UTJECAJ PET AMBALAŽE NA ZDRAVSTVENU ISPRAVNOST I KVALITETU VODE ZA PIĆE

Bilobrk, Josipa

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:182763

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

prehrambeno biotehnološki fakultet

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Josipa Bilobrk

6640/PT

UTJECAJ PET AMBALAŽE NA ZDRAVSTVENU ISPRAVNOST I KVALITETU VODE ZA PIĆE

ZAVRŠNI RAD

Modul: Tehnologija vode

Mentor: Prof.dr.sc. Marin Matošić

Zagreb, 04. srpnja 2016.

DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo

Laboratorij za tehnologiju vode

UTJECAJ PET AMBALAŽE NA ZDRAVSTVENU ISPRAVNOST I KVALITETU VODE ZA PIĆE

Josipa Bilobrk, 6640/PT

Sažetak: Konzumacija flaširane vode u naglom je porastu. Jedan od razloga tomu je zabrinutost javnosti kvalitetom vode iz javnih vodoopskrbnih sustava. Također nestašica vode, te smanjene zalihe vode u turističkim područjima tijekom toplih razdoblja u kombinaciji s učinkovitim marketingom uvelike pridonose povećanoj konzumaciji flaširane vode. Međutim potencijalne opasnosti koje vrebaju iz PET ambalaže dovode u pitanje kvalitetu i zdravstvenu ispravnosti tako pohranjene vode. Uzrok mnogih rasprava vezanih za kvalitetu i zdravstvenu ispravnost flaširane vode jest mogućnost migracija spojeva iz PET ambalaže tijekom dugog vremena i loših uvjeta skladištenja (visoke temperature, sunčeva svjetlost). Nizom se metoda određuju alkilfenoli, ftalati i antimon koji potencijalno mogu dijelovati negativno na endokrini sustav. Osim hormonske, ispituje se i mutagena aktivnost flaširane vode, no na sreću u istraživanjima koja su provedena, nisu pronađene zdravstveno kritične koncentracije navedenih spojeva u vodi za piće pohranjenoj u PET ambalaži.

Ključne riječi: voda za piće, PET ambalaža, ftalati, alkilfenoli, antimon, toksičnost,endokrini sustav

Rad sadrži: 29 stranica**,** 6 slika, 3 tablice, 47 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: Prof.dr.sc. Marin Matošić

Rad predan: 04. srpnja 2016.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Final work

University of Zagreb

Faculty of Food Technology and Biotechnology

Undergraduate study Food Technology

Department of Food Engineering

Laboratory for Water Technology

INFLUENCE OF PET PACKAGING ON HEALTH SAFETY AND QUALITY OF DRINKING WATER

Josipa Bilobrk, 6640/PT

Abstract: Consumation of bottled water is rising fast. One of the reason for that is the concern of people about the quality of tapped water. Also, the lack of water and reduced supplies of water on places full of tourists during hot summer days, in combination with efficient marketing, increases consumation of bottled water. However, potential hazards that occure with PET packaging bring quality and medical questions up. The reason for that is possible migration of compounds from PET bottles during long period of time and with bad storage conditions (high temperatures, sunlight). With different methodes alkylphenols, phthalates and antimony are being determined because they can have negative effect on endocrine system. Besides hormonal, mutagenic activity of bottled water is also being tested, but fortunately during those tests, none of the concentrations found in water stored in PET could not cause serious health problems.

Keywords: drinking water, PET packaging, phthalates, alkylphenols, antimony, toxicity, endocrine system

Thesis contains: 29 pages, 6 figures, 3 tables, 47 references

Original in: Croatian

Final work in printed and electronic (pdf format**) version is deposited in:** Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: PhD Marin Matošić, Professor

Thesis delivered: July, 4th 2016.

Sadržaj

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. OPĆE KARAKTERISTIKE VODE 4
2.2. VODA ZA PIĆE 5
2.3. TEHNOLOŠKI PROCESI OBRADE VODA ZA PIĆE 8
2.3.1. Dezinfekcija 8
2.3.2. Filtracija 9
2.3.3. Koagulacija i flokulacija 9
2.3.4. Membranski procesi 10
2.3.5. Uklanjanje željeza, mangana, arsena i fluorida iz vode za piće 12
2.4. PET AMBALAŽA 12
2.4.1. Fizikalno-kemijska svojstva PET-a 12
2.4.2. Proizvodnja PET ambalaže 13
2.4.3. Zahtjevi legislative 14
2.5. ALKILFENOLI I FTALATI U FLAŠIRANOJ VODI 15
2.5.1. GC-MS metoda *17*
2.5.2. *Yeast estragon screen test (YES test)* *17*
2.5.3. *Tradescantia/micronuclei test* *18*
2.6. TOKSIČNOST ANTIMONA 19
2.6.1. Utjecaj vremena skladištenja na izdvajanje antimona 21
2.6.2. Utjecaj temperature na izdvajanje antimona 21
2.6.3. Utjecaj sunčeve svjetlosti na izdvajanje antimona, formaldehida i acetaldehida 22

3. ZAKLJUČAK 23

4. LITERATURA 25

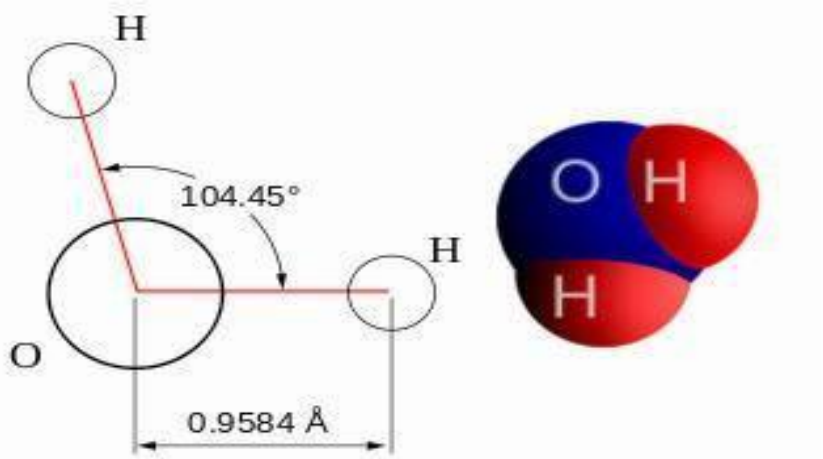
1. UVOD

Voda je od iznimne važnosti za čovjeka, njegov život i civilizaciju. Na žalost taj prirodni resurs nam je na raspolaganju u ograničenim količinama. Kroz povijest civilizacije su rasle i padale s vodom, stoga je i naša egzistencija usko povezana s količinom vode na Zemlji. Malo je reći koliko je nužno potrebna, ne samo čovjeku već i biljkama i životinjama. Osim za piće, voda se u modernom društvu koristi u domaćinstvu, u poljoprivredi za navodnjavanje, te u industrijskoj proizvodnji. Zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava sve više se koristi u industrijskim pogonima kao ogrijevni i rashladni medij. S obzirom na sve dobrobiti, osiguravanje dostatne količine i kvalitete vode predstavlja svjetski problem 21. stoljeća. Iako u prirodi postoji velika količina vode, samo mali dio te iste odgovara kriterijima zdravstveno ispravne. U svrhu tih kriterija dolazi do razvijanja procesa obrade voda kao što su: dezinfekcija, dekarbonizacija, flokulacija, filtracija, nanofiltracija, te u novije vrijeme reverzna osmoza. Tijekom vremena razvoja čovječanstva do izažaja dolazi i potreba za prikupljanjem, čuvanjem i transportom za ljudsku potrošnju. U samom početku za to su se koristile glinene posude, drvene bačve, ćupovi, amfore itd. S razvojem čovječanstva razvija se i proizvodnja ambalaže, te u vremenu u kojem živimo, punjenje vode u boce predstavlja iznimnu ekonomsku dobit. Voda se može puniti u boce različitih ambalažnih materijala, od kojih je danas najzastupljeniji PET (Polietilen-tereftalat). Pitanje koje se najčešće postavlja jest zdravstvena ispravnost i kvaliteta tako pakirane vode za piće. S obzirom na navedeno, cilj ovog završnog rada je prikupiti i obraditi dostupne podatke koji govore o utjecaju PET ambalaže na zdravstvenu ispravnost i kvalitetu vode za piće.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Opće karakteristike vode

Voda je bezbojna tekućina bez okusa i mirisa. U svojoj kemijskoj strukturi sadrži dva atoma vodika i jedan atom kisika, kemijskom formulom H_2O. Tetraedarske je strukture, odnosno kut između dvije -OH veze iznosi 104,5˚. Velika razlika u elektronegativnosti atoma vodika i kisika u molekuli čini molekulu vode izrazito polarnom. Taj dipolni karakter uvelike određuje sama svojstva vode. Kohezija kao svojstvo vode da stvara vodikove veze sa susjednim molekulama vode nastaje uslijed međusobnog privlačenja i usmjeravanja molekula, a rezultat je njenog dipolnog karaktera. Zahvaljujući tomu dolazi do asocijacije molekula vode odnosno do neprestanog pucanja i ponovnog oblikovanja u tekućem i krutom stanju. Također kohezivnost vode uvjetuje i njenu površinsku napetost, kapilarnost, visoku točku vrelišta, specifični toplinski kapacitet, te toplinu isparavanja (Mijatović i Matošić, Interna skripta, 2013.).



