

tehnološke zabilješke

Uređuje: Marija-Biserka Jerman

Kako spriječiti otpornost bakterija na antibiotike

Peptid nisin je jedna od najstarijih poznatih tvari s antibakterijskim djelovanjem, koja spada u klasu antibakterijskih sredstava koja se nazivaju antibiotici. To je prirodni antibiotik koji proizvode neke bakterije za borbu protiv drugih bakterija. Prvi put je otkriven u mlijeku, a upotrebljava se kao konzervans za hranu u sirevima i drugim mliječnim proizvodima. Iako se upotrebljava već oko 40 godina, otpornost bakterija na taj peptid vrlo je rijetka. Sada su nizozemski istraživači sa sveučilišta u Utrechtu, Nizozemska, uspjeli pomoću spektroskopije NMR visoke rezolucije otkriti način djelovanja tog antibiotika. Oni su zamrznuli akciju vezivanja peptida nisina s lipidom II, pretečom stijenke bakterijske stanice, koja objašnjava njegovo djelovanje. Njihova slika pokazuje da se nisin obavlja oko pirofosfatne skupine lipida II, koja je bitna za funkcioniranje lipida II u izgradnji staničnih stijenki bakterije. Vezivanjem pirofosfata blokira se mehanizam izgradnje stijenki. Osim toga ustanovljeno je da se nisin veže pomoću vodikovih veza s glavnog lanca nisina, a ne elektrostatskim interakcijama. Znanstvenici smatraju da će razumijevanje vezivanja nisina dati ideje istraživačima za kreiranje novih antibiotika prema kojima bakterije neće moći tako lako stvoriti otpornost.

M.-B. J.

Nanocijevi proizvoljne duljine

Istraživači u Los Alamos National Laboratory, SAD, sintetizirali su ultra dugačke ugljične nanocijevi Fe kataliziranom razgradnjom etanola na 900 °C u peći od kvarcne cijevi. Brzina rasta nanocijevi na silicijskoj podlozi bila je oko 11 μm u sekundi, priređene su oko 4 cm duge (ograničenje u eksperimentu zbog dimenzija podloge) pojedinačne nanocijevi jednostrukih stijenki. Istraživači smatraju da bi cijevi mogle rasti kontinuirano bez vidljivog ograničavanja duljine. Takve cijevi mogle bi naći primjenu u elektronici i biosenzorima.

M.-B. J.

Neuobičajen način vezanja CO₂

Kemičari s University of California, San Diego, SAD, izolirali su i karakterizirali sintetski kompleks uranija koji veže CO₂ na neuobičajen način. CO₂ je linearno vezan na metal preko jednog od svojih kisikovih atoma. Takav linearni način vezanja metal-CO₂ primijećen je prije u kristalnoj strukturi enzima željeza u sintezi antibiotika, ali do sada znanstvenici nisu mogli dobiti potvrdu njegove strukture u sintetskom sustavu. U ovom kompleksu velike adamantanske skupine koje okružuju metal prisiljavaju koordinaciju U-OCO. Na osnovi podataka mjerenja i spektara, kemičari zaključuju da se U(III) nakon vezivanja CO₂ oksidira u U(IV), a CO₂ se reducira za jedan elektron. Oni smatraju da bi izučavanje drugih metalnih kompleksa, koji vežu i reduciraju CO₂, moglo jednog dana dovesti do jednostavnijih spojeva, koji bi mogli pretvarati višak CO₂ u korisne kemikalije.

M.-B. J.

Molekula za sintezu zeolita

Zeoliti su porozni aluminosilikati koji se mogu upotrebljavati kao katalizatori i adsorbensi u primjenama kao što je npr. rafiniranje

nafte. Oni obično nastaju nakupljanjem anorganskog materijala oko sredstva za usmjeravanje oblika (SUO). Tip zeolita s oznakom zeolit A nije pogodan za rafinaciju nafte zbog niskog omjera Si/Al (oko 1:1), koji ima nisku katalitičku aktivnost, malu stabilnost i malu hidrofobnost. Istraživači s Polytechnic University of Valencia, Španjolska, opisali su supramolekularno organsko SUO priređeno iz kinolinskog derivata, kojim su mogli sintetizirati zeolit A s visokim omjerom Si/Al. Upotrijebivši kinolinski derivat s tetrametilamonijevim kationom, mogli su čak sintetizirati zeolite od čistog silicija. Zeoliti priređeni s tim SUO mogu se upotrijebiti za separacije u preradi nafte.

M.-B. J.

