

## **Тема 3а:**

# **БИОТРАНСФОРМАЦИЯ, БИОДЕСТРУКЦИЯ И БИОДОСТУПНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ КСЕНОБИОТИКОВ**

## **План лекции**

**Пути превращения ксенобиотиков в окружающей среде.**

**Виды биологических превращений.**

**Определение биотрансформации.**

**Детоксикация и токсификация.**

**Формы совместного воздействия ксенобиотиков.**

**Биодоступность.**

**Основные пути и этапы микробиологической трансформации ксенобиотиков.**

**Закономерности трансформации ксенобиотиков.**

**Кометаболизм.**

**Влияние факторов окружающей среды на биодоступность ксенобиотиков.**

- Концентрация поллютанта.
- Физическая недоступность загрязнения.
- Недоступность акцепторов и доноров электронов или косубстратов.
- Дефицит элементов питания.
- Температура.
- Влажность.
- Активная кислотность (величина рН).
- Инактивация внеклеточных ферментов.

**Токсичное действие органических ксенобиотиков. Бактериостатическое и бактерицидное действие.**

# Вопросы в экзаменационных билетах

1. Источники, пути переноса и трансформации ксенобиотиков в окружающей среде. Отличия в процессах переноса, биodeградации и биотрансформации органических ксенобиотиков и тяжелых металлов.
2. Основные пути и этапы микробиологической трансформации ксенобиотиков. Закономерности трансформации ксенобиотиков.
3. Основные факторы окружающей среды, влияющие на биодоступность ксенобиотиков.

**Кн. 1, с. 245-262, 272-287, 303-317, 336-342, 349-366**



## Перенос и трансформация ксенобиотиков в окружающей среде

В зависимости от конечного результата биопреобразования тех или иных веществ различают:

- **полную деградацию** (минерализацию, полную деструкцию);
- **неполную деградацию** (трансформацию, частичную минерализацию, частичную деструкцию);
- **связывание** поллютантов или их метаболитов с другим веществом – матрицей (**полимеризацию, конъюгацию, конденсацию**).

**Биотрансформация** – превращения, которые чаще всего упрощают структуру органического вещества, но не приводят к его полной деструкции.

При **полимеризации (конъюгации)** сохраняется основная структура органического соединения и происходит его связывание с другим соединением с образованием продукта с большей молекулярной массой.

Минерализация и трансформация токсичного ксенобиотика в экосистеме, биоценозе или организме приводит к его обезвреживанию – **детоксикации**. Если в процессе биотрансформации нетоксичный или малотоксичный ксенобиотик становится токсичным и может накапливаться в окружающей среде, то наблюдается процесс **токсификации**.

В природных условиях полное разрушение стойких органических ксенобиотиков происходит, как правило, в результате **совместного действия сообщества организмов и абиотических факторов**.

## Формы совместного воздействия загрязняющих факторов (на примере двухкомпонентной системы):

Форма взаимодействия	Эффект
Аддитивное действие	эффект суммы равен сумме эффектов $\mathcal{E}_{A+B} = \mathcal{E}_A + \mathcal{E}_B$
Антагонизм	эффект суммы меньше отдельных эффектов $\mathcal{E}_{A+B} < \mathcal{E}_A, \quad \mathcal{E}_{A+B} < \mathcal{E}_B$
Синергизм	эффект суммы больше отдельных эффектов, но меньше суммы эффектов $\mathcal{E}_{A+B} < \mathcal{E}_A + \mathcal{E}_B, \quad \mathcal{E}_{A+B} > \mathcal{E}_A, \quad \mathcal{E}_{A+B} > \mathcal{E}_B$
Сенсибилизация	эффект суммы больше суммы эффектов $\mathcal{E}_{A+B} > \mathcal{E}_A + \mathcal{E}_B$

