

# tehnološke zabilješke

Uređuje: Marija-Biserka Jerman

## Terapija Crohnove bolesti

Društvo za terapiju stanicama TxCell počinje s prvim kliničkim pokusima terapije Crohnove bolesti, teške upalne bolesti crijeva. Tehnologija se zasniva na otkriću posebne vrste imunih stanica, tzv. regulirajućih CD4-stanica ili T-stanica, koje kod normalne funkcije imunološkog sustava drže u ravnoteži T-efektore, koji uništavaju inficirane stanice, proizvode antitijela i potiču upalu. Kronične upalne bolesti, kao što su astma, multipla skleroza ili reumatoidni artritis, karakterizirane su hiperaktivnošću imunostava, koja je povezana s manjkom regulirajućih T-stanica na upalnom žarištu. Tako se došlo na ideju da se pacijentima izuzmu iz krvi regulirajuće T-stanice, koje se zatim uzgoje *in vitro* i ponovno unesu u organizam, kako bi se imunološki sustav ponovno doveo u ravnotežu. Na taj način bi se moglo postići izlječenje tamo gdje protuupalni lijekovi djeluju samo simptomatski. Sada stručnjaci ovu metodu žele primijeniti na tešku i rijetku Crohnovu bolest, koja se za sada može samo nedostavno tretirati. M.-B. J.

## Antidot za amonijak

Američka agencija FDA dala je tvrtki Ucylyd Pharma odobrenje za sredstvo Ammonul (smjesu natrijevog fenilacetata i natrijevog benzoata) za pomoćnu terapiju kod akutnog trovanja amonijakom i s time povezane encefalopatije kod pacijenata sa smetnjama ciklusa izmjene uree (UCD) zbog manjka enzima. Taj preparat uklanja amonijak direktno iz krvotoka te tako izbjegava prirodni način izlučivanja amonijaka koji je poremećen manjkom enzima. On se upotrebljava za tretman nesrećenih pacijenata kojim prijeti amonijačna kriza. Nuspojave terapije tim sredstvom su rijetke i mogu se očitovati povraćanjem, hiperglikemijom, hipokaliemijom, grčevima i psihičkim smetnjama. M.-B. J.

## Porozni nosači za katalizatore

Svojstva nosača katalizatora mogu biti odlučujuća za učinkovitost nanosenih katalizatora. Mnoge vrste katalizatora nanose se na krutine u obliku praha, strugotina ili drugih malih komadića. Neki se talože na površinu monolitnih keramičkih materijala. Istraživači s Delft University of Technology u Nizozemskoj i tvrtke Dow Chemical priredili su monolitne nosače od nove mulitne (smjesa aluminijevog i silicijevog oksida) keramike, koju proizvodi Dow. Ta keramika dvostruko je poroznija od konvencionalnog kordierita (magnezijev silikat) i ima otvorenu strukturu velikih pora mikrometarskih dimenzija, koja se može podesiti za vrijeme sinteze. Nova mulitna keramika pokazala se u test-reakcijama s imobiliziranim enzimima djelotvornijom od uobičajenih kordieritnih nosača. Zbog veće poroznosti pojačan je protok otopina reagensa kroz mulitni materijal, što vodi većem taloženju katalizatora na nosaču i većoj katalitičkoj učinkovitosti. Biokatalizatori na mulitu pokazali su i poboljšanu stabilnost. Pronalazak može biti koristan u proizvodnji finih i specijalnih kemikalija, gdje se kao katalizatori upotrebljavaju enzimi na nosačima. M.-B. J.

## Sinteza moskito-repelanta

Poboljšana stereospecifična sinteza alilnih etera u kombinaciji s reakcijom metateze uz zatvaranje prstena dovela je do novog puta ka disupstituiranim cikličkim eterima različitih veličina prstena.

Kemičari s Indiana University, Bloomington, SAD, proveli su na taj način totalnu sintezu gauriske kiseline. Gauriska kiselina nađena je u uljnim izlučevinama gaura, divljeg goveda u Aziji, a ispituje se kao repelant za komarce *Aedes*, koji prenose virus žute groznice. Sintaza polazi od sekundarnog alilnog alkohola, reakcijom s bakarnim jodidom nastaje alkoksid. Bakarni alkoksid veže se uz rodijev katalizator s alilnim karbonatom u eter s asimetričnom alkenom skupinom. Metatezom uz zatvaranje prstena dobiva se gauriska kiselina. Totalna sinteza omogućila je određivanje do tada nepoznate apsolutne konfiguracije biološki aktivne gauriske kiseline. M.-B. J.

