

Novi preparat protiv migrene

Tvrtka Menarini je stavila na tržište novi triptan, frovatriptan (Migard) kao lijek protiv glavobolje kod migrene. Taj preparat, koji je razvila tvrtka Vernalis i dala licencu tvrtki Menarini, razlikuje se od drugih triptana po tome što pokazuje poluvrijeme trajanja od 26 sati, što je četiri do osam puta duže od drugih poznatih derivata triptana.

I. J.

Smanjenje rizika recidiva kod depresije

Dugoročna primjena antidepresiva mogla bi umanjiti opasnosti od recidiva kod pacijenata s depresivnim poremećajima. To znači da bi se terapiju trebalo nastaviti jednu do dvije godine nakon akutne

depresivne epizode, a ne samo četiri do devet mjeseci, kako je do sada preporučeno. Gore navedeno je rezultat studije izvršene na sveučilištu u Oxfordu, na odjelu za psihijatriju, Velika Britanija.

I. J.

Lijek za kronični hepatitis B

Gilead Sciences je na tržište u Velikoj Britaniji pustila adefovirdipivoksil (Hepsera), novi preparat za liječenje kroničnog hepatitisa B. To je oralni prolijek od adefovira, nukleotidnog analoga adenzin-monofosfata. Preparat je namijenjen za odrasle pacijente s oboljenjima jetre. Dvije studije su pokazale pozitivne rezultate nakon 48 tjedana terapije s tim preparatom.

I. J.

zaštita okoliša

Uređuje: Vjeročka Vojdović

Nastavak rasprave o sigurnosti vode zagađene raketnim gorivom

U časopisu *Science* (vol. 307 od 28. siječnja 2005. godine) Erik Stokstad piše o raspravi provedenoj u Američkoj agenciji za zaštitu okoliša (EPA) o novim saznanjima vezanim uz procjenu opasnosti od perklorata, koju industrija ocjenjuje kao oprez koji izigrava znanost.

Zbog regulacije perklorata u okolišu koje je u novije vrijeme jedna od vrućih točaka, na kocki su milijarde dolara za troškove čišćenja, uz intenzivnu borbu koja traje povrh primjene fundamentalne znanosti. Zato možda nije čudno da dugo očekivani izvještaj Nacionalne akademije za znanost (eng.: NAS) o rizicima za zdravlje zbog izloženosti kemikalijama u okolišu koje se primjenjuju u izradi raketnog goriva i eksploziva nije učinio raspravu mirnijom. Izvještaj od 10. siječnja snažno podupire temeljni obvezujući, strogi prijedlog zakona koji se upravo priprema u EPA-i kao i u državnim agencijama. S druge strane, znanstvenici iz industrije govore da je izvještaj pretjerano konzervativan te da je procjena sigurne doze napravljena na temelju krivih saznanja.

Perklorat je prvi put naznačen kao zagađivalo 1985. godine na nekim "superfund" mjestima, a proizvodi se i upotrebljava širom SAD-a. Zabrinutost zbog učinaka na štitnu žlijezdu i štete koje uzrokuje u razvoju mozga potakla je 2002. godine Agenciju za okoliš da predloži mjere koje osiguravaju da sadržaj perklorata u pitkoj vodi ne smije biti veći od 1 ppb. Međutim, odjel za obranu i za njih ugovorom vezane industrije uvjeravaju da je perklorat neškodljiv u koncentracijama većim od 220 ppb. Tijekom 2003. godine EPA i ministarstvo obrane složili su se da NAS procijeni dokaze i pristup koji je Agencija imala predlažući ograničenja (rasprava o tome dostupna je u istom časopisu od 21. ožujka 2003. godine na stranici 1829).

Perklorat inhibira štitnu žlijezdu u uzimanju joda, što smanjuje proizvodnju dvaju hormona štitnjače. Ti hormoni pomažu u regu-

laciji metabolizma i važni su za razvoj zdravog mozga fetusa i djece. Dok je EPA pisala prve procjene o štetnosti perklorata, recenzenti su tvrdili da nedostaju bitni podaci, a posebno oni o učincima na razvoj mozga. U pripremi za raspravu industrijski konzorcij obratio se grupi za ispitivanje perklorata financirajući niz istraživanja.

