



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

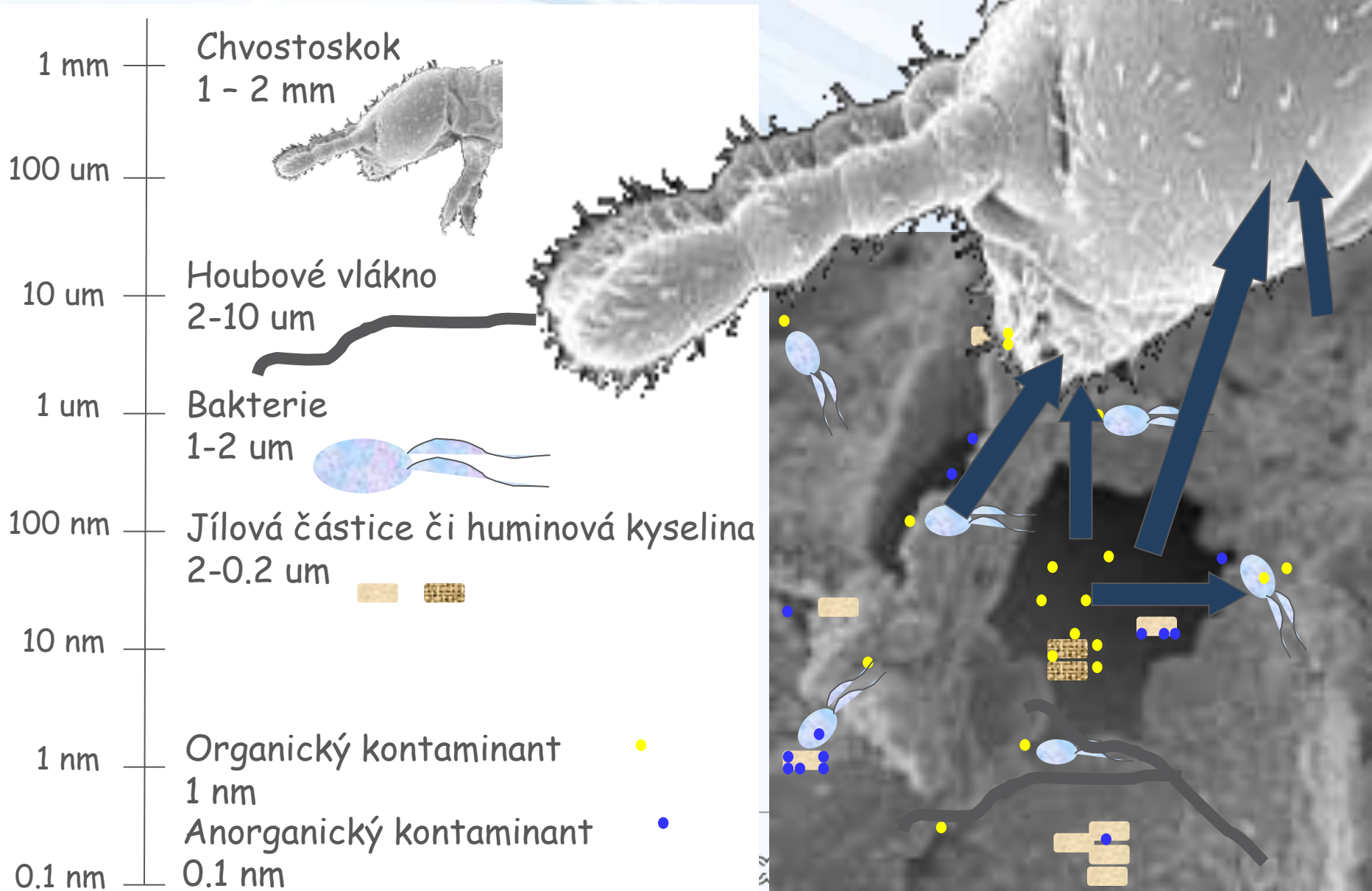


Význam biodostupnosti při působení kontaminantů na půdní organismy a v hodnocení ekologických rizik

Jakub Hofman, Klára Vlčková, Lucie Bielská

hofman@recetox.muni.cz

Interakce kontaminantů a organismů



Definice biodostupnosti

- **více definic, nejednotnost definic**
- **frakce chemické látky dostupná pro absorpci živými organismy** (National Research Council, U.S. (2002): Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools and Applications)
- **míra, kterou mohou být přítomné kontaminanty absorbovány či metabolizovány organismy, či dostupné k interakci s biologickými systémy** (ISO 11074 Soil quality – Vocabulary)
- **biodostupná (bioavailable) a biodosažitelná (bioaccessible) složka** (Semple et al., 2004)
- **dosažitelnost a chemická aktivita** (Reichenberg and Mayer 2006)
- i z hlediska metod hodnocení je důležité si uvědomit, že **biodostupnost není univerzální všezahrnující pojem, je specifická pro danou situaci – závislá na vlastnostech matrice, látky i organismu**



