcióútjai	43
9. ábra. Az atmoszféra és a hidroszféra evolúciójának főbb fázisai.....	45
10. ábra. A kémiai evolúció feltételezett lépcsőfokai.....	49
11. ábra. Az atmoszféra szerkezete	52
12. ábra. A napsugárzás energiaspektruma a légkör tetején és a tengerszinten.....	55
13. ábra. A különböző felszíni elemek albedója	56
14. ábra. A földfelület-atmoszféra rendszer energiaháztartása (az energiaáram 1020 kJ/év egységeken).....	56
15. ábra. A bejövő napsugárzás és a kimenő földsugárzás hullámhossz szerinti eloszlása.....	57
16. ábra. Fény hatására bekövetkező lehetséges folyamatok.....	59
17. ábra. A földfelszín elhagyó, mért sugárzás intenzitása (folytonos vonal) és az üvegházhatású gázok jelenléte nélkül várható intenzitás (szaggatott vonal).....	61
18. ábra. A napsugárzás spektrális megoszlása az atmoszféra tetején és a föld felszínén	63
19. ábra. A légkör fényelnyelése különböző magasságokban	64
20. ábra. A Chapman-féle mechanizmus sematikus ábrázolása	65
21. ábra. A NO ₂ fényelnyelése.....	67
22. ábra. PAH vegyületek bomlása az atmoszférában.	71
23. ábra. Szénvegyületek oxidációja és a nitrogénvegyületek átalakulása az atmoszférában ..	72
24. ábra. A víz körforgása a természetben.....	75
25. ábra. A Magyarországon kitermelt víz eredete és megoszlása a lelőhelyek szerint.....	76
26. ábra. Hőmérsékletgradiens és rétegződés a felszíni vizekben	78
27. ábra. A víz potenciál-pH diagramja.....	84
28. ábra. A szén-dioxid disszociációja vizes oldatokban 25°C-on.	87
29. ábra. A legfontosabb, vizekben lejátszódó környezeti folyamatok kölcsönhatásban az atmoszférával és a litoszférával	89
30. ábra. A hidrofób kolloidok felületén kialakuló elektromos kettősréteg	94
31. ábra. Asszociációs kolloid (sztearát) micellák	94
32. ábra. Kolloidális mangán-dioxid átalakulásai vízben a pH hatására	95
33. ábra. Szennyeződések vándorlásának vázlata áramló vizek által.....	102
34. ábra. Szennyezők felszín alatti vándorlása	104
35. ábra. A sejtkoncentráció logaritmusai az idő függvényében – a baktérium populáció növekedési görbéje.	108
36. ábra. Az egyes kőzettípusok egymásba való átalakulásának lehetséges útjai.....	115
37. ábra. Az oldhatóság ionpotenciáltól való függése	119
38. ábra. Egyes fém-hidroxidok oldhatóságának pH-függése	120
39. ábra. A kőzetek összetételének változása a mállásfolyamatok során.....	122
40. ábra. Ásványok és kőzetek mállásfolyamatai (Fergusson)	123
41. ábra. Egyes ásványok stabilitástartományai.....	124

42. ábra. Az agyagásványok szerkezetének alapegységei (Bear) a) kaolinit, b) pirofillit, c) montmorillonit, d) csillám, e) vermikulit, f) klorit.....	130
43. ábra. A humusz analitikai jellemzése	132
44. ábra. A huminsav feltételezett szerkezete (Mortvedt és mások).....	133
45. ábra. Az agyagásványok réteges szerkezete.....	134
46. ábra. A ligandumcsere-modell gyenge savak oxidfelülettel történő kölcsönhatásának szemléltetésére	137
47. ábra. Foszfátok disszociációs és koagulációs viselkedése a talajban	138
48. ábra. A kémiai anyagok viselkedése a talajban	138
49. ábra. Összefüggés szerves vegyületek oktanol/víz megoszlási hányadosa és vízdoldhatósága között (Chiou és mások)	145
50. ábra. Összefüggés szerves vegyületek bioakkumulációja és zsírdoldhatósága között	146
51. ábra. γ -Al ₂ O ₃ specifikus felületi töltése, savállandója és protonáltsági foka.....	149
52. ábra. Fémionok adszorpciója amorf vas(III)-hidroxidon a pH függvényében.....	150
53. ábra. Anionos tenzidek adszorpciója oxidok felületén	150
54. ábra. A kén–víz rendszer potenciál–pH diagramja (a teljes S-koncentráció, mT = 0,1 mol kg ⁻¹ , 25 °C)	153
55. ábra. Néhány fém és nemfém potenciál–pH diagramja	154
56. ábra. A citromsav protonálódása a pH függvényében	158
57. ábra. A metilkobalamin szerkezeti (a) és az ismert biometileződési mechanizmusok (b)	161
