

**A környezeti kockázat egyik kulcsparamétere a vegyi
anyagok hozzáférhetősége:
mennyire oldja a víz, mennyire veszik fel az élőlények**

**A hozzáférhetőség modellezése és figyelembe vétele a kémiai analízis,
valamint a biológiai és ökotoxikológiai tesztelés és az eredmények
értékelése során**

Hajdú Csilla és Gruiz Katalin

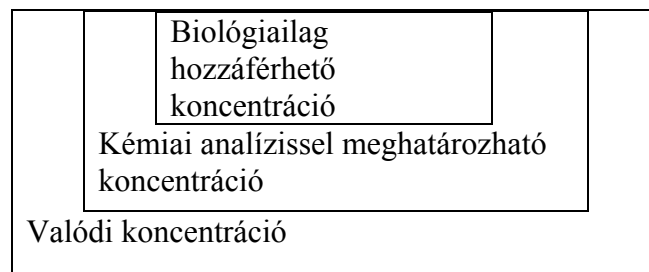
I. Biológiai és kémiai hozzáférhetőség

1. Bevezető

A környezetünket szennyező vegyi anyagok biológiai hozzáférhetőségével és a hozzáférhetőség környezeti kockázatra gyakorolt hatása egy olyan sokrétű probléma, melynek megoldása a tudomány mai állása szerint szinte lehetetlen, ugyanakkor a környezetvédelemben rendkívüli jelentőséget kap a hozzáférhetőség és a kockázat közötti összefüggés ismerete.

A szennyezőanyagok valódi mennyisége, analitikai mérésekkel meghatározható, feltárható mennyisége, valamint az élő szervezetek számára hozzáférhető mennyisége eltér. Minél nagyobb ez az eltérés, annál inkább befolyásolja a kockázatsökkentés lehetőségeit, módját és ami meghatározó lehet, a költségét. Költség hatékony kockázatsökkentés lényege, hogy a szennyezőanyagok szintjét a kockázatos szint alá kell csökkenteni, a kockázatos szintet a káros hatás határozza meg. A káros hatás pedig egyértelműen függ a biológiai hozzáférhetőségtől.

A kockázatelemzés jósága és a kockázatmenedzsment sikere tehát alapvetően függ attól, hogy meg tudjuk-e becsülni, ki tudjuk-e mérni a szennyezőanyagok biológiailag hozzáférhető hányadát azokban a környezeti elemekben és fázisokban, ahová terjedésük során kerülnek és amelyeket az ember vagy az ökoszisztéma használ és azokban az élelmiszerekben, amelyeket fogyasztunk.



1. ábra: A biológiai, kémiai és valódi koncentráció viszonya

A kémiai analízissel meghatározható koncentráció meghatározása elegendő lenne, hiszen a biológiailag hozzáférhető biztosan kisebb, azonban ez nem így van, az élő szervezetek homeosztázisban vannak, ami egy állandó anyag és információcserét jelent a környezetével egy viszonylagos egyensúlyban. Így egyáltalán nem vehetjük biztosra azt, hogy az ábrán feltüntetett arányok nem változnak. Ezen kívül fontos szerepe van az időbeliségnek is, ami az élő szervezetek számára kitüntetett szerepet kap, a kémiai feltárás során egy adott időbeni koncentrációt határozhatunk meg, egy ott élő organizmus szervezetébe folyamatosan bejutva ott felhalmozódhat, vagy ellenkezőleg az élőlény képes lehet akár távol tartani magától. Így a környezeti koncentráció többszörösétől a töredékéig terjedhet az ökoszisztémával reakcióba

lépő szennyezőanyag mennyisége. Ezeknek a hatásoknak a figyelembe vétele biológiai rendszerek alkalmazása nélkül lehetetlen és rendkívül bonyolult lenne. Ez az oka annak, hogy a kockázat felmérésének elengedhetetlen eszközévé válnak az ökotoxikológiai tesztek.

Fontos momentum a szennyezőanyagok kémiai formája, mely a környezet függvényében (pH, redoxpotenciál, enzim-hatások) folyamatosan változhat, ezzel együtt a vegyi anyag hatása is megváltozik. Kémiai analízissel nem követhetők a vegyi anyagok közötti kölcsönhatások sem, vagyis az, hogy a több vegyi anyag hatása nem additív, hanem szinergizmuson vagy antagonizmuson alapuló anomáliák léteznek.

