

A szerves mikroszennyezők környezetbe jutása. Sorsuk a környezetben

A szerves mikroszennyezők elsősorban a kommunális, illetve ipari és mezőgazdasági szennyvizekkel kerülhetnek ki a környezetbe, ahol az élőlényekben felhalmozódhatnak (bioakkumuláció), és potenciálisan negatív hatást gyakorolhatnak a környezetre, illetve az élő szervezetekre.

A vizek szennyezése világméretű probléma, naponta 2 millió tonna szennyvíz, ipari és mezőgazdasági szennyező anyag jut a Föld vizeibe. Az Egyesült Nemzetek Szervezete (ENSZ) becslése szerint körülbelül 1500 km³ szennyvíz termelődik évente, hatszor több, mint amennyi víz a Föld folyóiban található. A megfelelő szennyvíztisztítási technológiák hiánya járul hozzá legnagyobb mértékben a vizek szennyezéséhez. Világviszonylatban a keletkezett szennyvíz körülbelül 80%-a tisztítás nélkül kerül ki a környezetbe [21], egyes régiókban az édesvízi halak 50%-át, míg a Föld kétélitűinek közel 1/3-át kihalás veszélyezteti [22].

A szerves mikroszennyezők jelentős része szintetikus anyag, az Európai Vegyianyag Ügynekségnél 143 ezer vegyületet regisztráltak ipari felhasználásra [23]. A szintetikus vegyi anyagok termelése a II. világháború környékén indult el és folyamatosan növekszik, jelenleg mintegy 400 millió tonnát termelünk évente. Ennek a mennyiségnek a ~99%-áról nem tudjuk, hogy biztonságos-e. A megtermelt szintetikus anyag egy része a környezetbe kerül a napi használat (például kozmetikai szerek, gyógyszerek), balesetek, állattartás, mezőgazdasági és ipari tevékenységek stb. következtében [24].

Szerves mikroszennyezőket azonosítottak szennyvíztisztítók kifolyó vizeiben, felszíni és talajvizekben, csapadékban, és alkalmanként ivóvizekben is nagyon alacsony mennyiségben. Ezek a mikroszennyezők megtalálhatók mind a lebegő részecskékből, mind a folyók üledékében [25]. Az Európai Unióban a felszíni vizekben előforduló szerves és szervetlen szennyezők széles spektrumát szabályozzák. Tradicionálisan ezek mezőgazdasági és ipari szennyező anyagok [26], de ezek körét kiterjesztették gyógyszerkészítményekre, illetve antibiotikum-rezisztencia génekre is. A nem szabályozott szennyező anyagok közül számos anyag akut toxicitása (effektív koncentráció, EC₅₀) kevesebb mint 1 mg/l. Ezen anyagok környezetben való jelenléte azért is különösen aggasztó, mert nem önállóan, hanem más szennyező anyagokkal együtt, komplex keverékként találhatók meg a környezetben, ami szinergikus (lásd később) hatásokhoz vezethet [27].

A mikroszennyezők környezetbe jutása

A mikroszennyezők környezetbe jutásának módja számos utat követhet. A szennyező anyagok pontforrásból és diffúz forrásból juthatnak a környezetbe.

A *pontforrás szennyezések* térben jól körülhatárolható módon azonosíthatók, a szennyezés térbeli kiterjedése, vagyis a szennyezési csóva térben korlátozott. A szennyvíztelepek és ipartelepek kifolyásait tekintjük a legfontosabb pontforrásoknak. Egyes mikroszennyezők szennyvízben történő detektálása jól tükrözi annak felhasználási szokásait.

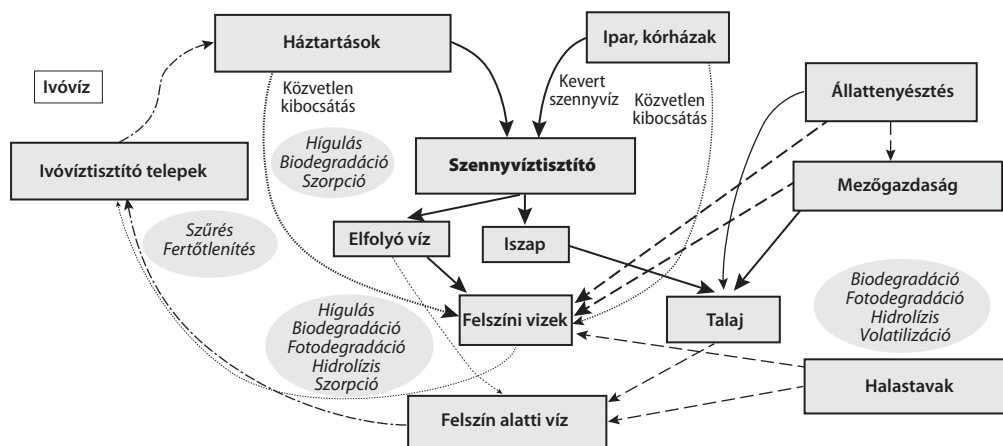
A *diffúz szennyezések* forrásai nehezen behatárolhatók, jellemzően nagy földrajzi területet érintenek, jellemzően alacsonyabb a környezeti terhelésük, mint a pontforrásoknak, mivel

nagyobb valószínűséggel érvényesül a talaj és az altalaj természetes csillapító hatása. A diffúz szennyezéseknél nehezen behatárolható és kevésbé egyértelműen azonosítható a kibocsátó, emiatt rendkívül nehéz a monitorozásuk, szabályozásuk, illetve annak meghatározása, hogy a szennyezésnek milyen hatása lehet például a felszín alatti vizekre [28].

A legjellemzőbb diffúz források a közlekedési útvonalak, a hulladéklerakók, állattartó telepek és a mezőgazdasági területek, ahova jelentős mennyiségű peszticidet, illetve a talaj termékenységének javításához jól alkalmazható szennyvíziszapot és állati trágyát juttatnak ki [29].

