

Aditivi u plastici – potencijalno štetni učinci na ekosustav

S. Čačko, E. Pančić, I. Zokić, M. Miloloža i D. Kučić Grgić*

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

Sažetak

Onečišćenje, odnosno utjecaj plastike na okoliš, jedan je od globalnih problema današnjice, a poznat je još od davnina. Zbog svoje široke upotrebe plastiku možemo naći u gotovo svim sastavnicama okoliša, gdje može štetno utjecati na žive organizme. Plastika, unatoč svojoj praktičnosti, sadrži štetne kemikalije, aditive, poput di(2-etilheksil)ftalata (DEHP), mono(2-etilheksil)ftalata (MEHP), bisfenola A (BPA), polikloriranih bifenila (PCB) i drugih. U ovome radu dan je pregled istraživanja štetnog djelovanja aditiva na ekosustav temeljen na raznim testovima toksičnosti.

Ključne riječi

Plastika, aditivi, testovi toksičnosti, ekosustav

1. Uvod

Plastika je nužna za naš svakidašnji život. Zbog svoje visoke ekonomičnosti i trajnosti nezamjenjiv je materijal u mnogim djelatnostima. Upravo zbog svoje funkcionalnosti i mogućnosti unaprjeđenja očekuje se da će se proizvodnja plastike tijekom sljedećih desetljeća povećavati. Međutim, s obzirom na nisku stopu recikliranja i dalje se velika količina plastičnog otpada odlaze na odlagališta ili spaljuje, što predstavlja značajan ekološki problem.¹ Današnji život uvelike ovisi o plastici i njezinoj potrošnji što rezultira velikom količinom plastičnog otpada.² Zbog nesavjesnog postupanja s otpadom i loše infrastrukture gospodarenja otpadom plastika često završi u okolišu gdje joj nije mjesto.³ Proces razgradnje plastike vrlo je spor i dugotrajan zbog čega ju je potrebno zbrinuti na što učinkovitiji i za okoliš manje štetan način.^{4,5} Plastični otpad posebno opterećuje vodeni ekosustav odnosno mora i oceane. Uslijed fizičkih, bioloških i kemijskih procesa tijekom vremena smanjuje se strukturna cjelovitost plastičnog otpada, te dolazi do fragmentacije čime nastaju sitnije čestice, mikroplastika. Morski organizmi te čestice mogu zamijeniti za hranu, što može dovesti do stradavanja životinja, dok se kemijske tvari koje su sadržane u njima nakupljaju u hranidbenom lancu, pa tako na kraju mogu i doći do ljudi.⁶

Koliko god plastika bila nužna za naš svakodnevni život, u nju se dodaju razni aditivi da bi joj se poboljšala svojstva, a upravo prisutnost aditiva može uzrokovati probleme. Aditivi kao što su stabilizatori, plastifikatori, punila, veziva, ali i mnogi drugi poboljšavaju svojstva plastike poput povećanja fleksibilnosti, čvrstoće, snižavanja temperature prerade, omogućavanja povezivanja čestica u cjelinu i ostalih kemijskih, fizikalnih i mehaničkih svojstava. Osim što poboljšavaju pojedina svojstva plastike, aditivi mogu izazvati i štetne posljedice za žive organizme i okoliš poput nastanka

tumorskih stanica, smanjenja reproduktivnosti, promjene ponašanja jedinki, a ujedno mogu dovesti i do povećane smrtnosti organizama.^{1,7} U ovome radu stavljen je poseban naglasak na testove ekotoksičnosti pojedinih aditiva da bi se vidio njihov štetan utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi.

2. Teorijski dio

2.1. Plastika

Plastika je umjetan materijal koji se nalazi u prirodi i današnji život bez nje gotovo je nezamisliv.⁸ Iako je plastika velik problem današnjice, bez nje gotovo ne postoji područje života. Važna je u područjima pakiranja (ambalaža), transporta, građevinarstva, medicine i elektronike.³ Plastika ima mnogo korisnih namjena (tablica 1), jeftina je i izdržljiva, ali njezina kemijska struktura čini je otpornom na prirodne procese razgradnje, a samim time se i sporo razgrađuje. Glavne sirovine za proizvodnju plastike su sirova nafta i prirodni plin. Sam proces proizvodnje često započinje tretiranjem komponenata sirove nafte ili prirodnog plina u "procesu krekiranja". Taj proces dovodi do pretvorbe navedenih komponenata u ugljikovodične monomere kao što su etilen i propilen. Daljnjom obradom dobiva se širi raspon monomera kao što su stiren, vinil-klorid, etilen-glikol, tereftalna kiselina i mnogi drugi. Ti se monomeri zatim kemijski povezuju u lance, procesom polimerizacije, koji se nazivaju polimeri. Različite kombinacije monomera daju plastici širok raspon svojstava.³ Plastika se može podijeliti u dvije skupine – termoplaste i duromere. U prvu skupinu, termoplaste, pripada većina plastičnih proizvoda, što znači da kad se jednom formira plastična masa, ona se može više puta grijati i preoblikovati. To svojstvo plastike omogućuje lakše recikliranje i jednostavniju obradu. Druga skupina, duromeri, ne može se ponovno preoblikovati, odnosno nakon što se ta vrsta plastike formira ponovno zagrijavanje uzrokuje razgradnju materijala.⁹

