

OSUD NOVÝCH ENVIRONMENTÁLNÍCH POLUTANTŮ V EKOSYSTÉMU

Martina Siglová*, Miroslav Minařík, Jiří Mikeš*

EPS, s.r.o., Hutník 1403, 698 01 Veselí nad Moravou

e-mail: vyvoj@epssro.cz

Člověkem vyvinuté chemické látky se dříve nebo později stávají součástí ekosystému, ve kterém se chovají zcela individuálně, s různorodým dopadem na prostředí a jejich osud bývá v řadě případů příčinou závažných poškození přirozených rovnováh. Vznikly proto, aby lidem pomáhaly, ale v řadě případů se vymkly kontrole a staly se hrozbou - lze je nalézt v ovzduší, dešti i sněhových srážkách, v půdě, povrchové i podzemní vodě, v mlze a výskyt v arktických ledovcích dokresluje jejich všudypřítomnost v cirkulaci hmoty na Zemi. S ohledem na to, že toxické látky se šíří prostřednictvím potravního řetězce, jsou všechny živé bytosti a s nimi celé životní prostředí na Zemi těmito látkami kontaminovány. Kruh se uzavřel a jejich původci se stávají jednou z největších obětí s výhledem na takový stav životního prostředí, který se může stát stále méně vhodným pro zdravý život.

Mezi nejnebezpečnější látky ohrožující lidské zdraví patří skupina organických látek zahrnující jak perzistentní organické polutanty (POPs), které se dostaly na seznam Stockholmské úmluvy, které jsou několik let monitorovány a jejichž výroba a rozšiřování již byla zakázána (např. dioxiny, polychlorované bifenyly, pesticidy apod.), tak také látky, jež jsou stále produkovány a používány v ohromných množstvích i přesto, že jejich negativní dopady jsou stále zřetelnější (bisfenol A, ftaláty a bromované difenylétery).

Perzistentní organické látky

Perzistentní organické látky (POPs) jsou vzhledem ke svým specifickým vlastnostem lidem a ostatním živočichům nebezpečné již ve velmi malém množství. Jejich hlavním charakteristickým rysem je právě perzistence, což znamená, že jejich poločas rozpadu se pohybuje v rozmezí několika měsíců až řady let. Další vlastností je snadná rozpustnost v tucích a schopnost přenosu v atmosféře na velmi dlouhé vzdálenosti. Mezi látky, jejichž možnosti eliminace z našeho prostředí se již delší dobu intenzivně řeší, patří zejména dioxiny, pesticidy a široká skupina polychlorovaných bifenyly (PCB).

Endokrinní disruptory

Nedílnou součástí našeho životního prostředí se však staly i látky nazývané endokrinní disruptory, jejichž rizikovost rozhodně není menší. Jedná se o exogenní kontaminanty, které v důsledku interakce s endokrinním systémem mohou vyvolat různé nepříznivé biologické interakce se společným jmenovatelem v podobě narušení přirozené fyziologické funkce přirozených regulátorů metabolismu, zejména hormonů [1]. Skupina endokrinních disruptorů obsahuje několik set typů látek, z nichž řada je studována již dlouhou dobu (např. polychlorované bifenyly patřící mezi POPs, polyaromatické uhlovodíky atd.) jak z hlediska vlivu na životní prostředí či zdraví člověka, tak i z pohledu hledání vhodné nápravy.

Nicméně existuje skupina látek, rovněž náležící do této skupiny, jež doposud byla spíše přehlížena i přes skutečnost, že řada z nich se významně uplatňuje v průběhu mnoha průmyslových procesů, ale jejich výskyt v životním prostředí se dramaticky zvyšuje a překračuje únosné limity. Mezi takové látky patří estery kyseliny ftalové, bisfenol A nebo polybromované difenylétery, které nás dnes obklopují takřka na každém kroku v předmětech, bez nichž si již řada lidí nedokáže představit plnohodnotný život (automobily, elektronika, moderní stavební, textilní a obalové materiály).

Kontrolní orgány nás před výrobci těchto látek ochrání až v momentě, kdy to nařídí politici, resp. legislativní opatření. Ti ale musejí reagovat na nová zjištění vědců, která většinou přicházejí až léta poté, co nás nebezpečné chemikálie obklopí. Je tedy pravděpodobné, že výše jmenované látky budou dříve či později sdílet obdobný osud jako např. polychlorované bifenyly a stanou se podnětem pro hledání jejich náhrady, ale zejména bude muset být technologicky řešeno jejich nesnadné odstranění z prostředí

V dalším textu jsou popsány nejdůležitější představitelé endokrinních disruptorů z hlediska jejich výskytu a zdravotních rizik

PCB – patří mezi dávno zakázané látky (v Československu byla jejich výroba zastavena v roce 1984, poslední legální použití výrobků obsahujících významné množství PCB bylo možné ještě v roce 1986), v životním prostředí však přetrvávají a hromadí se v tukových tkáních.

