



СТУДИЈА О МИКРОПЛАСТИЦИ И НАНО МАТЕРИЈАЛИМА У ИДЕНТИФИКОВАНИМ ПРОИЗВОДИМА



Издавач:
Програм Уједињених нација за развој (УНДП)

Аутор:
Институт за јавну политику

Дизајн:
Марија Миленковић

Ова студија је припремљена у оквиру пројекта „Даље унапређење националних капацитета за управљање ризицима од опасних супстанци кроз цео животни циклус“, који реализује Министарство заштите животне средине, уз техничку подршку Програма Уједињених нација за развој (УНДП) и финансијску подршку Програма Уједињених нација за животну средину (УНЕП).

Ставови изнети у овој публикацији су ставови аутора и не одражавају нужно ставове Уједињених нација, укључујући и УНДП и УНЕП.

САДРЖАЈ

	1. УВОД	6
	1.1 Основне информације о микропластици	7
	1.2 Циљ студије	9
	1.3 Структура	9
	2. ИДЕНТИФИКАЦИЈА СУПСТАНЦИ	10
	2.1 Увод	11
	2.2 Дефиниције појмова у информативне сврхе	11
	2.3 Додатне информације у вези са микропластиком	14
	2.4 Списак микропластике	15
	2.5 Функције и облик/величина	18
	3. ПРОЦЕНА РИЗИКА	25
	3.1 Увод и преглед приступа	26
	3.1.1 Приступ – преглед	27
	3.1.2 Моделирање изложености микропластици – детаљнији приступ	31
	3.1.3 Козметички производи	33
	3.1.4 Боје и премази	34
	3.1.5 Детергенти	34
	3.1.6 Абразиви	34
	3.1.7 Пољопривреда	35
	3.1.8 Друге области у којима се користи микропластика	35
	3.1.9 Емисије микропластике	35
	3.1.10 Резултати – Емисије и процењене концентрације супстанци у медијумима животне средине (води, муљу, седименту и земљишту)	36

3.1.11 Закључци о процени изложености животне средине микропластици	36
3.2 Миграција адитива из микрозрнаца	36
3.2.1 Ослобађање супстанци из пластичних микрозрнаца	36
3.2.2 Потенцијалне концентрације адитива у животној средини	37
3.2.3 Подела супстанци које изазивају забринутост у микропластици	40
3.3 Ефекти	41
3.3.1 Утицај микропластике на организме у животној средини	42
3.3.2 Физички ефекти микропластике на водене организме	42
3.3.3 Токсични ефекти микропластике на водене организме	46

4. АНАЛИЗА АЛТЕРНАТИВА..... 54

4.1. Увод	55
4.2 Микропластика - Индикативне цене	55
4.3 Примена 1: Козметички производи	56
4.4 Примена 2: Боје	66
4.5 Примена 3: Детергенти	69
4.6 Примена 4: Абразиви	74
4.7 Примена 5: Пољопривреда	76

НАНОМАТЕРИЈАЛИ 81

Увод	82
------------	----

1. ИДЕНТИФИКАЦИЈА СУПСТАНЦИ 84

1.1 Дефиниција наноматеријала	85
1.2 Историја наноматеријала	85
1.3 Основне разлике између наноматеријала и конвенционалних материјала	86

1.4 Типови наноматеријала.....	86
1.4.1 Угљенични наноматеријали.....	86
1.4.2 Метални и метални оксидни наноматеријали.....	87
1.4.3 Органски наноматеријали	87
1.4.4 Наноконтропозити	87
1.4.5 Керамички наноматеријали.....	88
1.4.6 Полупроводнички наноматеријали.....	88
1.4.7 Полимерни наноматеријали	89
1.5 Класификација наноматеријала.....	90
1.5.1 Димензије и величине.....	90
1.5.2 Порекло наноматеријала	90

2. ПРИМЕНЕ, ПРЕДНОСТИ И НЕДОСТАЦИ НАНОМАТЕРИЈАЛА..... 92

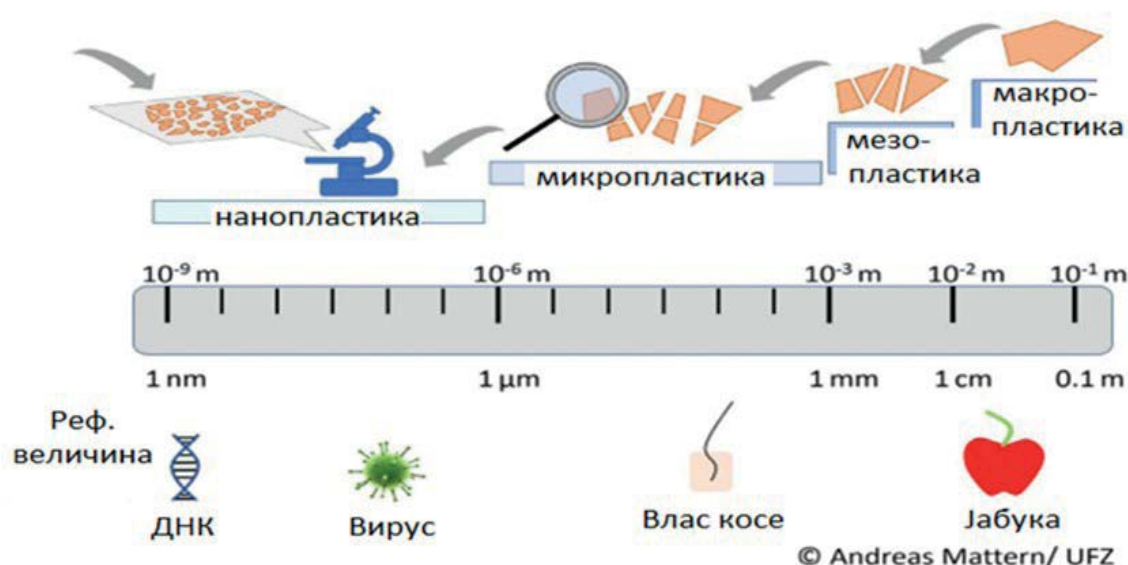
2.1 Електроника	93
2.2 Саобраћај и телекомуникације.....	94
2.3 Снимање слика	94
2.4 Биомедицина.....	94
2.5 Санација загађења	96
2.6 Козметика	97
2.7 Премази.....	97
2.8 Материјали	98
2.9 Машинство.....	98
2.10 Предности и недостаци нанотехнологије.....	98
2.11 Процена ризика од наноматеријала	100
2.12. Животни циклус наноматеријала у перспективи процене ризика.....	102



УВОД

1.1 Основне информације о микропластици

Термин „микропластика“ означава мале, обично микроскопске, чврсте честице направљене од синтетичког полимера. Повезују се са дуготрајном постојаношћу у животној средини, јер су веома отпорне на (био)деградацију.



Слика 1: Класификација пластичних честица по величини

Микропластика која се производи и користи у многим смешама које се пласирају на тржиште назива се „наменски додата“.

Микропластика се такође може формирати у животној средини као резултат прогресивне (био)деградације већих производа на бази синтетичких полимера (нпр. пластичне амбалаже), предмета који су обично присутни у животној средини услед неодговарајућег или неефикасног одлагања (нпр. отпада).

Микропластика формирана у животној средини се обично назива „секундарном“ микропластиком а она се не анализира у овој студији.

„Наменски додата“ микропластика има разне техничке функције и користи се у различитим потрошачким, професионалним, пољопривредним и индустријским производима, укључујући:

- у пољопривреди и хортикултури (у ђубривима и средствима за заштиту биља);
- козметичке производе (производе који се испирају и остају на телу након наношења);
- детергенте и производе за прање и чишћење (нпр. као инкапсулација мириса у детергентима за прање веша и омекшивачима, као и у производима за чишћење и полирање);



- боје, премазе и мастила (за професионалну и општу употребу);
- хемикалије које се користе у сектору нафте и гаса;
- грађевинарство;
- медицинске производе;
- медицинске апарате;
- суплементе у исхрани, итд.

Производи који садрже микропластику користе се у различитим (предвиђеним) условима, што обухвата и начин одлагања отпада који настаје током њихове употребе. Због тога до испуштања микропластике у животну средину може доћи на више начина, најчешће путем отпадних вода и/или чврстог комуналног отпада. Одређене врсте микропластике, посебно оне које се примењују у пољопривредне и хортикултурне сврхе, се наменски испуштају непосредно у животну средину.

У зависности од техничке улоге коју наменски додата микропластика тренутно има у различитим производима, разликује се и доступност одговарајућих алтернатива, као и њихово присуство на тржишту, те процене ресурса и времена неопходних за њихову потпуну примену уместо постојеће микропластике.

Забринутост у вези са честицама микропластике произлази из потенцијалних ризика које оне могу представљати по животну средину и здравље људи, услед присуства ових чврстих честица од синтетичких полимера у природном окружењу. Ове честице:

- су веома ситне (обично видљиве само под микроскопом), што их чини лако доступним за ингестију и омогућава њихово кретање кроз ланце исхране;
- изузетно су отпорне на (био)деградацију, због чега могу дуго остати присутне у животној средини након испуштања;
- временом се у природи постепено разграђују фрагментацијом на све мање честице, потенцијално достижући величину „нанопластике“;
- након што доспеју у животну средину, практично их је немогуће уклонити.

Подаци добијени мониторингом у којем се не повлачи разлика између секундарне и „наменски додате“ микропластике указују на то да наведена својства доводе до изложености широког дијапазона организама, укључујући бескичмењаке, рибе, морске гмизавце, птице и китове (било непосредно или преко трофичних трансфера). Познато је и да су људи изложени микропластици путем исхране.

Различити се ризици могу повезати са микропластичним честицама, укључујући физичке и механичке, као што је ометање нормалног функционисања шкрга или дигестивног тракта код риба. Екотоксиколошки и токсиколошки ризици могу да проистекну како из самих полимера, тако и због присуства неизреагованих мономера, нечистоћа (нпр. заосталих катализатора/иницијатора или деривата), адитива (нпр. стабилизатора) или других хемијских супстанци унутар полимерне матрице (нпр. пигмената, мазива, антис-



татичких средстава, средстава против магљења или за побољшање прозирности, агенса за стварање језгра, пластификатора, успоривача пламена, итд.).

Ризици су такође повезани са загађивачима из животне средине, као што су постојане органске загађујуће супстанце (*Persistent Organic Pollutants*, POP) или метали који могу да се адсорбују/апсорбују на микропластичне честице у животној средини и касније да се ослободе ако дође до ингестије микропластике, што може довести до појачане биоакумулације и/или штетних ефеката проузрокованих „пренетом“ супстанцом. У том смислу, микропластика се може сматрати носиоцем који омогућава излагање другим штетним супстанцама, а не нужно извором штетних ефеката сама по себи.

1.2 Циљ студије

У овој студији је пажња усмерена на употребу наменски додате микропластике у различитим производима, с посебним освртом на микроперле. Оне се састоје од конвенционалне пластике, односно од синтетичких полимера који задржавају чврст облик на собној температури. У ову групу спадају полиетилен, полипропилен, полистирен, полиамид (најлон), полиетилен терефталат, поливинил хлорид, акрил и полиметилакрилат.

1.3 Структура

Овај документ је структуриран на следећи начин:

У Одељку 1 су дате опште информације о микропластици, циљу студије и укратко је представљена структура самог документа.

У Одељку 2 се идентификују супстанце и даје преглед дефиниција неопходних за безбедно управљање наменски додатом микропластиком у производима, као и идентификација и опис њеног састава и намена. Ово укључује врсте полимера, функцију, облик и величину честица, као и опсежан списак производа у којима се таква микропластика користи.

Идентификација супстанци у комбинацији са анализом тржишта чини основ за наредне одељке и пружа увид у састав микропластике и размере њене намерне употребе и количине.

У Одељку 3 је представљена процена ризика по животну средину од наменски додате микропластике. У њему је описан оквир за процену, укључујући анализу података и резултата у погледу изложености животне средине микропластици, миграције адитива из микропластике, као и могућих ефеката наменски додате микропластике.

Одељак 4 је посвећен идентификацији и процени алтернатива за употребу микропластике у производима, при чему се разматрају потенцијални ризици и очекивани трошкови њихове примене. Такође су изнети поједини закључци о друштвено-економским последицама које могу проистећи из увођења регулаторних мера у вези са микропластиком у производима.



ИДЕНТИФИКАЦИЈА СУПСТАНЦИ



2.1 Увод

Идентификација супстанци обухвата дефиниције неопходне за безбедно управљање наменски додатом микропластиком у производима, као и идентификацију и опис њеног састава и намена. Ово укључује врсте полимера, функцију, облик и величину честица, као и доступан списак производа, односно групе производа.

2.2 Дефиниције појмова у информативне сврхе

Микропластика

„Микропластика“ означава материјал који се састоји од чврстих честица које садрже полимер, уз могуће присуство адитива или других супстанци, при чему најмање 1% масеног дела (w/w) честица испуњава један од следећих услова (I) све димензије честица су у опсегу од 1nm до 5 mm, или (II) у случају влакана – дужина је у опсегу од 3nm до 15 mm а однос дужине и пречника је већи од 3. Из ове дефиниције су изузети полимери природног порекла који нису хемијски модификовани (осим путем хидролизе), као и полимери који су (био)разградиви;

„Микроперла“ означава микропластику која се користи у смеши као абразив, тј. за пилинг, полирање или чишћење;

„Полимер“ означава супстанцу у смислу члана 3(5) Уредбе (ЕЗ) бр. 1907/2006 (REACH);

„Честица“ је сићушни комадић материје са дефинисаним физичким границама, при чему је физичка граница дефинисана интерфејсом;

„Честица која садржи полимер“ означава (I) честицу било ког састава са непрекидним полимерним површинским премазом било које дебљине или (II) честицу било ког састава у којој полимер чини најмање 1% масеног удела (w/w);

„Чврста материја“ означава супстанцу или смешу која не испуњава критеријуме да би била дефинисана као течност или гас;

„Гас“ означава супстанцу која на температури од 50°C има притисак паре већи од 300 kPa (апсолутно) или која је потпуно гасовита на 20°C при стандардном притиску од 101,3 kPa;

„Течност“ означава супстанцу или смешу која (I) на 50°C има притисак паре не већи од 300 kPa (3 бара); (II) није потпуно гасовита на 20°C и при стандардном притиску од 101,3 kPa; и (III) има тачку топљења или почетну тачку топљења од 20°C или нижу при стандардном притиску од 101,3 kPa.



