

Гликомика је једна од научних дисциплина биохемије која се, упркос својој комплексности, брзо развија, можда баш зато што користи најмодерније инструменталне методе.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Gates, E. Rathbone, L. Masterson, I. Wright, A. Electricwala. In: Glycoprotein analysis manual, 1st edition, Sigma-Aldrich (2004).
2. O. Gornik, J. Wagner, M. Pučić, A. Knežević, I. Redžić, G. Lauc. Glycobiology, **19** (2009) 1547.
3. L. Royle, C.M. Radcliffe, R.A. Dwek, P.M. Rudd. Methods Mol. Biol., **347** (2006) 125.
4. J.B. Fenn, M. Mann, C.K. Meng, S.F. Wong, C.M. Whitehouse. Science, **246** (1989) 64.
5. W. Morelle, C. Flahaut, J.-C. Michalski, A. Louvet, P. Mathurin, A. Klein. Glycobiology, **16** (2006) 281.
6. V. Vanhooren, W. Laroy, C. Libert, C. Chen. Biogerontology, **9** (2008) 351.
7. C. Chen, H. Schmilovitz-Weiss, X. Liu, O. Pappo, M. Halpern, J. Sulkes, M. Braun, M. Cohen, N. Barak, R. Tur-Kaspa, V. Vanhooren, H. Van Vlierberghe, C. Libert, R. Contreras, Z. Ben-Ari, J. Proteome Res., **8** (2009) 463.

Abstract

TECHNIQUES FOR THE DETERMINATION OF GLYCAN STRUCTURE

Romana MASNIKOSA, Institute for the Application of Nuclear Energy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia (romana@inep.co.rs)

This paper describes various approaches for determining the structures of N-glycans attached to proteins. Specific chemical, enzymatic and other analytical strategies as well as mass spectrometric methods that lead to complete glycan sequence determination are described. For a typical mammalian glycoprotein, the aim is often to identify the correct structure from a range of known or predictable candidate structures. For glycans from bacteria or less well-characterized organisms, it is hard to make predictions, and structural determinations are performed without any assumptions. Choice of methodology is often dictated by the amount and purity of material available and its source (e.g., from tissue samples or cultured cell lines). If quantities are not limiting, the complete primary structure may be determined. In most situations where purity and/or amounts are not optimal, partial characterization will usually be possible. The sensitivity of methods for glycan structural analysis continues to increase with technological advances.



Наташа ПЕЈИЋ, Универзитет у Београду, Фармацеутски факултет, Катедра за физичку хемију и инструменталне методе, Е-пошта: nata@pharmacy.bg.ac.rs

ЗЕЛЕНА ПРИЧА О АЛКИЛ ПОЛИГЛИКОЗИДИМА

Сурфактантни су сујстианце специфичне хемијске структуре које смањују површински напон течности у којој су растворени или дисперговани; они су основни састојци широко коришћених производа као што су детерџенти, козметички препарати, доје и есенцијали, а многи су нафтени деривати. Зелени сурфактантни су површински активне материје које се добијају из биљних уља (нпр. из њалминој или кокосовој уља) и биљних уљених хидрата (нпр. шећерне турске или жиљарица) и представљају основне састојке различитих биоразградивих и биокompatibilних производа. Њихово коришћење је одговор на све већу потражњу произвођача за производима који су "зеленији", блажи и ефикаснији, због чега је добијање зелених сурфактаната из природно обновљивих извора кључно који се све више користе у индустрији детерџената и козметики. У овом контексту, алкил полигликозиди (АПГ) су кључни зелени сурфактантни чија улога представља одлично решење за произвођаче чији је циљ комбиновање ефикасности и безбедности у финалном производу. Ово је прича о њима.

УВОД

Алкил глукозиди (АГ) или алкил полигликозиди (АПГ) су нова генерација врло ефикасних, нејонских

сурфактаната који се индустријски синтетишу из масних алкохола и шећера добијених из јефтених, природно обновљивих извора. Индустријски процес добијања АПГ заснива се на Фишеровој гликозидацији Д-глукозе са неким масним алкохолом при чему се добија сложена смеша алкил моно-, ди-, три- и олигогликозида. Алкил полигликозиди имају широк спектар примене и користе се у козметичким препаратима, као сурфактанти у детерџентима и индустријским средствима за чишћење, у пољопривреди, итд. Како је коришћење ових нетоксичних сурфактаната еколошки безбедно, АПГ се називају "зелени" сурфактанти.

Шта квалификује неку хемијску супстанцу да буде "зелена"? Да би она то била, потребно је да испуњава следеће захтеве:

- органски (у њеној производњи се избегава коришћење генетски модификованих састојака и пестицида)
- природни (избегнуто коришћење синтетичких производа)
- еколошки (избегавање производа који нису биоразградиви или су токсични за животну средину).

