

Kemijski aditivi prisutni u plastici

Zovko, Katarina

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:974323>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-12**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Zovko

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Zovko

KEMIJSKI ADITIVI PRISUTNI U PLASTICI

ZAVRŠNI RAD

Mentor: doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

dr. sc. Matija Cvetnić

Zagreb, rujan 2021.



Ovaj završni rad izrađen je u sklopu projekta „Primjena naprednih tehnologija obrade voda za uklanjanje mikroplastike“ (IP-2019-04-9661) Hrvatske zaklade za znanost na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

ZAHVALA

Zahvaljujem se svojoj mentorici, doc. dr. sc. Dajani Kučić Grgić na stručnim savjetima, pomoći i strpljenju pri izradi ovog završnog rada.

Također zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na velikoj podršci i razumijevanju tijekom dosadašnjeg studiranja.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Plastika	2
2.2. Vrste plastike	2
2.3. Aditivi.....	6
2.3.1. Punila.....	8
2.3.2. Stabilizatori.....	12
2.3.3. Antioksidansi.....	13
2.3.4. Bojila i pigmenti.....	15
2.3.5. Usporivači gorenja.....	16
3. PREGLEDNI DIO.....	19
3.1. Toksičnost	19
3.2. Utjecaj aditiva na organizme – ekotoksikološka ispitivanja	22
3.2.1. PBDE.....	22
3.2.2. Teški metali	25
4. ZAKLJUČAK.....	30
5. LITERATURA	31

SAŽETAK

Sve veću uporabu u svakodnevnom životu, plastika duguje svojim dobrim funkcionalnim svojstvima, jednostavnoj obradi i niskim troškovima proizvodnje. Pored niza dobrih svojstava, velike količine plastike predstavljaju značajne izazove jer završavaju nezbrinute u okolišu, gdje je posebno ugrožen vodeni okoliš. Tome ne ide u prilog iznimna otpornost na vanjske uvjete, složena razgradnja, te izdržljivost i dugotrajnost. Mnoge životinje hranu zamjenjuju plastičnim otpadom, čime plastika ulazi u hranidbeni lanac i time izravno prijete i ljudskom zdravlju. Stvar čini dodatno složenom razni aditivi koji se dodaju u svrhu modifikacije svojstava i jednostavnije obrade. Plastifikatori, punila, stabilizatori, usporivači gorenja i bojila samo su neki od primjera glavnih skupina aditiva. Iako je većina neophodna i iznimno korisna za primjenu i razvoj plastike, postoje i toksični aditivi koji su se sve do unazad par godina redovno dodavali plastici. Danas je njihovo korištenje i količina ograničena posebnim regulacijama i konvencijama, a svrstani su u skupine kao što su endokrini disruptori (ED) ili postojane organske onečišćujuće tvari (*eng. Persistent Organic Pollutants, POPs*). Za potpuno razumijevanje i osvješćivanje utjecaja aditiva i plastike na okoliš i organizme važna su ekotoksikološka istraživanja. Životinje su česti laboratorijski modeli kod takvih istraživanja, ali u novije vrijeme sve češće bivaju zamijenjeni matematičkim i simulacijskim modelima. U ovom radu dati će se pregledni dio o vrstama plastike i aditiva, te dosadašnja ekotoksikološka istraživanja provedena na aditivima polibromiranih difenil etera i teških metala.

Ključne riječi: Plastika; Kemijski aditivi; Ekotoksikološka ispitivanja

ABSTRACT

Increasing use in everyday life, plastic owes to its good functional properties, easy processing and low production costs. In addition to a number of good properties, large amounts of plastic pose significant challenges as they end up neglected in the environment, where the aquatic environment is particularly endangered. Exceptional resistance to external conditions, complex decomposition and durability do not alleviate the situation. Many animals replace food with plastic waste, so plastic enters the food chain and thus directly threatens human health. The situation is further complicated by various additives that are added for the purpose of modifying the properties and easier processing. Plasticizers, fillers, stabilizers, flame retardants and dyes are just some of the examples of the main groups of additives. Although most of them are necessary and extremely useful for the application and development of plastics, there are also toxic additives that have been regularly added to plastics until a few years ago. Today, their use and quantity is limited by special regulations and conventions, and they are classified into groups such as endocrine-disrupting-chemicals (EDCs) or persistent organic pollutants (POPs). Ecotoxicological studies are important for full understanding and awareness of the impact of additives and plastics on the environment and organisms. Animals are common laboratory models in such research, but nowadays they are increasingly being replaced by mathematical and simulation models. This study will provide an overview of the types of plastics and additives, and previous ecotoxicological studies conducted on additives of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and heavy metals.

Keywords: Plastics; Chemical additives; Ecotoxicology tests

1. UVOD

Plastika danas predstavlja jedan od najraširenijih materijala koji se koristi u svakodnevnom životu. Najčešće je to sintetska ili polusintetska organska smjesa velike molekulske mase i dugih lančastih polimernih lanaca. Uglavnom uključuje glavni organski lanac na koji su vezani bočni lanci i razne organske i anorganske tvari dodane u obliku aditiva, plastifikatora, punila, bojila, stabilizatora, itd. Plastika je sastavljena od elemenata kao što su ugljik, vodik, dušik, kisik, klor i brom [1]. Može se podijeliti u tri grupe s obzirom na fizičke karakteristike: termoseti (tvrda plastika koja se ne može ponovno taliti i preoblikovati), termoplastika (može se ponovno taliti i preoblikovati) i elastomeri (meka elastična plastika) [2].

Plastični proizvodi uključuju razne aditive koji poboljšavaju konačna svojstva plastike ovisno o zahtjevima ili pomažu u procesu proizvodnje [3]. Neki od njih su stabilizatori, antioksidansi, usporivači gorenja, plastifikatori, bojila i pigmenti, punila, ojačala i umreživala [3, 4]. Aditivi koji nisu kovaletno vezani za polimernu matricu, mogu se jednostavno odvojiti i isprati u okoliš tijekom same uporabe, a posebno prilikom neadekvatnog zbrinjavanja plastike [4]. Problem nastaje kad su takvi aditivi toksični, postojani i posjeduju bioakumulativna svojstva [4]. Iz tog razloga su označeni kao tvari posebno zabrinjavajućih svojstava (*eng. substances of very high concern, SVHC*) ili postojana organska onečišćivala [4].

Iznimno važno je razumijeti potencijalne toksične učinke i aditiva i plastike jer se gomilaju velike količine nezbrinute plastike u okolišu gdje se većina koristi jednokratno, što rezultira akumulacijom u tlu i vodama, a na kraju može završiti i u hranidbenom lancu [5-7]. Do toga dolazi jer i dalje nije razvijeno recikliranje u punoj mjeri. O tome nam govori činjenica da je 2018. godine od ukupno 350 milijuna tona proizvedene plastike reciklirano tek 9% [8]. Također gotovo 8 milijuna tona plastičnog otpada svake godine završi u rijekama i oceanima, a dio se razgradi na čestice mikroplastike koja lakše završi u našem hranidbenom lancu [8]. Recikliranje i odlaganje plastike dodatno otežavaju razni aditivi koji se u njoj nalaze. Postoje ozbiljni problemi povezani sa širokom upotrebom i lakom dostupnosti plastike koja ima negativne utjecaje na okoliš i čovjekovo zdravlje.

Cilj ovog rada je dati pregled vrsta plastike i aditiva, te ekotoksikoloških ispitivanja za određene toksične aditive, PBDE-ove i teške metale (Cd, Pb, Cu, Ag i Al).

2. OPĆI DIO

2.1. Plastika

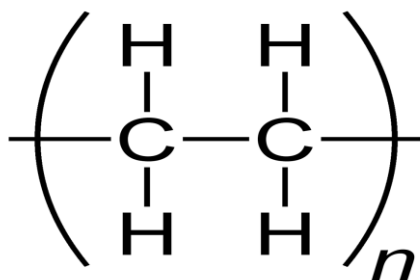
Uporaba plastike raste iz godine u godinu u svakom aspektu života i tehnologije, posebno zbog njezine mogućnosti oblikovanja u razne oblike i veličine [1]. Koristi se za proizvodnju medicinske opreme i pomagala, građevinskog materijala, električne i elektroničke opreme, tekstila, ambalaže, pri transportu, u kućanstvu [1,7].

Važno je napomenuti da plastični proizvodi najčešće sadrže razne aditive u svrhu poboljšanja svojstava [1]. Svoju raširenost plastika zahvaljuje čitavom nizu prednosti kao što su jednostavna prerada, jeftin proces proizvodnje, optička prozirnost, inertnost, izdržljivost, otpornost na kemikalije, koroziju, svjetlost i toplinu, električna i toplinska izolacija, duži životni vijek i mnogi drugi. U kojoj mjeri se koristi možda najbolje pokazuje podatak da je godišnja proizvodnja skočila sa 2 milijuna tona 1950.godine na čak 450 milijuna tona 2019.godine [1]. I dalje se u puno manjoj mjeri koristi bioplastika i biorazgradljiva plastika, čiji godišnji proizvedeni kapacitet iznosi 4 milijuna tona [1]. Najviše plastike se dobiva iz neobnovljivih izvora energije kao što je nafta, što predstavlja veliki problem za okoliš [1, 2].

2.2. Vrste plastike

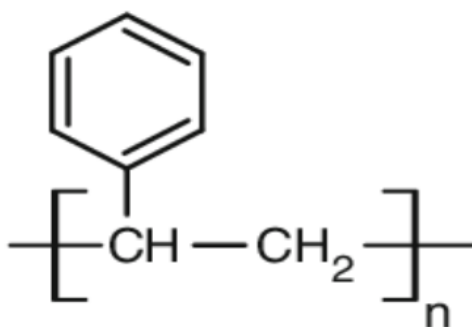
Već spomenute pozitivne strane plastike dovele su do njezine široke primjene. Tako i poznamo veliki broj vrsta, a najčešće korištene su polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), polistiren (PS), polipropilen (PP), poli(vinil-klorid) (PVC), polietilen tereftalat (PET), poli-amid (najlon), poli amid (PA), polilaktična kiselina (PLA), poliuretani (PU) [1, 5].

Polimerizacijom plinovitog monomera etilena dobiva se PE (slika 1.), jedan od najčešće korištenih ugljikovodičnih polimera, u obliku mekane plastike, kemijski vrlo stabilne i otporne [5, 9]. PE ima manju gustoću od vode, ali raznim procesima proizvodnje može se dobiti HDPE i LDPE. HDPE koristi se u proizvodnji čepova za boce, limenki, ambalaže (boce za deterdžent, ulje), a LDPE u proizvodnji plastičnih boca, vrećica, tkanine, namještaja, za izolaciju električnih kabela [5].



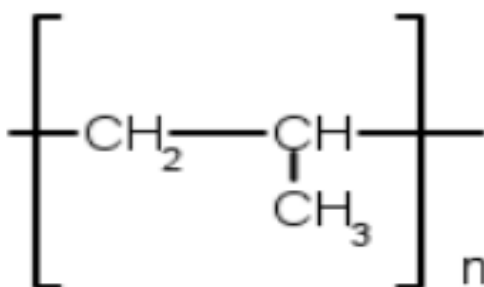
Slika 1. Ponavljajuća jedinica PE-a [10]

PS (slika 2.) se dobiva polimerizacijom tekućeg monomera stirena, a najviše se proizvodi oblikovani stiropor. Zbog svoje žilavosti i krhkosti pod utjecajem vanjske sile, njegove pjene se najčešće koriste za toplinsku izolaciju. Osim toga PS se koristi za proizvodnju CD-ova i DVD-ova, izolatora (toplinski, elektronički), kućišta za elektroničke uređaje, posuda za hranu i ambalažu [5].



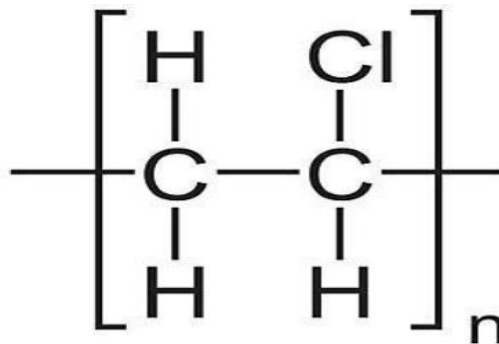
Slika 2. Ponavljajuća jedinica PS-a [11]

PP se dobiva polimerizacijom plina propana (slika 3.) na temperaturi između 45-808 °C u obliku vlakana. Zbog svoje niže gustoće pluta u vodi, stabilan je, otporan na kemikalije i podnosi visoke temperature. PP se koristi u proizvodnji kućanskih aparata, automobilskih rezervnih dijelova, ambalaža za hranu, umjetnih travnjaka, cijevi, čepova za boce i dr. [5, 12].



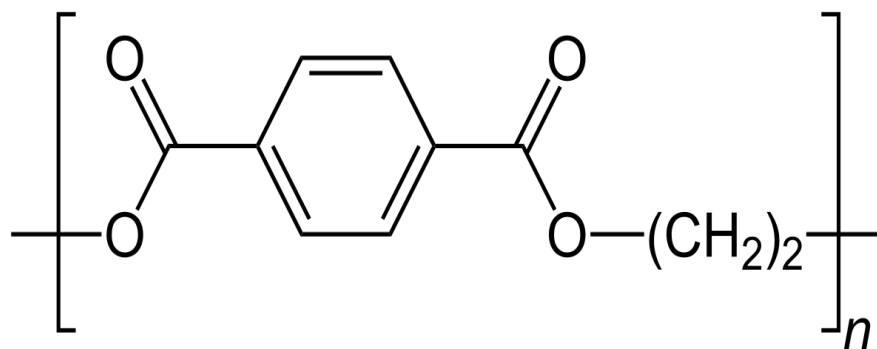
Slika 3. Ponavljajuća jedinica PP-a [13]

PVC (slika 4.), dobiva se od plina vinil klorida, a uz dodatak plastifikatora (najčešće ftalata) postaje elastičniji. Koristi se za izradu cijevi, vrata i prozora zbog svoje robusnosti i otpornosti na visoke temperature, a pronalazi svoje mjesto i u proizvodnji oluka, izolacijskih kabela, podova, obuće, raznih spremnika, ambalaže, itd. [5, 12]. Zagrijavanjem PVC-a otpuštaju se toksični kemijski spojevi, dioksini, pa se ne preporuča zagrijavati hranu iz PVC ambalaže.



