

MICROPLASTICS AS SORBING MATERIALS FOR HAZARDOUS CHEMICALS

МИКРОПЛАСТИКА КАО АДСОРБЕНС ОПАСНИХ МАТЕРИЈА

Biljana Isić¹
Kristian Pastor²
Mirjana Horvat³
Zoltan Horvat⁴
Marijana Ačanski²
Marko Ilić²
Milorad Marković⁵

UDK: 574.64:678.7
DOI: 10.14415/zbornikGFS39.01
CC-BY-SA 4.0 license

Summary: Microplastics have been shown to be emerging persistent contaminants present in fresh and marine water, soil, atmosphere and city dust, biota, food, and drinking water. They represent an excellent adsorbing material for various toxic substances, known as persisting organic pollutants (POPs), thus serving as a vector for their transfer and accumulation in nature. Some studies have demonstrated the sorption mechanisms of various POPs, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), dioxin-like chemicals (DLCs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), pesticides, toxic metals, and pharmaceuticals (antibiotics and anti-depressants). Though data on microplastic exposure levels in environments and organisms have rapidly increased in recent decades, limited information is available on the chemicals associated with microplastics.

Резиме: Показало се да микропластика представља постојан загађивач присутан у слатким и морским водама, земљишту, атмосфери и градској прашини, живим организмима, и храни и води за пиће. Представља одличан адсорбенс за различите токсичне супстанце, познате као перзистентни органски загађивачи, служећи на тај начин као вектор за њихов пренос и акумулацију у природи. Многе студије су испитивале сорпционе механизме различитих органских загађивача, као што су полициклични ароматични угљоводоници, полихлоровани бифенили, диоксини, полибромовани дифенил етри, пестициди, токсични метали и лекови (антибиотици и антидепресиви). Иако су се информације о изложености микропластици у животној средини и живим организмима нагло повећавале последњих деценија, и даље су доступни само ограничени подаци о токсичним материјама које се адсорбују на микропластику.

¹ ALFÖLDVÍZ Regionális Víziközmű-szolgáltató Zártkörűen Működő Részvénytársaság, 5600 Békéscsaba, Hungary

² University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia, e-mail: kristian.pastor@uns.ac.rs

³ University of Novi Sad, Faculty of Civil Engineering Subotica, Kozaracka street 2a, 24000 Subotica, Serbia, e-mail: isicm@gf.uns.ac.rs

⁴ University of Novi Sad, Faculty of Civil Engineering Subotica, Kozaracka street 2a, 24000 Subotica, Serbia, e-mail: horvatz@gf.uns.ac.rs

⁵ University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Trg Dositeja Obradovica 6, 21000 Novi Sad, Serbia

Keywords: microplastics; POPs; hazardous substances; environment; health.

Кључне речи: микропластика; перзистентни органски загађивачи; токсичне материје; животна средина; здравље.

1. INTRODUCTION

Microplastics are emerging persistent contaminants of increasing concern [1]. The presence of small fragments of plastics, generally referred to as microplastics, in the oceans, estuaries, bodies of fresh water, and even in the remote arctic ice is now well established. These have been sampled from beaches, surface water, marine sediment, as well as marine biota [2]. Although microplastics have been extensively detected in aquatic environments, their occurrence in soil ecosystems remains largely unexplored. Primary sources of microplastics in soil include mulching film, sludge, wastewater irrigation, and atmospheric deposition. Existing evidence shows that microplastics can influence soil biota at different trophic levels and even threaten human health through food chains [1]. Microplastics have recently been detected in the atmosphere of urban, suburban, and even remote areas far away from source regions of microplastics, suggesting the potential long-distance atmospheric transport for microplastics [3]. Many studies have demonstrated that microplastics may act as vectors for transferring persisting organic pollutants (POPs) in the environment and their assimilation in animal and human tissue [4]. The chemicals accumulated by microplastics in different environmental matrices also need to be identified and quantified. This association may ultimately enhance the toxicity of the particles, which become both the source and the sink of pollutants [5]. This paper represents a brief overview of the most common and abundant hazardous