Slika 1. Prikaz molekule vode, izvor: http://kpv.rs/?p=2693 (preuzeto 29.06.2016.)

Specifični toplinski kapacitet mjera je za količinu topline koju tijelo mora primiti kako bi se temperatura tijela podigla za jedan stupanj. Promatrajući specifični toplinski kapacitet vode koji iznosi 4,18 kJ $kg^{-1}K^{-1}$ pri 20˚ C možemo zaključiti kako voda ima iznimno veliku vrijednost u odnosu na ostale kapljevine upravo zahvaljujući širenju vodikovih veza. Isto tako entalpije smrzavanja (334 kJ kg^{-1}) i isparavanja (2260 kJ kg^{-1}) čine je odličnim rashladnim i ogrijevnim medijem u industrijskim pogonima. Voda je ujedno i izolator ukoliko govorimo o čistoj vodi, čija električna provodljivost iznosi 0,042 μS/cm. Porastom koncentracije

otopljenih soli raste i njena provodljivost čime postaje znatno vodljivija. Električna vodljivost može nam odlično poslužiti kao pokazatelj ukupne koncentracije soli u vodi (Mijatović i Matošić, Interna skripta, 2013).

2.2. Voda za piće

Voda za piće od iznimne je važnosti i predstavlja veliki ekonomski resurs neke zemlje. Statistički gledano Hrvatska raspolaže vrlo velikim količinama, čak i mnogo većim od ostalih europskih zemalja. No, na žalost za razliku od ostalih zapadnoeuropskih zemalja sustav javne vodoopskrbe nam je na puno lošijem nivou. Razlog tomu su nedostatak sredstava, slaba naseljenost, te velika udaljenost nekih naselja (Mijatović i Matošić, Interna skripta, 2013.). Voda za piće s obzirom na područje nastanka dijeli se na:

- vodu za piće iz javnih vodoopskrbnih sustave
- prirodna mineralna voda
- izvorska voda
- stolna voda.

Voda za piće iz javnih vodoopskrbnih sustava potječe iz podzemnih ili površinskih vodotokova te su njena fizikalno-kemijska svojstva vrlo promjenjiva s obzirom da ovise o vanjskim faktorima kao što su temperatura, oborine i drugo. Promjenjivost fizikalno-kemijskih svojstava se izrazito odnosi na površinske i podzemne vode krških područja. Ukoliko dođe do značajnih promjena u tim svojstvima podliježe se raznim tehnologijama u svrhu uklanjanja istih. Što se tiče mikroorganizama uglavnom sadrže saprofitne, a rjeđe patogene mikroorganizme, no ukoliko su prisutne pristupa se procesima dezinfekcije (Pravilnik 48/2015). Isto tako propisano je da voda iz javnih vodoopskrbnih sustava ne smije imati okus i miris, a obojenje mora biti u granicama od najviše 20 mg/PtCo skale. Također smije sadržavati mutnoću od najviše 4 NTU (eng. *nephelometric turbidity units*), temperaturu do 25˚C, te ph vrijednost od 6,5 do 9,5. Maksimalno dozvoljene vrijednosti nekih spojeva:

- amonijak 0,5 mg/L
- nitrati 50 mg/L
- nitriti 0,5 mg/L
- kloridi 250 mg/L
- natrij 200 mg/L
- sulfati 250 mg/L

- željezo 0,2 mg/L
- mangan 0,05mg/L
- slobodni klor 0,5 mg/L
- arsen 10 μg/L
- te organske tvari (5 mg O_2/L kao utrošak $KMnO_4$).

Što se tiče ukupne tvrdoće, ne postoje propisane maksimalne koncentracije, no za električnu provodljivost propisano je maksimalno 2500 μS/cm (Pravilnik 47/08). Voda iz javnih vodoopskrbnih sustava ne smije sadržavati karakteristične predstavnike patogenih bakterija kao što su *Salmonella, Shigella, Vibrio cholerae, Pseudomonas aeruginosa*, čija je koncentracija ograničena na manje od 1 žive stanice po 1L. Voda iz ovih sustava ne mora biti potpuno sterilna, te se tako Pravilnikom dopušta sadržavanje maksimalno 20 živih bakterija po 1mL vode izraslih na kompletnoj podlozi pri 37˚C i 100 bakterija po 1mL izraslih na 22˚C, odnosno 1 L vode za piće smije sadržavati i do 100.000 živih bakterijskih stanica.

Prirodna mineralna voda potječe iz podzemnih ležišta koja su zaštićena od svakog onečišćenja, a dobiva se iz jednog ili više prirodnih ili bušenih izvora. Takva voda karakterističnih je organoleptičkih i fizikalno- kemijskih svojstava, te je bakteriološki ispravna. Na ljudski organizam djeluje blagotvorno i bogata je različitim karakterističnim sadržajem otopljenih mineralnih tvari. Za razliku od voda iz vodoopskrbnih sustava kod mineralnih voda nije dozvoljena nikakva kemijska obrada tehnološkim postupcima. Isključivo je dopušteno uklanjanje željeza aeracijom i taloženjem te obogaćivanje s CO_2 (Pravilnik 48/2015).

Izvorska voda također potječe iz podzemnih ležišta zaštićenih od svakog onečišćenja. Parametri sastava, temperature i ostali parametri moraju biti konstantni. Kao i kod minetralnih voda nije dozvoljena nikakva kemijska obrada tehnološkim postupcima.
Dopušteno je uklanjanje nestabilnih elemenata kao što su željezo ili sumporni spojevi dekantiranjem ili filtracijom uz prethodnu oksidaciju zrakom ili kisikom prilikom punjenja u boce. Kako bi vodu klasificirali kao izvorsku nužno je navesti hidrogeološka, fizikalna, kemijska i mikrobiološka ispitivanja (Pravilnik 48/2015).

Stolna voda proizvodi se iz vode za piće najčešće postupkom reverne osmoze s naknadnim

dodatkom dozvoljenih tvari. Takva voda je zdravstveno ispravna, a tvari se dodaju u svrhu poboljšanja organoleptičkih svojstava vode. Dozvoljeno je 10 tvari koje se mogu dodavati a to su: kalcijev karbonat, kalcijev klorid, natrijev fluorid, natrijev hidrogenkarbonat, natrijev karbonat, natrijev klorid, natrijev sulfat, magnezijev karbonat, magnezijev sulfat i ugljikov dioksid. Kod stavljanja stolne vode na tržište zabranjeno je na ambalaži ili deklaraciji stavljati oznake, crteže, slike ili bilo koje druge znakove koji mogu dovesti do miješanja stolne vode s prirodnim mineralnim ili izvorskom vodom, a posebno upotrebljavati riječi "mineralna voda", "mineral", "kiselica", "vrelo", "izvor" ili bilo koju izvedenicu tih riječi (Pravilnik 48/2015).



Slika 2. Porijeklo vode za piće (Štrkalj,Interna skripta, 2014.)

2.3. Tehnološki procesi obrade voda za piće

2.3.1. Dezinfekcija

Dezinfekciju voda provodimo u svrhu uništenja prenosnika zaraznih bolesti. Vodom se prenose razne bolesti kao što su: dizenterija, trbušni tifus, paratifus, kolera,infektivni hepatitis, poliomijelitis, tularemija i razni crijevni paraziti. Također se mogu prenositi stočne zarazne bolesti i jaja parazita od kojih osim životinja obolijevaju i ljudi. Takve bolesti se najčešće pojavljuju kao epidemije jer se izrazito lako i brzo šire, te se u vrlom kratkom vremenu javljaju kod sve većeg broja oboljelih. Kako bi došlo do pojavljivanja epidemije mora se ispuniti pet faktora (Mijatović i Matošić, Interna skripta, 2013).