Тако, за добијање зеленог сертификата за одређени производ, потребно је да се користе сурфактанти са до-

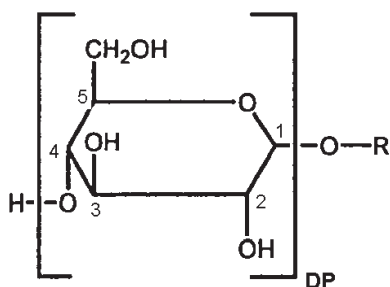
брим еколошким особинама (екосурфактанте), као што су АПГ. За постизање овог циља неопходно је користити обновљиву и јефтину биомасу која је доступна у великој количини и дизајнирати зелене процесе који омогућавају добијање иновативних молекулских структура побољшаних перформанси, повољних еколошких својстава и незнатног утицаја на животну средину.^{a)}

Алкил полигликозиди се данас сматрају најважнијим сурфактантима на бази шећера. Ови сурфактанти су тестирани у многим еколошким испитивањима при чему је нађено да приликом њихове минерализације, тј. разлагања на угљен-диоксид и воду, не долази до формирања по околину штетних интермедијера, нити непожељних нуспроизвода као што су азот и етилен оксид. Због свега овога АПГ су препознати као идеални зелени сурфактанти, што производе који садрже АПГ чини врло значајним и издваја од других који се конвенционално користе.

Прича о алкил полигликозидима обухвата различите аспекте који се односе на историјат, синтезу, индустријску производњу, еколошко-токсиколошке карактеристике и области примене.

АЛКИЛ ПОЛИГЛИКОЗИДИ: ИСТОРИЈАТ И ДЕФИНИЦИЈА

Алкил глукозиди или алкил полигликозиди (слика 1), припадају групи нејонских сурфактаната на бази шећера. Ова амфифилна једињења се индустријски синтетишу из масних алкохола и угљених хидрата који се добијају из јефтених природно обновљивих извора: масни алкохоли из уља сунцокрета, соје или кокоса, а угљени хидрати из шећерне трске, репе или житарица.



Слика 1. Структурна формула алкил полиглукозида; DP – степен полимеризације; R – C_nH_{2n+1} ($n = 8, 10, 12, 14, 16$ или 18)

АПГ су откривени у 19. веку, међутим дуго времена су имали само академски значај. Немачки хемичар Емил Фишер^{b)} (*Emil Fischer*) је 1893. године синтетисао и идентификовао алкил полиглукозиде комбинујући масне алкоhole и глукозу добијене из кокосовог уља и кукуруза. Прва примена АГ у детергентима почела је четрдесетак година касније у Немачкој. Међутим, прошло је много година док није започета индустриј-

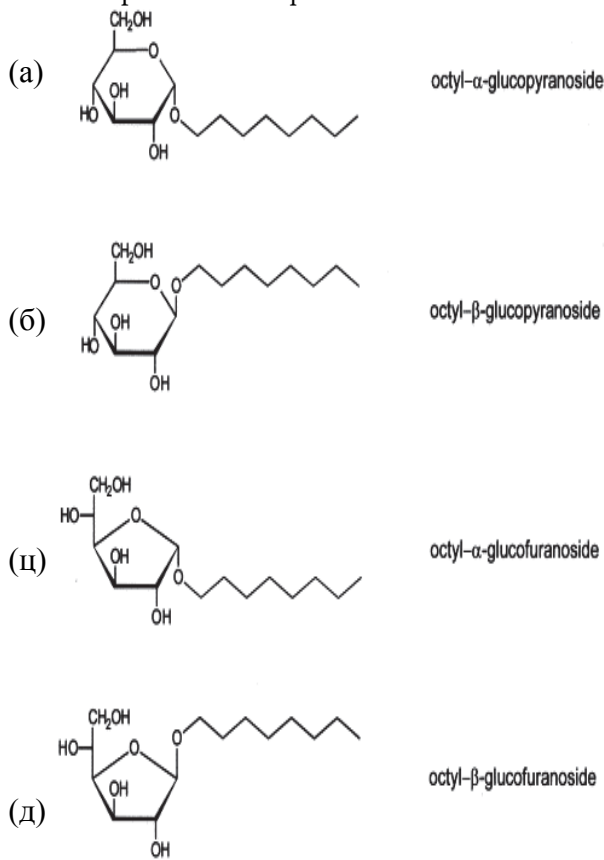
ска производња АПГ, вероватно због постојећих тешкоћа у производном процесу. Ипак, средином 1970. год. компаније *Rohm & Haas* (САД) и *Seppic* (Француска), производе октил/децил ($C_{8/10}$) полигликозиде и уводе их на тржиште под називом TRITON BG 10 i TRITON CG 110. Ипак, ови производи са кратким алкилним ланцем, нису имали задовољавајуће сурфактантске особине тако да је њихова примена била ограничена. На побољшању особина ових сурфактаната, као и производњи нових АПГ радиле су различите компаније, између осталих, *BASF* (Немачка), *Akzo Nobel* (Шведска), *Henkel* (Немачка), *ICI* (Енглеска), *SEPPIC* (Француска) и *Union Carbide* (САД). Од почетка осамдесетих година двадесетог века почиње производња АПГ са дугачким алкил ланцима ($C_{12/14}$ -АПГ), а интересовање за АПГ константно расте, с обзиром на пораст бриге за животну средину, али и због тога што су препознате велике могућности примене АПГ у козметичкој, као и у индустрији детергената. Крајем деведесетих година, с обзиром на број примењених патената, компаније које су предњачиле у производњи АПГ су биле: *Procter & Gamble* (САД), *Henkel*, *Kao* (Јапан), *Hüls* (Немачка) и *SEPPIC*.