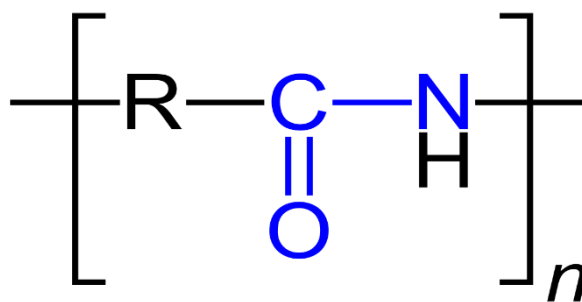
Slika 4. Ponavljajuća jedinica PVC-a [14]

Reakcijom tereftalne kiseline i etilen glikola dobiva se PET (slika 5.), koji je kemijski otporan, elastičan, stabilan u širokom temperaturnom intervalu, optički proziran, te male mase [5, 15]. Koristi se za proizvodnju ambalaže za hranu, boca za vodu i ostala pića (poznate PET boce), pakiranja za kozmetičke proizvode, itd.



Slika 5. Ponavljajuća jedinica PET-a [16]

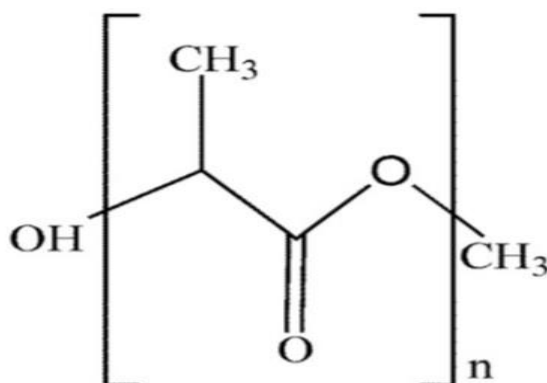
Ponavljajuća jedinica kod PA je amidna skupina (slika 6.), a dobiva se kondenzacijskom polimerizacijom dikarboksilne kiseline i diamino spojeva ili estera [17]. To je vrsta termoplastike koja se najviše koristi kao vruće rastaljeno ljepilo za povezivanje poroznih površina. Koristi se u tekstilnoj i automobilskoj industriji.



Slika 6. Ponavljajuća jedinica PA [18]

PLA (slika 7.) je najčešće korištena biorazgradljiva vrsta termoplastike, koja ima attribute kao PS, PP ili PE [8]. Dobiva se iz obnovljivih izvora energije kao što je kukuruzni škrob ili šećerna trska [8]. PLA se proizvodi procesima kondezacije i polimerizacije. Polimerizacija otvaranjem prstena uključuje metal kao katalizator i laktid za stvaranje većih molekula PLA. Ne sadrži nikakve tvari koje imaju kancerogene ili toksične učinke na ljudsko tijelo, a gorenjem se ne oslobađaju otrovne tvari. Iako je biorazgradljiva, potrebno je dosta vremena za razgradnju PLA zbog sporije difuzije vode u semikristalinični polimer. Za bržu razgradnju potrebni su kontrolirani uvjeti blago povišene temperature na oko 60°C [8].

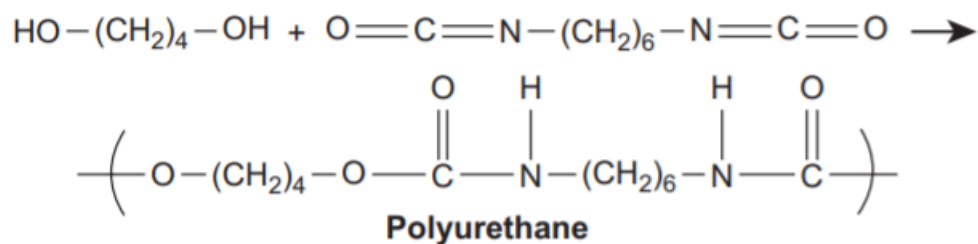
Zbog spomenutih razloga PLA sve više zamjenjuje konvencionalnu petrokemijsku plastiku i postaje vodeći biomaterijal za medicinske svrhe ali i mnoge druge. Prema podacima iz 2018. godine 70% PLA upotrijebljeno je za proizvodnju ambalaže [19].



Slika 7. Ponavljajuća jedinica PLA [19]

S obzirom na svoju jedinstvenu strukturu PU mogu biti u obliku termoseta i termoplastike [20]. Termoplastični PU elastomeri se dobivaju sintezom diizocijanata i diola, a PU termoseti

sintezom poliizocijanata i poliola (šećerni alkohol). Izocijanatna skupina ima nezasićene veze što je čini iznimno reaktivnom. U reakciji sa hidroksilnom skupinom daje PU (slika 8.). Općenito PU imaju dobra mehanička svojstva, stabilni su i biokompatibilni što im daje posebno mjesto u medicini. Zato se koriste za proizvodnju medicinskih uređaja kao što su elektrostimulator srca (eng. pacemaker), umjetno srce, kateteri, koštani presadci, ali i za zavoje za rane, ljepila za tkiva, vozila za dostavu lijekova, i mnoge druge.



Slika 8. Sinteza PU kondenzacijom 1,4-butandiola i heksametilen diizocijanata [20]

2.3. Aditivi

Dobiveni polimeri najčešće nisu prikladni za industrijsku upotrebu [3], stoga se dodaju razni aditivi i modifikatori za poboljšanje svojstava polimera [21]. U prvom redu aditivi se dodaju u svrhu proizvodnje i oblikovanja polimera s obzirom da većina polimera ima ograničenu termičku stabilnost. Dodatkom aditiva omogućuje se njihova prerada i povećana stabilnost u rastaljenom stanju, te postizanje veće čvrstoće i izdržljivosti u konačnici [3]. Nakon proizvodnje problem može predstavljati i skladištenje polimera na sobnoj temperaturi. Iz tog razloga se dodaju aditivi, stabilizatori, da se spriječi utjecaj kisika, ozona te drugih plinova prisutnih u zraku, koji mogu neželjeno utjecati na svojstva i strukturu materijala [21]. Primjerice ispušni plinovi iz industrijskog vozila, viličara, povezani su s problemima lošeg mirisa polipropilenskih proizvoda u kontaktu s hranom [21]. Drugi primjer je jačanje polimera staklenim vlaknima pri čemu je potrebno dodati sredstva za vlaženje da bi se uspješno spojili i dobili kompozitni materijali poboljšanih svojstava.

Dok su u prethodnim primjerima aditivi imali ključnu ulogu u procesima proizvodnje polimernih materijala, druga vrsta aditiva dodaje se radi poboljšanja svojstava već gotovih polimera [21]. Koriste se za poboljšanje vlačne čvrstoće, otpornosti na udarce, optičke bistroće, kemijske otpornosti, toplinske stabilnosti, otpornosti na vremenske uvjete, zadržavanja boje,

barijernih svojstava, mirisa, površinskog sjaja, kao usporivači gorenja i antistatici. Primjerice guma se dodaje za poboljšanje otpornosti na udarce.

Treća vrsta aditiva može biti bilo koji aditiv koji uklanja nedostatke prethodne dvije vrste [21]. Naprimjer plastifikatori su potrebni za proizvodnju fleksibilnog i elastičnog PVC-a. S druge strane neki od njih služe kao hrana za mnoge organizme kao što su plijesni i gljivice. Da bi se spriječilo stvaranje istih koristi se spomenuta treća vrsta aditiva.

S obzirom na funkciju postoji velik broj vrsta aditiva, a neki od njih prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Kemijski aditivi prisutni u plastici [3, 21, 22]

KEMIJSKI ADITIVI	Primjeri aditiva
Punila	kalcijev karbonat, dolomit, talk
Stabilizatori	sterički smetani amini (HALS), benzofenoni, benzotriazoli
Antioksidansi	ometani fenoli, esteri fosfita
Bojila i pigmenti	titanijev dioksid, čađa, grafit
Plastifikatori	dioktil ftalat, dinonil ftalat, esteri limunske kiseline
Maziva	masni alkoholi, amidi, masne kiseline, PE voskovi, parafin
Usporivači gorenja	aluminijev trihidrat, tetrabromobisfenol A (TBBPA), pentabromodifenil eter (PBDE)
Ojačala	staklena vlakna
Modifikatori površinskih svojstava	silani, stearinska kiselina
Umreživala	peroksidi, silani

Postoji par zahtjeva koje aditivi moraju ispuniti prije korištenja, a to su: učinkovitost u svojoj funkciji, stabilnost tijekom procesa prerade, isplativost, ne smiju biti toksični niti davati miris ili okus, ne smiju negativno utjecati na svojstva polimera [22].

2.3.1. Punila

Punila se koriste za poboljšanje termičkih, mehaničkih, optičkih, električnih i drugih važnih svojstava, smanjuju troškove proizvodnje i ubrzavaju cikluse oblikovanja polimera kao posljedica povećanja toplinske vodljivosti [23]. Moraju biti jednoliko dispergirani u polimernoj matrici da se osigura što bolja učinkovitost. Uobičajene karakteristike punila koje utječu na njihov odabir su oblik, veličina čestica, gustoća, površina i postojanje klastera (nakupina) [3]. Punila mogu biti mineralna, metalna, keramička, prirodna i obnovljiva, neki drugi polimer, te u plinovitom i kapljevitom stanju [24]. Najčešće se koriste organska i anorganska punila u obliku čvrstih čestica [25]. Zapravo može se reći da će se bilo koji aditiv dodan plastici ujedno ponašati i kao punilo, odnosno poboljšati mehanička ili neka druga svojstva [24].

Mineralna punila dodaju se termoplastici za poboljšanje svojstava i smanjenje troškova proizvodnje [3]. Potrebno je pažljivo izabrati pogodna punila za odgovarajući polimer za poboljšanje toplinske vodljivosti, otpornosti na udarce, stabilnosti, te smanjenje vremena potrebnog za oblikovanje. Za razliku od prirodnih, mineralna punila mogu se reciklirati više puta bez degradacije i mijenjanja svojstava [23]. Neki od najčešće korištenih punila su: kalcijev karbonat, dolomit, barijev sulfat, talk, tinjac, staklene perle, kaolinska glina, wollastonit [3].

Kalcijev karbonat se dosta koristi zbog svoje niske cijene, a osim što može biti sintetski, pronalazimo ga i u prirodnim izvorima kao što su kosti, vapnenac, školjke [3, 21]. Njegovim dodatkom postiže se visoka bjelina materijala, jednostavno se disperzira, netoksičan je, bez mirisa i okusa [25]. Zbog toga je dozvoljen u ambalaži koja ima doticaj s hranom. Često se koristi kod PVC-a kao akceptor kiseline i u polipropilenu kao punilo, gdje je površinski modificiran stearinskom ili izostearinskom kiselinom [21]. Povećava otpornost na udarce i poboljšava završnu obradu površine [3].

Osim kalcijevog karbonata postoje i ostala punila bazirana na ugljiku, primjerice čađa. Čađa ima ulogu zaštite materijala od UV zračenja dajući crnu boju materijalu i apsorbirajući štetno zračenje, zahvaljujući svojoj velikoj specifičnoj površini koja se mjeri u par desetaka do par stotina kvadratnih metara po gramu [21].

Dolomit je sličan kalcijevom karbonatu stoga se često koristi kao njegova zamjena [3].

Barijev sulfat je najgušći od svih mineralnih punila, a jedna od njegovih uloga je poboljšanje svojstava zvučne izolacije [3].

Bijel i mekan magnezijev hidrosilikat, poznatiji kao talk, važno je punilo čije čestice imaju ravan oblik, što povećava vrijednost talka kao punila [21, 24, 26]. Najviše se koristi kao punilo za PP i PE kopolimere, kao ojačalo, te u kombinaciji sa staklenim vlaknima [25]. Pored toga ima antiblokirajuća svojstva, a njihova uloga je smanjiti površinsku ljepljivost i kontaktnu površinu, te poboljšati obradu [27]. Postiže se idealan kompromis između stvaranja filma i antiblokirajućeg učinka [26]. Dodatkom talka smanjuje se udarna čvrstoća, a povećava Young-ov modul elastičnosti i savojna čvrstoća [25]. U određenim područjima može se pojaviti azbest u naslagama talka stoga je važna lokacija rudnika talka [21].

Tinjac, slojeviti silikat ili filosilikat [3], može varirati u boji, ali ima puno bolja fizička svojstva od talka u primjeni kao punilo [21]. Postoje mnogi oblici ovog široko rasprostranjenog minerala, a prirodno tanki listovi tinjca mogu se iskoristiti do raspona nano debljine. Dodaje se epoksidnoj i fenolnoj smoli za poboljšanje mehaničkih, termičkih i električnih svojstava [25]. PP u kombinaciji s tinjcem ima primjenu u automobilskoj industriji.

Najčešće staklene perle su soda-vapneno-borosilikatna mikrosfera čestica veličine 12–300 μm u obliku finog praha [3]. Koriste se za poboljšanje stabilnosti, udarne čvrstoće, glade površine, toplinske izolacije i lakše obradivosti.

Glina je još jedan materijal širokog spektra svojstava. Postaje sve važnija u nanokompozitima zbog svoje mogućnosti oblikovanja u nanočestice [21]. Kaolinska glina je prirodni aluminijski silikat koja poboljšava otpornost na udarce i električna svojstva [3]. Zahtijeva obradu površine radi lakše disperzije unutar materijala kojem se dodaje.

Wollastonit, kemijske formule $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ [25], je kalcijev silikat sličan kalcijevom karbonatu, osim što je više igličaste strukture [3]. Ima iznimno visoku točku taljenja od 1 540°C [25]. Kao punilo najčešće se dodaje PP-u, PA-u i PU, te za povećanje krutosti i savojne čvrstoće [25]. S obzirom da se teško raspršuje unutar polimera, najviše se koristi da uravnoteži troškove ojačavanja stakla [3].