Ti faktori su:

- izvor zaraze
- put prenošenja i širenja epidemije
- ulazna mjesta u organizam
- otpornost bakterija
- predispozicija organizma

Stoga je zadatak dezinfekcije inaktivacija bakterija, virusa i protozoa u cilju sprečavanja prenošenja bolesti putem vode, također uništenje patogene i fakultativno patogene asporogene mikroflore. Dezinfekciju možemo provesti na više načina, ali je jako bitno da se prilikom odabira bilo koje metode voda izbistri, odnosno da nema koloidnih čestica suspendiranih u vodi (Mijatović i Matošić, Interna skripta, 2013).

S obzirom na mehanizam djelovanja metode dezinfekcije vode mogu biti:

- termičke metode
- metode koje upotrebljavaju jaka oksidacijska sredstva (klor, ozon)
- oligodinamske metode (dezinfekcija srebrom)
- fizikalne metode (ultrazvuk, UV zračenje, ultrafiltracija).

Kod dezinfekcije prirodno mineralnih, prirodno izvorskih i stolnih voda jedino dopuštena kemijska dezinfekcija je ozonom uz par uvjeta. Maksimalno dopuštena koncentracija zaostalog otopljenog ozona u vodi smije iznositi 50 µg/L, također koncentracije zaostalog bromata i bromoforma ne smije prelaziti vrijednosti od 3µg/L i 1µg/L. Uz to na ambalaži uz

koncentraciju kationa i aniona mora biti naglašeno »voda podvrgnuta odobrenom postupku obrade zrakom obogaćenim ozonom« (pravilnik 48/2015).

2.3.2. Filtracija

Kako bi svi ostali tehnološki procesi koji slijede u obradi voda bili uspješno provedeni od iznimne je važnosti kvalitetno provesti filtraciju. To je postupak kojim se čvrste netopljive grubo dispergirane tvari u vodi izdvajaju iz vode prolazom kroz neki porozan materijal. Glavna uloga filtracije je zadržati onečišćenja iz vode. Ta onečišćenja mogu biti: grubo dispergirane tvari koje su prisutne u vodi, flokule nastale procesom flokulacijom, taloge nastale mekšanjem vode kemijskim taložnim sredstvima, taloge hidroksida nastalih uslijed uklanjanja željeza i mangana iz vode. (Mijatović i Matošić, Interna skripta, 2013).

S obzirom na princip djelovanja filtri se dijele na:

- Filtre koji se temelje na mehaničkom uklanjanju grubih čestica
- Filtre koji se temelje na taložnom djelovanju,
- Filtre koji se temelje na katalitičkoj i adsorptivnoj sposobnosti
- Filtre koji se temelje na kemijskom djelovanju
- Filtre koji se temelje na biološkom djelovanju.

A s obzirom na izvedbu mogu biti: brzi, spori, zatvoreni, otvoreni i samoperivi gravitacijski filtri. Za razliku od dezinfekcije, filtracija se smije provoditi u svim tipovima vode za piće u svrhu uklanjanja nestabilnih elemenata kao što su željezo i sumpor. Osim filtracije može se provesti i dekantiranje sa ili bez prethodno provedene oksigenacije.

2.3.3. Koagulacija i flokulacija

Procesima koagulacije i flokulacije iz vode se mogu ukloniti koloidne čestice. Ti se procesi odvijaju dodatkom sredstava za flokulaciju tzv. flokulanta, koji s koloidno dispergiranim česticama stvaraju veće aglomerate-flokule, koji se onda vrlo lako mogu ukloniti procesima kao što su sedimentacija, flotacija ili filtracija. Pod pojmom koagulacije smatra se proces destabilizacije koloidnih otopina na način da se pomoću viševalentnih kationa koji se vežu za koloidne čestice smanji ekektrostatsko odbijanja između čestica, odnosno da se neutralizira naboj na površini čestica. To je potrebno provesti brzo i uz snažno miješanje kako bi se viševalentni kationi ravnomjerno raspršili u suspenziji. Flokulacijom se tako neutralizirane čestice nakupljaju u veće tvoreći tvorevine koje se nazivaju flokule. Sama

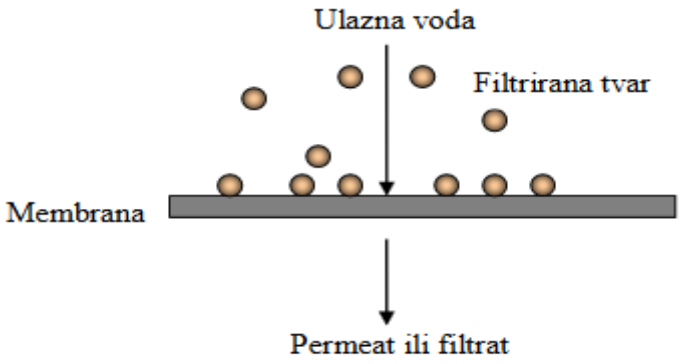
flokulacija je potpomognuta dodatkom flokulanata koji osim uloge da neutraliziraju čestice imaju i ulogu stvaranja taloga. Najčešće se upotrebljavaju anorganske soli aluminija i željeza, sintetski polielektroliti, te prirodna sredstva za flokulaciju. Ovi procesi vrše se isključivo za dobivanje stolnih voda kod obrade površinskih voda. Kod prirodnih izvorskih i mineralnih voda ovi postupci nisu dozvoljeni (Mijatović i Matošić, Interna skripta, 2013).

Tablica1. Faze koagulacije i flokulacije za anorganske flokulante (Mijatović i Matošić, Interna skripta, 2013)

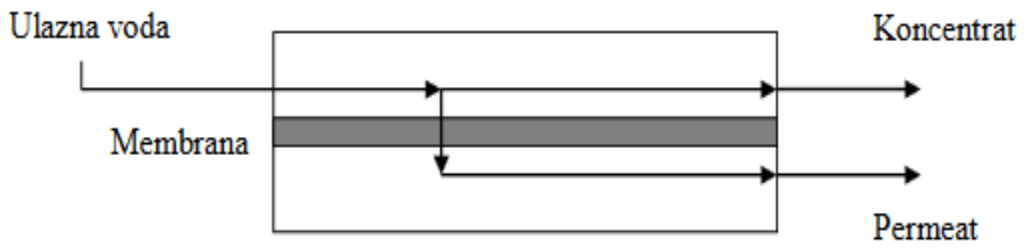
Faza	Mehanizam	Proces	Brzina reakcije
Dodatak flokulanta	Otapanje disocijacijom	Hidroliza	Trenutno
Destabilizacija koloida	Adsorpcija flokulanta na površinu koloida	Koagulacija	Vrlo brza
	Vezanje koloida unutar hidroksidnog taloga	Flokulacija	Brza
Transport	Stvaranje mikro-flokula Brownovim gibanjem	Perikinetička flokulacija	Brza
	Stvaranje makroflokula	Ortokinetička flokulacija	Spora

2.3.4. Membranski procesi

Princip rada membranskih procesa vrlo je jednostavan i temelji se na selektivnom propuštanju čestica. Samo odjeljivanje vrši se zbog međusobne razlike u veličini, obliku i kemijskoj strukturi čestica zbog kojih membrana jedne propušta bolje i lakše od drugih. Pokretačka sila koja razdvaja čestice uglavnom je razlika tlakova sa suprotnih strana membrane. Membranska filtracija može se provesti na dva načina, klasično tako da se sva količina vode pusti kroz membranu ili tangencijalno na način da se samo dio vode pusti kroz membranu odnosno filtar (Mijatović i Matošić, Interna skripta, 2013).



Slika 3. Klasična filtracija (eng. dead end filtration) (Mijatović i Matošić, Interna skripta, 2013)



Slika 4. Tangencijalna filtracija (eng. cross-flow filtration) (Mijatović i Matošić, Interna skripta, 2013)

Osim podjele prema količini vode koja se propušta, membranske procese možemo podijeliti i s obzirom na veličinu pora membrane. Slijed membranskih procesa od membrana s većim otvorom pora prema membranama manjih pora:

Mikrofiltracija > Ultrafiltracija > Nanofiltracija > Reverzna osmoza

Smanjenjem pora membrana povećava se radni tlak, a smanjuje fluks procesa.

