

gao pomoći pri sintezi novih antibiotika, jer velik broj važnih antibiotika pripada skupini poliketida. I. J.

Aminokiseline iz metanola

U većini fermentacijskih procesa za proizvodnju aminokiselina sudjeluju Coryne bakterije. Posve drugim putem su se uputili znanstvenici na University of Minnesota, SAD. Oni su otkrili da soj bakterija *Bacillus methanolicus* sintetizira aminokiseline ako se hrani metanolom i inkubira na 50 °C. Ako se nakon proizvodnje aminokiselina kulturni medij jednostavno osuši, dobiva se materijal koji se može izravno upotrijebiti kao aditiv u krmnim smjesama. I. J.

Proizvodnja karbonskih kiselina

Pri fermentativnoj proizvodnji karbonskih kiselina (npr. mliječna kiselina) gotovo polovica proizvodnih troškova otpada na odjeljivanje proizvoda. Po mišljenju stručnjaka na Sveučilištu Ankara, Turska, jednim trikom može se odjeljivanje ekstrakcijom učinkovitije provesti. Dodavanjem amina nastaju kompleksi s proizvodima koji se bolje otapaju u organskim otapalima za ekstrakciju od proizvedenih karbonskih kiselina. Radi zaštite mikroorganizama od toksičnih otapala oni se imobiliziraju u gel peletima kalcijevog alginata. I. J.

Drugo rješenje za problem odjeljivanja predlažu znanstvenici sa Sveučilišta Huelva, Španjolska. Oni predlažu vođenje reakcije u trofaznom sustavu sa šupljim vlaknima. Porozne membrane modula odjeljuju vodenu fazu s mikroorganizmima od organske faze, ali dopuštaju da proizvod difundira na organsku stranu. Organski dio u trećoj fazi procesa cirkulira u spremnik s miješanjem koji sadrži vodenu alkalijisku otopinu u koju prelazi proizvod. I. J.

Aldehidi iz karbonskih kiselina

Bakterijski enzim, aril-aldehid-oksireduktaza, reducira organske kiseline u odgovarajuće aldehide. To je reakcija koja bi mogla

postati komercijalno interesantna. Takav proces su patentirali izumitelji s University of Iowa, SAD. Oni su upotrijebili spomenuti enzim za proizvodnju vanilina iz vanilinske kiseline. To je vrlo jednostavan proces koji je atraktivna alternativa uobičajenim postupcima pripreme omiljenog vanilina kao aditiva za aromu proizvoda. I. J.

Ekološki primjerena ionska tekućina

Kemičari na University of Alabama, SAD, pokazali su da je ionska tekućina, koja se smatra uobičajeno hidrofobnom, topiva u ekološki primjerenom vodenom sistemu otapala. Ionska tekućina, 1-butil-3-metilimidazol heksafluorofosfat, u potpunosti je mješljiva s vodenim etanolom kad je molarna frakcija etanola između 0,5 i 0,9. Ionska tekućina može se regenerirati destilacijom azeotropa voda/etanol ili promjenom sastava otopine u dvofazni sustav. Ovakvi spojevi su nehlapiva otapala i moguća zamjena za nepoželjne hlapive organske supstancije koje se upotrebljavaju za razdvajanje smjesa tekuće/tekuće i pri procesima ekstrakcije. Do sada je postojao problem uklanjanja hidrofobnih ionskih tekućina s površina, reaktora, nosača katalizatora i proizvoda kao polimera bez upotrebe hlapivih organskih spojeva kao sredstva za čišćenje. I. J.

Gljivica razgrađuje toluen

Istraživači na Sveučilištu u Mexico City, Mexico, utvrdili su da gljivica *Scedosporium apiospermum* može izdvojiti toluen iz izlaznog zraka. Gljivicu su izolirali iz biofiltra koji je dulje od šest mjeseci radio s toluenom. Radi testiranja mikroorganizam je uzgojen u bioreaktoru na podlozi iz vermikulita i aktivnog ugljena. Pokusi su izvedeni sa strujom zraka koja je sadržavala 6 g/m³ toluena, pri čemu je mikroorganizam razgradio 98 % toluena. I. J.

zaštita okoliša

Uređuje: Vjeročka Vojvodić

Nedoumice oko koeficijenta raspodjele oktanol/voda (K_{ow})

Sumnje u kvalitetu temeljnih fizikalno-kemijskih podataka za hidrofobne organske spojeve mogu obezvrjediti mnoge dosadašnje modele i procjene učinjene u okolišu