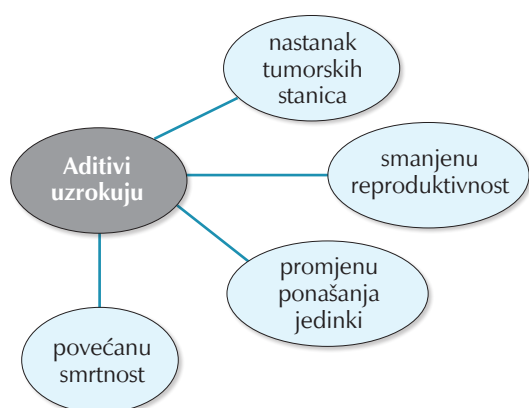
* Autor za dopisivanje: doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić,
E-pošta: dkucic@fkit.hr

Tablica 1 – Vrste plastika i proizvodi koji ih sadrže¹⁰
 Table 1 – Types of plastic and products containing plastic¹⁰

Vrsta plastike	Proizvodi
poli(etilen-tereftalat) (PET)	boce za pića
polietilen visoke gustoće (PE-HD)	igračke, boce za mlijeko, ulje, deterdžent, ambalaža
polietilen niske gustoće (PE-LD)	filmovi, vrećice
poli(vini- klorid) (PVC)	prozorski okviri, podne obloge, cijevi
polipropilen (PP)	ambalaža za mliječne proizvode, armature, laboratorijsko posuđe
polistiren (PS)	okviri naočala, CD i DVD kućišta, plastično posuđe
poliuretani (PUR)	madraci, izolacijske ploče
ostali višeslojni materijali (polikarbonat (PC), polilaktid (PLA))	bočice za dječju hranu

2.2. Aditivi u plastici

U mnogim plastičnim proizvodima polimer je samo jedan od sastojaka. Da bi se dobio konačni proizvod od plastike, polimerima se dodaju razni drugi sastojci ili aditivi da bi se poboljšala njihova mehanička, fizikalna ili kemijska svojstva (tablica 2). Aditivi su složena skupina određenih kemijskih spojeva i minerala koji imaju ključnu ulogu u stvaranju jedinstvenih karakteristika plastike. Postoji više od 300 spojeva koji se upotrebljavaju u te svrhe, a mnogi od njih štetni su za okoliš (slika 1).¹¹



Slika 1 – Štetni učinci aditiva
 Fig. 1 – Adverse effects of additives

Neki od aditiva koji se nalaze u plastici (primjerice ftalati, bisfenol A i poliklorirani bifenili) spadaju u endokrine disruptore, koje je Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World Health Organization*, WHO) 2002. godine definirala kao tvari ili spojeve koji ometaju funkcioniranje endokrinog sustava i time štetno djeluju na zdravlje organizma, njegova potomstva ili (pod)populacija.¹³ Endokrini disruptori danas su prisutni svugdje oko nas, a djeluju na principu oponašanja autentičnih agonističkih i antagonističkih hormonskih liganada, koji se vežu na endokrine receptore.¹⁴ S obzirom na osjetljivost endokrinog sustava, nije potrebna prisutnost velike količine disruptora u organizmu za izazivanje štetnih učinaka, točnije radi se o koncentracijama u pikogramima ili nanogramima po litri krvi.¹⁴ Djelovanje endokrinih disruptora ovisi o dobi organizma u vrijeme izloženosti, vrsti i dozi endokrinog disruptora te trajanju izloženosti. Pre- i perinatalna izloženost mogu doprinijeti dugoročnom štetnom učinku (bolesti), koji se ne može predvidjeti provođenjem testova toksičnosti na odrasloj jedinki.¹⁵ Posljedice djelovanja endokrinih disruptora obuhvaćaju narušavanje rada endokrinog sustava (lučenje pogrešnih hormona zbog promjene genetske upute), negativno djelovanje na reproduktivni sustav (neplodnost, razne deformacije i neodređenost spola), fetalni razvoj, živčani i imunološki sustav te štetni učinak na (pod)populaciju (organizam i potomstvo zbog promjene u DNK-u).¹⁶ U sklopu zakonodavstva Europske unije endokrine disruptore proučavaju regulatorne agencije, neovisni znanstveni odbori, Europska komisija i države članice, čiji je rad reguliran sek-

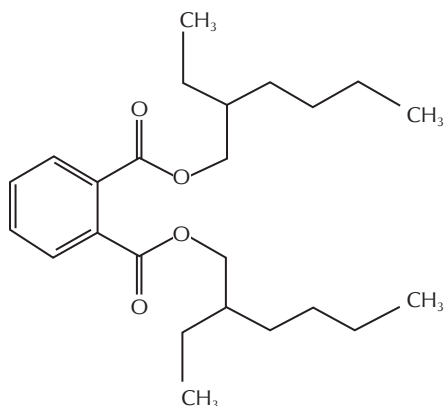
Tablica 2 – Vrste i primjena aditiva u plastici¹²
 Table 2 – Types and application of additives in plastics¹²