Metalna punila kao što su aluminij, nikal, bakar i srebro koriste se za poboljšanje metalnih svojstava vodljive plastike, koja ima široku primjenu u električnoj i elektroničkoj industriji. Primjerice čestice srebra ili bakrena vlakna dodaju se za povećanje električne vodljivosti plastike, fini prah olova, cinka, kadmija, indija, molibdena, bronce i mjedi za zaštitni premaz i zaštitu od zračenja [3].

Staklena vlakna se osim kao ojačala koriste i kao punila, a imaju ulogu povećanja vlačne čvrstoće, otpornosti na udarce, modula savijanja, kemijske otpornosti, otpora puzanju [3]. Osnovna komponenta je silicijev dioksid (SiO_2) koji se dobiva iz običnog pijeska [28]. Pijesak sadrži nepravilne mreže silicijevih atoma povezani Si – O – Si vezama.

Svaki silicijev atom povezan je sa susjedna četiri atoma kisika, i svaki atom kisika povezan je s dva atoma silicija. Struktura stakla ne može se prikazati kemijskom formulom, ona predstavlja smjesu silicijevog dioksida s oksidima različitih metala koji se nalaze u različitim omjerima, te se dobiva na visokim temperaturama [28]. Ima nepravilnu strukturu bez sustavnog ponavljanja elemenata. Postoji više vrsta staklenih vlakana, a ime su dobili po svojim karakteristikama [28]:

- E – niska električna vodljivost
- S – velika čvrstoća
- C – visoka kemijska otpornost
- M – visoka elastičnost
- A – visok udio alkalijskih metala
- D – niska dielektrična konstanta,
- AR – visoka otpornost na alkalije

Mineralna punila i staklena vlakna predstavljaju 95% korištenih punila u industriji plastike [3].

Prirodna i obnovljiva punila imaju nižu gustoću od mineralnih, a njihova vlakna su građena od kokosa, lana, drveta, sisala i jute [23]. Kemijski sastav ove vrste punila čine celuloza i lignin. Zbog niske stabilnosti pri zagrijavanju i razgradnje lignina već pri 200°C na zraku, ova vrsta punila se manje koristi od ostalih. Osim toga sadrže visok i promjenjiv udio vode, a biljna vlakna su promjenjiva ovisno o vremenu i godišnjem dobu [24]. Prirodna vlakna ne mogu se jednostavno reciklirati zbog termičke nestabilnosti pri ekstrudiranju. Poznata primjena prirodnih punila je kod proizvodnje brodskih podova koji se dobivaju od PE-a ili PP-a i drvenog brašna, čime se postiže izgled drveta [24].

Punila veličine između 1 i 100 nanometara nazivaju se nano-punila [3]. Zbog svoje male veličine ne mijenjaju znatno masu i uspješno se raspršuju unutar polimerne matrice [25]. Zahtijevaju dobru disperziju jer su skloni stvaranju aglomerata. Koriste se za poboljšanje niza svojstava kao što su mehanička svojstva, abrazivna otpornost i otpornost na udarce, barijerna svojstva, termička otpornost, antistatička svojstva, antimikrobna svojstva, smanjenje zapaljivosti i toplinske ekspanzije [3, 25]. Neki od korištenih i komercijalno dostupnih punila su slojeviti silikati, čađa i ugljikove nanocjevčice [3, 25]. Montmorilonit (aluminijev silikat) je značajan po tome što bubri u vodi na način da molekule vode prožimaju njegove slojeve i odvajaju ih [25]. Kada se proizvode plastični nanokompoziti koristeći slojevite silikate, polimeri prodiru u te iste slojeve.

Slojeviti silikati se ponašaju kao UV-blokatori, povećavaju kemijsku otpornost, te štite slojeve pri doticaju s vodom [25]. Za usporedbu koliko su korisni nanokompoziti govori podatak da dodatak od 2-5 mas.% slojevitog silikata PA-u povećava vlačnu čvrstoću jednako kao 15 mas.% kratkih staklenih vlakana ili 30-40 mas.% konvencionalnih punila [25]. Promjer nanocjevčica je u pravilu manji od 100 nm, ali većina ima promjer svega nekoliko nanometara. Ugljikove nanocjevčice (*eng. carbon nano-tubes, CNT*) fokus su mnogih istraživanja, a koriste se za poboljšanje električne provodljivosti i mehaničkih svojstava za što je dovoljna tek mala količina [25]. To su cilindrične strukture sastavljene od jednoatomnih slojeva grafena pod određenim specifičnim kutom. Njihova struktura određuje kakva svojstva će pokazivati, metalna ili poluvodljiva. Ugljikove nanocjevčice podnose puno veća strujna opterećenja od bakrenih žica, a pokazuju i bolji omjer vlačne čvrstoće i gustoće nego željezo [25]. Plastični filmovi sa slojevima ugljikovih nanocjevčica imaju bolju električnu provodnost i sposobni su istovremeno se zagrijati. Negativna strana ugljikovih nanocjevčica je njihova toksičnost. Svojom izduženom strukturom dosta nalikuju na azbest, stoga se kemijskom obradom i skraćivanjem smanjuje toksični učinak [25].

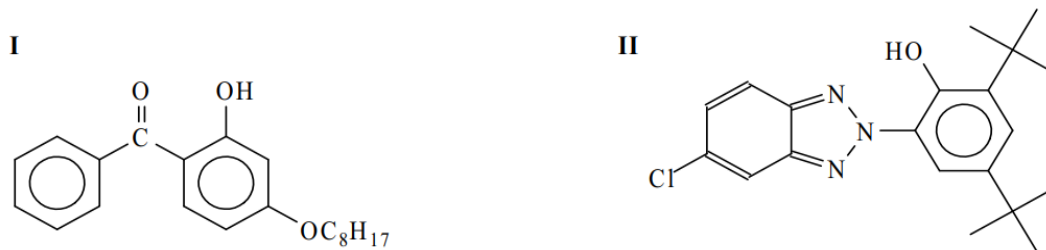
Svojstva plastike mogu se poboljšati dodatkom magnetskih, toplinskih i električnih vodljivih punila [25]. Razlikuju se u ovisnosti učinka o udjelu punila pri čemu magnetska i toplinska vodljivost disproportionalno ovise o udjelu volumena punila. S druge strane električna vodljivost pokazuje različit prag s obzirom na udio volumena punila, odnosno prekoračenjem tzv. praga perkolacije električni vodljive komponente dosežu svoju maksimalnu stabilnu vodljivost [25]. Ovaj učinak je uzrokovan stvaranjem kontinuirane mreže vodljivih putova od čestica punila koje se nalaze veoma blizu jedne drugima. Vrsta, količina i raspodjela punila u plastičnoj matrici ključni su čimbenici za svojstva obrade spojeva, te magnetska, električna i toplinska svojstva. Spojevi magnetskih svojstava od ekonomske važnosti su feriti (barijev i stroncijev ferit), te rijetki zemni magneti samarijski, SmCo, i neodimijski, NdFeB [25]. S obzirom na ovisnost magnetskih svojstava o orijentaciji čestica punila razlikujemo izotropna i anizotropna punila. Poželjne su plastične matrice niske viskoznosti, polukristalna termoplastika (PA i polibutilen tereftalat, PBT), i u nekim slučajevima termoseti otporni na visoke temperature. Električni vodljiva punila koriste se za zaštitu medicinske opreme, uređaja kao što su mobiteli i računala, te razna elektronika, od utjecaja elektromagnetskih polja. Grafit i čađa koriste se kao električni vodljivi antistatički aditivi, a metali kao što su bakar, aluminij, cink, srebro, imaju značajnu ulogu u zaštiti materijala od elektromagnetskih valova [25]. Velik broj aditiva istodobno poboljšava toplinska i električna svojstva (metali i čađa), a u svrhu poboljšanja isključivo toplinske vodljivosti dodaju se borov nitrid i aluminijev oksid.

2.3.2. Stabilizatori

Toplinski stabilizatori koriste se za povećanje toplinske stabilnosti polimera pri njihovoj obradi u rastaljenom stanju na način da smanjuju promjenu molekulske mase [21]. PVC-e i PP-e spadaju među toplinski najosjetljivije vrste plastike, ali i HDPE mijenja molekulsku masu tijekom zagrijavanja [21]. Tako se za PVC-e koristi niz toplinskih stabilizatora kao što su spojevi kositra i antimona, dvovalentni spojevi olova, mješavine kadmija i barija ili cinka i kalcija, i drugi. Proces toplinske stabilizacije PVC-a je složen zbog toga što se komercijalno koriste različite baze polimera, upotreba različitih plastifikatora znatno mijenja količinu i tip stabilizatora, uvjeti samog procesa obrade utječu na potrebu za stabilizatorom [21].

PP-e i HDPE ponašaju se različito pri toplinskoj obradi u rastaljenom stanju [21]. Dok se PP-e razgrađuje na spojeve manje molekulske mase, HDPE se umrežavanjem spaja u veće molekule. Zbog razlike u kemijskoj strukturi pokazuju različita toplinska ali i mnoga druga svojstva [21]. Kod PP-a doći će do pucanja ugljik-ugljik veze što se ubrzava porastom temperature, a kod točke tališta veze toliko brzo pucaju da polimer postaje vosak, tekućina ili čak plin. HDPE se ne razgrađuje kao PP-e, koji je destabiliziran metilnim skupinama, i puno je stabilniji pri zagrijavanju. No HDPE je podložan umrežavanju i stvaranju molekula većih molekulskih masa, zamjenom vodika sa novim ugljikovim lancima. Stoga se koriste toplinski stabilizatori za sprječavanje spomenutih procesa.

Postoje i svjetlosni stabilizatori koji imaju svrhu zaštite plastike od razgradnje uzrokovane izloženosti sunčevom svjetlu [3, 25]. Uključuju fotostabilizatore, UV stabilizatore i UV apsorbere [29]. Polimeri, koji sadrže kemijsku grupu spojeva kromofore, apsorbiraju UV zračenje valnih duljina 290 – 400 nm [29]. Zbog toga dolazi do pucanja veza i iniciranja radikalskih reakcija. Prisutnost UV zračenja povećava utjecaj plinova kao što su kisik i ozon na razgradnju površine polimera. Zbog svega toga dolazi do obezbojenja polimera, smanjenja njegove molekulske mase, krhkosti materijala, smanjenja vlačne, udarne i rastezne čvrstoće uz moguću konačnu degradaciju. Plastici se stoga dodaju odgovarajući pigmenti s UV zaštitnim efektima, kao što su bijeli pigmenti CaCO_3 i TiO_2 , te crna čađa [29]. Osnovna uloga UV apsorbera je apsorpcija UV zračenja i njegovo rasipanje u obliku topline reverzibilnim intramolekulskim prijenosom protona. Najučinkovitiji UV apsorberi su benzofenoni i benzotriazoli [30], čija je struktura prikazana na slici 9., a pored njih koriste se oksanilidi i hidroksifenil–benzotriazoli [29].

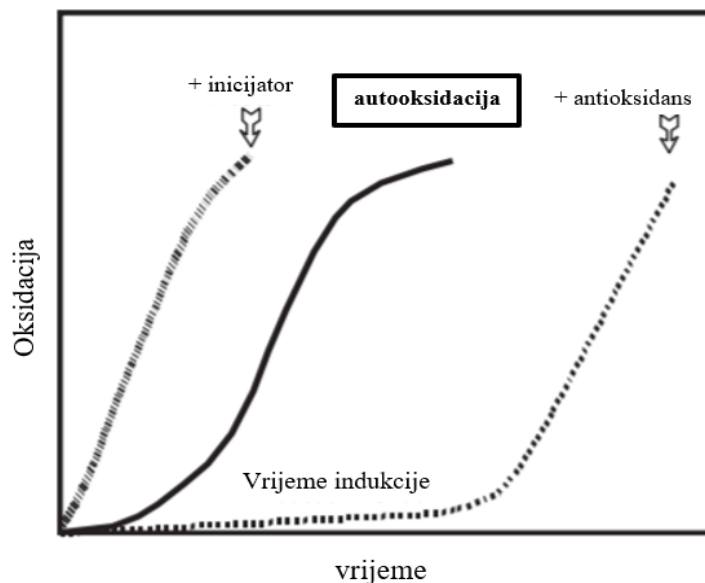


Slika 9. Strukture najučinkovitijih UV apsorbera; (I) 2–hidroksi oktiloksifenil fenil keton, (II) 2,4–bis(tert–butil)–6–(5–kloro(2–hidrobenzotriazol–2–il))fenol [30]

Sterički smetani amini (*eng. Hindered Amine Light Stabilizer, HALS*), koriste se za sprječavanje degradacije polimera kod kojih već postoje slobodni radikali [29]. Iako ne apsorbiraju UV zračenje, pokazali su se kao uspješni svjetlosni stabilizatori kod velikog broja polimera sa različitim primjenama uključujući PS, poliolefine, akrilonitril–butadien–stiren (ABS), stiren–akrilonitril (SAN), PA, poliacetale [29].

2.3.3. Antioksidansi

Razni vanjski utjecaji (toplina, UV zračenje) dovode do stvaranja slobodnih radikala unutar polimera [29]. Slobodni radikali reagiraju s molekulama kisika iz zraka, a proces je poznat pod nazivom autokatalitička oksidacija ili autooksidacija [22, 29]. Prisutni radikali predstavljaju problem jer mogu dovesti do razgradnje polimera. Primjerice PP je vrlo osjetljiv na oksidaciju i stoga se ne može obraditi bez dodatka odgovarajućeg antioksidansa [22]. HDPE manje je osjetljiv na oksidaciju od PP-a i potrebne su manje koncentracije antioksidansa, dok je LDPE stabilniji i u nekim slučajevima može se koristiti bez dodatka antioksidansa [22]. U svrhu sprječavanja autooksidacije plastici se dodaju antioksidansi koji mogu djelovati na dva načina, usporiti je ili zaustaviti. Na slici 10. prikazano je kako prisutnost antioksidansa produžuje vrijeme indukcije i usporava proces autooksidacije. Autooksidacija je lančana reakcija potaknuta slobodnim radikalima i sastoji se od tri faze; inicijacije, propagacije i terminacije [22]. Do inicijacije dolazi utjecajem svjetlosti, topline ili mehaničkog naprezanja pri čemu dolazi do stvaranja makroalkilnih polimernih radikala. U fazi propagacije dolazi do brze reakcije između kisika i prisutnih polimernih alkilnih radikala, te nastaju makroalkilni peroksi radikali. Istovremeno dolazi do izdvajanja vodika iz drugih makromolekula koji s prisutnim radikalima daju hidroperokside, prvi produkt lančanog oksidacijskog procesa.