Pišući prijedlog procjene rizika, EPA je veću težinu stavila na studije predvođene znanstvenicima ugovorom vezanih za industriju o trudnim štakoricama kojima su davane različite koncentracije perklorata. Agencija je uzela najnižu dnevnu dozu kod koje su se pojavili zabrinjavajući učinci na mozgu fetusa kao što su promjena razine hormona i oblika mozga. Tada su pomnožili tu koncentraciju s faktorom sigurnosti 300 da bi uračunali nepouzdanosti kao što je na primjer razlika u metabolizmu između štakora i ljudi. Međutim, vanjski recenzenti zajedno s grupama iz industrije kritizirali su studiju sa štakorima kao nepouzdanu.

U ožujku 2003. uključila se NAS-a pristavši pregledati sve objavljene studije i evaluirati prijedlog Agencije za zaštitu okoliša. Odbor koji je vodio Richard Johnston s University of Colorado School of Medicine iz Denvera veću težinu stavio je na novija istraživanja rađena s ljudima nego na studije sa štakorima kao i na postojeće epidemiološke podatke koji su se pokazali neuvjerljivi. Posebno su se oslonili na studiju Monte Greera i suradnika (2002. godine) s Oregon Health and Science University iz Portlanda.

Geer je sa suradnicima dodavao različite koncentracije perklorata trideset i jednoj zdravoj osobi uz 14 dana praćenja. Da bi izračunali dopuštenu koncentraciju za osjetljivije osobe, kao što su trudne žene sa slabijom aktivnom štitnom žlijezdom ili pomanjkanjem joda, istraživači iz UNS-e uzeli su najveću dnevnu dozu perklorata kod koje uzimanje joda putem štitnjače nije bilo inhibirano te su primijenili faktor nepouzdanosti 10.

Rezultirajuća "referentna doza", odnosno početna točka za izračunavanje neškodljive koncentracije u pitkoj vodi od 0.0007 mg/kg u dobro se podudara s dozom koju je propisala EPA u svom

prijedlogu (0,00003 mg/kg). Također, granična koncentracija procijenjena u UNS-i samo je dva puta veća od one propisane u Kaliforniji što predstavlja dobro podudaranje u odnosu na činjenicu da procjena rizika još nije dovršena.

Usprkos tome znanstvenici iz industrije uvjeravaju da su granične dopuštene vrijednosti u prijedlogu zakona napisanog u EPA-i i pojedinim američkim državama te na kraju i u UNS-u nepotrebno niske.

U nedavnoj studiji izvedenoj u neprofitnoj grupi TERA iz Ohija, koja se bavi procjenama rizika i savjetnik je industriji objavljeno je da se dopuštaju nešto malo više referentne doze perklorata od 0,002 mg/kg u jednom danu. Ti rezultati iz 2004. godine dobiveni su na temelju dviju studija: Greerova istraživanja iz 2002. godine te epidemiološke studije Casey Crumpa s University of Washington iz Seattlea tijekom koje su pregledane 9784 novorođenčadi i 162 djece u tri grada u Chileu, gdje je perklorat prirodno zagađivalo u pitkoj vodi s koncentracijama između 4ppb i 120 ppb.

Ključna je razlika u tome što je TERA izabrala različit "kritični učinak" (ili znak za uzbuđenje) kod kojeg dolazi do oštećenja organizma. Odabrali su onu koncentraciju perklorata kod koje se mijenja koncentracija hormona štitnjače T4. Autor studije Michael Dourson kazao je da su promjene razine hormona štitnjače najprikladniji pokazatelj moguće smanjene aktivnosti štitnjače. S druge strane, na akademskoj raspravi kao kritični indikator istaknut je raniji efekt, inhibicija joda, čime se u najvećoj mjeri štiti zdravlje, a ujedno je i znanstveno najispravniji pristup.

EPA će morati odlučiti hoće li slijediti savjete NAS-e o referentnoj dozi. To je samo jedan stupanj u procesu, jer da bi se dobile sigurne koncentracije perklorata u pitkoj vodi, referentna doza mora biti prilagođena izloženima. Da bi to učinili na ispravan način, zakonodavci moraju odlučiti koja je skupina najosjetljivija, fetus ili beba. Također moraju pretpostaviti koliko perklorata u hrani u odnosu na druge izvore dolazi iz vode. Uz te faktore, na primjer, referentna doza u pitkoj vodi koju predlažu stručnjaci is NAS-e može biti u rasponu vrijednosti od 2,5 ppb do 24,5 ppb. Za dostizanje donje granice od 2,5 ppb trebat će dugo i skupo pročišćavanje, a u 35 država u SAD-u u pitkoj vodi se nalaze koncentracije perklorata veće od 4 ppb.

