

# YERALTINDAKİ UYGARLIKTAN BİR HEDİYE

# NİTROJEN

Derin bir nefes aldığımızda ciğerlerimize çoğunlukla oksijen gittiğini düşünürüz. Ancak, ciğerlerimizi dolduran aslında oksijen değil, gaz halinde nitrojen. Bu gazın bir element olduğunu ilk kez Fransız kimyacı Antoine Lavoisier saptamış ve yaşam için tek başına yeterli olmayışını göz önünde tutarak zoe sözcüğünden türettiği azot adını vermiş. Zoe, Yunanca'da "yaşam" anlamına geliyor. Nitrojen adıyla, potasyum nitrat (özel adı: güherçile,  $KNO_3$ ) oluşturan bir element olduğunu belirtmek amacıyla nitron ve gene sözcüğünden türetilmiş.

Proteinlerin ve genlerin yapıtaşı olan amino asit ve nükleik asitlerin bileşiminde bulunan nitrojen, yeryüzündeki yaşamın sürmesi için gerekli temel öğelerden biri. Atmosferin yaklaşık yüzde 80'ini oluşturan nitrojen gazını bu biçimiyle canlıların çoğu kullanamayacağı için, bu zengin kaynaktan tüm canlılar yararlanamaz. Eğer  $N_2$ , kullanılabilir tek nitrojen olsaydı, pek çok tür yer yüzünden silinmiş olurdu. Ayaklarımızın altındaki, karanlık ve unutulmuş, hakkında çok az şey bildiğimiz bir dünyada yaşayan bir avuç bakteri türü, nitrojeni bir dizi dönüşümden geçirerek önce bitkilerin kullanabileceği duruma getirir, sonra bitkiler aracılığıyla tüm hayvansal yaşamın sürmesini sağlar.

3.5 milyar yıl önce ortaya çıkan ilk mikroorganizmalar böyle bir beceriye sahip değildi.  $N_2$ , onlar için yalnızca şimşek çakması ya da

meteor çarpışması sonucunda nitrate ( $NO_3$ ) dönüşümüne kullanılabilir oluyordu. Ancak bu doğal olaylar sonucu ortaya çıkan enerji ve ısı,  $N_2$ 'nin iki atomunu bir arada tutan güçlü kimyasal bağı kırma gücüne sahipti. Üstelik nitrat bu kadar sınırlıyken bile, verimli şekilde kullanılamıyordu. Çünkü, yağmurla kolayca yıkanabiliyor ve henüz hiçbir kara canlısı onu kullanamadan, rüzgarla yer altı sularına, nehirlere ve okyanuslara taşınıyordu. Bunun yanında, yaklaşık 3 milyar yıl önce fotosentez olayının ortaya çıkmasıyla yeryüzündeki canlıların sayıları da birden artmaya başladı. Buna paralel olarak, nitrojen gereksinimi de hızla artmaya başladı.

Bu sıralarda sahneye, nitrojen gazını amonyağa ( $NH_3$ ) çevirebilmenin yolunu "keşfeden" bakteriler çıktı; üstelik, yüksek sıcaklık ya da herhangi bir çarpışma ya da patlamaya gerek duymadan. Bu bakteriler öldüklerinde, çürüdüklerinde ya da başka organizmalarca yenildiklerinde, hücrelerindeki nitrojen öteki canlılar tarafından kullanılabilirdi. Zaten, bitkilerin, insanların ve öteki hayvanların genlerinde ve proteinlerinde bulunan nitrojen molekülleri, bir zaman bu bakterilerin elinden bir kez olsun geçmişti.

