

Alergija djece na kikiriki

Znanstvenici u Velikoj Britaniji ustanovili su da se kod djece može pojaviti alergija na kremu za kožu na bazi kikirikija i sojinog mlijeka. Najnovija istraživanja ukazuju da djeca koja pate od kožnih osipa na zglobovima i u naborima kože pokazuju dvostruko veću osjetljivost na tu vrstu alergije. Kod pacijenata s osipom koji vlaži osjetljivost je bila čak pet puta veća. Kao posebno upozorenje objavljeno je da je kod dojenčadi do šest mjeseci upotreba gore opisanih krema izazivala sedam puta veću osjetljivost na alergiju.

I. J.

Naljepci za kontracepciju

Tvrtka Janssen-Cilag je u Velikoj Britaniji stavila na tržište transdermalni naljepak za kontracepciju. Naljepak oslobađa u roku od 24 sata 150 mg norelgestromina (glavni aktivni metabolit od norgestimata) kao i 20 mg etinilestradiola u krvotok. Naljepak se nosi tijekom sedam dana. U jednom menstruacijskom ciklusu upotrebljava se tri naljepka jedan za drugim, a zatim slijedi jedan tjedan bez naljepka.

I. J.

Objašnjeno djelovanje nitroglicerina

Prije sto pedeset godina radnici sa srčanim tegobama u tvornici dinamita primijetili su da osjećaju olakšanje pri disanju kad se nalaze na poslu u tvornici. Liječnici su ubrzo ustanovili da je to posljedica udisanja nitroglicerina, jednog od sastojaka dinamita. Međutim, mehanizam djelovanja nitroglicerina i dalje je ostao tajnovit. Prije otprilike 25 godina ustanovilo se da taj spoj predstavlja vanjski izvor za dušikov oksid, NO, koji proširuje krvne žile i

olakšava teškoće od začepjenja arterija. Taj učinak samo tijekom kratkog vremena odgađa začepljenje. Sada su znanstvenici na medicinskoj školi pri Duke University razjasnili taj proces. Mitohondrijski enzim aldehid dehidrogenaza pretvara nitroglicerol u 1,2-gliceril-dinitrat i nitrit (NO₂⁻), poglavito u mitohondriju. Poznato je da je nitrit intermedijar pri konverziji nitroglicerina u NO, no ranija istraživanja pokazala su da stanice ne mogu pretvarati nitrit u NO. Isto tako ni nitrit ne proširuje krvne žile. No do sada znanstvenici nisu promatrali što se događa u mitohondriju. Tamo pronađeni enzimi mogu reducirati nitrite u NO. Taj enzim može procesirati samo male količine nitroglicerina, jer velike količine nitroglicerina oksidiraju aktivni dio tiola enzima. Taj proces razara bioaktivnost stanice. Stanica treba nekoliko sati da se oporavi. Time se tumači kratkotrajno djelovanje nitroglicerina.

I. J.

Ose protiv mrava

Parazitska osa *Ichneumon eumerus* polaže jajašca u ličinku leptira *Maculinea rebeli*. Ta ličinka se razvija i raste u okolišu koji je neprijateljski za ose. Tijekom razvoja ose razvijaju kemijske supstancije Z-9-ikosen-1-01, Z-9-tetrakosen-1-01, tetrakosanol i dokosanal. Te izlučevine u staništu mrava *Myrmica scheneki* privlače stanovnike i u njima stvaraju silnu agresivnost koja je ponajprije usmjerena na pripadnike iste vrste. Izlučene kemijske tvari djeluju kao kemijski bojni otrov koji vodi do ubijanja i međusobnog pomora, što može obuhvatiti čak 80 % populacije u mravinjaku. Pri izučavanju tih događanja i ponašanja mrava znanstvenici iz Centra za ekologiju i hidrologiju u Dorchesteru, Engleska, došli su na zamisao da se gore navedene otrovne izlučevine upotrijebe pri formulaciji insekticida koji mogu poslužiti za suzbijanje mravlje pošasti.

I. J.

zaštita okoliša

Uređuje: Vjeročka Vojvodić

Otkriveni dokazi o zagađenju metalima

Iz časopisa Chemistry World / Feature (listopad 2004.) prenosimo članak o dokazima utjecaja ljudskih djelatnosti na okoliš koji su iskopani iz dubokih tresetišta.

