

Biodegradace toxických xenobiotik v životním prostředí

Biologická dekontaminace, charakterizovaná destrukcí toxických chemických látek v životním prostředí má z hlediska ekologie, především větších průmyslových aglomerací, nedozírný význam. Platí to především pro odpad z průmyslu, ale není to zanedbatelné ani z hlediska chemizace zemědělství. Z tohoto aspektu je třeba uplatňovat požadavek na informace o způsobu dekontaminace finálních chemických výrobků, především těch, které se přímo aplikují na území teritoria (např. v zemědělství).

Primárním požadavkem by měla být schopnost samovolné, pokud možno biologické degradace, i když fotolýza, hydrolyza, oxidace, případně jiné samovolně probíhající reakce např. na půdním substrátu vedou také ke vzniku netoxických fragmentů. Při biochemické dekontaminaci přicházejí především v úvahu biotransformační pochody na různé úrovni (v živočišné, rostlinné i bakteriální buňce) s následnou eliminací, nebo případnou biokumulací.

Likvidaci toxických chemických látek se zabývá řada světových pracovišť a v současné době se zpravidla požaduje, aby se tato problematika sledovala již v etapě, kdy se vypracovává technologie samotné výroby.

Zatímco některá odvětví např. chemického průmyslu vyrábí často látky z toxikologického hlediska do určité míry „biologicky inertní“, v jiných případech, kde finálním produktem je cílená biologická aktivita, je tomu zase zcela naopak. Patří sem např. výroba pesticidů, kosmetických výrobků, baktericidních prostředků a také celý farmaceutický průmysl. Zde platí především zásada, že vedle biologické aktivity, pro kterou je preparát vyráběn, existuje ještě řada vedlejších, zpravidla nežádoucích vlastností, které spadají do oblasti zájmů toxikologie a ekotoxicologie.

Životní prostředí ohrožují převážně velkovýroby (s velkým odpadem) a posléze výroby zemědělských přípravků, především pesticidů, které se aplikují na velkých plochách a mohou tak nepříznivě ovlivnit kvalitu a bezpečnost lidské populace, včetně ohrožení potravinového řetězce a životních podmínek pro jiné druhy živočichů a živých organismů vůbec. V případě pesticidů je snaha zbavit lokalitu zbytků nejen původní látky (tzv. reziduí), ale případných nově vzniklých látek, především vlivem biotransformačního procesu. Záleží zde na zjištění rychlosti degradacních pochodů, aby se předešlo prostupu látek půdním substrátem do spodních vod, které bývají reservoárem pitné vody.

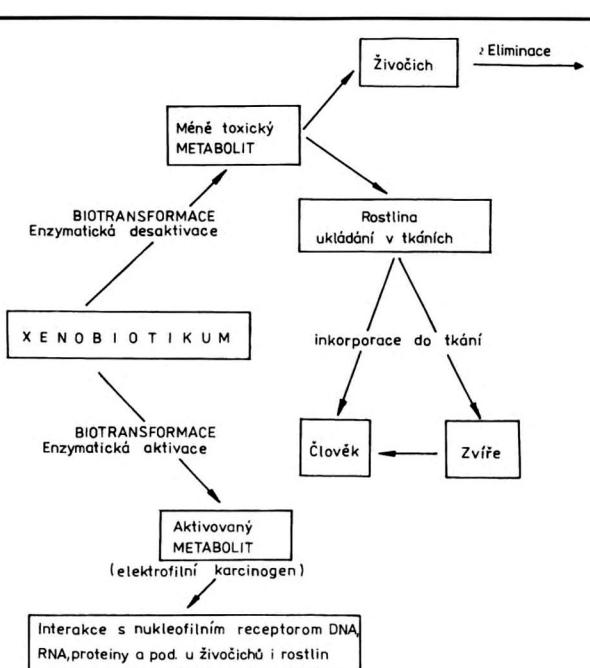
Před vlastními biotransformačními degradačními pochody je možno např. pro pesticidy didakticky zařadit tyto možné přeměny:

1. rozklad vyplývající z nestálosti chemické látky,
2. termický rozklad (na slunci),
3. fotorozklad,
4. hydrolyza odvislá od koncentrace hydroxoniových ionů prostředí (pH),
5. oxidace vzdušným kyslíkem na půdním substrátu,
6. kumulace látky v geolokalitě nebo jinak specifikovaném centru - není do toho zahrnuta biokumulace.