Vrsta aditiva	Primjena	Predstavnici
veziva	povezivanje čestica polimera u cjelinu	neke vrste polimera, smole
punila	poboljšavanje mehaničkih svojstava plastike	anorganske soli i oksidi, staklena vlakna
plastifikatori	snižavanje temperature prerade i povećanje fleksibilnosti polimera	ftalati
stabilizatori	sprječavanje razgradnje polimera	antioksidansi (derivati fenola)
bojila	bojenje polimera	organski i anorganski pigmenti
katalizatori	ubrzavanje tehnološkog procesa izrade predmeta od plastičnih masa	Ziegler-Natta katalizatori
maziva	sprječavanje lijepjenja gotovih plastičnih proizvoda	sintetička i mineralna ulja

torskim zakonodavstvom u područjima koja obuhvaćaju zdravlje ljudi i životinja te okoliš.¹³

2.2.1. Di(2-etilheksil)ftalat

Plastifikatori (ftalati) su tvari koje se dodaju polimerima da bi im se snizila temperatura staklastog prijelaza (engl. *glass transition temperature*, T_g), ispod koje je materijal u krutom stanju uz minimalno kretanje molekula, i time povećala njihova fleksibilnost.¹¹ Prvi ftalatni ester u proizvodnji plastike bio je di(2-etilheksil)ftalat (slika 2), DEHP, koji je 1930-ih upotrebljavan u izradi PVC-a. Uporaba ftalata uvelike je porasla tijekom 20. stoljeća te se danas rabi u građevinarstvu, prijevozu, proizvodnji odjeće, pakiranja hrane i pića, namještaja, medicinske opreme, madraca te kozmetičkih proizvoda i proizvoda za osobnu njegu.¹⁷



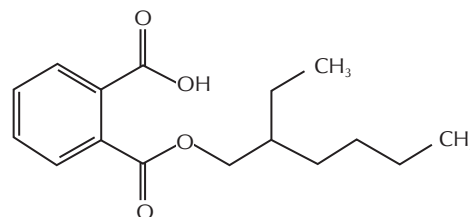
Slika 2 – Strukturna formula di(2-etilheksil)ftalata (DEHP)
Fig. 2 – Chemical structure of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)

DEHP, još poznat pod nazivom dioktil-ftalat (DOP), bezbojna je, viskozna, teško hlapljiva, lipofilna kapljevina bez mirisa, dobro topljiva u organskim otapalima kao što su ulja, benzin i sredstva za uklanjanje boja.¹⁸ Zbog prekomjerne uporabe DEHP može dospjeti u zrak i vezati se za čestice prašine, čime je povećan rizik izloženosti za ljude zbog moguće inhalacije, ingestije ili apsorpcije. Također, može se vezati za čestice tla i procjeđivanjem s oborinama dospjeti u podzemne vode, u kojima se polagano otapa.¹⁹ Nakon što dospije u tijelo, DEHP se lako metabolizira, najčešće u primarne i sekundarne monoesterske ftalate (MEHP).¹⁸

2.2.2. Mono(2-etilheksil)ftalat

Mono(2-etilheksil)ftalat (MEHP), nastaje brзом hidrolizom DEHP-a putem oksidativnog metabolizma u vodenom okolišu. DEHP ima kratak poluživot od nekoliko sati do nekoliko dana. DEHP u vodenim organizmima te pojava i učinak MEHP-a u vodenom okolišu rabe se kao biomarkeri izlaganja. MEHP može biti izložen sporij razgradnji na

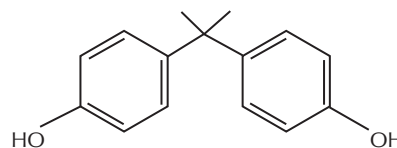
druge tipove metabolita tijekom dugog razdoblja.²⁰ MEHP (slika 3) je otkriven u biološkim uzorcima čovjeka kao što su mlijeko, urin, slina i serum. Stoga potencijalni zdravstveni rizici uzrokovani MEHP-om i DEHP-om sve više zabrinjavaju javnost.²¹



Slika 3 – Strukturna formula mono(2-etilheksil)ftalata (MEHP)
Fig. 3 – Chemical structure of mono(2-ethylhexyl)phthalate (MEHP)

2.2.3. Bisfenol A

Bisfenol A (BPA), ili prema IUPAC-u 2,2-bis(4-hidroksifenil)propan (slika 4), sintetska je organska molekula, koja sadrži dvije fenolne skupine, i upotrebljava se u proizvodnji polikarbonatne plastike, epoksi smola za oblaganje aluminijskih limenki te termo papira za ispis računa.^{22,23}

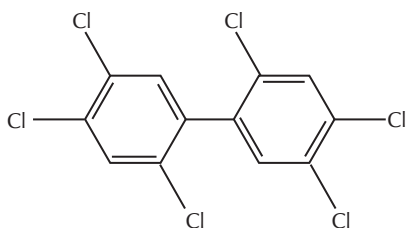


Slika 4 – Strukturna formula 2,2-bis(4-hidroksifenil)propana (BPA)
Fig. 4 – Chemical structure of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (BPA)

