

nébih

termőföldről
az asztalig



Mikroműanyagok és nanoműanyagok az élelmiszerláncban

Dr. Zentai Andrea, Dr. Jozwiak Ákos

LUDOVKA-Workshop 2017.04.04

Bevezetés

- Lebegő műanyag hulladék az óceánokban (műanyag leves)
- Fokozatos degradáció → **mikro- és nanoműanyagok**

Az EFSA vélemény



CONTAM panel

**Mikro- és nanoműanyagok
élelmiszerekben,
különös tekintettel a tengeri
élelmiszerekre
(2016)**

Áttekintés

- Definíciók
- Források
- Előfordulási adatok
- Expozíció
- Toxikokinetika
- Toxicitás



Definíciók

Mikroműanyagokra nincs általánosan elfogadott, harmonizált definíció

- Különböző alakú anyagok heterogén keveréke: töredékek, szálak, gömbök, szemcsék, pelleték, pelyhek, gyöngyök, **0,1-5000 μm** mérettartományban

Nanoműanyag bármilyen műanyag, mely az ISO (2015) definíciónak megfelelő mérettartományban van

- ISO: a **nanoanyag** *bármelyik külső dimenziója* vagy belső vagy felületi szerkezete a **nano mérettartományban van (1-100 nm)**. A **nanorészecske** olyan objektum, melynek ***mindhárom dimenziója*** **nano mérettartományban van, és a leghosszabb és legrövidebb tengely nem tér el nagymértékben** (kisebb mint háromszoros). Ha nagyobb az eltérés, akkor egyéb kifejezések, pl. nanoszál alkalmazandó

Mikro műanyagok forrásai

Elsődleges: előállításakor **célzott méret**

tisztítógázok, műanyag gyártásban ömlesztéshez használt porok, kozmetikumokban mikrogöngyök, gömb-, henger alakú szűzgyanta

Másodlagos (domináns): az óceánokban **lebegő műanyag hulladék aprózódása** (UV fény ill. fizikai erózió hatására)

- Tengeri források: horgászfelszerelés, hajók szennyvize
- Földi források: műanyag zsákok, csomagolóanyagok, műanyagipari hulladék

Szárazföld expozíciója: különböző kozmetikumokból, pl. fogkrém, mosószer, textil eróziója, (a szennyvíz rendszeren keresztül kerülhetnek a tengerbe), festékek, autógumik.. Atmoszférikus transzport is releváns lehet

Adalékok (átlagosan 4%): lágyítószeresek; ftalátok, alkilfenolok, BPA, TiO_2 , Ba, S, Zn, monomer maradványok

Szennyezőanyagok (POP): PAH, PCB, szerves foszforsavészter peszticidek (hidrofób), fémek felületi adszorpciója