Különösen nagy hangsúlyt kap a kémiai analitikai eljárások és a hatáson alapuló mérések közötti eltérések olyan közegben, mint a talaj, ahol a kölcsönhatások, a matrixhatások, a talaj organominerális komplexével és biotájával potenciálisan kialakuló kölcsönhatások nagymértékben befolyásolják a kockázat nagyságát.

A munkám során a környezet szempontjából veszélyesnek tartott vegyületekkel mesterséges szennyezett talajokkal végeztem összehasonlító vizsgálatokat. Analitikai méréssel és különböző indikátor szervezetekkel teszteltem a talajokat. Így képviseli magát a kísérleteimben a kémiailag meghatározható, és a biológiai szempontból fontos koncentráció. További célom, hogy a hozzáférhetőséget jól modellező előkezelési, illetve kivonási eljárást találjak szennyezett talajok analizéséhez. Olyan módszerre van szükség, mely nem becsüli alá, de túlságosan fölé sem a kockázatot, és állandó összefüggést ad a biológiai válasszal.

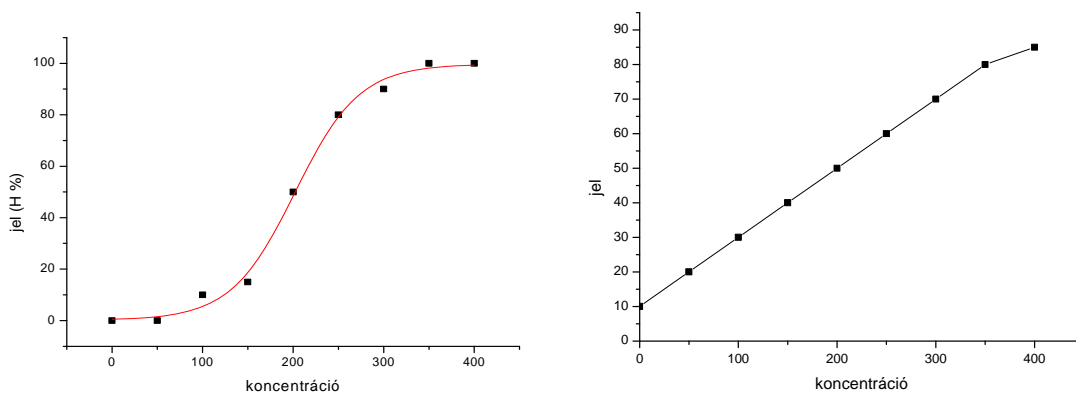
2. Direkt érintkeztetés és a biológiai válasz

A környezeti kockázat felmérésének fontos momentuma, hogy a környezetbe került veszélyes anyagra az ökoszisztéma szereplői hogyan reagálnak, ez a reakció az élőlények receptorai és a szennyezőanyag komponensei között megy végbe, bármilyen sorsa is lesz egy veszélyes anyagnak a környezetben a tulajdonképpeni káros hatását így fejtí ki. Az ökotoxikológiai tesztekkel a feltételezett receptort (pl. QSAR ezt használja) valódi receptorokra cseréljük, még hozzá az előforduló legérzékenyebbre.

A ma alkalmazott ökotoxikológiai tesztek szilárd mátrixból extraktum készítését írják elő, melyek desztillált vízzel, vagy valamilyen felületaktív anyag oldatával (DMSO) készülnek. Ezek a kimosódást jól modellezhetik ugyan, de a talaj élővilágára gyakorolt hatásra vonatkozóan nem ad információt.

A kivonat készítés továbbá elkerülhetetlen hígítással jár, emellett a szerves anyagok esetében az extraktumba jutás hatékonyságát a megoszlási hányados befolyásolja. Ezek figyelembe vételével sem adhatunk reális képet magának a talajnak a toxicitására ilyen módszerrel. Az analitikai mérések alkalmával oldószerekkel nyerjük ki a toxikus anyagot, majd egyszerű egyenes arányossági számítással következtetünk a talajban lévő koncentrációra. Ezt azért tehetjük, mert az analitikai mérésnél a jel-koncentráció összefüggés lineáris.