Procjene rizika u okolišu, modeli koji opisuju sudbinu i transport te smjernice vezane za kvalitetu sedimenata mogu biti na klimavim temeljima zbog toga što neki temeljni podaci koji su nužni za predviđanje sudbine zagađivala sadrže velike pogreške. Te su ocjene poslije detaljnih ispitivanja iznijeli fizikalni kemičari Jamesa Pontolillo i Roberta Eganhouse iz United States Geological Survey (USGS). Drugi znanstvenici su potvrdili da to nije novi problem i smatraju da ta činjenica bitno ne utječe na modele niti na odluke vezane za okoliš donesene na temelju tih modela.

U izvještaju USGS-a tvrdi se da postoji alarmantna razina nesigurnosti u podacima za koeficijente raspodjele oktanol/voda ($K_{ow,s}$) i topljivost u vodi ($S_{w,s}$) za stari proizvod insekticid DDT i njegov primarni metabolit, DDE. Obično se navedene varijable

u izvještajima nalaze u logaritamskoj formi. U 700 detaljno pregledanih znanstvenih publikacija iz razdoblja 1944.- 2001. autori Pontolillo i Eganhouse pronašli su varijacije veće od 4 reda veličine, bez tendencije povećanja pouzdanosti s vremenom. Zaključili su da je pouzdanost cjelokupne baze podataka za $K_{ow,s}$ i $S_{w,s}$ pod upitnikom i vjeruju da su ti problemi vjerojatno indikativni za literaturu o hidrofobnim organskim spojevima.

Nedoumice su uglavnom usmjerene na kvalitetu rezultata K_{ow} kao i na ulogu toga koeficijenta u znanstvenom pristupu okolišu. Koeficijent K_{ow} ključni je parametar za ispitivanje toksičnosti, bioakumulacije i sorpcije na krutine i sedimente na "maloj skali ispitivanja", kao što je na primjer ispitivanje zagađenja porne vode u sedimentima te na "velikoj skali", kao što je globalni transport nerazgradljivih organskih zagađivala. Agencije za okoliš u SAD-u, Europi i Japanu za nove kemikalije koje se javljaju na tržištu zahtijevaju neposredno mjerenje koeficijenta K_{ow} ili izračunavanje odnosa između kvantitativne strukture i aktivnosti (engl. kratica: QSAR) prema Albertu Leu, stručnjaku s Pomona Collega u Kaliforniji koji je jedan od glavnih znanstvenika u BioByte korporaciji gdje je osmišljen software za ispitivanje fizikalno-kemijskih svojstava kemijskih spojeva s vrlo širokom bazom podataka takvih mjerenja.

Tvrđnje koje dolaze iz USGS-a posebno su važne jer su putem Ureda za upravljanje i proračun Bijele kuće u SAD-u propisana nova uputstva o kvaliteti podataka. Glavni je cilj uputstava ustanoviti standarde za znanstvena ispitivanja i za rezultate koji trebaju biti temelj pri donošenju zakona i utvrđivanja politike veza za okoliš. Premda se agencije za okoliš još uvijek bore s poteškoćama oko interpretacije i ugradnje novih uputstava, neki promatrači smatraju da nesigurnosti otkrivene u izvještaju USGS-a neće moći podnijeti presedan ponovnog ispitivanja.

Znanstvenik Frank Wania s University of Toronto koji se bavi pitanjima okoliša smatra da je K_{ow} izuzetno važan i navodi vrlo jednostavan kriterij prema kojem se K_{ow} uzima kod odlučivanja da li se neka kemikalija bioakumulira u tolikoj mjeri da se može smatrati nerazgradljivom. Razlika između 4 i 5 (log) K_{ow} može utjecati na odluku da se neka kemikalija klasificira kao zagađivalo.

Savjetnik za pitanja okoliša Peter Chapman iz Vancouvera (Kanada) smatra da većina znanstvenika koji spremno uzimaju dostupne baze podataka s fizikalno kemijskim svojstvima uglavnom nije svjesna veličine problema. Kazao je također da, usprkos tome što su eksperti koji ispituju sudbinu i transport hidrofobnih organskih kemikalija postali svjesni problema i pri procjenama uzimaju u obzir samo odabrane podatke iz baze podataka ili primjenjuju "vjerojatnost procjene", nije riješen temeljni problem, efikasnost je sporna i, na kraju, podaci nisu općenito primjenjivi u objavljenoj literaturi.