U sažetku članka navodi se sljedeće:

Posljedice ljudskih aktivnosti u smislu globalnog zagađivanja metalima "arhivirane" su u posebnoj vrsti tresetišta.

Putem analize jezgre tresetišta odgonetnuta je točna povijest zagađivanja metalima, posebno olovom, te je izvore zagađivanja moguće identificirati.

Kako su i drugi toksični metali pohranjeni, zaprepašujuća, a ponekad i zabrinjavajuća slika koja izlazi na vidjelo pokazuje da je u odnosu na prethodne procjene ljudskim djelatnostima u okoliš deponirano znatno više metala.

U novije vrijeme ispitivanja su pokazala da tresetišta predstavljaju arhiv putem kojeg se mogu pratiti događanja kroz povijest. Tako će se na primjer scene koje podsjećaju na stare filmove strave usjeći u pamćenje svakoga tko prati otkrića Tollunda Mana u danskom tresetištu, u dobro očuvanom tijelu jednog od naših predaka. Očuvanost je tolika da su vidljive čak i narasle dlake brade. Slična su tijela pronađena i u Velikoj Britaniji u Manchesteru i ti su

nalazi omogućili više od pogleda na ljudsko ponašanje kroz povijest. Čak i u davnim vremenima ideja o tresetištu kao arhivi povijesnih događaja u okolišu nije bila strana. Tako je Reverend R. Rennie iz Kilsytha u Škotskoj davne 1807. godine tvrdio da su tresetišta izravni dokazi velikog potopa iz biblijskih vremena. Budući da je neosporno da je biološki materijal dobro očuvan, odnosno konzerviran, postavlja se pitanje što je s ostalim stvarima i je li moguće prikupiti podatke o antropogenom utjecaju na okoliš iz takvih arhiva? Odgovor je potvrđen jer su prikupljeni dokazi da tresetišta također sadrže pohranjene točne dokaze o globalnom zagađenju metalima.

Priča je započela s olovom. Niti jedan dio Zemlje nije pošteđen od zagađenja olovom. To je olovo dospjelo iz atmosfere gdje se uglavnom nalazi kao posljedica ljudskih aktivnosti. Prije nego se optužbama udari po automobilskoj industriji i velikim postrojenjima iz 20. i 21. stoljeća, korisno je ukratko se osvrnuti na povijest zagađivanja olovom.

Taj se otrovni metal upotrebljava stoljećima u najrazličitije svrhe. Rudnici srebra sadrže i olovo, jer rude koje se kopaju ne sadrže čisto srebro nego i značajne količine olova. Slično tome, u procesu dobivanja i drugih metala otpuštaju se značajne količine olova u atmosferu. Već u rimsko doba, prije 3000 godina ljudi su bili izloženi česticama olova i to se nastavilo do današnjih dana. Dokaz su arheološke studije koje daju uvid u procese kroz povijest

dok tresetišta sadrže stvarni ključ za dešifriranje povijesti, pa i za nepovoljne događaje kao što je zagađivanje metalima.

U srcu švicarskih planina kod Etang de la Gruyere (ETG) nalazi se tresetište. U tom mirnom mjestu nalazi se nacionalni park i predstavlja jedno od najljepših predjela u Europi. Tu se također nalazi idealan arhiv za metale dospjele u tresetište iz atmosfere u posljednjih 15 000 godina.

ETG je ombrotrofno tresetište, što znači da je treset rastao na uzvisini, odnosno na brežuljku i svi metali koji se tu nalaze dospjeli su iz atmosfere, a ništa nije dospjelo iz zemlje. Na površini tresetišta nalazi se mahovina koja raspadanjem stvara glavni dio tresetišta deponirajući u svoj sadržaj i čestice iz atmosfere. Analizirajući jezgru uzetu iz tog ombrotrofnog tresetišta pomoću uzorkivača koji seže do dubine od 6,5 m, dobiva se podatak o deponiranju olova u različitim razdobljima života treseta. Vrlo često postavlja se pitanje kako se može sa sigurnošću tvrditi da izmjerene koncentracije olova u uzorku s određene dubine tresetišta predstavljaju pravu vrijednost u određenom odsječku vremena kao i pitanje da li olovo tijekom vremena mijenja položaj u tresetištu. Odgovarajući na ta pitanja, direktor Institute of Environmental Geochemistry s University of Heidelberg Bill Shotyk, koji vodi ta istraživanja priznaje da na početku, pregledom prvih nalaza, nije vjerovao da se dobiveni rezultati mogu uzeti kao arhiva naslaga olova.