## Hamarat Bu Bakteriler

Bahçenizdeki bir tu tam toprak bile, 10.000'e yakın bakteri türüne ev sahipliği yapabilir. An-

cak, bunlardan yalnızca 100-200 kadarı tek başına nitrojeni bağlama becerisine sahip. Nitrojen bağlanması, gaz halindeki nitrojenin, amonyak, nitrat ya da nitrit gibi daha kolay tepkime veren bileşiklere dönüşmesine deniyor. Bilindik tek başına nitrojen bağlayan bakterilerin çoğu, eski bir grup olan cyanobakterilerin üyeleri. Cyanobakterilerin, okyanuslardaki besin zincirinde "birincil üreticiler" olmaları, yaşamın sürmesi için önemli. Bu gruba üye olan bakteriler, hem karbonu hem de nitrojeni bağlama becerisine sahipler. Karadaysa, en bilindik ve önemli nitrojen bağlayıcı bakteriler, bitkilerin kökleriyle ortak bir yaşam kuranlar. Bunlar, "konak" bitkilere nitrojen sağlar ve bunun karşılığında onlardan enerji bakımından zengin, karbon yüklü şeker alırlar.

Bilindik ya da tanımlanmış bakterilerin, var olduğu tahmin edilenin yalnızca %1'i olduğu düşünülürse, ortak yaşamlar ya da nitrojen çevrimi hakkında öğrenecek daha pek çok şey olmalı. Bilim adamları, sık sık nitrojen bağlayan yeni bakteriler buluyorlar. Bunların çoğu da, bitkilerle değil hayvanlarla ortak yaşam sürüyorlar. Örneğin, gemisolucağı (shipworm) olarak bilinen bir tür yumuşakçanın bağırsaklarında yaşayan bakteri, hayvanın gereksinim duyduğu nitrojenin üçte birini sağlıyor. Yakın zamanda da, termitlerin midesinde ortak yaşam süren nitrojen bağlayıcı yeni bir bakteri bulundu.

## İşin Sırrı...

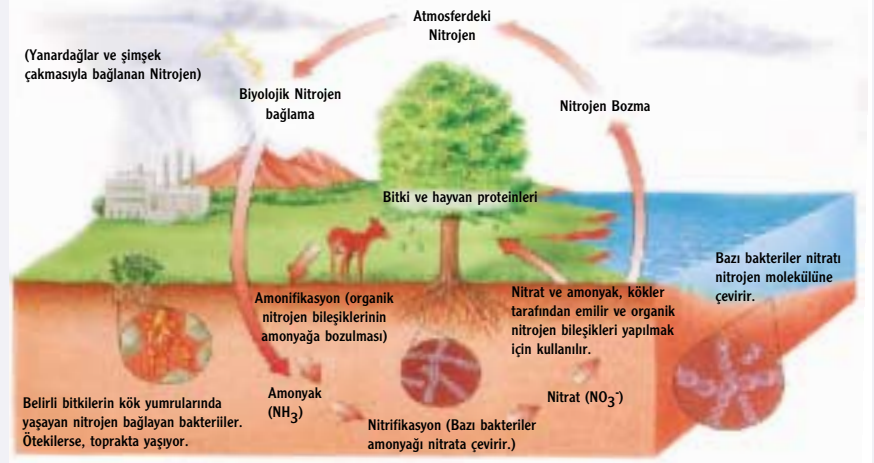
Peki, başka hiçbir canlının yapamadığını, bu mikroskopik canlılar nasıl yapı-



yorlar? Aslında, işin sırrı bu mikroorganizmaların ürettiği bir enzimde yatıyor. İster bir hayvan ya da bitkiyle ortak yaşam sürsün, ister kendi kendine yetsin, tüm nitrojen bağlayıcı bakteriler aynı enzimi kullanıyorlar: Nitrojenaz. Nitrojenaz, hem moleküler yapısı hem de biyokimyasal işlevi bakımından tüm enzimler arasında en büyüğü.

Yeni moleküler yöntemler, bakterilerde nitrojenaz yapımında ve kontrolünde görevli 20'den fazla gen belirlenmiş durumda. Üstelik, X-ışını kristallografisi ve öteki yöntemlerle, enzimin yapısı da çözülmüş: Uzun, birbirine dolanmış atomlar dizini; Atomlar, bir kedinin elinden yeni kurtulabilmiş bir yün yumağını andırıyor. Bu enzim, iki proteinden oluşuyor. Bu proteinler, iki atom arasındaki bağları kırmak ve 1 molekül  $N_2$ 'den 2 molekül amonyak ( $NH_3$ ) elde etmek için, 1-2 saniyede 8 kere ayrılıp birleşiyorlar. Çoğu kimyasal tepkimenin, saniyenin milyonda biri kadar kısa bir sürede gerçekleştiği düşünülürse, nitrojen bağlamanın ne zahmetli ve enerji gerektiren bir işlem olduğunu anlaşılır. Bu durumda, tek başına olmak yerine bitkiler ya da hayvanlarla işbirliğine giren bakterilerin daha avantajlı oldukları açık.