Алкил полиглукозиди су алкил полигликозиди добијени из глукозе. У индустријским процесима синтезе АПГ примењује се принцип Фишерове синтезе: реакцијом између глукозе и хидрофобних алкохола са дужином угљоводоничног ланца од октил (C_8) до октадецил (C_{18}), реакциони производи нису чисти алкил-глукозиди, већ комплексна смеша алкил моно-, ди-, три- и олигогликозида. Због тога се индустријски добијени реакциони производи зову алкил полигликозиди. Њих карактерише одређена дужина алкилног ланца и средњи број јединица глукозе које су везане за алкилни ланац (степен полимеризације, DP). При синтези АПГ, концентрација појединачних олигомера (моно-, ди-, три-, итд. гликозида) у смеси, зависи од односа моларних концентрација глукозе и масног алкохола. Уколико је алкохол у вишку, добијају се производи са мањим DP вредностима. Средњи DP је врло важна физичко-хемијска карактеристика АПГ која одређује поларност и растворљивост датог АПГ, а самим тим и област његове примене.

Хемијски, АПГ су ацетали (слика 1), где R означава алкилни ланац масног алкохола са 8–18 угљеникових атома. Алкил полигликозиди који су важни за различите примене имају DP између 1,1 и 1,8 и у највећем уделу садрже алкил моноглукозид. Међутим, како и алкил моноглукозид постоји у четири различита изомерна облика: алкил- α -D-глукопиранозид, алкил- β -D-глукопиранозид, алкил- α -D-фуранозид и алкил- β -D-фуранозид, (слика 2), као што је поменуто, при синтези АПГ, поред ових настају и други изомери, тако да су

a) У овом контексту, морске алге, као богат извор сложених полисахарида и олигосахарида, могу се користити као полазна сировина за добијање нове генерације зелених сурфактаната и козметичких састојака.
b) За извредни истраживачки рад у вези са реакцијама синтезе пурина и шећера као и њихову примену, *Hermann Emil Fischer* (1852 – 1919) је 1902. год. добио Нобелову награду из области хемије.

АПП комплексне смеше чији се састав не може једноставно и стриктно квантификовати.



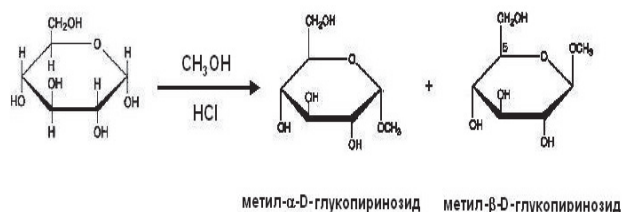
Слика 2. Изомери алкил моноглюкозида: (а) алкил- α -D-глюкопиранозид, (б) алкил- β -D-глюкопиранозид, (ц) алкил- α -D-фуранозид и (д) алкил- β -D-фуранозид

СИНТЕЗА АЛКИЛ ПОЛИГЛЮКОЗИДА

Алкил глюкозиди се синтетишу реакцијама гликозидације које имају врло важну улогу у хемији угљених хидрата. Прве гликозидне синтезе извршили су А. Мајкл (A. Michael) (1879. год.) (синтеза арил-гликозида из гликозил-халогенида) и Е. Фишер (1893) (синтеза алкил гликозида из хемиацетала), а откриће првог, контролисаног поступка гликозидације приписује се В. Коенигу (W. Koening) и Е. Кнору (E. Knorr) (1901. год.) (синтеза гликозида из гликозил-бромидна или гликозил-хлорида у присуству соли сребра). Е. Фишер и Б. Хелферих (B. Helferich) су први синтетисали алкил глюкозид дугог ланца са сурфактантским особинама, 1911. године. Ипак, на почетку 21. века, ефикасна и стереоспецифична синтеза АПП представља велики изазов у органској и биоорганиској хемији, јер је од првих синтеза глюкозида до данас, показана сва сложеност процеса гликозидације.

Најранији радови Е. Фишера су се односили на синтезу алкил глюкозида базирану на реакцији глюкозе

са хидрофилним алкохолима (метанол, етанол, глицерол, итд.) (слика 3).