Biotransformace jako specifický a ojedinělý případ dekontaminace xenobiotika může probíhat jak v živočišném, tak rostlinném, ale i bakteriálním organismu. Má to význam nejen pro likvidaci nežádoucí látky, ale také pro potlačení rizika intoxikace lidské populace, zvířat (především domácích), pěstovaných rostlin a pod.

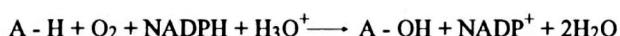
Biotransformace (metabolizace) xenobiotik byla až dosud nejlépe prostudována u savců. Způsobila to kromě jiného praktická potřeba znalosti tohoto pochodu např. ve farmakologii nebo toxikologii. Modelově se biotransformační proces studuje zpravidla na pokusných laboratorních zvířatech a výsledky se s menším či větším úspěchem interpretují na člověku.

Jeden ze zakladatelů soudobé toxikologie R. T. Williams označil r. 1947 biotransformaci chemických škodlivin jako dekontaminační, nebo snad lépe detoxikační mechanismus. Probíhá ve dvou na sebe navazujících fázích: syntetické a konjugacní. V prvé fázi se uskutečňuje vlastní detoxikační přeměna, v druhé pak se tato látka proměnuje na takovou formu, která lépe a snadněji umožňuje eliminaci z organismu. Velmi často to znamená přechod z formy lipofilní na hydrofilní. Není bez zajimavosti, že v případě látek s genotoxicickým účinkem je tomu naopak. Zdá se, jakoby tento obranný mechanismus selhal a xenobiotikum se naopak aktivuje. Toxická látka se stane z hlediska specifických dlouhodobých účinků ještě toxičtější.



Ve skutečnosti vzniká intermediát, který vzhledem ke své elektrofilní povaze napadá nukleofilní receptory na makromolekulách genetické výbavy buňky (DNA, RNA, proteiny a pod.). Nejlépe to postihuje pochody: oxidace (vlivem monooxygenáz, případně dioxygenáz), redukce (různé typy enzymatických reduktáz), hydrolyza (analogické enzymy hydrolyzy a pod.). Méně často jsou to jiné reakce, jako štěpení různých vazeb (lyázy), dále insomerace (isomerázy), spojování dvou molekul (ligázy, syntetázy a pod.).

I když tento strohý výčet není zdaleka úplný, studium těchto dějů zlepšuje nedokonalá znalost struktury samotných enzymů i jejich matice, od které jsou buď zcela, nebo částečně izolovány. Pravděpodobně nejvíce pozornosti se věnuje oxidačním přeměnám, které způsobují oxygenázy zkonzentrované v játrech. Nejvýznamnější je cytochrom P-450, případně flavinové monooxygenázy a další. Schematicky je možno vyznačit průběh takové oxidace následovně:



V rovnici je znázorněna C-hydroxylace (xenobiotika A-H). NADPH (redukovaná forma nikotinamidadenindinukleotidfosfátu) zde působí jako donor protonu a vlastní oxidace se uskutečňuje molekulárním kyslíkem prostřednictvím enzymatické katalýzy cytochromem P-450, případně jinou oxygenázou. Zatímco v případě cytochromu P-450 je nositelem aktivního molekulárního kyslíku centrálně vázaný (komplexně) atom železa, v případě flavinových monooxygenáz je nositelem kyslíku chinoidní struktura enzymu.

Redukční reakce se uplatňují již poněkud méně, a to jak u živočichů, tak u rostlin. Do určité míry je to možno říci také i o

většině bakterií. Analogická situace je u některých hub, plísní a řas.