58. ábra. A szén biogeokémiai körforgása (anyagáram: 103 Mt a–1 C).....	165
59. ábra. A fotoszintézis mechanizmusának sematikus ábrázolása	167
60. ábra. A biomassza lebomlásának moláris szabad reakcióentalpiái (ΔR_G) (25°C, pH = 7)	171
61. ábra. A metán–szén-dioxid ciklus (Fritsche)	174
62. ábra. A természetben előforduló nitrogénvegyületek oxidációfoka	177
63. ábra. A nitrogén biogeokémiai körforgása (anyagáram: Mt a–1 N).....	180
64. ábra. A NO egyensúlyi koncentrációjának hőmérsékletfüggése a levegőben	183
65. ábra. A nitrogén- és oxigénvegyületek koncentrációprofilja az atmoszférában (Logan és mások).....	185
66. ábra. A komponensek koncentrációjának változása egy jellegzetes füstködkamra	186
67. ábra. A mikrobiológiai nitrogénkörforgás	188
68. ábra. A biokémiai nitrátredukció mechanizmusa és az egyes oxidációs lépcsők	190
69. ábra. Az oxigén biogeokémiai körforgása (anyagáram: 103 Mt a–1 O)	194
70. ábra. A biokémiai energiatárolást végző foszforvegyületek	198
71. ábra. A foszfor biogeokémiai körforgása (anyagáram: Mt a–1 P)	201
72. ábra. A szárazföldi és a vízi foszforciklus (Emsley)	202
73. ábra. Fém-foszfátok oldhatósága Stumm és Sigg szerint (25 °C, $K_{sp} = 10^{-3}$, $K_{sp} = 10^{-4}$).....	204
74. ábra. Az óceánok foszforkoncentrációjának változása a mélység függvényében (Gulbrandsen és Robertson).....	205
75. ábra. Inszekticid és vegyi fegyver szerves foszforszármazékok	206
76. ábra. A kén biogeokémiai körforgása (anyagáram: Mt a–1 S)	209
77. ábra. Részecskefajták a SO ₂ –H ₂ O rendszerben és a kén-dioxid gőznyomásának pH függése (25 °C, mT = 0,1 mol kg ⁻¹).....	213
78. ábra. A mikrobiológiai kénkörforgás.....	216
79. ábra. A globális fémkörforgás fő anyagáramai	222
80. ábra. Az arzén ökokémiai reakciói (Wood)	224
81. ábra. Az ólom biogeokémiai körforgása (anyagáram: kt a–1 Pb).....	228
82. ábra. A kadmium biogeokémiai körforgása (anyagáram: kt a–1 Cd)	231

83. ábra. Részecskefajták a Cd ²⁺ -H ₂ O rendszerben.....	233
84. ábra. A higany biogeokémiai körforgása (anyagáram: kt a-1 Hg)	235
85. ábra. A higany körforgásának kémiai és biokémiai folyamatai	237
86. ábra. A mangán körforgása Garrels, MacKenzie és Hunt szerint (anyagáram: kt a-1 Mn)	240
87. ábra. Antropogén szennyezőanyagok a környezetben (Möller).....	248
88. ábra. Az atmoszféra por- és aeroszoltartalmának részecskenagyság szerinti osztályozása (Whitby).....	255
89. ábra. Részecskék mérettartománya.....	256
90. ábra. A koromképződés folyamata szénhidrogének égése során.	257
91. ábra. A hamualkotók előfordulása és átalakulásai az égés folyamán a tűztérben.....	258
92. ábra. A troposzféra hőmérsékletének változása a magassággal hőmérséklet-inverzió esetén	264
93. ábra. A nitogén-monoxid átalakulása a gépkocsik katalizátorán.	269
94. ábra. Légköri komponensek hozzájárulása az üvegházhatáshoz és a globális felmelegedéshez	277
95. ábra. A légköri CO ₂ koncentrációjának változása az elmúlt 200 évben.....	277
96. ábra. A földfelszín átlagos hőmérsékleti anomáliája az elmúlt 150 ezer évben, és a következő 100 évben (Forrás: IPCC jelentés, 2001. Klímaváltozások Kormányközi Bizottsága)	278
97. ábra. A sztratoszféra átlagos ózonkoncentrációjának mért és becsült változása.....	282
98. ábra. A Montreáli egyezmény és kiegészítésinek becsült hatása a sztratoszférikus klórkoncentrációra és a bekövetkező bőrrákos megbetegedésekre	283
99. ábra. Az Antarktisz feletti ózonkoncentráció szezonális változása	284
100. ábra. A savas eső kialakulásának, kihullásának és következményeinek sematikus ábrája	286
101. ábra. Vizi élőlények pH tűrőképessége.....	287
102. ábra. A kénkibocsátás változása az elmúlt húsz évben (millió tonna/év egységekben) .	290
103. ábra. Gázterjedési módok összehasonlítása. a) szétterjedés normális körülmények között; b) szétterjedés inverziós időjárási körülmények között.....	291