Slika 10. Utjecaj inicijatora i antioksidansa na reakciju autooksidacije [22]

Hidroperoksidi se pod utjecajem topline, svjetlosti ili metalnih iona homolitički cijepaju dajući alkoksil- i hidroksil-makroradikale. Nastali radikali ponovno mogu primiti vodikove atome iz drugih makromolekula i time se nastavlja lančana reakcija i rast makroalkil radikala. Konačno faza terminacije predstavlja završetak reakcije autooksidacije disproporcioniranjem ili međusobnom reakcijom radikala. Vrsta završne reakcije ovisi o strukturi polimera i koncentraciji kisika.

Sve ove promjene u makromolekularnoj strukturi dovode do pogoršanja mehaničkih svojstava i promjena u površinskom izgledu, te u konačnici utječu na životni ciklus plastike. Negativan utjecaj kisika znatno povećavaju sunčeva svjetlost, toplina, mehanička naprezanja, ozon, nečistoće prisutne u atmosferi, voda, itd. [22].

Antioksidanse možemo podijeliti u dvije grupe s obzirom na način djelovanja, na primarne i sekundarne [22, 29]. Primarni antioksidansi djeluju na način da prekidaju primarni ciklus oksidacije, uklanjajući radikale [22]. Mogu biti donori elektrona ili vodikovih atoma, i pri tome reduciraju radikale iz $ROO\cdot$ u $ROOH$. Važni komercijalni donorski antioksidansi su ometani fenoli i aromatski amini. Akceptorski antioksidansi oksidiraju alkil radikale u stehiometrijskoj reakciji, pri čemu se radikali uklanjaju iz procesa autooksidacije. Kinoni i stabilni slobodni radikali primjeri su ove vrste primarnih antioksidansa, a pokazuju se uspješnim u uklanjanju alkilnih radikala [22]. S druge strane sekundarni antioksidansi djeluju na način da prekidaju sekundarni ciklus oksidacije, tj. sprječavaju ili inhibiraju stvaranje slobodnih radikala.

Najpoznatiji mehanizam je neradikalna razgradnja hidroperoksida uz pomoć estera fosfita ili spojeva koji sadrže sumpor [22].

2.3.4. Bojila i pigmenti

Pigmenti su fino oblikovane čestice krutina, koje su najčešće netopive u otapalima i polimerima, a dodaju se za formulaciju boje [22, 31]. Disperzirani unutar plastike, raspršuju ili apsorbiraju svjetlost koja zatim dolazi u interakciju s česticama pigmenata, te emitiraju boju. Pigmenti mijenjaju reflektiranu ili propuštenu svjetlost kroz selektivnu apsorpciju materijala [32]. Boja ovisi o izvoru svjetlosti kao i o količini svjetlosti koju su čestice apsorbirale odnosno raspršile. Pigmenti mogu biti bijeli, crni, obojeni ili s posebnim efektima. Kao aditivi za plastiku najviše se koriste bijeli pigmenti (68%), zatim crni (20%), te obojeni (12%) [22]. Možemo ih podijeliti na organske i anorganske pigmente. Anorganske pigmente karakteriziraju veće čestice od organskih, lakše se raspršuju unutar plastike, neprozirni su. Također imaju dobru otpornost na svjetlost, postojanost na vremenske uvjete, razna otapala i boje i kemijsku otpornost. Neki od obojenih anorganskih pigmenata su kromati, metalni oksidi, sulfidi, selenidi uključujući kobaltno plavu, ultramarinsko plavu, željeznu plavu, bizmut vanadat žutu, kromovu žutu, željezno crvenilo ili željezno oksidna crvena, kadmijevu crvenu, kromovu zelenu i mnoge druge [33]. Najviše korišteni bijeli anorganski pigmenti su titanijev dioksid, čija je godišnja proizvodnja oko 1,1 milijuna tona, i litopon (ZnS i $BaSO_4$) [22]. Anatas i rutil su dvije kristalne modifikacije titanijevog dioksida koje se koriste kod plastike. Anatas je mekši oblik i koristi se u tekstilnoj industriji kod pređenja vlakana, a rutil je češći oblik TiO_2 , koji zbog većeg indeksa loma, bolje raspršuje svjetlost osiguravajući veću bjelinu i neprozirnost. Osim toga rutil je i stabilniji oblik titanijevog dioksida, te je manja vjerojatnost da će katalizirati fotodegradaciju. Crni anorganski pigmenti koji se dodaju plastici su čađa, grafit i željezni oksid poznatiji kao željezno crnilo [22]. Željezno crnilo ima ograničenu primjenu jer oksidira zagrijavanjem i mijenja boju preko smeđe do crvene i slabiji je pigment. Čađa se najviše koristi kao ojačalo u proizvodnji gume, a pored toga daje crnu boju materijalu i već spomenutu zaštitu od UV zračenja. Apsorbira vidljivu svjetlost, ultraljubičasto i infracrveno zračenje. Tonovi i podtonovi ovise o svojstvima čađe i o samoj kvaliteti disperzije svjetlosti koja ima najveću ulogu.

Postoje određena ograničenja kod upotrebe anorganskih pigmenata, s obzirom da su neki od njih toksični i štetni za okoliš. Ograničenja se posebno odnose na plastiku koja je u kontaktu s hranom kao i ona koja se koristi za izradu dječjih igračaka.

Tako je došlo do pada potrošnje pigmenata olovnog kromata, molibdata i kadmija zbog opasnosti za okoliš ispuštajući teške metale i druge opasne tvari koje sadrže [22].

U skupinu organskih pigmenata ubrajaju se azo-pigmenti (monoazo-pigmenti, diazo-pigmenti, azo-kondezacijski pigmenti) i policiklički pigmenti (ftalocijanin, antrakinon) [22]. Posebna skupina atoma, kromofori, zaslužna je za njihovu boju, a jedan od važnijih je azo kromofor (-N=N-) [33]. Za organske boje karakteristične su izmjenične dvostruke veze, konjugirani sustav [22, 33]. Dostupni π -elektroni benzenoidnog kostura slabije su vezani i lakše mogu prelaziti između dostupnih molekulskih orbitala apsorbirajući svjetlost određenih valnih duljina, čime omogućuju stvaranje boje [33].

Sigurnost organskih pigmenata ovisi o njihovoj stabilnosti pri zagrijavanju i uvjetima na kojima su izloženi. Primjerice diazo-pigmenti se raspadaju zagrijavanjem na temperaturu višu od 200 °C, a na temperaturama višim od 240 °C stvaraju 3,3 diklorobenzidin koji je kancerogen [22]. Zbog toga se ne preporučuje njihovo korištenje na temperaturama višim od 220 °C. Može se koristiti kod proizvodnje PVC-a i PE-a, ali ne i kod PP-a koji zahtjeva više temperature prilikom obrade.

Bojilo je topljivi aditiv koji se također dodaje za postizanje određene boje materijala [32], a njegov dodatak plastici daje rezultat lijepe prozirne boje [22]. Za razliku od pigmenata, bojila apsorbiraju svjetlost određenih valnih duljina bez da je raspršuju [21]. Iako imaju slabu postojanost i ograničenu toplinsku stabilnost, bolje zadržavaju boju od pigmenata [34]. Prilikom izlaganja plastike Sunčevoj svjetlosti blijedi boja na površini, ali ostaje sačuvana u unutrašnjosti kao i prozirnost [34]. Topljivost bojila može imati ograničenja, zato je važno postići stabilnost i postojanost istih kako ne bi došlo do migracije boje [22].

Bojila se mogu podijeliti prema porijeklu (prirodna i umjetna), svojstvima bojanja (bojila topljiva u vodi, bojila netopljiva u vodi, bojila topljiva u alkoholu, bojila koja se grade na vlaknu) i prema kemijskoj građi (azo-bojila, nitrozo-bojila, nitro-bojila, itd.) [35].

Primjer upotrebe bojila su stražnja zaustavna svjetla automobila, plastične boce, prozirni dijelovi kućanskih aparata, građevinski krovni materijali [22].

2.3.5. Usporivači gorenja

Jedna od negativnih strana plastike je njezina zapaljivost na višim temperaturama pri čemu se oslobađa veća količina topline [22].

Zbog toga je skupina aditiva, usporivači gorenja, vrlo važna. Ovisno o području primjene plastike, dodaju se različite vrste usporivača gorenja. Četiri područja u kojima se najviše koriste usporivači gorenja su: elektrotehnika i elektronika, građevinarstvo, prijevoz i namještaj [22].

U kombinaciji se koriste primarni i sekundarni usporivači gorenja koji djeluju sinergijski. Iako su za određene namjene dovoljni primarni usporivači gorenja, često im se dodaju sekundarni, koji povećavaju zaštitu i utjecaj.

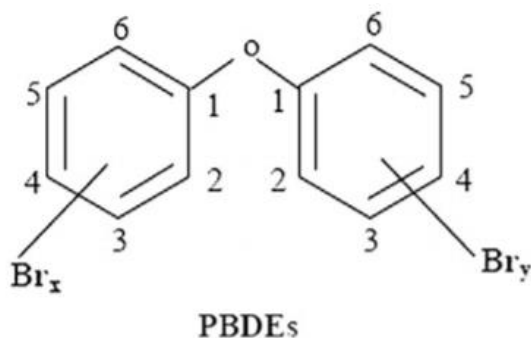
Aditivni usporivači gorenja fizički se miješaju s plastikom, ali ne stvaraju kemijske veze, dok reaktivni usporivači gorenja postaju sastavni dio plastike kemijski reagirajući i stvarajući s njom veze [22]. Reaktivni usporivači imaju prednost jer manje utječu na pogoršanje mehaničkih svojstava i trajniji su, odnosno ne oslobađaju se u okoliš kao aditivni. Tako je korištenje reaktivnog tetrabromobisfenola A (TBBPA) kod elektroničkih uređaja kao sastavni dio njihove unutrašnje podloge sigurnije od aditivnih vrsta koje se dodaju u plastično kućište elektroničkih uređaja. Reaktivni TBBPA stvara kemijske veze sa podlogom smanjujući mogućnost istjecanja u okoliš i štiteći uređaj od unutrašnjeg zapaljenja [36].

Kako bi se utvrdili odgovarajući usporivači gorenja za određene vrste plastike i primjene, potrebno je provesti testove gorenja [22]. Testovi gorenja se provode tako da kopiraju opasne situacije požara, koje bi se vjerojatno dogodile u stvarnosti. S obzirom da se ne može jednostavno opisati otpornost materijala na toplinu, provode se eksperimenti koji su karakteristični za određenu vrstu plastike pri uvjetima u kojima bi se plastika koristila.

Dvije glavne skupine usporivača gorenja su oni na bazi halogena i nehalogeni [22]. Klor i brom čine glavne elemente usporivača gorenja na bazi halogena u organskom spoju. Neki od nehalogenih usporivača gorenja su metalni hidroksidi, antimonovi oksidi, organofosforni spojevi, melamin, borna kiselina, borati, amonijev polifosfat i proširivi grafit.

Halogeni usporivači gorenja sadrže visoke udjele broma ili klora jer učinkovitost raste što je viši njihov udio [22]. Brom je 5-10 puta učinkovitiji od klora kod sprječavanja zapaljenja, iako je i dosta skuplji [22]. Halogeni atomi većinom djeluju u plinovitoj fazi pri tom stvarajući dim koji može sadržavati kisele plinove i predstavljajući opasnost za zdravlje i okoliš. Četiri najintezivnije korištena bromirana usporivača gorenja su TBBPA, heksabromociklododekan (HBCD), dekabromodifenil eter (DBDE) i pentabromodifenil eter (PBDE) [36]. Zbog problema toksikološke prirode dvije komercijalne formulacije PBDE-a, penta-BDE i okta-BDE, zabranjene su 2004. godine u Europskoj uniji, no unatoč zabrani problem je i dalje aktualan jer većina tapeciranih namještaja, tepiha, plastike sadrži PBDE i vrlo lako može završiti u prirodi [36]. Veliki broj eksperimentalnih podataka pokazao je da PBDE može poremetiti endokrini sustav djelujući na štitnjaču, jajnike i funkciju androgenih hormona [37].

Zbog široke potrošnje desetljećima, PBDE (slika 11.) se i danas može pronaći u domaćinstvima, prijevozima i na javnim mjestima. Štoviše, velike količine se mogu pronaći u globalnom toku recikliranja i prema tome još duže vrijeme će biti prisutno u brojnim proizvodima [36].



Slika 11. Struktura PBDE-a [36]

Većina halogenih i fosfatnih usporivača gorenja su poluhlapljivi organski spojevi koji nisu povezani kemijskim vezama s plastikom [36]. Stoga se kontinuirano ispiru iz plastike hlapljenjem i pod vremenskim utjecajima, nakupljajući se u zraku i prašini u zatvorenom prostoru. Lako mogu završiti u okolišu tijekom proizvodnje usporivača gorenja ili plastike i zbog svojstva bioakumulacije u hranidbenom lancu. Zbog toga se industrija sve više koristila nehalogenim usporivačima gorenja i okrenula alternativama kao što su mineralna punila koja kad apsorbiraju toplinu oslobađaju vodu (primjer je aluminijev trihidrat), stakla s niskim taljenjem i keramika koji štite površinu od požara, i premazi koji bubre stvarajući barijeru na određenoj udaljenosti od površine plastike [36].

3. PREGLEDNI DIO

3.1. Toksičnost

Kako bi se ustanovili štetni učinci raznih spojeva na organizme i okoliš, ispituje se njihova toksičnost. Ispitivanje interakcija između potencijalno štetnih spojeva i složenih organskih sustava najbolje je provesti na životinjama [38]. Posebno su korisna ispitivanja na sisavcima za shvaćanje učinka ispitivanih spojeva na čovjeka, međutim u novije vrijeme zamjenjuju se s biljkama, algama, oplodjenim jajima ptica, vodenim beskralješnjacima, zbog toga što su skupi, duže traju i zahtijevaju dosta prostora, no naravno i zbog većeg uvažavanja prava životinja [39].