Слика 3. Фишера синтеза гликозида

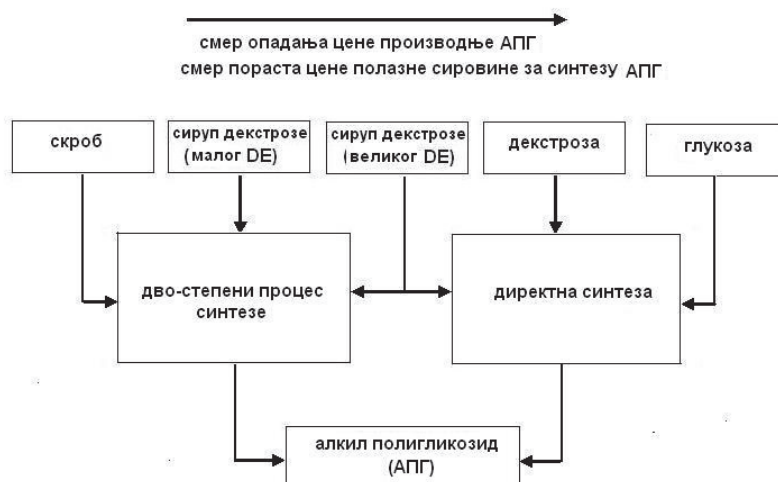
Селективно превођење хемиацеталне групе у ацеталну врши се помоћу алкохола у присуству разблажене хлороводоничне киселине као катализатора, при чему се добија комплексна смеша реакционих продуката (равнотежна смеша α и β глюкопиранозидна, фуранозидни изомери као и глюкозидни олигомери) и вода.

За синтезу АПП, поред фундаменталног приступа, познатог под називом "Фишера гликозидација", постоје и друге методе, од ефикасних и стереоспецифичних процеса који укључују коришћење одређених заштитних група при којима настају специфични производи, до неселективних процеса при којима настају смеше комплексних изомера и олигомера. Реакције синтезе су сложене и одвијају се у више ступњева уз коришћење специјалних реагенса (блокирајућих група) чија је улога активирање центара аномера и заштита хидроксилене групе. Постоји велики број других метода за синтезу АПП, као што су поменута *Koenig-Knorr-ova* синтеза АПП (транс-гликозидација), *Lewis*-кисели метод, *Schmidt*-ов метод синтезе АПП кисело-базном алкиловањем и ензимски катализована синтеза. Ипак, индустријска производња АПП базира се на Фишеровој синтези и представља пример савременог технолошког процеса (технологија без емисије штетних гасова и опасних материја) при коме се степен полимеризације продуката може контролисати у широком опсегу.

При синтези АПП, за образовање хидрофобног дела молекула, користе се масни алкохоли. Они^{а)} се добијају из обновљивих извора (масти и уља), трансестерификацијом и фракционисањем масти и уља (триглицерида) при чему настају одговарајући метил естри масних киселина који затим подлежу хидрогенацији. У зависности од жељене дужине алкил ланца масног алкохола, као полазни материјали могу се користити кокосово или палмино уље (за алкоhole са угљоводоничним ланцем са 12 и 14 угљеникових атома) или лој, палмино уље или уље из улане репице (за алкоhole са угљоводоничним ланцем са 16 и 18 угљеникових атома). Хидрофилни део молекула АПП потиче од шећера. Као полазни материјал за синтезу АПП могу се користити полимерни шећери (скроб из кукуруза, пшенице или кромпира, или сируп глюкозе са малом DE^{б)} вредношћу) или мономерни шећери (нпр. анхидрована

а) Масни алкохоли се могу добити и из петрохемијских извора (синтетички масни алкохоли).

б) Дектрозни еквивалент (DE) представља количину редукујућих шећера изражену као D-глюкоза и израчунат као проценат у односу на масу узорка.



Слика 4. Угљени хидрати као полазне сировине за индустријску синтезу алкил полигликозида; DE – дектрозни еквивалент

глюкоза, глюкоза монохидрат (декстроза), или сируп глюкозе са великом DE вредношћу) (слика 4). Избор полазне сировине зависи, како од његове цене, тако и од цене производног процеса. Генерално, цена полазног материјала се повећава у следећем смеру: скроб, сируп глюкозе, декстроза и анхидрована глюкоза, док се цена опреме, тј. производње у истом смеру смањује (слика 4). Због тога треба наћи оптималну комбинацију за појефтинјење производње АПГ. Тако, иако је скроб јефтинији од D-глюкозе, производња АПГ из скроба захтева примену сложеније експерименталне процедуре у односу на експерименталне услове гликозидације D-глюкозе или транс-гликозидације једноставних алкил-глюкозида.

ПРОЦЕДУРЕ ИНДУСТРИЈСКЕ СИНТЕЗЕ АЛКИЛ ПОЛИГЛИКОЗИДА

У зависности од врсте коришћеног полазног материјала, процес конверзије угљених хидрата у АПГ Фишером синтезом може се одвијати преко:

- једноставног процеса (директно), или
- двостепеног процеса (трансацилација).