Význam biodostupnosti

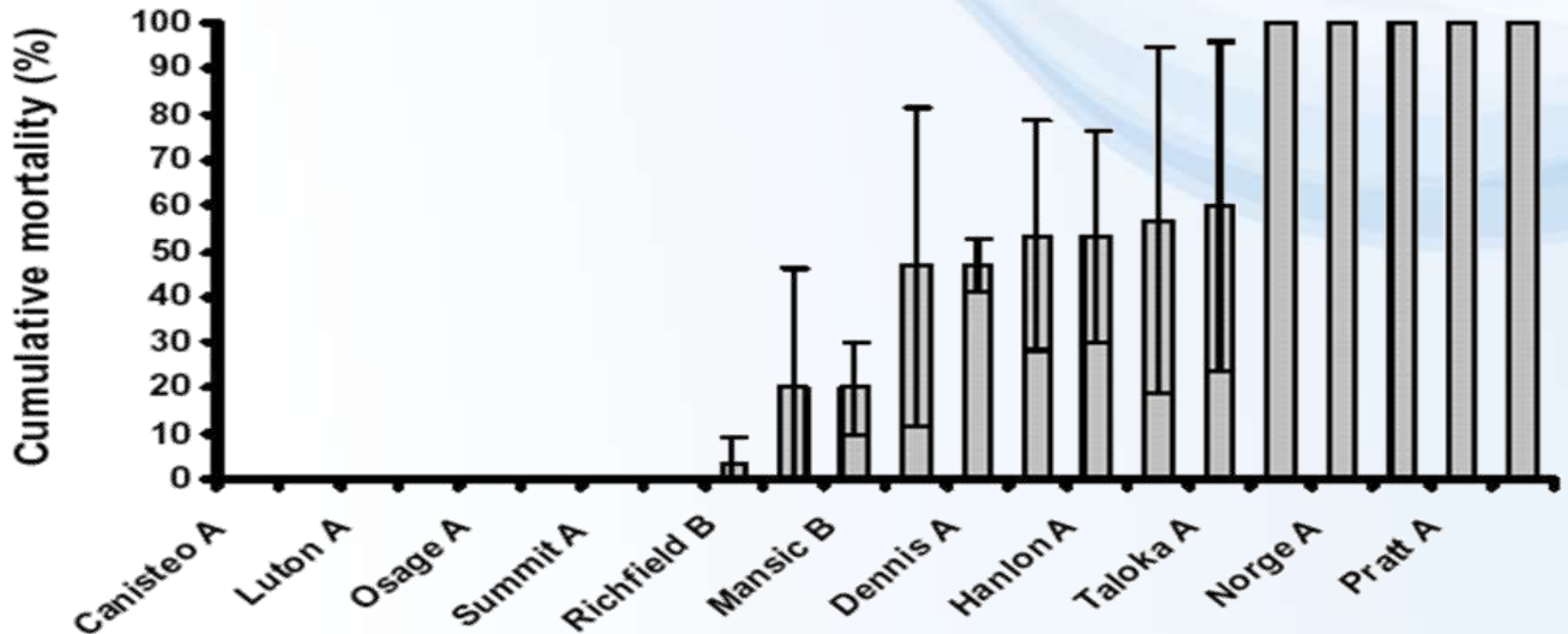
množství (koncentrace, frakce) chemické látky, které může vejít do interakce s živými organismy, být jimi akumulováno, dosáhnout receptor uvnitř organismu a být transformováno, degradováno, či způsobit nepříznivé efekty

- pouze biodostupná frakce může způsobit toxický efekt, být biodegradována apod.
- z toho vyplývá klíčový význam biodostupnosti při působení kontaminantů na organismy a biodegradaci
- tudíž by měla být brána v potaz při hodnocení rizik a při bioremediacích



Změny biodostupnosti ovlivňují riziko

Mortalita žížal *Eisenia fetida* při koncentraci 2 mg/kg olova v různých půdách (dle Bradham et al., 2003)



Proč se zabývat biodostupností?