A toxikológiai tesztek görbéi nem ilyen egyszerűek, ha tízszeresen hígítunk, az nem jelenti azt, hogy az eredeti minta tízszer toxikusabb. A telítési görbe a hipotetikus receptor toxikus molekulával való telítődését ábrázolja, ezt bonyolítja a többféle expozíciós útvonal, több hipotetikus receptor, a sejtbe való bejutás, a hozzáférhetőség. A toxikológiai tesztek ezeknek a hatásoknak az eredőjét vizsgálja.

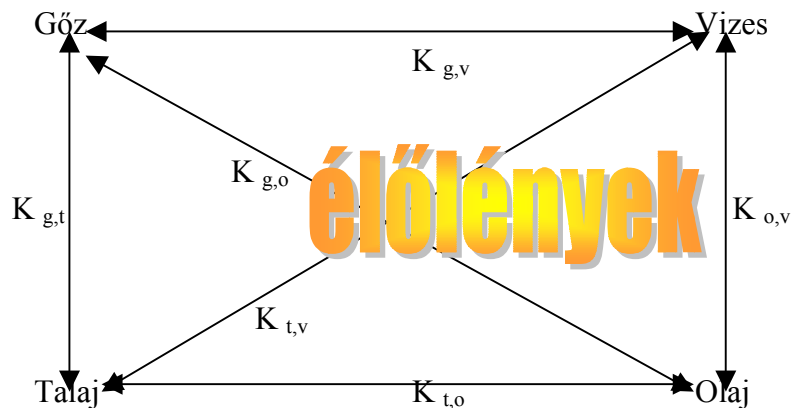


1. ábra: Ökotoxikológiai és analitikai mérés koncentráció-jel viszonya

3. Szennyezőanyagok sorsa a környezetben

3.1. Megoszlási hányadosok

Egy szennyezőanyag okozta veszély vizsgálatakor a környezet összes szereplőjét vizsgálnunk kell, majd az azok közti kölcsönhatásokat, transzportfolyamatokat. Ekkor egy bonyolult, sok komponensű rendszer alakul ki, amelybe maga a veszélyeztetett élőlény is beletartozik, hiszen jelenlétével (gyökérsavak, detergensok, emésztőnedvek kiválasztása, mineralizáció, biodegradáció, akkumuláció) azt alakítja.



A talajt élő (biotikus) szervezetek és élettelen (abiotikus) anyagok alkotják. Utóbbiak lehetnek holt szerves, vagy szervetlen vegyületek. Az abiotikus talajkomponensek a háromfázisú rendszert (szilárd talajszemcse, talajvíz, talajlevegő) alkotnak. E három fázis összetétele és egymáshoz viszonyított aránya, a közöttük lévő megoszlások, transzportfolyamatok határoznak meg minden folyamatot a talajban.

A **humusznak** több szempontból is fontos szerepe van a talajban. Felelős a talajszerkezet kialakításában, a tápanyag biztosításában és megőrzésében. Ezenkívül sav/bázis pufferoló hatása által megvédi a talajt a gyors pH-változásoktól. Mérsékelik a különféle környezeti ártalmakat, mivel megköti a szerves szennyezőanyagokat és a toxikus fémeket, csökkentve ezzel azok hozzáférhetőségét és toxikus hatását.

3.2. Megoszlást befolyásoló tényezők

A környezeti koncentráció megállapításánál figyelembe kell venni a *szennyezőanyag* fizikai-kémiai-biológiai tulajdonságait és a *környezeti elemek* fizikai-kémiai-biológiai jellemzőit, melyek megszabják a szennyező vegyület vagy elem sorsát a környezetben, terjedését térben és időben és a lehetséges kölcsönhatásokat.

A környezeti minta kémiai analízise egyetlen szennyezőanyag, esetleg vegyület-csoport, egy időpontban, egyetlen helyen mért koncentrációja. A kockázat megítéléséhez ez az adat csak akkor használható fel, ha a mintavételi (vagy in situ mérési) pontot el tudjuk helyezni a szennyező terjedésének hely- és időtérképén. Ez utóbbit pedig akkor tudjuk elkészíteni, ha ismerjük a szennyező forrás helyét, a kibocsátott mennyiséget, azokat a tulajdonságait, amelyek meghatározzák a szennyező koncentrációjának változását a környezeti elemekben és azok fázisai

között, illetve átalakulásait, abiotikus és biotikus bomlásait és mindehhez az érintett környezeti elemek jellemzőit. Az itt felsorolt információkat, melyeket szükségünk van két részre oszthatjuk: az egyik tulajdonság csoport a szennyezőanyagé, a másik a környezeté amelyben kockázatot jelent. Később ezeket összegezve a környezeti modellben becsülhetjük meg a környezeti koncentrációt.