Toksični učinci ovise o dozi, učestalosti i trajanju izloženosti, ciljanom organu, mehanizmu djelovanja i načinu izlaganja [40, 41]. S obzirom na trajanje izloženosti moguće je odrediti akutnu i kroničnu toksičnost, odnosno subkroničnu toksičnost. Za određivanje akutne toksičnosti organizam se izlaže jednoj dozi ispitivanog spoja i nakon toga promatraju se posljedice, dok se kod ispitivanja kronične i subkronične toksičnosti organizmi izlažu većem broju doza tijekom dužeg vremenskog razdoblja. Doze se uglavnom određuju na osnovu tjelesne mase, a prikazuju se u jedinicama miligram kemijskog spoja po kilogramu tjelesne mase [40].

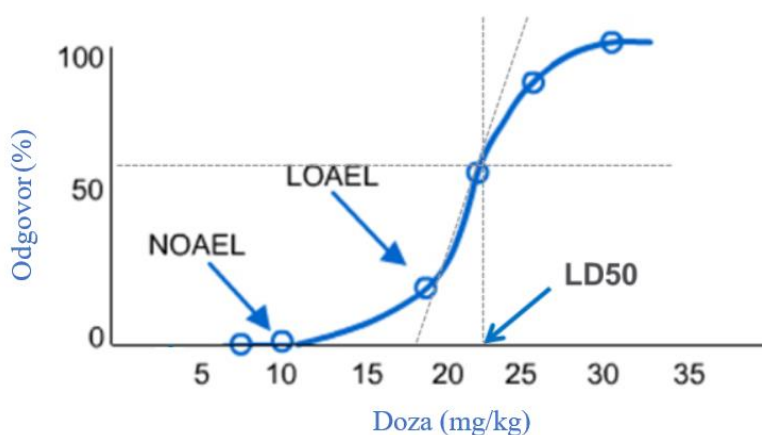
Eksperimentalna ispitivanja mogu se provoditi *in vitro* i *in vivo*. *In vitro* ispitivanja provode se na izoliranim stanicama, mikroorganizmima, biološkim stanicama, staničnim kulturama, dijelovima tkiva, dok se *in vivo* ispitivanja provode na živim organizmima [42]. Prednosti *in vitro* modela su to da su relativno jeftini, brzi i lako se održavaju u usporedbi s *in vivo* modelima, omogućavaju proučavanje izravnih učinaka na određene stanice ili tkiva u kontroliranom okruženju, gdje se mogu koristiti i ljudske stanice i tkiva, potrebna je mala količina ispitnog materijala, te je manja i količina toksičnog otpada [43, 44]. Osim toga ovakva ispitivanja značajno su doprinijela smanjenju broja životinja uključenih u testiranja. Ipak *in vivo* testiranja su značajna jer daju opsežne informacije o normalnim biokemijskim i fiziološkim svojstvima životinja, a koristeći životinjske modele od značaja je za ljude moguće predviđanje toksičnosti [43].

Akutna toksičnost se izražava veličinom „*lethal dose*“ (LD_{50}), no često se koristi i „*effect dose*“ (ED_{50}). LD_{50} predstavlja dozu koja je smrtonosna za polovinu ispitanih organizama, a u tablici 2. prikazana je klasifikacija na temelju raspona doza. ED_{50} je doza koja uzrokuje negativne učinke na polovinu ispitane populacije [38].

Tablica 2. Klasifikacija LD₅₀ na temelju raspona doza [45]

LD ₅₀	Klasifikacija
<5 mg/kg	izuzetno toksično
5 – 50 mg/kg	vrlo toksično
50 – 500 mg/kg	umjereno toksično
500 – 5 000 mg/kg	blago toksično
5 000 – 15 000 mg/kg	praktično netoksično
>15 000 mg/kg	relativno bezopasno

Određivanja subkronične toksičnosti najčešće traju 90 dana, a kronične nešto duže, između 6 mjeseci i 2 godine, ovisno o životnom vijeku ispitivane vrste i predviđenoj izloženosti ljudi i okoliša [38, 46]. Pomoću dobivenih podataka računaju se vrijednosti najviše doze koja ne uzrokuje oštećenje, „*no observable adverse effect level*“ (NOAEL) i najniže doze koja uzrokuje oštećenje, „*lowest-observed adverse effect level*“ (LOAEL) (slika 12.) [38]. Redovno praćenje ponašanja, te fizioloških, morfoloških i biokemijskih promjena u organizmu omogućuje znanstvenicima određivanje odnosa između doze i odgovora.



Slika 12. Odnos između LD₅₀, LOAEL i NOAEL na tipičnoj krivulji doza–odgovor [47]

Ekotoksikološkim ispitivanjima određuju se štetni učinci spojeva na stanice, organizme, populacije, ekosustave i biosferu [48]. Jednostavan rad i održavanje u laboratoriju, poznavanje fiziologije i biologije, dostupnost i reprezentativni toksikološki rezultati prednosti su kod odabira vrste za ispitivanje [49].

Iz tog razloga mikroorganizmi poput bakterija zamjenjuju velike i skupe vodene i kopnene vrste [50]. Jedan od testova na bakterijama za dokazivanje toksičnosti, test inhibicije bioluminiscencije bakterija provodi se na vrstama *Vibrio fischeri/Photobacterium phosphoreum*, *Vibrio harveyi* i *Pseudomonas fluorescens* [50]. Kod takvih organizama prati se smanjenje emisije svjetlosti kao posljedica smanjene aktivnosti metabolizma uslijed toksičnih učinaka [51]. Kao reprezentativni morski organizmi koriste se planktoni iz roda *Daphnia*, a prate se učinci ispitivane toksične tvari na njihovu sposobnost plivanja [51]. Nadalje, alge kao važni proizvođači kisika i organskih tvari prehrambenog lanca, primjenjuju se u ekotoksikološkim ispitivanjima [51]. Testovi se provode na mikroalgama, kao što su *Selenastrum capricornutum*, *Phaedactylum tricornutum* i *Dunaliella tertiolect* [50].

U novije vrijeme sve veću pažnju privlače razni matematički i simulacijski modeli za procjenu toksičnosti zbog niza prednosti uključujući smanjeni broj laboratorijskih životinja, smanjenje troškova i trajanja testiranja, te njihova primjena na veliki broj spojeva i uvjeta u okolišu [52]. Neki od modela su „*Quantitative Structure Activity Relationships*“ (QSAR) za određivanje kvantitativnog odnosa strukture i aktivnosti koristeći različite molekularne deskriptore, i TK–TD model (toksikokinetika–toksikodinamika) [52, 53]. Toksikokinetika se odnosi na praćenje procesa koji uključuju unos spoja u organizam, putovanje i apsorpciju, biotransformaciju i izlazak iz organizma, a toksikodinamika na povezivanje koncentracije spoja s krajnjim učincima [54].

Zajedno s velikom količinom plastike koja završi u morskom okolišu dospijevaju razne vrste toksičnih aditiva, opasni zbog svoje postojanosti i bioakumulativnosti [4]. Većina aditiva nije kemijski vezana za polimer, osim reaktivnih organskih aditiva, stoga se jednostavno ispiru i dospijevaju u okoliš [55]. Bromirani usporivači gorenja, ftalati, teški metali poput kadmija, žive i olova, samo su neki primjeri toksičnih aditiva. Nekada korišteni kao kemijski aditivi, danas su označeni kao tvari posebno zabrinjavajućih svojstava ili kao postojana organska onečišćivala (POPs), uključujući PBDE-ove i ftalate. U svrhu zaštite ljudskog zdravlja i okoliša donešene su razne odredbe poput Stockholmske konvencije i Odredbe „*Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals*“ (REACH) koje određuju dopuštene količine opasnih spojeva a imaju za cilj njihovo potpuno uklanjanje [4].

3.2. Utjecaj aditiva na organizme – ekotoksikološka ispitivanja

3.2.1. PBDE

PBDE predstavljaju veliku skupinu bromiranih usporivača gorenja koju čini 209 kongenera [56, 57]. S obzirom da nisu kemijski vezani s polimerom, lako dospijevaju u okoliš štetno djelujući na organizme, uključujući hepatotoksičnost, embriotoksičnost, neurotoksičnost i negativne učinke na štitnjaču i razvoj reproduktivnog sustava [56, 58, 59]. Stupanj širenja PBDE-a u okoliš ovisi o tome jesu li spojevi supstituirani s većim ili manjim brojem Br atoma, o čemu ovise njihova fizikalna i kemijska svojstva. PBDE spojevi supstituirani s manjim brojem Br atoma imaju veći tlak pare i nalaze se u zraku u većim koncentracijama od PBDE spojeva supstituiranih s većim brojem Br atoma, koji imaju nisku hlapljivost [4].

In vitro ispitivanja su posebna jer pružaju mogućnost proučavanja odnosa doze i odgovora na ljudskim stanicama, pri čemu je poboljšana procjena štetnog učinka na ljude, posebno značajno za neurotoksične spojeve kao što su PBDE-ovi [60].

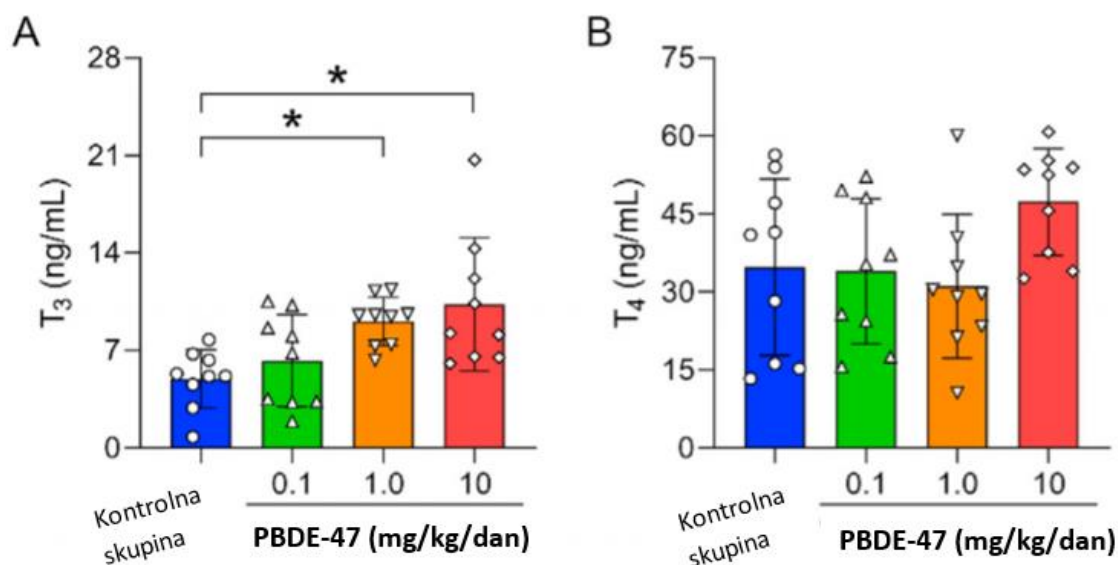
2, 2', 4, 4' –tetrabromodifenil eter poznatiji kao PBDE–47 jedan je od najistaknutijih i prevladavajućih kongenera u okolišu i ljudskom tkivu, čija je prisutnost otkrivena u majčinom mlijeku i posteljici [61, 62]. S obzirom da postoji opasnost da onečišćujuće tvari prisutne u okolišu mogu negativno utjecati na ljudski imunološki odgovor, ispitan je utjecaj i ove tvari. U jednom od *in vitro* testova na THP-1 (Tamm–Horsfall Protein 1) [63], ljudskim stanicama monocitne leukemije, ustanovljeno je da izloženost PBDE–47 umanjuje urođeni upalni odgovor makrofaga [61]. Inače, makrofagi su važne stanice u ljudskom tijelu koje pružaju zaštitni upalni odgovor.

Zebrafish (*Danio rerio*) (slika 13.) je model kralježnjaka koji se često koristi za procjenu poremećaja endokrinog sustava štitnjače [64]. Posjeduje mnoge prednosti zbog kojih se često koristi u laboratorijskim ispitivanjima, poput male veličine, kratkog životnog vijeka i jednostavnog održavanja, a embriji se mogu pratiti od samog početka razvoja zbog prozirnih jajašaca [65]. Ispitivanjem utjecaja PBDE–47, PBDE–99 i PBDE–209 na embrije zebrafish kroz hranu i okoliš dovele su do subletalnih promjena uključujući kašnjenje u razvoju, zastoj krvi, smanjeni broj otkucaja srca, deformacije repa i glave, te zakrivljenost kralježnice [64].



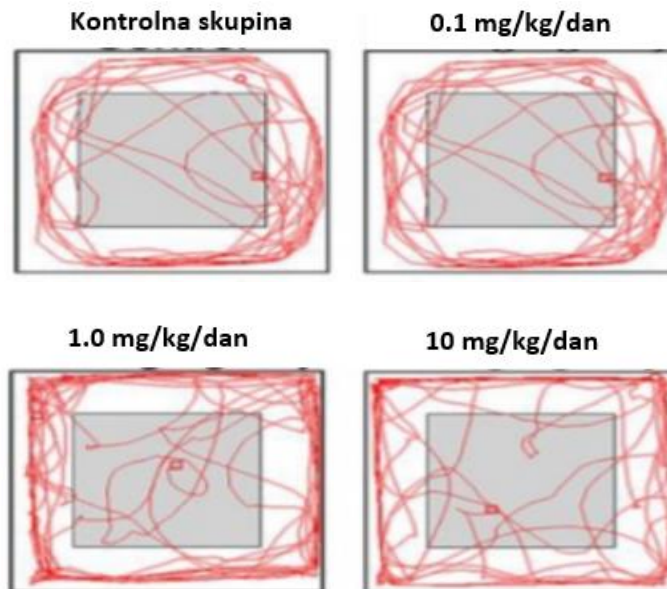
Slika 13. Mužjak (gore) i ženka (dolje) zebrafish u odrasloj dobi [65]

Jedno od provedenih ispitivanja utjecaja PBDE–47 na Sprague–Dawley štakore pokazalo je da je izloženost dozi od 10 mg/kg/dan utjecala na smanjenje ukupnog broja spermija i broja pokretnih spermija. Također je ispitan utjecaj na broj hormona štitnjače, T3 (trijodtironin) i T4 (tiroksin), čija je normalna razina važna za niz procesa u organizmu, a ispitivanje njihove razine može služiti kao pokazatelj bolesti [66]. Čak i mali poremećaji razine hormona štitnjače tijekom razvojnih faza mozga negativno utječu na kognitivne funkcije [67]. Rezultati su pokazali da je količina T3 hormona bila veća kod ispitivane skupine mužjaka koji su bili izloženi dozama od 1,0 i 10 mg/kg/dan PBDE-a tijekom gestacije i laktacije (slika 14.) [56].