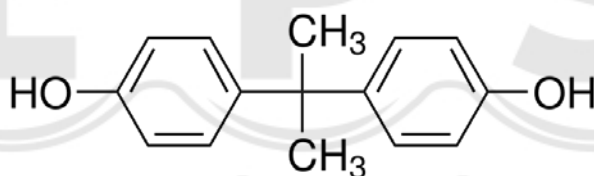
Polychlorované bifenyly (PCB) jsou skupinou látek vznikajících chlorací bifenyly. Zahrnují celkem 209 kongenerů (látek se stejnou základní strukturou) s alespoň 4 navázanými atomy chloru. Obecný vzorec je tedy $C_{12}H_{10-x}Cl_x$, kde $x \geq 4$. Z toxikologického hlediska jsou nebezpečné kongenery se 4 - 7 atomy chloru, které vede k rovinnému uspořádání molekuly, celkem je jich 12 [2].

Polychlorované bifenyly se začaly masově používat ve 30. letech v USA a odtud se pomalu rozšířily do celého světa. Používaly se jako běžná aditiva v barvách, lacích, hydraulických zařízeních, médiích pro vedení tepla, mimo jiné také jako zpomalovače hoření na bázi chloru. V 60. letech se však začaly objevovat náznaky, že tyto látky nejsou tak neškodné, za jaké byly pokládány. Ačkoliv se původně vůbec nepředpokládalo, že by někdy mohly proniknout do potravního řetězce, byly stále častěji diagnostikovány v tkáních organismů, zejména pak u predátorů na vrcholu potravních řetězců, ale také v mléce a masu krav, koz a dalších savců. Ukázalo se také, že u výše zmíněných 12 kongenerů existují významné negativní účinky na organismy [2].

Podrobný toxikologický výzkum postupně odhalil, že zatímco akutní toxicita PCB je nízká, výrazně silnější je jejich účinek jako kumulativních jedů. Za nejvážnější jsou považována karcinogenní rizika, zejména pokud jde o rakovinu slinivky břišní a rakovinu jater. Dále bylo prokázáno, že mají nepříznivý účinek na výkon imunitního systému, poškozují játra a snižují plodnost. Velmi nebezpečnou se ukázala jejich perzistence v prostředí, značná odolnost vůči všem druhům rozkladu a jejich velmi špatná schopnost vyloučení z organismu. U savců se jako nejúčinnější jeví jejich exkrece mlékem, což však rozhodně není optimální [3].

Bisfenol A

V minulosti bylo o bisfenolu A (BPA) uvažováno jako o syntetickém estrogenu, avšak od tohoto nápadu bylo upuštěno. V současnosti se vyskytuje zejména jako součást polykarbonátových plastů a epoxidových pryskyřic. Dále se využívá jako antioxidant ve změkčovadlech (plastifikátorech) a jako polymerizační inhibitor v PVC.



Obr. 1 Bisfenol A

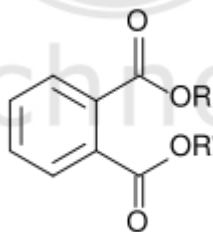
Polykarbonáty jsou všudypřítomné počínaje slunečními brýlemi, kompaktními disky, obaly nápojů a potravin obecně, u dentálních výplní konče. Bisfenol A je také hojně používanou povrchovou úpravou vnitřku konzerv, kde přichází do styku s konzervovanými potravinami.

Pravděpodobná zdravotní rizika bisfenolu A spočívají zejména ve schopnosti aktivovat estrogenové receptory, což vede ke shodným fyziologickým reakcím jako u estrogenu, jehož reakce je tělu vlastní [4]. Některé poruchy hormonální činnosti se ve studiích se zvířecími a lidskými rakovinnými buňkami přisuzovaly již velice nízkým koncentracím této látky, pohybující se mezi 2 až 5 ppb. Je potvrzeno, že tyto efekty vedou ke zdravotním problémům speciálně u mužů jako je např. snížení počtu spermií a naopak větší procento poškozených spermií. Nedávné studie potvrdily také podezření bisfenolu A z možné karcinogenity, konkrétně se jedná o karcinom prsu [5]. Debaty pokračují nejen ohledně bezpečnosti či nebezpečnosti těchto látek, ale také ohledně únosných limitů pro tuto sloučeninu. V USA je bezpečná expoziční dávka stanovená podle U.S.EPA na 50 µg / kg / den (50 ppb) [6].