Полимер

„Полимер“ је у члану 3, ст. 1, т. 5 Уредбе Европског парламента и Савета о регистрацији, оцењивању, издавању одобрења и ограничењу хемикалија (тзв. Уредба REACH), дефинисан као супстанца која испуњава следеће критеријуме:

- Више од 50% њене тежине чине молекули полимера и,
- Количина молекула полимера који представљају исту молекулску масу мора бити мања од 50% тежине супстанце.

У контексту ове дефиниције:

„Молекул полимера“ је молекул који садржи секвенцу од најмање 3 мономерне јединице, које су ковалентно везане за најмање једну другу мономерну јединицу или други реактант;

„Мономерна јединица“ означава реаговани облик мономерне супстанце у полимеру (за идентификацију мономерне јединице у хемијској структури полимера може се, на пример, узети у обзир механизам формирања полимера);

„Секвенца“ је непрекидни низ мономерних јединица унутар молекула које су ковалентно везане једна за другу и које не прекидају јединице које нису мономерне. Овај континуирани низ мономерних јединица може евентуално пратити било коју мрежу унутар структуре полимера;

„Други реактант“ односи се на молекул који може да се веже за једну или више секвенци мономерних јединица, али који, с обзиром на реакционе услове применљиве у процесу формирања полимера, не испуњава критеријуме да би се сматрао мономером.

Пластика

Према Међународној унији за чисту и примењену хемију (*International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*), „пластика“ је генерички термин који се користи у случају полимерног материјала који може да садржи друге супстанце за побољшање перформанси и/или смањење трошкова. Овај термин се користи у полимерном инжењерству за материјале који су често сложени и који се могу обрадити убризгавањем.

Термини и дефиниције које се користе у индустрији пластике су такође обједињени у документу међународних стандарда SRP ISO 472 „Пластичне масе – Речник“. У њему је пластика дефинисана као „материјал који као есенцијални састојак садржи полимер велике молекулске масе и који се, у некој фази прераде у готове производе, може обликовати убризгавањем“.

„Термопластични материјали“ су материјали који се могу више пута омекшавати загревањем и очвршћавати хлађењем. Када се омекшају, могу се поново и поново обликовати у жељени производ поступцима као што су бризгање, екструзија или обликовање (према SRP ISO 472:2013).



„Термореактивни материјали“ под утицајем топлоте или зрачења (нпр. ултравиолетно очвршћавање) пролазе кроз хемијску промену и постају трајно нерастворљиви. Примери ових материјала укључују полиуретан, полиестер и епоксидне смоле.

„Еластомери“ су материјали који се након значајне деформације под дејством мале силе напрезања брзо враћају у свој првобитни облик и димензије (у условима испитивања на собној температури, према SRP ISO 472:2013). Типични еластомери су полибутидиен (PBT), стирен-бутидиенска гума (SBR) и синтетички полиизопрен (IR). Еластомери се не сматрају пластичним материјалима иако се обликују бризгањем.

Биопластика и биоразградива пластика

Према дефиницији IUPAC, биопластика је **полимер на бази биомасе који је добијен директно из биомасе или из мономера добијених из биомасе** и који се у одређеној фази приликом прераде у готове производе може обликовати убризгавањем.

Појам „биопластика“ се опште узев користи као супротност полимеру добијеном из фосилних ресурса. Важно је, међутим, имати у виду да не мора сваки полимер добијен из биомасе бити и еколошки прихватљив. Управо зато се не препоручује употреба термина „биопластика“, већ је много примереније говорити о **„полимеру на бази биоматеријала“**. Примери ове групе полимера/пластике обухватају полимлечну киселину (PLA), поликапролактон (PCL) и различите полихидроксиалканоате (PHA).

Други повезани термини:

„Биоразградња“: означава деградацију изазвану биолошком активношћу, посебно ензимским деловањем, што доводи до значајне промене у хемијској структури материјала (SRP ISO 472);

Европска агенција за хемикалије (*European Chemicals Agency*, ECHA) је јуна 2017. године биоразградњу дефинисала као биолошки посредовану разградњу или трансформацију супстанци коју обично спроводе микроорганизми;

„Деградација“ означава неповратан процес који доводи до значајне промене у структури материјала, а који се обично манифестује као измена својстава (попут интегритета, молекулске масе или структуре, механичке чврстоће) и/или као фрагментација под утицајем услова из околине. Овај се процес одвија током одређеног периода времена и може обухватати један или више корака;

Компостирање означава аеробни процес који је осмишљен с циљем производње компоста. Компост је органски материјал који се користи за побољшање квалитета земљишта, а добија се биоразградњом мешавине која углавном садржи остатке биљног порекла, понекад и друге органске материје, уз ограничен садржај минерала;

Микрокапсула је шупља микрочестица састављена од чврсте љуске која окружује простор намењен за трајно или привремено задржавање одређене супстанце.

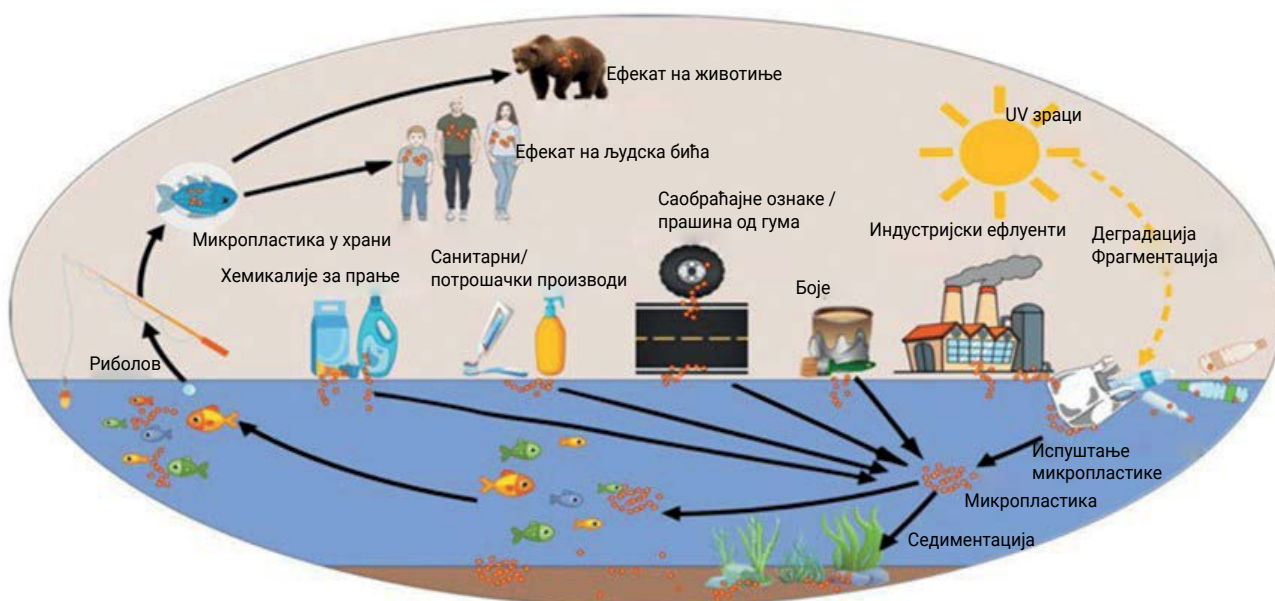


2.3 Додатне информације у вези са микропластиком

Микропластика се може производити како из **сировина на бази нафте**, тако и из **биолошких материјала**. Не постоје индиције да порекло сировина утиче на процену потенцијалних ризика повезаних са микропластиком. Типичан пример је PET амбалажа, која се може производити и из петрохемијских извора и из шећерне трске, при чему су њена хемијска и физичка својства и њихово понашање у животној средини идентични. Свака друга алтернатива микропластици на бази биолошких сировина, као што је PLA или PHA, се сматра микропластиком све док се не утврди да представља мали ризик.

Микропластика обухвата и биоразградиву микропластику. Тренутно не постоје ни стандардизоване методе испитивања ни критеријуми за оцењивање биоразградљивости у слаткој води, морском окружењу, биоти или земљишту (за разлику од традиционалних хемикалија). Морају се узети у обзир различити услови као што су аеробни/анаеробни услови, влажност, pH вредност, температура, UV зрачење, време, мешање и, наравно, карактеристике самог материјала као што су молекулска тежина, степен кристалности, густина умрежености, растворљивост и облик материјала (Andradi, 2007). Поред одсуства критеријума за процену прихватљивог степена деградације у различитим деловима животне средине, још увек нису познати (прелазни) производи који настају током деградације. Штавише, новија истраживања указују на то да биоразградива микропластика и микропластика на бази нафте могу да имају сличне ефекте на живот у акватичној животној средини.

Микропластика обухвата и оксо-разградиву микропластику јер омогућава смањење величине честица због функционалних тачака лома у материјалу; она се распада на све мање пластичне честице.





Слика 2: Концептуални извор, пут, однос рецептора за микропластику која се користи у потрошачким и професионалним производима (*Annex XV Restriction Report, ECHA*)

2.4 Списак микропластике

Први списак који је настао као резултат истраживања литературе садржао је више од 130 синтетичких полимера и могао би се лако проширити ако би се узеле у обзир структурне варијације полимера, као што су различите архитектонске варијације или њихова комбинација у кополимерима. У складу са ажурираном дефиницијом микропластике је издвојено 14 конвенционалних пластичних маса које формирају чврсте честице на собној температури и које се не растварају у води.

Сумиран је број категорија производа којима се честице наменски додају, при чему је приоритет дат полимерима.

Десет примарних категорија су: козметика, лична нега, детергенти, боје/премази/мастила, индустријски абразиви, производи у пољопривреди, фармацеутски производи, пречишћавање отпадних вода, грађевинарство и „остало“.



Најзаступљенији и најчешће коришћени полимери су полиетилен (PE) и полиуретан (PU), који су присутни на тржишту у многим варијацијама (као термопласти и термо-реактивни материјал) и улазе у састав различитих категорија производа. Кополимер стирен/акрилат се користи у тонерима за штампаче (величина честица 5-30 μm), као и у козметици која се испира, при чему инхалација представља један од могућих путева излагања емитованим честицама.

Табела 2.4.1 Полимери који се најчешће користе за производњу наменски додате микропластике у производима

Врста полимера	Скраћенице
Полиетилен	PE
Полиметил метакрилат	PMMA
Политетрафлуороетилен	PTFE
Полиамид	PA ((PA 6, PA 6.6, PA 6.12, PA 12)
Полиуретан	PU
Кополимер стирена/акрилата	
Меламинско-формалдехидна смола	MF
Уреа-формалдехидна смола	UF
Полипропилен	PP
Полиакрилонитрил	PAN
Експандирани полистирен	EPS
Поли- ϵ -капролактон	PKL
Полиетилен терефталат	PET
Поликарбонат	PC

Остале пластике које испуњавају „микропластичне критеријуме“ обухватају полихидро-ксиалканоате (PHA) и полилактичну киселину (PLA). Произведене су од сировина на бази биоматеријала и биоразградиве су под одређеним условима. Такође, када је реч о различитим кополимерима, **комерцијално је релевантан акрилонитрил бутадиен стирен (ABS), који се наменски додаје одређеним козметичким производима.**



Табела 2.4.2 Потенцијални кандидати за микропластику
(извор секундарне микропластике)

Врста полимера	Скраћеница
Акрилонитрил бутадиен стирен	ABS
Стирен/бутадиен кополимер	SBR
Акрилна смола	
Алкидна смола	
Епоксидна смола, нпр. Бисфенол А епоксидна смола	DGE BPA
Поливинилацетат	PVAc
Поливинилбутирал	PBA
Поливинилиден хлорид, Поливинилиден флуорид	PBDC, PVDF
Полиакрилати, Кополимер акрилата	
Полибутилен терефталат	PBT
Полиестри	PE
Поливинил хлорид	PVC

Када је реч о чврстој пластици која се додаје у боје, лакове и (прашкасте) премазе, постоји могућност да се честице емитују у животну средину током наношења производа на површину или након тога, на пример приликом испирања четкица и ваљака. Када се слој осуши или очврсне, честице треба да постану саставни део слоја. Међутим, имајући у виду хабање током употребе и временом, сматра се да ова група производа може да представља извор секундарне микропластике. Типични примери обухватају акрилне, алкидне и епоксидне смоле, као и полимере попут поливинилацетата, поливинилиден хлорида и поливинилиден флуорида.

Многи полимери који се додају козметичким производима стварају танке слојеве- филмове. Дебљина слоја може да варира од 10 до 1000 μm , пожељно од 20 до 500 μm (пример за полиакрилате). Потврђивање података о величини честица у производу за полимере који формирају филм PET, PS и PVC је и даље у току.



2.5 Функције и облик/величина

Преглед функција и области примене микропластике.

Употреба микропластике у производима утиче на емулзификацију, вискозитет, везивање, формирање филма и др. Ове разноврсне функције непосредно зависе од облика и величине честица. Улога наменски додате микропластике је од посебног значаја, посебно у контексту идентификације безбеднијих алтернатива.