Директна синтеза је једноставнија у погледу коришћене експерименталне опреме. АПГ дугог угљоводоничног ланца се добија директном реакцијом масног алкохола и угљеног хидрата који се претходно суши; сушењем, тј. уклањањем кристалне воде из угљеног хидрата (нпр. декстрозе), равнотежа ове реакције помера се на страну настајања продукта и минимизирају се друге, конкурентске реакције. У овом поступку, реакција између глюкозе и алкохола који је у вишку, одвија се на температури од 100–120 °C у присуству киселог катализатора (најчешће сулфонска киселина). Након уклањања воде (у условима вакуума), реакциони производ је смеша алкил моно-, олиго- и полигликозида. Средњи степен полимеризације добијених АПГ зависи од односа глюкозе и алкохола у реакционој смеси, а за идентификацију и карактеризацију појединачних једињења могу се користити различите инструменталне методе као што су течна хроматографија под високим

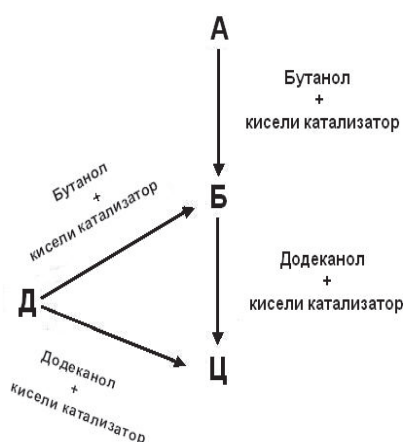
притиском, танкослојна хроматографија, гасна хроматографија, нуклеарна магнетна резонанција, итд.

Двостепени процес (транс-ацилација) је сложенији од претходног и примењује се када се као полазни материјал користе олиго- и полигликозе (нпр. скроб или сирупи са малим DE вредностима). У првом кораку овог процеса угљени хидрат реагује са алкохолом који има кратак ланац (нпр. n-бутанол или пропиленгликол) и по потреби деполимеризује. У следећем кораку, алкил гликозид кратког ланца се трансацилизује помоћу алкохола са дугим ланцем (нпр. C_{12/14}) дајући финални АПГ. Ако су моларне концентрације шећера и алкохола једнаке, расподела олигомера добијених трансацилационим процесом је суштински једнака као код директне синтезе. У овом поступку, потребна деполимеризација полазног материјала захтева високе температуре (веће од 140 °C). Такође, у зависности од коришћеног алкохола за синтезу, у систему се може креирати високи притисак; ово намеће коришћење посебне опреме, као и строжије захтеве за контролу процеса што може повећати цену производње. Поједностављени схематки приказ синтезе алкил полигликозида приказан је на слици 5.

ЕКОЛОШКО-ТОКСИКОЛОШКЕ И ДЕРМАТОЛОШКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ АПГ

Алкил полигликозида се углавном користе у производима за прање посуђа и веша, козметичким препаратима и различитим производима за чишћење, који се након употребе инкорпорирају у водену средину. Генерално, утицај сурфактаната на животну средину је нераскидиво повезан са њиховом биолошком разградљивошћу, а брза и комплетна биоразградивост јесте најважнији услов који треба да испуњава еколошки компатибилан сурфактант. Утицај на животну средину различитих хемикалија првенствено се огледа у њиховој екотоксичности, која је релативно велика у случају сурфактаната због њихове површинске активности и утицаја на биолошке мембране.

Рутински аналитички поступак за одређивање биоразградивости неког сурфактанта, односно мерење уклањања бизмут-активне супстанције (BiAS)^{a)} не може се применити у случају АПГ, јер они не реагују као BiAS. Међутим, Организација за економску сарадњу (OECD) је дефинисала тестове биоразградивости (OECD серија 301), који омогућавају реалну процену биоразградљивости већине хемикалија. Помоћу њих се утврђује коначна биоразградивост испитиваних једињења, тј. њихова микробиолошка трансформација у финалне производе (угљен-диоксид, воду и бактеријску биомасу). У складу са OECD, АПГ са 12 и 14 угљеникових атома анализирају се на три начина: тестом затворене боце (OECD 301 D), модификованим OECD скрининг тестом (OECD 301 E) и DOC тестом нестајања (OECD 301 A).



Слика 5. Процедуре синтезе алкил полигликозида, А – скроб; Б – бутил олигогликозид; Ц – додецил полигликозида; Д – глукоза

Добијени резултати показују врло велики степен крајње биоразградивости АПГ. Најтачнији метод, OECD 301 D, показује да постигнути ниво минерализације АПГ износи 88%, односно 72% при концентрацијама 2 mg mL^{-1} , односно 5 mg mL^{-1} , што је више од минимума прописаног од стране OECD. На крају, резултати различитих OECD тестова биоразградивости недвосмислено показују да АПГ у животној средини подлежу брзој и комплетној биоразградивости.