→ **A mikroműanyag vektor**

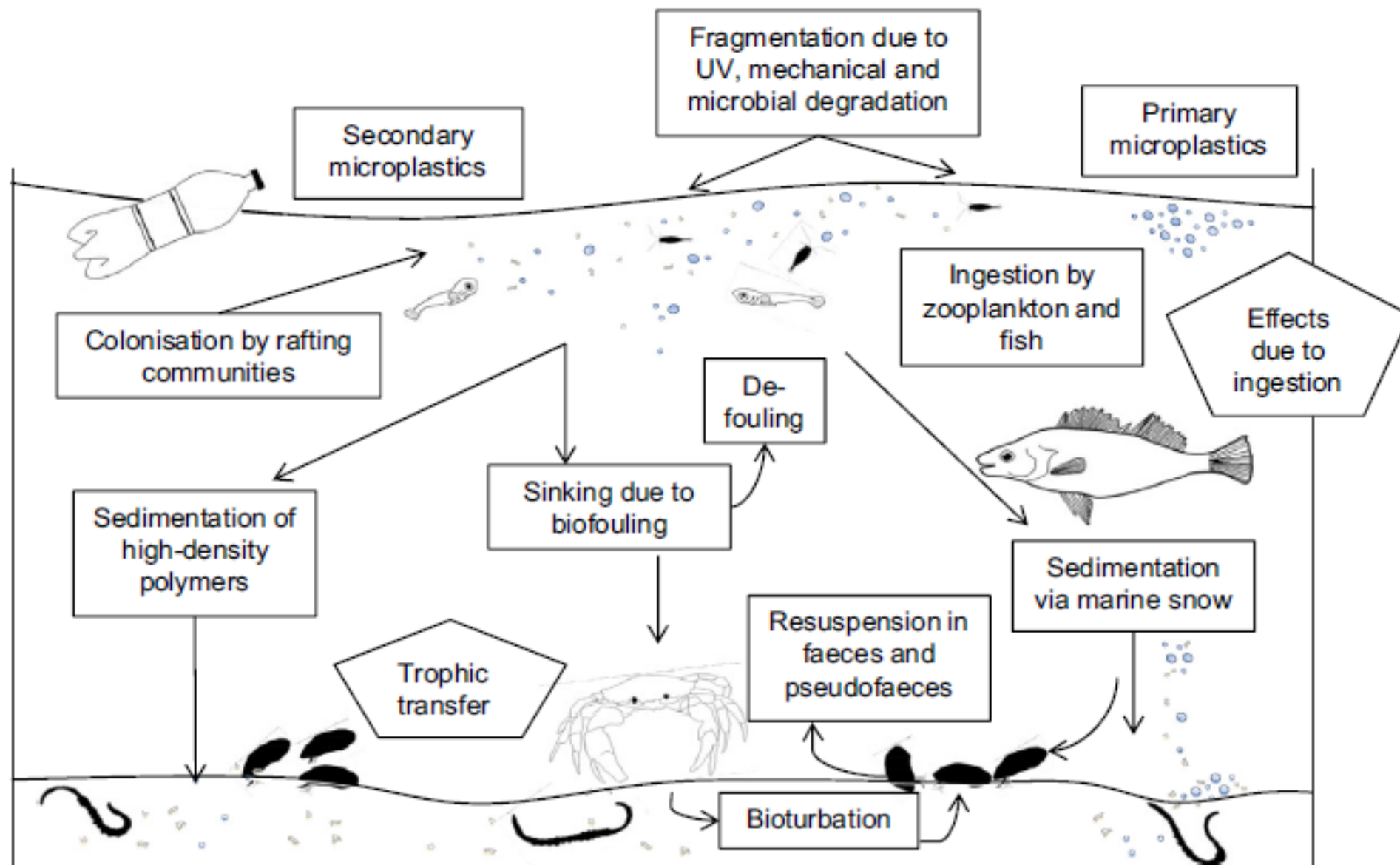
Nano műanyagok forrásai

Másodlagos: mikroműanyagok töredezéséből, bomlásából

- Pl. eldobható polisztirol **kávéspohár** fedelelek **idővel** bomlanak
- **Szénhidrogénbontó mikroorganizmusok** megélnék a tengeren
- A lebegő műanyag **méreteloszlása** is folyamatos aprózódásra utal

Elsődleges: mesterségesen előállított, ipari folyamatokban alkalmazott nanoműanyagok

Előfordulás





Előfordulás



- **Felhalmozódás** üledékben / tengerparton (szerves szennyezőanyagok és baktériumok szubsztrátja)
- Tengeri élőlények fogyasztják, **táplálékláncban** terjed
- Nem tengeri élelmiszerek érintettsége - baromfi nevelésben és sertéstartásban használt **halliszt**
- Kimutatták tengeri élelmiszerekben (rák, hal, kagyló), és sörben, mézben, sóban



Élelmiszer feldolgozás hatása a mikro- és nanoműanyag tartalomra

- Tenger gyümölcsei feldolgozására **nincs adat**, DE: a humán fogyasztás esetén **tisztított, belsőségek eltávolítása** (kivéve a kagylók és kishalak) –expozíció csökken
- Expozíció a **feldolgozással növekedhet** is: segédanyagok, víz, levegő, gépek, berendezés, textilek – nincs rá adat



**Kémiai és
mikro
biológiai
szennyezés**
(műanyag vektor)



Kémiai

- Előállítás során vagy a tengervízből, adszorbeálódnak műanyagon (10^6 nagyságrendű töményedés)
- A tengerparton lerakódó mikroműanyagon sokkal nagyobb koncentráció
- Átvitel üledékben élő lényekre és más élőlényekre, tengeri táplálékláncban (pl. planktonon DEHP és MEHP)
- (Transzfer függhet: Kow, metabolikus ráta, organizmus függő bél retenció idő, bélhámon és más szövetekbe vagy szervekbe átjutni képes mikroműanyagok aránya)
- Fémek adszorpciója is több tényező függvénye (édesvíz vagy tengervíz, idősebb műanyag, biofilm)

Mikrobiológiai

- Pl. műanyag bontó organizmusok és patogének – emberi egészségre gyakorolt hatás nem ismert