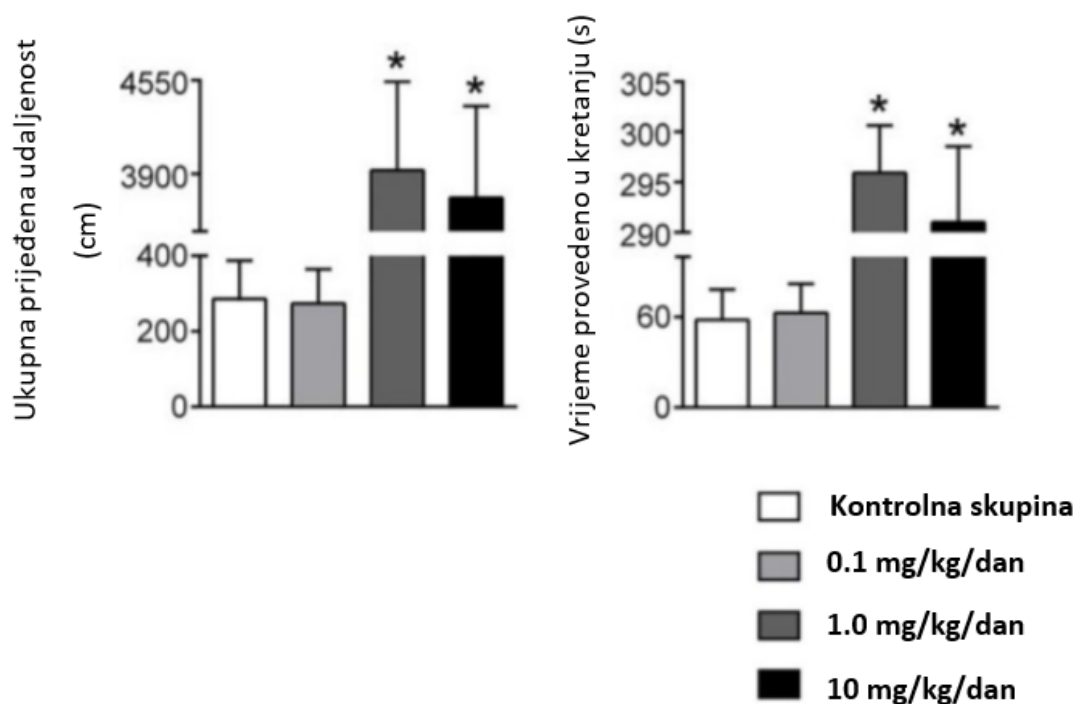


Slika 14. Utjecaj PBDE–47 izloženosti tijekom gestacije i laktacije na koncentraciju hormona T3 (A) i T4 (B) [56]

Perinatalna oralna primjena PBDE-47 uzrokovala je hiperaktivnost kod odraslih ženki štakora, što pokazuje slika 15. i grafovi na slici 16. (povećana ukupna prijeđena udaljenost i vrijeme provedeno u pokretu u testu na otvorenom terenu) [68].



Slika 15. Reprzentativni tragovi kretanja ženki štakora [68]

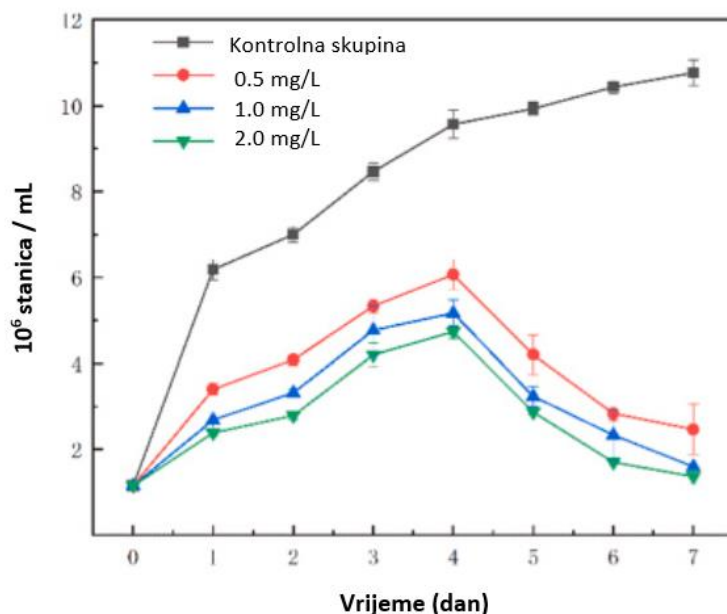


Slika 16. Kvantifikacija ukupne prijeđene udaljenosti i vremena provedenog u kretanju ženki štakora, n=12 štakora/grupa, rezultati prikazani u obliku srednja vrijednost \pm SD, $P < 0,05$ naspram kontrolne skupine [68]

3.2.2. Teški metali

Aditivi na bazi metala se najviše koriste kao stabilizatori, inertna punila i pigmenti, a mogu biti u obliku netopljivih anorganskih spojeva, djelomično topljivih organskih spojeva ili organometalnih otopina i soli [69-71]. Akumulacija metala u prirodi i organizmima, kao i njihova toksičnost te nemogućnost biorazgradnje predstavljaju veliki problem [72]. Iako određeni metali imaju važne uloge, poput bakra i kroma koji su važni elementi u metaboličkim procesima, prevelike količine mogu dovesti do neželjenih posljedica poput neuroloških i autoimunih bolesti, hipertenzije, neplodnosti, zatajenja bubrega, deformacije kostiju, osteoporoze, hiperglikemije i dijabetesa [72-74]. Osim toga teški metali u biljkama usporavaju rast potičući oksidativni stres, stvaranje reaktivnih vrsta kisika, te oštećenje DNA, a i smatraju se jednim od najvećih vodenih zagađivača [73, 74]. Krom, olovo, kadmij, bakar, cink, aluminij, arsen i živa su metali koji se najčešće pronalaze u okolišu [72, 75, 76].

Za kadmij, kao jedan od najtoksičnijih teških metala, provedeno je mnogo ispitivanja s obzirom da je sveprisutan u našem okruženju [77, 78]. U jednom od njih korištena je mikroalga *Chlorella vulgaris*, za ispitivanje utjecaja Cd^{2+} iona na rast stanica. Određivanjem broja stanica u volumenu, konačni rezultati su pokazali da je dodatak Cd^{2+} iona inhibirao rast mikroalgi, a povećanjem koncentracije i vremena izlaganja rasla je i toksičnost (slika 17.) [79].



Slika 17. Gustoća stanica *C. vulgaris* izloženih Cd^{2+} ionima u ovisnosti o vremenu izloženosti [79]

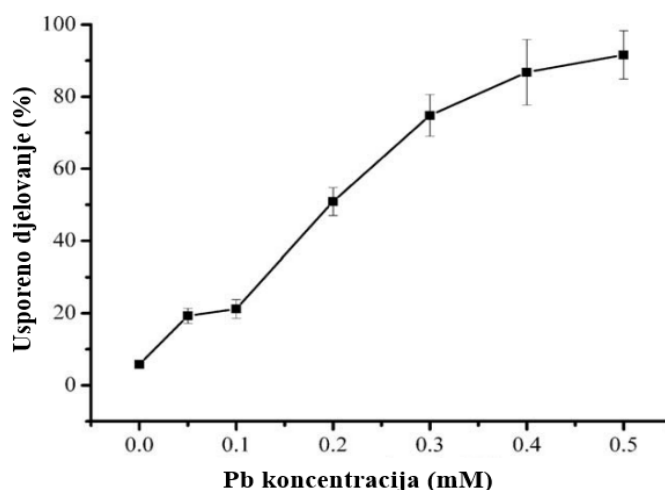
Hook i Fisher (2001.) proveli su istraživanje o utjecaju kadmija na reproduktivnost kopepoda *Acartia hudsonica* i *A. tonsa*. Kopepodi su bili izloženi kadmiju na dva načina; kroz hranu i kroz vodu u kojoj su se nalazili. Mjesto apsorpcije i količina metala ovisila je o načinu izloženosti, pa je tako 77% Cd bilo prisutno u unutrašnjosti tkiva dospjevši kroz hranu, a nakon izlaganja kopepoda u vodi, 46% Cd je završilo u egzoskeletu. Nakon izlaganja *Acartia* vrste hrani koja je sadržavala 60 nmol Cd g⁻¹, proizvodnja jaja se smanjila za barem 50% [80].

Olovo je jedan od metala koji nije biološki važan spoj, već naprotiv iznimno toksičan spoj koji utječe na gotovo svaki organ jednom kad se nađe u organizmu [81, 82]. Divalentni kation Pb²⁺ može spriječiti za stanične funkcije i život važne metalne katione poput Zn²⁺ i Ca²⁺ da se vežu na proteine, zauzimajući njihovo mjesto [83]. Nakon apsorpcije olova, najveće koncentracije završe u krvi, zatim u bubrezima i jetri gdje se može zadržati danima pa čak i mjesecima, a u kostima može ostati i godinama [84].

Onečišćena mora dovela su do bioakumulacije olova u morskim organizmima uzrokujući razne negativne učinke, poput oštećenja DNA, neurona i inhibicije enzima [85, 86].

U jednom ispitivanju koje su proveli Dou i Zhang (2011.), koristili su zebrafish za praćenje neurobiheviornalnih promjena kao posljedica izlaganju olovu [86]. Nakon što su izložili zebrafish u razvoju, dozama od 0,05–0,7 mM olovnog acetata kroz 6 dana nakon oplodnje, pokazale su usporeno djelovanje koje je ovisilo o dozama (slika 18.), ali nije utjecalo na sposobnost plivanja [86]. Također, izloženost olovu dovela je do apoptoze u mozgu i utjecala na smrt neuronskih stanica i to kod onih zebrafish tretiranih s 0,2 mM Pb kroz 24h nakon oplodnje [86]. U drugom eksperimentu Chen i suradnici (2012.) izložili su larve zebrafish 120 h nakon oplodnje dozama od 0,05 i 0,1 mg/L Pb i došlo je do značajnog smanjenja brzine plivanja pod svjetlom, dok se brzina plivanja povećala kod onih koji su bili u mračnom okruženju [87].

Ispitivanja učinka olova posebno se provode na pticama, s obzirom na njihovu pokretljivost i načine pronalaska hrane. Ptice koje se hrane na područjima s razvijenim lovom i ribolovom, te utvrđenim streljštima u opasnosti su da hranu zamijene s odbačenim streljivima i ribolovnim priborom koja u sebi sadrže olovo, a kao posljedica se mogu javiti razni poremećaji prikazani u tablici 3. [83, 88].



Slika 18. Krivulja doza–odgovor kod poticanja usporenog djelovanja zebrafish tretiranih olovom [86]

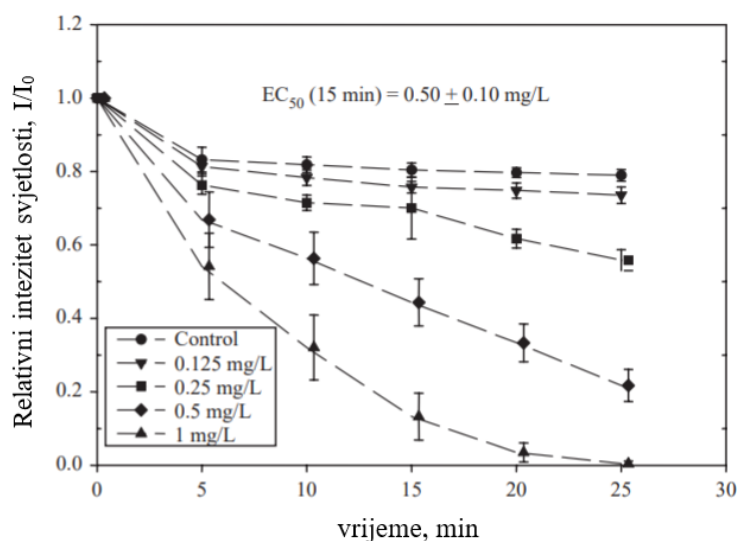
Tablica 3. Klinički znakovi koji se mogu javiti kod ptica trovanjem olovom [89]

Neurološki	Gastrointestinalni	Hematološki
Slabost	Povraćanje ili regurgitacija	Neregenerativna anemija
Ataksija (gubitak koordinacije)	Proljev	
Sljepoća	Zelene izlučevine	
Napadaji	Zelena mrlja na perju	
Nistagmus (nekontrolirano trzanje očiju)		
Nagib glave		
Stisnuti prsti		
Spuštena krila		
Zatvoreni kapci		
Drhtanje		
Nestabilnost ili nesposobnost stajanja		

Pored kadmija bakar je jedan od najzastupljenijih metala u okolišu [90]. Iako je važan za normalno funkcioniranje organizma, veće koncentracije u okolišu mogu postati toksične, jer ima mogućnost inhibiranja metabolizma i stvaranja reaktivnih oblika kisika (*eng. reactive oxygen species, ROS*) [90, 91]. Toksičan je za stanice u kojima djeluje kao katalizator u stvaranju superoksidnih i hidrosilnih radikala, te vodikovog peroksida, a može uzrokovati oksidativno oštećenje lipida, proteina i DNA [91]. Akutna i kronična toksičnost bakra uzrokuje da se Cu uglavnom apsorbira u gastrointestinalnom traktu [91].