- **Správné a nezkreslené hodnocení rizik pro:**
 - půdní organismy (jedinci, společenstva)
 - organismy pojídající půdu (např. děti)
 - rostliny (přestup do potravních řetězců ...)
- **Predikce biodegradací a účinnost bioremediací**
 - jak často se používá vyhodnocení biodostupnosti při stanovení cílů remediací?
- **Legislativní rámec**
 - zatím se používají pouze celkové koncentrace
 - celkové koncentrace nehovoří o riziku
- **Možnost extrapolace:**
 - mezi různými půdami, mezi různými látkami
 - z akvatické ekotoxikologie na půdní ekosystém
 - z laboratorních výsledků na terénní studie



Procesy, zákonitosti a mechanismy biodostupnosti

- Celá řada poznatků – Web of Science:
 - bioavailability – 28 tis článků !!!
 - bioavailability and soil – 2,5 tis článků
 - bioavailability and sediment – 1,5 tis článků
 - bioavailability and freshwater – 500 článků
 - bioavailability and water – 4 tis článků
- Co zatím chybí, je transfer těchto poznatků do praxe (legislativy, procesů hodnocení rizik, nastavování remediačních postupů apod.)



Faktory ovlivňující biodostupnost

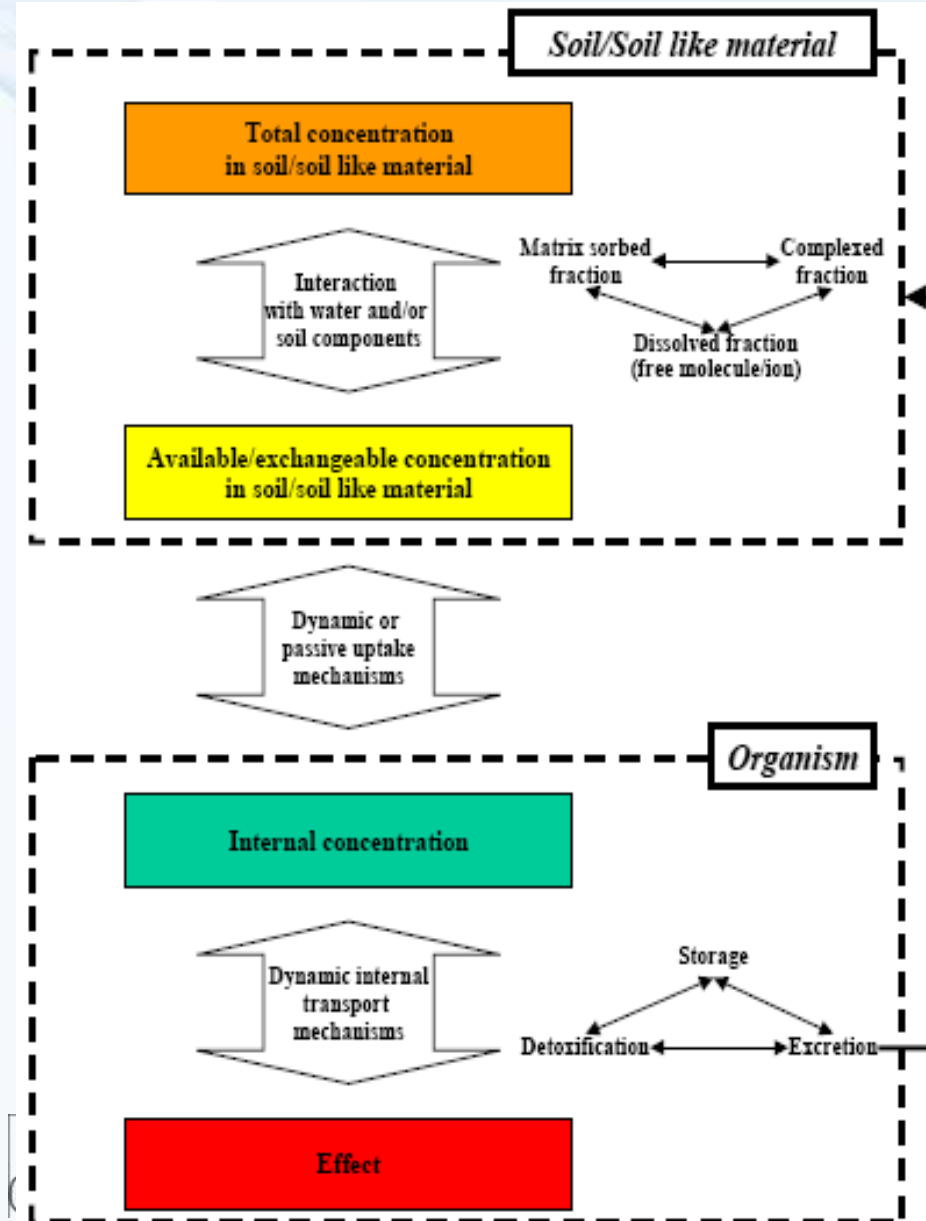
- **Vlastnosti půdy**
 - složení půdy, organická hmota, zrnitost, pH, CEC, vlhkost, teplota, struktura půdy - velikost pórů
- **Vlastnosti látek**
 - Chemická struktura, Kow, Sw, Koc, pKa, MW, H, pv
- **Vlastnosti organismů**
 - Fyziologie (příjem, metabolismus, eliminace), morfologie, ekologie (chování) – expoziční cesty
- **Vliv času**
 - Aging, sekvestrace
- **Přítomnost jiných chemikálií** (např. NAPL) a interakce