A szennyvízkezelés során el nem távolított szerves mikroszennyezők a szennyvíziszapból, a gyógyszerészarmazékok pedig az állati trágyából a mezőgazdasági területekről az esőzésekkel lemosódnak a folyó-, illetve felszín alatti vizekbe.

A szerves mikroszennyezők főbb környezetbe jutási módjait az 1. ábra mutatja be.



1. ábra: A szerves mikroszennyezők főbb környezetbe jutási módjai

Forrás: Knisz Judit készítette Ellis 2006 alapján átdolgozva [30]

Miután a szerves mikroszennyezők a természetbe kerülnek, biokémiai átalakulásokon mehetnek keresztül, beoldódhatnak a vizekbe, vagy valamilyen szilárd anyaghoz kötődnek. A szerves mikroszennyezők többsége perzisztens, azaz nem bomlik le gyorsan, emiatt sokáig kimutatható a környezetben. Az álperzisztens szennyezők bár könnyebben bomlanak le, folyamatos jelenlétüket állandó utánpótlásuk biztosítja. A mikroszennyezők nagy része szétszóródik a környezetben, és további sorsuk fizikai-kémiai tulajdonságuktól függ (például stabilitás, vízzoldékonyság), a környezeti közegtől, amelybe kerülnek, valamint az ott található mikrobák metabolikus aktivitásától.

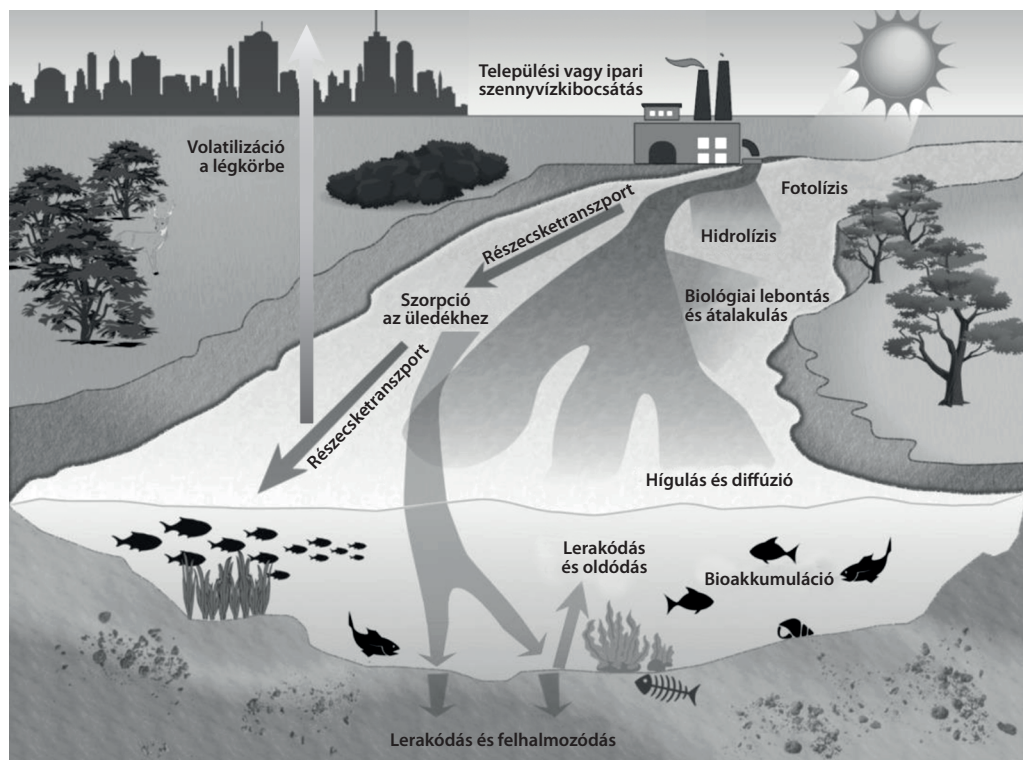
Általánosságban elmondható, hogy azok a szennyezők, amelyek kevésbé vízzoldékonyak, sokkal perzisztensebbek, toxikusabbak, jelentősebb a bioakkumulációjuk. A vízzoldékonyabb és gyorsabb transzformációval jellemezhető szennyezők pedig viszonylag rövid idő alatt nagy területen eloszlhatnak.

A szerves mikroszennyezők előfordulását, különösen az új szennyezőket leginkább szennyvizekben és felszíni vizekben vizsgálták. A felszín alatti vizekről kevesebb információ áll rendelkezésre. Az Európai Parlament és Tanács a felszín alatti vizek szennyezés és állapotromlás elleni védelméről szóló 2006/118/EC rendeletében közzétett előírások célja a felszín alatti vizek „jó állapotának” elérése [28]. A felszín alatti vízrétegek mesterséges utánpótlása fontos poten-

ciális mikroszennyező forrás, különösen, amikor a felszín alatti víz tartózkodási ideje rövid, és a környező felszín alatti, illetve felszíni víztestekre is veszélyt jelenthet. Az elmúlt évtizedekben helytelenül kijelölt hulladéklerakó helyek a mai napig sok helyen a felszín alatti vizek jelentős szennyezőforrásai. Az emésztőgödörök is szennyezhetik a felszín alatti vizeket, különösen ott, ahol a talajvíztükör a felszínhez közel van, és nagy a vízvezető réteg áteresztőképessége. A karsztos területek felszín alatti vizei különösen ki vannak téve mind pontforrás, mind diffúz szennyeződéseknek, mivel a vízpótlás során a gyors átfolyás nem teszi lehetővé a természetes csillapítást a telítetlen és telített zónákban [28].

A szerves mikroszennyezők sorsa a környezetben

Bár a szerves mikroszennyezők környezetbe kerülés utáni sorsáról egyre több tanulmány jelenik meg, néhány alaposan vizsgált mikroszennyezőtől eltekintve (például biszfenol-A) még mindig nem tudunk eleget. Legtöbbször nem ismerjük a vízi ökoszisztémákra kifejtett hatásukat, átalakulásukat, útjukat, illetve sorsukat a környezetben (bioakkumuláció, biomagnifikáció, térbeli eloszlás, szilárd részecskékhez kötődés vagy vízdékonyság) [25].