Međutim, drugi se znanstvenici ne slažu o tome da li nesigurnosti postoje i da li su signifikantne. Leo smatra da su autori studije Pontolillo i Eganhouse korektno zaključili o S_w dok za K_{ow} zadržavaju dobru obavijest i smatra da nesigurnosti koje citiraju zapravo ne postoje. Don Mackay s Trent University iz Kanade, koji se smatra ocem modeliranja sudbine i transporta zagađivala, također ima to stajalište i navodi da je, naravno, bolje imati dobre rezultate nego loše, ali vjeruje da je prilično mala vjerojatnost da zbog toga u procjeni rizika može biti donesena kriva odluka. Umjesto toga, važna je relativna razina rizika, pa će možda jedna procjena s 10 % vjerojatnosti predvidjeti neki događaj, a on će se dogoditi s 30 % vjerojatnosti.

Tri brige

Da bi se procijenilo zbog čega se eksperti ne slažu oko toga koliko je bitna točnost dostupnih podataka za K_{ow} , prvo se mora pregled USGS-a razbiti na tri dijela:

- pitanja oko K_{ow}
- pitanja izravno pregledane literature
- kompilacija tih podataka koji su za mnoge znanstvenike "biblijski podaci".

Praktično svi intervjuirani povodom tog članka složili su se oko nepouzdanosti podataka za S_w zbog toga što ne postoje dovoljno dobre analitičke metode i zbog toga jer QSAR program nije uspješno obavio posao. U studiji USGS-a ističe se da za K_{ow} postoje ogromne pogreške u objavljenim rezultatima i referencijama, originalna mjerenja slabe su kvalitete ili sadrže procedure koje su slabo dokumentirane.

Mjerenje tog parametra samo izgleda jednostavno i suprotno tome vrlo je zahtjevno. Nakon kratkog stajanja mješavina vode, oktanol i kemikalije koja se ispituje analizira se tako da se u obje faze mjeri koncentracija zagađivala i pri tome se kao analitička metoda najčešće primjenjuje plinska kromatografija. U novije se vrijeme primjenjuje tehnika sporog miješanja. Prema J. Tollu s Utrecht University iz Nizozemske, koji je nedavno završio međulaboratorijsku interkalibraciju za određivanje K_{ow} visoko hidrofobnih organskih tvari, najbolja mjerenja, uz primjenu sporog miješanja za DDT, za K_{ow} dala su rezultate 6,91 i 6,22. Međutim, Eganhouse, Pontolillo i mnogi drugi znanstvenici pri-

govorili su da samo dvije dobro dokumentirane vrijednosti s puno rasipanja, ipak nisu dovoljno dobre.

Drugi se nisu složili a Leo je komentirao da to rasipanje vrijednosti nije važno za procjene rizika u okolišu. Zapitao je što je to modelirana vodena faza u okolišu. Tako se na primjer u vodi rijeke Mississippi nalaze suspendirane tvari na koje će se DDT adsorbirati i učiniti ih manje lipofilnim nego što je slučaj pri rezultatu mjerenja uz primjenu postupka polaganog miješanja.

Obnavljanje podataka

Pontolillo i Eganhouse počeli su kontrolirati dostupne vrijednosti za K_{ow} i S_w za DDT i DDE dok su vršili istraživanja sudbine tih zagađivala u sedimentima u zaljevu Palas Verdes, na jugu Kalifornije. Očekivali su da će studije koje su izvještavale o fizikalno-kemijskim svojstvima biti vrlo dobro dokumentirane budući da DDT ima dugu povijest, a raširenost primjene i izazvani biološki efekti dobro su poznati. Vrlo iznenađeni, znanstvenici u USGS-u otkrili su da njihove tvrdnje ne mogu biti netočnije.

U istraživanjima koja su trajala dvije godine pregledali su više od 700 publikacija uključujući i baze podataka, priručnike, revijske članke i bibliografije. Pregledali su i računalne baze putem Chemical Abstracts Search Service Indexa (CASSI) kao i dostupne internet stranice.