Vulkani i nagovještaj života

U časopisu Chemistry World (prosinac 2004.) Tamsin Mather opisuje pogled u krater vulkana iz veće blizine. Erupcije vulkana istodobno su veličanstvene i zastrašujuće pojave, a u novije vrijeme znanstvenici kažu da je to geološko čudo možda imalo važnu ulogu u evoluciji života na Zemlji.

Ukratko, danas je aktivnost sunčevog svjetla glavni nebiološki izvor vezanog dušika. Nova istraživanja upućuju da su u prošlosti vulkani bili glavni izvori dušika, što je bilo bitno za rani razvoj Zemlje. Zbog toga je uloga vulkana u razvitku našeg planeta do sada bila podcijenjena.

Stajanje na rubu vulkana Masaya, jednog od najvećih turističkih atrakcija Nikaragve, izaziva mnoštvo različitih osjećaja. Pogledom u krater koji seže do 200 m dubine, duž "dimnjaka" vulkana uočavaju se otvori kroz koje se izbacuje gusta bijelo-plava magla koja vrtloži oko kratera prije nego biva izbačena preko ruba i uokolo raspršena vjetrom.

Takve prilike vladaju na vulkanu Masaya od 1993. godine kad je započela "kriza otplinjavanja" i zadnja je u seriji sličnih pojava koje se bilježe još od vremena konkvistadora. Bez zaštitne plinske maske prilaz je opasan jer su pare škodljive te nadražuju pluća i oči. Kad ima dovoljno vjetrova, može se čuti huk lave iz jezera skrivenog u dubinama vulkana koji asocira na podzemne granice Zemlje. Noću se ponekad vidi jezovito sijevanje iz grotla vulkana i ako je razina magme dovoljno visoka, vrući, usijani komadići stijena bivaju izbacivani iz otvora kao posljedica pucanja plinovitih

mjhura na površini lave. Gledajući Masayu iz blizine, može se razumjeti zašto su španjolski kolonisti krstili taj vulkan imenom "La boca del Infierno" (usta pakla). Budući da je aktivnost vulkana stalna, a prilaz je lako dostupan (600 m visine) uz dobre prilazne puteve, Masaya je relativno dobro poznat te je bio izvršen velik broj istraživanja emisije plinova te utjecaja kiselih taloga na okoliš.

U studenom 2001. godine tim engleskih istraživača iz Cambridgea i Birminghama ispitivali su čestice u perjanici plinova iz vulkana Masaya pretpostavljajući da će naći obilje metalnih specija važnih za okoliš kao i sumpornu kiselinu. Perjanicu plinova i aerosol pumpali su kroz serije filtera koji su bili tako napravljeni da su se mogle hvatati različite komponente, uključujući čestice i kisele plinove kao što je sumporov(IV) oksid.

Prilikom kromatografskih analiza filtera s kiselim plinovima dobiveni su iznenađujući rezultati jer su uz očekivani SO₂, klorovodik i fluorovodik pronađene i znatne količine nitrata, što upućuje na zaključak da se među kiselim plinovima nalazila i dušična kiselina. To je bio neočekivan nalaz jer u ranijim istraživanjima dušična kiselina nije bila detektirana.

Odmah se otvorilo pitanje odakle dolazi ta dušična kiselina. Većina atmosferske dušične kiseline, na mjestima udaljenim od vulkana, nastaje oksidacijom dušikovih oksida (NO + NO₂ = NO_x). Pregledavanjem starije literature pojavio se samo jedan izvještaj u kojem je opisan nalaz visoke koncentracije dušikovih oksida iznad toka vulkanske lave na Havaima. Dvije godine kasnije engleski istraživači potvrdili su prisustvo NO_x u perjanici plinova iz vulkana Masaya uz primjenu analizatora kemiluminescencije smještenog iznad ruba kratera.

Ti rezultati upućuju na zaključak da se atmosferski zrak miješa u vrućem vulkanskom okolišu, zagrijava se do temperature dovoljno visoke da osigura reakciju između molekula dušika i kisika iz zraka nakon čega se ubrzano hladi "isključujući" proizvode reakcije. Možda je najbolji poznati primjer za takvu reakciju bljesak munje gdje se zrak trenutno zagrije do temperature oko 30 000 °C. Premda je temperatura u otvorima vulkana puno niža (najtoplija lava danas ima temperaturu oko 1200 °C), te su reakcije moguće.