1. УВОД

Микропластика, као релативно нов и трајни загађивач, изазива забринутост јавности [1]. Присуство малих фрагмената пластике – тзв. микропластике, у океанима, слатким водама, па чак и у арктичком леду, сада је добро утврђено. Ове честице су узорковане са плажа, површинских вода, морских седимената, као и из живих организама [2]. Иако је микропластика детектована и темељно истраживана у воденом окружењу, њена појава у екосистемима тла је и даље недовољно истражена. Примарни извори микропластике у тлу укључују филмове за малчирање, муљ, наводњавање отпадним водама и атмосферско таложење. Постојећи докази указују на то да микропластика утиче на организме тла, да се у њима акумулира, а да кроз ланац исхране може угрозити и људско здравље [1]. Микропластика је недавно откривена и у атмосфери урбаних, руралних, па чак и подручја далеко од извора микропластике, што указује на снажан потенцијал атмосферског транспорта микропластике на велике удаљености [3]. Многа истраживања су показала да микропластика може деловати као вектор за пренос перзистентних органских загађивача у животној средини и утицати на њихову асимилацију у животињском и људском ткиву [4]. У складу са тим, постоји потреба за идентификацијом и квантификацијом опасних супстанци акумулираних на микропластици у различитим матриксама животне средине.

substances carried by plastic micro-particles in the environment.

2. TYPES OF ADSORBING SUBSTANCES

PAHs

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), such as phenanthrene, are a class of hydrophobic organic chemicals (HOCs) characterized by their long environmental persistence and movement. The wide distribution of PAHs is well-known and has caused growing public concerns on account of their potency as mutagens and carcinogens. In the aquatic environment, driven by the high hydrophobicity, these compounds tend to associate with solid phases, such as deposited and suspended natural particles and microplastics, which would, in turn, change their mobility and toxic effect on aquatic organisms [6]. The strong affinities of PAHs for plastic polymers were explained due to π - π interactions between the planar PAHs and the surface of the polymer, especially if it is aromatic in structure [5, 7].

PCBs

Polychlorinated biphenyls or PCB compounds were produced from 1929 to 1979. At that time, the production was banned based on known carcinogenic, endocrine-disrupter, and other toxicological properties, including reproductive abnormalities, chronic diseases, and skin lesions. However, they are still used under 'totally enclosed uses' by the electrical power industry. The carcinogenic and endocrine-disrupter properties vary based on the number and position of

Овакав спој може на крају повећати токсичност честица, које постају и извор и адсорбенс за акумулацију загађивача [5]. Овај рад представља кратак преглед најчешћих и најзаступљенијих опасних супстанци које честице микропластике преносе у животној средини.

2. ТИПОВИ ОПАСНИХ МАТЕРИЈА

Полициклични ароматични угљоводоници

Полициклични ароматични угљоводоници, као што је фенантрен, су класа хидрофобних органских једињења које карактерише њихова дуга постојаност и кретање у животној средини. Широка дистрибуција ових једињења је добро позната и изазива све већу забринутост јавности због њихових мутагених и канцерогених карактеристика. У воденој средини, због високог степена хидрофобности, ова једињења имају тенденцију да се везују за чврсте фазе, попут наталожених и суспендованих природних честица и микропластике, што би заузврат променило њихову покретљивост и токсични ефекат на водене организме [6]. Доказано је да ова једињења имају снажне афинитете ка пластичним полимерима због π - π интеракција између равни њихових молекула и површине полимера, посебно ако је ароматичне структуре [5, 7].

Полихлоровани бифенили

Полихлоровани бифенили производили су се од 1929. до 1979. године. Након тог времена производња је била забрањена због познатих канцерогених и других токсиколошких својстава, укључујући репродуктивне абнормалности, различите хроничне болести и лезије коже. Међутим, постоје сумње да их електрична индустрија и даље користи у оквиру своје производње.

chlorine atoms. PCBs are persistent in the environment and can still be detected years later [8, 9]. According to a study by Silva et al. [5], dichlorodiphenyldichloroethylene (DDE), and nonylphenols (NPs), can accumulate to concentrations up to 6 orders of magnitude (apparent adsorption coefficient: 10^5 - 10^6) greater than those in seawater. The sorption capacity was shown to increase with decreasing particle size and temperature.