Табела 2.5.1 Преглед функција и категорија производа који садрже наменски додату микропластику

Функционалност	Категорија производа
Абразивност /пилинг	Козметика, детергенти, индустријски абразиви за пескарење
Емулговање / суспендовање	Козметика, детергенти, боје
Контролисано ослобађање састојака	Фармацеутски производи (нанокапсуле), козметика, ђубрива, средства за заштиту биља, детергенти
Формирање филма	Козметика, средства за полирање
Повећање хемијске и механичке отпорности	Премази, боје, детергенти
Апсорпција	Пелене, апсорбери воде у пољопривреди и хортикултури
Повећање густине	Боје, козметика, детергенти
Постизање естетског ефекта	Козметика
Постизање опалесцентног ефекта	Козметика
Дисперговање	Боје, премази
Постизање антистатичког ефекта	Козметика / нега косе
Инкапсулирање	Фармацеутски производи (нанокапсуле), козметика, ђубрива, средства за заштиту биља, детергенти
Кондиционирање	Козметика / нега косе, тела



Табела 2.5.2 Преглед козметичких производа који садрже наменски додатку микропластику

Категорија	Козметички производи
	Козметички производи
	Козметички производи
Поткатегорија	Средства која се испирају са тела
	Средства која остају на телу након наношења
	Суперабсорбери
Примери производа	Пилинг (тело, лице, руке), производи за уклањање шминке, паста за зубе, гелови за избељивање зуба, дезодоранси, производи за уклањање длака са тела (восак траке), производи за бријање (креме, пене, лосиони); производи за прање и чишћење косе (лосиони, шампони); производи за бојење косе; производи за негу и улепшавање ноктију
	Креме, емулзије, лосиони, гелови и уља за кожу; маске за лице декоративни (енг. <i>make-up</i>) пудери, пудери за после купања, хигијенски пудери; тоалетни сапуни, дезодорантни сапуни; дезодоранси и антиперспиранти; производи за учвршћивање косе; производи за обликовање косе (коврцање, исправљање и фиксирање косе); производи за кондиционирање, регенератори (лосиони, креме, уља); производи за шминкање; производи за примену на уснама; производи за негу и улепшавање ноктију, производи за заштиту од сунчевог зрачења, производи за избељивање коже; производи за тамњење коже без излагања сунцу
	Производи за медицинску инконтиненцију, хигијенски улошци, пелене
Полимери	Полиетилен, полиакриламид, поливинилпиролидон, РММА, полиуретан полиакрилна киселина, полиамид (најлон-6, најлон-11), полипропилен, поли (3 хидроксibuтират), полиетилен, терефталат
	Стирен/акрилат, кополимер, епоксидна смола, (DGEPA), полиетилен, полиакриламид, поливинилпиролидон, РММА, полиуретан, Политетрафлуороетилен (PTFE), полиакрилна киселина, полилактична киселина (PLA), Акрилатес укрштени полимер, полиакрилонитрил, поликапролактон поливинилбутирал, поли (3-хидроксibuтират), полиетилен терефталат, полибутилен терефталат
	поливинилпиролидон, РММА



Функције, величина и опсег	(< 1 mm) пилинг, формирање филма, контрола вискозитета, пудери, антистатички ефекат, постизање опалесцентног ефекта (10-1000 nm) постизање естетског ефекта
	формирање филма, (10-1000 nm) постизање естетског ефекта, пудери, антистатички ефекат, постизање опалесцентног ефекта суспендовање (нпр. 2-7 µm честице изнад 170 nm (прахови, стабилизатори, нпр. епоксидна смола пресвучена алуминијумским прахом
	Апсорпција
Потврђене величине микропластике	Полиетилен (<315µm до < 1 mm), Полиуретан (200- 1250 µи), најлон-11(Полиамид-11) 150 µm Полилактична киселина <315 µm

Табела 2.5.3 Преглед детергената и средстава за прање и чишћење који садрже наменски додатку микропластику

Категорија	Детергенти
Поткатегорија	Средства која се испирају са тела
Примери производа	Производи за прање и чишћење, детергенти за прање веша, текстилна импрегнација
Полимери	полиетилен, полиамид, поливинилпиролидон, PMMA, акрилати, PEG
Функције, величина и опсег	(0,1-5µm), инкапсулација (30-5000µm), повећање хемијске и механичке отпорности, апсорпција и формирање филма
Потврђене величине микропластике	Полиуретан < 600µm, полиестер/полиамид, Акрил, PMMA; PET, PE 200-320µm



Табела 2.5.4 Преглед боја, лакова и мастила који садрже наменски додатку микропластику

Категорија	Боја, лакови и мастила
	Боје/премази/мастила
	Боје/премази/мастила
Поткатегорија	Производи који се наносе на зграде, путеве и пловила
	Мастила
	Завршна обрада површина Обрада пода/полирање
Примери производа	Премази и лакови за зграде, путеве и пловила
	Мастила за ласерске штампаче, тонер за штампач, мастила за паковање
	Премази, средства за полирање
Полимери	акрилни полимери, полиамид, полиакрилонитрил , Поли(етилен винилацетат)
	поливинилпиролидон, полиетилен, полипропилен, стирен/акрилат кополимер , PEG
	Епоксидна смола, полиестер, полиуретан, политетрафлуороетилен, полиамид, полипропилен, поливинилбутирал, полиетилен
Функције, величина и опсег	нпр. EVA: полу флексибилни дисперзибилни полимерни прах величине честица > 400 μm до мак 4% удела за повећање адхезије, хемијске и механичке отпорности
	везиво у тонеру (5-30 μm честице)
	Акрилати 5-80 μm кугле, 4-50 mm x 10 μm влакна
Потврђене величине микропластике	стирен/акрилат кополимер 2-10 μm



Табела 2.5.5 Преглед индустријских абразива који садрже наменски додату микропластику

Категорија	Индустријски абразиви
Поткатегорија	Абразивни медији
Примери производа	
Полимери	Поликарбонат, полиамид, уреа - формалдехидне смоле
Функције, величина и опсег	Абразив за пескарење: 100µm-2,5 mm
Потврђене величине микропластике	

Табела 2.5.6 Преглед производа у пољопривреди који садрже наменски додату микропластику

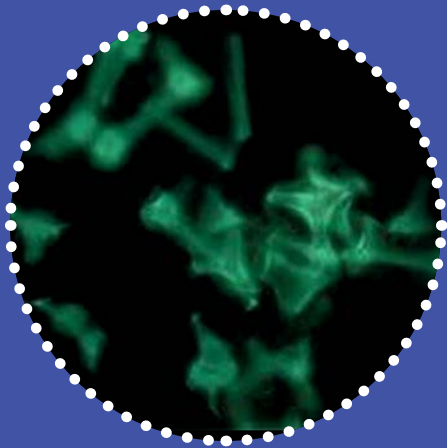
Категорија	Производи у пољопривреди
Поткатегорија	Средства за заштиту и исхрану биља Средства за побољшање карактеристика земљишта
Примери производа	
Полимери	Полиакрилонитрил, поливинилпиролидон Полиакриламид, полиакрилна киселина, Експандирани полистирен (ЕПС)
Функције, величина и опсег	Контролисано ослобађање, премазивање, везивање и комплексирање у сврху заштите усева, третмана семена и премазивања Адитиви за земљиште, задржавање влаге, аерација, порозност, стимулисање формације корена
Потврђене величине микропластике	



Табела 2.5.7 Преглед производа у пољопривреди који садрже наменски додатку микропластику

Категорија	Медицинска средства
Поткатегорија	Фармацеутска средства
Примери производа	Адитив у леку, сублингвална средства и шумеће таблете
Полимери	Полиакрилна киселина, акрилат укрштени полимер, поликапролактон, Полилактична киселина , поливинилпиролидон, РММА, акрилонитрил- Бутадиен-стирен
Функције, величина и опсег	Средства за инкапсулацију за фармацеутске производе (контролисано ослобађање), биоадхезија, реологија, модификација, суспендовање, емулговање фармацеутске таблете/ капсуле 3-30% тежине готовог производа, таблета, гранулација, побољшање оралне дезинтеграције таблета...
Потврђене величине микропластике	

Облици и врсте микропластике у козметичким производима



Слика 3: Полиуретанске (PU) честице оштрих ивица изоловане из пилинга за руке, величина честица у распону од 0,05 до 0,2 mm © Технолошки универзитет у Бечу Норберт Кројцингер (*Norbert Kreuzinger/Vienna University of Technology*)



Слика 4: Синтетички полимери у пастама за зубе, укључујући полиетилен, полимлечну киселину, полипропилен, полистирен или полиетилен терефталат у опсегу од 5 μm до 1 mm © 2024 компанија Colgate-Palmolive.



Слика 5: Разноврсни алтернативни абразиви који се налазе у пилингу за лице: хидратисани силицијум диоксид и хидрогенизоване перле јојобиног воска (плаве), величина честица од 0,05 до 0,4 mm © Bettina Liebmann/Савезна агенција за заштиту животне средине Немачке (*Umweltbundesamt*)

ПРОЦЕНА
РИЗИКА





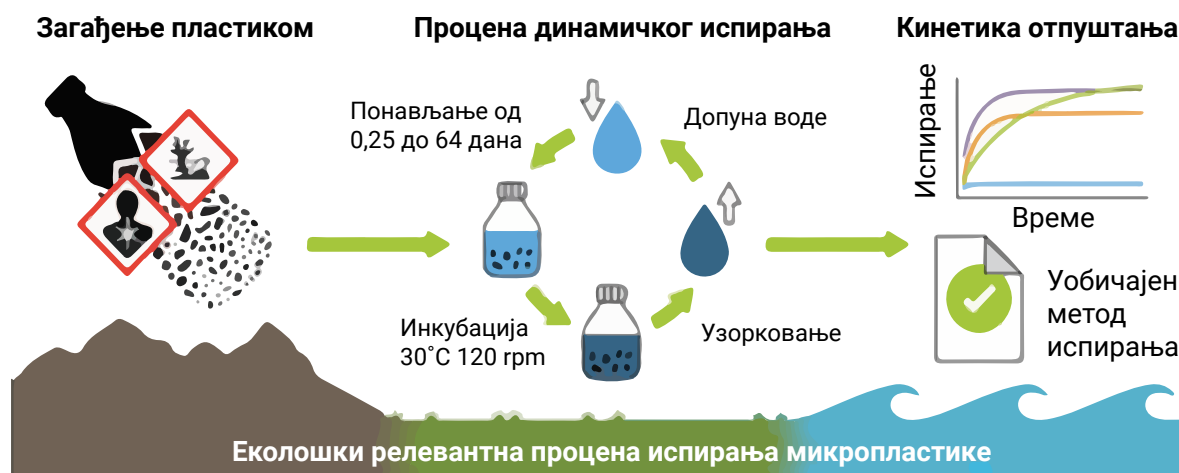
3.1 Увод и преглед приступа

У овом одељку се бавимо проценом ризика по животну средину од наменски додате микропластике, при чему се ослањамо на податке из ЕУ.

Приступ процени ризика у највећој могућој мери прати оквир налик оном који се користи за хемијске супстанце, а из следећа два кључна разлога:

- Коришћење успостављених метода за процену изложености (попут метода за праћење судбине животне средине, модела трансфера, сценарија емисије, итд.) омогућава добро разумевање примењених поступака, уз чињеницу да су коришћене информације и технике подвргнуте темељној ревизији и подлежу регулаторној контроли (односно, методе и извори података већ су прихваћени у контексту процене ризика од хемикалија).
- Микропластика и адитиви који се у њој налазе су загађивачи који изазивају забринутост за животну средину. Обим и брзина отпуштања адитива утичу на понашање и судбину ових загађивача, а самим тим и на ниво ризика који они представљају по организме. Међутим, у већини досадашњих истраживања о отпуштању адитива из микропластике су коришћене методе које нису релевантне за животну средину. У једној студији је испитивано отпуштање адитива из више врста уобичајених пластичних маса коришћењем еколошки релевантне методе динамичког отпуштања, при чему су ненамерно додате супстанце квантификоване помоћу течне хроматографије и масене спектрометрије (LC/MS). Метода испирања (отпуштања) је валидирана како би се обезбедила стабилност и поузданост током целог испитивања. Профили отпуштања су показали значајно различиту кинетику у различитим врстама пластике, са кумулативним ослобађањем адитива током периода од 64 дана. Резултати указују на велике варијације у понашању отпуштања адитива у зависности од типа пластике, као и на значај разумевања кинетике отпуштања за процену хемијских утицаја загађења микропластиком. На основу ових сазнања је идентификована потреба за применом еколошки релевантних метода и развојем стандардизованих метода како би се омогућила поуздана процена ризика од микропластике и адитива које садржи.

Један од циљева ове студије је да испита да ли је увођење регулаторног оквира за наменски додату микропластику у одређеним смешама и производима изводљива опција за контролу ризика. С обзиром на то да су досадашња ограничења била усмерена на специфичне хемијске супстанце и да су при том коришћене методе развијене преваходно за процену хемијских ризика (а које се могу прилагодити и за процену микропластике), оправдано је применити исте методолошке приступе у процени ризика од микропластике, јер омогућавају јасно разумевање потенцијалних исхода ризика.



Слика 6: Процена испирања микропластике релевантна за животну средину

3.1.1 Приступ – преглед

У овом одељку је дат преглед приступа процени ризика, са нагласком на кључне делове процене у контексту животне средине, укључујући и процену ризика по људе који су изложени утицајима из животне средине.

Кључна карактеристика процене је у томе што се њоме узима у обзир чињеницу да микропластика не представља супстанцу као такву, већ честицу (састављену од полимера/смола) у складу са утврђеном дефиницијом. Састав микропластичних перли и могућност ослобађања заосталих мономера, адитива и других агенаса из самих честица у великој мери утиче на резултате процене ризика. Подједнако је важно разумети и природу физичких ризика које микропластика представља, како за водене организме, тако и за људе, посебно кроз унос хране која садржи микропластику, нарочито морских плодова.

Процена ризика се заснива на два кључна елемента – **опасности и изложености**.

Када је реч о овој процени, опасност се сагледава кроз два аспекта:

- физичку опасност од уношења микропластике у организам и
- могуће токсичне ефекте дифузије било ког слободног мономера из полимера од којих су микроперле сачињене, као и адитива (укључујући стабилизаторе, антиоксидансе, пигменте итд., при чему се неки од њих могу додавати током обраде полимера, посебно при повишеним температурама), и/или супстанци које су адсорбоване на микрорознцима/микроперлама или унете у њих (било из производа или из околине).

Када је реч о изложености, приступ процени ризика сличан је оном који се користи за хемијске супстанце. Заснива се на разумевању начина употребе производа који садр-



же релевантну микропластику, као и на концентрацији микроперли у тим производима, на основу чега се може проценити количина (концентрација) микропластике која доспева у (акватичну) животну средину. Из тог разлога се приступ ослања на коришћење модела Система Европске уније за евалуацију супстанци (*European Union System for the Evaluation of Substances*, EUSES) ради процене пута и преноса микропластичних перли у животној средини.

Модел EUSES је већ дуги низ година признат као стандардно средство за процену ризика по животну средину од хемикалија и биоцида у оквиру законодавства о безбедном управљању хемикалијама и биоцидним производима.

Једноставно речено, у моделу EUSES се користе подаци о физичко-хемијским својствима супстанце, као и информације о њеном испуштању током различитих фаза производње и употребе – прилагођене за разне врсте хемикалија - како би се израчунала концентрација те супстанце у различитим деловима животне средине. Улазни подаци обухватају информације о својствима супстанце, као и обиму и начину њене употребе. Подаци о (еко)токсичности супстанце такође се могу користити да би се израчунале концентрације за које се очекује да неће изазвати негативан ефекат на организме (*Predicted No Effect Concentration*, PNEC), које се потом пореде са процењеном концентрацијом у околини (*Predicted Environmental Concentration*, PEC), чиме се добија однос PEC/PNEC као основа за карактеризацију ризика. Поред процене ризика по животну средину, модел EUSES се може користити и за процену нивоа изложености саме супстанце.