2. ábra: A szerves mikroszennyezők sorsa felszíni vizekben

Forrás: Goda Zoltán készítette Amerikai Geológiai Intézet (USGS) alapján [31]

Ezt a folyamatot számos tényező, többek között az évszakok, a terület jellegzetességei, a folyók hidrológiai viszonyai, az áramlási viszonyok, biodegradáció, egyéb környezeti közegekkel való kapcsolat, például üledék, lebegő anyag, valamint a folyó, illetve az adott mikroszennyezőre jellemző kémiai jellemzők mind befolyásolják, amelyek együttes figyelembevétele nehéz feladatot jelent a kutatók számára. Az alábbiakban a felszíni vízbe jutásukat követő útjukat, valamint hígulásukat, eliminációjukat befolyásoló mechanizmusokat tekintjük át (2. ábra).

Atmoszférikus áramlás

A biológiailag lassan vagy egyáltalán nem lebontható (biodegradálható) szerves mikroszennyezők a levegőben vagy a vízben több száz, akár ezer kilométerre is eljuthatnak a környezetbe jutás helyétől, és ott károsíthatják a környezetet. Perzisztenciájuk miatt feldúsulnak a környezetben, és igen magas koncentrációt is elérhetnek a víztestekben. A kutatók először 1974-ben jelezték, hogy a perzisztens szerves szennyezők az atmoszférában gázok és aeroszolok formájában szállítódnak, és az alacsony hőmérsékletű területeken kicsapódnak. A legtöbb POP képes evaporációra és kicsapódásra, vagyis körforgásra normál környezeti hőmérsékleten. Számos faktor befolyásolja a POP-k hajlamát a kicsapódásra, lerakódásra és akkumulációra. A meleg környezet a szennyezők evaporációját segíti, míg az alacsony hőmérséklet elősegíti a légkörben lebegő részecskékhez (PM) történő adszorpciójukat, ezáltal vizekbe, talajra történő lerakódásukat, így felhalmozódásukat is. Alacsony hőmérsékleten a POP-k természetes degradációja is lecsökken, tovább növelve a szerves anyagok perzisztenciáját [14].

Adszorpció az üledékhez és a lebegő részecskékhez

A szennyező anyag koncentrációja jellemzően magasabb, ha a kijutás mellékfolyókba történik, ahol alacsonyabb az áramlás, és kisebb a víztérfogat, mint a főfolyamoknál, ahol a hígító hatás miatt kevésbé magas koncentrációban jelenik meg szennyező anyag. Ahogy a szennyező anyagok a folyásiránnyal haladnak, kapcsolatuk a vízi környezettel egyre bonyolultabbá válik.

Minél nagyobb a szerves mikroszennyező *szorpció affinitása* az oldott szilárd részecskékhez, annál gyorsabb a hígulása a vizekben, emellett a kevésbé perzisztens szennyező anyagok hígulása gyorsabb [25].

Ahhoz, hogy meg tudjuk határozni az adott szerves szennyező útját a környezetben, ismerni kell annak fizikai-kémiai jellemzőit, valamint az anyag megkötését végző közeget is. A lebegő részecskék és az üledék kationcsere-kapacitása és szervesanyag-tartalma nagy hatással van a szennyező anyagok adszorpciójára, ezáltal azok hígulására. A poláris csoportokat tartalmazó, hosszú egyenes szénláncú amfipatikus vegyületek sokkal nagyobb valószínűséggel adszorbeálnak szilárd felületekhez, mint a rövid szénláncú, nem poláris molekulák, amelyek nem rendelkeznek ionizálható funkcionális csoporttal [25].

A magas folyóáramlási viszonyok vagy a gyors áramlás mérséklék vagy teljesen megakadályozzák a felülethez történő adszorpciót azáltal, hogy csökkentik az érintkezési időt. Egyes gyógyszerek, például szulfonamidok, kinolonok, makrolid antibiotikumok adszorpcióját sokkal jelentősebben befolyásolja a megnövekedett áramlás, mint a tetraciklin esetében, ezáltal csökkenti adszorpciójukat az üledékhez és a lebegő részecskékhez [25].

A mikroszennyező anyagok vizsgálatánál a folyadékfázis önmagában nem ad pontos választ a mikroszennyezők előfordulására, ezért fontos az üledék és a lebegő részecskék vizsgálata is. Egyes gyakori szerves mikroszennyezők, mint például a diazepam, eritromicin, gemfibrozil, metoprolol szinte kizárólag a folyadékfázisban található csak meg. A bázikus és hidrofób tulajdonságokkal rendelkező vegyületek könnyen kötődnek az üledékhez és a lebegő szilárd részecskékhez [25]. Ezek egy részének koncentrációja (például nonilfenol, nonilfenol-monoetoxilát, policiklikus aromás szénhidrogének) felülethez kötötten sokszorosa a folyadékfázishoz képest, míg másokat gyakran kizárólag felülethez kötötten tudják kimutatni [25].

Fotokémiai átalakulás vizes környezetben

A szerves mikroszennyezők fotokémiai átalakulása és lebomlása minden olyan közegben létrejöhet, ahova a napfény eljut. A szerves mikroszennyezők fotokémiai átalakulása a látható és az ultraviola fénytartományban jöhet létre, a napenergia (foton) közvetlen adszorpciójával, valamint közvetett módon, azaz a foton hatására olyan vegyületek jönnek létre, például reaktív oxigéngyökök, amelyek a szennyező anyag átalakulását, lebomlását okozzák. Mindkét esetben átalakul a szerves mikroszennyező molekula, a kovalens kötések felbomlanak, ami gyakran biológiailag lebonthatóbb, hidrolízisre érzékenyebb vegyületet eredményez. Előfordulhat, hogy perzisztensebb, károsabb anyagok keletkeznek a fotokémiai reakciók során. Például a klorobenzének átalakulásakor PCB keletkezik, vagy a paration átalakulása paraoxon aktív toxint eredményez [32].