Međutim, kad su rezultati bili završeni, počeo je shvaćati da ono što je izašlo na vidjelo, nasuprot prvom instinktu, predstavlja odličnu i pravu sliku taloženja olova tijekom godina. Vrlo prirodni uvjeti koji vladaju u ombrotrofnom tresetištu zadržali su čestice olova vezane i imobilizirane upravo na mjestu gdje su jednom dospjele. Razlog imobilnosti olova još nije u cijelosti poznat i Shotyk ima hipotezu da su tresetišta ispunjena vrlo velikim organskim molekulama, uglavnom koloidne prirode, koje s olovom ili nekim drugim metalom sadržanim u česticama prašine dospjele u taj medij stvaraju komplekse. Na taj je način metal zarobljen i onemogućen za pomicanje u prostoru, čak i za vrijeme kiša, poplava i isparavanja jer su te organske molekule i njihovi kompleksi preveliki za pomicanje. Bez obzira je li ta hipoteza točna, ostaje činjenica da je olovo imobilizirano u slojevima tresetišta i može se uzeti kao arhiva.

Ombrotrofna tresetišta razlikuju se od ostalih tipova močvara jer imaju kisela svojstva. Tresetišta su puna organskih kiselina pa hranjive tvari koje tamo dospijevaju samo iz zraka ne sadrže mineralne tvari koje bi ih mogle neutralizirati, dok u drugim tipovima močvara poplavama dospijevaju mineralne tvari koje ih neutraliziraju. Prema tome, kisela tresetišta upućuju na zaključak da je atmosfera jedini medij putem kojeg minerali dospijevaju u ta područja, pa zajedno s imobilizacijom olova pruža informaciju o količini olova koja je bila prisutna u trenutku ulaska u život tresetišta.

Analiza jezgre tresetišta

Računanje zagađenja metalom u tresetištu u odsječku vremena vrlo je precizan analitički posao. Jezgra se vrlo oprezno uzorkuje pomoću uzorkivača u obliku cijevi i odmah zamrzava na mjestu uzorkovanja, prenaša se u "čiste laboratorije" i reže na kriške debljine 1 cm koje se suše i nakon toga analiziraju. To je zahtjevan postupak u kojem se onečišćenje uzorka mora izbjeći pod svaku cijenu. Rezanje započinje uklanjanjem vrha uzorka s posebnim rezačem načinjenim iz titanija koji se prethodno čisti rigoroznim postupkom. U ranijim istraživanjima upotrebljavao se obični nož za kruh, pa je nažalost ta tehnika mogla utjecati na kvalitetu rezultata. Međutim, u novije je vrijeme tehnika uzimanja i priprema uzorka poboljšana, pa se rezultati dobiveni duž uzorkovane jezgre tresetišta mogu razlikovati, s obzirom na procjenu vremena taloženja, za jednu godinu. Koncentracije olova neposredno se mjere pomoću XRF spektroskopije, a različiti izotopi olova mjere se uz primjenu izuzetno osjetljive i točne metode masene spektrometrije, posebno ICP-MS metodom.

Kad je analiza sadržaja olova u uzorku završena, različiti izotopi tog metala i njihov odnos ukazuju na izvor zagađenja jer olovo iz

različitih izvora kao što su na primjer saharski pijesak ili benzin ima različit izotopni sastav. Tako na primjer litogeno olovo ili olovo iz prašine u zemljinoj kori ima dobro definiran omjer izotopa $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ i $^{208}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ isto kao i olovo antropogenog porijekla. Na temelju toga Shotyk procjenjuje o udjelu olova prirodnog i onog dospjelog u okoliš ljudskim djelatnostima.

Najmanji omjer izotopa olova $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ odgovara najvećem udjelu olova iz benzina i taj se pik vrijednosti pojavio 1979. godine nakon čega se počeo upotrebljavati bezolovni benzin promijenivši omjer izotopa.