**Биодоступность** – способность различных соединений подвергаться биотрансформации и минерализации.

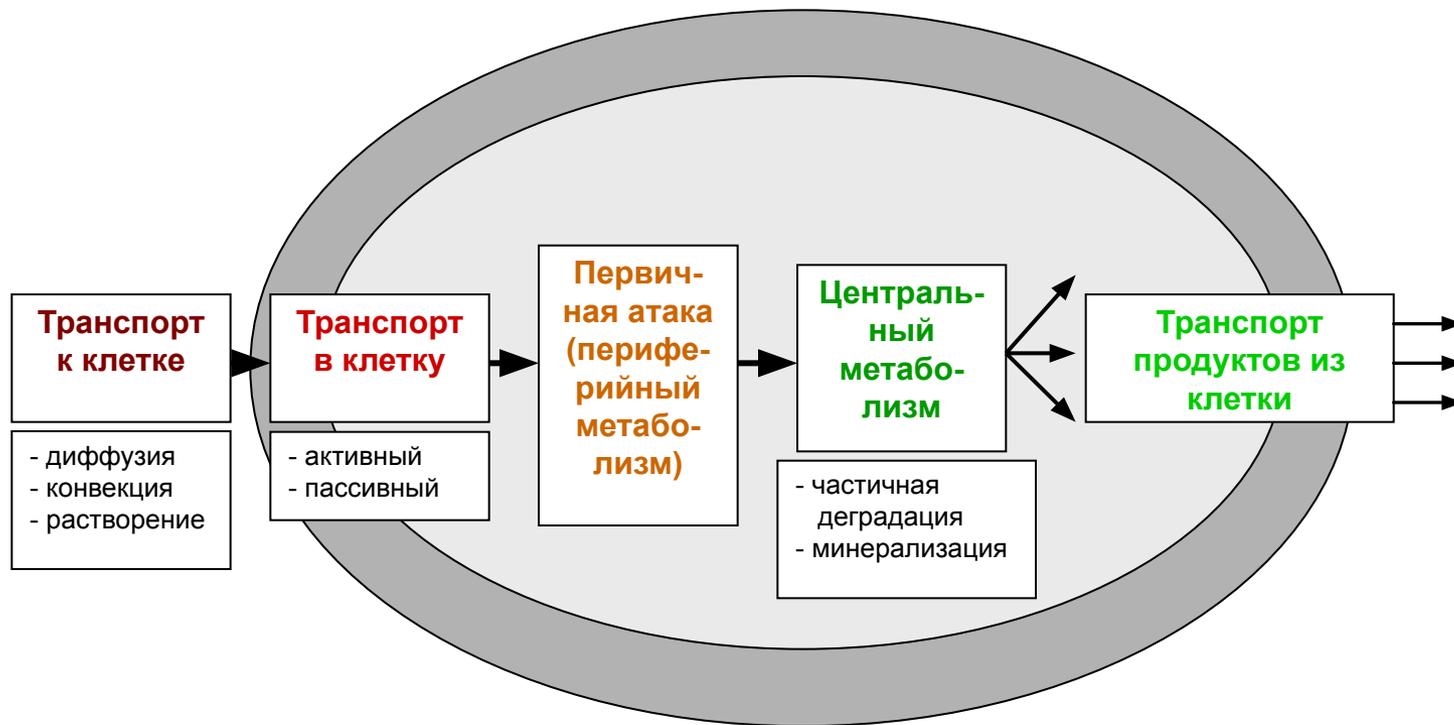
Биодоступность определяется:

- химическими свойствами соединения,
- свойствами организмов, осуществляющих трансформацию поступающих в организм веществ,
- условиями окружающей среды, влияющими на скорость переноса соединений в организмы или клетки,
- токсичностью соединений для организма-мишени,
- концентрацией соединения в окружающей среде.

В зависимости от времени полураспада  $t_{1/2}$  химические соединения классифицируются на:

- легко доступные ( $t_{1/2}$  от 1 до 7 сут),
- умеренно доступные ( $t_{1/2}$  от 7 сут до 4 недель),
- трудно доступные ( $t_{1/2}$  от 4 недель до 6 мес.),
- устойчивые ( $t_{1/2}$  более 6 мес.).

# ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ



Основные стадии взаимодействия органического ксенобиотика и клетки

Биохимические превращения ксенобиотика, доступного для ферментных систем клетки, начинаются с его **первичной атаки**. Последующая *последовательная трансформация органического ксенобиотика в одно из соединений, вступающего затем в основные (центральные) пути катаболического или анаболического обмена*, происходит в ходе так называемого **подготовительного (периферийного) метаболизма**.

Микроорганизмы под воздействием ферментов переводят природные и синтетические вещества в **ключевые соединения метаболизма** – вещества, из которых синтезируются все необходимые компоненты клетки и извлекается необходимая энергия.

## Закономерности изменения биохимической доступности многих ксенобиотиков в зависимости от их химической структуры:

- чем сложнее структура молекулы ксенобиотика, тем менее доступна молекула для биodeградации, тем меньше микроорганизмов способно к ее утилизации;
- биотрансформация ксенобиотиков, подобных по химическим свойствам природным веществам-аналогам, протекает по путям катаболического распада природных аналогов, но с меньшей скоростью;
- при утилизации потенциально биодоступного ксенобиотика-субстрата энергетические затраты на поддержание системы ферментов его биотрансформации часто не компенсируются за счет энергии, извлекаемой при биodeградации ксенобиотика. Поэтому такие соединения труднодоступны для микроорганизмов. Дополнительный органический субстрат в среде может обеспечить превращение ксенобиотиков энергией и/или кофакторами и облегчить его утилизацию. Такой процесс называется **кометаболизмом (соокислением или совосстановлением)**.