Ftaláty

Ftaláty (estery kyseliny ftalové) představují skupinu chemických sloučenin, která má díky vlastnostem plynoucím z jejich struktury velmi široké průmyslové využití. Primárně jsou využívány jako změkčovadla PVC a dalších plastů. Ve výrobních procesech se lze setkat s estery kyseliny *orto*- a *tere*-ftalové s délkou řetězců původních alkoholů od 1 až do 17 atomů uhlíku. K nejčastěji využívaným patří ftaláty s řetězci od 4 do 13 uhlíků. Ročně je v Evropě vyprodukováno 5 až 10 milionů tun ftalátů, zejména pro průmysl výroby plastů [7].

Vykazují malou rozpustnost ve vodě, naopak velmi snadno se rozpouští v nepolárních látkách (olejích) a slabou těkavost. Příspěvek karboxylové kyseliny ke zvýšení polarity je zřetelný pouze u analogů ftalátů s krátkými uhlovodíkovými řetězci, nejčastěji dodané alkoholy s 3 – 6 atomy uhlíku v rámci esterifikace.



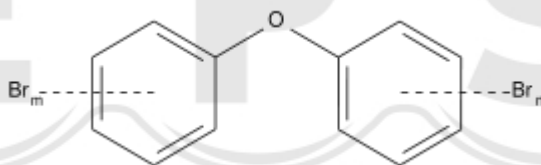
Obr. 2 Skelet skupiny esterů kyseliny ftalové.

Estery kyseliny ftalové jsou díky svému hojnému používání všudypřítomné v prostředí. Americká agentura EPA a její protějšky v několika dalších zemích klasifikovaly tyto látky jako nejvíce rozšířené a zařadily je mezi polutanty s přednostním zájmem a to zejména z důvodu jejich značné zdravotní závadnosti [8]. Výsledky testů, prováděných na zvířatech považovaných za relevantní z hlediska interakcí s lidským organismem ukázaly, že některé z ftalátů působí nepříznivě na vývoj mužských reprodukčních orgánů a jsou toxické pro testikulární buňky, které zajišťují normální produkci hormonů a spermií. Jde konkrétně o skupinu čtyř ftalátů, jmenovitě di(2-ethylhexyl) ftalát (DEHP), dibutylftalát (DBP), benzylbutyl ftalát (BBP) a možná také diisononyl ftalát (DINP).

PBDE (polybromované difenylétery)

Bromované látky byly vyvinuty, aby snižovaly hořlavost předmětů, v nichž jsou obsaženy. Skutečnost, že zároveň narušují hormonální systém jejich uživatelů byla bohužel akceptována

výrazně později. Tyto látky jsou dnes již velmi rozšířené – v elektronice, textiliích, nábytku a řadě jiných hmot. Mohou mít na svědomí zvýšený výskyt rakoviny prsu a varlat a ovlivňují hladinu hormonů štítné žlázy.



Obr. 3 Skelet polybromovaných difenyléterů.

PBDE (polybromované difenylétery) jsou zpomalovače hoření ze skupiny bromovaných látek. Existuje mnoho typů těchto halogenovaných difenyléterů lišících se počtem bromových atomů v molekule (nejčastěji 7, 8 či 10). Celá skupina PBDE je tvořena 209 různými kongenery, které jsou rozděleny do dvou základních podskupin podle počtu atomů bromu v molekule (níže bromované PBDE s méně jak 5 atomy bromu v molekule a výše bromované PBDE). Ve Švédsku proběhly studie, které prokázaly akumulaci penta-BDE v mateřském mléce a tukových tkáních. Na základě těchto poznatků se začalo Švédsko aktivně pokoušet o snížení používání těchto látek [9]. Evropská unie provedla odhad rizika podle směrnice č. 793/93 (EEC) o hodnocení a kontrole rizika stávajících látek u penta-, okta- a deka-BDE. Výsledkem této studie je zákaz použití penta- a okta-BDE a jejich směsí počínaje rokem 2004 [10].

Závěr

Výše uvedené charakteristiky nových environmentálních polutantů (bisfenol A, PBDE, ftaláty) vedou k závěru, že je nutné začít hledat způsoby jejich eliminace ze životního prostředí obdobně jako u látek ze skupiny PCB.

V zásadě je možné volit ze dvou obvyklých technologických přístupů. Fyzikálně-chemické prostředky nápravy životního prostředí jsou z hlediska cíleného využití člověkem vývojově starší, avšak z hlediska ekonomického v řadě případů nákladnější než-li bioremediační postupy. Jejich uplatnění je oceňováno zejména tam, kde koncentrace polutantu dosahuje natolik vysokých koncentrací, že uplatnění prostředků dekontaminace pomocí biologického činitele je z fyziologických důvodů nepoužitelné, resp. možné pouze pro dočištění dané lokality.