Međutim, postalo je jasno da bez obzira na činjenicu što je benzin s olovom bio glavni zagađivač atmosfere, većina šteta već je bila učinjena prije široke primjene tog energenta. Najveće koncentracije olova prirodnog porijekla neđene su oko 1954. godine, dakle nešto prije donošenja zakona o čistom zraku uvedenog u Velikoj Britaniji 1956. godine. Poslije toga koncentracije olova su se smanjivale, a posebno je to bilo vidljivo poslije 1979. godine. Prema analizi omjera izotopa glavni izvor zagađivanja olovom 1954. godine bio je ugljen. Iz toga može proizaći da kao glavnog krivca treba optužiti ugljen, a ne automobile. Međutim, nema sumnje da je benzin s olovom kao glavni izvor zagađivanja bio sustavno prešućivan, što se može pripisati politici i općem pogledu na tu problematiku. Političari moraju razumjeti da je benzin s olovom samo dio priče o zagađivanju olovom, a nikako cijela priča, niti da je ta priča završila. Na primjer, kumulativni nalaz antropogenog olova pokazuje da se u Švicarskoj 75 % olova već nalazilo u tresetištu do vremena kad se benzin s olovom počeo upotrebljavati (1947. godine). Na temelju tih pokazatelja Shotyk zaključuje da je olovo jedan od metala koji se danas može ispitivati u okolišu baš zato jer smo emisijom tog metala u velikoj mjeri utjecali na geokemijske cikluse u okolišu. Smatra također da je povoljno što se olovo može pratiti ispitivanjem njegovih izotopa te se pita kakvo je značenje tih nalaza za postojeću zdravstvenu sliku ljudi i zaključuje da se ta pitanja moraju ponovno evaluirati.

Ispitivano tresetište u Švicarskoj nalazi se u zemlji gdje je zrak relativno čist, pa se Shotyk sa zebnjom pita kolike se koncentracije olova moraju nalaziti u drugim područjima kao što su na primjer tresetišta u gradovima Londonu i New Yorku.

Već je 1960. godine Clait Patterson iz Caltecha (SAD), pokušavajući odrediti starost tla ispitivanjem meteorita uz primjenu izotopa olova, ukazao na zagađenje tim metalom i istaknuo da je područje od južnog Pacifika do Grenlanda kontaminirano industrijskim olovom te je predložio zabranu upotrebe olova.

Smjerovi ispitivanja

Srebro, kadmij, živa, talij, olovo i antimon omiljeni su metali za proučavanje trendova antropogenog zagađivanja metalima. Skandij, titan i cirkonij također su zanimljivi jer su dobri indikatori taloženja prašine. Na primjer, može se mjeriti stopa akumulacije skandija i pokazati koliko se prašine skupljalo na površini tresetišta. Pokazano je da stopa akumulacije skandija raste. Skandij nije povezan s antropogenim zagađivanjima, pa je koristan kao referentni element iz kojeg se može vidjeti koliko se "prirodne" prašine taložilo. Selen i brom također se uzimaju kao referentni elementi i korisni su kao indikatori koncentracija morskog aerosola.

Poslije olova najispitivaniji element u tresetištima je živa, koja je poznata po svom štetnom djelovanju na zdravlje. Zabrinutost zbog visokih koncentracija žive u uzorcima kose stanovnika udaljenih otoka Faroe potaknula je različita ispitivanja tog metala. Na tim otocima izvor žive djelomično se nalazi u prehrani koja se često temelji na mesu i salu kitova, gdje se živa obično i nakuplja. Međutim, pronaći kako i gdje živa ulazi u hranidbeni lanac nije jednostavno. Neki misle da je ta živa vulkanskog porijekla, ali priča o tresetištima upućuje na drugačiji scenarij.