При кометаболизме в зависимости от функций используемых органических соединений различают субстрат и косубстрат.

**Субстрат** – источник углерода, электронов, энергии или кофакторов.

**Косубстрат** – соединение, подвергаемое тем или иным превращениям только в присутствии субстрата.

В процессе кометаболизма ксенобиотики являются косубстратами, а их природные аналоги или другие более биодоступные соединения – субстратами.

# **ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА БИОДОСТУПНОСТЬ КСЕНОБИОТИКОВ**

## **Концентрация поллютанта.**

Высокие концентрации – ингибирование биодеструкции.

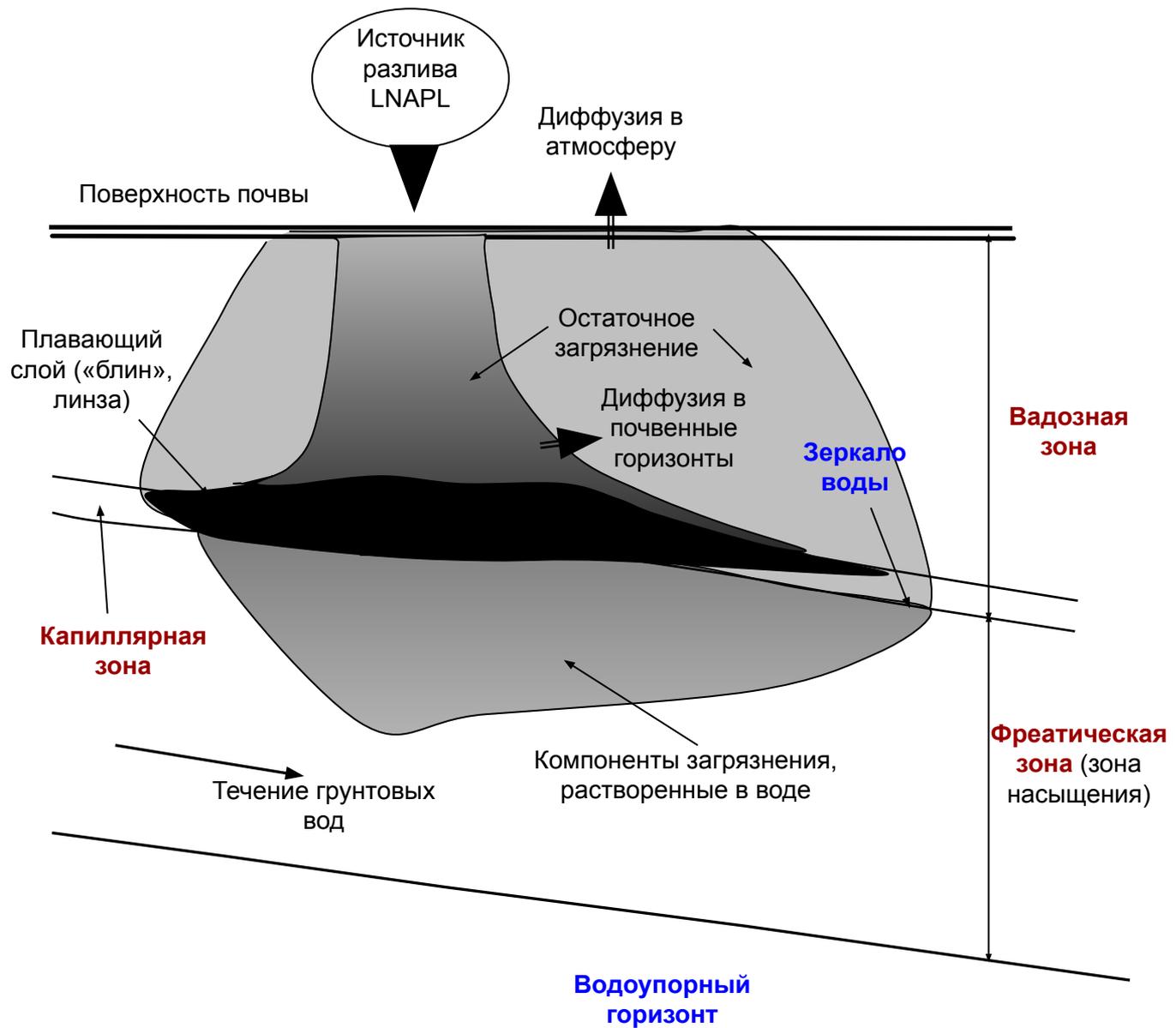
Низкие концентрации – недостаток энергии на биодеструкцию.

