

Mindennapi műanyagaink élettani hatásai, avagy időzített bomba a táplálékláncban?

Németh Zsolt

Bevezető

A világban 2016 folyamán nagyjából 335 millió tonna műanyagot gyártottak (Statista), amelynek mintegy 40%-a csomagolóanyagként szolgált. A termelés mennyisége az utóbbi 10 év átlagában minden évben nagyjából 9%-kal növekszik. A hulladékká váló műanyagok tömege mintegy 275-290 millió tonnára tehető évente (Love the Oceans 2018). Ebből a hulladékmennyiségből, amely szinte teljesen megtöltené a Balaton medrét 3 m mélységben, 610 km² felületen, minden évben több tízmillió tonna kerül ki a természetbe az emberi gondatlanság következtében.

Mindennapi tapasztalatunk szerint a műanyagok többsége stabil, biológiailag nem bontható, hiszen a polimer láncok túl nagyok a mikrobák részére, ezért azt is gondolhatnánk, hogy a műanyag hulladék a természeti környezetben pusztán esztétikai problémát jelent, azonban a valós helyzet ennél sajnos sokkal rosszabb.

Környezetünk állapota nemcsak ez emberiség jólétének egyik legfontosabb feltétele, hanem *startégiai kérdés is*, amely magában foglalja a mind jobban felértékelődő édesvíz-készlet használhatóságát, a mező- és erdőgazdaságot, valamint az élelmiszer-biztonságot is.

A világ és benne Magyarország természeti környezete folyamatosan és sokféle veszélynek, terhelésnek van kitéve, a közlekedés és ipar okozta levegőszennyezéstől a mezőgazdasági kemikáliák vagy szénhidrogéntermékek általi talajszennyezésig, azonban fizikokémiai sajátosságai miatt a legérzékenyebben a felszíni édesvizek és ökológiájuk reagálnak a szennyezésre. Jó példa erre a tiszai ciánkatasztrófa vagy a kolontári vörössziszap hatása a Torna-patakra, illetve a Balaton-felvidék évtizedekkel ezelőtti műtrágyaterhelésének a tó élővilágára gyakorolt, szintén katasztrofális hatása.

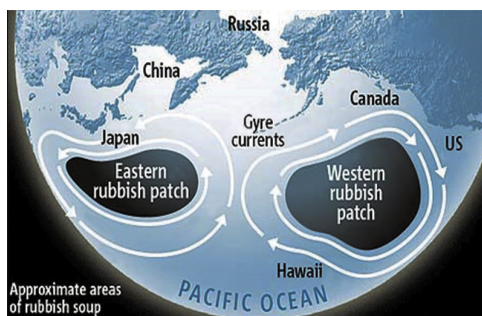
A fenti példák egyszeri vagy néhány évtizeden át fennálló szennyezések voltak, amelyek elmúltával a helyi ökológiai közösségek legalább (részbeni) regenerációja következett, azonban a hosszan tartó és egyre növekvő szennyezések, amelyek már rendkívül kis koncentrációban is *maradandó változásokat hoznak létre a vízi életközösségek genetikájában*, beépülnek a táplálékláncba, felhalmozódva a magasabb rendű élőlényekben, a jövőre nézve szinte beláthatatlan veszélyforrást jelentenek. Ilyen szennyeződések például a hormonok vagy hormonhatású anyagok.

Ugyan a gyógyszeripar által mind nagyobb mennyiségben eladott fogamzásgátlók és egyéb gyógyszerek, kommunális szennyvíztisztítóknak nem lebomló hormontartalma is

gyakran vizsgált genetikai és hormonális hatásokat vált ki az alacsonyabb rendű élőlényeknél, megdöbbentő módon napjainkra a *műanyagokból kioldódó gyártási segédanyagok által okozott hormonhatás válik egyre dominánsabbá* (COLBORN–DUMANOVSKY–MYERS 1996)

A hormonok fontossága a környezetszennyezésben könnyen érthető, hiszen ezen anyagokra receptorokkal rendelkezünk, és már rendkívül kis koncentrációban (néhány nanogram/liter!) is komoly hatásokat váltanak ki az élő szervezetekből.