Истраживачи примењују неколико различитих сценарија за различите типове производа како би проценили количине и концентрације микроперли/микрочес-

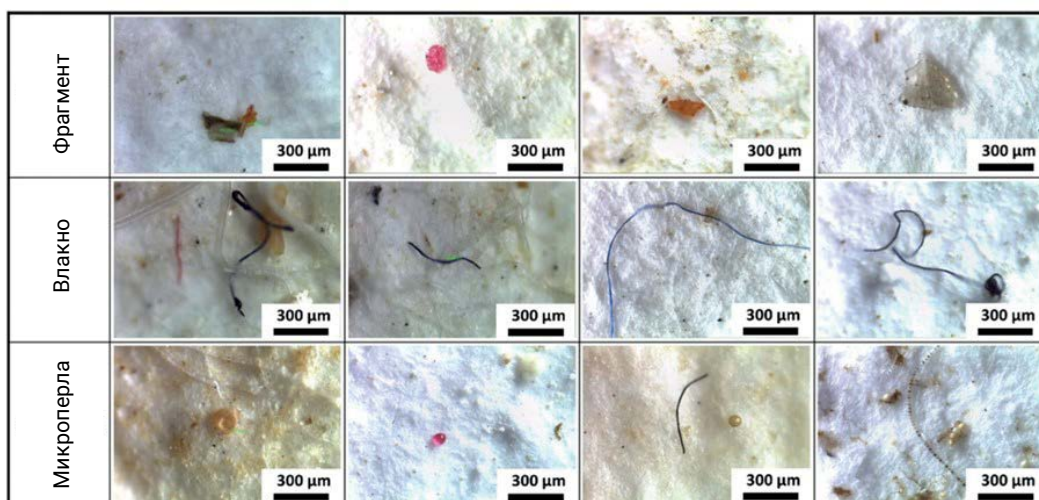
тица које завршавају у деловима животне средине.

Кључна тачка су резултати радова на пречишћавању отпадних вода/канализације јер ће исти одредити ефлуент, а тиме и масу и концентрацију честица које одлазе у водену средину.

Када микропластика доспе у животну средину, стање животне средине зависиће од њеног понашања у одговарајућим еколошким медијима. То понашање одређују одређене карактеристике перли повезане са самом дефиницијом микропластике нпр. биоразградивошћу.

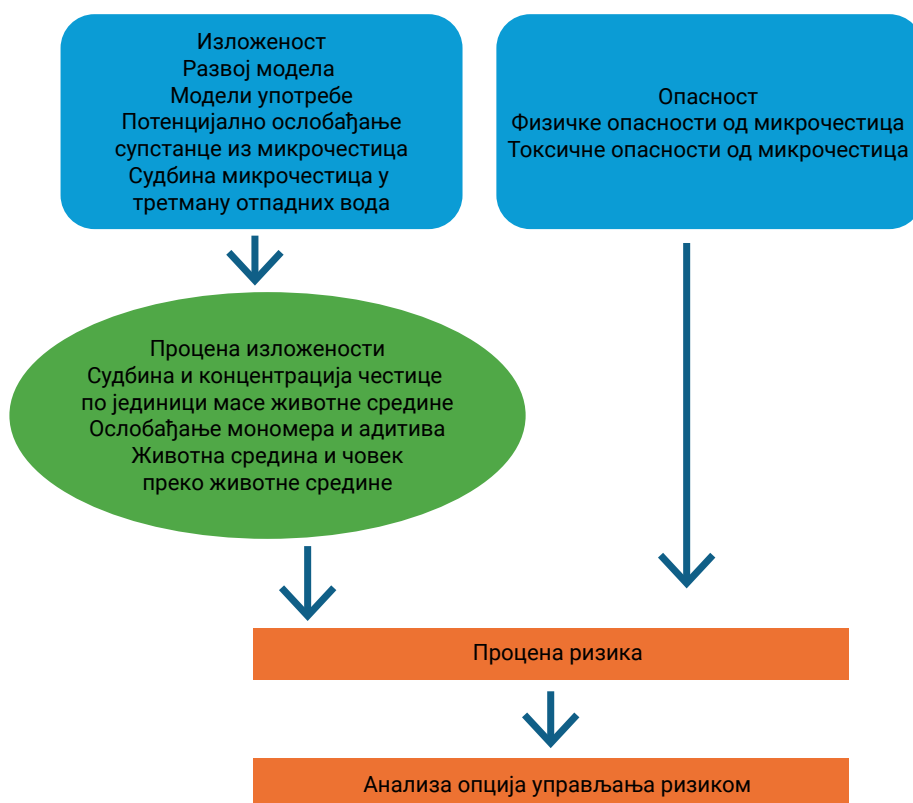
У смислу исхода, приступ заснован на односу PEC/PNEC (односно прорачун PEC/PNEC - процењене концентрације супстанце у медијуму/процењене концентрације без токсиколошког ефекта) није применљив у овом случају будући да за микроперле није могуће утврдити конкретан ниво без ефекта. Међутим, квантификација изложености је кључна за разумевање потенцијалног ризика, као и за идентификовање мера за управљање ризиком. Поред тога, омогућава и одређивање приоритета између различитих извора - конкретно, производа са наменски додатом микропластиком у односу на друге изворе.





Слика 7: Конкретан облик исте величине наменски додате микропластике изоловане из постројења за пречишћавање отпадних вода

Као и у другим проценама утицаја на животну средину, процена ризика обухвата и процену опасности и изложености – како за организме који обитавају у животној средини, тако и за ширу популацију која може доћи у контакт са микропластиком преко воде, хране, ваздуха или других облика изложености у окружењу (тзв. „ефекти на људе и животну средину“). Том проценом, међутим, није обухваћена изложеност на радном месту а ни изложеност потрошача приликом употребе потрошачких производа.



Слика 8: Преглед оквира за процену ризика



Током процене ефеката се разматрају два различита главна аспекта:

- ефекти на организме који су резултат физичке природе микрорзнаца и
- могући токсични ефекти на организме као резултат супстанци које се ослобађају из микрорзнаца.

Ефекти на организме у животној средини се у великој мери процењују путем лабораторијских испитивања и могу се поделити на физичке ефекте (тј. оштећења проузрокована физичким присуством самих микроперли) и токсичне ефекте материјала од којих су микроперлице направљене или из супстанци које су се на њих адсорбовале а потом ослободиле. Постоје супстанце које би се могле адсорбовати у животној средини, а једна од главних потешкоћа у процени података из околине проистиче из тога што је готово немогуће разликовати микропластику која је наменски додата (производима) од оне која је настала деградацијом одбачене пластике. Профили опасности могу бити веома различити. Познато је да пластична маса садржи бројне адитиве, од којих неки могу бити опасни.

И физички и токсични ефекти су релевантни када је реч о ефектима на људе (преко утицаја на животну средину).

У контексту ове студије је јасно да физичке и токсичне ефекте треба процењивати на основу њиховог утицаја на организме у животној средини и утицаја на људе преко ефеката на животну средину – као што је сажето у табели која следи:

Ефекти	Рецептори	
	Организми у животној средини	Изложеност људи преко ефеката животне средине
Физички	/	/
Токсични		

Када се разматрају процењене концентрације супстанци у медијумима животне средине (РЕС), важно је имати у виду да у проценама постоје многи значајни фактори који смањују поузданост прорачуна. У тексту који следи су наведени најважнији међу њима.

Микропластика обухвата читав низ различитих полимера различитих величина, густине и својстава. Током израде прорачуна се неизбежно прибегава поједностављењима, што доводи до приближних, а не прецизних резултата.

Моделовање кретања и понашања микропластике у животној средини коришћењем опште доступних алата за процену ризика, као што је модел EUSES, није у потпуности применљиво на микропластику, те је неопходно спровести одговарајућа прилагођавања.

Тачни подаци о количинама микропластике која се користи, као и о количинама које се испуштају у животну средину, углавном нису доступни. У многим случајевима се сценарији изложености заснивају на ограниченим информацијама, што често доводи до примене приступа заснованог на најнеповољнијем сценарију, који има тенденцију да пре-



цени стварне нивое емисије у животну средину. Осим тога, стандардне методе за процену емисија првобитно развијене за хемијске супстанце не морају увек бити применљиве и на микропластику.

Тренутно није могуће поуздано процени-ти расподелу микропластике између водене средине и седимента. У примењеном приступу се полази од претпоставке да су концентрације микропластике у води и у седименту вероватно максималне, односно да се сва микропластика најпре акумулира у воденој средини, а затим прелази у седимент. У стварности ће расподела бити негде између ове две фазе, што треба имати у виду приликом анализе резултата (нпр. микропластика веће густине ће вероватније завршити у седименту, док ће честице мање густине остати у воденој фази).

Концентрације засноване на броју честица изискују и претпоставке о величини тих честица. У досадашњим проценама се често користи референтна величина од 200 μm . Међутим, под претпоставком да би мања величина честица (нпр. 2 μm) повећала предвиђене концентрације и до 1×10^6 пута, већа величина честица (нпр. 100 μm) би смањила предвиђене концентрације приближно 200 пута.

Уклањање микропластике из отпадних вода зависи од делотворности постројења за пречишћавање. Услед тога, различите количине микропластике могу доспети у површинске воде или на пољопривредно земљиште (нпр. када се муљ из постројења користи као ђубриво). Алтернативно, муљ се може спаљивати, при чему долази до уништавања микропластике, чиме се спречава њено даље ширење кроз животну средину путем тла.

3.1.2 Моделирање изложености микропластици – детаљнији приступ

Процена изложености се у највећој могућој мери спроводи у складу са начелима наведеним у смерницама за процену изложености у животној средини које је формулисала Европска агенција за хемикалије. Процена изложености у животној средини врши се на два нивоа:

Локални ниво – овде се разматрају емисије и концентрације у непосредној близини тачкастих извора емисија, као што су индустријска постројења или, у случају потрошачке употребе, постројења за пречишћавање отпадних вода која се налазе на конкретној локацији.

Регионални ниво – овај ниво је репрезентативан за процену изложености када више тачкастих извора, који се налазе у истој географској области, колективно доприносе загађењу. Типичан пример је високо индустријализовано подручје у којем неколико тачкастих извора може допринети повећаној концентрацији микропластике.

Консултантска кућа Еуномија (*Eunomia*) је 2017. године спровела истраживање на територији Европске уније које се односило на стопу задржавања микропластике у ефлуенту воде и муљу, узимајући првенствено у обзир постројења за пречишћавање отпадних вода. Распон стопа задржавања процењених у ова два медијума кретао се од 22% до 94%, са просечним стопама задржавања између 33% и 86%. Просечне стопе задржавања у ЕУ биле су између 53% и 84% :

- Нижа процена у ЕУ – просек задржавања: 53% у муљу - 47% у ефлуенту воде



- Горња процена ЕУ – просек задржавања: 84% у муљу - 16% у ефлуенту воде
- Подразумевана процена у моделу EUSES: 92% у муљу - 2% у ефлуенту воде

Подаци о релевантним производима

У тексту који следи су приказани производи који садрже најзаступљеније врсте пластике и који су препознати као најрелевантнији за процену изложености животне средине микропластици.

Табела 3.1 Подаци о одабраним полимерима

Полимер	Тачка топљења	Густина gr/cm^3
Полиетилен	>95°C	0,92-0,95 0,854
Полиуретан	> 190°C	1,2-1,4, 1-1,25
Стирен/акрилати кополимер		1-1.2
Полиакриламид	> 300°C	1.302, 1.189
РММА (9011-14-7)	160 °C	1.2, 1.159
РА (најлон-11, РА-11)	160 °C	1.04, 1.018



Слика 9: Микропластика у екосистему

Извор: *Microplastics in the Ecosystem: An Overview on Detection, Removal, Toxicity Assessment, and Control Release*, Bhamini Pandey, Jigyasa Pathak, Poonam Singh; *Water* 2023, 15, 51

3.1.3 Козметички производи

Подаци из ЕУ указују на то да око 109 различитих врста козметичких производа „који се испирају са тела“ садрже микропластику, али укупан број ових производа није утврђен. Процењује се да би укупна количина микропластике из категорије козметичких производа могла да се креће између 4500 и 8200 тона годишње, али ова процена је апроксимативна. Међутим просечна пондерисана концентрација микропластике у козметичким производима износи 2,4%, са распоном од 0,005% до 72% у зависности од врсте производа.

Према информацијама које је доставило удружење *Cosmetics Europe*, просечна годишња потрошња козметичких производа из поткатеорије „средства која се испирају са тела“ износи око 714 тона, док се потрошња производа из поткатеорије „средства која остају на телу након наношења“ процењује на између 540 и 1120 тона. На основу ових података, укупна годишња потрошња у ЕУ кретала би се у распону од 1254 до 1834 тоне.

С обзиром на значај козметичких производа као потенцијалног извора емисија у животну средину, у прорачунима РЕС узима се у обзир распон дневне употребе од 0,39 kg до 4,5 kg, на основу горе наведених података.



3.1.4 Боје и премази

У ЕУ се користи око 220 тона микропластике у грађевинским бојама на воденој бази. Укупна количина таквих боја/премаза произведених у ЕУ који садрже микропластику процењује се на 14000 тона годишње. Просечна пондерисана концентрација микропластике у боји/премазу износи 1,6% са распоном од 1 до 2 одсто.

Друге процене указују на то да би укупна употреба боја/премаза унутар ЕУ могла бити знатно већа, до између 22000 и 38000 тона годишње, али ова процена није потврђена никаквим доступним подацима.

Боје и премази налазе примену како у професионалним делатностима, тако и у свакодневној, општој употреби. Боје и премази на воденој бази који садрже микропластику се поглавито користе у грађевинарству (за премазивање зидова и плафона).

У оквиру ове студије се пошло од претпоставке да ће микропластика постати саставни део премаза и да након наношења и сушења боје више неће бити доступна за накнадну емисију. Иако је могуће да ће до емисије микропластике из боја и премаза у животну средину доћи током животног века производа (нпр. услед утицаја временских услова, пуцања и љуштења) и на његовом крају (нпр. током одлагања), такве емисије ће имати облик честица боје, а не микропластике. Стога се процена пре свега заснива на количинама током производње (формулације) боја и премаза и током њиховог наношења, пре самог формирања филма.