## **Физическая недоступность загрязнения.**

Замедляют биодеструкцию:

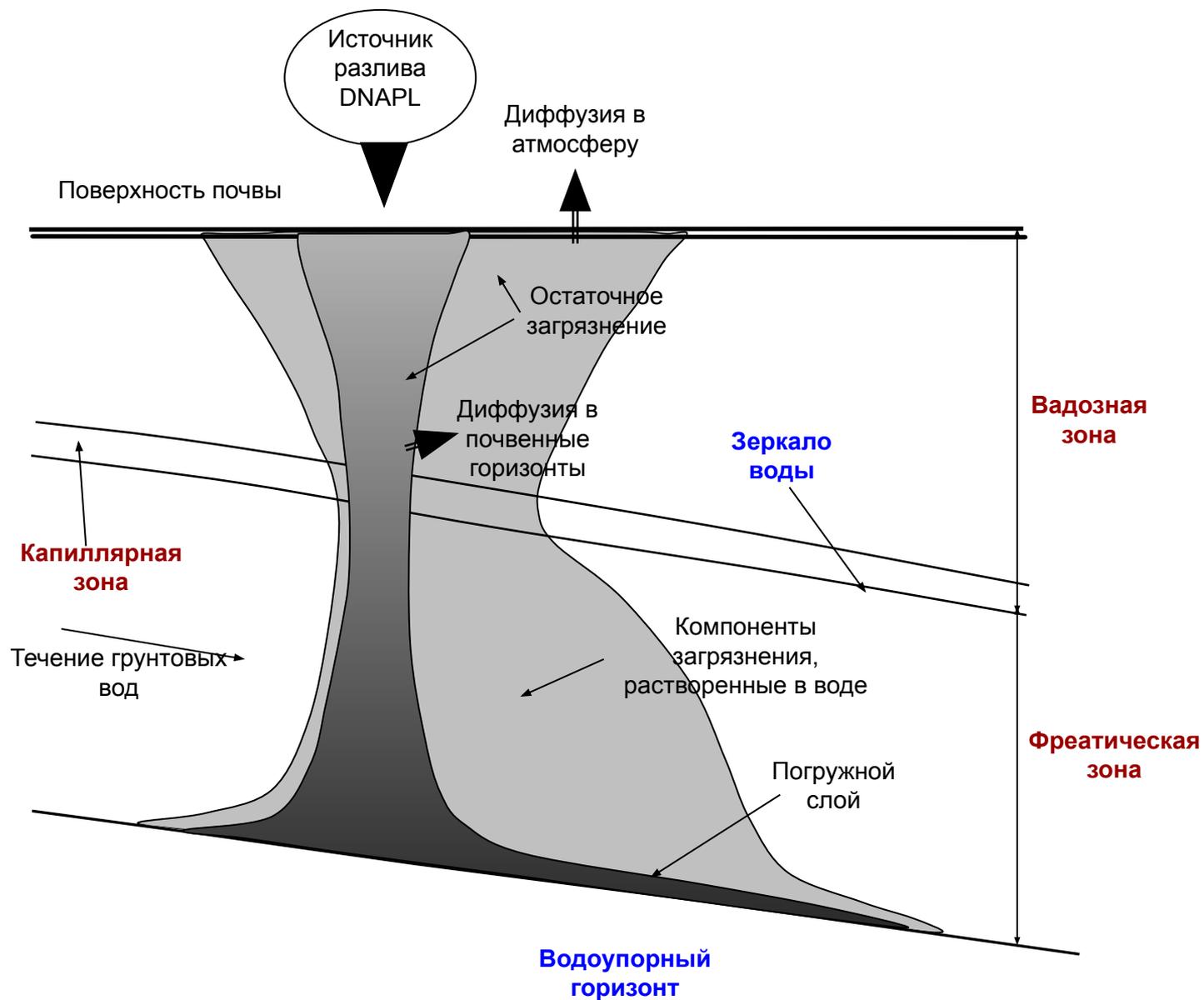
- проникновение загрязнения в подпочвенные горизонты,
- адсорбция загрязнения на поверхности и в твердой фазе,
- механическое включение в почву,
- низкая растворимость,
- образование связанных остатков: отрицательные последствия – возможность повторной контаминации; положительные последствия – уменьшение скорости миграции, уменьшение контактной токсичности

Если локальные концентрации ферментов, клеток и самого ксенобиотика вблизи поверхности увеличиваются (в диапазоне нетоксичных концентраций ксенобиотика), или на поверхности протекают абиотические реакции трансформации, сопряженные с биологическим процессом, адсорбция стимулирует деградацию.