Mindennapi műanyagaink, mint például a polietilén, a polipropilén, a polikarbonát vagy a PVC gyártásához több száz adalékot használnak (például biszfenolokat, ftalátokat, polibrómozott difenil-étereket stb.), amelyek az utóbbi évtized kutatási eredményei szerint hormonrendszerünkre, anyagcserénkre, viselkedésünkre jelentős hatással vannak. A vizeinkbe vagy a talajvízzel kontaktusba kerülő, becslések szerint évi több tízezer tonna műanyag hulladékból ezen anyagok folyamatosan kioldódnak.



1. ábra

Az óceánjainkban felgyülemlett műanyag hulladék felszínén maradt része tengeráramlásokkal körülhatárolt, több millió km² területű foltokat alkot

Forrás: WELCH

Meg kell említeni, hogy a kozmetikai ipar az elmúlt évtizedben egyre növekvő mértékben ad mikro- és nanoméretű műanyag szemcséket különböző termékeihez (fogkrémek, folyékony szappanok, bőrradírok stb.), tovább súlyosbítva ezzel a vizek és az emberi szervezet környezeti terhelését, de a műszálás szövetektől a gumiabroncsok kopásáig rendkívül sok más forrása is van a környezetünkbe és szervezetünkbe kerülő műanyag szemcséknek.



2. ábra

Fogkrémekben található műanyag szemcsék mikroszkópos képe

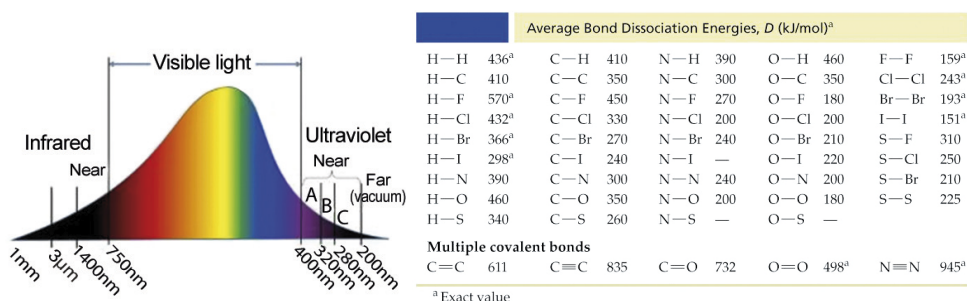
Forrás: <https://en.wikipedia.org/wiki/Microplastics>

Mára már tudományos tény, hogy az ilyen mikro- és nanoméretű műanyag szemcsék és a víz-mozgással folyamatosan aprózódó, méteres-centiméteres nagyságú műanyag hulladék részesecskéi bekerülnek a táplálékláncba, beépülnek az alacsonyabb rendű vízi szervezetekbe, megváltoztatják hormonháztartásukat, gátolják szaporodásukat, és mutációkat okoznak. Mivel ez a hatás a vízi tápláléklánc legalsó elemeit (baktériumok, egysejtűek) is károsítja, erősödése és felhalmozódása főleg a tápláléklánc csúcsán lévő egyedekre és az emberre hosszabb távon beláthatatlan hatással jár.

A probléma óriási horderejének felismerését mutatja az a tény, hogy a Föld számos országa, közössége (például Németország, USA, EU) indított komplex kutatási programokat a szennyezés mértékének felmérésére és a probléma megoldására, azonban ilyen központilag finanszírozott programok Magyarországon jelenleg sajnos még nincsenek.

1. Műanyagok degradációja

Napunk földfelszínre jutó sugárzási energiájának mintegy 5%-a esik az UV-tartományba, ennek is nagyjából 5%-a UV-B foton (NCBI), amelyek átlagos energiája mintegy 6 eV, vagyis 576 kJ/mol. Ez az energia szinte minden kovalens kötés energiájánál nagyobb, vagyis jó eséllyel szakítja fel a polimer láncok kötéseit, és ez már a reaktív atomoknak, molekuláknak, például az oxigénnek a láncba való épüléséhez vezet.