Tajnoviti procesi

U okolišu su obično potrebni sati ili dani da se iz NO_x proizvede dušična kiselina, pa ostaje tajna o tome koji proces je odgovoran za brzu oksidaciju (mjeri se u minutama) koja omogućava proizvodnju dušične kiseline u vrućim otvorima vulkana. Dobiveni rezultati upućuju na nove aspekte koji govore o važnosti vulkana u prirodnim kemijskim ciklusima na Zemlji. Važnost otkrića nije samo u smislu emisije kemijskih specija koje se emitiraju izravno iz lave nego je važan i otkriveni proces miješanja plinova iz atmosfere u blizini vulkana u vrućim otvorima grotla.

Zašto je proizvodnja dušikovih oksida i nitrata važna u prirodi? Dušik je vitalni sastojak života, no iako plin N₂ čini glavninu zraka koji udišemo, većina organizama, uključujući i nas, nesposobna je u cijelosti apsorbirati ga u tom obliku. Dušik se prvo mora pretvoriti ili vezati u kemijski oblik (vezani dušik), kao što su na primjer NO, NO₂, HNO₃ i NH₃, koji se takav može priključiti već postojećem dušiku koji kruži između biljaka, životinja, mikroorganizama, tla, otopina i sedimenata kao i između zemlje, vode i atmosfere.

Munja u atmosferi glavni je nebiološki, neantropogeni izvor biološki dostupnog dušika. Također, neke bakterije i gljive razvile su mogućnost fiksiranja dušika iz atmosfere i taj biološki izvor u velikoj mjeri premašuje onaj dobiven iz bljeska munje u atmosferi.

U posljednjih nekoliko tisuća godina evolucije razvili su se drugi važni izvori koji proizvode vezani dušik, posebno čovječanstvo u razdoblju postindustrijske revolucije. Aktivnosti kao što su spaljivanje fosilnih goriva te upotreba umjetnih gnojiva na bazi nitrata i amonijaka bitno doprinose količini vezanog dušika na Zemlji. Premda je vezani dušik potreban za život, prevelike količine potencijalno su opasne za ljudsko zdravlje i okoliš jer doprinose

problemima kao što su fotokemijski smog, kisele kiše, zagađivanje voda i globalno zatopljenje.

Danas je količina vezanog dušika nastalog vulkanskim aktivnostima neznatna u usporedbi s izvorima biološkog i antropogenog porijekla (oko 1 Tg godišnje prema 120–440 odnosno prema 190 Tg godišnje). Ipak je ta nova komponenta u prirodnom ciklusu dušika dobivena vulkanskim aktivnostima vrlo važna.

U vrijeme kad na Zemlji još nije bilo života, izvori vezanog dušika nisu bili značajni, a danas je gotovo sav raspoloživi vezani dušik potreban za život biološkog porijekla. Postavlja se pitanje koje je porijeklo vezanog dušika koji je postojao i omogućio razvoj života prije pojave organizama koji ga proizvode. Prije se mislilo da su glavni izvori bili komete, munje za vrijeme oluja te pepeo iz vulkanskih oblaka.

Stvaranje Zemlje

Smatra se da je život na našoj planeti započeo prije četiri milijarde godina. Mladi planet u to doba bitno se razlikovao od Zemlje kakvu danas imamo. Nebo je moglo biti zelene ili neke druge nepoznate boje nad kojim se nalazilo slabo mlado Sunce. Kontinenti su možda bili mali otoci u smrznutom moru s ponekom točkom otvorene vode. Gurajući se van iz tog hladnog oceana, veliki vulkani slični havajskom izbacivali su ogromne, obilne naplavine komatiitne lave (toplije nego što je najtoplija lava vezana uz današnje aktivne vulkane) u obliku ogromnih erupcija.

Nije začudno što se odavno smatralo da su vulkanske aktivnosti bile nužne za razvoj planeta prikladnog za život. Kao "odvodni kanali" za otplinjavanje unutrašnjosti Zemlje vulkani su morali igrati ključnu ulogu u razvitku i održavanju za planet važne atmosfere, a vrući, mineralima bogati hidrotermalni izvori potakli su znanstvenike da ih dobro pogledaju kao potencijalne rasadnike u kojima je život činio prve probne korake. Ipak, o kemijskim posljedicama unosa topline u atmosferu vulkanskim aktivnostima kroz geološko vrijeme nije se razmišljalo.