Kontaminace bisfenolem A, PBDE nebo ftaláty spíše vyhovuje definici plošné kontaminace, kdy koncentrace polutantu je nízká, avšak se závažným dopadem na ekosystém. V těchto případech bývá uplatňován přednostně biologický způsob dekontaminace. Výjimku představuje natolik ojedinělá technologie na bázi fyzikálně-chemických metod, která svou jedinečností přináší vynikající výsledky v dekontaminačním procesu a vykazuje i příznivé ekonomické ukazatele.

Biologické metody přinášejí řadu výhod, zejména díky velké flexibilitě a diverzitě biologických systémů, možnosti provádění sanace tzv. *in-situ* (tj. v místě aktuálního výskytu znečištění) a v neposlední řadě nízké ceně nápravných opatření. Naopak využití fyzikálně-chemických metod je vhodné tam, kde již biologické systémy selhaly (absence přirozené mikroflóry), jako v oblastech s příliš vysokou koncentrací polutantu nebo nepříznivými podmínkami pro aplikaci biologického činitele. V Česku však dosud nebyla věnována této problematice taková pozornost, jakou by si zasloužila a jaká je jí věnována ve vyspělých

státech kladoucích velký důraz na ochranu životního prostředí a lidského zdraví (např. USA, Švédsko).

Z tohoto pohledu je více než zřetelné, že nutnost začít se zabývat eliminací těchto látek z našeho prostředí je vysoce aktuální a potřeba minimalizovat rizika plynoucí z jejich přítomnosti ve vodách, zeminách, potravě, ale i potřebách denního života by se měla stát prioritou s výhledem na trvale udržitelný rozvoj a ohledem na zájmy následujících generací.

Osud endokrinních disruptorů v životním prostředí se liší podle místa jejich výskytu. Existují dva základní způsoby jejich degradace – abiotický a biologický rozklad. Laboratorní studie naznačují, že řídicí úlohu určující osud ftalátů a bisfenolu A ve vodním prostředí má biodegradace pomocí mikroorganismů, případně probíhající v těle ryb. Další chemické (oxidace, hydrolyza, fotolýza) ani biologické mechanismy a ani vypařování nemají zásadní vliv na snížení jejich koncentrací. V řekách je primárním mechanismem eliminace ftalátů a bisfenolu A transport, který určuje rychlost říčního proudu. Ve všech ostatních akvatických ekosystémech dominuje biodegradace [11].

Měření rychlosti degradace ftalátů se nejčastěji provádí pomocí ukazatele spotřeby kyslíku, vylučování CO₂ nebo kinetickým modelem. Rychlost degradace se snižuje s nárůstem délky uhlíkového řetězce a s klesající teplotou. Příklad testu rozkladu DEHP – poločasy rozkladu [7]:

- v nefiltrované vodě – 78 dnů
- v eutrofické jezerní vodě – 12 - 64 dnů
- v oligotrofním jezeře – k mineralizaci nedošlo ani po 60 dnech, zdůvodněno absencí mikrobiálních populací díky prostředí chudému na živiny
- v mořském mikrokosmu při teplotě 10 až 20 °C: 12 - 67 dnů
- v půdě – primární degradace 1 – 75 dnů; kompletní degradace 4 - 250 dnů

U bisfenolu A je rychlost biodegradace ještě o něco vyšší a pohybuje se pouze v jednotkách dnů, kdy je odbouráno téměř 99 % přítomného polutantu (při počátečních koncentracích pohybujících se kolem 3 mg.l⁻¹). Tato látka je tedy považována za neperzistentní a snadno rozložitelnou [12].

Zcela odlišná je však situace u PBDE, které se vyznačují nízkou biodegradabilitou a poměrně vysokou perzistencí v prostředí. Transport a osud látek ze skupiny PBDE není dosud zcela prostudován a objasněn. Je však jisté, že potenciální cesty úniků jsou spojeny obdobně jako u ftalátů s výluhy unikajících ze skládek nebo úniky vod z čistíren odpadních vod průmyslových závodů, které s ftaláty pracují [13].

PBDE mohou být reduktivně debromovány díky činnosti anaerobních bakterií, které eliminují brom z molekuly PBDE a nahrazují jej atomy vodíku. Data o environmentálním osudu PBDE, jakkoliv dosud limitovaná, naznačují, že biodegradace není nejdůležitějším rozkladným mechanismem. Signifikantní roli zřejmě hraje proces fotodegradace, která vede k tvorbě níže bromovaných sloučenin [14].