3. ábra

A napsugárzás spektrális intenzitáseloszlása és átlagos kötéseerőségek

Forrás: Chegg study

A kémiai szerkezet megváltozása maga után vonja a mechanikai és optikai tulajdonságok változását is; a műanyag töredezzé válik, színét veszti, és sokszor porladni kezd. Ugyan a legtöbb műanyaghoz szigorú recept szerint fényvédő adalékokat is kevernek, azonban a polimer mátrix fotodegradációjának hosszú idő elteltével ezek sem állnak ellen, illetve a legtöbb kommersz műanyagban ezen fényvédő anyagok koncentrációja elég alacsony, eloszlásuk pedig nem teljesen homogén, így a polimer mátrix a napfény hatására degradálódik.

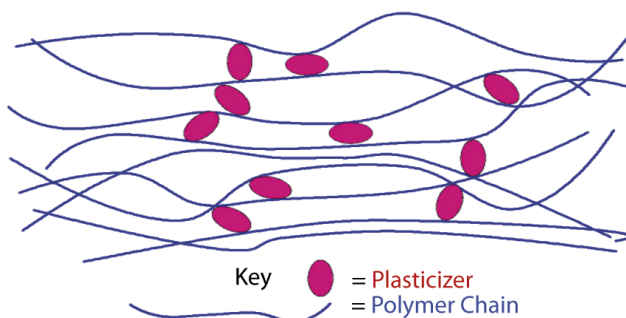


4. ábra

Fotodegradálódó műanyagok

Forrás: Wikipédia

A műanyagok kívánt optikai, mechanikai és kémiai tulajdonságainak eléréséhez több százféle adalékot kevernek a polimerekbe, amelyek legtöbbször nem is elsőrendű, hanem másodrendű kötésekkel kapcsolódnak a láncokhoz. Utóbbi kötések energiája egy nagyságrenddel gyengébb, mint a fenti táblázatban szereplő elsőrendű kötéseké, tehát ezen adalékok már sokkal enyhébb környezeti hatásra, például a pH vagy a hőmérséklet kisebb megváltozására, esetleg mechanikai igénybevételre is kiválhatnak a polimerből, és a környezetbe kerülhetnek.



5. ábra

Adalékok (lágyítók) a polimerláncban

Forrás: a szerző szerkesztése

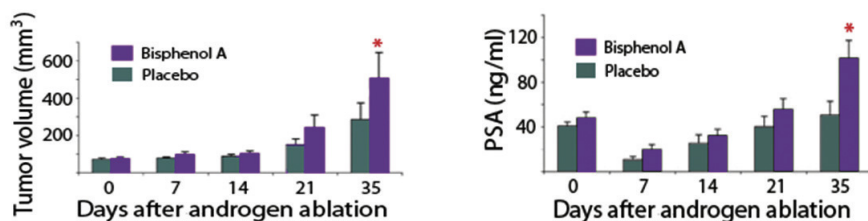
A legtöbb ártalmas adalékot a gyakori műanyagok közül a PVC tartalmazza, itt ftalátokat alkalmaznak lágyításra, de a polikarbonátok egyes alkotórészei, a biszfenolok is bizonyított módon beavatkoznak az élőlények hormonrendszerének működésébe.

2. Állatkísérletek, epidemiológiai megfigyelések

A műanyagok egyes komponenseivel és adalékaival kapcsolatban számos kísérlet és megfigyelés történt (GORE et al. 2015), amelyek közül itt csak néhány eredmény vázlatos említésére van mód.

Wetherill és munkatársai vizsgálták a biszfenol-A (BPA) hatását emberi prosztatarák-sejteket hordozó patkányokon (WETHERILL et al. 2006). Az állatokba ültetett prosztatarák-sejtek növekedését figyelték, miközben az embereken leggyakrabban alkalmazott palliatív kezelést, a teljes androgén blokádot alkalmazták. Ezen kezelés során leállítják a szervezet androgén hormon-termelését, így tapasztalat szerint a daganat növekedése néhány évre megáll, vagy jelentősen lassul, hosszabb túlélést biztosítva a betegnek. A prosztatarák a férfiakat idős korban sújtó egyik leggyakoribb, rosszindulatú daganatos megbetegedés, hazánkban évente mintegy 3500 új esetet diagnosztizálnak.