Tablica 2. Različiti membranski procesi i njihova veličina pora, radni tlak i fluks (Mijatović i Matošić, Interna skripta, 2013)

Proces	Veličina pora (nm)	Tlak (bar)	Fluks (L m^{-2} h^{-1})
MF	> 100	0,1-2	> 50
UF	5-100	1-5	10-50
NF	1-5	5-20	1,4-12
RO	< 1	10-100	0,05-1,4

(MF- Mikrofiltracija, UF- Ultrafiltracija, NF- Nanofiltracija, RO- Reverzna osmoza)

S obzirom da se kod prirodnih mineralnih i izvorskih voda ne smiju uklanjati komponente koje su prirodno prisutne u vodi, membranski procesi nisu procesi koji se upotrebljavaju u obradi takvih voda. Izuzetak je proces mikrofiltracije koji se može koristiti u svrhu uklanjanja

nepoženjih mikroorganizama- bakterija iz prirodno izvorskih i mineralnih voda. Kod stolnih voda situacija je malo drukčija. Naime, membranski proces reverzne osmoze uvelike se koristi u desalinizaciji morske i bočate vode s ciljem dobivanja stolne vode. Desalinizacija bočate vode vrši se pri koncentracijama od 2-10g/L otopljenih tvari, a postupkom se po preporuci WHO (eng. *The World Health Organization*) treba ukloniti preko 90% početno prisutnih otopljenih tvari. Postupak je uspješno proveden ukoliko na kraju procesa ne zaostane više od 0,5 g/L otopljenih tvari. Za razliku od bočate vode, postupak desalinizacije morske vode koristi više radne tlakove (oko 60 bara). Razlog tome je veći osmotski tlak morske vode (za oko 25 bara u odnosu na bočatu vodu). S obzirom da morska voda sadrži 3-4%, odnosno 30-40 g/L soli, potrebno je po preporuci WHO koristiti membrane koje mogu izvršiti separaciju NaCl i do 99,3%. Stoga ukoliko uspješno izvršimo separaciju otopljenih tvari u skladu s preporukama WHO, iz morske i bočate vode možemo dobiti vodu za piće s oznakom stolna voda (Mijatović i Matošić, Interna skripta, 2013).

2.3.5. Uklanjanje željeza, mangana, arsena i fluorida iz vode za piće

Zemljina kora sadrži oko 4,7% željeza, 0,08% mangana, 0,00015% arsena i 0,0003% fluorida koji se raznim postupcima uklanjaju iz vode za piće. S obzirom da spojevi željeza i mangana uzrokuju zamućenja i potpomažu rast mikroorganizama u vodoopskrbnim sutavima (mikroorganizmi : *Crenothrix, Leptothrix, Siderocapsa, Thiobacillus, Ferrobacillus*) potrebno ih je eliminirati iz vode za piće. (Mijatović i Matošić, Interna skripta, 2013). Osim toga potrebno je ukloniti i arsen koji je izrazito otrovan i izaziva teška oboljenja. Ovi metali uklanjaju se kod svih tipova vode za piće isključivo obradom zrakom obogaćenim ozonom, u mjeri u kojoj tijekom obrade ne dolazi do promjene u sastavu aniona i kationa. Osim metala iz vode se uklanjanju i fluoridi aktivnim aluminijevim oksidom. Taj postupak također je odobren u obradi prirodnih izvorskih, prirodnih mineralnih i stolnih voda (Pravilnik 48/2015).

2.4. PET ambalaža

2.4.1. Fizikalno-kemijska svojstva PET-a

Poli(etilen-tereftalat), (PET) je termoplastični poliester vrlo visoke molekulske mase, visokog stupnja tališta (256-264˚C), izrazito visoke zaderne čvrstoće i izdržljivosti na savijanje. (Šercer, 2000). Karakterizira ga dobra savojna žilavost na temperaturama od -70˚C i odlično opiranje habanju. Zahvaljujući svojoj kemijskoj strukturi propusnost za vodenu paru, plinove i mirise je jako niska. Osim toga otporan je na razrijeđene kiseline i lužine, na razna

otapala, te na ulja i masti. Također posjeduje dobra izolacijska, električna i dielektrična svojstva. S obzirom da izdržava temperature iznad 100 °C ili ispod 0 °C spada u skupinu konstrukcijske/inženjerske plastike (Clagett, 1986). Sirovine koje se koriste za proizvodnju PET-a su zemni plin i nafta pri čemu se iz 1,9 kg nafte proizvede 1 kg PET-a (Radović i Milanović 2004).

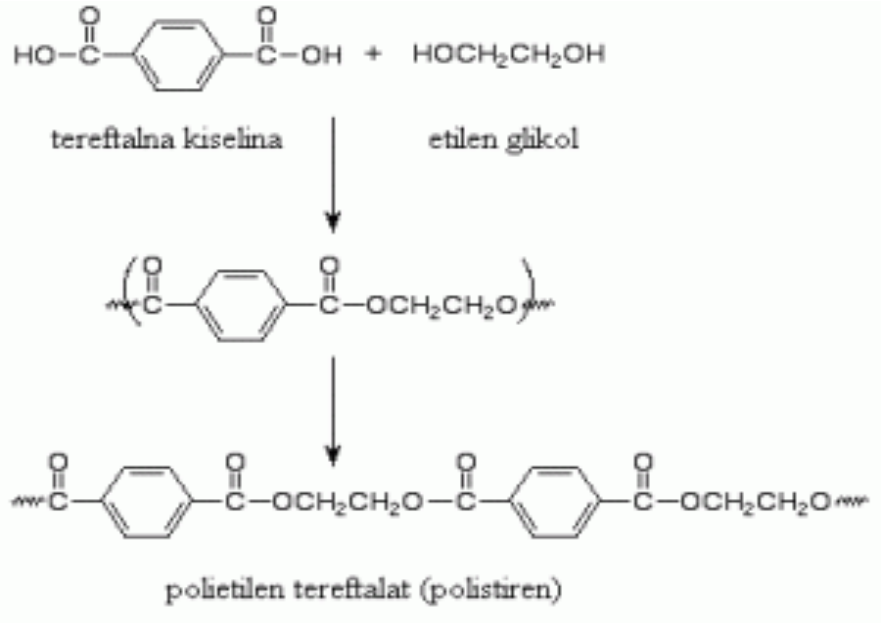
Tablica 3. Neka od bitnijih fizikalnih svojstava PET-a (Tehnička enciklopedija, 1986)

SVOJSTVO	JEDINICA	PET
Gustoća	g/cm^3	1,33
Rastezna čvrstoća	N/mm^2	72,5
Savojna žilavost	J/m	180
Modul elastičnosti	N/mm^2	3400
Tvrdoća (Shore)		B 145
Koeficijent toplinskog širenja	1/K	$7*10^{-5}$
Temperatura upotrebe	˚C	70/100
Temperatura staklišta	˚C	67-81
Temperatura topljenja	˚C	256-264

2.4.2. Proizvodnja PET ambalaže

PET se dobiva polikondenzacijom aromatskih dikarbonskih kiselina s diolima odnosno polikondezacijom estera tereftalne kiseline ili njenih derivata s etilen glikolom (Vujković i sur., 2007). Osnovne reakcije dobivanja PET-a su: reakcije direktne esterifikacije estera tereftalne kiseline s etilenglikolom i esterske izmjene dimetiltereftalata s etilenglikolom uz dodatak katalizatora kroz dvije faze. Ukoliko postoje zahtijevi za većom molekulskom masom PET-a primjenjuje se postupak polimerizacije u čvrstom stanju (eng.Solid State polimerization) (SSP). S obzirom na ove tri vrste reakcija polimerizacije koriste se 3 vrste monomera kao sirovine: etilenglikol, tereftalna kiselina i dimetil tereftalat (Janović, 2005). Najčešće se PET prerađuje postupcima ekstruzije, injektiranja i puhanja, a postoji i mogućnost preradbe drugim priznatim metodama (Vujković i sur., 2007). S obzirom na visoko molekularni sastav, PET ambalaža za hranu ima niski migracijski potencijal čime je izuzetno poželjan materijal za neposredan dodir s hranom. Naime, difuzijski koeficijent PET-

a je i do 100 puta niži nego kod ostalih polimernih materijala (ILSI 2000), stoga štetne tvari puno teže migriraju iz i u PET ambalažu što je ujedno i razlog visoke kemijske inertnosti PET-a. Uslijed razgradnje PET-a nastaju glavni degradacijski produkti: tereftalna kiselina, acetaldehid i ugljikov monoksid. Na tržištu je moguće pronaći dvije najzastupljenije kategorije PET-a i to PET za vlakna i PET za boce koji se međusobno razlikuju u molekulskoj masi i intrinzičnoj viskoznosti (IV) (Rieckmann i Völker 2003). Kod injektirane i puhane ambalaže različitih oblika i veličina (između ostalog i boce) za izradu koristi se amorfni PET. On je izrazito kristalno prozirne strukture, topljiv u fenolu, krezolu, tetrakloretanu i nitrobenzolu pri povišenim temperaturama. Zahvaljujući tomu PET ambalažu odlikuju izvrsna mehanička svojstva kao što su otpornost na tlak, žilavost i čvrstoća.