PBDEs

Unlike PCBs, the production and use of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) began in the 1980s. However, owing to their high production, extensive usage, and persistence, they have become ubiquitous in the environment. PBDEs are brominated flame retardants mixed in with polymers without any chemical bonding and can easily leach out into the surrounding environment. Lower-brominated BDEs have been suggested to target the liver, disrupting normal function and causing histopathological changes, reproductive toxicity, and developmental neurotoxicity. Although deca-BDE may be less toxic than its lower-brominated counterparts, it can be debrominated into lower-brominated compounds [9].

DLCs

Among HOCs, PAHs and PCBs have the highest detection and reporting frequencies. However, few investigations focused on dioxin-like chemicals (DLCs), whose toxic effects are similar, are environmentally hazardous and carcinogenic even in small amounts. Effects of such DLCs include thymic atrophy, hepatotoxicity, certain types of cancer, immunotoxicity, and reproductive toxicity. Additionally, DLCs are coplanar molecules, which have relatively higher sorption affinities toward plastics. Therefore, more attention should be directed toward the adverse effects of DLCs associated

Канцерогена и токсична својства разликују се у зависности од броја и положаја атома хлора. Ова једињења су постојана у окружењу и могу се детектовати годинама касније [8, 9]. Према студији Силве и сар. [5],

дихлородифенилдихлороетилен и нонилфеноли могу се акумулирати до концентрација око 6 редова величине (привидни коефицијент адсорпције: 10^5 - 10^6) већих од оних у морској води. Показало се да се капацитет сорпције повећава са смањењем величине честица и температуре.

Полибромовани дифенил етри

За разлику од полихлорованих бифенила, производња и употреба полибромованих дифенил етара започета је 1980-их година. Међутим, захваљујући високој производњи, широкој употреби и перзистентности, ова једињења постала су свеprisутна у окружењу. Она су суштински бромовани ретарданти пламена помешани са полимерима пластике без икаквог хемијског везивања, па лако могу да продру у окружење. Сматра се да полибромовани дифенил етри са нижим садржајем атома брома имају утицаја на јетру, нарушавајући њену нормалну функцију и узрокујући хистопатолошке промене, на репродуктивну способност и развојну неуротоксичност. Иако једињења са вишим степеном брмовања могу бити мање токсична од оних ниже бромованих, они се могу дебрмовати у једињења са нижим садржајем атома брома [9].

Диоксини

За разлику од осталих хидрофобних органских полутаната, мало је истраживања која се фокусирају на једињења слична диоксину, која су опасна по животну средину, и чији су токсични и канцерогени ефекти изражени чак и у малим

with microplastics. A number of studies have demonstrated that many of the toxic impacts from DLCs are mediated via the aryl hydrocarbon receptor (AhR). The AhR binds co-planar aromatic compounds with high affinity and translocates them into the nucleus. However, it is still unclear whether DLCs on microplastics will pose a threat to organisms or if microplastic retention time in the environment will change the fate and toxicity of the associated DLCs. One of the main reasons for uncertainty is that details about the exposure of microplastic bound DLCs at environmentally relevant concentrations are quite limited [10].

Pesticides

Pesticides play an extremely important role in controlling pests and diseases and promoting agricultural production. As widely used pesticides in vegetable farmland, carbendazim, dipterex, diflubenuron, malathion, and difenoconazole have potential environmental and human safety risks. Because of the small particle size, large specific surface area, and strong hydrophobicity, microplastics are ideal carriers for hydrophobic substances, such as pesticides. Thus, they are often coexisting in the environment and may cause consequential pollution to the ecosystem [11].

Toxic metals

Heavy metals and microplastics are typically included in two different classes of pollutants. However, recent findings indicate plastics can play a crucial role as vectors for heavy metal ions in the marine system. Mechanisms for the adsorption of metals to plastics, which are likely to be varied and complex, remain relatively unexplored [12]. Also, metals (i.e., Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn) can be accumulated in microplastics in freshwater, and the formation of complexes of modified organic surface