A prosztatarákos patkányokat a kísérletben két csoportra osztották, az egyik csoport nagy dózisban BPA-t kapott az androgén blokádkelzés mellé, és folyamatosan mérték a tumorméretet, PSA (prosztataszpecifikus antigén, tumormarker), valamint a tesztoszteron értékét. Főbb eredményeiket az alábbi diagramok foglalják össze:



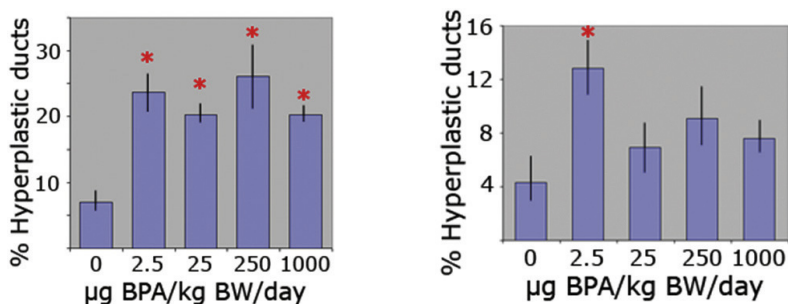
7. ábra

BPA-val kezelt és kezeletlen prosztatarákos egerek tumormérete és PSA-értékei

Forrás: <http://drugline.org/medic/term/androgen-ablation/>

Az ábrákból látszik, hogy a BPA-kezelést kapott egyedeknél (lila) mind a tumorméret, mind pedig a PSA értéke szignifikánsan ($P < 0.01$) nagyobb volt, mint a BPA-terhelésnek nem kitett társaiknál. A tanulmány végkicsengése az, hogy a BPA hormonhatással bír, és gátolja az egyik legelterjedtebb ráktípus szokásos kezelésének hatását, ami katasztrofális tény, ha mindezt emberekre vonatkoztatjuk. Meg kell jegyezni, hogy a világon biszfenol-A-ból 2017-ben több mint 8 millió tonnát gyártottak (Gem-chem s. a.).

Egy másik állatkísérletben Murray és kutatótársai vizsgálták a duktuális hiperpláziák (DH – mellrákot közvetlenül megelőző állapot) előfordulási gyakoriságát BPA-nak kitett egerekben (MURRAY et al. 2007). A kontrollcsoport nem kapott BPA-t, míg más csoportok egyedeinek változó, 0.0025-1 mg/kgd dózisban BPA-t juttattak a szervezetébe. Figyelemre méltó, hogy az amerikai környezetvédelmi ügynökség (EPA), illetve élelmiszer- és gyógyszerügyi hatóság (FDA) által megállapított BPA-dózis, amelynek egy átlag amerikai ki van téve, 50-60 µg/kgd vagyis 50-60 mikrogram testsúlykilogrammonként és naponta.



8. ábra

Duktuális hiperpláziák (DH) előfordulási aránya BPA-nak kitett egerekben
(Az első oszlop (0) a kontrollcsoportot jelöli.)

Forrás: MURRAY et al. 2007

Az ábrából egyértelműen látszik, hogy a BPA-nak kitett egerekben a DH előfordulási aránya szignifikánsan magasabb volt, mint a BPA-t nem kapott egereknél, és a dózisfüggés nem monoton. A legkisebb szignifikáns dózis ugyanakkor jóval alatta van az amerikai lakosság által a mindennapokban kapott dózisnak.