Expozíciós számítás

- Kevés adat van az élelmiszerekben való jelenlétre

Konzervatív forgatókönyv: kagylók (felhalmozók) adatából

- Kínai kagyló: a legtöbb kimutatott mikroműanyag:
4 részecske / g
- Francia fogyasztási adat: nők átlagos adagja 200 g (héj nélkül) - férfiak 25%-kal több → átlagosan **225 g kagyló**
- ez $4 \cdot 225 = \mathbf{900}$ **részecske bevitel**
- Gömb alakú, 25 μm átlagos átmérőt, 0,92 g/cm^3 sűrűséget feltételezve, a 900 részecske **7 μg műanyagot** jelent

POP (tartósan megmaradó szerves szennyezők) szennyeződés

Legnagyobb koncentrációk (tengerparti lerakódáson), 7 µg műanyag bevitelre számolva

- PCB: 2750 ng/g → **19 pg PCB**
- PAH: 24000 ng/g → **170 pg PAH**

Átlagos bevételek

- EFSA (2012) becslés: nem dioxinszerű PCB-k átlagos napi bevétele (70 kg felnőtt esetén) 0,3-1,8 µg PCB
- EFSA (2008) becslés: medián napi PAH expozíció 3,8 µg

Ebből, - feltételezve a mikroműanyagokból a teljes kibocsátást - a kagyló fogyasztása csak kis hatást gyakorol az expozícióra:

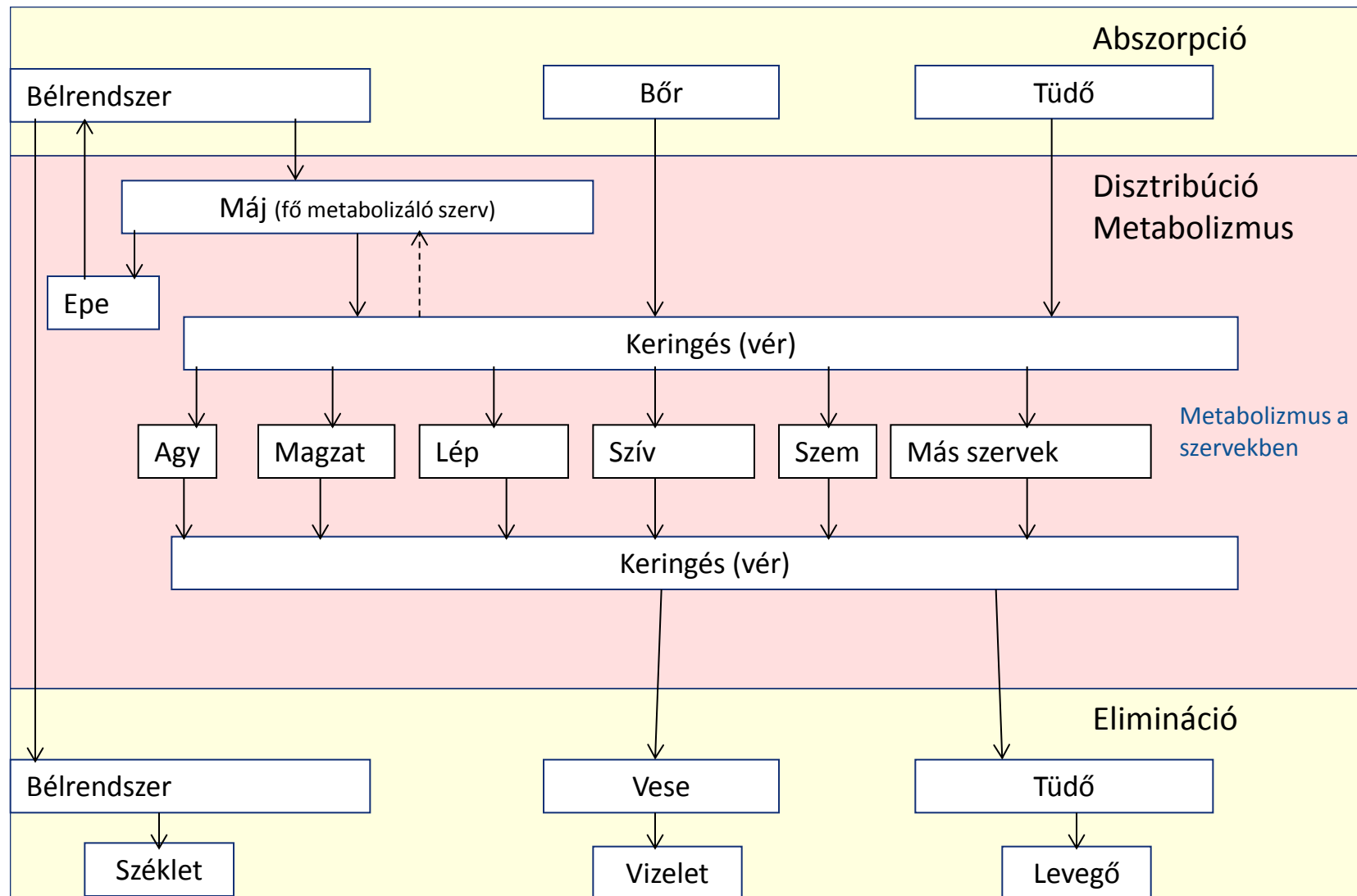
- **PCB ↑ < 0,006%**
- **PAH ↑ < 0,004%**