104. ábra. A halálozások száma, illetve a levegő kén-dioxid és füstkoncentrációja (London, 1952).....	292
105. ábra. A fotokémiai füstköd jellegzetes reakciói	293
106. ábra. A fotokémiai füstköd komponensei koncentrációjának időbeli változása	293
107. ábra. Nitrogéntartalmú részecskefajták koncentrációprofilja vízi rendszerekben.....	296
108. ábra. Karcinogén hatású policiklusos aromás vegyületek és a benzo[a]pirén valószínű hatásmechanizmusa	300
109. ábra. Halogénezett szénhidrogének párolgási sebessége 25 °C-on (Tinsley)	317
110. ábra. A kationcsere mechanizmusa montmorilloniton	320
111. ábra. Az adszorpciós kapacitás (a) változása a pH függvényében a benzooesav adszorbenspolimeren történő adszorpciója során és a benzooesav disszociációfoka (α) (pKs = 4,19).....	322
112. ábra. Szubsztituensek hatása a Henry-féle izotermára 2-klór-s-triazin poliamidon.....	323
113. ábra. Kettős rétegű sejtmembrán sematikus szerkezete a beékelődött fehérjékkel (Singer és Nicolson).....	325
114. ábra. A DDT ultraibolya abszorpciós spektruma	328
115. ábra. A Fe ³⁺ /Fe ²⁺ molarány vizes oldatokban a p _e függvényében.....	332
116. ábra. A nitrogénvegyületek oxidációs állapota vizes oldatokban a p _e függvényében....	333
117. ábra. Összefüggés a Hammett-féle állandó (σ) és a relatív sebességi állandó között a foszforsav-dietil-arilészter hidrolízise során (Tinsley).....	339

118. ábra. A szubsztrátum átalakulásának kinetikája biokémiai folyamatokban	344
119. ábra. Vegyületek enzimkatalizált átalakulásának egyszerűsített mechanizmusa (Koshland) A, B: katalitikusan aktív centrumok, C: proszretikus csoport	348
120. ábra. Xenobiotikumok enzimkatalizált oxidációja	349
121. ábra. Xenobiotikumok enzimkatalizált redukciója	350
122. ábra. Xenobiotikumok enzimkatalizált hidrolízise	351
123. ábra. Xenobiotikumok konjugációs reakciói.....	352
124. ábra. A ciklohexán mikrobiológiai lebomlása.....	353
125. ábra. Aromás szénhidrogének mikrobiológiai lebomlása	354
126. ábra. A 2,4-D lebomlása	355
127. ábra. A DDT metabolizációja.....	356
128. ábra. A paration mikrobiológiai lebontása	357
129. ábra. Szubsztituált fenil-karbamidok lebomlása.....	358
130. ábra. Alkil-benzol-szulfonátok biokémiai lebomlása	359

Táblázatjegyzék

1. táblázat: A földfelület tagozódása	12
2. táblázat: Az elemek gyakorisága a világegyetemben és a Földön (atom%)	16
3. táblázat: A csillagközi térben kimutatott molekulák és gyökök.....	24
4. táblázat: Néhány elem ún. hiányfaktora [\lg (kozmikus gyakoriság/ földi gyakoriság)].....	26
5. táblázat: Az elemek geokémiai osztályozása goldschmidt; illetve rakama és sahama szerint	29
6. táblázat: Néhány fém elektródpotenciálja és szulfidjának vízben való oldhatósága	30
7. táblázat: A Miller-féle kísérlet során keletkezett vegyületek.....	39
8. táblázat: Biomolekulák prebiotikus szintézise	40
9. táblázat: A troposzféra összetétele	51
10. táblázat: Az atmoszférába jutó, vagy ott keletkező, nem gázhalmazállapotú részecskék mennyisége	53
11. táblázat: Energiaáramok és felhasználások	58
12. táblázat: A Föld vízkészlete (Láng)	74
13. táblázat: A víz jellemző tulajdonságai	77
14. táblázat: Néhány vegyület sűrűsége vízben, 25°C-on.....	80
15. táblázat: Elektronátmenettel járó reakciók standard redoxipotenciálja és redoxiintenzitása	83
16. táblázat: Néhány gáz Henry-állandója vízben 25°C-on.....	85
17. táblázat: Szilárd anyagok oldhatósági szorzata vízben, 25°C-on.....	88
18. táblázat: Az élővizek szaprobitása.....	100
19. táblázat: A mikrobák által katalizált fontosabb oxidációs és redukációs reakciók	109
20. táblázat: A mikrobák által katalizált fontosabb oxidációs és redukációs reakciók szerves anyag felesleg esetén	110