Szennyezőanyagra vonatkozó fizikai-kémiai tulajdonságok: molekulásúly, oktanol-víz megoszlási hányados, vízdékonyság, gőznyomás, forráspont ezek a tulajdonságok fogják meghatározni azt, hogy a vegyi anyag a környezeti elem mely fázisában milyen koncentrációban lesz jelen az egyensúlyi állapotban, és hogyan fog alakulni az idő előre haladtával. Adatigénye csak semleges szerves és ionokat nem képző anyagoknál elegendő, más típusú vegyületeknél más adatokra is szükség lehet: pl.: megoszlási hányadosok vagy ionképző anyagok esetében ismerni kell azok pH függését, és azokat lehetőleg a környezet pH-jára kell korrigálni.

Így a vegyi anyagok a más-más környezetben eltérő fizikai-kémiai formában vannak jelen, mely eltérő hatással is jár, ennek a hatásnak a meghatározója a biológiai hozzáférhetőség. Az aktuális toxicitás tehát e hozzáférhetőségtől függ. A környezetbeli koncentráció előrejelzésénél a szennyezőanyagok hozzáférhető részének meghatározására lenne szükség, melyet az analitikai módszerek nem reprezentálnak az oldószeres, vizes kivonat készítésével vagy savas feltárással. A fizikai-kémiai tulajdonságok áttekintésével előzetes következtetéseket vonhatunk le a környezet dinamikus folyamataiban való részvételre és a hozzáférhetőségre vonatkozóan. Tehát nem tudhatjuk pontosan, hogy a kémiai kivonással alá vagy fölé becsülünk a hozzáférhető hányadnak.

A vegyi anyagok az ökoszisztéma tagjaival érintkezve olyan körülmények közé kerülnek, melyek csakúgy, mint a környezeti elemekben, megváltoztatják viselkedésüket. A talaj mikroflórája által termelt exoenzimek, megváltozott redoxpotenciál, növények által termelt gyökérsavak vagy az állatok és az ember emésztőenzimeit olyan fizikai-kémiai behatások, melyek megváltoztatják a környezeti elemekben feltételezett hozzáférhető hányadát a vegyi anyagoknak, emellett olyan stabil anyagcseretermékek is keletkezhetnek, melyek újabb, másfajta veszélyt jelenthetnek.

Egyes fizikai-kémiai tulajdonságokból lehet következtetni arra, hogy a szennyezőanyag a környezetben hogyan viselkedik, mely részében, milyen formában halmozódik fel. Ennek alapján a lehetséges transzportfolyamatokról és átalakulásokról lesz szó a következőkben.

3.2.1. Transzportfolyamatok

Irányt mutatnak arra, hogy az egyes környezeti elemek fázisai között milyen megoszlások vannak.

Megoszlási hányadosok

Az n-oktanol-víz megoszlási hányados esetében az n-oktanol a talaj szerves anyag tartalmát jelképezi, a víz pedig a polárisabb vizes fázist, ebből következtetni tudunk arra, hogy számítanunk kell-e a szennyező talajvízbeli kimosódására, vagy az a talaj szerves anyag tartalmához fog kötődni.

Párolgás

Az anyag gázfázisba kerülését a Henry-féle állandók alapján számoljuk. Amennyiben nincs ilyen adat úgy a $K_{\text{levegő-víz}}$ megoszlást a gőznyomásból és a vízdoldékonyságból számoljuk. Amennyiben a gőznyomás vagy a Henry-állandó magas a szennyezőanyag nagy légszennyezésre, vagy a talajlevegő szennyezettségére kell számítanunk.

Adszorpció/deszorpció

A szilárd felületre történő adszorpcióval az anyag bekerülhet a talajba, felszíni vizekbe, üledékbe. Nem ionos vegyületek esetében a talaj adszorpciós képessége a szerves anyag tartalmától függ, így ennek jellemzésére a K_{oc} (szerves anyag tartalomban megoszlás). Az összes adszorpció a közeg szerves anyag –tartalmával hozható összefüggésbe, a nem ionos vegyületek esetében, a K_{oc} -t a K_{ow} -ból is lehet számolni. A szilárd és a víz fázis közötti megoszlási hányados (K_p) minden környezeti elemben a K_{oc} -ból és a környezeti elemre jellemző szerves szén arányától függ.