Slika 5. Reakcija polikondezacije PET-a, izvor: http://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/ambalazni-materijali (preuzeto 28.06.2016.)

2.4.3. Zahtjevi legislative

Vrlo stroge zahtjeve legislative potrebno je zadovoljiti u proizvodnji PET ambalaže za hranu. Moraju se zadovoljiti zahtjevi u pogledu čistoće i fizikalnih svojstva polaznih sirovina. Isto tako osim dobrih mehaničkih svojstava, PET boca za neposredan dodir s hranom mora zadovoljiti vrlo visoke kriterije zdravstvene ispravnosti. U tom pogledu gubitak arome, vode i CO_2 te migracija O_2 u sadržaj značajno ovise o barijernim svojstvima PET ambalaže i uvelike utječu na njenu kvalitetu. Prodiranje kisika u sadržaj potencijalno može uzrokovati promjene

kako u mikrobiološkim, tako i u organoleptičkim svojstvima hrane, uslijed čega može doći do oksidacije aroma te degradacije vitamina. PET ambalaža mora biti stakleno prozirna u amorfnom stanju pri čemu prosječna molekulska masa iznosi između 24000-36000 g/mol što odgovara intrinzičnoj viskoznosti (IV) između 0,75-1,00 dL/g dok IV standardne PET boce iznosi 0,85 dL/g (Rieckmann i Völker 2003). Neke od prednosti PET boca u odnosu na staklene boce su značajno manja masa, otpornost na udarce i prilagodljivost u transportu čime je PET idealan materijal za transport na velike udaljenosti i skladištenje (Radović i Milanović 2004).



Slika 6. Simbol i oznaka PET ambalaže, izvor: http://recikliraj.hr// (preuzeto 28.06.2016.)

2.5. Alkilfenoli i ftalati u flaširanoj vodi

S obzirom da alkilfenoli i ftalati izazivaju poremećaje endokrinog sustava, od iznimne je važnosti odrediti njihovu moguću prisutnost u flaširanoj vodi. Naime, komponente kao što su bisfenol A (BPA), tert-oktilfenol (tOP), nonilfenol (NP), dimetil ftalat (DMP), dietil ftalat (DEP), di-n-butil ftalat (DBP), butil benzil ftalat(BBP), di(2-etilheksil)ftalat (DEHP) i di(n-oktil)ftalat (DNOP) sastavni su dijelovi koji se koriste u proizvodnji PET ambalaže (Amiridou i Voutsa, 2010).

Bisfenol A (BPA) je monomer koji se koristi u proizvodnji polikarbonata i epoksi smola od kojih je velika količina proizvoda napravljena. Epoksi smole koriste se u proizvodnji unutarnjih premaza kod spremnika za vodu, cjevovoda, spremnika za vino itd. Polikarbonatna plastika koristi se u proizvodnji posuda za vodu, spremnika za mlijeko, posuda za spremanje odnosno skladištenje hrane te u proizvodnji dječjih bočica. Dokazano je kako uslijed nedovršene polimerizacije ovih proizvoda, te uslijed povišene temperature uzrokovane zagrijavanjem dolazi do izlučivanja nepolimeriziranih komponenti u hranu i piće. Također je dokazano kako BPA pokazuje izrazitu estrogensku aktivnost, te se smatra važnim organskim zagađivačem. Stoga je od iznimne važnosti odrediti njegovu prisutnost u flaširanoj vodi (Markey i sur., 2001). Maksimalna dozvoljena količina dnevnog unosa BPA postavljena od Europske komisije (EFSA, 2006) i od Američke agencije za zaštitu okoliša (EPA-e) iznosi 0,05 mg BPA/kg tjelesne težine/dan (U.S.EPA, 1998).

Nonilfenol (NP) je alkilfenolni spoj široko rasprostranjen u okolišu, rezultat tomu je korištenja nonilfenola u industriji. Koristi se kao poboljšivač polimerizacijskih svojstava epoksi smola, te za sušenje u industrijskim pogonima itd. Nonilfenol i oktilfenol su glavni metaboliti koji nastaju uslijed degradacije alkilfenol etoksilata (APEs), a koriste se kao neionski tenzidi u kemijskim agensima za čišćenje, sredstvima za dezinfekciju, te kao pesticidi. Akutne posljedice nonifenola su jako rijetke, a manifestiraju se pojavom iritacija pluća, kože, očiju i probavnog sustava (SEPA, eng. *Scottish Environment Protection Agency*, 2011). Kronične posljedice su češće i manifestiraju se poremećaji endokrinog sustava (PANNA, eng. *Pesticide Action Network North America*, 2011) . Od siječnja 2005. U Europi je ograničena prodaja i korištenje proizvoda koji sadrže više od 0,1% 4-nonilfenol etoksilata ili 4-nonilfenola (Europska komisija, 53/2003).

Ftalati su također sve prisutni zagađivači okoliša koji su zadnjih 50 godina vrlo rasprostranjeni. Koriste se prvenstveno kao plastifikatori, utječu na fleksibilnost, obradivost i izdržljivost polimera. Također se mogu pronaći u bojama, ljepilima, tintama i kozmetici. Ftalati nisu kemijski vezani za polimere, stoga slobodni mogu migrirati iz ambalaže ili prilikom procesa proizvodnje u hranu, pića i vodu za piće (Serôdio i Nogueira, 2006). Migriranje ftalata ubrzava se starenjem i pucanjem plastičnih proizvoda. S obzirom na negativno djelovanje ftalata na endokrini sustav, moguće je da posljednjih par desetljeća potpomažu nastajanju hormonalnih poremećaja kod životinja i ljudi (Harris i Sumpter,2001).

S obzirom na izrazito negativan utjecaj na endokrini sustav upravo su ove komponente redovito ispitivane u flaširanoj vodi. Neke od metoda, odnosno testova su GC-MS (eng. *gas chromatography-mas sspectrometry*, odnosno plinska kromatografija-masena spektrometrija) i *Yeast estragon screen* test. Isto tako vrše se i ispitivanja mutagenih odnosno kancerogenih komponenti koji migriraju iz PET ambalaže u vodu. Najpoznatiji test koji se pritom provodi jest *Tradescantia/micronuclei* test.

2.5.1. GC-MS metoda

Kod određivanja ftalata i alkilfenola, poželjna metoda određivanja njihove prisutnosti jest plinska kromatografija-masena spektrometrija. Plinska kromatografija spada u adsorpcijske kromatografije gdje je mobilna faza plin nositelj, a stacionarna faza kolona. Ovisno o polarnosti spojeva neki se brže, a neki sporije gibaju kroz kolonu. S obzirom na njihovo vrijeme izlaska iz kolone, odnosno ovisno o njihovim retencijskim vremenima spojeve lako možemo identificirati. Za razliku od plinske kromatografije, masenom spektrometrijom određujemo kvantitativno prethodno identificirane spojeve (Amiridou i Voutsa, 2010). Uspoređivanjem maksimalno dopuštenih količina s rezultatima dobivenih istraživanjem D. Armiridou i D. Voutsa tijekom 30 dana skladištenja, istraživane komponente bile su u dozvoljenim intervalima, odnosno bile su prisutne u niskim koncentracijama (Amiridou i Voutsa, 2010). Također flaširana voda koja je bila izložena lošijim uvjetima skladištenja (izloženost visokoj temperaturi i UV zračenju), nije pokazivala značajnije promjene koncentracija u odnosu na flaširanu vodu koja je bila skladištena pri standardnim uvjetima (Amiridou i Voutsa, 2010). Osim toga vrijeme skladištenja nije utjecalo na promjenu u koncentraciji ispitivanih komponenti (Amiridou i Voutsa, 2010).