Z pohledu proporcionality při biotransformaci toxických xenobiotik lze uvažovat o největší angažovanosti rostlin. Pro posouzení celého problému je důležité vyjádření japonského badatele Matsumury a dalších, kteří při studiu biotransformace pesticidů došli k závěru, že biotransformace xenobiotik probíhá v principu analogicky, bez ohledu na charakter organismu. I když se jeví mezi živočišnou a rostlinou buňkou značný rozdíl, ve skutečnosti tomu tak není. Otázkou biotransformační degradace toxických xenobiotik se zabýval již v r. 1940 Miller. Rozdíl mezi živočišnou a rostlinou buňkou zjistil pouze v druhé, tzv. konjugacní fázi biotransformace, kdy se vzniklý detoxikovaný metabolit váže na látky, které jej fixují na rostlinu (ukládání do rostlinné tkáně). V případě živočišné buňky se detoxikovaný metabolit eliminuje z organismu močí, stolicí, potem, apod., v případě rostlin zůstává deponován v jejich těle. Z hlediska experimentální ekologie to dovoluje např. monitorování škodlivin v rostlinách, na druhé straně přítomnost těchto látek ohrožuje potravinový řetězec, což je důležité zejména u těch rostlin, které se bezprostředně konzumují, resp. dále zpracovávají v zemědělské a potravinářské výrobě.

Celá záležitost je navíc zajímavá tím, že podobně jako v živočišné buňce může dojít také v rostlinné k tzv. metabolické aktivaci, která je z hlediska dalšího mechanismu působení na úrovni nukleofilních receptorů zcela analogická. Následný účinek je transformace na metabolit, který je schopen vyvolat mutagenní až karcinogenní účinky.

Na tuto možnost biotransformace rostlinné buňky poukázal poprvé Menn. V konjugacní fázi je u rostlin komponenta odlišná než u biotransformací např. v lidském organismu. U rostlin to bývá glukóza, kyselina asparagová, ale hlavně lignin. Deponujícím teritoriem jsou buněčné vakuoly. Také v případě aktivovaného metabolitu je vazba na lignin kovalentní.

Přeměna xenobiotik působením bakterií je snad z praktického hlediska známa nejpodrobnejší a souvisí např. s biologickým čištěním odpadních vod. Fisiologie prokaryotických buněk je přes svoje morfologické a funkční vlastnosti značně odlišná od buněk soustav, které jsme zde probírali. Pro vlastní eliminaci (detoxifikaci) xenobiotik (včetně metabolismu) je důležitá rychlosť těchto pochodů. U buněk eukaryotických je asi o řadu rychlejší, ale do značné míry ji ovlivňují vnější podmínky procesu. Proto se pochody uskutečňují v aerobních, případně anaerobních podmírkách. Důležitým faktorem zde je kinetický charakter biodegradačních přeměn. Ten je odlišný pro buňku živočišnou, rostlinnou a prokarytickou u mikroorganismů.

Tyto problémy se nejlépe demonstrují na molekulární a souběžně také buněčné, případně subbuněčné úrovni. Kromě úvah o volných přeměnách je třeba vycházet také ze skutečnosti, že některé látky se kumulují v organismu. Platí to např. pro halogenované bifenyly (zařazovány k tzv. chemickým kokarcinogenům), které se kumulují v živočišném organismu v lipofilních lokalitách. Ukládání podobných látek je již vzhledem k je-

jich lipofilitě obtížné např. v rostlinách, ale i mikroorganismech. Ale i zde jsou rizika kumulace.

Všechny tyto skutečnosti jsou závažné pro hygienu a ekologii uvažovaných lokalit. V případě, jde-li o skládky škodlivého chemického odpadu, je třeba znát způsob biodegradace těchto látek a také její rychlosť. Totéž platí o aplikaci toxicky závadných pesticidů. Nejedná se totiž o rezidua, ale také o nově vzniklé metabolity a to na všech buněčných úrovních. Jedině se znalostí

všech těchto skutečností je možno přistoupit k praktické realizaci.

Literaturá

Matsumura F., Kirschna I., Murti C. R., 1982: Biodegradation of pesticides. Plenum Press, New York.
Williams R. T., 1947: Dexticid mechanism. London.