Tijekom 1930-ih britanski istraživač E. C. Dodds prvotno je htio BPA rabiti u proizvodnji lijekova zbog njegova velikog estrogenog potencijala, međutim na kraju je izabrao dietilstilbestrol (DES), koji je pokazao veću estrogenu aktivnost. Tek je 1950-ih počela uporaba BPA u proizvodnji epoksi smola i polikarbonatne plastike, zbog čega je danas globalno prisutan. Naime, 70 % ukupno proizvedenog BPA nalazi se u polikarbonatnoj plastici, koja se zbog svoje izdržljivosti, otpornosti na udarce i visoke temperature upotrebljava u proizvodnji građevinskih materijala, ekrana, igrački i plastičnih spremnika za hranu. BPA nije prirodno prisutan u okolišu, nego u njega dopijeva putem industrijskih otpadnih voda i otpuštanjem iz proizvoda koji ga sadrže.²³ Kod čovjeka se može detektirati u mnogim tkivima, urinu, krvnom serumu, mlijeku i folikularnoj kapljevini jajnika.²² Prisutnost BPA kod ljudi prati se biomarkerima izloženosti, poput količine nekonjugiranog (aglikonog) BPA i njegovih konjugiranih oblika (BPAG i BPAS).²⁴

2.2.4. Poliklorirani bifenili

Poliklorirani bifenili (PCB) su klasa kloriranih organskih kemikalija, koje se upotrebljavaju u različite industrijske i komercijalne svrhe. PCB nije pojedinačna kemikalija, već skupina povezanih kemikalija.²⁵ Poznatiji su kao klorirani ugljikovodici jer pripadaju skupini umjetnih organskih kemikalija (slika 5). Između 1930-ih i 1970-ih smjese PCB-ja upotrebljavale su se u kondenzatorima i transformatorima, tekućinama za prijenos topline, hidrauličkim tekućinama, mazivim uljima i kao aditivi u pesticidima, bojama, papiru, ljepilima i plastici. PCB-ji su vrlo prodorni u okolišu jer su prisutni u zraku, vodi, tlu, biljkama i imaju svojstvo biomagnifikacije kroz hranidbeni lanac.²⁶ Budući da su relativne proporcije pojedinih PCB-ja varirale ovisno o namjeravanoj uporabi komercijalnog produkta, analiza kemijskih uzoraka PCB-ja koji se nalaze u okolišu pruža tragove koji omogućuju utvrđivanje izvora onečišćenja. Zabrana uporabe PCB-ja prema Zakonu o kontroli toksičnih supstancija nastala je prije svega zbog prikupljanja znanstvenih dokaza da se PCB-ji akumuliraju u okolišu i mogu imati negativan utjecaj na živa bića.²⁰ PCB-ji se u okolišu teško razgrađuju, ali se zato često akumuliraju u masnom tkivu viših grabežljivaca, uključujući i ljude, jer su lipofilne prirode. Iako su industrije prestale s proizvodnjom i uporabom PCB-ja, oni i dalje predstavljaju onečišćenje na lokacijama opasnog otpada.²⁵



Slika 5 – Strukturna formula polikloriranih bifenila (PCB 153)

Fig. 5 – Chemical structure of a polychlorinated biphenyl (PCB 153)

2.3. Testovi toksičnosti

Testovi toksičnosti provode se da bi se dobile informacije o tome je li ispitivana tvar toksična, i u kojoj koncentraciji te koje štetne učinke može uzrokovati svojim djelovanjem na čovjeka, životinje ili okoliš. Na temelju testova, koji se u skladu s propisima provode na više različitih organizama, može se utvrditi kako će onečišćujuća tvar utjecati na okoliš pa se, shodno tome, može spriječiti ispuštanje potencijalno štetnih tvari u okoliš.²⁸ Onečišćenje plastikom može imati izravan štetni učinak na organizam, kao što su ingestija ili zaplitanje, a moguć je i dugoročan štetni (fiziološki) učinak nakon izloženosti spojevima, kao što su bisfenol A i ftalati, koji se otpuštaju iz plastičnih masa.^{29,30}

2.3.1. Određivanje toksičnosti ftalata

S obzirom na to da se ftalati lako otpuštaju iz plastičnih masa, provedena su brojna istraživanja učinka ftalata na žive organizme. Rezultati su pokazali prisutnost ftalata u krvi zdravih ljudi i bolesnika koji su primili transfuziju, u vodenom okolišu te u ribama.³¹ Neki od štetnih učinaka ftalata uključuju utjecaj na spolne značajke (smanjena težina testisa, prijevremeni razvoj dojki),³² reproduktivnu toksičnost (oštećenje DNK-a u spermi, skraćena trudnoća),³² genotoksičnost (utjecaj na epigenetske modifikacije), rak te ostale štetne učinke (astma, alergije, poremećaji ponašanja).^{33,34} Provedena istraživanja na različitim organizmima pokazala su štetan učinak ftalata na glodavce (miš, štakor, hrčak), stanice embrija i embrije pilića, bakterije *Salmonella typhimurium* i *Escherichia coli*,³⁵ embrije ribe *Danio rerio*³² i LNCaP stanice čovjeka,³⁶ a rezultati su prikazani u tablici 3.