Koncepční modely

ISO 17402

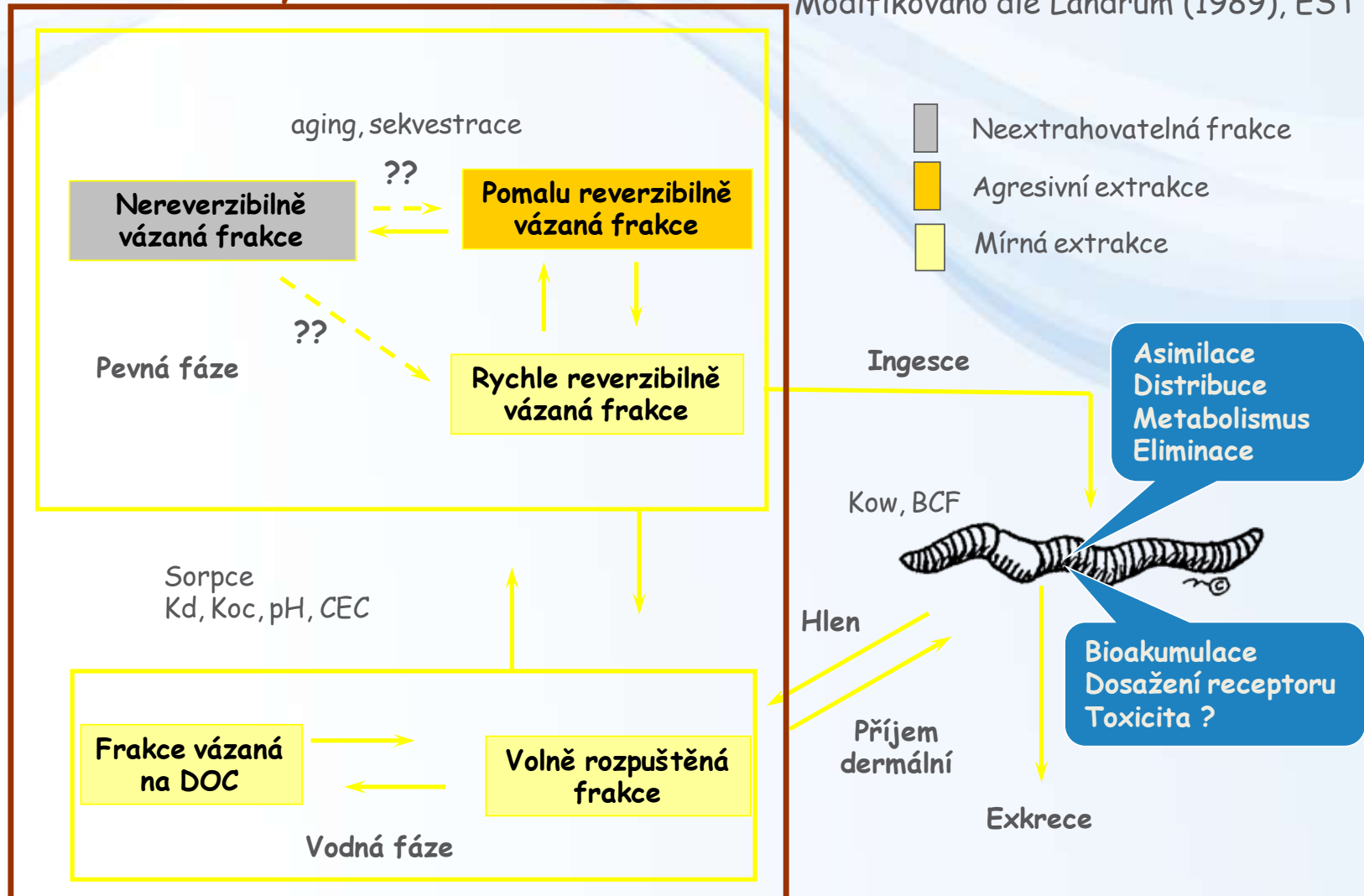
Soil quality - Guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability in soil and soil materials