Yalnızca bir yüzyıl kadar önce, biyologlar, bazı bitki türlerinin, nitrojen bağlayan bakterilere, köklerine yerleşmeleri için izin verdiklerini ve bu ortaklıktan elde edilen nitrojenin, tüm bitkiler ve hayvanlar için kullanılabilir olduğunu bulmuşlardı. Bunu ilk olarak 1880'li yılların ortalarında iki Alman bilimadamı, bazı tahılların gübre gereksinimlerini anlamak için yaptıkları deneylerde fark ettiler. Yaptıkları çalışmalar sonucunda,



tüm bitkilerin değil, ama baklagiller ailesinden olan fasulye, bezelye, yonca, bakla gibi bitkilerin nitrojen bakımından fakir topraklarda da büyüyebildiklerini gördüler. Tüm bakterilerden arındırılmış verimsiz toprakta büyüyen bezelyelerle yapılan bu deneyde, bezelyelerin yapraklarında nitrojen eksiliğinden kaynaklanan sararma ve öteki semptomlar görüldü. Bu, baklagillerin yaşadığı toprakta bir takım canlıların, onlara nitrojen sağladığının ve baklagillerle bakteriler arasında ortak bir yaşam olduğunun göstergesi oldu. Birkaç yıl sonra, 1888'de, Hollandalı bilimadamı Martinus Biejerinck, Rhizobium cinsinden olan ve baklagillerin köklerinde bulunan yumrulara yaşayan bakterileri ayırmayı başardı.

## Ortaklığa İlk Adım...

Milyonlarca yıl boyunca bitkiler, kendilerini bakterilerin zararlarından korumak için savunma mekanizmaları geliştirdiler. Nitrojen bağlayıcı bakterilerin, bu zor savunmayı aşmak için oldukça iyi bir yer altı kimyasal haberleşme tekniği geliştirdiklerini biliyoruz. Öyleyse, bitkileri bakterilerden korumakta bu kadar başarılı savunma sistemi, bir ortak

yaşama nasıl izin veriyor. Aradaki bu iletişim, hem bitkilerde hem de bakterilerde bulunan bazı genlerle sağlanıyor.

Bu yeni dostluğun sağlanması için ilk adımı bitki atıyor. Gelişiminin belli bir döneminde ve ortamdan doğru işareti aldığında, bitkinin, köklerine flavonoid adı verilen bir bileşiği üretmek ve salgılamak için uyarı veren genleri etkin hale geçiyor. Flavonoid, Rhizobium cinsinden olan bakterileri bitkinin köklerine çekiyor ve aynı zamanda onların bazı genlerini harekete geçiriyor. Bu kimyasal "selamlaşma"nın ardından bakteri, karmaşık bir şeker ve bazı enzimler üretiyor. Bunlar, bitkinin ince kök tüylerinin kıvrılmasını sağlıyor ve bakterinin içeri girmesine izin veriyor. İçeri giriş yapan bakteri, kökte bulunan özel konak hücrelere rastlayana kadar ilerliyor. Bakteri hücrelerle karşılaştığında, bitkiyle birlikte, yeni bir organ olan nitrojen bağlayıcı kök yumrularını oluşturmaya başlıyorlar. Bakteri, kimyasal işaretlerle bitkinin genlerini etkin ya da etkisiz hale getirirken, işin ağır kısmını bitki yapıyor.

Bu işlem sırasında en önemli basamaklardan biri, yumrunun etrafını çevreleyen yarısaydam bir zar oluşturmak. Bu zar, bitkiyle bakteri arasındaki amonyak, şeker ve öteki besin alış-verişlerini sağlıyor. İşlem tamamlandığında bakteri, topraktaki hava boşluklarından yumruya gelen nitrojenleri bağlayarak görevine başlıyor.