Razne studije pokazale su toksične posljedice na organizme izložene ftalatnim spojevima. Uočeni su histopatološki poremećaji te promjene citoplazmatske raspodjele bjelančevine vimentina u Sertolijevim stanicama u testisima 28-dnevnih Fisher štakora nakon jedne oralne doze MEHP-a (2000 mg kg⁻¹). Davanje MEHP-a štakorima u

Tablica 3 – Štetni učinci ftalata na razne organizme^{32,35,36}

Table 3 – Adverse effects of phthalates on different organisms^{32,35,36}

Testni organizam (tip eksperimenta)	Štetni učinak
miš (<i>in vivo</i>)	DEHP uzrokovao embriotoksičnost, karcinogenost te smrt kod 12 tjedana starih miševa. MEHP i DEHP, koji su dozirani oralno, uzrokovali teratogenost.
štakor (<i>in vivo</i>)	karcinogeni učinak oralno doziranog DEHP-a Intravenozno dozirani MEHP uzrokovao teratogenost, dok DEHP nije utjecao na plod.
hrčak (<i>in vivo</i>) stanice kineskog hrčka (<i>in vitro</i>) stanice embrija sirijskog hrčka (<i>in vitro</i>)	MEHP uzrokovao oštećenje kromosoma (ali ne i mutacije) u stanicama kineskog hrčka te kromosomske promjene na stanicama embrija sirijskog hrčka. genotoksičan učinak (mutacije) djelovanjem oralno doziranog DEHP-a i MEHP-a na stanicama embrija sirijskog hrčka
<i>S. typhimurium</i> i <i>E. coli</i> (<i>in vitro</i>)	DEHP uzrokovao genotoksičnost (mutacije) na bakteriji <i>S. typhimurium</i> . MEHP uzrokovao mutacije na obje ispitivane bakterije (<i>S. typhimurium</i> i <i>E. coli</i>).
embriji pilića i stanice embrija pilića (<i>in vitro</i>)	citotoksično djelovanje DEHP na stanice embrija pilića, ali ne i na cijele embrije
embriji <i>Danio rerio</i> (<i>in vitro</i>)	DEHP uzrokovao zakrivljenost repa, nekrozu, edem srca i smrt 72-satnih embrija.
LNCaP stanice (<i>in vitro</i>)	genotoksičan učinak MEHP u LNCaP stanicama

Tablica 4 – Štetni učinci bisfenola A na ribu *Danio rerio*³⁹
 Table 4 – Adverse effects of bisphenol A on fish *Danio rerio*³⁹

Testni organizam (tip eksperimenta)	Štetni učinak
embriji <i>Danio rerio</i> (<i>in vitro</i>)	BPA nije pretjerano utjecao na lučenje hormona štitnjače, no uzrokovao je smanjenje otkucaja srca, edem trupa i deformaciju repa.
larve <i>Danio rerio</i> (<i>in vivo</i>)	pojačano lučenje stimulirajućih hormona štitnjače (može dovesti do upale plivaćeg mjehura)

jednoj oralnoj dozi (400 mg kg⁻¹) bilo je toksično za stanice Sertoli i uzrokovalo odvajanje klijavih stanica. Također je primijećen postupni nestanak vimentina u staničnim kulturama Sertolija kako su se vrijeme i doza povećavale, oštećenje kromosoma, bez utjecaja na test mutacije SCE i HPRT u stanicama kineskog hrčka. Izloženost DEHP-u kod miševa (6,0 g/kg/dan) i štakora (5,2 g/kg/dan) uzrokovala je smanjenje tjelesne težine i smanjeno stvaranje spermija, ali ne i njihovu deformaciju. Akutna toksičnost iskazana je pomoću vrijednosti LD₅₀ (doza koja ubija 50 % populacije), koje su za DEHP iznosile 36,0 g kg⁻¹ za miševe te 31,2 g kg⁻¹ za štakore.³² MEHP se pokazao kao visoko citotoksičan čak i pri dozama u μM (pokazavši ~1000 puta veću citotoksičnost od matičnog spoja), dok je DEHP bio citotoksičan u mM dozama. IC₅₀ vrijednosti (koncentracija koja inhibira 50 % populacije) bile su 3 mM za DEHP i 3 μM za MEHP. MEHP također može uzrokovati visoko oštećenje DNK-a, što je dokazano znatno povećanim intezitetom repa i okretanjem repa (između 3 i 4 puta) u usporedbi s netretiranim MA-10 stanicama.³⁶ MEHP je čak otkriven u koncentraciji od 0,01 μg l⁻¹ do 50 μg l⁻¹ u gradskoj slatkoj vodi/u morskoj vodi. U ispitivanju toksičnosti *in vitro/in vivo* na temelju bioloških učinaka vodenih organizama (npr. alge, dafnije, ribe) moć kemijske aktivnosti MEHP-a bila je veća od matičnog spoja (tj. DEHP-a), iako su akutni toksični učinci MEHP-a na vodenim organizmima bili manji nego kod DEHP-a.²⁰

2.3.2. Određivanje toksičnosti bisfenola A

Bisfenol A (BPA) zbog pretjerane uporabe lako dospjeva u sve sastavnice okoliša. Međutim, testovi određivanja ekotoksičnosti BPA-a koje je moguće provoditi u laboratorijskim uvjetima ograničeni su na veće kralješnjake i ribe.³⁷ Neka od štetnih djelovanja BPA-a uključuju teratogenost, citotoksičnost i genotoksičnost (destruktivno djelovanje na DNK).³⁸ Provođenjem testova *in vivo* i *in vitro* ispitan je utjecaj BPA-a na lučenje hormona štitnjače kod embrija i larva ribe *Danio rerio*,³⁹ a rezultati testova prikazani su u tablici 4.