Slobodni Cu^{2+} ioni i hidratizirani oblici ($\text{Cu}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$) smatraju se jednim od najtoksičnijih vrsta bakra za morske organizme [92]. S obzirom da je bakar važan element za alge jer među ostalim sudjeluje kao nosač elektrona u procesima fotosinteze, za ispitivanje utjecaja frakcija Cu u vodenim sredinama često se koriste zelene alge iz roda *Enteromorpha* [92]. Konkretno je provedeno *in vitro* ispitivanje utjecaja bakra na proces fotosinteze mikroalge *E. flexuosa*. Iako je važan element za taj proces, veće količine su se ipak pokazale loše. Naime rezultati su pokazali da su uzorci, koji su bili tretirani s 250 i 500 mg Cu / L, trošili više kisika u procesu disanja nego što se istog proizvelo u procesu fotosinteze, što je ukazalo na oštećenje metabolizma [92].

Utgikar i suradnici (2004.) ispitivali su učinak bakra na bioluminiscenciju bakterije *Vibrio fischeri* mjerenjem vrijednosti EC_{50} u određenom vremenu (15 minuta) i došli do saznanja da se toksični učinak bakra eksponencijalno povećavao s koncentracijom [93]. U prisutnosti bakra došlo je do smanjenja emisije svjetlosti, a vrijednost EC_{50} iznosila je $0,5 \pm 0,1$ mg/L (slika 19.) [93].



Slika 19. Utjecaj bakra na bioluminiscenciju *V. fischeri* [93]

Zbog svog antimikrobnog djelovanja, nanočestice srebra nalaze se u brojnim proizvodima uključujući tekstil, ambalažu za hranu, kozmetičke proizvode i proizvode za zdravlje [94, 95]. Iako srebro nije toksično u razumnim količinama, nanočestice mogu biti opasne jer lako prodiru u stanice i kroz kožu dospijevaju u organizam, a interakcijom sa staničnim stijenkama i oštećenjem DNA inhibiraju rast mikroorganizama [94-96]. Brojne studije potvrdile su toksične učinke Ag nanočestica poput upale jetre, a kronična izloženost srebru dovodi do poznatog poremećaja argirije, odnosno kože plave boje [95]. *In vitro* ispitivanja pokazala su posebnu

osjetljivost embrija kod kojih može doći do poremećaja u kardiovaskularnom, neurološkom i imunološkom sustavu [95]. *In vitro* studije na mišjim stanicama neuroblastoma pokazale su da prisutnost 25 µg/mL Ag nanočestica (25 nm) uzrokuje smanjenje mitohondrijske funkcije i proizvodnju reaktivnih vrsta kisika koji opet mogu dovesti do razvoja neurodenegrativnih bolesti [96]. Za bolje razumijevanje utjecaja Ag nanočestica na ljudsku kožu, iznimno je vrijedna svinjska koža koja je po debljini i stopi upijanja dosta slična ljudskoj. Nakon 14 dana izloženosti srebru na koži se povećala žarišna upala i edem [96]. Ipak, za potpuno razumijevanje toksičnog učinka potrebno je još mnogo epidemioloških studija o učinku Ag nanočestica.

Na listi toksičnih metala nalazi se i aluminij, najzastupljeniji metal na svijetu, toksičan u određenim količinama i uvjetima, a među raznim utjecajima najrašireniji je njegov utjecaj na abiotički stres biljaka u kiselom tlu. On naime pokazuje toksični učinak na biljke u kiselim uvjetima tla, točnije kad je pH tla između 4,5 i 5,5 [97]. Usporava produljenje korijena smanjujući veličinu stanica, uslijed oštećenja korijena ograničava apsorpciju vode i hranjivih tvari, izaziva oksidativni stres, smanjuje količinu klorofila što dovodi do smanjenja stope fotosinteze, itd. [97, 98]. Aluminij je zastupljen i u tlu i u vodama, pa vrlo lako dospijeva u hranidbeni lanac, primjerice biljke ga apsorbiraju kroz korijenje [97]. Ljudi su najviše izloženi kroz hranu i vodu za piće, a bioakumulacija aluminija u tkivima može potaknuti nepovoljne reakcije u mozgu, živčanom sustavu, kostima i bubrezima [99]. Čak su neke studije pokazale da je aluminij potaknuo razvoj Alzheimerove bolesti [100]. Nadalje, postoji povezanost radnika oboljelih od plućne fibroze i astme, sa svakodnevnom izloženošću aluminiju [101].

Potencijalna toksičnost Al ispitana je *in vitro* na ljudskim epitelnim stanicama HT-29 pri čemu se javila upala zbog razvoja reaktivnih oblika kisika koji su izazvali oksidativni stres, te disfunkcija crijevne barijere [99, 102]. Do disfunkcije crijevne barijere dolazi zbog utjecaja aluminija na smanjenje regulacije TJ (*eng. tight junction*) proteina koji imaju ključnu ulogu u sprječavanju prodiranja štetnih tvari u crijevni epitel [99].

U ispitivanju koje su proveli Sargazi i suradnici (2001.) na proksimalnim tubularnim stanicama bubrega, ispitan je utjecaj aluminija na vitalnost stanica [103]. Koncentracija od 100 µM/l Al nakon 72h inkubacije uzrokovala je smanjenje vitalnosti za 24% [103]. Također povećano oslobađanje enzima laktat dehidrogenaze (LDH), koji služi kao marker za oštećenje stanica, ukazuje na moguće oštećenje stanične membrane [103].

4. ZAKLJUČAK

Čestice nezbrinute plastike koje nekontrolirano završavaju u prirodi zajedno s kemijskim aditivima koji se uglavnom jednostavno odvajaju i ispiru, ozbiljno prijete okolišu i organizmima. Masovna proizvodnja i korištenje plastike zbog niza dobrih svojstava, utjecali su na to da je tijekom posljednjih 50 godina plastika na bazi fosilnih goriva postala sastavni dio naše svakodnevnice. Biorazgradljiva plastika još nije našla svoj put u modernom svijetu, a ni recikliranje nije razvijeno u mjeri u kojoj bi trebalo biti. S druge strane, recikliranje i ponovna uporaba plastike koja sadrži toksične aditive, koji su se prije koristili, a sada zabranjeni ili ograničeni, može dovesti do njihove stalne cirkulacije prijeteći biljnom, životinjskom i ljudskom zdravlju. Kako bi se to spriječilo, propisi poput REACH odredbe i Stockholmske konvencije zahtjevaju postupno ukidanje i nepovratno uništavanje plastike koja sadrži opasne aditive. Porastom svjesnosti o negativnim utjecajima plastike i aditiva, raste i broj ekotoksikoloških ispitivanja na raznim organizmima. Posebice se istražuju toksični učinci mikro i nanoplastike, a sve više i razni aditivi među ostalim PBDE-ovi, ftalati, teški metali i mnogi drugi. Iako bi bilo gotovo nemoguće proizvoditi funkcionalnu plastiku bez određenih aditiva, potrebno je pronaći ravnotežu, te pravi način recikliranja istih. Najbolje rješenje je razumno i savjesno korištenje plastike, te potpuno izbacivanje iz upotrebe jednokratne plastike.

5. LITERATURA

- [1] Bahl, S., Dolma, J., Jyot Singh, J., Sehgal, S., Biodegradation of plastics: a state of the art review, *Materials Today: Proceedings* (2020).
- [2] Filho, W.L., Salvia, A.L., Bonoli, A., Saari, U.A., Voronova, V., Klõga, M., Kumbhar, S.S., Olszewski, K., Müller De Quevedo, D., Barbir, J., An assessment of attitudes towards plastics and bioplastics in Europe, *Science of the Total Environment* (2020).
- [3] Shrivastava, A., Additives for Plastics, *Introduction to Plastics Engineering* (2018), 111–141.
- [4] Wagner, S., Schlummer, M., Legacy additives in a circular economy of plastics: Current dilemma, policy analysis, and emerging countermeasures: a review, *Resources, Conservation & Recycling*, 158 (2020).
- [5] Bhuyan, S., Venkatramanan, S., Selvam S., Szabo, S., Hossain, M., Un-Nabi, R., Paramasivam C.R., Jonathan M.P., Islam, S., Plastics in marine ecosystem: a review of their sources and pollution conduits, *Regional Studies in Marine Science*, 101539 (2020).
- [6] Chen, Y., Cui, Z., Cui, X., Liu, W., Wang, X., Li, X., Li, S., Life cycle assessment of end-of-life treatments of waste plastics in China: full length article, *Resources, Conservation & Recycling*, 146 (2019), 348–357.
- [7] Pellis, A., Malinconico, M., Guarneri, A., Gardossi, L., Renewable polymers and plastics: Performance beyond the green, *New BIOTECHNOLOGY* (2020), 146–158.
- [8] Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., Kadier, A., Kalil, M. S., Ibrahim, R., Atikah, M. S. N., Mohd Nurazzi, N., Nazrin, A., Lee, C.H., Nor Faiz Norrrahim, M., Sari, N.H., Syafri, E., Abral, H., Jasmani, L., Ibrahim, M.I.J., Properties and Characterization of PLA, PHA, and Other Types of Biopolymer Composites, *Advanced Processing, Properties, and Applications of Starch and Other Bio-Based Polymers* (2020), 111–138.
- [9] Da Costa, J. P., Nunes, A. R., Santos, P. S. M., Girão, A. V., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T., Degradation of polyethylene microplastics in seawater: Insights into the environmental degradation of polymers, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* (2018), 866–875.
- [10] <https://www.newworldencyclopedia.org/entry/Polyethylene> (pristup 13. srpnja 2021.).
- [11] https://www.researchgate.net/figure/Molecular-structures-of-PS-and-PMPS_fig1_225511504 (pristup 13. srpnja 2021.).
- [12] Crawford, C. B., & Quinn, B., Plastic production, waste and legislation, *Microplastic Pollutants* (2017), 39–56.

- [13] <https://en.wikipedia.org/wiki/Polypropylene> (pristup 13. srpnja 2021.).
- [14] https://www.researchgate.net/figure/Structural-formula-of-PVC-8_fig2_319302277 (pristup 13. srpnja 2021.).
- [15] Robertson, G. L., Food Packaging, Encyclopedia of Agriculture and Food Systems (2014), 232–249.
- [16] <https://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/analyze-structure-pet-polyethylene-terephthalate-molecule-identify-presents-chiral-stereochemistry-q55734850> (pristup 13. srpnja 2021.).
- [17] Licari, J.J., Swanson, D.W., Chemistry, Formulation, and Properties of Adhesives, Adhesives Technology for Electronic Applications (2011), 75–141.
- [18] <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polyamide-WH-1.svg> (pristup 13. srpnja 2021.).
- [19] Sengupta, S., Manna, S., Roy, U., Das, P., Manufacturing of Biodegradable Poly Lactic Acid (PLA): Green Alternatives to Petroleum Derived Plastics, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering (2018).
- [20] Heath, D. E., Guelcher, S. A., Cooper, S. L., Polyurethanes. Biomaterials Science (2020), 103–108.
- [21] Coleman, E.A., Plastics Additives, Applied Plastics Engineering Handbook (2017), 489–500.
- [22] Al-Malaika, S., Axtell, F., Rethon, R., Gilbert, M., Additives for Plastics, Brydson's Plastics Materials (2017), 127–168.
- [23] DeArmitt, C., Functional Fillers for Plastics, Applied Plastics Engineering Handbook (2017), 517–532.
- [24] Rajeswari, A., Jackcina Stobel Christy, E., Gopi, S., Jayaraj, K., Pius, A., Characterization studies of polymer-based composites related to functionalized filler-matrix interface, Interfaces in Particle and Fibre Reinforced Composites (2020), 219–250.
- [25] Baur, E., Osswald, T. A., Rudolph, N., Additives, Fillers, and Fibers, Plastics Handbook (2018), 579–624.
- [26] Wypych, A., Talc, Databook of Antiblocking, Release, and Slip Additives (2014), 37–54.
- [27] Wypych, G., Use in industrial products, Handbook of Antiblocking, Release, and Slip Additives (2014), 201–247.
- [28] Martynova, E., Cebulla, H., Glass Fibers, Inorganic and Composite Fibers (2018), 131–163.

- [29] Höfer, R., Processing and Performance Additives for Plastics, *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (2012), 369–381.
- [30] Wypych, G., Stabilization and stabilizers, *Handbook of Material Weathering* (2013), 785–827.
- [31] McKeen, L. W., Pigments, Fillers, and Extenders, *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook* (2006), 59–76.
- [32] Becker, D., Coloring of Plastics, *Color Trends and Selection for Product Design* (2016), 195–198.
- [33] Lewis, P. A., Colorants: Organic and Inorganic Pigments, *AZimuth* (1998), 283–312.
- [34] Murphy, J., Modifying Specific Properties: Appearance – Colorants, Pigments, Dyes, Special Effects, *Additives for Plastics Handbook* (2001), 57–72.
- [35] Bojila, *Tehnička enciklopedija* (1966), vol.2, 84–110.
- [36] Babrauskas, V., Fuoco, R., Blum, A., Flame Retardant Additives in Polymers: When do the Fire Safety Benefits Outweigh the Toxicity Risks?, *Polymer Green Flame Retardants* (2014), 87–118.
- [37] Legler, J., New insights into the endocrine disrupting effects of brominated flame retardants, *Chemosphere*, 73(2008), 216–222.
- [38] King-Herbert, A., & Vasbinder, M. A., *Toxicology, The Laboratory Rat* (2020), 849–862.
- [39] Pavlić, Ž., Cvetković Božinović, B., Puntarić, D., Testovi za utvrđivanje (eko)toksičnosti, *Gospodarstvo i okoliš* (2008), 204–210.
- [40] Eaton, D. L., Gallagher, E. P., & Vandivort, T. C., General Overview of Toxicology, *Comprehensive Toxicology* (2018), 1–38.
- [41] Mohammadpour, R., Dobrovolskaia, M. A., Cheney, D. L., Greish, K. F., & Ghandehari, H., Subchronic and Chronic Toxicity Evaluation of Inorganic Nanoparticles for Delivery Applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 144 (2019), 112–132.
- [42] Khan, A., Waqar, K., Shafique, A., Irfan, R., & Gul, A., In Vitro and In Vivo Animal Models, *Omics Technologies and Bio-Engineering* (2018), 431–448.
- [43] Sachana, M., & Hargreaves, A. J., Toxicological Testing, *Veterinary Toxicology* (2018), 145–161.
- [44] Takhar, P., Mahant, S., In vitro methods for Nanotoxicity Assessment: Advantages and Applications, *Archives of Applied Science Research*, 3 (2011), 389-403.
- [45] Erhirhie, E. O., Ihekwereme, C. P., & Ilodigwe, E. E., Advances in acute toxicity testing: strengths, weaknesses and regulatory acceptance, *Interdiscip Toxicol.*, 11 (2018), 5–12.