A fotokémiai reakciók hatékonyságát számos faktor befolyásolja:

- a szerves mikroszennyező fizikai-kémiai tulajdonságai;
- hőmérséklet;
- pH;
- vízfelszín alatti mélység;
- felhősség;
- tengerszint feletti magasság;
- földrajzi szélesség;
- évszak, napszak.

Direkt fotokémiai átalakulás

A direkt fotokémiai reakciók során a fényt abszorbeáló szerves molekulában a meglévő kötés irreverzibilis felbomlása (fotolízis) következik be, illetve új kémiai kötés alakul ki. A direkt fotokémiai átalakulás minden olyan szerves szennyezőt érint, amely a 290 nm feletti hullámhosszú fényt abszorbeálja (a 290 nm hullámhosszú fény általában nem éri el a Föld felszínét). A látható fény a 400–760 nm közötti spektrumot tartalmazza, míg a rövidebb hullámhosszú fény az ultraviola (UV-) tartomány (UV-C 100–280 nm, UV-B 280–320 nm, UV-A 320–400 nm). A szerves vegyületek UV- és láthatófény-elnyelési képessége az adott molekula szerkezetétől függ. A legtöbb alkohol, sav, éter, észter, valamint a legtöbb alifás szénhidrogén nem nyeli el a földfelszínt elérő napsugarakat. Míg a sejtek örökítőanyaga, a DNS könnyen elnyeli az UVB-sugárzást, így károsíthatja annak szerkezetét, mutációkat hozhat létre. A könnyen gerjeszthető kémiai

csoportokat, úgynevezett kromofórokat tartalmazó vegyületek is képesek a fényt abszorbeálni, ezáltal érzékenyek a fotokémiai hatásokra.

A vizes élőhelyeken a fotokémiai reakciók a vizek felszíni részeire korlátozódnak, az UV-sugárzás a vizekben csupán 2 m mélységig hatol le.

Indirekt fotokémiai átalakulás

A természetes vizekben a direkt fotokémiai átalakulás kevésbé jelentős, mint az indirekt fotokémiai átalakulás. Az indirekt fotokémiai átalakulás vagy fényérzékenyítés során az abszorbens molekula elektron vagy energia átadásában játszik szerepet, és nem maga az abszorbens molekula változik, hanem a biológiai változás más molekulában jön létre.

Természetes vizes környezetben a lebegő szerves részecskék a kromofórok, és fényérzékenyítőként reaktív átalakulási termékeket hoznak létre. Bár a keletkezett bomlástermékek egyes esetekben károsabbak lehetnek, mint az alapvegyületek, a fotokémiai reakciók (például fotokatalízis, $UV + H_2O_2$) alkalmazása ígéretesnek bizonyul a szennyvízkezelés során a szerves mikroszennyezők eltávolításában.

Biodegradáció

A xenobiotikumok eltávolításának fő útvonala a biodegradáció [33], amely a szerves anyagok extracelluláris, illetve celluláris enzimek által katalizált részleges (biotranszformáció) vagy teljes lebontását jelenti. A teljes biodegradáció eredménye a mineralizáció vagy ásványosítás, eredményeként szervesetlen gázok (például CO_2 , N_2), víz, sók keletkeznek [34, 35].

A biodegradációban szerepet játszó mikroorganizmusok közül a baktériumok és gombák szerepe elvitathatatlan. Ezek a mikroorganizmusok mind a talajban, mind felszíni vizeinkben a lebegő részecskéken, az üledékben, a szennyvíztisztítókbán is előfordulnak [25].

A biodegradáció során a leggyakoribb reakciók:

1. hidrolízis;
2. oxidáció;
3. redukció;
4. dehalogénezés;
5. szintetikus reakciók (például konjugációs és kondenzációs folyamatok stb.).

A legnagyobb mértékű biodegradációt jellemzően az üledék-víz határfelületen, mocsarakban és lápokban tapasztalták. A biodegradációt leginkább meghatározó tényezők a *hőmérséklet, tápanyag, pH, áramlás és a sótartalom* [25]. A biodegradáció történhet légköri oxigén felhasználásával (*aerob légzés*) és oxigénmentes környezetben (*anaerob lebomlás*).

Általánosságban elmondhatjuk, hogy a biodegradáció sokkal gyorsabb oxigén jelenlétében. Számos szerves mikroszennyező anaerob környezetben akár két nagyságrenddel kisebb hatékonysággal bomlik le, így a felszín alatti vizekbe jutva perzisztenssé (például fenazon, propifenazon) válhat [28].

A szerves mikroszennyezők jelentős része a mikrobák számára xenobiotikum, lebontásukra az evolúció során még nem alakultak ki metabolikus utak. Intenzíven szennyezett területekről, például hulladéklerakók csurgalékvizéből mutattak ki bizonyos mikroszennyező anyagokat lebontani képes új, eddig nem detektált mikrobatörzseket.

A biodegradációnak ellenálló, perzisztens vegyületek úgynevezett xenofor csoportokat tartalmaznak (lásd 2. fejezet) amelyek nagymértékben gátolják a biodegradációt [34].

Bár a mikrobák közvetlenül nem képesek a xenobiotikumokat metabolizálni, a *kometabolizmus* folyamata során mégis elérhetik azok átalakulását, degradációját.