Rezultati istraživanja potvrdili su pretpostavku o estrogenom karakteru BPA-a. Akutna toksičnost BPA-a izražena je pomoću vrijednosti 96h-LC₅₀ (koncentracija koja tijekom 96 h ubija 50 % populacije) i 96h-EC₅₀ (koncentracija koja tijekom 96 h ima štetan učinak na 50 % populacije) i one su iznosile 8,04 mg l⁻¹ i 5,25 mg l⁻¹. Te vrijednosti ukazuju da je BPA iznimno toksičan za embrije i larve *Danio rerio*.³⁹

2.3.3. Određivanje toksičnosti polikloriranih bifenila

PCB-ji su jedni od najčešće proučavanih onečišćivala okoliša. Provedena su mnogobrojna ispitivanja na životinjama i ljudskoj populaciji u svrhu procjene potencijalne karcinogenosti PCB-ja. Različiti učinci PCB-ja na zdravlje mogu biti međusobno povezani. Promjene u jednom sustavu mogu imati značajne posljedice na ostale sustave tijela. Istraživanja su pokazala da uzrokuju rak kod životinja, promjene imunološkog, reproduktivnog i endokrinog sustava.⁴⁰ Studije na ljudima podržavaju dokaze o potencijalno karcinogenim i ne-karcinogenim učincima PCB-ja. *Vibrio fischeri* test primijenjen je za procjenu akutne toksičnosti ekstrakta sedimenta onečišćenog PCB-jima. Pokazalo se da su ekstrakti mnogo toksičniji prije pročišćavanja od pojedinih frakcija. Vrijednost EC₅₀ iznosila je 1,4 μg ml⁻¹.⁴¹ Genotoksičnost je uočena u eksperimentima proučavajući histidin bakterije *Salmonella typhimurium*, primjenjujući test AMES na sedimente onečišćene PCB-jima.⁴²

3. Zaključak

Masovna proizvodnja te upotreba plastike i dodataka sve više zabrinjava znanstvenike diljem svijeta. Ljudi već godinama znaju koliko je okoliš onečišćen i pretrpan plastikom, a s vremenom postaju svjesniji njezine toksičnosti. Plastika je svuda oko nas, ali nažalost nedovoljno je istražen štetan utjecaj aditiva poput BPA-a, PCB-ja, DEHP-a i MEHP-a koji su sastavni dio plastike. Ti aditivi iz plastike vrlo lako dospjevaju u sve sastavnice okoliša, tlo, vodu i zrak. U ekosustavu uzrokuju drastične promjene, od promjene ponašanja jedinki i smanjenog hranjenja do smanjene reproduktivnosti, nastanka tumorskih stanica i povećane smrtnosti, a ulaskom u hranidbene lance aditivi dolaze i do čovjeka. Dosad provedene studije s navedenim aditivima na raznim organizmima *in vitro* i *in vivo* ukazuju na njihovu toksičnost. Na temelju obrađenih dostupnih literaturnih podataka u ovome radu pobliže je pojašnjeno koliko je važno i dalje provoditi ispitivanja s ciljem zaštite okoliša i očuvanja zdravlja organizama, uključujući čovjeka.

ZAHVALA

Ovim putem zahvaljujemo Hrvatskoj zakladi za znanost, koja je u sklopu *Primjena naprednih tehnologija obrade voda za uklanjanje mikroplastike* IP-04-2019-9661 financirala znanstveno-istraživački rad.

Popis kratica**List of abbreviations**

BPA	– bisfenol A – bisphenol A
PCB	– poliklorirani bifenili – polychlorinated biphenyl
DEHP	– di-(2-etilheksil)ftalat – di(2-ethylhexyl)phthalate
MEHP	– mono(2-etilheksil)ftalat – mono(2-ethylhexyl)phthalate
PET	– poli(etilen-tereftalat) – poly(ethylene terephthalate)
PE-HD	– polietilen visoke gustoće – high-density polyethylene
PE-LD	– polietilen niske gustoće – low-density polyethylene
PVC	– poli(vinil-klorid) – poly(vinyl chloride)
PP	– polipropilen, – polypropylene
PS	– polistiren – polystyrene
PUR	– poliuretan – polyurethane
PLA	– poliaktid – polylactide
WHO	– Svjetska zdravstvena organizacija – World Health Organization
DNK	– deoksiribonukleinska kiselina – deoxyribonucleic acid
DOP	– dioktil ftalat – dioctyl phthalate
IUPAC	– Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju – International Union of Pure and Applied Chemistry
DES	– dietilstilbestrol – diethylstilbestrol
SCE	– izmjene sestrinskih kromatida – sister chromatid exchange
HPRT	– hipoksantin fosforiboziltransferaza – hypoxanthine phosphoribosyltransferase