Nitrojen bağlayan her bakterinin bir de, nitrojenaz enzimini oksijenden korumak için bir mekanizma geliştirmesi gerek. Çünkü oksijen, enzimin yapısına zarar verir. Örneğin, bezelyeyle ortak yaşam süren bir tür bakteri rhizobia, bitkiye leghemoglobin sentezlemesi için işaret veriyor. Leghemoglobin, oksijene karşı, kanımızda bulunan hemoglobinden daha fazla çekici etkiye sahip olan büyük bir molekül; yumruya giren oksijenle bağlanarak, oksijenin nitrojenaza

## Endüstriyel Bir Gaz...

Uzun yıllar önemi anlaşılamayan nitrojen, günümüzde kullanımı en hızlı artan, her geçen gün yeni kullanım alanları bulan önemli bir endüstriyel gaz konumuna geldi. Gübrelerde, toprağın verimini artırmak için değil daha pek çok alanda nitrojenin varlığına gereksinim duyuluyor.

Nitrojen gazı, özellikle oda sıcaklığında, kolay kolay kimyasal etkinlik göstermeyen eylemsiz bir madde. Normal şartlar altında, kimyasal olarak reaksiyona girmez. Bu özelliği nedeniyle, kimya sanayisinde seyreltici, neme ve paslanmaya karşı koruyucu örtü görevi görüyor. Nitrojen atmosferi altında yanma reaksiyonlarının yanı sıra birçok kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi engellenebiliyor. Yani, ortamda oksijen bulunmaması gereken tepkimelerde eylemsiz atmosfer olarak kulla-

nlıyor. Gıda sanayisinde, gaz halindeki nitrojen besinlerin bozulmasını ve küflenmesini önlemek için kullanılıyor. Sıvı haldeyken oldukça soğuk olan nitrojen, aynı zamanda besinlerin dondurularak kurutulmasında ve kolay bozulabilir ürünlerin soğutulmuş taşınmasında kullanılıyor. Tıpta kan, kemik iliği, sperm, doku ve bakteriler sıvı nitrojenle dondurularak bozulmadan saklanabiliyor. Ayrıca, çok düşük sıcaklıklarda sıvılaştırma ve kolayca kimyasal tepkimelere girmeyen sıvı nitrojen, düşük sıcaklıkların incelenmesinde (kriyoloji) de son derece elverişli. Nitrojen ayrıca, tanker, tank ve boru hatlarının süpürülmesi, elektronik, kimya, cam, çelik ve demir-dışı metal üretim işlemleri ve meyve suyu ve meşrubat paketleme işlemlerinde kullanılıyor. Bunlar yalnızca, nitrojenin kullanım alanlarının bir kısmı. Yeni teknolojik gelişmelerin paralelinde, pek çok alanda "vazgeçilmez" olacak gibi görünüyor.



## Nitrojen Bağlama Yöntemleri

Nitrojenli maddelerin tarımda gübre olarak kullanılması çok eski zamanlarda başladı. Bağlı nitrojenin bitkilerin büyümesindeki önemi 19. yüzyılda giderek daha çok fark edildi. Kömürden kok elde edilirken açığa çıkan amonyak gübre olarak kullanıldı; Şili'deki potasyum nitrat yatakları da önemli bir gübre kaynağı olarak değerlendirildi. Yoğun tarım yapılan yerlerde, topraktaki doğal nitrojen içeriğini takviye edecek nitrojen bileşiklerine yönelik bir talep ortaya çıktı. Öte yandan, barut yapımında kullanılan Şili'deki potasyum nitrat miktarı arttıkça bütün dünyada bu nitrojen bileşiminin doğal yataklarını bulmaya yönelik bir arayış başladı. 19. yüzyılın sonuna gelindiğinde, kömür sanayisinden elde edilen amonyağın ve Şili'den getirilen nitratların gelecekteki talebi karşılamaya yetmeyeceği açıklık kazanmıştı. Ayrıca büyük bir savaş çıktığı taktirde, Şili güherçilesine erişim olanağını yitiren bir ülkenin yeterli cephaneye üretemez duruma geleceği de belli olmuştu.