3.1.5 Детергенти

Сматра се да се око 190-200 тона микропластике годишње користи у сапунима, детергентима и производима за прање и чишћење. Просечна пондерисана концентрација микропластике у таквим производима износи око 4%, са распоном од 0,7 до 4,9%. У смислу тонаже, микропластика се у овој области највише користи у средствима за чишћење тврдих површина (средства за чишћење стаклокерамике), али микропластику могу да садрже и други производи (нпр. средства за чишћење тоалета, средства за чишћење површина од нерђајућег челика, средства за чишћење пећница и средства за уклањање мрља на вешу).

3.1.6 Абразиви

Микропластика се користи у производњи индустријских абразива, али тачне количине и конкретне функције које обављају још увек нису у потпуности утврђене. Према неким проценама, абразиви у Европској унији могу садржати од 1000 до 5000 тона микропластике годишње.



3.1.7 Пољопривреда

Микропластика се може користити у средствима за заштиту и исхрану биља, као и у препаратима за побољшање карактеристика земљишта, средствима са контролисаним отпуштањем активних супстанци и у друге намене. Заједничка карактеристика ових примена је то што подразумевају директно наношење на пољопривредно земљиште, што може довести и до доспевања микропластике у површинске воде услед прекомерног распршивања, итд. Прецизне количине микропластике или њене концентрације у овим производима нису познате, па се у сврху процене изложености по најнеповољнијем сценарију, у складу са смерницама ЕСНА, полази од номиналне количине од 1000 тона годишње. Овај приступ заснован је на претпоставци да се микропластика унапред додаје производима, пре њихове употребе.

Подразумевани фактори емисије полазе од претпоставке да ће у случају агрохемијске употребе већина микропластике бити испуштена у пољопривредно земљиште, док ће мањи део доспети у површинске воде (током наношења, итд.). Стога се у оквиру ове процене полази од претпоставке да се 95% микропластике испушта у пољопривредно земљиште а 5% непосредно у површинске воде (при чему се претпоставља да се отпадне воде не пречишћавају те се узима у обзир непосредно испуштање у водене токове које је могуће у овом сценарију).

3.1.8 Друге области у којима се користи микропластика

Постоје и друге могуће области примене микропластике у ЕУ, како у различитим индустријским процесима, тако и у готовим производима, али због недостатка поузданих података није могуће спровести прецизну процену изложености. За те индустријске секторе се примењује искључиво подразумевана процена, заснована на претпоставци да се у свакој од њих годишње користи по 1000 тона микропластике.

3.1.9 Емисије микропластике

Укупна регионална емисија микропластике је процењена на следећи начин на основу претходних одељака.

- Ваздух 7 253 kg/дан
- Вода (пре ППОВ) 2 697 kg/дан
- Вода (директно) 14 kg/дан
- Пољопривредно земљиште (директно) 260 kg/дан
- Индустријско земљиште 1 540 kg/дан



Емисије у постројењима за пречишћавање отпадних вода ће се поделити између муља и ефлуента, што ће резултирати индиректним емисијама у површинске воде и пољопривредно земљиште (преко ширења канализационог муља).

3.1.10 Резултати – Емисије и процењене концентрације супстанци у медијумима животне средине (води, муљу, седименту и земљишту)

Процене стопа емисије за различите начине употребе израђене су за локалне и регионалне нивое, што омогућава израчунавање емисионе масе по јединици масе микропластике која се користи у одређеном производу или процесу. Према тим проценама, очекује се да ће употреба козметичких производа, сапуна и детергената резултирати највећим испуштањем у водену средину по јединици употребљене масе микропластике.

3.1.11 Закључци о процени изложености животне средине микропластици

Модел EUSES је коришћен за израчунавање концентрација микропластике које могу доспети у различите делове животне средине у зависности од начина употребе. На основу расположивих података о типовима употребе, количинама производа, уделу микроперли у тим производима и врстама полимера који се користе, чини се да одређене примене доводе до значајног присуства микропластике у свим деловима животне средине. Резултати и закључци су и даље подложни променама због ограничења улазних података и постојећих варијабли, па ће се истраживање наставити у наредним годинама.

3.2 Миграција адитива из микрозрнаца

У овом делу процене се истражује могућност да супстанце попут слободних мономера и адитива у полимерној матрици микропластике мигрирају у животну средину. Такође постоји могућност да микроперле апсорбују или адсорбују разне супстанце и потом их ослобађају у животну средину. Због тога, осим својствених карактеристика саме микропластике, постоји и оправдана забринутост да она може довести и до изложености другим загађујућим супстанцама у животној средини.

3.2.1 Ослобађање супстанци из пластичних микрозрнаца

Прагматичан приступ моделирању брзине ослобађања хемијски невезаних молекула из честица пене, пластике, премаза или других супстрата коришћењем дифузионог мо-



дела представљен је у Документу сценарија емисије пластичних адитива Организације за економску сарадњу и развој (ОЕЦД 2009а, према Фиску и сарадницима, 2006). У том је документу описана дифузија адитива из полимера до које долази због настанка градијента концентрације након губитка адитива са површине. Полази се од претпоставке да је губитак адитива са површине бржи од њихове дифузије (будући да су полимери релативно крути у поређењу са течностима или ваздухом).

У складу са наведеним моделом су постављене следеће кључне претпоставке:

Подлога је непрекидна матрица.

На почетку моделованог временског периода, адитив је равномерно диспергован по честици, али може слободно да се креће дифузно, чиме се успоставља градијент концентрације.

Адитиви нису хемијски везани за полимер, а интеракције су слабе.

Претпоставља се да је концентрација адитива у пријемној средини занемарљива/нема утицаја.

Напомене:

Када ниво адитива унутар честице (перле) падне на веома ниске вредности, градијент концентрације између унутрашњости и површине више не постоји, па се модел у том случају више не може применити. Стога се не препоручује коришћење овог модела за предвиђање времена потребног за потпуни, стопостотни губитак адитива.

Будући да модел полази од претпоставке да је концентрација у пријемној средини занемарљива, он није применљив када се концентрације у микроперлама и у тој средини приближе равнотежним вредностима.

Уз претпостављену концентрацију адитива или мономера у честици од 1% и максимални губитак од 95%, модел предвиђа да време потребно за такав губитак значајно варира – од мање од једног сата за адитиве мале молекулске масе у малим честицама до неколико година за адитиве велике молекулске масе у већим честицама.

3.2.2 Потенцијалне концентрације адитива у животној средини

Када је реч о честицама типичних величина, мономери/адитиви се могу релативно брзо ослободити. На пример, за адитив са MW од 500 g/mol у честици од 200 μm се предвиђа губитак од 95% у року од 28 дана. Ово указује на то да у оквиру теорије „најнеповољнијег сценарија“ постоји основана претпоставка да већина адитива присутних у микропластици може да мигрира у околину. Стога се предвиђене концентрације микропластике у животној средини (РЕС) могу комбиновати са проценом концентрација адитива у микроперлама како би се добила процена „најнеповољнијег сценарија“ за количине адитива који би могли доспети у животну средину.



Потребно је проценити проценат адитива који би могли бити присутни у микропластици, али тренутно постоји врло мало података о конкретним адитивима који се у њој налазе. У Прилогу III Документа сценарија емисије пластичних адитива ОЕЦД су дате процене максималних концентрација различитих врста адитива које могу бити садржане у појединим типовима полимера. Важно је истаћи да се ове вредности односе на теоријски највеће могуће количине адитива који се могу користити у одређеном полимеру, што не значи да ће сви наведени типови адитива за дати полимер (према Прилогу III) заиста бити присутни у свим облицима микропластике направљеним од тог полимера. Стварне количине и комбинације адитива који ће бити употребљени у конкретној врсти пластике у великој мери зависе од конкретне намене и функционалних захтева који се постављају пред крајњи производ.

Адитиви који се обично користе у типовима полимера најчешће повезаним са микроперлама укључују агенсе за умрежавање, експандирајуће агенсе, пунила, боје, успориваче пламена, очвршћиваче, (UV) стабилизаторе, антиоксидансе, антистатичке агенсе и мазива. На основу описа функција ових врста адитива у Прилогу III Документа ОЕЦД, за микропластику се најрелевантнијим сматрају стабилизатори, боје и антиоксиданси. Претпоставља се да су сви они присутни у концентрацијама до 1%.

Резултати

У складу са горе наведеним, процењене концентрације микропластике у животној средини (РЕС) се множе са одговарајућим процентом адитива. Прецизнија процена постиже се израчунавањем укупне количине полимера (у kg/дан) која потенцијално може бити емитована у животну средину, уместо посматрања

само концентрација у појединачним категоријама. На пример, када је реч о формулацији козметичког производа, постоји податак да се дневно ослобађа 30 kg пластике. Полазећи од претпоставке да пластика садржи адитиве у концентрацији од 1%, то би значило да се на дневном нивоу ослобађа 3 kg адитива; у случају концентрације од 0,1%, ослобађање би износило 0,03 kg/дан. Када је реч о супстанцама које изазивају велику забринутост (*Substances of Very High Concern, SVHC*), концентрација адитива не сме премашити 0,1%, јер је то праг изнад којег би сам полимер био класификован као SVHC.

Резултати се заснивају на стопи уклањања од 53% у постројењима за пречишћавање отпадних вода, што представља најнижу пријављену ефикасност. Међутим, као што је већ истакнуто, промена стопе задржавања у таквим постројењима утиче само на расподелу између количине микропластике која доспева у водену средину и оне која се посредством муља преноси у земљиште (под претпоставком најнеповољнијег сценарија у којем се сав муљ примењује на пољопривредним површинама).

Концентрација адитива зависи од концентрације микрозрнаца. Највиши локалне вредности РЕС утврђене су за примену производа у пољопривреди: 1,6 mg/l у површинским водама, 100.000 mg/kg у седименту слатководних екосистема и 790 mg/kg у пољопривредном земљишту. Уколико би одређени адитив био присутан у микрозрнцима у концентрацији од 0,1% и ако би се целокупна количина тог адитива ослободила у животну средину, процењене концентрације у медијумима би износиле: 1,6 µg/l у површинској води, 100 mg/kg у слатководном седименту и 0,79 mg/kg у земљишту. Ипак, ове вредности РЕС могу бити претерано високе, јер за овај сценарио постоји врло мало података о реалним обрасцима употребе, а процена је заснована на претпоставци најнеповољнијег сценарија.



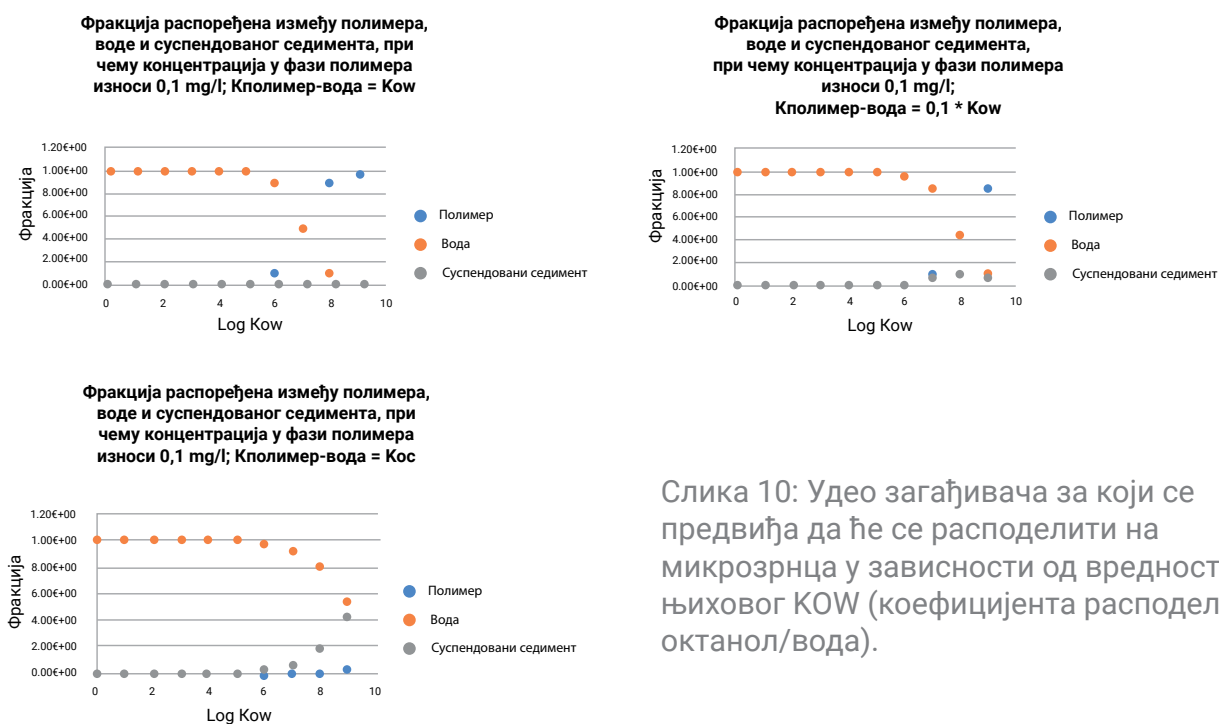
Професионална/потрошачка употреба козметичких производа представља пример сценарија са више доступних информација. У овом сценарију је процењено регионално ослобађање од 195 до 2 250 kg/дан што доводи до приказаних вредности PEC: 110 µg/l у површинској води, 96 - 740 mg/kg у слатководном седименту и 44 - 90 mg/kg у пољопривредном земљишту. Ако би одређени адитив био присутан у количини од 0,1% у микрозрнцима која се користе у ову намени и ако би сав овај адитив био ослобођен, дошло би до регионалног ослобађања од 0,2 – 2,3 kg/дан и локалног испуштања од 14 – 110 ng/l у површинској води, 96 - 740 µg/kg у слатководном седименту и 44 - 90 µg/kg у пољопривредном земљишту.

Треба напоменути да својства адитива одређују његово понашање након ослобађања од микропластике. Адитив ће се разградити и поделити у различите медије животне средине у складу са сопственим физичко-хемијским својствима. Према томе, израчунате концентрације представљају максималну количину ослобођену у одређеном медију, а не коначне концентрације.

Математика дифузије у раствору и полимерима је сложена те су примењена значајна поједностављења при формулисању овде коришћених једначина, као и за методу процене коефицијента дифузије где он зависи само од молекулске масе адитива. У стварности, коефицијент дифузије зависи од комбинације адитива и полимера.

Израчунато време и количину ослобађања микропластике треба посматрати као приближну процену, чија је тачност условљена претпостављеним редом величине микрозрнаца.