**Подповерхностное распределение разлива легкой жидкой неводной фазы (LNAPL).**

Примеры: нефть и нефтепродукты, бензол, толуол и др.



**Распределение плотной жидкой неводной фазы (DNAPL) в вадозной и фреатической зонах.**

Примеры: галогенированные соединения (трихлорэтилен, пентахлорэтилен, четыреххлористый углерод, полихлорированные бифенилы, полиароматические углеводороды).

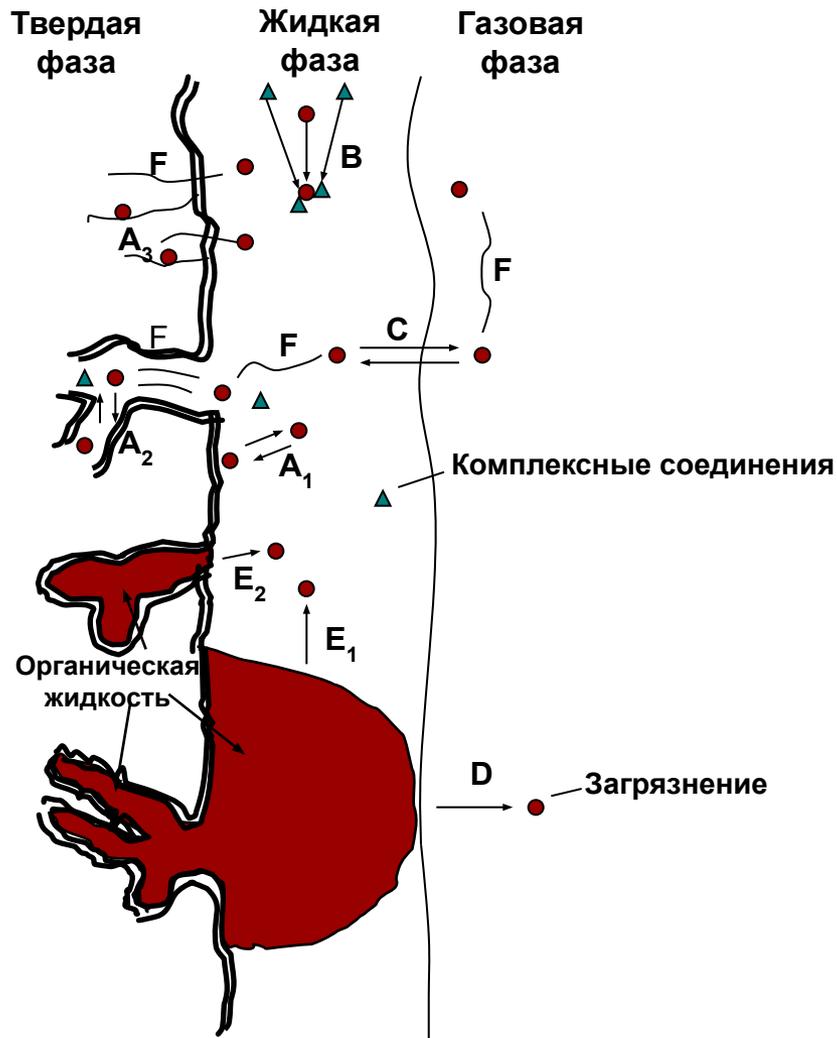
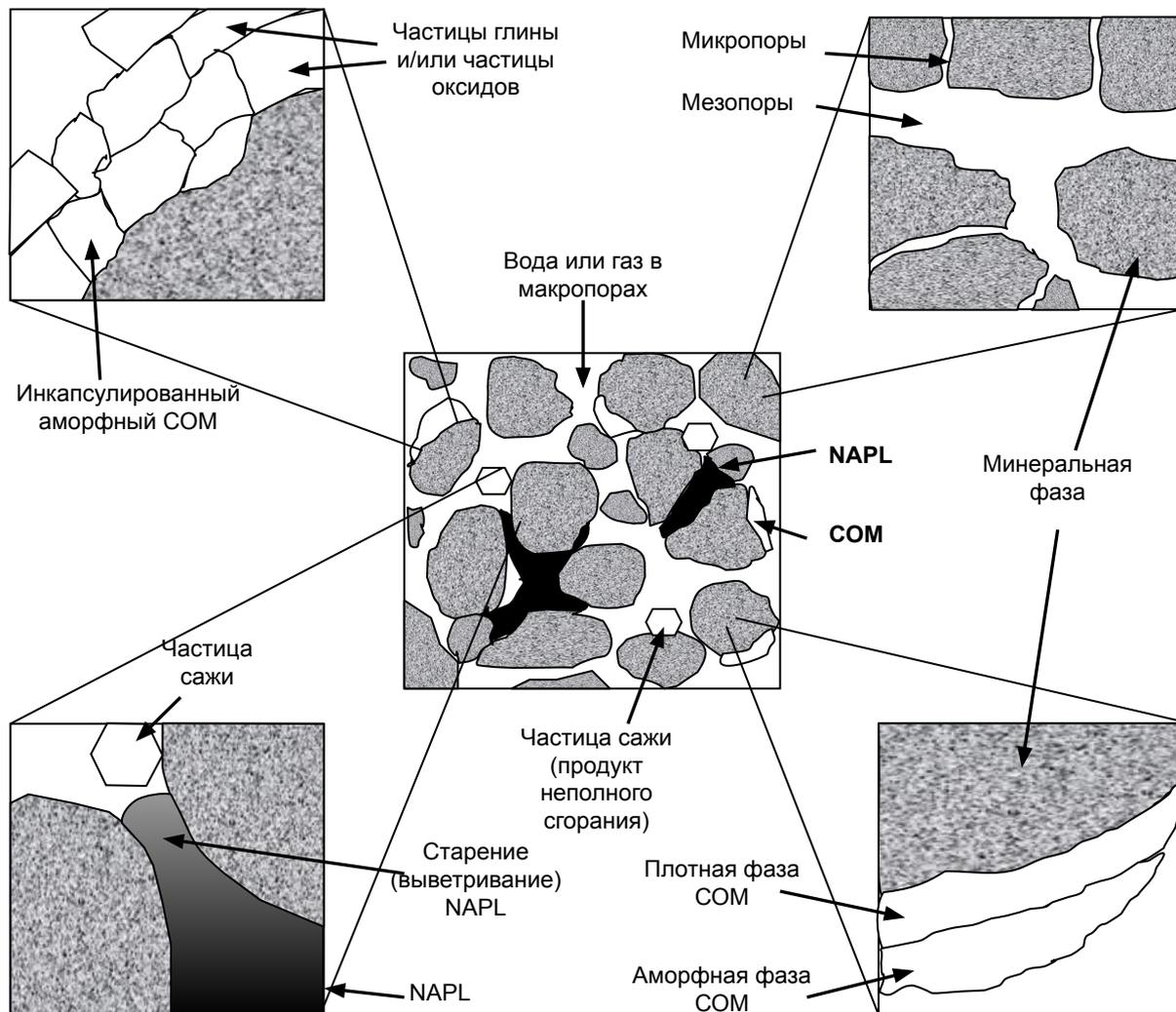