Potaknut da pronađe izvor visokih koncentracija žive koja je kao zagađivalo izmjerena u vlasištu stanovnika otoka Faroe, suradnik Shtyka Nikolas Givélet ispitivao je akumulaciju žive u lokalnom tresetištu i utvrdio da je koncentracija žive antropogenog porijekla

u okolišu znatno veća nego se do sad vjerovalo. Također je pokazao da se maksimalne vrijednosti antropogene žive u povijesti podudaraju s najvećim koncentracijama antropogenog olova (1954.), što ponovno na optuzeničku klupu stavlja ugljen upotrebljavan kao energent. Još veću zabrinutost izazvali su rezultati ispitivanja jezgri tresetišta u Kanadi, na Grenlandu i ETG-u, koji su pokazali da su dosadašnji rezultati o prirodnoj stopi akumulacije žive podcijenjeni za faktor 5. Značenje tog otkrića je ogromno – zagađenje živom na globalnom planu znatno je veće nego se prije mislilo. Ti nalazi ističu također da je značenje zakonske regulative za ograničavanje zagađivanja živom jednako ozbiljno.

Uzimajući tresetišta širom svijeta kao arhive zagađenja metalima, Shotytk je sa suradnicima napravio dobar posao otkrivajući onečišćenja u okolišu ljudskim intervencijama. Učinili su još jedan korak dalje tvrdeći da nema sumnje da je tresetište ujedno i arhiva klimatskih promjena te smatraju da će analizama tresetišta širom svijeta na vidjelo izaći gdje i u kojoj mjeri su ljudi izmijenili planet. Ako budemo imali sreće, naučit ćemo pravu lekciju iz tresetišta prije nego bude prekasno.

U članku se poslije nekoliko citiranih radova piše i o mjerenju metala kao i o antimonu kao zadnjem razbojniku u okolišu.

Mjerenje sadržaja metala

Andriy Cheburkin s Institute of Environmental Geochemistry s University of Heidelberg iz Njemačke stručnjak je za mjerenja različitih metala u tresetištu i sam je izgradio XRF uređaj (X-ray fluorescence spectroscopy).

Njegov je jednostavni mjerni sustav nedestruktivan, specifičan i mjeri vrlo niske koncentracije metala. U instrumentu se nalazi zakrivljeni kristal LiF za fokusiranje monokromatske zrake u malu točku. Pojedinačno zrnice prašine može se mjeriti izravno i nije potrebna posebna priprema uzoraka. Cheburkin je pokazao da pomoću izgrađenog instrumenta može obavljati visokokvalitetna mjerenja elemenata koji se nalaze u tresetištu.

Druga glavna metoda za mjerenje metala je masena spektrometrija (MS). Michael Krachler s istog instituta također je sam napravio instrument visoke osjetljivosti uz koji ima i vodeći instrument (ICP) MS, koji je nedvojbeno najbolji za tu vrstu analiza, ukoliko se pravilno s njim rukuje. Visoka razina osjetljivosti znači da se mogu odrediti koncentracije olova od 0,06 ppt. U tim je eksperimentima problem zagađivanja vrlo velik, pa se cjelokupni rad odvija u posebnim "čistim sobama" izgrađenim u Heidelbergu. Krachler je poboljšao sve aspekte analitičkih postupaka i učinio je poboljšanja gdje god je bilo moguće te je dosegao tako visoke razine osjetljivosti.

Škodljivi antimon u okolišu

Antimon je deset puta toksičniji za ljude nego olovo i dva puta više od arsena. To nažalost nije bilo poznato u prošlosti jer se taj element upotrebljavao u medicini od biblijskih vremena te se široko primjenjuje u bojama, za pigment "napuljsko žuto". Također, postoji sumnja da je Mozart umro od trovanja antimonom.

Antimon se i danas upotrebljava u baterijama za automobile, u streljivu, u sredstvima za sprečavanje širenja požara te kao katalizator u proizvodnji plastičnih boca za piće.

Taloženje u okolišu tog neugodnog metala do danas se jedva istraživalo sve dok Shotytk sa suradnicima nije započeo s ispitivanjima, pa se može očekivati još jedna lijepa prljava priča.

Prema ispitivanjima provedenim u prošlosti omjer atmosferske emisije na globalnoj skali antropogenog prema litogenom antimonu je 1 : 1. Prema Shotytku to znači da je antropogeni utjecaj prevelik. S druge strane, novi rezultati ispitivanja tresetišta u ETG-u priču su učinili još gorom. U površinskom sloju tresetišta napravljena je usporedba sa skandinavima pa je iz omjera izračunato koliko je prisutno prirodnog antimona a koliko onog antropogenog porijekla. Računi su pokazali da je većina antropogenog porijekla!