Koncepční modely

Celkový obsah

Modifikováno dle Landrum (1989), EST 23: 588



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

cetocoen



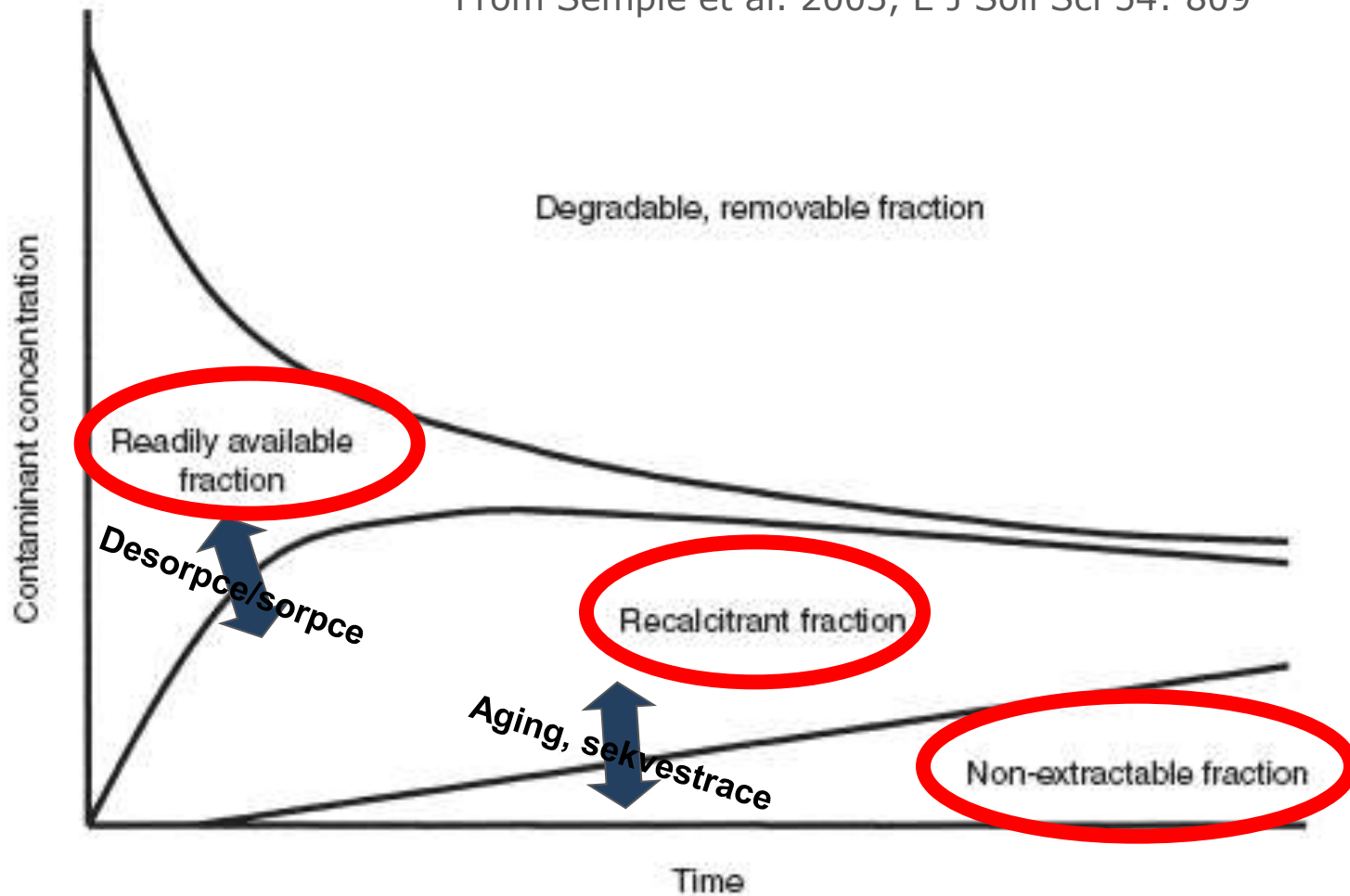
EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI



OP Výzkum a vývoj
pro inovace

Vliv času

From Semple et al. 2003, E J Soil Sci 54: 809



Metody hodnocení biodostupnosti

- Klasický přístup měření totální koncentrace musí být nahrazen metodami stanovení biodostupné frakce/koncentrace/potenciálu !!!
- Ale jaké metody ? A lze vůbec mít **CHEM**ické metody pro hodnocení **BIO**dostupnosti ???
- Asi **ANO**, ale je vždy nutné ujasnit si, **PRO CO** chceme biodostupnost hodnotit (mikrob, žížala, rostlina) a **Z JAKÉHO DŮVODU** (remediace, toxicita, riziko)
- **NEEXISTUJE** ani nemůže jedna metoda pro biodostupnost
- Protože **různé organismy** (typy ale možná až druhy) a **různé typy interakcí biota-půda-kontaminant** vyžadují specifické metody



Rozdělení metod hodnocení



- **Biologické metody**
 - Přímé – testy bioakumulace, rezidua (CBR)
 - Nepřímé – testy toxicity, biomarkery expozice ...
- **Chemické metody**
 - Celková extrakce NE!
 - Extrakce vodnými roztoky (CaCl_2)
 - Extrakce pórové vody
 - Extrakce organickými rozpouštědly (MeOH, BuOH)
 - Desorpční metody (HPCD, Tenax, XAD-4)
 - Superkritická fluidní extrakce (SFE)
 - Extrakce na pevnou fázi (biomimetika, SPME, POM)
 - Persulfátová oxidace
 - Slabá kyselina či komplexotvorné činidlo
- **Modelování**
 - WHAM, EqP, BLM, FIM ...

ISO 17402 Soil quality - Guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability in soil and soil materials



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

cetocoen



EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI



Biologické metody vs chemické metody

Biologické

- Nezbytné ke stanovení samotné biodostupnosti
- Zahrnují další aspekty (forma expozice, metabolismus, chování organismů)
- Poskytují informace o případné toxicitě látky
- Časově a prostorově náročné, vysoké náklady
- Zásadní a jednoduché rozdělení: biodostupná a ne biodostupná

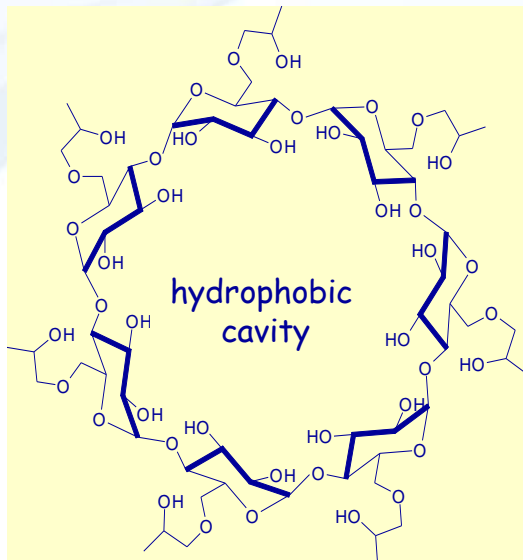
Chemické

- Bez korelace s biologickými nedávají informace o biodostupnosti
- Nezahrnují další aspekty (forma expozice, metabolismus, chování organismů)
- Neposkytují žádné informace o případné toxicitě látky
- Časově a prostorově méně náročné, nižší náklady
- Více rozděluje jednotlivé frakce: a) lehce extrahovatelná, b) odolná, c) vázaná a neextrahovatelná ...

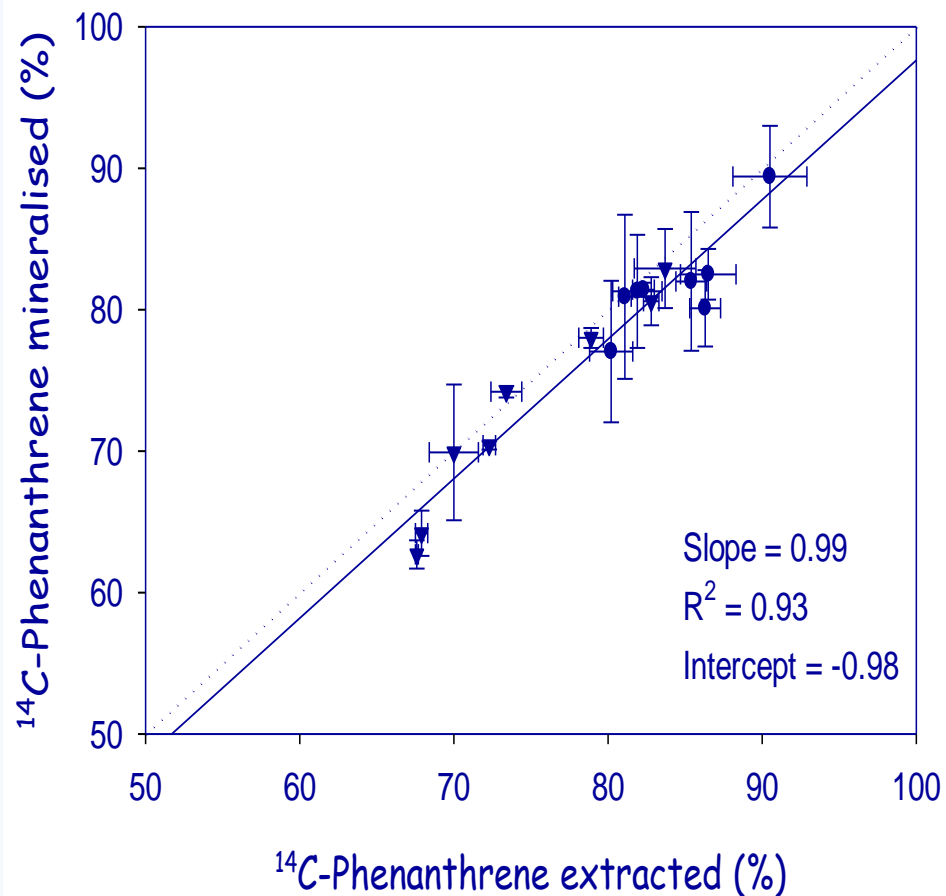
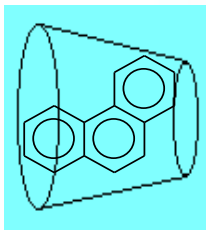