Схема взаимодействия загрязнений с почвенной средой:  
 А – адсорбция/десорбция в твердой фазе в макро- (А1), мезо- (А2) и микро- (А3) порах;  
 В – комплексообразование с другими веществами в водной фазе;  
 С – улетучивание из водной фазы;  
 D – улетучивание из органической жидкости;  
 Е – растворение загрязнения из макропор (Е1) и микропор (Е2);  
 F – диффузия в водной фазе и в газовой фазе.



### **Взаимодействие органических загрязнений с почвенными частицами.**

COM – сорбированный органический материал, NAPL – фаза органического материала, нерастворимого в воде.

**Увеличению биодоступности загрязнения способствуют:**

- внесение органического субстрата (для биостойкого токсиканта),**
- механическое разрушение агрегатов,**
- внесение ПАВ («сурфактант усиленная ремедиация»),**
- внесение комплексообразователей.**

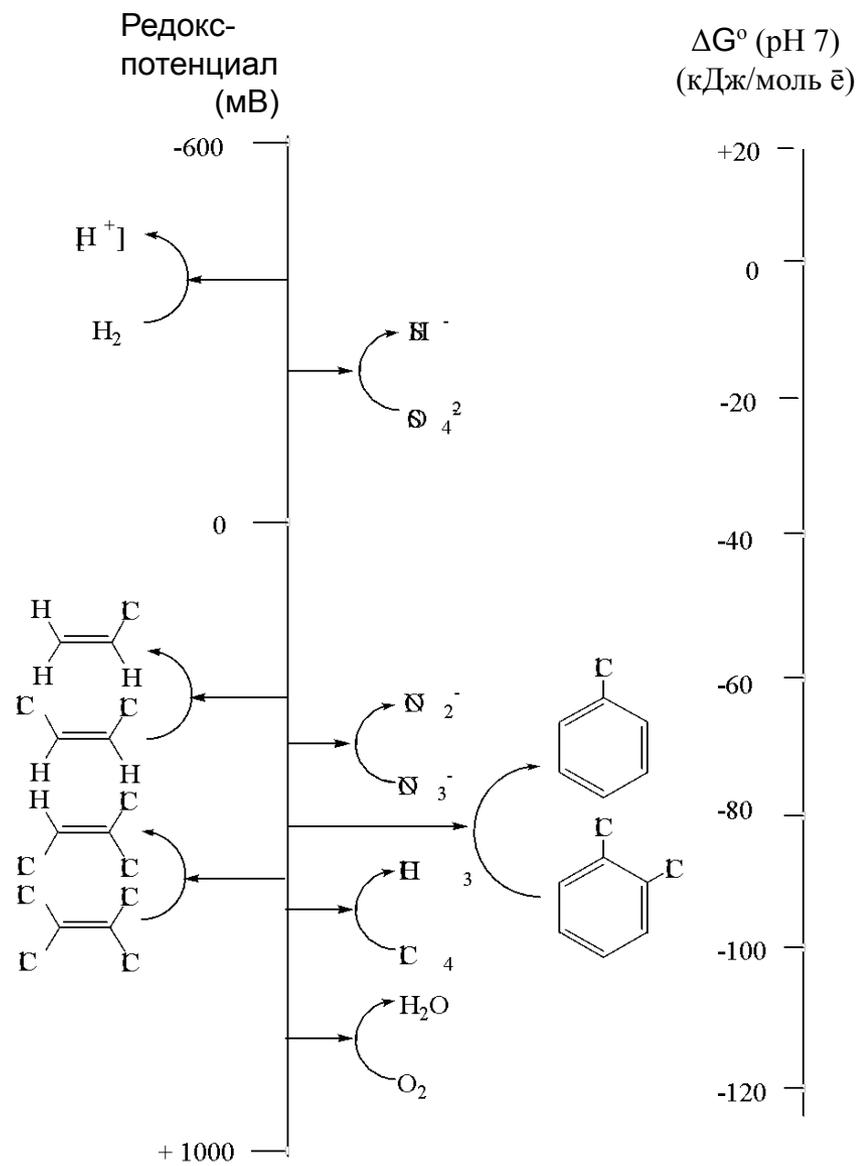
## **Недоступность акцепторов и доноров электронов или косубстратов**

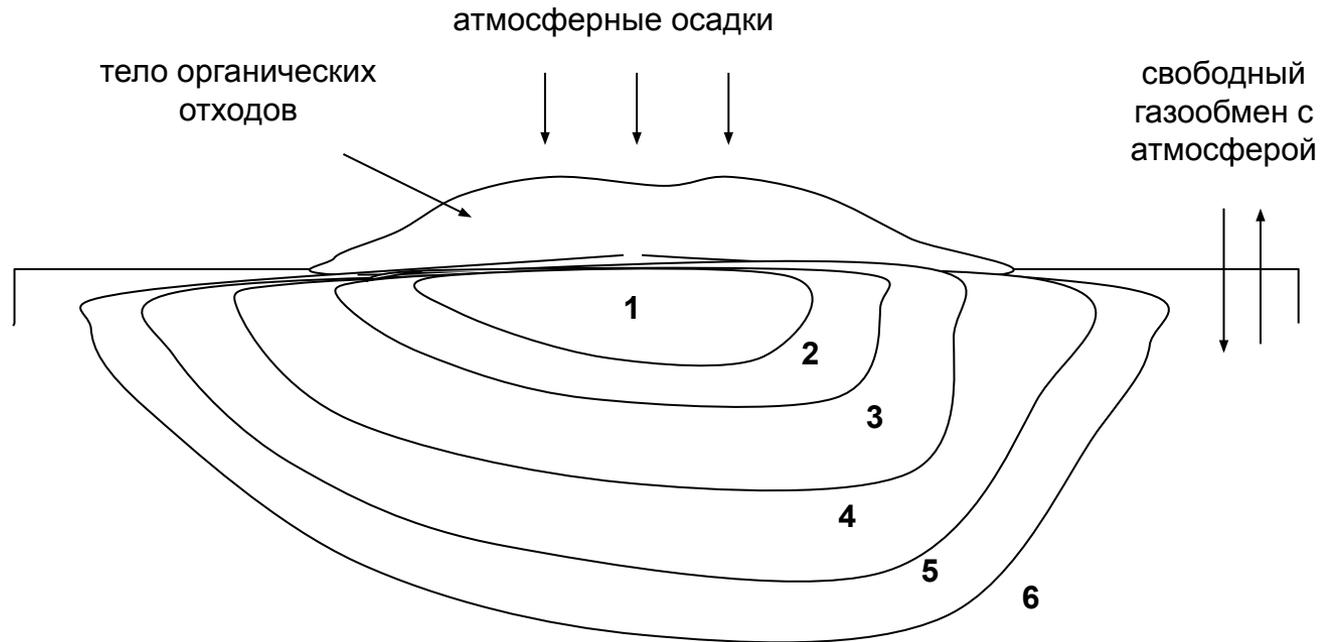
**В аэробных условиях окислитель (акцептор электронов) –  $O_2$  воздуха.**