20. yüzyılın ilk on yılında yoğun araştırmalar sonucunda, piyasanın gereksinimlerini karşılamaya yönelik bir dizi nitrojen bağlama tekniği geliştirildi. Bunlar arasında en verimli üç yöntem şunlardı: Nitrojenin oksijenle doğrudan birleştirilmesi, nitrojenin kalsiyum karbürle tepkimeye sokulması ve nitrojenin hidrojenle doğrudan birleştirilmesi. Birinci yöntemde, hava ya da oksijen ve nitrojenin birleşik olmayan başka bir karışımı, çok yüksek bir sıcaklığa kadar ısıtılıyor ve karışımın küçük bir bölümü tepkimeye girerek gaz halinde nitrik oksit oluşturuyordu. Nitrik oksit daha sonra gübre olarak kullanılacak üzere nitratlara dönüştürülüyordu. Nitrojen ve oksijeni bir elektrik arkının sağladığı yüksek sıcaklıklarda birleştirmek amacıyla elektrik jeneratörlerinden yararlan-

ma tekniği 1902'de ABD'de New York eyaletinin Niagara Falls kentinde uygulandı. Bu teknik, ticari bakımdan başarısızlıkla sonuçlandıysa da, 1904'te Norveçli Christian Birkeland ve Samuel Eyde'in ufak bir tesiste uyguladıkları ark yöntemi Norveç'te ve başka ülkelerde piyasanın gereksinimlerine yanıt veren daha büyük tesislerin kurulmasına öncülük etti. Bununla birlikte ark işlemi hem yüksek maliyetliydi, hem de enerji tüketimi bakımından verimsizdi; o nedenle kısa sürede yerini daha gelişkin yöntemlere bıraktı. Bu yöntemlerden biri, nitrojen ve kalsiyum karbürün tepkimeye sokulması ve böylece, hidroliz yoluyla amonyak ve üre veren kalsiyum siyanamidin elde edilmesiydi. Siyanamid yöntemi, I. Dünya Savaşı öncesinde ve savaş sırasında bazı ülkelerde büyük ölçeklerde kullanıldı. Bu yöntem de çok enerji tüketiyordu ve 1918'de yerini Haber-Bosch yöntemine bıraktı.

Haber-Bosch yöntemi, amonyağın, hidrojen ve nitrojenin doğrudan birleşim yoluyla elde edilmesi işlemine deniyor. Bu yöntemi, 1900'lü yılların başlarında genç bir fiziksel kimyacı olan Fritz Haber geliştirdi. Alman sanayi kimyacı Carl Bosch da, bu yöntemi, katalizörlerden ve yüksek basınç tekniklerinden yararlanarak bir sanayi işlemi durumuna getirdi. 1910 yılındaysa, ilk nitrojen fabrikası kuruldu. Böylece, nitrojen krizi son buldu.

Bir kimyasal tepkime için yüksek basınçtan yararlanan ilk sanayi kimyası işlemi olan Haber-Bosch yönteminde çok yüksek basınç, orta yükseklikteki sıcaklıklarda ve çoğunlukla demirden hazırlanan bir katalizörün eşliğinde uygulanır. Bu işlem için çok fazla enerji, 500°C sıcaklık ve birkaç yüz atmosfer basıncı gerekse de, halen nitrojen bağlamak için kullanılan tek yöntem.

ulaşmasını engelliyor. Tıpkı hemoglobin gibi, leghemoglobin de demir içeriyor ve oksijenle bağlandığında koyu kırmızı bir renk alıyor. Bu rengin oluşması, yumrunun etkin olduğunu gösteriyor. Bilim adamları, arazi çalışmalarında karşılaştıkları yumruların etkin olup olmadığını, bir iki tanesini kesip içindeki sıvının rengine bakarak anlıyorlar.

## Son Halka

Nitrojen bağlama, yaşam için gerekli olan nitrojenin yalnızca %10-20'lik bir kısmını sağlıyor. Geri kalan kısım, nitrojen döngüsünden karşılanıyor. Nitrojen döngüsü, nitrojenin değişik biçimlere dönüşerek sürekli dolaşımını sağlayan süreç. Nitrojenin sürekli bir döngü içinde kalmasında da yine top-

raktaki organizmalar önemli bir rol oynuyor.