## Toksičnost fulerena

Kemičari s Rice University i Georgia Tech pronašli su da su neke u vodi topive vrste fulerena toksične za dvije različite linije humanih stanica. Slabo topivi koloidi  $C_{60}$  dopiranog s  $nanoC_{60}$ , koji se stvaraju u vodi, pokazuju citotoksičnost u stanicama ljudske kože i karcinoma jetra u niskim koncentracijama od 20 ppb. Ta se toksičnost značajno mijenja modifikacijom površine molekule  $C_{60}$ . Tako derivat fulerena  $C_{60}(OH)_{24}$  ne pokazuje toksičnost sve do granica svoje topljivosti preko 5 000 000 ppb. Istraživači pripisuju toksičnost  $nanoC_{60}$  sposobnosti spoja da stvara anione superoksida. Ti radikali kisika oštećuju stanične membrane i dovode do smrti stanice. Ovi radovi pokazuju da bi se tom strategijom mogla povećati toksičnost fulerena u upotrebi za baktericide ili u terapiji karcinoma. Međutim, oni istodobno upozoravaju da se  $C_{60}$  mnogo upotrebljava u proizvodima široke potrošnje, te treba voditi računa o mogućnosti nenamjernog nastajanja  $nanoC_{60}$  i njegovog utjecaja na okoliš. M.-B. J.

## Dušikov(II) oksid odgađa cvatnju

Biolozi s Duke University, SAD, primijetili su da biljke pod utjecajem dušikovog oksida, NO, odlažu cvjetanje. Izvor NO može biti hrana za biljke, zrak oko biljke ili unutarnji gen koji potiče pretjeranu proizvodnju NO, a taj NO potiskuje prijelazno stanje cvijeta kod biljke *Arabidopsis thaliana*. Istraživači su već dugo znali da biljke u stresnim situacijama (suša, sol, invazija mikroba) pojačano proizvode NO. NO djeluje kao regulator rasta i usporava cvatnju. Oni smatraju da činjenica da biljke odgovaraju na vanjski ili unutarnji NO signal, može pomoći biljkama da upozore sebe i svoje susjede kad uvjeti postaju oštri. No odgovor na NO koji se stvara u zraku kod sagorijevanja fosilnih goriva mogao bi imati nenamjerne posljedice kod biljaka. M.-B. J.

## Difosfina za ispitivanje aktivnih mjesta u zeolitima

Kemičari sa State University of New York, SAD, prikazali su novi postupak na bazi NMR za karakterizaciju aktivnih mjesta u krutim katalizatorima. Oni su pokazali da se porodica molekula difosfina, u kojima se međusobna udaljenost atoma fosfora kontrolira podešavanjem duljine alikilnog lanca među njima, može upotrebljavati kao proba za procjenu udaljenosti između kiselinskih grupa u zeolitu. Izlaganjem kiselinskih zeolita molekulama dibazične probe različitih duljina i zatim analizom protoniranih i adsorbira-

nih vrsta pomoću NMR-a u krutom stanju određuje se broj i relativna jakost kiselinskih mjesta po jediničnoj čeliji unutar određene poznate udaljenosti drugih kiselinskih centara u katalizatoru. Slične metode mogle bi biti korisne za izučavanje difunkcionalnih katalizatora, kao što su npr. paladij-zeolitni materijali koji se upotrebljavaju za hidriranje aromatskih spojeva. M.-B. J.

### Protein osjetljiv na svjetlo

Pigment koji apsorbira svjetlo, nađen u proteinu bakterijske membrane, mijenja se iz *cis*-oblika u *trans*-oblik u odnosu na različite boje svjetla. Znanstvenici s University of Texas Medical School, Houston i University of California, Irvine, SAD, studirali su cijanobakterijski protein rodopsin, koji sadrži pigment retinal. Pod plavim svjetlom pretežno je prisutan *trans*-oblik pigmenta, dok na rančasto svjetlo izomerizira pigment u *cis*-oblik. Cijanobakterije koriste različite kromofore u svojim fotosinteznim kompleksima ovisno o dostupnom svjetlu. Istraživači smatraju da sposobnost pigmenta rodopsina da osjeti boju svjetla i prosljedi tu informaciju omogućava kontrolu koji će se od kromofora proizvesti. M.-B. J.

### Objašnjenje osjeta mirisa

Objašnjenje osjeta mirisa bilo je povod za dodjelu Nobelove nagrade za fiziologiju, koju su dobili znanstvenici Richard Axel i Linda B. Buck, istraživači Howard Hughes Medical Institute, SAD. Većina mirisa dolazi od smjese molekula mirisa. Istraživači osjetila mirisa tražili su proteine za koje su mislili da vežu i osjećaju mirise u nosu, no nisu ih našli. Već 1991. godine istraživači Axel i Buck, dobitnici Nobelove nagrade 2004. godine, opisali su veliku porodicu gena koji kodiraju receptorske proteine mirisa, koji se nalaze u malom sloju stanica unutar nosa. Miševi imaju oko 1000 različitih vrsta receptorskih proteina, dok ih ljudi imaju svega oko 350. Proteini mirisnih receptora spadaju u porodicu receptora vezanih na G-protein, vrstu u koju spada i rodopsin, protein koji omogućuje osjetilo vida. Svaka stanica u tom predjelu nosa odgovara samo jednom tipu proteina receptora mirisa. Svaka molekula mirisa u određenoj aromi aktivira nekoliko tipova mirisnih protein-receptora. Kao rezultat, ta aroma daje jedinstvenu oznaku aktiviranih stanica, po kojima mozak prepoznaje i pamti više od 10000 aroma pomoću svega nekoliko stotina različitih vrsta mirisnih proteina receptora. M.-B. J.