A kometabolizmus folyamatát fél évszázada ismerjük, a *Pseudomonas methanica* metánt hasznosító baktériumnál írták le, amely a metánon mint kizárólagos szén- és energiaforráson képes növekedni. Képes oxidálni az etánt is, de sem energiaforrásként, sem szénforrásként nem tudja felhasználni, azaz az etán *nem növekedési szubsztrátum*. A kometabolizmus két szubsztrátum együttes metabolizmusát jelenti, az egyik a növekedési szubsztrátum, a másik a nem növekedési szubsztrátum [36]. Mivel a kometabolikus folyamat nem előnyös a sejtek számára, a biomassza-koncentrációt növelni, illetve az enzimszintézist fenntartani akkor tudjuk, ha szén- és energiaforrást (szubsztrátum) juttatunk a sejtek környezetébe. Felmerülhet a kérdés, hogy ha az adott mikroba nem tudja semmire sem felhasználni a nem növekedési szubsztrátumot, hogyan tudja mégis átalakítani? Az enzimek, így a mikrobák által termelt enzimek szubsztrátumspecifikussága is eltérő. Vannak olyan enzimek, amelyek képesek szerkezetileg hasonló vegyületek átalakítását is katalizálni, annak ellenére, hogy az adott vegyület nem indukálja az enzim termelődését. Ennek következtében a nem-növekedési szubsztrátum átalakítása is megtörténik a növekedési szubsztrátum reakciójához hasonlóan, azonban a vegyület további lebontásához szükséges enzimek hiányozhatnak az adott mikroba enzimmészletéből, így a vegyület felhalmozódhat. Amennyiben az átalakulás toxikus bomlásterméket eredményez, az a mikroba pusztulását is okozhatja. Előfordul, hogy a keletkezett terméket a mikrobaközösség másik tagja képes átalakítani, így akár a teljes mineralizációja is elérhető a xenobiotikumnak, amennyiben minden átalakulási lépéshez van alkalmas mikroba a közösségben.

A mikroszennyezők abszorpciója

Számos mikroba, növény és magasabb rendű szervezet képes a szerves mikroszennyezők felvételére, abszorpciójára. Az abszorpciót számos tényező befolyásolja. Elsőként az adott mikroszennyező fizikai-kémiai tulajdonságai (hidrofil – hidrofób, ionizált – nem ionizált, gyenge sav/bázis, molekulatömeg, illékonyosság stb.), valamint a környezeti faktorok (pH, redoxpotenciál, enzimikus hatások) határozzák meg, továbbá fontos szempont a szervezetbe jutás módja (orális, dermális, intravénás stb.). A környezetben található xenobiotikumoknak azt a mennyiségét, amely az élő szervezetek sejtjeibe, szöveteibe jut, *biológiaiilag hozzáférhető* mennyiségnek nevezzük. A szerves mikroszennyező környezeti koncentrációja önmagában még nem informatív, ismerni kell a biológiai hozzáférhetőséget is. Így a szerves mikroszennyezők kockázatbecslésében, veszélyességének megítélésében fontos tényező a biológiai hozzáférhetőség. Intravénás kezelés esetén a toxikus xenobiotikum 100%-a biológiaiilag hozzáférhető, míg a táplálékkal bejutott szerves mikroszennyezők biológiai hozzáférhetőségét jelentősen ronthatja a gyomor savas közege és a bélrendszer enzimgazdag környezete [37].

A szerves mikroszennyezőknek át kell hatolniuk a sejtmembránon, hogy a sejtekbe, szövetekbe jussanak. Ez történhet *aktív* vagy *passzív transzporttal* [37]. A passzív transzport lehet *egyszerű* vagy *facilitált diffúzió*.

A sejtbe vagy szövetekbe jutást követően az abszorbeáló szervezettől függően alakulhat ugyanannak a xenobiotikumnak a sorsa.

A *mikroorganizmusok* a mikroszennyezők széles spektrumát képesek átalakítani, lebontani vagy felhalmozni, például poliaromás szénhidrogéneket (például PAH), PCB-ket, gyógyszereket, fémeket. Emiatt a környezeti bioremediációban kulcsszerepet játszanak.

A *vízinövények* a felszíni vizeken keresztül, míg a szárazföldi növények a szennyezett talajból, újrahasonosított öntözővizeken keresztül, növényvédő szerek használatával, illetve a csapadékból tudják felvenni a szerves mikroszennyezőket.

A szerves trágya, amely esetleg állati gyógyszereket, a tápból származó arzént tartalmazhat, vagy a szennyvíziszap, amely például bromozott bifenileket tartalmazhat, szintén mikroszennyező forrás lehet. A növények a mikroszennyező sorsát *adszorpcióval* és *abszorpcióval* befolyásolhatják, illetve olyan metabolitokat termelhetnek, amelyekkel segítik a mikroorganizmusok lebontási folyamatait. Az anyagok a növényekbe elsősorban a gyökereken keresztül jutnak be, de a levelek, különösen vízinövények esetében szintén részt vesznek a felvételben. A lipidoldékony szerves anyagok, például PAH, klórbenzolok, PCB-k általában könnyebben felvehetők a gyökéren keresztül, mint a vízdoldékony vegyületek.

A felvett mikroszennyező részleges lebontására, detoxifikációjára a növényeknél is kialakultak mechanizmusok. A *rizofiltráció* során a növények gyökerein adszorbeálódnak vagy csapódnak ki a szennyező anyagok, de akár fel is halmozódhatnak a gyökérzetben. A *felvétel* követően, a fejezet további részében részletezett, az állati szervezetek detoxifikációs folyamataihoz hasonló mechanizmusokat találunk a növényeknél is. A *fitovolatilizáció* során a talajból felvett anyag kevésbé toxikus, illékony formában távozik a növényből. A *biodegradáció* során pedig a növényi szövetekben élő *endofita mikroorganizmusok* végzik a szerves mikroszennyezők lebontását. A *fitotranszformáció* során a szennyező anyagok több fázisból álló folyamatok révén alakulnak át kevésbé káros vegyületekké. Az oxidációs reakciók a leghatékonyabbak a szerves mikroszennyezők lebontásában, amelyben például a citokróm P450 oxigenáz enzimek, peroxidázok játszanak fontos szerepet [11].

A mikroszennyezők felvételének hatékonysága függ az adott szennyező anyagtól, a növényfajtól, valamint a gyökérben található lipidektől. A mikroszennyezők különböző szövetekben és szervekben más koncentrációban raktározódnak. Például rizsben az arzén a növény gyökerében volt megtalálható legnagyobb arányban, majd ezt követte a szár, levél, a rizskorpa és végül a rizsszem [24].