Стратегија утврђивања токсиколошке безбедности^{b)} у коришћењу неког хемијског производа требало би да буде заснована на следећим циљевима:

- правилно руковање које треба да искључи појаву нежељених споредних ефеката и
- процена ризика код неправилне употребе, као и друготрајне изложености (због споре биоразградивости) која не би требало да изазове озбиљније здравствене проблеме.

a) Према европским прописима, прихваћени степен биоразградивости анјонских сурфактанта јесте уклањање $\text{BiAS} \geq 80\%$.

b) Предмет токсиколошких испитивања јесте процена ризика при коришћењу одређених хемијских производа, са циљем утврђивања њиховог штетног утицаја на здравље корисника и евентуалних негативних ефеката након неправилне употребе. Процена стварних ризика је могућа ако се хемикалије тестирају при одговарајућим условима изложености који подразумевају начин примене, трајање и учесталост изложености. У супротном, могу се извући погрешни закључци.

c) Процењена токсичност након поновљених оралних апликација износи 1000 mg по килограму телесне тежине.

d) LD_{50} је скраћеница за леталну дозу, тј. количину производа који изазива смрт половине групе тестираних животиња код дерматолошког или оралног апликовања производа.

Након утврђивања токсиколошке безбедности, за карактеризацију биолошких особина неког производа, данас су дефинисане стратегије тестирања, које се базирају на директном испитивању ефеката на кожи волонтера у случају коришћења АПГ.

Дерматолошки, АПГ представља нову класу веома благих сурфактанта, који су, у зависности од врсте производа, изузетно погодни за употребу као појединачни сурфактанти или косурфактанти у формулисању производа са изузетно благим својствима. Оптимална дерматолошка компатибилност за различите производе за чишћење, може се постићи пажљивим избором дужине ланца и степена полимеризације сурфактанта, носача или растварача, и нарочито формулације препарата. На основу релевантних токсиколошких тестова, утврђено је да АПГ различитих дужина ланца и различите чистоће нису токсични или штетни, али у већим концентрацијама делују иритирајуће на кожу и очи, а могу деловати и сензибилизирајуће на кожу.^{c)} Са друге стране, *in vitro* тестови показују да употреба АПГ не доводи до генетских или хромозомских мутација.

Испитивање безбедности употребе производа на бази АПГ, односи се и на процену ризика при њиховом неодговарајућем коришћењу, као што је случајно гутање одређеног козметичког производа. Вредности акутне оралне токсичности (LD_{50} вредности)^{d)} су реда величине неколико грама по килограму телесне тежине, тако да АПГ не доприносе токсичности козметичких и других производа који се користе у домаћинству.

УПОТРЕБА АЛКИЛ ПОЛИГЛИКОЗИДА И ПЕРСПЕКТИВЕ

Од поменутих првих синтеза АПГ (1893. год.), било је потребно скоро 100 година да се од једноставних лабораторијских експеримената освоји индустријска производња овог зеленог сурфактанта и да се он употреби у различитим производима. Хемијска компанија Когнис (*Cognis*), је 1989. год. успешно дизајнирала индустријски производни процес АПГ који су у почетку коришћени у производима кућне хемије, као и у производима за негу тела. Данас је употреба АПГ врло велика, од пена за купање бебе, детергената и разних производа за прање и чишћење, до лосиона за чишћење лица, шампона, и производа за оралну хигијену, првенствено због њихове компатибилности и синергијског ефекта када се користе у комбинацији са другим сурфактантима.

Присуство АПГ у различитим производима утиче на њихове карактеристике, односно доводи до интересантних појава које су у вези са физичко-хемијским особинама коришћених АПГ.

У одређеном систему који садржи воду, уље и АПГ, додаток косурфактанта^{a)} доводи до драстичног смањења међуповршинског напона^{b)} и до формирања микроемулзије.^{c)} За разлику од микроемулзија на бази етоксиланих нејонских сурфактанта, микроемулзије на бази АПГ су температурски стабилне. За практичну примену, најзначајније су монофазне микроемулзије, а да ли ће доћи до њиховог формирања, или не, зависи од састава система, односно, односа садржаја АПГ и косурфактанта. Тако, микроемулзије се могу формирати комбинавањем хидрофилног емулгатора (АПГ) и хидрофобног коемулгатора (нпр. сорбитан монолаурата (СМЛ)). На пример, у систему додекан, вода, АПГ (C_{12/14}) и СМЛ, тип формиране емулзије зависи од односа концентрација АПГ и СМЛ; када је АПГ у вишку, формира се емулзија типа уље/вода, док се у случају СМЛ у вишку, формира емулзија типа вода/уље. Када је однос АПГ и СМЛ 4:6, хидрофилно/хидрофобне особине смеше емулгатора су избалансиране, и међуповршински напон има минималну вредност (око 10⁻³ mN m⁻¹) који је за један ред величине мањи него у систему који садржи етоксилани масни алкохол. Такође, да би се микроемулзије на бази АПГ могле користити у индустријске и козметичке сврхе, неопходан је одређени састав, односно садржај полазних сировина за добијање производа жељених карактеристика. Тако, основа за већину производа који се користе за негу тела јесте смеша воде (60%), диоктил циклохексана (уљана компонента), смеша АПГ и етар сулфата масног алкохола у односу 5:3 и СМЛ.