Nalazi pretraga bili su iznenađujući. Postotak originalnih podataka za K_{ow} i S_w za DDT i DDE u literaturi i knjigama smanjivao se s vremenom i u većini pregledanih novih publikacija za razdoblje 1994.-1997. originalni podaci činili su samo 6 %-26 % od ukupno objavljenih podataka. To znači da su se isti podaci ponavljali i citirali kao originalni, a zapravo nisu bili. Tako su na primjer rezultati mjerenja objavljeni 1967. mogli biti citirani 1970., 1972. i 1975. Prilikom popisivanja ta tri zadnja rada moglo se zaključiti, ako su rezultati prezentirani kao novi podaci, da su tri nezavisna istraživača dobila iste vrijednosti. Takvi su rezultati s vremenom postali "Biblija" s velikim autoritetom. Vrhunski istraživači ipak su shvatili da s nekim brojkama ima problema, ali mnogi koji se bave pitanjima okoliša nisu došli do te spoznaje.

Neki od modelara koji su bili upitani za mišljenje rekli su da ponavljanje i prepisivanje rezultata vodi do velikih pogrešaka, te su izračunali nesigurnost podataka za koeficijent raspodjele oktanol/voda za hidrofobne organske spojeve primjenjujući vjerojatnost procjene rizika. Drugim riječima, za kompilaciju su uzeli raspodjelu vrijednosti. Prema Robertu Huieu, voditelju grupe za eksperimentalnu kinetiku i termodinamiku iz Državnog instituta za standarde i tehnologije (eng. kr.: NIST) u Gaithersburgu (Md.), to je gore od prevare jer vrijednosti dobivene kompilacijom uključuju i višestruko objavljena mjerenja a ne originalne rezultate. Dodao je na kraju da puno pregledavanja literature na kraju ipak ne pokazuje koji su podaci samo ponovljeni citati iz ranijih radova.

Međutim, Mackay, čija se kompilacija vrlo često primjenjuje kazao je da taj posao neće zaživjeti ukoliko se svi rezultati budu morali vraćati natrag u originalne izvore i usporediti s analizama USGS-a. Smatra da je njihov izvještaj vrlo koristan, ali traži godine pretraživanja starih podataka. Nažalost, postoji tisuću spojeva u tim pregledima i nitko nema toliko vremena da učini detaljna istraživanja za sve spojeve.

Postoji slaganje da su nalazi Pontolilloa i Eganhousea iznijeli na vidjelo nedostatke koji mogu štetiti znanosti o okolišu i postoji svijest o nužnosti postojanja dobrih, pouzdanih podataka i takav je pristup vjerojatno najjeftiniji i najmanje je publicira. Za rješavanje problema recenzenti radova u prvom redu moraju biti nepopustljivi. Po pitanju kvalitete podataka svi moramo biti nepopustljivi.

Postupak miješanja, a ne mućkanja

Poslije sortiranja svih rezultata kemičari USGS-a rekli su da se provjerljivi, originalni objavljeni rezultati za DDT i DDE sastoje od 100 K_{ow} vrijednosti, i to 64 za DDT i 36 za DDE. Rezultati se međusobno razlikuju za dva do četiri reda veličine i postoji slaba indikacija da je nepouzdanost tih mjerenja otklonjena u posljednjih 50 godina. Prema autorima, posljedica prakse upotrebe neprovjerenih fizikalno-kemijskih podataka je nepouzdanost i netočnost. Čak i vrijednosti K_{ow} koje se preporučuju u pregledu razlikuju se za dva reda veličine (za DDT nalaze se u rasponu od 4,9–6,9 i za DDE u rasponu 4,3–7). Prema znanstvenicima USGS-a, to nameće potrebu da se vrijednosti izaberu nešto jednostavnije, ali ne više na temelju pouzdanosti, nego na temelju pažljivog odabira.

Uzimajući sustav evaluacije podataka koji nameće pouzdanost znanstvene literature u smislu kvalitete analitičkih, eksperimentalnih i statističkih podataka, znanstvenici USGS-a našli su da 95–100 % literaturnih baza podataka pruža vrlo malo informacija, pa se ne mogu evaluirati. Zapravo je nađen samo jedan međulaboratorijski eksperiment za usporedbu rezultata određivanja K_{ow} za DDT i DDE.

Dominik DiToro, poznati ekspert za metode monitoringa kvalitete voda i jedan od suradnika američke Agencije za okoliš (EPA), važan za utvrđivanje kriterija za kvalitetu sedimenata, nazvao je probleme zbog nepouzdanosti podataka K_{ow} starom pričom. Komentirao je primjenu metode strukturne aktivnosti za izračunavanje K_{ow} dok je David Mount, voditelj ekotoksikološkog odjela Agencije za okoliš otišao korak dalje rekavši da su dobri podaci dostupni ako se zna gdje ih potražiti. EPA je zbog kvalitete sedimenata provela recenziju K_{ow} vrijednosti i pronašli su zadovoljavajuće rezultate.