$K_p = \text{szilárd anyag koncentráció} / \text{pórusvízben oldott koncentráció}$

3.2.2. Átalakulások

Nem csak a kiindulási anyagra kell figyelniük, hanem az esetlegesen keletkező stabil bomlástermékekre is, ennek az útját és egyensúlyi folyamatait is követniük kell a környezeti elemekben. Így a biotikus és abiotikus bomlási sebességek eredője fogja meghatározni szennyezőanyag sorsát.

Hidrolízis

A hidrolízis sebességét bele kell kalkulálni a modellekbe, és a hidrolízis során keletkező termékeket is. A hidrolízis sebességére nagy hatással van a környezet pH-ja és hőmérséklete. A standardizált környezetben pH 7-es és 285 K hőmérséklettel számolunk, egyes anyagok esetében

azonban előfordulhat, hogy más környezettel kell számolni, mely során oldékony formák is megjelenhetnek.

Fotolízis vízben

Ez a felszíni víztömegekben és a talaj legfelső rétegében jelentős. Az olyan közvetett folyamatok, mint például a fotoszenzibilizáció vagy az oxigén-tranziensekkel való reakciók nagymértékben hozzájárulnak a bomlás sebességéhez. Emiatt elengedhetlenné válik az anyagok UV spektrumának felvétele. A fényáram szezonális változásai miatt a fotokémiai folyamatokat csak átlagoltan szabad alkalmazni. A közvetlen fotokémiai bomlás a légkörben valósul meg a leghatékonyabban eliminációs mechanizmus a fotokémiai úton létrejövő reaktív vegyületekkel: OH-gyökökkel, ózonnal, nitrát-gyökökkel.

Biológiai bomlás felszíni vizekben, üledékben, talajban

Függ az anyag szerkezetétől, a mikrobák számától, a szerves szén tartalmától, a hőmérséklettől. Ezeknek a paramétereknek nagy az idő és térbeli ingadozása, ezért ennek becslése nehéz feladat. Ezért ezeket standardizált tesztek eredményei alapján becsüljük. A modellezés során különböző egyszerűsítéseket alkalmazunk: a biológiai bomlás kinetikailag elsőrendű, és az anyagoknak csak az oldott frakciója biológiailag hozzáférhető. Itt is számolnunk kell a redoxpotenciál alakulásával a talajban, vagy üledéken, mert ez meghatározza a mikroflóra összetételét és anyagcsereútjait is, amely meghatározza a vegyi anyagok biotikus vagy abiotikus átalakulásait. (EuTGD, 2002)

4. Hozzáférhetőség modellezése

A kémiai kivonás jelenleg a alkalmazott módon nem modellezzik megfelelően a hozzáférhető, ható koncentrációját a szennyezőanyagoknak, a kísérleteimben olyan előkezeléseket alkalmaztam mesterségesen szennyezett talajokon, amelyek várhatóan az oldószeres kivonás hatásfokát, melyek majd így jobban közelítik a ható koncentrációt. Ezeket a feltevéseket a későbbiekben a kémiai extrakció és ökotoxikológiai teszt összevetésével vizsgálom.

4.1. Emésztés

A talaj szerkezetbe kerülése után, a szennyezőanyagok részben vagy teljesen elhagyják a talajmátrixot az emésztés során. Biológiailag hozzáférhetőnek nevezhető a szennyezőanyag azon része, amelyet az emésztőnedvek elkülönítenek a mátrixtól. Később ez a mennyiség abszorbeálódhat; vagyis átjut az emésztőcsatorna falán a vér-, vagy nyirokáramba. Ezt követően a

szennyezőanyagok biotranszformáción esnek át, vagy kiválasztódnak az epében és a májban. Általában kisebb mértékű abszorpciót és kisebb toxikus hatást figyeltek meg, amikor ugyanaz a szennyezés élelmiszer vagy oldat formájában kerül a szervezetbe. A különbség annak tulajdonítható, hogy az élelmiszerekkel együtt bevitt szennyezőanyag orális hozzáférhetősége kisebb.