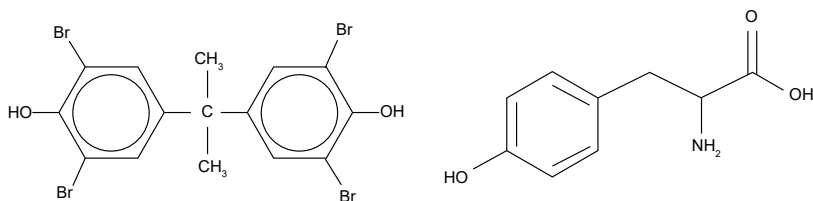
Számos más állatkísérlet igazolja a fentiek mellett a biszfenolok hormonrendszerei és karcinogén hatásai mellett a szexuális viselkedésre és metabolizmusra kifejtett szignifikáns befolyását (lásd VOM SAAL–MYERS 2008).

Az állatkísérletek eredményeit természetesen nem szabad emberekre vonatkoztatni, azonban a fiziológiai hasonlóság erősen valószínűsíti, hogy ránk emberekre is hatással bírnak a fenti anyagok.

Ezt támasztják alá a következő *humán megfigyelések* is.

Meerts és munkatársai az emberi T4 pajzsmirigyhormon megkötődésének változásait vizsgálták néhány gyakori égésgátló műanyag adalék, köztük a TBBA (tetra-bromo-biszfenol-a) és a PBDEs (polibrómozott-difenil-éterek) jelenlétében in vitro (MEERTS et al. 2000).

Az emberi szervezet T4-szintjének szabályozásában fontos szerepet játszik a transthyretin (TT), mely magas koncentráció esetén kapcsolódva a T4-hez, csökkenti annak szintjét. Mivel a T4 és a fenti égésgátló adalékok kémiai szerkezetei sok tekintetben hasonlóak, felvetődik a kérdés, hogy a műanyag adalékok jelenléte a vérben nem befolyásolja-e ezt a szabályzó mechanizmust.



9. ábra

A TBBA (felül) és a T4 (alul) kémiai szerkezete

Forrás: www.ebfrip.org/main-nav/our-substances/tbbpa

Az ábrán látszik, hogy a kémiaiailag aktív -OH-csoportok elhelyezkedése a két molekulán hasonló.

A kísérletek megdöbbenő eredménye az volt, hogy a TBBA megkötődése a TT-n erősebb volt, mint a T4 megkötődése, vagyis a TBBA jelenléte alapvetően befolyásolja az emberi szervezet T4-szabályozó mechanizmusának működését. Ezen eredmény jelentősége annak fényében látszik igazán, hogy tudjuk: a pajzsmirigyhormonok anyagcserénk szabályozása mellett a prenatális agyfejlődésben is alapvető fontosságúak.

A PBDE-k koncentrációját emberi szövetekben Hites mérte, és arra az eredményre jutott, hogy az az elmúlt 30 évben az USA-ban kb. 100-szorosára nőtt (HITES 2004)! Míg a PBDE-k zsírszöveti koncentrációjának átlaga az európai népesség körében kb 2 ng/g, addig az USA-ban ez az érték mintegy 35 ng/g.

Finnországi epidemiológiai megfigyelések mutatják a DEHP-nak (diethyl-hexil-ftalát), egy ismert PVC-lágyítónak az immunrendszeri hatásait (Jouni et al.), amely az asztmatikus megbetegedések gyakori fellépésére világított rá a festők, tapétázók és a PVC-bevonatokkal ellátott lakások lakóinak körében. A Rochesteri Egyetemen pedig Mendiola végzett méréseket 425 termékeny, lombikprogramban részt vevő férfi körében (MENDIOLA et al. 2011).

A vizsgálat eredménye azt mutatta, hogy mind a szabad androgén index (FAI), mind pedig a szexuálhormon-kötő globulinok koncentrációja inverz korrelációt mutatott a szövetek DEHP-koncentrációival.

A vizsgálatok sok további adalékról és komponensről mutattak ki hormonrendszeri, géntoxikus vagy mutagén hatást. Ezen anyagokat kísérlik meg felsorolni az EU alábbi listáján: <http://eng.mst.dk/topics/chemicals/endocrine-disruptors/the-eu-list-of-potential-endocrine-disruptors/>

3. Következtetések

Évente több millió tonna műanyag hulladék kerül a környezetbe. Ezek fizikai-kémiai és fotodegradációjuk során gyakran hormonhatású vagy immunrendszert károsító anyagokat szivárogtatnak. Bekerülve vízi ökoszisztémákba és a táplálékláncba, számottevően károsítják bolygónk élővilágát, bizonyított módon megváltoztatva egyes fajok szexuális dimorfizmusát, szaporodását és anyagcseréjét.