Besin zincirinin gelişmeye başladığı erken dönemlerde, ayrıştırıcılar olarak bildiğimiz toprak canlıları, ölü mikrop- lar, bitkiler ve hayvanlar üzerinden beslenerek, nitrojen elde etme kapasitelerini geliştirdiler. Nitrojen, aynı zamanda amonyaktaki hidrojen atomlarını enerji kaynağı olarak kullanan başka toprak bakterilerince de dönüştürülüyor. Bunlar, amonyağı nitrata dönüştürüyorlar. Nitrat bozucu bakteri olarak adlandırılan başka bir bakteri grubu da, nitrojen yerine oksijen kaynağı olarak nitrat tüketiyor. Oksijen atomunu kullanarak, N<sub>2</sub> gazını solunumun yan ürünü olarak üretiyor. Yani, nitrat bozma işlemi, atmosfere yeniden N<sub>2</sub> sağlıyor ve nitrojen çevriminin son halkasını oluşturuyor.

## Biraz da Doğa...

Ne yazık ki, insanlar doğada nitrojen çevrimine de ciddi müdahalelerde bulunuyorlar. Geçtiğimiz birkaç yüzyılda yaşanan nüfus patlaması, öteki olumsuzluklar yanında bağlanmış nitrojene duyulan gereksinimin de artmasına neden oldu. İnsanlar, ilk zamanlarda tahıllarını beslemek için, gübre halindeki dönüştürülmüş nitrojenlerle yetinebiliyordu. Fakat 20. yüzyılın başlarında bilimadamları, başka bir nitrojen gübre kaynağı bulunmazsa besin kıtlığının kaçınılmaz olduğunu söylediler. Bunun üzerine insanlar suni nitrojen gübre üretmek için kolları sıvadı. Yapılan pek çok deneme sonucunda laboratuvarını havaya uçurmadan nitrojen bağlamayı başaran ilk insan Alman bilimadamı Fritz Haber oldu. Şu anda halen tüm dünyada nitrojen bağlama işleminde bu sistem kullanılıyor. Yapılan araştırma sonuçlarına göre, insan nüfusunun en az üçte biri doğrudan ya da dolaylı yollarla Haber metoduyla besleniyor.

İnsan eliyle elde edilen nitrojen, bakteriler aracılığıyla doğal yollardan elde edilenden daha fazla. Ancak, tarlalarımızda ve bahçelerimizde gübre olarak kullandığımız nitrojenin yarısı bitkiler tarafından alınıyor. Geri kalanlarsa nitrat olarak yer altı sularına, deltalara ve okyanuslara karışıyor. İçme suyuna karışan nitratın yüksek miktarı, özellikle hamile kadınlar için zehirleyici etki gösteriyor. Nitrat, su yataklarına karıştığında alglerin artarak su yüzeyinde birikmelerine neden oluyor. Su yüzeyinde fazlasıyla biriken algler, su yollarını tıkiyor, bulanıklığın artmasına neden oluyor ve oksijenin büyük bir kısmını tüketerek öteki canlıların yaşama şanslarını düşürüyor.

Son zamanlarda, bilim adamlarının bulunduğu başka bir şeyse, nitrat bozumu sonucu ortaya çıkan nitrojen oksitinin (N<sub>2</sub>O) son beş yılda atmosferdeki miktarının, insan nüfusunun artışıyla paralel olarak milyarda 290'dan, 310'a yükselmesi. Çok az miktardaki N<sub>2</sub>O bile asit yağmurlarına neden oluyor. Üstelik, N<sub>2</sub>O ozon tabakasına karbon dioksit'ten 300 kat daha fazla zarar verebilen bir sera gazı.

Banu Binbaşaran Tüysüzöğlü

Kaynaklar:  
Wolfe, D., W., Out of Thin Air, Natural History, 9/01  
Whitfield, J., Clean forests prompt pollution rethink, Nature, 24 Ocak 2002  
[http://www.montana.edu/wwwpb/ag/gps\\_savings.html](http://www.montana.edu/wwwpb/ag/gps_savings.html)  
<http://www.nap.edu/readingroom/books/bnf/chapter1.html>