2.5.2. Yeast estragon screen test (YES test)

Test se bazira na soju kvasca (*Saccharomyces cerevisiae*) koji sadrži ubačen ljudski receptor za estrogen alfa (hERα) gen i ekspresijski plazmid koji sadrži *reporter* gen lacZ, koji kodira enzim β-galaktozidazu pod kontrolom estrogen odgovarajućih elemenata (eng. *estrogen response elements*- ERE). Nakon aktivacije receptora i vezanja za ERE, β - galaktozidaze se aktivira. β-galaktozidazna aktivnost mjeri se promjenom u apsorbanciji pri valnim duljinama od 540 nm i 620 nm, a rezultat je cijepanje kromogenog supstrata, klorfenol crveno-β-D-galaktopiranozida (CPRG). Nakon izvršenog mjerenja dobivene rezultate potrebno je korigirati rezultatima slijepe probe, te kako bi dokazali valjanost testa potrebno je izvršiti pozitivnu kontrolu sa 17β- estradiolom i negativnu kontrolu sa progesteronom

(Routledge i Sumpter, 1996). Estrogeni učinak ispitivanih uzoraka izražava se kao relativna aktivnost estrogena (eng. *relative estrogenic activity*- REA), gdje se estrogenska aktivnost ispitivanih uzoraka uspoređuje sa estrogenskom aktivnošću otopine BPA. Prema istraživanju kojeg su proveli M. Wagner i J. Oehlmann, (2008)- više od pola uzoraka flaširane vode imalo je značajno povećanu estrogensku aktivnost. Povećana estrogenska aktivnost bila je prisutna samo u uzorcima vode pohranjene u PET i Tetra Pak ambalažu, dok kod uzoraka pohranjenih u staklo nije došlo do povećanja aktivnosti, odnosno estrogenska aktivnost bila je ispod limita detekcije. Raspon srednje estrogenske aktivnosti kod vode pohranjene u PET kretao se od 2,65-75,2ng/L. Hartmann i sur., (1998) predložili su maksimalno preporučenu dnevnu koncentraciju od 80-100 ng estrogena za odraslu osobu unešenu putem mliječnih proizvoda, koji su glavni izvor steroidnog estrogena. Uzmemo li srednju vrijednost raspona kojeg su dobili M. Wagner i J. Pehlmann, (2008) dolazimo do zaključka kako konzumacija tako flaširane vode veće od 3 L dnevno graniči sa maksimalno preporučenom. Također uzorak vode koji je pokazivao estrogensku aktivnost od 75,2 ng/L pri konzumaciji većoj od 1,4 L prekoračuje taj limit, te je onda upitno koliko je zdravstveno sigurno konzumirati tako flaširanu vodu u većim količinama. Ukoliko uzmemo u obzir dnevne preporuke za konzumaciju vode (oko 3L za muškarca i 2,2L za žene), dolazimo do zaključka kako uz konzumaciju mliječnih proizvoda unos estrogena se povećava preko 100% od maksimalno preporučenih vrijedosti .

2.5.3. Tradescantia/micronuclei test

Razlozi implementacije biljki u istraživanju mutagenosti su slijedeći:

1. biljke, kao i ljudi imaju eukariotsku stanicu
2. ciklus rasta im je vrlo kratak
3. genetska čistoća može biti očuvana tijekom istraživanja
4. genom biljaka sličan je uvelike ljudskom genomu
5. biljke i ljudi imaju sličan mehanizam mitoze

Tradescantia -biljka koja je rasprostranjena od Argentine do Kanade, u Europu je donešena tijekom 17. stoljeću kao ukrasna biljka. Osim dekorativne uloge, *Tradescantia* se već preko 50 godina koristi u identifikaciji mutagenih aktivnosti ksenobiotika. Upravo pomoću nje otkrivene su mutagene aktivnosti preko 160 različitih spojeva (Mišík i sur., 2013). Uslijed izlaganja ksenobioticima, mikronukleosi koji potječu od cijelog ili dijela kromosoma peludi mogu se pronaći u citoplazmi, a veličina im je smanjena toliko da nakon izlaganja iznosi 1/3-

1/5 početne vrijednosti. Pojavu tih čestica određujemo brojanjem pod mikroskopom. Istraživanje je potrebno provesti na najmanje 15 biljaka uslijed kontroliranih uvjeta. Uz to preporeučeno je vrijeme izlaganja od 10 do 24h (Fomin i Hafner, 1998). Velika prednost ove metode je ta, da cvijeće i pripremljeni uzorci mogu biti pohranjeni duže vrijeme ukoliko osiguramo odgovarajuće uvjete skladištenja. Također istraživanje nije nužno vršiti u laboratoriju, može se odraditi i izvan njega. Nedostatak ove metode javlja se uslijed velikog genetičkog oštećenja, gdje nam brojanje stanica ne predstavlja točnu informaciju kromosomalnih translokacija, invezija itd. Isto tako ukoliko ispitivanim uzorcima ne namjestimo pH, možemo dobiti lažno pozitivnu reakciju kao rezultat promjene ekstarcelularnog pH. Osim toga prije same metode potrebno je izmjeriti konduktivnost ispitivanog uzorka, koja utječe na rezultate testa dajući lažno pozitivan odgovor.

Biscardi i sur., (2003) brojali su mikronukleuse peludi koji su bili izloženi flaširanoj (PET ambalaža) vodi kroz 9 mjeseci. Nakon ekstrakcije krutog ostatka s acetonom i provedbom GC- MS analize, otkriven je DEHP nakon 9 mjeseci skladištenja. Tijekom 2. mjeseca skladištenja taj isti uzorak vode pokazivao je pozitivnu aktivnost. Tada su zaključili kako to može biti povezano s činjenicom da DEHP djeluje hepatokancerogeno ali ne i genotoksično. S obzirom da nema dovoljno podataka o toj povezanosti, zaključak treba uzeti s rezervom. Dobiveni rezultati bili su isti kao i rezultati dobiveni od tvrtke koja vrši punjenje vode u boce. Sukladno tomu došli su do zaključka kako je do kontaminacije moglo doći iz cjevovoda koji su se koristili za isporuku vode.

Bach i sur., (2013) nisu detektirali genotoksičnost u flaširanim gaziranim i ne gaziranim mineralnim voda. Provodili su mikronukleus testove na uzorcima vode koji su bili pohranjeni u bocama od PET ambalaže. Također ti isti uzorci bili su izloženi sunčevoj svjetlosti i visokim temperaturama u periodu od 2-10 dana. Dobiveni rezultati bili su negativni.

2.6. Toksičnost antimona

Vrlo male količine antimonovih spojeva koriste se u proizvodnji PET ambalaže. Naime, antimonov oksid obično se koristi kao katalizator reakcije polikondenzacije PET-a. Djeluje na način da se kemijskim vezama veže za polimere, pospješujući pritom smjer reakcije polikondenzacije u stranu nastajanja PET-a. Koncentracije antimonovog dioksida koje se pri tome koriste iznimno su male i iznose svega 200-300 ppm (eng. *parts per million*) PETRA, eng. *The PET Resin Association*, 2015).

Antimon (Sb) je metaloid koji se nalazi u petoj skupini periodnog sustava elemenata. U prirodi se može pronaći u Zemljinoj kori. Koncentracija antimona u kamenju može postići vrijednosti od 500 mg/kg. Vulkanske aktivnosti i erozija predstavljaju glavni prirodni izvor Sb. Uz napredne instrumentalne analize mogu se detektirati čak i tragovi antimona (Ohata i sur., 2000).

Toksičnost samog antimona ovisi o oksidacijskom stanju i o kemijskoj strukturi. Elementarni antimon je značajno toksičniji od njegovih soli. Spojevi trovalentnog antimona su 10 puta toksičniji od petovalentnih (Merian, 1991). Štoviše, postoji nekoliko toksikoloških podataka koji ukazuju na toksični učinak antimona na zdravlje ljudi. Anorganski spojevi trovalentnog antimona kao što su Sb(III) oksid i Sb(III) klorid, ukoliko se inhaliraju uzrokuju rak pluća ženskih štakora (Okamoto i sur., 1991). Niska izloženost nestabilnim Sb spojevima uzrokuje iritaciju gornjih dišnih puteva, upalu kože i rožnice, konjunktivitis, kao i curenje iz nosa i gastritis. Niska doza Sb (III) oksida uzrokuje glavobolju i vrtoglavicu. Kod većih doza, Sb(III) oksid uzrokuje akutno povraćanje i smrt u roku od svega nekoliko dana (Stemmer, 1976). S obirom da je na pokusnim životinjama dokazano kancerogeno djelovanje Sb(III) oksida, pretpostavlja se da isti učinak izaziva i kod ljudi. S obzirom na tu pretpostavku Međunarodna agencija za istraživanje rakova (IARC, eng. *The International Agency for Research on Cancer*) uvrstila je Sb(III) oksid u skupinu 2B kancerogenih tvari. Sb (V) ima nizak afinitet prema eritrocitima, dok Sb (III) ima veći i samim time se veže na crvene krvne stanice. Također se ireverzibilno veže na enzime koji u svojoj strukturi sadrže sulfhidrilne skupine (Garbos i sur., 2000). Nakupljanje Sb (III) spojeva javlja se uglavnom u jetri; njihov transport osiguran je od strane crvenih krvnih stanica, a iz organizma se izlučuje izmetom. Za razliku od toga, Sb(V) spojevi transportiraju se krvnom plazmom, a izlučuju urinom (Felicetti i sur., 1974).