Предвиђене концентрације се израчунавају коришћењем низа претпоставки теорије најнеповољнијег сценарија. Комбинација ових претпоставки може значити да су концентрације веће него што би то реално био случај. Ово укључује претпоставке постављене приликом израчунавања PEC микрозрнаца и претпоставке да све микроперле које се испуштају у окружење садрже одређену концентрацију одређеног адитива и да се сав тај адитив ослобађа у релевантном временском оквиру.



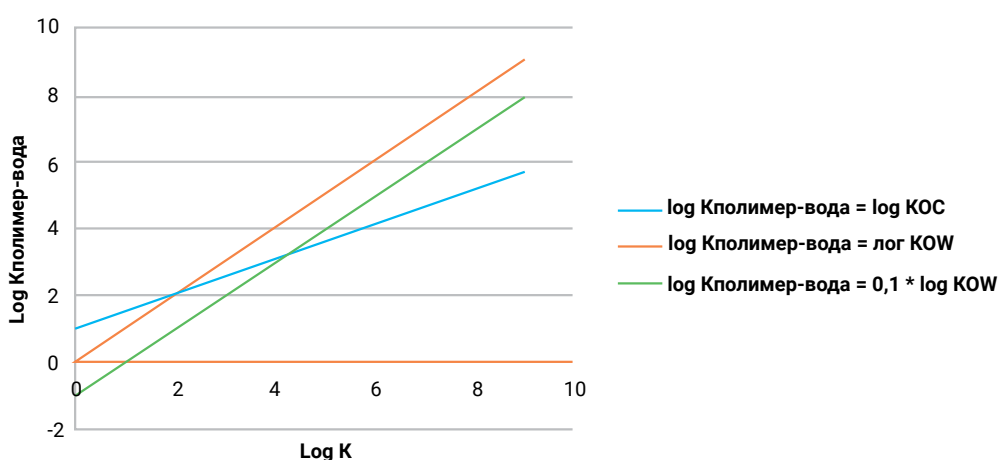


3.2.3 Подела супстанци које изазивају забринутост у микропластици

Како би се испитало да ли расподела супстанци које изазивају забринутост (као што су синтетичке органске супстанце које испуњавају или потенцијално испуњавају критеријуме да буду оквалификоване као постојане, биоакумулативне и токсичне супстанце/и постојане органске загађујуће супстанце) на микропластику која се већ налази у животној средини може имати значајан утицај, примењен је модел који се обично користи за процену кретања супстанци кроз различите делове животне средине.

Удео (односно количина) загађујућих супстанци (нпр. SVHC) присутних у животној средини, за који се предвиђа да ће бити апсорбован или адсорбован на микропластику, израчунат је за различите услове – узимајући у обзир промене концентрације, као и различите вредности коефицијента расподеле између пластике и воде ($K_{\text{plastic-water}}$), који одражава склоност супстанце да пређе из водене фазе у полимер.

Коефицијент K_{plastic} PEC за микрозрнаца на локалном нивоу узима у обзир концентрацију везану са микрозрнаца и суспендовани седимент и расте са повећањем $\log K_{\text{OW}}$ вредности загађивача. Степен расподеле на микроперле у великој мери зависи од начина израчунавања коефицијента расподеле између микрозрнаца и воде ($K_{\text{plastic-water}}$) и концентрације микрозрнаца у околини.



Слика 11: Варијација $\log K_{\text{полимер-вода}}$ са $\log K$ када се израчунава на различите начине.

Код хидрофобних супстанци, расподела на микроперле може имати већи значај од расподеле на природни органски угљеник, уколико су њихове концентрације у животној средини приближно једнаке.

Подразумевана концентрација суспендованог седимента износи 15 mg/l, док је удео органског угљеника 0,1, што резултира концентрацијом органског угљеника од 1,5 mg/l. Ово је слично највишим PEC за микроперле на локалном нивоу. Нижа концентрација микроперли резултира преференцијалном апсорпцијом природног седимента чак и када је коефицијент расподеле микроперли већи од оног за органски угљеник.

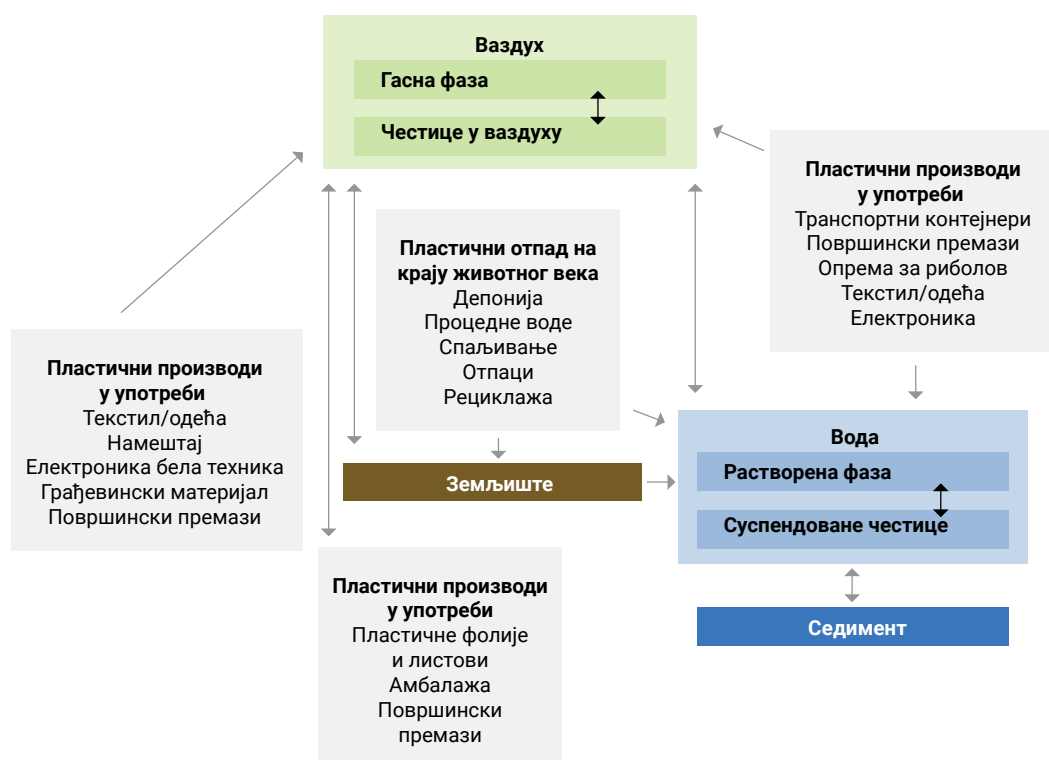
Расподела загађивача између воде, природног органског угљеника и микрозрнаца процењена је на локалном нивоу. Неке од локалних вредности PEC за микроперле у окру-

жењу су упоредиве са подразумеваним концентрацијама органског угљеника. На пример, у слаткој води подразумевана концентрација суспендованог седимента износи 15 mg/l, од чега је органски угљеник износи 1,5 mg/l. Највише вредности PEC у слаткој води за микроперле достижу 1,6 mg/l док се PEC за професионалну и потрошачку употребу козметичких производа крећу од 0,01 до 0,1 mg/l. Стога је могуће да би подела на микроперле (уместо на природни органски угљеник) могла бити значајна. Овај закључак, међутим, зависи од начина израчунавања коефицијента расподеле између вода и пластике, те није увек егзактан.

Мора се узети у обзир да модел претпоставља затворен систем у равнотежи без губитака услед деградације, испарења, адвекције или других механизма. Такође, процењене концентрације микроперли у животној средини представљају приближне вредности, а добијени резултати у великој мери зависе од методологије која се користи за израчунавање $K_{\text{plastic-water}}$. За релевантне комбинације полимера и загађивача тренутно нису доступне поуздане и коначне вредности овог параметра.

3.3 Ефекти

Као што је поменуто у одељку 3.1, могући ефекти наменски додате микропластике су подељени на „физичке“ ефекте (тј. ефекте на организме који су повезани са присуством микропластике на или унутар живих организама) и ефекте „токсичности“ (тј. ослобађање материје из микропластике која изазива токсична дејства). Поред тога, као што је илустровано у одељку 3.1, дотични ефекти укључују организме у животној средини, као и људе који могу бити изложени преко разних утицаја из животне средине, односно преко хране, воде за пиће и ваздуха.



Слика 12: Изложеност људи утицајима из животне средине (преко хране, воде за пиће и ваздуха)



3.3.1 Утицај микропластике на организме у животној средини

Микропластика је сличне величине као и планктонски организми и честице које су природно присутне у животној средини као суспендоване честице или честице седимента. Дакле, микропластика је доступна за ингестију слатководним и морским врстама.

Директна ингестија микропластике је документована код мноштва морских кичмењака и бескичмењака, пре свега у лабораторијским условима, мада и теренске студије потврђују ингестију микропластике (Lusher, 2015). Може доћи и до индиректне ингестије, односно ингестије плена који садржи микропластику. На пример, трофички трансфер је потврђен у лабораторијским студијама - са зоопланктона на мисидије (*Mysis spp.*) (Setälä et al., 2014) и са дагњи (*Mytilus edulis*) на ракове (*Carcinus maenas*) (Farrell & Nelson, 2013 и Watts et al. 2014). Поред ингестије су могући и други путеви излагања. Тако се микропластика може унети у организам преко шкрга, као што је доказано код ракова (Watts et al., 2014) и дагњи (von Moos et al. 2012).

3.3.2 Физички ефекти микропластике на водене организме

Физички ефекти микропластике на водене организме односе се на потенцијалну штету узроковану физичким присуством самих микрозрнаца у организмима или на њима.

Преглед ефеката, који су уочени у организмима након излагања микропластици на основу до сада спроведених кључних студија, имао је за циљ да утврди могућности идентификовања било какве везе између дозе и одговора.

Преглед је био усредсређен на студије честица пластике величине од 0,1µm до 5mm. С обзиром на то да је циљ био добити увид у потенцијалне физичке ефекте микропластике, у анализу су укључени сви типови полимера. У већини студија се користио полиетилен (PE) или полистирен (PS), а у два студијама поливинилхлорид (PVC). Будући да се претпоставља да природа полимера није од велике важности када се говори о физичким ефектима микропластике, изведени закључци се могу сматрати репрезентативним за све типове наменски додате микропластике. У бројним студијама су испитивани ефекти изложености микропластици зоопланктона.

У једној студији спроведеној на врсти изопода морских ракова *Idotea emarginata* (Haemer et al. 2014) се нису показали значајни ефекти на морталитет, раст и трајање периода између пресвлачења када су били изложени микрозрнцима полистирена величине од 1 до 100 µm, при концентрацији од 12 и 120 mg⁻¹ током храњења у периоду од шест недеља. Аутори су такође констатовали да микропластика није била присутна у тубулима средње цревне жлезде, која представља главни орган за лучење ензима и ресорпцију хранљивих материја.

Међутим, Lee и сарадници (2013) су у двогенерациској студији хроничне токсичности открили да је излагањем морског рака копепода *Tigriopus japonicus* полистиренским микрозрнцима у концентрацијама до 25 µg/mL⁻¹ дошло до смањења плодности при из-



лагању честицама величине од 0,5 до 6 μm , док су мање честице, у распону од 0,05 до 0,5 μm , изазвале повећан морталитет у генерацијама F0 и F1. Истовремено 96-часовна акутна студија није показала утицај на преживљавање копепода (науплијуса и одраслих женки).

У другој студији су Cole и сарадници (2013) испитивали утицај полистиренских микроперли нешто већих димензија (20 μm) у нижој концентрацији (75 честица/ ml^{-1}) на копепода *Centropages typicus*. Иако је дужина излагања била иста, забележено је смањење уноса алги у ћелије, као и смањена биомаса угљеника. Продужено излагање током девет дана довело је до смањене репродуктивне способности, али није било значајних промена у стопам производње јаја, дисању или преживљавању. Cole и сарадници (2013) су такође код копепода *Centropages typicus* утврдили смањење стопе ингестије алги при излагању високим концентрацијама ($\geq 4000 \text{ ml}^{-1}$ честица) полистиренских сфера пречника 7,3 μm током 24 сата, са логаритамском везом између стопе ингестирања укупних алги и концентрације микропластике. Аутори су такође приметили да полистиренске сфере прекривају егзоскелет копепода и да се концентришу између спољашњих додатака, као што су ноге за пливање и апарат за храњење. Међутим, у овој студији су коришћене високе концентрације честица.

Студија у којој се испитиване ларве морског јежа (*Tripneustes gratilla*) (Karosi et al., 2014) показала је да излагање полиетиленским микросферама од 10 до 45 μm у распону концентрације од 1 ml^{-1} до 300 ml^{-1} честица нема значајног утицаја на преживљавање ларви, али да има мали ефекат на раст ларве који није зависан од дозе. Доступне су и студије о ефектима микропластике на наслаге којима се хране морски црви врсте *Arenicola marina*.

Van Cauwenberghe и сарадници (2015) су известили о повећању садржаја протеина од 18%, без значајног штетног ефекта на укупан енергетски биланс при излагању *Arenicola marina* количини од 110 честица по граму седимента полистиренских куглица величине од 10 до 90 μm током 14 дана.

У међувремену су Wright и сарадници (2013) пријавили смањење активности храњења и расположивих енергетских резерви, као и повећање фагоцитне активности које није зависно од дозе, код црва *Arenicola marina* изложених 130 μm поливинилхлоридној микропластици величине 130 μm у концентрацијама у распону од 0,5 до 5% по тежини седимента током периода од 28 дана.

Поред тога, Besseling и сарадници (2013) су забележили повећан губитак тежине код *Arenicola marina* са повећањем концентрације до 7,4% по тежини седимента полистиренске микропластике величине 400 –1300 μm током 28 дана, а истовремено и смањење активности храњења при највишој концентрацији. Треба напоменути да је у овој студији коришћена микропластика која је претходно била изложена природно контаминираном седименту. У одсуству паралелног излагања „чистој“ (неконтаминираној) микропластици, није могуће поуздано разлучити ефекат који проистиче из самог физичког присуства микропластике од ефекта који настаје услед апсорбованих загађивача.

Морска шкољка *Mytilus edulis* је још једна врста која је представљала предмет бројних истраживања утицаја микропластике.

Користећи исте врсте морских дагњи, Browne и сарадници (2008) су известили да је тродневно излагање полистиренској микропластици величине од 3 до 10



μm при количини од $40 \text{ честица ml}^{-1}$ довело до транслокације из дигестивног тракта у циркулаторни систем. Микропластика је откривена у хемолимфи у року од три дана након излагања и тамо је опстала више 48 дана. Код испитиваних параметара, као што су оксидативни статус и фагоцитна способност хемоцита, нису уочени штетни ефекти на дагње.