Literatura**References**

1. S. Ügdüler, K. M. Van Geem, M. Roosen, E. I. P. Delbeke, S. De Meester, Challenges and opportunities of solvent-based additive extraction methods for plastic recycling, *Waste Manage.* **104** (2020) 148–182, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.003>.
2. K. Tanaka, H. Takada, Y. Ikenaka, S. M. M. Nakayama, M. Ishizuka, Occurrence and concentrations of chemical additives in plastic fragments on a beach on the island of Kauai, Hawaii, *Mar. Pollut. Bull.* **150** (2019) 110732, doi: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110732>.
3. M. Rujnić-Sokele, Plastični otpad – globalni ekološki problem, *Polimeri: časopis za plastiku i gumu* **36** (2015) 34–37.
4. Z. Hrnjak Murgić, Gospodarenje polimernim otpadom, Sveučilišni priručnik, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016., str. 34–62.
5. B. Ma, W. Xue, Y. Ding, C. Hu, H. Liu, J. Qu, Removal characteristics of microplastics by Fe-based coagulants during drinking water treatment. *J Environ Sci. (China)* **78** (2019) 267–275, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.10.006>.
6. P. Tutman, D. Bojanić Varezić, M. Prvan, J. Božanić, M. Nazlić, J. Šiljić, M. Pavičić, Integrirano planiranje u cilju smanjivanja utjecaja morskog otpada – projekt DeFishGear, *Tehnoeko* **67** (2017) 20–29.
7. M. Cherif Lahimer, N. Ayed, J. Horriche, S. Belgaied, Characterization of plastic packaging additives: Food contact, stability and toxicity, *Arab. J. Chem.* **10** (2013) 1–17, doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.022>.
8. URL: https://atlas.geog.pmf.unizg.hr/e_skola/geo/mini/pet_ambalaza/plastika.html (14. 4. 2020.).
9. Lifecycle of a Plastic Product, Polymerization: Raw Materials, American Chemistry Council, URL: <https://plastics.americanchemistry.com/Life-Cycle/> (16. 4. 2020.).
10. Ž. Majić, Analitički kutak – Naučite čitati plastični kod, 2012., URL: <http://biologija.com.hr/modules/AMS/article.php?storyid=8852> (16. 4. 2020.).
11. F. Rodriguez, Plastic chemical compound. URL: <https://www.britannica.com/science/plastic> (16. 4. 2020.).
12. Bioplastika – priložnost za prihodnost; priručnik izrađen u okviru projekta PLASTiCE URL: https://issuu.com/plastice-project/docs/sl_bioplastics_final (20. 3. 2020.).
13. URL: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/hr/MEMO_16_2151 (20. 3. 2020.).
14. S. Matsui, Endocrine Disruptors, *Encyclopedia of Ecology*, Amsterdam, Elsevier B.V., **1**, 2008, str. 1259–1260, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00402-X>.
15. J. J. Heindel, L. N. Vandenberg, Developmental origins of health and disease, *Curr. Opin. Pediatr.* **27** (2015) 248–253, doi: <https://doi.org/10.1097/MOP.0000000000000191>.
16. J. P. Myers, L. J. Guillette Jr., S. H. Swan, F. S. Vom Saal, Endocrine Disruptor Chemicals: Overview, *Encyclopedia of Ecology*, Amsterdam, Elsevier B.V., **1** (2008) 1265–1269, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00245-7>.
17. G. R. Warner, J. A. Flaws, Bisphenol A and Phthalates: How Environmental Chemicals Are Reshaping Toxicology, *Toxicol. Sci.* **166** (2018) 246–249, doi: <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfy232>.
18. S. S. S. Rowdhwal, J. Chen, Toxic Effects of Di-2-ethylhexyl Phthalate: An Overview, *BioMed. Res. Int.* **22** (2018) 1750368, doi: <https://doi.org/10.1155/2018/1750368>.
19. S. Velazquez, C. Bi, J. Kline, S. Nunez, R. Corsi, Y. Xu, S. L. Ishaq, Accumulation of di-2-ethylhexyl phthalate from polyvinyl chloride flooring into settled house dust and the effect on the bacterial community, *Peer. J.* **7** (2019) 1–7, doi: <https://doi.org/10.7717/peerj.8147>.
20. C. B. Park, G. E. Kim, Y. J. Kim, C. G. Park, Y. S. Kwon, D. H. Yeom, S. H. Cho, Reproductive dysfunction linked to alteration of endocrine activities in zebrafish exposed to mono-(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP), *Environ. Pollut.* **265** (2020) 114362, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114362>.
21. W. Zhai, Z. Huang, L. Chen, C. Feng, B. Li, T. Li, Thyroid