Adalékok mennyisége 4%

- 7 µg mikroműanyag **0,28 µg adalékot** tartalmazna (pl. BPA)

→ Teljes BPA kibocsátást feltételezve **2%** lenne a járulékos BPA expozíció (EFSA 2015 becslése szerinti átlagos napi 14 µg-hoz képest - 70 kg felnőtt)

Toxikokinetika (ADME)

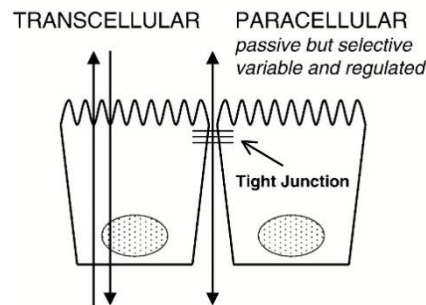


Toxiko kinetika

- A mikro- és nanoműanyagok emberi **emésztőrendszeri** sorsáról **kevés az információ**
- Adatok **felszívódásról** és **eloszlásról**, de metabolizmusról és kiválasztásról **NINCSENEK**
- **Bélfalon keresztüljutnak?** → eljutnak-e az egyes szervekbe és szövetekbe?
- Keletkezhetnek-e **nanoműanyagok a bélrendszeri degradáció** során?

Sejten keresztül

1,5 nm - sejt közötti téren



Mikroműanyagoknál ez
kevésbé valószínű

Peyer plakkot (limfoid szövet) borító M-sejteken
keresztül FAGOCITÓZISSAL

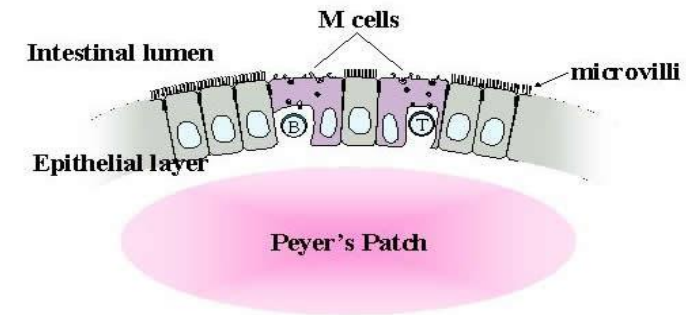


Figure. Follicle-associated epithelia (FAE) and M cells

Mikroműanyagoknál domináns lehet

Mikro műanyagok (TK)

Bélből limfoid rendszerbe kerülés (0,1-150µm)

- 1, 5 és 12 µm polimetakrilát és polisztirol részecskék egerekben
- ember: 0,2-150 µm -kutya: 3-100 µm -nyúl: 0,1-10 µm -rágcsáló: 30-40 µm
- kutya portális véna 5-110 µm PVC részecskék

Felszívódás a bélből alacsonynak tűnik

- 2 µm latex, 0,04-0,3%-ban rágcsálónál
- 3 µm poli(laktid-ko-glikolid), 0,2%-ban, humán bélnyálkahártyán *in vitro* (IBS esetén megnő a transzport)

Mi történik, ha bélfalon átjutottak? → KEVÉS INFO

- Nyirokrendszerből a 0,2 µm feletti részecskék lépen keresztül **eliminálódnak** a bélbe
- Vérben lévő részecskék májon keresztül eliminálódnak

Felszívódás függ: méret, összetétel, felületi töltés, hidrofilitás, stb. → becslése nehéz

Mikro műanyagok (TK)

Összegzés

- *In vivo* humán felszívódási adatok nem állnak rendelkezésre
- Emlős vizsgálatok: **nyirokban max. 150 μm -ig, portális vénában max. 110 μm (PVC)**
- Várhatóan a 150 μm feletti mikroműanyagok nem szívódnak fel – csak lokális hatások várhatók: immunrendszeri, bél gyulladás
- A kisebb mikroműanyagok (**<150 μm**) a keringésbe kerülhetnek, de a felszívódás limitált (**0,3% alatt**)
- Csak nagyon kis részecskék (**<1,5 μm**) hatolnak be a szervekbe