Toksični nusproizvod kod čišćenja vode

U postrojenju za obradu pitke vode u Teksasu zapažena je među nusproizvodima dezinfekcije nova klasa visoko toksičnog onečišćenja. Kiseline koje sadrže jod (npr. jodoctena kiselina i neki bromirani spojevi kao 3-brom-3-jod-1-propenska kiselina) vjerojatan su rezultat nekoliko reakcija. Dezinficijens kloramin reagira s jodidom (koji je došao u tekućinu vodu iz starog morskog dna), te nastaje HOI, koji reakcijom s prirodnim organskim materijalom stvara različite kiseline s jodom. Istraživači s University of Illinois, Urbana-Champaign, SAD, testirali su biološku toksičnost jodoctene kiseline i ustanovili da je ona najjači citotoksični i genotoksični nusproizvod dezinfekcije za stanice sisavaca. Oni smatraju da samo postrojenja za obradu voda koja rade isključivo s kloraminskim dezinficijensom i naiđu na veliku razinu jodida i bromida mogu proizvesti jodove kiseline. Ipak naglašavaju da ti podaci pokazuju kolika je opasnost od nepostojanja komparativnih baza podataka o nusproizvodima dezinfekcije.

M.-B. J.

β-aminokiseline iz nezasićenih enamina

U sintezi aminokiselina prilikom asimetrične hidrogenacije enamina zaštićuje se amino-skupina s acilom. Kemičari farmaceutske tvrtke Merck pokazali su da se amino-skupine supstrata enamina za enantioselektivnu sintezu β-aminokiselina ne moraju zaštićivati. To otkriće značajno smanjuje broj stupnjeva sinteze u proizvodnji optički čistih β-aminokiselina iz enaminskog supstrata. Merck je primijenio reakciju za proizvodnju aktivnog farmaceutskog sastojka na razini 100-kilogramske proizvodnje. Istraživači Mercka su u suradnji s kemičarima iz tvrtke Solvia AG, Basel, Švicarska, proveli asimetričnu hidrogenaciju enamina uz katalizator rodij s ligandom na osnovi ferocenilfosfina s imenom Josiphos, bez zaštite amino-skupine. Ligand Josiphos poznat je od prije, ali su ga stručnjaci za taj ligand iz tvrtke Solvia doradili i optimirali za željenu reakciju s enamini-amidima. Sirovi produkt hidrogenacije ima optičku čistoću preko 93,5 %, uz konverziju od 95 %, u šaržama od 160 kg, sa samo 0,3 mol % katalizatora.

M.-B. J.

Sredstva protiv širenja plamena u hrani

Sredstva protiv širenja plamena (flame retardant), najčešće su bromirani spojevi. Polibromirani difenil-eteri, PBDE, često se upotrebljavaju u tekstilu, plastici i elektronici. Ispitivanja su pokazala

njihovu prisutnost u tlu te ljudskoj krvi i mlijeku u Europi i SAD-u. Gotovo sva hrana životinjskog porijekla u SAD-u je kontaminirana PBDE-om. Iako toksičnost PBDE-a za ljude nije poznata, studije na životinjama pokazuju da bi PBDE mogao biti neurotoksičan ili karcinogen u velikim dozama. Istraživači pretpostavljaju da u lipidima topiv PBDE može ući u tijelo preko životinjskih masnoća. Oni su ispitivali uzorke ribljih, mesnih i mliječnih proizvoda u trgovinama Teksasa. Razina PBDE-a je varirala prema tipu hrane, najviše razine bile su u ribama, zatim mesu te mliječnim proizvodima. Zaključili su da je unos hranom siguran, dok drugi smatraju primarnim izvorom izlaganje zraku u zatvorenim prostorima.

M.-B. J.

Fosfor iz meteorita

Odakle je došao fosfor potreban za razvoj biomolekula i života na Zemlji? Istraživači s University of Arizona, SAD, smatraju da je fosfor stigao na Zemlju putem meteorita. Poznato je da su meteoriti bogati fosforom u obliku koji se naziva šrajbersit, koji je vrlo rijedak na Zemlji. Istraživači su ustanovili da jednostavnim miješanjem šrajbersita s vodom pri sobnoj temperaturi nastaje P_2O_7 kao biokemijski pogodan oblik fosfata. Prije su istraživači ustanovili da šrajbersit stvara P_2O_7 , no tada su se pokusi provodili kod ekstremnih uvjeta visoke temperature.

M.-B. J.

zaštita okoliša

Uređuje: Vjeročka Vojvodić

Manje toksičnih kemikalija u tlu

Prema sveobuhvatnim nacionalnim ispitivanjima provedenim širom Velike Britanije u organizaciji Agencije za okoliš koncentracije dioksina u tlu i biljkama smanjile su se za oko 70 % u odnosu na prethodna ispitivanja provedena krajem osamdesetih godina prošlog stoljeća. U članku Richarda Van Noordena u časopisu Chemistry World (8. lipanj 2007.) ističe se da rezultati upućuju na zaključak da u zemlji, zahvaljujući prisilnim restrikcijama uvedenim poslije "Konvencije iz Stockholma" industrija nije više značajni izvor zagađivanja nerazgradljivim organskim zagađivalima (engl. krat.: POP).