Akutna toksičnost Sb manifestira se bolovima u trbuhu, povraćanjem, proljevom, dehidracijom, bolovima u mišićima, drhtanjem itd.

U slučaju dugotrajnog izlaganja niskim koncentracijama Sb može doći do srčanih komplikacija, pa čak i do iznenadne smrti (Brieger i sur., 1954). Kod ženske populacije uslijed kromiranja Sb, može doći do poremećaja u menstrualnom ciklusu, pa čak i do spontanog pobačaja (Belyaeva, 1967).

Prihvatljivi dnevni unos (TDI, eng. *The tolerable daily intake*) za Sb iznosi 6 mg /kg tjelesne težine. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO, eng *World Health Organization*),

maksimalna dopuštena koncentracija Sb u vodi za piće iznosi 20 μg/L (WHO/SDE/WSH/03.04/74). Europska komisija i Agencija za zaštitu okoliša propisuju puno strože vrijednosti maksimalo dopštene koncentacije Sb za prosječnog čovjeka. Sukladno tomu, zdravstveno granična vrijednost Sb u vodi za piće iznosi 5- 6 μg/L (Europska komisija, 98/83, 1998), (EPA 816-F-09-004, 2009).

2.6.1. Utjecaj vremena skladištenja na izdvajanje antimona

Koncentracija Sb u komercijalno dostupnim PET bocama kreće se između 80,6 i 352,7 mg/kg. Misund i suradnici odredili su 2013. godine 66 elemenata u flaširanoj vodi, te su ustvrdilii velike razlike u kemijskom sastavu različito ispitanih uzoraka. Koncentracija Sb kretala se u rasponu od 0,003 i 1,06 μg /L ,a prosječna koncentracija iznosila je 0,165 μg /L. Najveća koncentracija Sb zabilježen je kod uzoraka francuskog podrijetla (Misund i sur., 2013). Koncentracija Sb u nekarbonatnim uzorcima vode promatrana kao funkcija vremena skladištenja može se okarakterizirati krivuljom zasićenja (Keresztes i sur., 2009). Općenito, koncentracija Sb jedva da prelazi graničnu vrijednost zdravstveno ispravne vode za piće. Stoga u slučaju flaširane vode i vode punjene u recikliranoj PET ambalaži, pohranjenoj tijekom dugog vremenskog razdoblja, pod pravim uvjetima skladištenja, koncentracija Sb ostaje u granicama dozvoljenih vrijednosti (Tukur i sur., 2012), (Keresztes i sur., 2009).

2.6.2. Utjecaj temperature na izdvajanje antimona

Iako neki istraživači smatraju da je nepotrebno provoditi istraživanja flaširane vode pri povišenim temperaturama, drugi su primijetili kako voda može biti izložena ekstremnim temperaturama, koje prelaze 65 °C, što je slučaj kod automobila parkiranih na suncu , u garažama i drugim mjestima koja nisu opremljena klimatizacijskim sustavima (Greifenstein i sur., 2007). Uzimajući u obzir sve veću potrošnju flaširane vode i osjetljivost javnosti prema razgradnim produktima koji nastaju dezinfekcijom vode, čini se razumnim istražiti kratkoročni učinak povišene temperature na zdravstvenu ispravnost i kvalitetu flaširane vode.

Westerhoff i sur., (2008) istraživali su utjecaj temperature skladištenja (22-85 °C), pH(6,3-8,3), te utjecaj izloženost svjetlosti kroz 7 dana na kvalitetu i zdravstvenu ispravnost vode za piće skladištenu u PET ambalaži. Voda koja se uzorkovala potječe sa jugozapada Sjedinjenih Američkih Država s prosječnom koncentracijom Sb 0,195 ± 0,116 μg/L. Koncentracij Sb u flaširanoj vodi koje je bila pohranjena na 22°C tijekom 3 mjeseca porasla za 16% u prosjeku. Međutim, povećanje koncentracija Sb kod onih voda koje su u početku imale veću

konentraciju Sb, bila je značajno veća, od 25 do 35% po uzorku. Migracija Sb bila je izražajnija kod povišenih temperaturnih vrijednosti, a stopa migracije znatno se povećala pri temperaturama preko 60°C. Koncentracija Sb u uzorcima koji su bili skladišteni na temperaturama od 80°C, povećala se s 0,7 do 7 μg/L u 48 sata (Westerhoff i sur., 2008).

Reimann i sur., (2012) pokazali su kako se koncentracija Sb oko četiri puta povećava pri povišenim temperaturama (40-80°C) u odnosu na maksimalno dozvoljenu vrijednost. Pri temperaturi od 60°C koncentracija antimona doseže maksimalnu dozvoljenu vrijednost od 5 μg/L (Europska unija, 1998), a pri temperaturi od 80°C višestruko prekoračuje maksimalno dozvoljenu i iznosi 18 μg/L (povećanje koncentracije četiri puta u odnosu na maksimalno dozvoljenu). Hureiki i Mouneimne (2012) su za libanonske flaširane vode zabilježili vrijednosti od 5,5 μg/L Sb tijekom 544 dnevnog skladištenja na temperaturi od 45°C. Također, Rungchang i sur., (2013) preporučuju skladištenje vode kroz 72 h ispod 70°C kako bi se izbjegla koncentracija Sb u vodi koja izlazi iz intervalnog područja zdravstveno ispravne vode za piće.

2.6.3. Utjecaj sunčeve svjetlosti na izdvajanje antimona, formaldehida i acetaldehida

Istraživanjem utjecaja svjetlosti na migraciju kemijskih tvari iz PET-a u vodu pronađeni su formaldehid, acetaldehid i određena koncentracija Sb koja se povećavala tijekom desetodnevnog izlaganja suncu. Naime koncentracija Sb prije samog izlaganja sunčevoj svjetlosti iznosila je 0,7μg/L za negazirane i 1,1μg/L za gazirane uzorke vode. Nakon desetodnevnog izlaganja došlo je do povećanja koncentracija, kod negaziranih koncentracija se povećala 1,4 puta (koncentracija nakon 10 dana iznosila je 0,98μg/L), a kod gaziranih uzoraka vode 1,8 puta (koncentracija nakon 10 dana iznosila je 1,98μg/L). Veće povećanje koncentracije Sb kod gaziranih voda pripisuje se prisutnosti CO_2. Osim toga kod gaziranih voda došlo je samo do blagog povećanja koncentracije formaldehida. Budući da nisu pronađeni aldehidi u negaziranoj vodi, došlo se do zaključka kako izlaganje sunčevoj svjetlosti nema utjecaj na izlučivanja komponenata iz PET ambalaže u vodu (Bach i sur., 2014).

3. ZAKLJUČAK

Iako postoji mogućnost otpuštanja štetnih spojeva u vodu iz PET ambalaže (kao što su alkilfenoli, ftalati i antimon), opasnost za ljudsko zdravlje je minimalna. Iz dostupnih znanstvenih studija vidljivo je kako i nakon dužeg vremena skladištenja uz lošije uvjete kao što su visoka temperatura i sunčeva svjetlost ne dolazi do prekoračenja dozvoljenih koncentracijskih vrijednosti ftalata i alkilfenola. Kod antimona situacija je malo drugačija. Povećanje temperature negativno djeluje na izdvajanje antimona. Taj negativan učinak posebno je izražen pri temperaturama višim od 60˚C gdje mu koncentracija graniči s maksimalnom dozvoljenom, stoga bi bilo poželjno skladištiti flaširane vode pri temperaturama nižim od navedene. Određivanjem estrogenske aktivnosti komponenti iz PET ambalaže, aktivnost je bila povećana u odnosu na vodu pohranjenu u staklenoj ambalaži. Spoj koji je za to odgovoran je BPA. Iako pri malim količinama flaširana vode ne utječe značajno na hormonalni sustav, pri većim zdravstvena ispravnost tako flaširane vode je upitna. Stoga ukoliko se zbog stečenih navika i tempa života voda konzumira iz PET boca u velikim količinama, bilo bi poželjno PET zamijeniti staklom ili nekom drugom polimernom ambalažom koje je oslobođena BPA.