Von Moos и сарадници (2012) су такође пријавили транслокацију код исте врсте дагњи. Утврђено је да се полиетиленска микропластика величине до $80 \mu\text{m}$ на $2,5 \text{ g/l}$ акумулира у епителним ћелијама дигестивног система (тачније, дигестивним тубулима) након три сата излагања. Аутори су уочили и јак инфламаторни одговор праћен хистолошким променама. Измерени биолошки ефекти су постајали све озбиљнији како се повећавао период излагања (до 96 сати).

Paul-Pont и сарадници (2016) су такође проучавали ефекте на *Mytilus edulis* и пријавили повећану смртност хемоцита и значајне промене у ћелијској оксидативној равнотежи након излагању микрозрнцима полистирена величине 2 и $6 \mu\text{m}$ на $2.000 \text{ микрозрнаца l/дан/}$ (што одговара $32 \mu\text{g/l/дан}$) током седам дана.

Sussarellu и сарадници (2016) су изложили одраслу пацифичку остригу (*Crassostrea gigas*) микропластици полистирена величине од 2 и $6 \mu\text{m}$ на $0,023 \text{ mg/lit L}^{-1}$ током периода од два месеца у периоду репродуктивног циклуса и пријавили негативне ефекте на репродуктивну способност (смањен број јајних ћелија и смањена покретљивост сперматозоида, као и смањени принос и успорен развој ларви). Аутори су такође забележили прерасподелу енергетских ресурса са репродуктивних процеса на структурни раст.

Доступне су студије које обухватају низ различитих врста риба.

У двама студијама је истраживан ефекат присуства микропластике на европског бранцина (*Dicentrarchus labrax*). У првој су Peda и сарадници (2016) утврдили значајно структурно оштећење црева након што су ову рибу 90 дана излагали PVC микропластичним пелетима. У другој студији су Mazurais и сарадници (2015) истраживали изложеност ларви бранцина високој концентрацији (10^4 и $10^5 \text{ микрозрнаца/gr}$) полиетиленске микропластике величине $10 - 45 \mu\text{m}$ у храни од седмог до четрдесет три дана након излагања. Забележен је значајан (иако благи) пораст просечне кумулативне стопе морталитета 45 дана након излагања код третмана са $10^5 \text{ микрозрнаца/gr}$, као и значајно повећање тренутне стопе морталитета са количином перли по ларви 14 и 20 дана након излагања, али не и 34 дана након излагања. Аутори наводе да је опструкција црева могући узрок смртности, посебно у раним стадијумима ларве. У студији није забележен утицај на раст а нису су уочени ни знаци инфламације.

У студијама спроведеним на јапанској медаки (*Oryzias latipes*) су током двомесечног излагања полиетиленској микропластици мањој од $0,5 \text{ mm}$ у концентрацији од 8 ng/ml забележене промене на јетри (Rochman et al. 2013), као и измењена експресија гена посредованог естрогенским рецептором у јетри код женки (Rochman et al. 2014). Rochman и сарадници (2014) предлажу смањење хориогенина *H* и сугеришу да би изворни полиетилен могао да делује као окидач ендокриног поремећаја. Међутим, Duis, K. и Coors, A. (2016) сматрају да је вероватније да ће смањена експресија гена за хориогенин *H* дати



ефекат исцрпљивања гликогена, односно да такав налаз не треба сматрати ендокриним поремећајем.

Lu и сарадници (2016) су известили да је полистиренска микропластика величине 5 μm у концентрацији од 20 mg/l убачена у јетру зебрице (*Danio rerio*). Тестови токсичности при нижим концентрацијама (20 – 2 000 $\mu\text{g/l}$) су указивали на упалу и акумулацију липида при највишој дози, као и на оксидативни стрес и промене метаболичких профила (у свим концентрацијама) у јетри.

Oliveira и сарадници (2013) су изложили рибу *Pomatoschistus microps* полиетиленској микропластици величине од 1 до 5 μm , у концентрацијама од 18,4 и 184 $\mu\text{g/l}$, и забележили смањену активност ензима ацетилхолинестеразе у глави рибе – ензима који има кључну улогу у неуронском и неуромишићном преносу код риба.

Физички ефекти – Резиме

Наведена истраживања указују на широки спектар потенцијалних физичких ефеката на водене организме. Ти се ефекти могу поделити на:

Смањени унос хране због високог удела микропластике у исхрани (или потенцијално, код мањих организама или организама у ранијим фазама развоја, због смањења активности/брзине/капацитета храњења услед блокаде додатака за храњење/пробавног канала);

Оштећење структуре, нпр. црева; и

Транслокацију у циркулаторни систем и ткива која је изазвана честицама а такође доводи до инфламаторних проблема и хистолошких промена.

Уочени ефекти код тестираних врста могу бити резултат смањеног уноса хране услед удела микропластике у исхрани (или потенцијалне блокаде додатака за храњење/пробавног канала), што заузврат доводи до нижих резерви енергије и повезаних ефеката на друге физиолошке функције као што су раст и плодност. Додатни ефекти, као што су смањено избегавање предатора и општа кондиција организама, такође могу бити резултат смањеног уноса хране, али се не би приметили у стандардним лабораторијским условима.

Уочен је повећан морталитет код генерација морских ракова F1 и ларви риба, при чему се у оба студијама користила висока концентрација микропластике. С обзиром на малу величину тестираних организама, могуће је да је уочено повећање смртности изазвано опструкцијом црева. Повећана смртност може такође одражавати већу осетљивост организама у ранијим фазама живота на недостатак исхране изазван уделом микропластике у исхрани.



3.3.3 Токсични ефекти микропластике на водене организме

Токсични ефекти микропластике на водене организме односе се на односе се на потенцијал штетног дејства изазваног хемикалијама које се могу повезати са микропластиком. Хемикалије могу потицати од састојака од којих су микроперле направљене (нпр. од слободних мономера и адитива) и/или хемијских загађивача који су се акумулирали на микропластици из околног окружења (нпр. постојани органски загађивачи (POP), перзистентне, биоакумулативне и токсичне супстанце (PBT), као и неорганске супстанце, као што су токсични метали.

До преноса таквих хемикалија у организме може доћи непосредним ингестирањем микропластике, посредном биоакумулацијом (биоконцентрацијом из воде, хемикалија које су се ослободиле из микропластике) или ингестирањем плена који садржи микропластику.

Пренос загађивача из микропластике у ткива водених организама је доказан у бројним студијама, на пример са морским црвима (Browne et al., 2013; у погледу загађивача нонилфенол и фенантрен и адитиве триклован и PBDE-47 из PVC микропластике и Besseling et al., 2013 у погледу загађујућих PCB из PS микропластике), амфипода (Chua et al., 2014; за PBDE из микропластике изоловане из комерцијалног сапуна за чишћење лица) и рибама (Rochman et al., 2013; за загађујуће PAH, PCB PBDE из PE).

Процену величине апсорпције која би могла бити резултат специфичних типова микропластике у животној средини компликује чињеница да су загађивачи који потичу из низа различитих извора већ присутни у организмима у животној средини, у околним водама и у органској материји за исхрану организама. Унос загађивача у организме може се предвидети у неким случајевима, али присуство микропластике у исхрани организама може довести и до смањења укупног уноса загађујућих материја, јер неке пластике имају висок афинитет за сорпцију што може довести до смањења хемијске фугативности загађивача који се ослобађају током разградње органске материје у гастроинтестиналном тракту (Gouin et al., 2011). Релативни допринос микропластике као извора акумулације загађивача у организмима у поређењу са изворима животне средине (нпр. вода, честице седимента, суспендоване органске материје, плен) још увек није прецизно утврђен.

Koelmans (2015) сматра да је ингестирање микропластике мање важан пут у садашњим концентрацијама у поређењу са постојећим путевима у животној средини и да би морски организми у ствари могли да доживе компромис, при чему су негативни ефекти преноса адитива у организам уравнотежени позитивним ефектима смањене биоакумулације загађивача. Он, међутим, такође напомиње да у случају једињења која се могу разградити/метаболизovati, као што су полиароматични угљоводоници (PAH) и полибромовани дифенил етри (PBDE), апсорпција на микропластици може да сачува ове хемикалије, услед чега изложеност путем ингестије микропластике може имати већу улогу као пут изложености, у ком случају ефекат смањене биоакумулације загађивача губи на релевантности. (Фугативност је мера хемијског потенцијала. Када су фугативности хемикалије у два различита медијума која су у контакту неједнаке, хемикалија ће се прерасподелити између медија, са нето преносом хемикалије из медијума са већом фугативношћу у медијум са нижом фугативношћу).



Лабораторијске студије пружају увид у микропластични пренос загађивача и пренос загађивача из околине. Chua и сарадници (2014) су открили да је присуство чисте микропластике у морској води довело до мањег оптерећења тела PBDE у амфиподима у поређењу са само морском водом. Као што Заједничка група стручњака за научне аспекте заштите морске животне средине (GESAMP) помиње, Chua и сарадници у свом извештају наводе да се у ткивима морских црва (*Arenicola marina*) акумулира >250% више фенантрена (PAH) и нонилфенола (сурфактанта са ефектима ендокриног поремећаја код кичмењака) када су изложени хемикалијама путем „пре-адсорпције“ песка у поређењу са изложеношћу микропластици на коју су исте хемикалије претходно биле апсорбоване. С друге стране, истраживање које су спровели Besseling и сарадници (2013) указује на то да присуство микропластике, која је претходно апсорбовала полихлороване бифениле (PCB) у условима равнотеже са природно контаминираним седиментом, у концентрацији од 0,074% суве масе у морском седименту, доводи до повећане биоакумулације PCB код морских црва. Постоје докази да се биоакумулација поново смањује при вишим концентрацијама микропластике, мада је статистички значајан ефекат уочен само за један конгенер PCB. Rochman и сарадници (2013) такође извештавају да је јапанска медака (*Oryzias latipes*), након тромесечног излагања микропластици која је претходно сорбовала PAH, PCB и PBDE (у урбаном заливу), при исхрани која је садржала 10% пластике по тежини, акумулирала више PAH, PCB и PBDE од јединки које су биле изложене изворној микропластици или исхрани без микропластике. И потоња исхрана је садржала одређене количине PAH, PCB и PBDE због употребе уља из јетре бакалара у синтетичкој храни, али у нижој концентрацији. Дакле, резултати лабораторијских студија доказују да присуство микропластике у храни контаминираној у животној средини може допринети повећаном уносу загађивача.

Такође је важно напоменути налазе из студије коју су спровели Paul-Pont и сарадници (2016) који су истраживали утицај присуства PS микропластике на биоакумулацију и депурацију флуорантена у дагњама (*Mytilus sp.*). Иако је након седам дана излагања концентрација флуорантена у шкргама и пробавним жлездама била иста за сам флуорантен и за излагање флуорантену плус микропластици, након седмодневног периода пражњења је установљено да је преостала концентрација флуорантена у пробавним жлездама већа код организама изложеним флуорантену плус микропластици у поређењу са онима изложеним само флуорантену. Аутори су коментарисали да ово може бити повезано са директним утицајем микропластике на механизме детоксикације, али су приметили да фактори - као што су оштећена активност филтрације или присуство преосталих куглица у цревима - такође могу бити одговорни за добијене резултате.

Спроведене су лабораторијске студије у којима се процењивала повећана токсичност повезана са присуством микропластике као последице уноса загађивача/адитива.

Browne и сарадници (2013) су истраживали ефекте загађивача нонилфенола и фенантрена и адитива триклосана (антимикробне супстанце) и PBDE-47 на морталитет, исхрану, имунолошку функцију и оксидативни стрес морских црва (*Arenicola marina*) који су били изложени преко песка и PVC. Црви су били изложени нонилфенолу и фенантрени путем адсорпције на чисти песок и адсорпције на микропластику која је потом помешана са чистим песком. Били су изложени триклосану и PBDE-47 само адсорпцијом на микропластици која је потом помешана са чистим песком. Према наводима аутора, коришћене количине адитива у микропластици (5–30% за PBDE-47 и 0–5% за триклосан) одговарају концентрација-



ма које се уобичајено користе у индустрији. Све мешавине садржале су 5% микропластике у укупној маси песка. Истраживање је показало смањену стопу преживљавања црва изложених песку са микропластиком која је претходно сорбовала триклован, у поређењу са онима изложеним микропластици без адсорбованог триклована. Присуство микропластике претходно сорбоване са PBDE-47 или триклованом је довело до смањене исхране иако ефекат са PBDE-47 није био значајан. Црви изложени микропластици или песку контаминираним нонилфенолом показали су смањену фагоцитну активност целоцоита. Сличан, премда статистички небитан образац уочен је и код излагању трикловану, док ефекти фенантрена и PBDE-47 на фагоцитну активност нису примећени. Ниједан од тестираних загађивача, било преко песка или микропластике, није изазвао значајно смањење капацитета организма за одбрану од оксидативног стреса.

Rochman и сарадници (2013) су у свом истраживању изложили јапанску медаку (*Oryzias latipes*) микропластици која је претходно сорбовала PAH, PCB и PBDE у урбаном заливу, током тромесечног периода, при чему је храна садржала 10% пластике по тежини. Након два месеца излагања, у јетри риба су забележени знаци стреса, укључујући смањење гликогена, масну вакуолизацију и некрозу ћелија. Рибе које су добијале храну са изворном микропластиком, која је такође садржала ниже концентрације PAH, PCB и PBDE услед употребе уља јетре бакалара у синтетичкој храни, такође су показале промене, али су оне биле мање изражене. Није забележен утицај на експресију гена повезаних са одбрамбеним механизмима у јетри. Међутим, у групи изложеној изворној микропластици примећен је хистопатолошки прекурсор тумора јетре, док је код јединки изложених микропластици контаминираној у морском окружењу дијагностикован хепатоцелуларни аденом.

Rochman и сарадници су 2014. године спровели сличну студију користећи исту врсту рибе, тип пластике и поступак излагања, али су овог пута испитивали крајњу тачку измењене експресије гена. Код мужјака је утврђена измењена експресија гена посредована естрогенским рецептором у јетри, односно смањена експресија гена за хориогенин након излагања микропластици прикупљеној из морске средине. Истовремено је код женки забележено смањење експресије гена за вителогенин I, хориогенин H и естрогенски рецептор алфа након излагања микропластици из мора, као и смањена експресија хориогенина H након излагања изворној микропластици. Аутори наводе да би смањена експресија ових гена код женки могла да утиче на смањење њихове плодности.