Společnost **EPS, s.r.o.** zahájila v letošním roce výzkumný program týkající se biodegradace vybraných esterů kyseliny ftalové. Vlastní experimentální práci předcházela odborná rešerše recentních literárních pramenů, která výrazně napomohla vytvoření si povědomí o stavu poznání v oblasti nejenom přímo se dotýkající schopnosti mikroorganismů využívat látky na bázi ftalátů jako svůj zdroj uhlíku a energie, popř. je jinak metabolicky transformovat, ale

podrobně si všímala širokého kontextu role a osudu těchto antropogenních polutantů v prostředí, v průmyslových aplikacích, z pohledu fyzikálního a analytického chemika a v legislativně-právním rámci. Laboratorní práce byly otevřeny zahájením dvou paralelních směrů, jejichž cílem je buď izolovat vhodné kmeny vybavené biodegradačními schopnostmi z přirozené matrice kontaminované ftaláty nebo adaptovat sbírkový kmen s bioremediačním potenciálem a následně získat ucelený obraz o jeho metabolických a fyziologických vlastnostech a chování ve stresových podmínkách a v podmínkách environmentálních výkyvů. Součástí studie je rovněž vyřešení přípravy kultivačních médií, zohlednění abiotických aspektů chování ftalátů a promítnutí do experimentální mikrobiologické práce. Výsledkem by měl být soubor vhodných bioremediačních taxonů s potenciálem využít ftalát jako svůj růstový substrát. Společnost **EPS, s.r.o.** tímto mimo jiné demonstruje svou vůli aktivně přispívat k novému poznání a k připravenosti reagovat na nové výzvy nápravy dědictví škod na životním prostředí z minulých let.

Použitá literatura

- [1] Endocrine disruptor, Wikipedia, the free encyclopedia [online]. [citováno dne 15.4..2007]. <http://en.wikipedia.org/wiki/Endocrine_disruptor>
- [2] EPA PCB Homepage [online]. [citováno dne 15.4.2007] <<http://www.epa.gov/pcb>>
- [3] U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls (PCBs), 2000. [online]. [citováno dne 15.4.2007] <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp17.pdf>>
- [4] O'CONNOR, CHAPIN (2003): Critical evaluation of observed adverse effects of endocrine active substances on reproduction and development, the immune system, and the nervous system. *Pure Appl. Chem* 75 (11-12): 2099–2123
- [5] MURRAY, T.J. (2007): Induction of mammary gland ductal hyperplasias and carcinoma in situ following fetal bisphenol A exposure. *Reproductive Toxicology*. In press, retrieved on 2007-02-28.
- [6] Bisphenol A - US EPA, Integrated Risk Information System
- [7] PAŠKOVÁ V. (2003): Chemie životního prostředí a ekotoxikologie ftalátů - ročníková práce [online]. [citováno dne 16.6.2006]. <recetox.chemi.muni.cz/sources/akvatox/Paskova.pdf>
- [8] YUAN, S.Y.; LIU, C.; LIAO, C.S.; CHANG, B.V. (2002): Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments. *Chemosphere*, 49, 1295-1299
- [9] RALOFF, J.: New PCBs? *Science News Online*. [online]. [citováno dne 17.4.2007] <<http://www.sciencenews.org/articles/20031025/bob10.asp>>
- [10] DIRECTIVE 2003/11/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 6 February 2003, Official Journal of the European Union, L 42/45, 2003
- [11] STAPLES, A.; PETERSON, R.D.; PARKERTON, T.F.; ADAMS, W.J. (1997): The environmental fate of phthalates esters: A literature review, *Chemosphere* 35, 667-749
- [12] 40 CFR Part 799 I OPTS—42067A; (VTTL-3070--6)J Bisphenol A; Final Test Rule AGENCY: Environmental Protection Agency (EPA). *Federal Register* / Vol. 51. No. 181 I Thursday, September 18. 1986 / Rules and Regulations 33047
- [13] DESJARDINS ANDERSON, T., MACESE, J.D. (2006): Polybrominated diphenyl ethers in fish and wastewater samples from an area of the Penobscot River in Central Maine, *Chemosphere* 62: 1153–1160
- [14] UNEP Chemicals, Regional Rep, A.; PETERSON, R.D.; PARKERTON, T.F.; ADAMS, W.J. (1997): The environmental fate of phthalates esters of the Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances Program (2002). [online]. [citováno dne 20.4.2007] <<http://www.chem.unep.ch/pts>>

EPS
biotechnologie