A mikroszennyezők felvétele az állatok esetében is számos tényezőtől függ, köztük az érintett állatfaj élettani sajátosságaitól. Azoknál az élőlényeknél, amelyeknél a *bőr* igen permeábilis (például vízi élőlények többsége, férgek, puhatestűek, kételtűek), a bőrön keresztüli elektrolit-, víz- és oxigénfelvétel mellett a szerves szennyező anyagok is könnyen a szervezetükbe jutnak. Hasonlóan könnyen jutnak be szennyező anyagok a halak kopoltyúin keresztül is. A hullóktól kezdődően a bőr átteresztőképessége jelentősen lecsökken az elhalt sejtekből álló epidermisz miatt, azonban a zsíroidékony anyagok így is képesek átjutni az epidermiszen keresztül a dermiszbe, onnan pedig a vérellátás mértékétől függően a véráramba. Az emberi bőrön a bejutást elősegítheti az oldószerek használata, amelyeket például krémekben használnak. Továbbá a bőrfelület sérülése is megkönnyíti a szennyező anyagok bejutását. A másik jelentős bejutási kapu a *légzőrendszer* nyálkahártyája, ezen keresztül, elsősorban a tüdő alveolusain át a szennyező anyagok közvetlenül a véráramba jutnak, amelyek abszorpciója fokozott munkavégzés vagy testedzés során jelentős mennyiségű lehet. A tüdön keresztül a lipofil anyagok felszívódása rendkívül gyorsan végbe megy, a hidrophil vegyületek abszorpciója ennél lényegesen lassabb. A légzőrendszeren keresztül bejutó toxikus anyagok lehetnek gázok, illékony folyadékok, valamint aeroszolok. A harmadik fontos felszívódási út a *gasztrointesztinális traktus*, azaz a gyomor-bél rendszer, amelyben a nagy

vérrellátású vékonybél játssza a legfontosabb szerepet. A bélrendszerben élő természetes mikrobaközösségnek (bélflóra vagy mikrobiom) fontos szerepe van a xenobiotikumok átalakításában is, toxikus hatásukat csökkenthetik vagy akár erősíthetik is [38].

Az emlősöknél ugyanazokkal a transzportfolyamatokkal jutnak a bélfalon keresztül a szervezetbe a xenobiotikumok, mint a tápanyagok. Ez lehet:

1. aktív transzport;
2. passzív diffúzió;
3. pinocitózis (a sejtfelszín közelében lévő, vízben oldott anyagok nem specifikus módon történő felvétele);
4. pórusokon keresztüli filtráció;
5. limfatikus (nyirokrendszeren keresztüli) abszorpció.

A lipofil anyagok *passzív diffúzióval* jutnak át a bélfalon, ez a mechanizmus a legjelentősebb útja az intesztinális xenobiotikumfelszívódásnak. Az ATP-ből származó energiát igénylő *aktív transzport* mechanizmussal kevesebb anyag jut át a bélfalon keresztül (például 5-fluorouracil). A vízben oldódó, kisebb molekulatömegű anyagok a hámsejtek membránjának hidrophil *pórusain* át, míg a nagy méretű, hidrophil molekulák *pinocitózissal* jutnak át a bélfalon. A hidrophób vegyületek a *nyirokrendszeren* keresztül is felszívódhatnak (például DDT, benzopirén) [39].

A szervezetbe jutott xenobiotikumok négyféle módon viselkedhetnek [40]:

1. változatlan formában ürülnek a szervezetből;
2. tárolódnak, felhalmozódnak kémiai átalakulás nélkül;
3. kémiaiilag spontán átalakulnak;
4. enzimikus reakcióban alakulnak át (metabolizálódnak).

Az átalakulás nélkül távozó anyagok közül a hidrophil vegyületek a vizelettel, míg a lipofil vegyületek jellemzően a széklettel ürülnek. Kevés xenobiotikum képes változatlanul, hosszú időn keresztül tárolódnia a szervezetben, ez a tárolási mód inkább a szerves szennyező anyagokra jellemző (például ólom, kadmium), a szerves szennyezők változatlanul a zsírszövetben raktározódhatnak hosszabb távon, például a mirex (peszticid). A spontán kémiai átalakulás viszonylag ritka, a legtöbb xenobiotikum enzimikus metabolizmussal alakul át a szervezetben.

A mikroszennyezők eloszlása a szervezetben

A gerinces állatok és az ember esetében a mikroszennyezők az abszorpciót követően a *célhelyre*, azaz ahhoz a szervhez vagy szövethez szállítódnak, ahol az elsődleges hatásukat kifejtik. Ez lehet egy receptor, amelynek működését serkenti, gátolja, illetve megakadályozza a valódi szubsztátum kötődését, vagyis befolyásolja a sejt élettani folyamatait (például endokrin rendszert károsító anyagok). A szerves mikroszennyező anyagok megoszlását a szervezetben, illetve a vizekben (plazma, extracelluláris, intracelluláris tér) számos tényező befolyásolja [41]:

1. a kémiai anyag fizikai-kémiai tulajdonsága;
2. kötődés a raktározó szövetekhez (például máj, zsír, csont);
3. membránpermeabilitás;
4. fehérjékhez való kötődés stb.

Egyes mikroszennyező anyagok lokalizáltak találhatók csak meg, míg mások, különösen a lipofil anyagok például gyógyszerek, PCB-k, dioxinok, poliklórozott dibenzofuránok (PCDF), polibromozott bifenilek (PBB), polibromozott difeniléterek (PBDE), DDT a vér-agy gáton is átjutnak, így megtalálhatók az agyban, illetve az anyatejen keresztül az utódba juthatnak. A tojásrakó

gerinceseknél mikroszennyezőket tojásból is kimutattak, míg emlősöknél, így az embernél is a lipofil mikroszennyezők átjuthatnak a placentán az embrióhoz [24].

A szerves mikroszennyezők raktározása, felhalmozódása

A szennyező anyag típusa és mennyisége határozza meg, hogy egy adott toxikus anyag kivált-e hatást, illetve milyen mértékű hatást vált ki. Alacsony dózisu vegyületek jellemzően hosszú expozíciós idő után, illetve a szervezetben történő felhalmozódást követően váltanak ki fiziológias hatást.