4. LITERATURA

1. Mijatović, M. Matošić, (2013), Tehnologija vode- Interna skripta, Prehrambeno biotehnološki fakultet, Zagreb
2. Pravilnik o mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama, (2015), *Narodne novine* 48/2015, Zagreb
3. Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, (2008), *Narodne novine* 47/08, Zagreb
4. Šercer M., Opsenica D., Barić G., (2000) Plastika i guma, Oporaba plastike i gume, Zagreb Mtg topograf: str. 42.
5. Clagett D. C. (1986), Engineering Plastics Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, H. F. Mark and J. I. Kroschwitz, New York Wiley. str. 94.
6. Radović, S., Milanović Z., (2004) "Razvoj odvojenoga sakupljanja i recikliranja ambalažnoga otpada od PET-a u Republici Hrvatskoj," Polimeri: Časopis za plastiku i gumu 25(1-2): 23-28.
7. Janović Z. (2005), Piroliza ugljikovodika i proizvodi etilena, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Zagreb, Hrvatsko društvo za goriva i maziva: str.291.
8. Vujković I., Galić K., Vereš, M., Plestenjak A., (2007), Ambalaža za pakiranje namirnica,Zagreb, Tectus.str. 209-212
9. ILSI, (2000), Report on Packaging Materials: 1. Polyethylene Terephthalate (PRT)
10. Rieckmann T., Völker S, (2003) Poly(ethylene Terephthalate): Polymerization – Mechanism, Catalysis, Kinetics, Mass Transfer and Reactor Design, Modern polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, Chichester, John Wiley & Sons Ltd: str.86-104.
11. Amiridou D., Voutsa D., (2010), Alkylphenols and phthalates in bottled waters, Journal of Hazardous Materials 185 (2011): str.281–286
12. Markey C.M., Michaelson C.L., Sonnenscheim C., Soto A.M., (2001), Alkylphenols and bisphenol A as environmental estrogens, in: M. Metzler (Ed.), The Handbook of Environmental Chemistry, vol. 3, Part L, Endocrine Disruptors, Part I, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, str. 131–153.
13. EFSA, (2006), Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food on a request from the commission related to 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A), EFSA-Q-2005-100, EFSA J. 428 (2006) 1–75.

14. U.S. Environmental Protection Agency, (EPA), (1998), Washington, DC.,Integrated Risk Information System (IRIS), Bisphenol A, (CASRN 80-05 7), <http://www.epa.gov/iris/subst/0356.htm>, Pristupljeno 28.06.2016.
15. Scottish Environment Protection Agency, (SEPA), (2011), Pristupljeno 28.06.2016.
16. Pesticide Action Network North America, (PANNA), (2011), Nonylphenol Etoxylates, Pristupljeno 28.06.2016.
17. European Commission, Directive 2003/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2003 amending for the 26th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement).
18. Serôdio P., Nogueira M.F., (2006), Considerations on ultra-trace analysis of phthalates in drinking water, Water Res. 40 (2006) 2572–2582.
19. Harris C.A., Sumpter J.P., (2001), The endocrine disrupting potential of phthalates, in: The Handbook of Environmental Chemistry, vol. 3, Part L, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, str. 169–200.
20. Routledge E.J., Sumpter J.P., (1996), Estrogenic activity of surfactants and some of their degradationproducts assessed using a recombinant yeast screen. Environ. Toxicol. Chem., 15: 241–248.
21. Wagner M., Oehlmann J., (2008), Endocrine disruptors in bottled mineral water: Total estrogenic activity in the E-screen. Journal of Steroid Biochemistry, 127: 128–135.
22. Hartmann S., Lacorn M., Steinhart H., (1998), Natural occurrence of steroid hormones in food, Food Chem 62:7-20
23. Mišík M., Pichler C., Rainer B., Nersesyan A., Knasmueller S., (2013), Micronucleus assay with tetrad cells of Tradescantia, In Genotoxicity Assessment, Methods in Molecular Biology, Dhawan A., Bajpayee M., Eds., Springer, New York, str. 405–415.
24. Fomin A., Hafner C., (1998), Evaluation of genotoxicity of emissions from municipal waste incinerators with Tradescantia-micronucleus bioassay (Trad-MCN), Mutat Res Genet Toxicol Environ Mutagen, 414: 139–148.
25. Biscardi D., Monarca S., De Fusco R., Senator F., Poli P., Buschini A., Rossi C., Zani C., (2003), Evaluation of the migration of mutagens/carcinogens from PET bottles into mineral water by Tradescantia/micronuclei test, comet assay on leukocytes and GC/MS, Sci. Total Environ., 302: 101–108.

26. Bach C., Dauchy X., Severin I., Muñoz J.F., Etienne S., Chagnon M.C., (2013), Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and potential toxicity. Food Chem., 139: 672–680.
27. Zheng J., Ohata M., Furuta N., (2000), Antimony speciation in environmental samples by using high-performance liquid chromatography coupled to inductively coupled plasma massspectrometry, Anal. Sci., 16: 75–80.
28. Merian E., (1991), Metals and Their Components in the Environment, 1st ed. VCH: Weinheim, Germany.
29. Kuroda K.G., Endo A., Okamoto A., Yoo Y.S., Huriguchi S., (1991), Genotoxicity of beryllium, gallium and antimony in short-term assays. Mutat. Res. Lett., 264: 163–170.
30. Stemmer K.L., (1976), Pharmacology and toxicology of heavy metals: Antimony, Pharmacol. Therapeut., 1: 157–160.
31. Garbos S., Bulska E., Hulanicki A., Fijalek Z., Soltyk K., (2000), Determination of total antimony and antimony (V) by inductively coupled plasma mass spectrometry after selective separation of antimony (III) by solvent extraction with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine, Spectrochim. Acta B, 55: 795–802.
32. Felicetti S.A., Thomas R.G., McClellan R.O., (1974), Metabolism of two valence states of inhaled antimony in hamsters, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 35: 292–300.
33. Brieger H., Semisch C.W., Stasney J., Piatnek DA., (1954), Industrial antimony poisoning, Ind. Med. Surg., 23: 521–523.
34. Belyaeva A.P., (1967), The effect of antimony on reproduction, Gig. Tr. Prof. Zabol., 11: 32.
35. WHO/SDE/WSH/03.04/74.,(2003), Antimony in drinking-water, Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality, http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antimony.pdf, Pristupljeno 28.06.2016.
36. EC 98/83/, (1998), Council Directive on the quality of water intended for human consumption, http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri, Pristupljeno 28.06.2016.
37. EPA 816-F-09-004, (2009), National Primary Drinking Water Regulations, http://www.epa.gov/ogwdw/consumer/pdf/mcl.pdf, Pristupljeno 28.06.2016.

38. The PET Resin Association, (PETRA), (2015), The Science Behind PET, New York, http://www.petresin.org/science_behindpet.asp, Pristupljeno 30.06.2016.
39. Misund A., Frengsta B., Siewers U., Reimann C., (1999), Variations of 66 elements in European bottled mineral waters, Sci. Total Environ., 243–244: 21–24.
40. Keresztes S., Tatár E., Czégény Z., Záray G., Mihucz V.G., (2013), Study on the leaching ofphthalates from polyethylene terephthalate bottles into mineral water, Sci. Total Environ., 458-460: 451–458.
41. Tukur A., Sharp L., Stern B., Tizaouic C., Benkreira H., (2012), PET bottle use patterns and antimony migration into bottled water and soft drinks: the case of British and Nigerian bottles, J. Environ. Monit., 14: 1236–1246.
42. Greifenstein M., White D.W., Stubner A., Hout J., Whelton A.J., (2007), Impact of temperature and storage duration on the chemical and odor quality of military packaged water in polyethylene terephthalate bottles, Sci. Total Environ., 456–457: 376–383.
43. Westerhoff P., Prapaipong P., Shock E., Hillaireau A., (2008), Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water, Water Res., 42: 551–556.
44. Reimann C., Birke M., Filzmoser P., (2012), Temperature-dependent leaching of chemical elements from mineral water bottle materials, Appl. Geochem., 27: 1492–1498.
45. Hureiki L., Youssef Mouneimne Y., (2012), Antimony release in PET bottled natural water in Lebanon, Water Sci. Tech., 12: 193–199.
46. Rungchang S., Numthuam S., Qiu X., Li Y., Satake T., (2013), Diffusion coefficient of antimony leaching from polyethylene terephthalate bottles into beverages, J. Food Eng., 115: 322–329.
47. Bach C., Dauchy X., Severin I., Muñoz J.F., Etienne S., Chagnon M.C., (2014), Effect of sunlight exposure on the release of intentionally and/or non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and in vitro toxicity, Food Chem., 162: 63–71.