- Endocrine Disruption in Zebrafish Larvae after Exposure to Mono-(2-Ethylhexyl) Phthalate (MEHP), *PLoS One* **9** (2014) e92465, doi: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0092465>.
22. Z. R. Craig, Plastic Compounds, u: M. K. Skinner (ur.), *Encyclopedia of Reproduction* (Second Edition), Vol. 2, Tucson, Elsevier Inc., 2018., str. 707–713, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801238-3.64410-0>.
 23. E. M. Wells, Bisphenol A, u: J. Nriagu (ur.), *Encyclopedia of Environmental Health* (Second Edition), West Lafayette, Elsevier Inc., 2019., str. 424–428, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10643-8>.
 24. S. S. Andra, C. Austin, J. Yang, D. Patel, M. Arora, Recent advances in simultaneous analysis of bisphenol A and its conjugates in human matrices: Exposure biomarker perspectives, *Sci. Total Environ.* **572** (2016) 770–781, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.062>.
 25. G. W. Johnson, J. F. Quensen III, J. R. Chiarenzelli, C. M. Hamilton, Polychlorinated Biphenyls, *Environmental Forensics Contaminant Specific Guide* (2016) 187–225, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-012507751-4/50032-X>
 26. P. E. Rosenfeld, L. G. H. Feng, Chapter 15 – Bioaccumulation of Dioxins, PCBs, and PAHs, u: P. E. Rosenfeld, L. G. H. Feng (ur.), *Risks of Hazardous Wastes*, William Andrew Publishing, 2011., str. 201–213, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-7842-7.00015-5>.
 27. URL: <https://biomonitoring.ca.gov/chemicals/polychlorinated-biphenyls-pcb>s (20. 4. 2020.).
 28. A. L. Buikema, B. R. Niederlehner, J. Cairns, Biological monitoring part IV – Toxicity testing, *Water Res.* **16** (1982) 239–262, doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(82\)90188-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(82)90188-9).
 29. J. Hammer, M. H. S. Kraak, J. R. Parsons, Plastics in the Marine Environment: The Dark Side of a Modern Gift. *Rev. Environ. Contam. T.* **220** (2012) 1–44, doi: https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3414-6_1.
 30. L. Hermabessiere, A. Dehaut, I. Paul-Pont, C. Lacroix, R. Jezequel, P. Soudant, G. Duflos, Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: A review, *Chemosphere* **182** (2017) 781–793, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.096>.
 31. Y. L. Marcel, S. P. Noel, A plasticizer in lipid extracts of human blood, *Chem. Phys. Lipid.* **4** (1970) 418–419, doi: [https://doi.org/10.1016/0009-3084\(70\)90040-X](https://doi.org/10.1016/0009-3084(70)90040-X).
 32. X. Chen, S. Xu, T. Tan, S. T. Lee, S. H. Cheng, F. W. Fat Lee, S. J. L. Xu, K. C. Ho, Toxicity and estrogenic endocrine disrupting activity of phthalates and their mixtures, *Int. J. Environ. Res. Public Health* **11** (2014) 3156–3168, doi: <https://doi.org/10.3390/ijerph110303156>.
 33. S. Benjamin, E. Masai, N. Kamimura, K. Takahashi, R. C. Anderson, P. A. Faisal, Phthalates impact human health: Epidemiological evidences and plausible mechanism of action, *J. Hazard. Mater.* **340** (2017) 360–383, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.036>.
 34. T. E. Arbuckle, K. Davis, K. Boylan, M. Fisher, J. Fu, Bisphenol A, phthalates and lead and learning and behavioral problems in Canadian children 6–11 years of age: CHMS 2007–2009, *NeuroToxicol.* **54** (2016) 89–98, doi: <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2016.03.014>.
 35. G. R. Douglas, A. P. Hugenholtz, D. H. Blakey, Genetic toxicology of phthalate esters: mutagenic and other genotoxic effects, *Environ. Health Perspect.* **65** (1986) 255–262.
 36. P. Erkelkoglu, B. Kocer-Gumusel, Genotoxicity of phthalates, *Toxicol. Mech. Meth.* **24** (2014) 616–626, doi: <https://doi.org/10.3109/15376516.2014.960987>.
 37. G. De Kermoyan, S. Joachim, P. Baudoin, M. Lonjaret, C. Tebby, F. Lesaulnier, F. Lestremay, C. Chatellier, Z. Akrouf, E. Pheron, J. M. Porcher, A. E. E. Péry, R. Beaudouin, Effects of bisphenol A on different trophic levels in a lotic experimental ecosystem, *Aquat. Toxicol.* **144-145** (2013) 186–198, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.09.034>.
 38. S. M. Aghajanjpour-Mir, E. Zabihi, H. Akhavan-Niaki, E. Keyhani, I. Bagherizadeh, S. Biglari, F. Behjati, The Genotoxic and Cytotoxic Effects of Bisphenol-A (BPA) in MCF-7 Cell Line and Amniocytes, *Int. J. Mol. Cell. Med.* **5** (2016) 19–29, url: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/pmc4916780/>.
 39. W. K. Chan, K. M. Chan, Disruption of the hypothalamic-pituitary-thyroid axis in zebrafish embryo–larvae following waterborne exposure to BDE-47, TBBPA and BPA, *Aquat. Toxicol.* **108** (2012) 106–111, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2011.10.013>.
 40. URL: <https://www.epa.gov/pcb>s/learn-about-polychlorinated-biphenyls-pcb#healtheffects (27.4. 2020.).
 41. M. Salizzato, V. Bertato, B. Pavoni, A. Volpi Ghirardini, P. Francesco Ghetti, Sensitivity limits and EC₅₀ values of the *Vibrio fischeri* test for organic micropollutants in natural and spiked extracts from sediments, *Environ. Toxicol. Chem.* **17** (1998) 655–661, doi: <https://doi.org/10.1002/etc.5620170419>.
 42. R. K. Salar, S. K. Gahlawat, P. Siwach, J. S. Duhan, *Biotechnology: Prospects and Applications*, Springer India, 2013., doi: <https://doi.org/10.1007/978-81-322-1683-4>.

SUMMARY

Additives in Plastics – Potential Adverse Effects on the Ecosystem

*Sara Čačko, Eva Pančić, Iva Zokić, Martina Miloloža, and Dajana Kučić Grgić**

Pollution or the impact of plastics on the environment is one of today's global problems, and has been known since ancient times. Due to its wide use, plastic can be found in almost all components of the environment, where it can adversely affect living organisms. Plastic, despite its convenience, contains harmful chemicals, *i.e.*, additives such as bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), mono(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP), bisphenol A (BPA), polychlorinated biphenyl (PCB), and others. This paper provides an overview of research into the harmful effects of additives on the ecosystem based on various toxicity tests.

Keywords

Plastics, additives, toxicity tests, ecosystem

*University of Zagreb,
Faculty of Chemical Engineering and Technology
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb
Republic of Croatia*

*Review
Received February 23, 2021
Accepted April 18, 2021*