Eddig számos ilyen modellt készítettek már, nehézfémek, és szerves szennyezők feltáródását vizsgálva. Ezek megegyeznek abban, hogy az emberi emésztőrendszer azon részét, ahol a veszélyes anyagok feltáródhatnak vagy hozzáférhetővé, toxikussá válhatnak 3 részre osztották: nyelés szakasza, szájüreg modellje; gyomor modellje; valamint a vékonybél szakasza. Az alkalmazott emésztési modelleknél specifikus egyszerűsítések megengedettek, azonban ezeknek, az elhanyagolásoknak a hatását vizsgálni kell, hogy az okozott lépés kihagyása milyen adatvesztést, torzítást okozhat. A továbbiakban ismertetek jó néhány szakirodalomban talált emésztést az alkalmazásával együtt.

4.2. A ciklodextrinek alkalmazása

A ciklodextrint felületaktív tulajdonsága miatt választottuk, a biodegradáció serkentésében már bizonyított. A kis polaritású szerves szennyezőket a vízben oldott ciklodextrin képes apoláris üregébe zárni és átvinni a vizes fázisba. Így olyan perzisztens anyagok válhatnak eltávolíthatóvá, és biológiailag hasznosíthatóvá, amelyek egyébként a talaj oldhatatlan szerves fázisához kötődtek. Az így keletkezett mosófolyadék szennyvíziszappal aerob vagy anaerob módon könnyen tisztítható, ebben a lépésben a ciklodextrin könnyen biodegradálható szénforrásként serkentheti a lebontást és csökkenti a szennyezők toxicitását. Ennél gazdaságosabb eljárás a mosófolyadékból a szennyezőanyagok kidesztillálása és az így regenerált ciklodextrin oldat visszavezetése a talajba. In situ, talajhoz adagolva 0,5 és 1 %-os koncentrációban transzformátorolaj és gázolajjal szennyezett talajban jelentősen növeli a bontás sebességét, és nem csak a lebontani kívánt szennyezőanyag, hanem egyéb tápanyagok is hozzáférhetővé válnak a mikroflóra számára, serkentve így a talaj kultúráját.(Fenyvesi, 1999)

Biológiai hasznosíthatóság (bioavailability) modellezése

Adott talaj és szerves szennyező anyag esetén a kontakt idő szabja meg azt, hogy mennyire hozzáférhető biológiailag vagy kémiaiilag az adott szennyező. Az utóbbi időben nagyobb hangsúlyt fektetnek arra, hogy a szerves anyag tartalomhoz kötött anyagokat hogyan lehet felszabadítani és biológiailag hasznosíthatóvá tenni. A hasznosíthatóságot alapvetően két dolog határozza meg. A transzportfolyamat, amellyel a szennyező eljut a bontó sejthöz, és a sejt által

történő felvétel és átalakítás. Legtöbbször a transzportfolyamatok jelentik a limitáló tényezőt, azon belül is a talaj oldhatatlan szerves részéről való deszorpció ($\log K_{ow}$ nagy). Így annak ellenére, hogy jelen vannak a bontásra képes mikroorganizmusok, a szennyezőanyagok megmaradna a talajban a remediálás hatékonyságát csökkentve.

A szennyezések biológiailag hasznosítható frakciójának vizsgálatával Reid és munkatársai hosszú ideje foglalkoznak. Legutóbb HPBCD vizes oldatának kioldásával modellezték a fenantrén hozzáférhetőségét, biológiai kioldhatóságát. Mesterségesen C14-es jelzésű fenantrénnel szennyezték különböző típusú és szerves anyag tartalmú talajokat. A fenantrén jelenlétével járó egyéb szerves komponenseket toluollal helyettesítették, továbbá intenzívebbé tette a talaj szerves anyag tartalmával való kontaktust. Tapasztalataik szerint a nagyobb szerves anyag tartalmú talajokból kevésbé extrahálható ki a fenantrén, továbbá a szennyezés korának előre haladtával is jelentősen csökken a kinyerés. (Reid, 1998; Cuypers, 2002)

Referenciák

II. Kísérleti eredmények

1. Fenantrén hozzáférhetőségének vizsgálata az emésztés során

2. Transzformátorolaj és Diesel-olaj hozzáférhetőségének vizsgálata ciklodextrines kezelés során