## zaštita okoliša

Uređuje: Vjeročka Vojvodić

### Biogoriva mogu pojačati globalno zatopljenje

Iz časopisa Chemistry World/News (Royal Society of Chemistry 2007.) prenosimo članak u kojem Z. Corbyn opisuje novu studiju nobelovca Paula Crutzena o povećanoj, a ne smanjenoj emisiji stakleničkih plinova nastalih uzgojem i spaljivanjem biogorivih biljaka (P. J. Crutzen et al., Atmos. Chem. Phys. Discuss., 2007., 7, 11191). Ti se nalazi podudaraju s nedavnim izvještajem OECD-a, u kojem se upozorava da se ne nagli s proizvodnjom energije iz biogoriva jer može uzrokovati nestašicu hrane i narušiti bioraznolikost.

Krutzen i suradnici su izračunali da za vrijeme rasta neke od najčešće upotrebljivanih biogorivih biljaka otpuštaju oko dva puta više snažnog stakleničkog plina  $N_2O$  nego se prije mislilo poništavajući na taj način koristi od zamjene fosilnih goriva biogorivom. Smatra se da se time čak doprinosi globalnom zatopljenju. Rad je objavljen u časopisu Atmospheric Chemistry and Physics te je predmet otvorene procjene.

Važnost novih saznanja upućuje na to da je navodna korist od primjene biogoriva čak i više sporna nego što se smatralo, a koautor članka Keith Smith s University of Edinburgh izjavio je za Chemistry World da se uzgojem kultura za biogorivo vjerojatno ne ostvaruje korist, nego se problemi vezani uz promjenu klime povećavaju.

Crutzen, koji je poznat po svojim istraživanjima dušikovih oksida i ozonskog omotača, odbio je komentirati rezultate sve dok članak ne bude i službeno objavljen. Ipak, u članku se sugerira da mikroorganizmi pretvaraju znatno više dušika iz gnojiva u  $N_2O$ , odnosno 3 % – 5 % ili dva puta više u odnosu na podatak od 2 %, koji je

prihvaćen ranije na Međunarodnoj raspravi o klimatskim promjenama (engl. krat.: IPCC).

U Europi se za proizvodnju biodizela uglavnom upotrebljava uljena repica (80 %). Procijenjeno je da je relativno zagrijavanje zbog emisije  $N_2O$  1–1,7 puta veće nego učinak kvazi hlađenja kao posljedice uštedene emisije  $CO_2$  iz fosilnih goriva. Ta brojka za bioetanol dobiven iz kukuruza koji se uglavnom proizvodi u SAD-u iznosi 0,9–1,5. Jedino bioetanol dobiven iz šećerne trske s relativnim zagrijavanjem od 0,5–0,9 izgleda kao održiva alternativa konvencionalnim gorivima.

S druge strane, neke prethodne procjene govore da primjena biogoriva može 4 % smanjiti emisiju stakleničkih plinova.

Konverzijski faktor koji se primjenjuje u okviru IPCC-a izveden je iz podataka dobivenih eksperimentiranjem s biljkama. Crutzen je imao drugačiji pristup te je za izračunavanje ukupne količine  $N_2O$  u atmosferi upotrijebio rezultate atmosferskih mjerenja kao i podatke iz jezgre zamrznutih područja. Tada je oduzeo razine  $N_2O$  iz predindustrijskih vremena, prije nego su umjetna gnojiva bila dostupna te je dobio bilancu  $N_2O$  iz prirodnih izvora kao što su rast leguminoznih biljaka u šumama, gmljavina i požari. Pretpostavljajući da se ostatak  $N_2O$  pripisuje novofiksiranom dušiku iz umjetnih gnojiva te znajući količinu umjetnih gnojiva koja se globalno primjenjuje, mogao je izračunati doprinos umjetnih gnojiva razinama  $N_2O$  u atmosferi.

Dobiveni rezultati mogu inicirati novo promišljanje pristupa usvojenog u okviru IPCC-a. Smith je pri tome upitao hoćemo li ići tim putem dodajući eksperimentalne dokaze svakom od pojedinačnih procesa ili ćemo bolje učiniti uzimajući globalne brojke?