концентрацијама. Њихови токсични ефекти укључују атрофију тимуса, хепатотоксичност, одређене врсте карцинома, имунотоксичност и репродуктивну токсичност. Поред тога, молекули ових једињења су планарни, па имају релативно велике афинитете сорпције према пластичним материјалима. Због тога су неопходне додатне студије које ће се фокусирати на штетне ефекте доксина у синергији са микропластиком. Бројне студије су показале да се токсични утицаји испољавају преко арил-угљоводоничног рецептора. Овај рецептор везује копланарна ароматична једињења са високим афинитетом и транслоцира их у језгро. Међутим, још увек је нејасно да ли ће ова једињења на микропластици представљати претњу за организме или ће време задржавања микропластике у животnoj средини променити њихову судбину и токсичност. Један од главних разлога за нејасноће је тај што су подаци о изложености синергије ових молекула у животnoj средини и даље прилично ограничени [10].

Пестициди

Пестициди играју изузетно важну улогу у сузбијању штеточина и болести, као и побољшању пољопривредне производње. Широко коришћени пестициди на пољопривредном земљишту: карбендазим, диптерекс, дифлубензурон, малатион и дифеноконазол, представљају потенцијалне ризике по животну средину и људско здравље. Због мале величине честица, велике специфичне површине и јаке хидрофобности, микропластика је идеални носач хидрофобних супстанци, попут пестицида. Ова једињења због тога често коезистирају у животnoj средини и тако могу проузроковати загађење

from microplastics with metals ions and hydrous oxides is suggested as the basis of this accumulation. A more specific study stated that metals accumulated in five plastic types (PET, high-density PE, PVC, low-density PE, and PP) in different patterns, depending on space and time [5, 13, 14].

Antibiotics

As a class of emerging contaminants, antibiotics have received increasing attention due to their impacts on the microbial community as well as the generation of resistance genes. A large number of antibiotics are released into the environment every year. Studies reported that tetracyclines, macrolides, fluoroquinolones, and sulfonamides are the frequently detected antibiotics in aquatic environments worldwide. Antibiotics such as trimethoprim, fluoroquinolones, and sulfonamides were found to be stable in surface water. More importantly, the residual antibiotics may pose a relatively high ecological risk to the relevant aquatic organisms. Due to the plastic polymer type - porous structure and hydrogen bonding, water salinity and antibiotic molecule, various adsorption capacities on microplastic particles were observed [15].

екосистема [11].

Тешки метали

Тешки метали и микропластика чине потпуно две различите класе загађивача. Међутим, недавна открића указују на то да пластика може имати важну улогу као вектор за јоне тешких метала у морским екосистемима. Механизми за адсорпцију метала на пластику, за које се претпоставља да су различити и сложени, и даље су релативно неистражени [12]. Показало се, такође, да различити метали, попут сребра, кадмијума, кобалта, хрома, бабра, живе, никла, олова и цинка, могу да се акумулирају на честицама микропластике у слаткој води, а стварање комплекса металних јона са модификованом органском површином микропластике сматра се механизмом ове акумулације. Постоји истраживање у ком је доказано да се метали акумулирају у пет врста пластике (полиетилен мале и велике густине, полипропилен, поливинилхлорид и полиетилентерефталат) према различитим обрасцима, у зависности од простора и времена [5, 13, 14].

Антибиотици

Антибиотицима, као посебној класи загађивача, посвећује се све већа пажња због њиховог утицаја на микробиом, као и појаве резистентности код све већег броја микроорганизама. Велике количине антибиотика се сваке године испуштају у животну средину. Бројне студије наводе да су тетрациклини, макролиди, флуорокинолони и сулфонамиди често детектовани антибиотици у воденим срединама широм света. Такође, утврђено је да су антибиотици попут триметоприма, флуорокинолона и сулфонамида стабилни у површинским водама. Резидуе антибиотика могу представљати релативно висок

еколошки ризик за водене организме. Услед различитог типа пластичних полимерних материјала - порозности структуре и водоничних веза, салинитета воде и типа молекула антибиотика, уочени су различити адсорпциони механизми и капацитети на честицама микропластике [15].

3. CONCLUSION

Microplastics can be considered as vectors for adsorbed environmental pollutants. The present study emphasized the most toxic and dangerous chemical substances carried on microplastic particles and described the effects and implications of these hazardous chemicals on human health, providing a brief overview of studies that have investigated their abundance on microplastics. To date, there is a considerable lack of knowledge on the interaction between HOCs and plastic materials, on the fate of such a synergy when being disposed into the environment, and on their consequent effects on human health.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia [Programmes no. 451-03-9/2021-14/200134 and 451-03-9/2021-14/200093].