Slabi rezultati

Da li će upućeni i obrazovani znanstvenici koji se bave okolišem vjerovati da je nepouzdanost podataka o koeficijentu oktanol/voda velika, svodi se na razlike između onih koji vide nepouzdanost u promjenjivosti kao problem koji se može riješiti usput te na one koji to vide kao problem koji utječe na temelje znanosti o okolišu. S te točke gledišta niti jedna grupacija ne može kvantificirati učinak tih nepouzdanosti.

Stephan Stein, direktor odjela NIST-e za fizikalno-kemijska svojstva kaže da je koeficijent oktanol/voda kao podatak siromašan i niti jedna veća organizacija ne brine se za te podatke. Podaci o atmosferi pomno se kontroliraju u organizaciji NASE i znanost o okolišu treba nešto slično.

Riječi jednog znanstvenika tijekom rasprave o K_{ow} bile su da će u savršenom svijetu sve to biti moguće i nastavio da je NASA kao Rolls Royce, a znanost o okolišu kao stari kamion. Mora se učiniti sve što je moguće s onim što nam stoji na raspolaganju. Ipak, nova legislativa treba potaknuti federalne agencije na bolje mjerenje K_{ow} za hidrofobne organske spojeve. Do tada, znanstvenici moraju dva puta promisliti o podacima koje koriste.

(Izvor: Environmental Science and Technology, 1. studeni 2002.)

Novosti s interneta

Od rujna 2002. IWA publishing (web adresa: www.iwapublishing.com) objavljuje izvještaje Water Environment Research Foundation Reports.

Organizacija Water Environment Research Foundation (WERF) neprofitna je organizacija koja osigurava sredstva i vodi ispitivanja kvalitete vode za svoje korisnike putem različitih javnih i privatnih partnerstva između gradskih službi, korporacija, akademija, industrije i federalne vlade. Korisnici WERF-a su gradske službe za pitke vode i za otpadne vode, industrijske korporacije, poduzeća za projektiranje uređaja za zaštitu okoliša i druga koja dijele obavezu za pronalaženje rješenja za opskrbu kvalitetnom pitkom vodom. Dok WERF koordinira sve aktivnosti i vodi svaki istraživački projekt, istraživači dolaze iz individualnih organizacija, ponajprije iz gradskih službi za pitke i otpadne vode, s raznih sveučilišta, industrijskih organizacija, komercijalnih poduzeća, državnih laboratorija.

Za osiguranje objektivnosti osnovano je nezavisno, savjetodavno tijelo sastavljeno od priznatih stručnjaka i inženjera koji pomažu kod istraživanja, pregledavaju studije i obavljaju recenzije.

Lista s naslovima do sad objavljenih izvještaja, kao i onih koji će uskoro biti objavljeni nalazi se u prilogu. Izvještaji su dostupni na gore navedenoj web adresi.

Objavljeni izvještaji

Field Validation of Biokinetic Coefficients for Degradation of Organic Compounds

Evaluating Risks and Benefits of Soil Amendments used in Agriculture

Best Practices for the Treatment of Wet Weather Wastewater Flows

Sensing and Control Systems: A Review of Municipal and Industrial Experiences

Developing Protocols for Measuring Biosolids Stability

Assessment of Technologies for Screening, Floatable Control, and Screenings Handling

Characterizing Forms, Solubility, Bioavailabilities and Mineralization Rates of Phosphorous in Biosolids, Commercial Fertilizers and Manures (Phase I)

Izvještaji koji će se uskoro objaviti

Chemical Frequency, Magnitude and Duration v.s. Ecological Impact

Development of a Water Quality Model to Support Newport Bay, California TMDL

Efficient Redundancy Design Practices for Wastewater Treatment Plants

Measuring Activated Sludge Influent Properties and Model Parameters

Navigating the TMDL Process: Listing and Delisting

Overcoming Molecular Sample Processing Limitations

Physical Effects of Wet Weather Flows on Aquatic Habitats

Sources of Cryptosporidium in Watersheds

Potpisom na adresi sign up to IWA Info Alert omogućava se primanje izvještaja putem elektronske pošte.