A raktározás lehet jótékony hatású is, ha a káros anyagot a célsejttől távol tartja, de növelheti is a toxicitást, ha toxikus hatást fejt ki a raktározó szövetben, illetve a raktározó szövet, például a zsírszövet mennyiségének hirtelen csökkenése nagy mennyiségű toxikus anyag felszabadulását eredményezi, továbbá a hosszú távú tárolás a toxikus anyag folyamatos expozícióját biztosítja. A legjellemzőbb raktározó szervek/szövetek:

- *Zsírszövet:* lipofil vegyületek raktározása a legjellemzőbb, például PCB, DDT, dioxin. Túlsúlyos egyéneknél a gyors fogyás a toxikus anyag hirtelen felszabadulását okozhatja, ami toxikus hatást is kiválthat.
- *Máj:* az egyik legnagyobb kapacitású raktározó szerv, például a ligandin fehérje nagy affinitású számos szerves sav, például azofestékek megkötésére [42]. A tárolás mellett a szerves anyagok metabolizmusát is végzi.
- *Plazmafehérjék:* a vérplazmában az albumin a legnagyobb arányban megtalálható plazmafehérje, amely számos anyag szállításában játszik fiziológias szerepet, azonban szerves mikroszennyezők szállítását és tárolását is végzi, például penicillin.

A toxikus anyagok felhalmozódása történhet bioakkumulációval, illetve biomagnifikációval.

A *bioakkumuláció* az adott organizmuson belül történő szennyezőanyag-felhalmozódást jelenti, függetlenül az abszorpció módjától. A bioakkumuláció az egymással versengő koncentrációnövekedési és -csökkentési folyamatok nettó eredménye. A bioakkumuláció mértékét a *bioakkumulációs faktorról* (BAF) fejezzük ki, amelyet a szervezetben és a környezetben mért koncentráció hányadosaként adunk meg:

$$BAF = C_{\text{élőlény}} / C_{\text{környezet}}$$

A bioakkumulációs faktort jellemzően terepi körülmények között mérjük, amely figyelembe veszi a környezetet, például a vízfázisban található adott kémiai anyag teljes koncentrációját.

Bioakkumuláció során az adott szennyező anyag abszorpciója gyorsabb, illetve a szöveti koncentrációja gyorsabban nő, mint ahogy annak lebontása, vagy a szervezetből történő eltávolítása történik. Ennek következtében a szennyező anyag koncentrációja magasabb az élőlényben, mint annak környezetében.

A bioakkumuláció leggyakrabban kétféle módon történik:

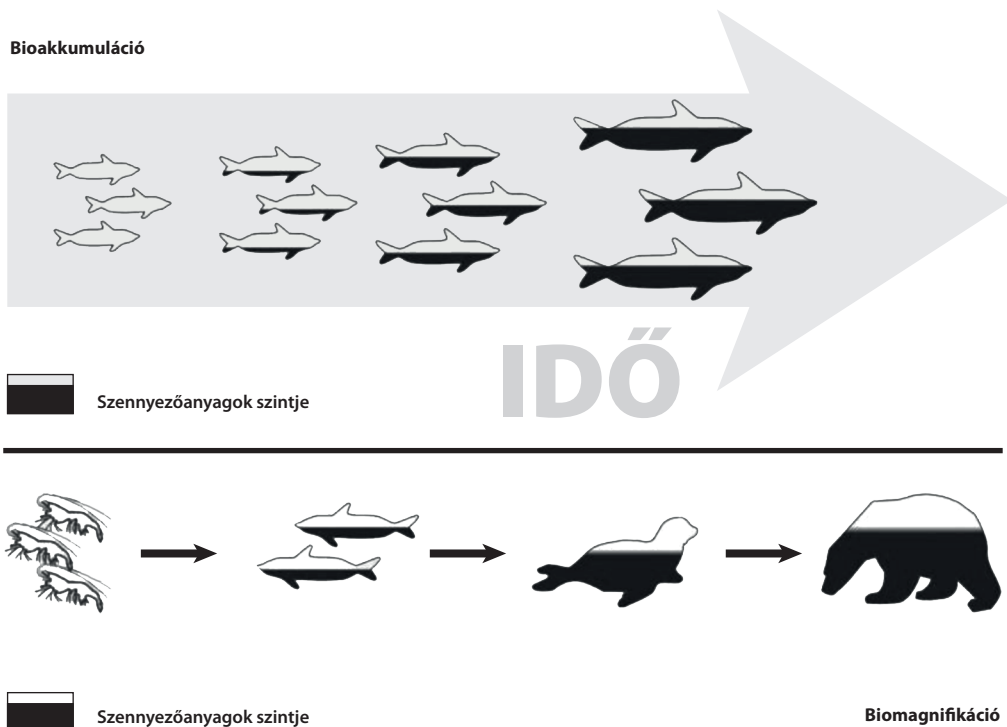
1. szennyezett táplálék fogyasztása;
2. környezetből, vízből vagy levegőből történő közvetlen abszorpció.

Ez utóbbit nevezzük biokoncentrációnak. Azaz a *biokoncentráció* kizárólag a légzőszerveken, illetve a bőrön keresztül bejutott szennyező anyagok abszorpcióját jelenti, a táplálékkal bejutott szennyező anyagokat nem foglalja magában [43]. A biokoncentráció a környezetből léggzéssel (például halak kopolyúja) felvett kémiai anyagok és azok szervezetből való eltávolítási aránya-

nak nettó eredménye. A biokoncentráció mértékét a biokoncentrációs faktorról (BCF) fejezzük ki, amelyet kizárólag kontrollált laboratóriumi körülmények között lehet mérni, amelynek során *nem kell számolni a táplálkozás során bejutott szennyezőanyag-mennyiséggel*.

A bioakkumulációs és biokoncentrációs faktorok nem használhatók egymás helyettesítésére.