REFERENCES

- [1] He D, Luo Y, Lu S, Liu M, Song Y, Lei L, Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks, *Trends in Analytical Chemistry*, 109 (2018) 163-172.
- [2] Andradý AL, The plastic in microplastics: A review, *Marine Pollution Bulletin*, 119 (2017) 12–22.
- [3] Zhang Y, Kang S, Allen S, Allen D, Gao T, Sillanpaa M, Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives, *Earth-Science Reviews*, 203 (2020) 103118.

3. ЗАКЉУЧАК

Честице микропластике могу се сматрати погодним вектором за адсорпцију и пренос различитих загађивача животне средине. Ова студија је пружила увид у најотровније и најопасније хемијске супстанце које се могу преносити честицама микропластике и у ефекте ових опасних материја на здравље људи, пружајући кратак преглед студија које су се бавиле оваквим истраживањима. Данас постоји озбиљан недостатак знања о интеракцији између хидрофобних органских полутаната и пластичних материјала, као и о судбини такве синергије приликом одлагања у животну средину и утицају на здравље човека.

ЗАХВАЛНИЦА

Аутори се захваљују Министарству просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије на подршци (програми бр. 451-03-9/2021-14/200134 и 451-03-9/2021-14/200093).

- [4] Campanale C, Massarelli C, Savino I, Locaputo V, Uricchio VF, A Detailed Review Study on Potential Effects of Microplastics and Additives of Concern on Human Health, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17 (2020) 1212.
- [5] Silva AB, Bastos AS, Justino CIL, da Costa JP, Duarte AC, Rocha-Santos TAP, Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review, *Analytica Chimica Acta* 1017 (2018) 1-19.
- [6] Wang W, Wang J, Different partition of polycyclic aromatic hydrocarbon on environmental particulates in freshwater: Microplastics in comparison to natural sediment, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147 (2018) 648-655.
- [7] Fred-Ahmadu OH, Bhagwat G, Oluyoye I, Benson NU, Ayejuyo OO, Palanisami T, Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives, *Science of the Total Environment*, 706 (2020) 135978.
- [8] Rios Mendoza, LM, Jones PR, Characterisation of microplastics and toxic chemicals extracted from microplastic samples from the North Pacific Gyre, *Environmental Chemistry* 12, (2015) 611–617.
- [9] Yeo BG, Takada H, Yamashita R, Okazaki Y, Uchida K, Tokai T, Tanaka K, Trenholm N, PCBs and PBDEs in microplastic particles and zooplankton in open water in the Pacific Ocean and around the coast of Japan, *Marine Pollution Bulletin*, 151 (2020) 110806.
- [10] Chen Q, Zhang H, Allgeier A, Zhou Q, Ouellet JD, Crawford SE, Luo Y, Yang Y, Shi H, Hollert H, Marine microplastics bound dioxin-like chemicals: Model explanation and risk assessment, *Journal of Hazardous Materials*, 364 (2019) 82-90.
- [11] Wang T, Yu C, Chu Q, Wang F, Lan T, Wang J, Adsorption behavior and mechanism of five pesticides on microplastics from agricultural polyethylene films, *Chemosphere*, 244 (2020) 125491.
- [12] Brennecke D, Duarte B, Paiva F, Caçador I, Canning-Clode J, Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 178 (2016) 189-195.
- [13] Ačanski M, Redžepović A, Vujić Đ, Lazić V, Determination of trace metals in PET containers designated for water conservation, *International Science Conference Reporting for Sustainability*, 7-10th of May 2013, Bečići, Montenegro.
- [14] Redžepović A, Ačanski M, Vujić Dj, Lazić V, Determination of carbonyl compounds (acetaldehyde and formaldehyde) in polyethylene terephthalate containers designated for water conservation, *CICEQ*, 18(2) (2012) 155-161.
- [15] Li J, Zhang K, Zhang H, Adsorption of antibiotics on microplastics, *Environmental Pollution*, 237 (2018) 460-467.