Алкил полигликозиди који се користе у детергентима за прање посуђа, као и детергентима за ручно и машинско прање рубља^{d)} имају 12 или 14 угљеникових атома у ланцу и степен полимеризације око 1,4. Ови сурфактанти имају одличне перформансе чишћења^{e)} које готово да не зависе од рН средине. АПГ синергијски интерагују са различитим примарним сурфактантским системима, што омогућава формулисање ефикаснијих детергената са истим, или мањим садржајем активне супстанце. У савременим формулацијама детергената, АПГ осим што квантитативно побољшавају перформансе прања^{f)} преобладају сурфактанта, они и повећавају стабилност производа приликом складиштења.

У последњих десетак година, напредак у коришћењу природних сировина у производима за личну хигијену, огледа се у производњи благих, еколошки компатибилних препарата који штите кожу, а која је у складу

са постављеним стандардима за квалитет. У козметици, АПГ показују интересантне особине. Нпр. додавање АПГ модификује реолошке карактеристике концентрованих смеша сурфактанта које се могу, генерално, користити као козметичке сировине, или као концентрована база у производњи различитих козметичких производа (шампона, пена за купање и туширање, итд.). Формирање пене је суштинска карактеристика козметичких производа за негу и чишћење коже. Алкил полигликозиди имају бољу способност пењења од етоксилата масних алкохола, при чему се обим пене повећава са порастом удела кратких угљоводоничних ланаца у АПГ. Са друге стране, АПГ стабилизује формирану пену нејонског сурфактанта у тврдој води и у присуству себума, тако да се количина коришћеног сурфактанта у одређеном производу може смањити за 20% без промене способности за пењење.

Како су препарати на бази АПГ изузетно благи, њихово коришћење је нарочито погодно код третмана оштећене косе. Након поновљеног третирања косе овим сурфактантом и стандардно коришћеним алкил сулфатом, утврђено^{g)} је да се АПГ адсорбује на власи косе, као и да постоји благи пораст садржаја кисеоника, што указује на то да је АПГ, у поређењу са стандардно коришћеним сурфактантом, делотворнији.

Поред наведених области примене, емулзије и микроемулзије на бази АПГ могу се користити у сапуни-ма, синтетичким детергентима и пастама за зубе. Алкил полигликозиди са 12 и 14 угљеникових атома појачавају дејство неких антибиотика (нпр. хлорохексидина), тако да се у присуству АПГ, са мањом количином овог антибактеријског агенса може постићи иста бактерицидна активност.

Компаније за производњу козметичких препарата, као што је Ив Роше (*Yves Rocher*), почеле су да користе АПГ као благе, "зелене" и биоразградиве сурфактанте од 1990. год. И друге компаније, као нпр. Ековер (*Ecover*) које производе детергенте и еколошке производе за чишћење, потврђују да је коришћење АПГ у поређењу са другим сурфактантима потпуно у складу са концептом одрживости компаније, укључујући и врло важне особине ових сурфактанта као што су потпуна обновљивост, ниска токсичност и потпуна биоразградивост без појаве стабилних метаболита. Тако, у оквиру међународних прописа у вези са еколошким производима, АПГ испуњавају све услове за добијање зеленог сертификата (етикете) као што је Зелени печат (*Green Seal*)^{h)}, ЕУ Еко-цвет (*EU Eco-Flower*), итд.

a) Косурфактанти (најчешће алкохоли са 5–8 угљеникових атома у ланцу) су једињења која у меши са примарним сурфактантом доводе до изразитог повећања агрегације примарног сурфактанта, иако сами немају способност стварања агрегата молекула.

b) Међуповршински напон је напон који се јавља на додиру две течне фазе које се не мешају, или се делимично мешају.

c) Емулзија је хетероген систем једне течности која је диспергована у другој течности (са којом се не меша) у облику капљица (флокула). Посебан тип емулзија су микроемулзије које садрже капљице димензија од 10 nm до 100 nm.

d) АПГ су први пут употребљени у течним детергентима за прање веша, 1989. године.

e) Ове перформансе се могу одредити у складу са нпр. IPP (*Industrieverband Putz und Pflegemittel* – Немачко удружење произвођача средстава за чишћење) стандардом за квалитет.

f) Употреба АПГ као сурфактанта омогућава ефикасније уклањање масних и уљаних флека насталих од маслиновог уља, себума, кармина, крема за лице, итд., чак и на ниским температурама.

g) Техником X-рау фотоелектричне спектроскопије, утврђено је да се оба сурфактанта адсорбују на коси, али након поновљених третмана, у случају алкил сулфата, нема промене у сигналу за нетретирану и третирану косу. У случају АПГ, постоји разлика у сигналу.