A *biomagnifikáció* a bioakkumuláció speciális folyamata, amelynek során a fogyasztó szervezetében túllépi a szennyező anyag vagy a kémikália koncentrációja a tápláléklánc szolgáltató szervezetben mért koncentrációt. Ez a folyamat a tápláléklánc minden trofikus szintjén megtörténhet, a szennyező anyag perzisztens jellege miatt nem, vagy csak nagyon lassan bomlik le, így a tápláléklánc gyorsabb ütemben halad felfelé, mint ahogy lebomlik (például PCB, DDT). Az alacsony $\log K_{ov}$ értékkel rendelkező mikroszennyezőkről kimutatták, hogy vízinövények is fel tudják venni, aminek következményeként alacsony trofikus szinten bejutnak a táplálékláncba, és magasabb trofikus szinteken feldúsulhatnak [11]. Így a csúcsragadozóknak, például sasoknak, keselyűknek, jegesmedvéknek, illetve az emberben olyan mértékű feldúsulást eredményezhet, amely káros fiziológiai hatást okozhat (3. ábra).



3. ábra: A bioakkumuláció és a biomagnifikáció összehasonlítása

Forrás: Goda Zoltán MIT alapján [44]

A szerves mikroszennyezők kémiai tulajdonságai, biológiai hozzáférhetősége, illetve az adott organizmus biokémiája, lipidtartalma mind befolyásolják az adott mikroszennyező dúsulását. A higany bioakkumulációja az egyik legismertebb példa, amely szerves metil-higany formájában sokkal inkább biológiailag aktív, mint a szervetlen higany. A legtöbb endokrin rendszert károsító anyag (EDC) képes bioakkumulációra, de nem mindegyikre jellemző a biomagnifikáció. Bio-

magnifikációt kimutattak többek között az égésgátló anyagokra (például tributoxi-etil-foszfátra) [45], PCB-kre és a polibrómozott difenil-éterekre (PBDE) [46].

A mikroszennyezők metabolizmusa, eliminációja

A szervezetbe jutott szerves mikroszennyezők közül a xenobiotikumokra térünk ki részletesen, mivel azok lebontására nincs felkészülve például az emberi szervezet.

A metabolizmus vagy anyagcsere a sejtben lejátszódó minden olyan felépítő (anabolizmus) és lebontó (katabolizmus) kémiai folyamatot magában foglal, amely az adott élő szervezet lét-fenntartásához szükséges. A xenobiotikumok kémiai átalakításának elsődleges szerepe, hogy:

1. a szervezetbe került, apoláros anyagokat *könnyen kiválasztható hidrofил metabolitá alakítsa* [41], és
2. *detoxifikálja*.

A xenobiotikumok metabolizmusa során a keletkezett átalakulási termékek már beléphetnek a szervezet valamelyik anyagsereútjába, aminek eredményeképpen CO₂ és víz formájában ürülnek a szervezetből, de jellemzően valamilyen átalakulási melléktermék, *metabolit* formájában távoznak.

Számos enzim összehangolt működése szükséges a xenobiotikumok biotranszformációja során, amely általánosságban három fő lépésből áll:

Az I. fázisú reakciók fő funkciója, hogy a vegyületek polárisra és hidrofilla válnak. Ezek a reakciók legtöbbször *oxidációs reakciók*, a citokróm P450 monooxygenáz (CYP-) rendszer valamelyik izoformája a katalizátor. A CYP-enzimek minden élő szervezetben megtalálhatók, és számos xenobiotikum lebontását segítik.

A II. fázis során az I. fázisban előkészített molekulák könnyebben kiválasztható formává alakulnak, illetve a metabolikusan aktív vegyületek, például gyógyszerek inaktivációja zajlik. A II. fázisban a funkcionális csoportok konjugációja történik, például glükuronid, szulfát, aminosavak vagy glutationscsoportoké, ami jelentősen növeli a vegyület vízdékonyságát.

Az emberi szervezetben az I. és II. fázis enzimjei legnagyobb mennyiségben a májban találhatók meg, de szinte az összes szövetben kimutathatók, ezek közül is a tüdő, a vese és az agy, ahol jelentős biotranszformáció történik. Azokban az esetekben, amikor a toxicitás anyagsere-aktivitással jár együtt, a toxicitás ott alakul ki, ahol az érintett enzim nagy mennyiségben jelen van.

A III. fázisban történik a konjugált metabolitok transzportja főként a *veséhez*, illetve a májon keresztül az *epébe*, majd a szekréció a vizeletben, illetve a székletben keresztül történik. A *tüdőn* keresztül gázok és egyes folyékony, de illékony anyagok (például szerves oldószerek) távozhatnak. Az *anyatejben* keresztül elsősorban a lipofil anyagok ürülnek (PCB, dioxin stb.), illetve a *verejében* keresztül is távozhatnak xenobiotikumok, illetve metabolitjaik. A kiválasztás helyén a szennyező anyag vagy annak metabolitja koncentrálódhat, és lokális káros folyamatokat eredményezhet [41]. Alacsonyabb rendű szervezeteknél, például halaknál, kétélűeknél a bőrön keresztül jelentős elimináció történik.

A legtöbb xenobiotikum biotranszformációja során kevésbé toxikus vegyület keletkezik. A *toxikus detoxikáció* során azonban az adott szennyező anyag *bioaktív* válik, azaz még toxikusabb metabolitok keletkeznek (például acetaminofen, aflatoxin B₁) [37].

Fejezetzáró kérdések

1. Melyek a mikroszennyezők környezetbe jutásának fő módjai?
2. Mutassa be röviden a mikroszennyezők lehetséges lebomlási, átalakulási, kiürülési útjait a környezetben!
3. Sorolja fel a szerves mikroszennyezők abszorpciójának lehetséges módjait!
4. Melyek a szerves mikroszennyezők lebomlásának főbb módjai?
5. Röviden ismertesse a növények szervesmikroszennyező-felvételi és -átalakítási mechanizmusait!
6. Sorolja fel a xenobiotikumok metabolizmusának és eliminációjának fő lépéseit emberben!
7. Mi a különbség a bioakkumuláció, biokoncentráció és biomagnifikáció között?