**В аноксигенных условиях окислители –  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  и др.**

**Восстановители (доноры электронов):  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$ , сульфиды металлов,  $H_2S$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и др.).**

**Кислород и ионы-окислители вовлекаются в биodeградацию в соответствии с окислительно-восстановительным потенциалом протекающих реакций.**





**Редокс-зоны в процессе биодеструкции органического субстрата:**

- 1 – метаногенная (образование метана при восстановлении  $\text{CO}_2$ );**
- 2 – сульфидогенная (сульфатредукция);**
- 3 – феррогенная (восстановление  $\text{Fe(III)}$ );**
- 4 – манганогенная (восстановление  $\text{Mn(IV)}$ );**
- 5 – нитратредуцирующая;**
- 6 – аэробная.**

В системах аэробной биологической очистки и биоремедиации вследствие низкой растворимости в воде **лимитирующим фактором** часто является **свободный кислород**. Поэтому для обеспечения кислородом аэробных процессов биодеструкции в зоны загрязнения подают воздух. Концентрация кислорода в водной среде, не лимитирующая биологические процессы, – не ниже 2-3 мг/л.

Способы повышения скорости доставки кислорода к загрязненным участкам:

- подача чистого кислорода или воздуха, обогащенного кислородом,
- подача озона, пероксидов.

Для окисления в почве 1 кг углеводов требуется доставить в загрязненную зону:

- 400 м<sup>3</sup> воды, насыщенной кислородом относительно воздуха при 20 °С ( $C^*_{O_2} = 8$  мг/л),
- 80 м<sup>3</sup> при аэрации воды чистым кислородом
- 13 м<sup>3</sup> при доставке кислорода пероксидов ( $H_2O_2$  или пероксидов металлов при концентрации 500 мг/л в пересчете на  $H_2O_2$ ).

Сложности реализации варианта с  $H_2O_2$  – высокая стоимость, возможность побочных процессов окисления органических веществ среды, токсичность растворов с высокой концентрацией окислителей для микрофлоры.

## Дефицит элементов питания

Исходя из элементного состава микроорганизмов, оптимальное соотношение

$$C : N : P = 100-200 : 10-20 : 1-3.$$

В природных условиях

$$C : N : P = 300 : 10 : 1$$

Наибольшие сложности в снабжении питанием микроорганизмов – при очистке глинистых почв.

Предложен **биоэлектрокинетический метод** для доставки N и P в загрязненные зоны - биогенный элемент или акцептор электронов мигрируют в результате создания разности электрического потенциала между источником необходимого элемента и зоной его доставки.

## Температура

При повышении температуры на 10° скорость биодеструкции увеличивается в 1,5-2 раза. Оптимальная температура для большинства микроорганизмов-биодеструкторов 30-37°C.

Косвенное влияние температуры – изменение растворимости загрязнения в воде, степени летучести и сорбции загрязнений.

Применение повышенных температур при биоочистке – один из приемов увеличения биодоступности загрязнения. Для этого используют термофильные микроорганизмы, разлагающие загрязнение при 60-70 °С. Процесс может протекать при **компостировании** органического материала, загрязненного ксенобиотиком, или в **комбинированном методе ремедиации почвы с одновременной отдувкой загрязнений нагретым водяным паром.**

## Влажность

Оптимальная влажность почвы – 40-80% полной влагоемкости.

При влажности от 75 до 100% (1 г воды на г сухой почвы) и выше возможно замедление скорости биодegradации вследствие уменьшения скорости переноса кислорода воздуха в почву и создания анаэробных условий.

## Активная кислотность (величина pH)

Для большинства бактерий-биодеструкторов  $pH_{\text{опт.}} = 6-8$ .

Для грибов –  $pH_{\text{опт.}} = 5-6$ .

## Инактивация внеклеточных ферментов

## Токсичное действие органических ксенобиотиков

***Бактериостатическое действие*** – задерживание развития микроорганизмов.

***Бактерицидное действие*** – гибель клеток.