Поред њихове компатибилности са животном средином, АПГ нису токсични или штетни по људско здравље; у поређењу са другим сурфактантима изазивају незнатну иритацију коже. Због тога их треба користити у производима за личну негу и кућну хемију, с обзиром на то да ови производи неизбежно долазе у контакт са кожом. Компаративна испитивања различитих сурфактаната који се могу наћи на тржишту, показују да АПГ поседују супериорну нежност у односу на друге сурфактанте и потврђују знак једнакости између "зеленијег" и блажег. Истраживања су такође показала да АПГ имају и високу ефикасност чишћења. Тако, АПГ појединачно, или у комбинацији са другим сурфактантима, производе пену са добрим балансом између обима пене и стабилности у свим производима. Додатна предност коришћења АПГ јесте одсуство етоксилата или сулфата у њиховом саставу као и њихова стабилност у широком опсегу рН, тако да се могу користити како у изразито киселим, тако и у алкалним срединама, без анаеробне деградације која се јавља код других сурфактаната на бази сулфоната.

У оквиру зеленог покрета, потрошачи ће наставити да фаворизују производе са природним и еколошки прихватљивим састојцима. Као последица тога, потражња за изворима зелених сурфактаната ће наставити да расте. Произвођачи који следе зелени покрет препознају бенефите коришћења АПГ и јасно истичу оно што разликује њихове производе од других.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Blagojević, N. Potkonjak, D. Sužnjević, B. Simonović, *Hemijski pregled*, 51 (2010) 39–46.
2. I. Lazarević, *Hemijski pregled*, 43 (2002) 36–41.
3. K. Hill, W. Von Rybinski, G. Stoll (Eds.), *Alkyl polyglycosides: technology, properties and applications*, WCH, Germany, 1997.

4. Balzar D., Lüders H. (Eds.), *Nonionic surfactants: alkyl polyglycoside*, Surfactant science series, 91, New York, Marcel Dekker, 2000.
5. T. Benvegnu, D. Plusquellec, L. Lemiegre, M.N. Belgacem, A. Gandini, *Surfactants from renewable sources: synthesis and applications*, In: *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, Elsevier Limited, Amsterdam, 2008.
6. A. Willing, H. Messinger, W. Aulmann, *Ecology and toxicology of alkyl polyglycoside*, In: *Handbook of detergents*, U. Zoller (Ed.), Marcel Dekker, New York, 2004.
7. W. Von Rybinski, K. Hill, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 1328–1345.
8. K. Hill, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1255–1264.
9. Balzer D., *Tenside Surf. Det.* 28 (1991) 419–427.

Abstract

GREEN STORY ABOUT ALCYL POLYGLYCOSIDES

N. PEJIĆ, *University of Belgrade, Faculty of Pharmacy, Department for physical chemistry and instrumental methods, e-mail: nata@pharmacy.bg.ac.rs*

Surfactants are substances of specific chemical structure which are capable of reducing the surface tension of liquid they are dispersed; they are basic ingredients of the widely used products such as detergents, cosmetics, paints and pesticides and many petroleum products. The green surfactants are surface active agents which are obtained from natural oils (for example palm or coconut oil) as well as plant carbohydrates (for example polysaccharides from marine algae) and they are main ingredients of both biodegradable and biocompatible products. Their use is a response to growing consumer demands for products that are "greener", milder and more efficient, due to which green surfactants derivation from natural renewable resources is the concept that is increasingly used in industry of detergents and cosmetics. In this context, alkyl polyglucosides (APG) are key green surfactants whose use is an excellent solution for manufacturers who aim to combine efficiency and safety in the final product. In this paper, the author gave a short overview of alkyl polyglycosides as well as further perspective in their uses.



Бранко Ј. ДРАКУЛИЋ, Центар за хемију-ИХТМ, Универзитет у Београду

БОЛНО УЧЕЊЕ ХЕМИЈЕ САВРЕМЕНИМ НАСТАВНИМ СРЕДСТВИМА

Овај њекст је посвећен професорима од којих сам у основној и средњој школи учио хемију: Олији Стојановић, Весни Илић, Радомири Бранковић, Драјану Ђурићу. Људима који, у време када сам похађао школу, нису имали на расплојавању савремена наставна средства која данас постоје, али су хемију добро знали и знали су

да то знање пренесу. Стијање у нашим школама је данас, нажалост, дивно различито.

Иако, као члан редакције, читам сваки број Хемијског Прегледа пре него што буде објављен, ради расподеле послова у редакцији, текст под насловом "Приме-

- h) За добијање овог сертификата, производ подлеже ригорозној процени и тестирању. Зелени печат се додељује производима који су ефикасни и имају незнатан утицај на животну средину, тј. задовољавају постављене еколошке стандарде (као нпр. производ мора бити нетоксичан, некорозиван и незапаљив, не сме садржавати једињења која општењу озонски омотач, мора бити формулисан без фосфата, етилен-диамин-тетрасирћетне киселине, *N,N*-бис (карбоксиметил) глицина, бутоксиетанола, нафтних дестилата, канцерогена, као и хлора).