Shotytk smatra da su prirodne koncentracije antimona precijenjene za faktor 10, što bitno mijenja već navedeni omjer 1 : 1.

Mjerenja su pokazala podudaranje s olovom, što ima jednostavno objašnjenje jer olovna ruda sadrži i antimon, pa u preradi dolazi i do emisije antimona. Sva ova pitanja zagađivanja antimonom zabrinjavaju Shotytku, koji se pita do koje mjere smo do sad štetno djelovali na okoliš, pa je organizirao međunarodnu znanstvenu radionicu posvećenu antimonu koja će se održati u Heidelbergu tijekom ove godine.

Hoće li Velika Britanija ostvariti zadane ciljeve? Očekivane promjene uvjeta u atmosferi

U publikaciji Chemistry World (prije Chemistry in Britain), (listopad 2004.) objavljen je članak u kojem se citira voditelj grupe za kvalitetu zraka iz državne institucije "Department for Environment Food and Rural Affairs" (Defra) Mike Pilling koji smatra da Velika Britanija neće ostvariti ciljeve koje je postavila Europska unija za smanjenje zagađenosti zraka.

Pilling je kemičar, koji se na University of Leeds bavi istraživanjima atmosfere i direktor je odijela Nerc Centres for Atmospheric Science: "Distributed Institute for Atmospheric Composition" (Diac). Na manifestaciji British Association for the Advancement of Science: Festival of Science, održane u Exteru istaknuo je taj problem kazavši da su koncentracije ozona, NO i čestica u troposferi previsoke.

Prema procjenama, za vrijeme toplinskog vala kao posljedice promijenjene kvalitete zraka, koji je pogodio Veliku Britaniju 2003. godine smrtno je stradalo 700 ljudi. Klimatski uvjeti bili su također povezani s emisijom izoprena, koji vrlo brzo reagira s dušikovim oksidima stvarajući ozon. Izopren emitira široko lisnato drveće kod temperatura viših od 30 °C i prema Pillingu utjecat će snažno na promjenu atmosferske kemije u sljedećih 60–70 godina. Slično se događa u SAD-u za vrijeme snažne vegetacije i visokih temperatura, ali je ta pojava 2003. u Velikoj Britaniji bila znatno izraženija.

Povratno, taj proces emisija pratit će hlađenje stratosfere, što će utjecati na kemijske reakcije i porast ozona u tim višim djelovima, što je povoljan proces. Međutim, povećanje sadržaja ozona u troposferi uz površinu Zemlje je nepovoljno. Također je nepovoljno premještanje ozona iz stratosfere u niže slojeve, u troposferu.

Pilling priznaje da je sadržaj dušikovih oksida i čestica u opadanju te da je kvaliteta zraka poboljšana, ali usprkos tome ciljevi EU neće se moći ostvariti. Ljudsko zdravlje dalje će se narušavati: trenutno je promjer čestica u zraku 10 μm , ali se sa smanjivanjem veličine škodljivost za zdravlje povećava. Postavljeni cilj o česticama promjera 2,5 μm nije postignut.

Budući da je Pilling uključen u procese formuliranja politike kao i u aktivnosti u Defri i Diacu, impresioniran je usmjerenjem Defra na poboljšanje kvalitete zraka temeljene na čuvanju ljudskog zdravlja. Međutim, njegove aktivnosti nisu usklađene s dnevnim zaposlenjem kao kemičara i istraživača jer kroz te aktivnosti pokušavaju empirijski predvidjeti koje će se koncentracije dušikovih oksida, čestica i ozona nalaziti u zraku i to je vrlo kompleksan problem. S druge strane kod utvrđivanja zakona ne mogu se čekati konačni odgovori. Kao znanstvenik Pilling kaže da su do sad otkrili toliko da razumiju što se događa, a za dugoročnija razmišljanja mora se napraviti model koji će osigurati saznanja o tome što se sve mora učiniti da bi se poboljšala kvaliteta zraka i usporila promjena klime.

Odgovornost za smanjenje emisije leži na industriji, ali i na cjelokupnom stanovništvu Velike Britanije. Mora se postići ravnoteža između cijene koju treba platiti i željenog poboljšanja kvalitete zraka jer bi cijena za stanje bez emisije zagađivala bila prevelika.