21. táblázat: A mikrobák által katalizált fontosabb oxidációs és redukációs reakciók oxidénfelesleg esetén.....	110
22. táblázat: A földkéreg fő alkotóelemei.....	112
23. táblázat: A szilikátok típusai és szerkezetük	114
24. táblázat: A csapadékvíz átlagos összetétele	118
25. táblázat: Ásványok és mállástermékeik	126
26. táblázat: A huminsavak és fulvosavak analitikai összetétele (száraz anyagra vonatkoztatva).....	133
27. táblázat: Kénvegyületek egyensúlyi reakcióinak állandói vizes oldatban (25 °C).....	154
28. táblázat: A Föld globális karbónium-lelőhelyei	165
29. táblázat: A biomassza oxidatív lebomlása – az elektronakceptorok redoxipotenciálja (25 °C, pH = 7, standard állapot).....	170
30. táblázat: Az atmoszferikus szén-monoxid globális forrásai (Kuhler és mások)	172
31. táblázat: A nem regenerálható fosszilis tüzelőanyagok globális mennyiségei (Runge és Häfele; Fergusson; Grathwohl; McDonald).....	175
32. táblázat: A Föld globális nitrogénlelőhelyei	178
33. táblázat: Nitrogéntartalmú részecskék átlagos koncentrációja és élettartama az atmoszférában	185
34. táblázat: A Föld globális oxigénlelőhelyei.....	193
35. táblázat: Az atmoszféra oxigéntartalmának forrásai és fogyasztói	195
36. táblázat: Kalcium-foszfát-ásványok	196
37. táblázat: A Föld globális foszforlelőhelyei	199
38. táblázat: A természetben előforduló kénvegyületek oxidációfoka.....	207

39. táblázat. A Föld globális kénlelőhelyei.....	208
40. táblázat. A kémiai elemek biológiai osztályozása (Wood).....	219
41. táblázat. A fémek körforgásának antropogén megzavarása	220
42. táblázat. Az ón átlagos koncentrációja a környezetben	225
43. táblázat. A Föld globális ólomlelőhelyei (Nriagu)	227
44. táblázat. Jellemző cink- és kadmiumkoncentrációk a környezetben	230
45. táblázat. A globális higanyfelhasználás százalékos megoszlása (a teljes felhasználás ≈ 10 kt a ⁻¹)	234
46. táblázat. A Föld globális higanylelőhelyei.....	235
47. táblázat. A hulladékok globális mennyisége 1980-ban (Emons és Kaden)	249
48. táblázat. Az antropogén szennyező anyagok forrásai és hatásuk.....	251
49. táblázat. Antropogén porok forrásai, fajtái és fő alkotórészei.....	253
50. táblázat. A fémek ún. mobilizációs tényezője Galloway szerint. (Az atmoszférába irányuló antropogén anyagáram viszonya a természetes anyagáramhoz).....	258
51. táblázat. Az atmoszféra fémszennyezésének forrásai és hatásuk.....	260
52. táblázat. Az atmoszférába jutó gázok forrásai és hatásuk.....	262
53. táblázat. Az energiatermelés jellegzetes szennyező anyagai Allhorn szerint (kg TJ ⁻¹) ..	263
54. táblázat. Policikusos aromás szénhidrogének csoportjai	271
55. táblázat. Néhány éghető anyag klórtartalma	274
56. táblázat. CFC vegyületek ózonréteg csökkentő (ODP) és globális felmelegítő (GWP) potenciáljai.....	281
57. táblázat. Szerves vegyületek a felszíni vizekben és a talajvízben	297
58. táblázat. Halogénezett szénhidrogének koncentrációja a környezetben ($\mu\text{g kg}^{-1}$) Pearson szerint.....	301
59. táblázat. Néhány peszticid egyensúlyi gőznyomása és telítési koncentrációja a levegőben	316
60. táblázat. Szerves klórvegyületek oldhatósága vízben 20 °C-on.....	318
61. táblázat. Néhány anyag diffúzióállandója (D) vízben és talajban (25 °C).....	319
62. táblázat. A pH hatása savak és bázisok talajszemcséken történő adszorpciójára	322
63. táblázat. Redoxiintenzitás, p_e és a $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -arány a környezetben	332
64. táblázat. Néhány klórozott szénhidrogén redukciós potenciálja (UH, red)	335
65. táblázat. Néhány karbonsav-észter (R'CCOR) hidrolízisének sebességi állandója (k) és felezési ideje ($\tau_{1/2}$) MABEY és MILL szerint	338
66. táblázat. Szerves halogénvegyületek hidrolízisének sebességi állandója (kh) és felezési ideje ($\tau_{1/2}$) 25 °C-on és pH = 7-nél (MABEY és MILL).....	340