HPCD extrakce

Hydroxypropyl-β-cyclodextrin

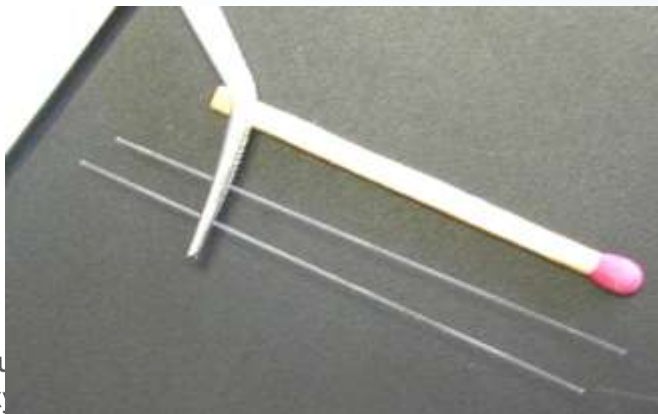
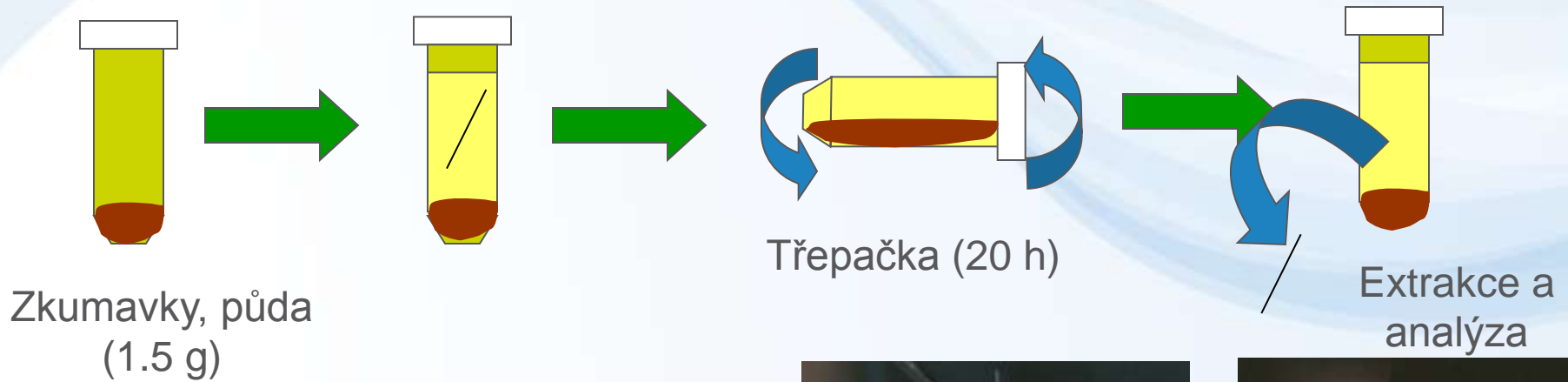


Hydroxypropyl-β-cyclodextrin-contaminant inclusion complex



SPME – biomimetické metody

10 mM NaN₃ a
PDMS vlákno



Biodostupnost a aplikovaná praxe

Latawiec & Reid (2009): Env Int 35: 911

- hodnocení rizik
- remediační technologie
- politika a management životního prostředí
- velmi daleko je propojení s praxí např. v UK:

Comparison of the non-exhaustive extraction techniques in terms of cost, time, use of organic solvent and reflection of bioaccessibility.