Mjerenja na Hawajima i Masayai jasno su pokazala da toplina vulkana može privući plinove iz atmosfere i omogućiti reakciju stvaranja vezanog dušika i iz tih je mjerenja moguće procijeniti učinkovitost toplinskog vezanja. Pretpostavlja se da se isto događalo u ranoj fazi stvaranja Zemlje.

Međutim, atmosfera Zemlje u ranoj fazi nije imala isti sastav kao danas. Smatra se da je izgradnja atmosferskog kisika započela prije oko dvije milijarde godina, vjerojatno posredovanjem samog života. Sastav atmosfere iz tog vremena je nepoznat, ali dokazi dobiveni kroz klimatski model kao i iz ispitivanja starog tla (paleosola) upućuju da je sadržavala uglavnom dušik i CO₂ te možda nešto metana.

Postavilo se pitanje jesu li vulkani mogli vezati dušik u takvoj atmosferi siromašnoj kisikom. U kasnim devedestim godinama prošlog stoljeća meksički istraživači uzeli su iskreću komoru da bi pokazali

da munje mogu vezati dušik u atmosferi sastavljenoj od CO₂ i dušika, premda sa smanjenom učinkovitošću, zaključujući da munje mogu doprinosti stvaranju zaliha dušika u ranoj fazi razvoja Zemlje.

Vulkansko vezanje

Međutim, odmah je postavljeno pitanje da li su vulkanskim aktivnostima nastale znatne količine vezanog dušika u ranoj fazi razvoja Zemlje. Uzimajući plinove koji su vjerojatno bili u atmosferi u toj fazi razvitka Zemlje kao i sastav vulkanskih plinova u istom razdoblju, bilo je moguće procijeniti vjerojatni sastav plinova oko vulkanskog područja te pomoću iskreće komore procijeniti učinkovitost vezanja dušika vulkanskom toplinom.

U ranoj fazi razvoja Zemlja je bila puno toplija i mogla je imati veći udio vulkana od onog pretpostavljenog kroz zadnji bilijun godina. O tome nema podataka budući da se površina Zemlje obnavlja svakih nekoliko stotina milijuna godina, ali procjena realnog udjela izbacivanja lave može se ekstrapolirati na podatke o najvećim poznatim područjima na Zemlji prekrivenih lavom poznatim kao poplavljena bazaltna (geološki: crna kamenina) područja.

Najpoznatiji je primjer eruptivno područje Deccana u sjeverozapadnoj Indiji staro oko 65 milijuna godina. Ta ogromna, stotine metara duboka polja lave imaju volmen oko dva milijuna kubičnih kilometara te su bila uključena u masovne pojave odumiranja koje su izgleda usmrtili i populacije dinosaurusa.

U poznatoj povijesti nije zabilježena vulkanska erupcija takvih razmjera, ali proučavajući stare tokove lave i najbliže povijesne analogije (na Islandu je u razdoblju 1783.–1784. iz pukotine Laki erupcijom na površinu zemlje dospjelo 15 kubičnih kilometara lave) geolog može procijeniti način i veličinu tipične erupcije. Kako je već spomenuto, izbačena lava imala je višu temperaturu (vjerojatno više od 1500° C) nego lava iz današnjih vulkana. Izračunavanjem topline otpuštene iz te vrlo vruće lave kao i hlađenje te kombiniranjem procjene udjela erupcije i učinkovitosti termalnog vezanja vulkanske topline u ranoj fazi nastanka Zemlje dobiva se prva pretpostavka o vulkanskom vezanju dušika koja iznosi najviše 2×10^{11} mola NO proizvedenog u godini dana.

To su rezultati na istoj razini s prije dobivenim vrijednostima za glavne izvore: utjecaj kometa (10^{11} mola NO/godini), utjecaj olujnih munja (3×10^{10} mola NO/godini) te vulkanske munje ($> 3 \times 10^{11}$ mola NO/godini). Po svemu bi vulkani mogli biti ekstremno važni za stvaranje prvog života na našoj planeti.

Vraćajući se na Masayau, u sjenu križa postavljenog na rubu kratera za obranu od sotone, krater i njegovi otvori izgledaju negotoljubivo kao i uvijek, ali u svjetlu novih saznanja refleksije "usta pakla" mogla bi se promijeniti u prikladniju: "put u život".