- [46] Hulla, J. E., Navarro, L., Kruger, C. L., & Hayes, A. W., Toxicity, Subchronic and Chronic, *Encyclopedia of Toxicology* (2014), 626–633.
- [47] http://www.chemsafetypro.com/Topics/CRA/Toxicology_Dose_Descriptors.html (pristup 02. kolovoza 2021.).
- [48] Zhou, H., Xiang, N., Xie, J., & Diao, X., *Ecotoxicology: The History and Present Direction, Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences* (2018).
- [49] Belden, J., *Introduction to ecotoxicology, An Introduction to Interdisciplinary Toxicology* (2020), 381–393.
- [50] Parvez, S., Venkataraman, C., & Mukherji, S., A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals, *Environment International*, 32 (2006), 265–268.
- [51] Rudnik, E., *Ecotoxicological assessment of compostable polymer materials, Compostable Polymer Materials* (2019), 293–313.
- [52] Focks, A., Grisoni, F., Barsi, A., & Vighi, M., Predictive Models in Ecotoxicology: Bridging the Gap Between Scientific Progress and Regulatory Applicability, *Integrated Environmental Assessment and Management*, 14 (2018), 601–603.
- [53] Silakari, O., Kumar Singh, P., *QSAR: Descriptor calculations, model generation, validation and their application, Concepts and Experimental Protocols of Modelling and Informatics in Drug Design* (2021), 29–63.
- [54] Jager, T., *Dynamic Modeling for Uptake and Effects of Chemicals, Marine Ecotoxicology* (2016), 71–98.
- [55] Hahladakis, J. N., Velis, C. A., Weber, R., Iacovidou, E., & Purnell, P., An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling, *Journal of Hazardous Materials*, 344 (2018), 179–199.
- [56] Li, X., Gao, H., Li, P., Chen, W., Tang, S., Liu, L., Zhou, G., Xia, T., Wang, A., Zhang, S., Impaired sperm quantity and motility in adult rats following gestational and lactational exposure to environmentally relevant levels of PBDE-47: A potential role of thyroid hormones disruption, *Environmental Pollution*, 268 (2021).
- [57] Usenko, C. Y., Abel, E. L., Kudela, M., Janise, A., & Bruce, E. D., Comparison of PBDE congeners as inducers of oxidative stress in zebrafish, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 34 (2015), 1154–1160.
- [58] Sun, W., Du, L., Tang, W., Kuang, L., Du, P., Chen, J., & Chen, D., PBDE-209 exposure damages learning and memory ability in rats potentially through increased autophagy and

- apoptosis in the hippocampus neuron, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 50 (2017), 151–158.
- [59] McGrath, T. J., Ball, A. S., & Clarke, B. O., Critical review of soil contamination by polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and novel brominated flame retardants (NBFRs); concentrations, sources and congener profiles, *Environmental Pollution*, 230 (2017), 741–757.
- [60] Verner, M.-A., Bouchard, M., Fritsche, E., Charbonneau, M., & Haddad, S., In vitro neurotoxicity data in human risk assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): Overview and perspectives, *Toxicology in Vitro*, 25 (2011), 1509–1515.
- [61] Longo, V., Longo, A., Di Sano, C., Cigna, D., Cibella, F., Di Felice, G., & Colombo, P., In vitro exposure to 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (PBDE-47) impairs innate inflammatory response, *Chemosphere*, 219 (2019), 845–854.
- [62] Montalbano, A. M., Albano, G. D., Anzalone, G., Moscato, M., Gagliardo, R., Di Sano, C., Bonanno, A., Ruggieri, S., Cibella, F., Profita, M., Cytotoxic and genotoxic effects of the Flame Retardants (PBDE-47, PBDE-99 and PBDE-209) in human bronchial epithelial cells, *Chemosphere* (2019).
- [63] Musstaf, R. A., Jenkins, D. F. L., & Jha, A. N., Photo-stimulatory effect of LLLT on the proliferation rate of human monocytic leukaemia cells, *IET Nanobiotechnology*, 12 (2018), 175–181.
- [64] Zezza, D., Tait, S., Della Salda, L., Amorena, M., Merola, C., & Perugini, M., Toxicological, gene expression and histopathological evaluations of environmentally realistic concentrations of polybrominated diphenyl ethers PBDE- 47, PBDE-99 and PBDE-209 on zebrafish embryos, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 183 (2019).
- [65] Lee, J., & Freeman, J. L., Zebrafish as a model for investigating developmental lead (Pb) neurotoxicity as a risk factor in adult neurodegenerative disease: A mini-review, *NeuroToxicology*, 43 (2014), 57–64.
- [66] Dayan, C. M., & Panicker, V., Interpretation of Thyroid Function Tests and Their Relationship to Iodine Nutrition, *Comprehensive Handbook of Iodine* (2009), 47–54.
- [67] Gore, A. C., Chappell, V. A., Fenton, S. E., Flaws, J. A., Nadal, A., Prins, G. S., Toppari, J., Zoeller, R. T., EDC-2: The Endocrine Society's Second Scientific Statement on Endocrine-Disrupting Chemicals, *Endocrine Reviews*, 36 (2015), 1–150.
- [68] Dong, L., Li, P., Yang, K., Liu, L., Gao, H., Zhou, G., Zhao, Q., Xia, T., Wang, A., Zhang, S., Promotion of mitochondrial fusion protects against developmental PBDE-47

- neurotoxicity by restoring mitochondrial homeostasis and suppressing excessive apoptosis, *Theranostics*, 10 (2020), 1245–1261.
- [69] Murphy, J., *Additives for Plastics Handbook*, 2 (2001), 19–113.
- [70] Janssen, M. P. M., Spijker, J., Lijzen, J. P. A., Wesselink, L. G., *Plastics that contain hazardous substances: recycle or incinerate?*, Dutch National Institute for Public Health and the Environment, RIVM (2016).
- [71] Turner, A., Filella, M., *Hazardous metal additives in plastics and their environmental impacts: review article*, *Environment International*, 156 (2021).
- [72] Rodríguez, J., & Mandalunis, P. M., *A Review of Metal Exposure and Its Effects on Bone Health*, *Journal of Toxicology*, 2018 (2018), 1–11.
- [73] Chen, Y. G., He, X. L. S., Huang, J. H., Luo, R., Ge, H. Z., Wołowicz, A., Wawrzekiewicz, M., Gładysz-Płaska, A., Li, B., Yu, Q. X., Kołodyńska, D., Lv, G. Y., Chen, S. H., *Impacts of heavy metals and medicinal crops on ecological systems, environmental pollution, cultivation, and production processes in China: review*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 219 (2021).
- [74] Gutierrez, M. F., Gagneten, A. M., & Paggi, J. C., *Copper and Chromium Alter Life Cycle Variables and the Equiproportional Development of the Freshwater Copepod Notodiaptomus conifer (SARS)*, *Water, Air, & Soil Pollution*, 213 (2010), 275–286.
- [75] Cai, L., Huang, L., Zhou, Y., Xu, Z., Peng, X., Yao, L., Yao, L., Yang, Z., Peng, P., *Heavy metal concentrations of agricultural soils and vegetables from Dongguan, Guangdong*, *Journal of Geographical Sciences*, 20 (2010), 121–134.
- [76] Garg, V. K., Yadav, P., Mor, S., Singh, B., & Pulhani, V., *Heavy Metals Bioconcentration from Soil to Vegetables and Assessment of Health Risk Caused by Their Ingestion*, *Biological Trace Element Research*, 157 (2014), 256–265.
- [77] Brzóška, M. M., & Moniuszko-Jakoniuk, J., *Low-Level Exposure to Cadmium during the Lifetime Increases the Risk of Osteoporosis and Fractures of the Lumbar Spine in the Elderly: Studies on a Rat Model of Human Environmental Exposure*, *Toxicological Sciences*, 82 (2004), 468–477.
- [78] Santos-Gallego, C. G., & Jialal, I., *Cadmium and atherosclerosis: Heavy metal or singing the blues?*, *Atherosclerosis*, 249 (2016), 230–232.
- [79] Wang, Z., Fu, D., Gao, L., Qi, H., Su, Y., Peng, L., *Aged microplastics decrease the bioavailability of coexisting heavy metals to microalga *Chlorella vulgaris**, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 217 (2021).

- [80] Hook, S., & Fisher, N., Reproductive toxicity of metals in calanoid copepods, *Marine Biology*, 138 (2001), 1131–1140.
- [81] Gnassia-Barelli, M., & Romeo, M., Some aspects of lead ecotoxicology in the marine environment, *Aquatic Toxicology*, 26 (1993), 163–170.
- [82] Wani, A. L., Ara, A., Usmani, J. A., Lead toxicity: a review, *Interdiscip Toxicol.*, 8 (2015), 55–64.
- [83] Williams, R. J., Holladay, S. D., Williams, S. M., & Gogal, R. M., Environmental Lead and Wild Birds: A Review, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 245 (2017), 157–180.
- [84] Fisher, I. J., Pain, D. J., & Thomas, V. G., A review of lead poisoning from ammunition sources in terrestrial birds, *Biological Conservation*, 131 (2006), 421–432.
- [85] Tan, S., Tan, X., Chi, Z., Zhang, D., & Li, W., In vitro assessment of the toxicity of lead (Pb 2+) to phycocyanin, *Chemosphere*, 192 (2018), 171–177.
- [86] Dou, C., & Zhang, J., Effects of lead on neurogenesis during zebrafish embryonic brain development, *Journal of Hazardous Materials*, 194 (2011), 277–282.
- [87] Chen, J., Chen, Y., Liu, W., Bai, C., Liu, X., Liu, K., Li, R., Zhu, J.-H., Huang, C., Developmental lead acetate exposure induces embryonic toxicity and memory deficit in adult zebrafish, *Neurotoxicology and Teratology*, 34 (2012), 581–586.
- [88] Haig, S. M., D’Elia, J., Eagles-Smith, C., Fair, J. M., Gervais, J., Herring, G., Rivers, J. W., Schulz, J. H., The persistent problem of lead poisoning in birds from ammunition and fishing tackle, *The Condor*, 116 (2014), 408–428.
- [89] Fallon, J. A., Redig, P., Miller, T. A., Lanzone, M., & Katzner, T., Guidelines for evaluation and treatment of lead poisoning of wild raptors, *Wildlife Society Bulletin*, 41 (2017), 205–211.
- [90] Wang, W., Lampi, M. A., Huang, X.-D., Gerhardt, K., Dixon, D. G., & Greenberg, B. M., Assessment of mixture toxicity of copper, cadmium, and phenanthrenequinone to the marine bacterium *Vibrio fischeri*, *Environmental Toxicology*, 24 (2009), 166–177.
- [91] Roychoudhury, S., Nath, S., Massanyi, P., Stawarz, R., Kacaniova, M., Kolesarova, A., Copper-Induced Changes in Reproductive Functions: In Vivo and In Vitro Effects, *Physiol. Res.*, 65 (2016), 11-22.
- [92] Andrade, L. R., Farina, M., & Amado Filho, G. M., Effects of copper on *Enteromorpha flexuosa* (Chlorophyta) in vitro, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 58 (2004), 117–125.

- [93] Utgikar, V. P., Chaudhary, N., Koeniger, A., Tabak, H. H., Haines, J. R., & Govind, R., Toxicity of metals and metal mixtures: analysis of concentration and time dependence for zinc and copper, *Water Research*, 38 (2004), 3651–3658.
- [94] Kawata, K., Osawa, M., & Okabe, S., In Vitro Toxicity of Silver Nanoparticles at Noncytotoxic Doses to HepG2 Human Hepatoma Cells, *Environmental Science & Technology*, 43 (2009), 6046–6051.
- [95] Zhang, J., Liu, S., Han, J., Wang, Z., Zhang, S., On the developmental toxicity of silver nanoparticles, *Materials & Design*, 203 (2021).
- [96] Samberg, M. E., Oldenburg, S. J., & Monteiro-Riviere, N. A., Evaluation of Silver Nanoparticle Toxicity in Skin in Vivo and Keratinocytes in Vitro, *Environmental Health Perspectives*, 118 (2009), 407–413.
- [97] Rahman, R., Upadhyaya, H., Aluminium Toxicity and Its Tolerance in Plant: A Review, *Journal of Plant Biology* (2020).
- [98] Singh, S., Tripathi, D. K., Singh, S., Sharma, S., Dubey, N. K., Chauhan, D. K., & Vaculík, M., Toxicity of aluminium on various levels of plant cells and organism: A review, *Environmental and Experimental Botany*, 137 (2017), 177–193.
- [99] Hee Jeong, C., Cheol Kwon, H., Hyun Kim, D., Nee Cheng, W., Kang, S., Shin, D.-M., Hyeok Yune, J., Eun Yoon, J., Hyun Chang, Y., Sohn, H., Gu Han, S., Effects of Aluminum on the Integrity of the Intestinal Epithelium: An in Vitro and in Vivo Study, *Environmental Health Perspectives*, 128 (2020).
- [100] Bhattacharjee, S., Zhao, Y., Hill, J. M., Percy, M. E., & Lukiw, W. J., Aluminum and its potential contribution to Alzheimer’s disease (AD), *Frontiers in Aging Neuroscience* (2014).
- [101] Walton, J. R., Bioavailable Aluminum: Its Effects on Human Health, Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences (2019).
- [102] Yu, L., Zhai, Q., Tian, F., Liu, X., Wang, G., Zhao, J., Zhang, H., Narbad, A., Chen, W., Potential of *Lactobacillus plantarum* CCFM639 in Protecting against Aluminum Toxicity Mediated by Intestinal Barrier Function and Oxidative Stress, *Nutrients*, 8 (2016), 783.
- [103] Sargazi, M., Roberts, N. B., & Shenkin, A., In-vitro studies of aluminium-induced toxicity on kidney proximal tubular cells, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 87 (2001), 37–43.