	Subcritical water	HPCD	B700	BuOH
Total cost per sample (£)	2.51	3.57	0.69	0.38
Operating cost per sample (£)	0.31	2.94	0.06	0.25
Equipment cost per sample (£)	2.20	0.63	0.63	0.12
Time (h)	0.55	21	17	0.33
Organic solvent required	No	No	No	Yes
Bioaccessibility reflection (%)*	23	78	56	52

* Incidences of no significant difference between loss from the slurry test and extraction extent.



Biodostupnost a aplikovaná praxe

Latawiec A., Simmons P., Reid B.J. (2010): Decision-makers' perspectives on the use of bioaccessibility for risk-based regulation of contaminated land. *Environment International* 36: 383–389

Question 1.	Options:	Responses:					
		1	2	3	4	5	Don't know (%)
Please indicate to what extent you agree with each of the following statements relating to contaminated land. Rate on a scale of 1–5 (1 strongly agree, 2 agree, 3 neither agree nor disagree, 4 disagree, 5 strongly disagree)	Bioavailability/bioaccessibility testing is a useful tool that facilitates contaminated land management	24.2	46.0	21.8	1.6	0.8	5.6
	Total contaminant concentration is a better guide for decision-making than bioavailability/bioaccessibility data	4.0	15.3	43.5	21.8	7.3	8.1
	Information on benzo(a)pyrene bioavailability/bioaccessibility is needed to support our decision-making	23.4	41.9	19.4	7.3	0.8	7.3
	Information on PAHs bioavailability/bioaccessibility to microorganisms can determine suitability of bioremediation	15.4	38.2	22.0	0.8	0.8	22.8
	Use of contaminant bioavailability/bioaccessibility data leads to more cost-effective site management	15.4	38.2	30.9	1.6	0.8	13.0
	We would need more information on bioavailability/bioaccessibility before deciding if it could help us within risk assessments	26.4	50.4	13.6	8.8	0.0	8.8
Question 2.		Responses (%)					
Which, if any, of the following factors hamper the application of bioavailability/bioaccessibility data in your area? (Please choose as many as relevant)	Lack of statutory guidance		78.2				
	Insufficient financial resources available for us to carry out testing		41.1				
	Failings in risk assessment reports submitted to us		34.7				
	Lack of time to analyse bioavailability/bioaccessibility data		19.4				
	Uncertainty associated with bioavailability/bioaccessibility data		71.0				
	None, we use bioavailability/bioaccessibility data confidently		1.8				
	Don't know		7.3				
Other reasons (please specify in the box below)		3.2					
Question 3.		Responses (%)					
Do you make any distinction between the terms bioavailability and bioaccessibility? (Please choose as many as relevant)	No, these terms mean the same		6.7				
	Yes, but I use these terms interchangeably		19.2				
	I am not sure, the way in which these terms are used can be confusing		31.7				
	Yes (you may specify in the box below how you would differentiate them)		44.2				

Závěry I

- Neexistuje a ani nemůže existovat univerzální metoda pro hodnocení biodostupnosti, jde však spíš o to, **vytvořit ucelený soubor metod** určený pro různé typy scénářů
- Mezi biologickými a chemickými měly být ustanoveny závislosti a korelace a tyto dvě větve by se **neměly vyvíjet odděleně**
- **Není jedna všezahrnující BIODOSTUPONOST**, ale vždy je biodostupnost **PRO** ... biodegradace, bioakumulace, toxicitu ...



Závěry II

Doporučení:

- Znat základní vědecké poznatky o biodostupnosti (mechanismy, principy, modely, vztahy mezi výsledky abio a bio metod, atp.)
- Správný výběr metod a přístupů (např. ISO 17402, HPCD pro mikroorganismy, SPME pro bezobratlé ...)
- Hodnotit biodostupnost relevantně k cíli studie (toxicita vs biodegradace ...)
- V praxi: vzít v potaz faktor biodostupnosti → korektní hodnocení rizika, ekonomické aspekty – remediace apod.



Děkuji za pozornost

Výzkum biodostupnosti v Centru pro výzkum toxických látek v prostředí je podporován projektem CETOCOEN (CZ.1.05/2.1.00/01.0001) a GAČR P503/10/0125.



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

cetocoen



EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI



OP Výzkum a vývoj
pro inovace