Felhasznált irodalom

- A Review of Human Carcinogens. Part D: Radiations* (2012). Lyon, IARC Working Group on the Evaluation Carcinogenic Risks to Humans. Forrás: www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK304366/ (A letöltés ideje: 2020. 02. 12.).
- Chegg study www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/use-bond-dissociation-energies-table-calculate-approximate-h-kilojoules-reaction-acetylen-ql6367355
- COLBORN, T. – DUMANOVSKY, D. – MYERS, J. P. (1996): *Our Stolen Future: Are We Threatening Our Fertility, Intelligence, and Survival?* New York, Dutton.
- Gem-Chem: *Polycarbonate & Bisphenol A. All producers and plant capacities.* Forrás: www.gem-chem.net/pccap.html (A letöltés ideje: 2020. 02. 12.).

- GORE, A. C. et al. (2015): Executive Summary to EDC-2: The Endocrine Society's Second Scientific Statement on Endocrine-Disrupting Chemicals. *Endocrine Reviews*. Vol. 36. No. 6. 593–602. DOI: <https://doi.org/10.1210/er.2015-1093>
- HITES, R. A. (2004): Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations. *Environmental Science and Technology*, Vol. 38. No. 4. 945–956.
- JOUNI, J. K. et al. (2006): Interior Surface Materials and Asthma in Adults: A Population-based Incident Case-Control Study. *American Journal of Epidemiology*, Vol. 164. No. 8. 742–749. DOI: <https://doi.org/10.1093/aje/kwj249>
- Love the Oceans (2018): *World Environment Day: Beat Plastic Pollution, if you can't reuse it, refuse it*. Forrás: <https://lovetheoceans.org/2018/06/05/world-environment-day-beat-plastic-pollution-if-you-cant-reuse-it-refuse-it/> (A letöltés ideje: 2020. 02. 12.).
- MEERTS, Ilonka A. T. M. et al. (2000): Potent Competitive Interactions of Some Brominated Flame Retardants and Related Compounds with Human Transthyretin in Vitro. *Toxicological Sciences*, Vol. 56. No. 1. 95–104. 2000. DOI: <https://doi.org/10.1093/toxsci/56.1.95>
- MENDIOLA, J. et al. (2011): Associations between urinary metabolites of di(2-ethylhexyl) phthalate and reproductive hormones in fertile men. *International Journal of Andrology*, Vol. 34. No. 4. 369–378. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2605.2010.01095.x>
- MURRAY, T. J. et al. (2007): Induction of mammary gland ductal hyperplasias and carcinoma in situ following fetal bisphenol A exposure. *Reproductive Toxicology* Vol. 23. No. 3. 383–390. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2006.10.002>
- Production of Plastics Worldwide from 1950 to 2018 (in Million Metric Tons)*. Forrás: www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/ (A letöltés ideje: 2020. 02. 12.).
- VOM SAAL, Frederick S. – MYERS, John Peterson (2008): Bisphenol A and Risk of Metabolic Disorders. *JAMA*. Forrás: <https://endocrinedisruptors.missouri.edu/pdfarticles/vomsaal/2008/vomsaal%20-JAMA.%20NHANES%20BPA%20Editorial%202008.pdf> (A letöltés ideje: 2020. 02. 12.).
- WELCH, Charles: *Debris in the Ocean*. Forrás: www.earthlyissues.com/plastic.htm (A letöltés ideje: 2020. 02. 12.).
- WETHERILL, Y. B. et al. (2006): Bisphenol A Facilitates Bypass of Androgen Ablation Therapy in Prostate Cancer. *Molecular Cancer Therapeutics*, Vol. 5. No. 12. 3181–3190. DOI: <http://doi.org/10.1158/1535-7163.MCT-06-0272>