Adatok polisztirol részecskére emlős sejtben *in vivo* és *in vitro*

- polisztirol 50 nm, 0,2%, 2%, 7% felszívódás
- polisztirol 50-500 nm, 1,5-10%, *in vitro* intesztinális modellekben, méret, felület és modell típustól függően
- mesterséges karboxilezett PS, 50-200 nm humán sejt keverékben: 50 nm kb. két nagyságrenddel gyorsabban szívódott fel a 200 nm-nél + utóbbi függött a hőmérséklettől és M-sejtek jelenlététől

→ **Nincs egyértelmű összefüggés a felszívódás és a méret, összetétel közt**

nanorészecske **nem marad szabad formában - kölcsönhatás: fehérjék, lipidek, szénhidrátok, nukleinsavak, ionok, víz** → befolyásolja a felszívódást is

-PI. fehérjével komplex korona – transzlokációt növelheti

-oldott szerves anyagok adszorpciója, majd **kölcsönhatás** fémekkel (oxidokkal) - befolyásolja az agglomerációt és ülepedést

Felszívódás után **eloszlás a teljes szervezetben**

- 10-150 nm arany patkányban: májban, lépben, szívben, tüdőben, tímuszban, szaporodó szervekben, vesében, agyban (méretfüggő)
- 50-240 fluoreszcens polisztirol részecskék, méhlepényen is mérettől függően (500 nm alattiak)

- Bélhámsejten keresztüli transzlokációt több nanorészecske esetén kimutattak → **hozzáférés számos szervhez** (agy, méhlepény is)
 - adatok eddig csak polisztirol részecskékre; **felvétel és toxicitás nagy mértékben függ** az anyag kémiai tulajdonságától, méretétől, alakjától és más fizikai-kémiai jellemzőitől.
- Extrapolálni (egyik nanoanyagról a másikra)
óvatossággal

Toxicitás

Vannak kutatási eredmények...

- in vivo* csirke, karboxilezett PS**, 50 nm, egyszeri dózis 2 mg/ttkg, **Fe felszívódás** 3-szoros gátlása ↔ DE két hétig tartó adagolás növelte a Fe felszívódást
- humán sejtek *in vitro***, 200 nm karboxilezett PS nagy koncentrációban növelte, kis koncentrációban csökkentette a Fe felszívódást... 50 nm nagy koncentrációban növelte

vadon élő tengeri állatok

- PS mikrogömbök, kagyló keringésbe jutnak, 48 óráig, hatás nem volt
- 1-80 µm részecskék, kagylóban **gyulladásos** hatások
- PE pellet, 2 hónapig, japán nőnemű halnál hatások (alacsonyabb **Chg H szint**)
- 40 nm karboxilezett PS, tengeri sün embrió emésztőjáratban akkumulálódott, 50 nm amino-módosított PS, jobban szóródott, toxikusabb
- osztriga lárvában nem volt hatás, 8 napi, 1 és 10 µm karboxilezett és amino módosított PS expozícióra

Kölcsönhatás várható az **immunrendszerrel** (immunszuppresszió – immunaktiváció – abnormális gyulladásos reakciók) – de adat nincs róla

Mesterséges nanorészecskék (fém és fénoxidok) toxicitását jobban tanulmányozták- **szabadgyökök (ROS) keletkezése és gyulladás, máj és vese károsodás, másodlagos genotoxikus hatások és immunhatás – toxicitás függ:** kémiai szerkezet, méret, alak, felület és töltés, egyéb...extrapolálni óvatossággal!

Toxicitás

Összegzés

- **A bevitt részecskék több, mint 90%-a kiürül**
 - Várhatóan csak a 150 µm-nél **kisebb** részecskék kerülnek véráramba
 - Kevés információ a bélrendszeri (ide értve a mikrobiótát) lokális hatásokról
- Kockázatbecsléshez felhasználható toxikológiai adatok lényegében hiányoznak

Főbb ajánlások

- **Analitikai módszerek** fejlesztése szükséges: jelenlét, azonosítás (ideértve az alak meghatározást) és mennyiségi meghatározás; minőségbiztosítás szükséges
- **Élelmiszerekben való előfordulási adatok**, és feldolgozási hatások, különösen a kisebb ($< 150 \mu\text{m}$) részecskékre
- **Toxikokinetikai és toxicitási kutatás** szükséges, a helyi bélrendszeri hatásokra is, különösen a kisebb méretű részecskékre
- **Mikroműanyagok bomlása** és potenciális nanoműanyag keletkezés a **bélrendszerben**

Köszönjük a figyelmet!