Znanstvenik iz Agencije za okoliš Declan Barraclough izjavio je da taj pregled predstavlja prvu značajnu inventuru važnih zagađivala tla u Velikoj Britaniji. Istraživači su na više od 200 mjesta ispitivali koncentracije metala i kemikalija sa svojstvom bioakumulacije. Iako je proizvodnja mnogih industrijskih kemikalija kao što su poliklorirani bifenili (engl. krat.: PCB) bila zabranjena nekoliko desetljeća, njihova otpornost na bakterijsku razgradnju znači da se još uvijek nalaze u tlu i vegetaciji. Pokazano je također da su koncentracije kancerogenih bioprodukata kao što su dioksini nastali procesom spaljivanja, sve do 1980. godine sustavno rasle.

Prema pregledu, u Velikoj Britaniji u tlu leži ostavština industrijske proizvodnje. Gradska i industrijska područja jače su zagađena metalima i POP zagađivalima od seoskih. Posebno jasne tragove prepoznavanja industrijske proizvodnje policikličkih aromatskih ugljikovodika (engl. krat.: PAH) kao što je benzpiren, vidljivi su iz 7–8 puta nižih koncentracija izmjerenih u tlu seoskih područja. Također, specifična grupa PAH-ova upućuje na zaključak da je glavni izvor zagađivanja cestovni promet, za koji se može očekivati da će i dalje rasti.

Ipak, kemijska kontrola pokazala je da je strožom regulacijom industrijske proizvodnje izrazito smanjen sadržaj dioksina u tlu. Koncentracija dioksina u tlu industrijskih područja bila je još veća nego u tlu ruralnih predjela, što upućuje na prošle emisije iz industrija. Međutim, izmjereni sadržaj dioksina u biljkama ukazuje na trenutačne uvjete u okolišu budući da je sadržaj tih sastojaka bio vrlo sličan u svim ispitivanim predjelima. Ti pokazatelji upućuju na zaključak da u mnogo slučajeva industrija nije više glavni krivac za

visoke koncentracije u njihovoj neposrednoj blizini, što je rezultat bolje regulative, legislative i poslovne prakse.

Jane Stratford iz Odjela za okoliš, hranu i seoska područja složila se da je ohrabrujuće što se industrijski izvori POP-a uspješno kontroliraju, ali je istaknula da su brojni mali izvori zagađivanja, koje će biti teže očistiti, još uvijek prisutni.

Usporedba s prijašnjim pregledima tla pokazala je da se usprkos 800 puta nižim koncentracijama PCB-a nakon zabrane odlaganja u okoliš 1970. godine, ti nerazgradljivi sastojci nalaze u tlu i u sadašnje vrijeme. Kemičar koji se bavi problemima zagađivanja okoliša s Birmingham University Stuart Harrod smatra da su izvori tih zagađivala iz kojih spojevi PCB polako isteču u okoliš transformatori, građevinski materijal i odlagališta.

Barraclough je izjavio da provedena ispitivanja tla i biljaka u Velikoj Britaniji predstavljaju temelj za buduće praćenje stanja u okolišu. Tako je na primjer brzi pregled napravljen oko Buncefieldda nakon požara odlagališta 2005. godine pokazao da razina zagađivanja nije bila bitno veća u usporedni s nacionalnim prosjekom.

Do sada je samo nekoliko uzoraka uzimano iz svakog područja ispitivanja, pa istraživači ne mogu reći koje je mjesto najzagađenije, ali razlike u koncentracijama metala širom Velike Britanije više su razlog geoloških osobina tla nego zagađivanja ljudskim djelatnostima. Visoke koncentracije titanija u sjevernoj Irskoj i Škotskoj odraz su postojanja bazaltnih stijena bogatih titanijem u tom području, a ne zagađenja.

Herrod predlaže da se studija na kojoj se radilo više od dvije godine revidira nakon deset godina. Izjavio je da se i kemikalije u okolišu kao što su fluorirani i bromirani organski spojevi koji sprečavaju širenje požara također moraju sustavno pratiti.

(Izvor: Chemistry World)

Prilog zelenoj proizvodnji

U članku Anne Pichon i Sturta Jamesa s Queen's University iz Belfasta u Velikoj Britaniji opisane su zanimljive kemijske reakcije koje se mogu izvesti bez prisustva otapala.