Oliveira и сарадници (2013) су проучавали утицај полиетиленске (PE) микропластике величине 1–5 μm (у концентрацијама од 0, 18,4 и 184 $\mu\text{g/l}$) на краткорочну токсичност полиароматичног угљоводоника пирена код врсте *Pomatoschistus microps*. Рибе су биле изложене пирену у концентрацијама од 20 и 200 $\mu\text{g/l}$ током 96 сати, у условима са и без присуства микропластике. Аутори истичу да су коришћене концентрације пирена еколошки релевантне. Испитивани су морталитет, ниво метаболита пирена у жучи, као и биомаркери повезани са неуротрансмисијом, аеробном производњом енергије, биотрансформацијом и оксидативним стресом. Присуство микропластике довело је до одлагања морталитета изазваног пиреном и до повећаног нивоа метаболита пирена у жучи. Код риба изложених микропластици и пирену је забележено смањење активности ензима изоцитрат дехидрогеназе (IDH), који има улогу у аеробном метаболизму и антиоксидативној заштити. Значајно смањење активности ацетилхолинестеразе (AChE), што указује на штетне ефекте по неурофункцију, забележено је како у групи из-



ложеној само пирену, тако и у оној изложеној микропластици и њиховој комбинацији. Аутори закључују да истовремено излагање пирену и микропластици није довело до додатног појачаног инхибиторног ефекта, што указује на то да механизам инхибиције AChE вероватно није исти за ова два агенса. Нису уочени значајни ефекти на активност глутатион С-трансферазе или пероксидацију липида.

Ове студије показују да загађивачи повезани са микропластиком могу доспети у организам у довољно високој концентрацији да изазову токсични ефекат и да се већи негативан утицај може приметити код организама која уносе храну која садржи микропластику са претходно сорбованим загађивачима него код оних који уносе храну која садржи „чисту“ микропластику (која није претходно сорбовала загађиваче) и/или храну без микропластике. У случају који су проучавали Browne и сарадници (2013), адитив триклован је проузроковао смањено преживљавање морских црва и смањену активност храњења, док је загађивач нонилфенол резултирао смањеном фагоцитном активношћу. Rochman и сарадници (2013. и 2014.) су известили да изложеност мешавини загађивача PAH, PCB и PBDE доводи до појаве знакова хепатичног стреса и промене у експресији гена у јетри јапанске медаке, док пирен као појединачни загађивач изазива смањење активности ензима који је укључен и у аеробни метаболички пут и у одржавање антиоксидативне заштите.

Загађивачи и ефекти који су истражени у наведеним студијама представљају само мали део потенцијалних загађивача који се могу повезати са микропластиком и пренети на организме. Поред тога, коришћење синтетичке хране у овим студијама (иако је контролна исхрана у истраживањима Rochmana и сарадника такође садржала загађиваче), као и чињеница да су коришћени лабораторијски организми (у студијама Rochmana и сарадника из 2013. и 2014. године), односно лабораторијски аклиматизовани организми (у студији Oliveira и сарадника из 2013), указују на то да еколошка релевантност уочених ефеката још увек није у потпуности потврђена. Ипак, ове студије пружају доказе о потенцијалним токсичним и физичким ефектима који се могу јавити приликом излагања организама микропластици у животној средини.

Ефекти микропластике на људе

Van Cauwenberghe и Janssen (2014) су документовали присуство микропластике у комерцијално узгајаној плавој дагњи (*Mytilus edulis*) и пацифичкој остриги (*Crassostrea gigas*) и проценили потенцијалну годишњу изложеност људи микропластици у исхрани. Ови се организми узгајају у природним условима, углавном у приобалним подручјима. Друге врсте морских плодова и ухваћена морска храна од комерцијалног значаја су вероватно такође контаминирани микропластиком. Морски плодови, као што су дагње и остриге, су од посебног значаја будући да се конзумира читав организам за разлику од, на пример, већине врста риба, код којих су гастроинтестинални тракт углавном уклања, барем када је реч о већим рибама.

Истраживања многих врста сисара, укључујући мишеве и људе, показала су транслокацију инертних микрочестица <150 µm, као што су скроб и латекс, кроз цревни епител путем лимфног система, што су документовали и Hussain и сарадници (2001). Van Cauwenberghe је 2015. истраживао потенцијалну транслокацију и токсичне ефекте ми-



кропластике користећи ћелије људских црева (Caco-2). Високе концентрације ($5,7 \times 10^4$ до $5,7 \times 10^7$ честица/ml) микропластике од $2 \mu\text{m}$ довеле су до парацелуларног транспорта, односно транспорта између међућелијских простора, од 0,02 до 0,16% честица после једног сата и од 0,08 до 0,43% после 24 часа. Цитотоксични ефекти у цревним ћелијама нису уочени. Carr и сарадници (које 2014. цитирају Van Cauwenberghe и Janssen) су 2012. доказали интестиналну транслокацију микросфера латекса величине $2 \mu\text{m}$ у распону од 0,04 до 0,3% честица. Панел Европске агенције за безбедност хране (European Food Safety Agency, EFSA) о загађивачима у ланцу исхране је у извештају из 2016. закључио да само микропластика мања од $150 \mu\text{m}$ има потенцијал да се премести преко епитела црева и изазове системску изложеност, док само честице мање од $1,5 \mu\text{m}$ могу да продру дубље у органе (EFSA CONTAM Panel, 2016). У извештају се такође наводи да се очекује ниска апсорпција микропластике ($\leq 0,3\%$ честица).

Панел EFSA наглашава да за микропластику недостају подаци о токсичности и токсикокинетици како би се проценио ризик по људе, јер не постоји закон о микропластици као загађивачу у храни те да су потребна додатна истраживања.

Када је реч о еколошким врстама, токсичност за људе такође може потенцијално настати као последица изложености загађивачима повезаним са микропластиком. Панел EFSA је у свом извештају навео да би, према конзервативној процени, присуство микропластике у морским плодовима имало мали утицај на укупну изложеност људи адитивима или другим загађивачима.

Општи закључак о ефектима (животна средина и људи)

Прегледом литературе о потенцијалним физичким ефектима микропластике утврђено је да ефекти уочени код испитиваних врста могу претежно да буду резултат смањеног уноса хране због удела микропластике у исхрани (или потенцијалне блокаде додатака за храњење/пробавног канала), што пак за последицу има ниже резерве енергије и повезане ефекте на друге физиолошке функције као што су раст и плодност. Уочени ефекти укључују:

- Смањену стопу ингестије /смањену активност храњења,
- Смањену плодност,
- Смањену резерве енергије,
- Повећану фагоцитну активност,
- Повећан губитак тежине,
- Инфламаторни одговор праћен хистолошким променама,
- Убрзан метаболизам,
- Повећану смртност хемоцита,
- Модулацију ћелијске оксидативне равнотеже,
- Стрес јетре,
- Смањену активност ензима укључених у неуро и неуромускуларну трансмисију.



Ogonowski M., Schür C., Jarsén Å. и Gorokhova E (2016) су у својој студији упоредили разлике између ефеката примарне микропластике (сферичних перли), секундарне микропластике (млевених полиетиленских перли) и минералних честица (каолинске глине) сличних димензија на слатководног бескичмењака *Daphnia magna*. Иако се чинило да су главне разлике у ефектима уочене између примарне и секундарне пластике (на пример, средња ефективна концентрација за репродукцију – EC50 – била је три пута нижа за секундарну пластику у поређењу са примарном пластиком и каолином), забележене су и разлике у утицају на исхрану између примарне и секундарне пластике, као и у односу на каолин, при чему је пластика показала значајан утицај на процес храњења. (Аутори истичу да је за адекватну процену потенцијалних опасности од микропластике неопходно спроводити пажљиво осмишљене експерименталне студије које укључују различите концентрације микропластике у медијуму излагања, типове полимера, величине и облике честица.)

Транслокација микропластике из црева у циркулаторни систем и/или ткива, понекад праћена упалним реакцијама и хистолошким променама, забележена је у бројним студијама и код различитих врста, укључујући дагње, ракове и рибе. Чини се да овај процес зависи од величине честица – микропластика мања од 10 μm може имати потенцијал за транслокацију, док код већих честица та могућност делује знатно мања. Транслокација је важна за процену ризика, јер уколико је стопа депурације микропластике из организма спорија од стопе њеног уноса, постоји ризик од биоакумулације микропластике у ткивима и потенцијалног изазивања дугорочних ефеката.

Могуће је да постоји ризик ако се ниво на којем се пријављује утицај на водене ор-

ганизме упореди са концентрацијама за које се процењује да се налазе у животној средини. На пример, Van Cauwenberghe и сарадници су 2015. су пријавили појачан метаболизам код морског црва (*Arenicola marina*) након четрнаестодневног излагања концентрацији од 110 честица/g, односно 110.000 честица/kg седимента; величина честица 10–90 μm). Са друге стране, Besseling и сарадници (2013) су пријавили губитак телесне масе и смањену активност храњења при дози од 7,4% сувог седимента, што одговара 7.400 mg/kg суве масе, са величином честица од 400–1300 μm . Ови резултати упоређени су са највишим предвиђеним концентрацијама микропластике у седименту, које износе до 1.300 mg/kg суве масе или до 310.000 честица/kg суве масе – на пример, у слатководном седименту повезаном са професионалном или потрошачком употребом козметичких производа. Треба имати у виду да су величине честица коришћене у токсиколошким студијама биле знатно мање од оних које се користе у проценама изложености.

Као што смо већ описали, концентрације предвиђене у овој студији кроз моделирање су реда величине 0,56 честица за површинске и морске воде, а вредности наведене у литератури (микропластика из свих извора) се крећу у опсегу од 0,00056 до 64 честице/l. Сматра се да нема довољно информација за добијање поуздане концентрације без ефекта (нпр. PNEC) са којом би се упоредиле ове вредности. Постоје студије у којима се наводе најниже уочене концентрације ефекта много веће од ових вредности, нпр. вредност најниже концентрације на којој је уочен ефекат (*Lowest Observed Effect Concentration*, LOEC) од око 30.000 јединица/l. Међутим, број истраживања у овој области још увек расте.

Потенцијалне токсичне ефекте изазване сложеном мешавином хемикалија које



се могу повезати са микропластиком је тешко квантификовати. Пре свега, процена количине загађивача потенцијално преузетих из микропластике, као и релативног значаја тог пута излагања у односу на укупну изложеност из животне средине, веома је сложена, с обзиром на то да су загађивачи из различитих извора већ присутни у самим организмима, околним водама и органским материјама у исхрани организама. Процена утицаја повезаних са уносом загађивача из микропластике у организме додатно је компликована услед чињенице да су могући ефекти најчешће последица деловања мешавине хемикалија, а не појединачне супстанце, што додатно отежава процену утицаја загађивача који у организам доспевају преко микропластике.

Постоје докази из лабораторијских података о повећаном уносу загађивача услед присуства микропластике из контаминираних животне средине у исхрани. Такође постоји могућност да микропластика утиче на процесе депурације, као и на почетно преузимање загађивача.

Доступна истраживања указују на то да загађивачи повезани са микропластиком могу да се акумулирају у организмима у довољно високој концентрацији да изазову токсични ефекат и да су негативни утицаји израженији код организама изложених исхрани која садржи микропластику претходно сорбовану загађивачима, у поређењу са исхраном која садржи „чисту“ микропластику и/или уопште не садржи микропластику. Документовани ефекти укључују смањено преживљавање, смањену фагоцитну активност, стрес јетре и измењену експресију гена у јетри.

Дакле, постоје одређени докази о потенцијалним токсичним, као и физичким ефектима изложености организама микропластици у животној средини.

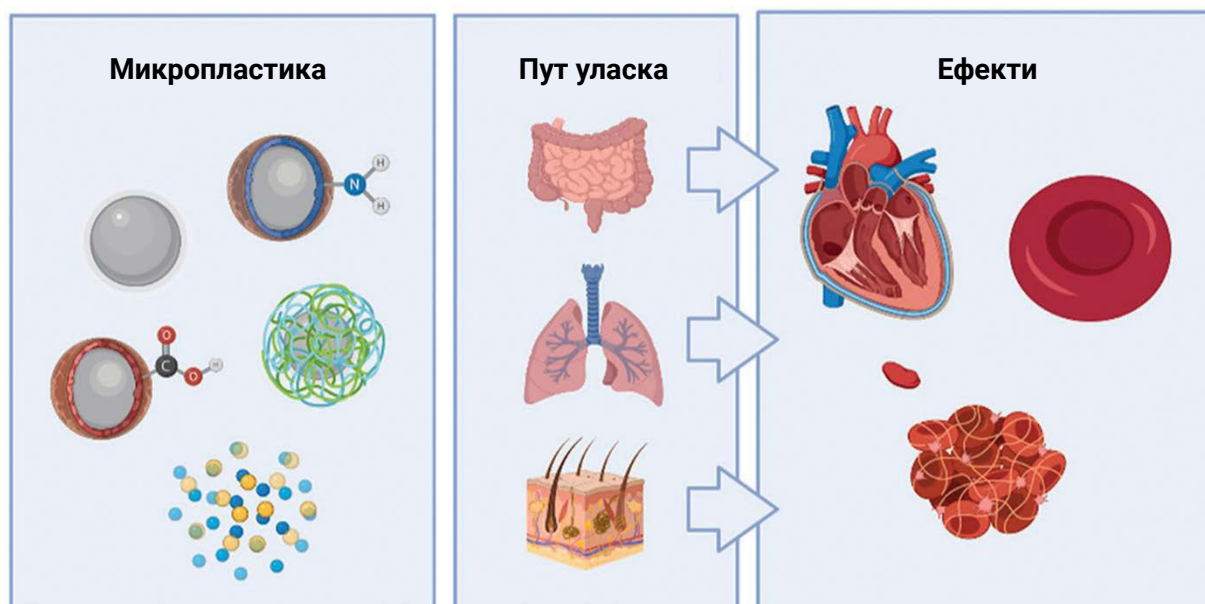
Доступни подаци о ефектима микропластике на врсте у животној средини обухватају далеко шири спектар биолошких одговора од стандардних крајњих тачака за процену ризика смртности, раста и репродукције што отежава формулисање поузданих закључака о потенцијалним ризицима. Додатан изазов представља непостојање стандардизованог начина приказивања концентрација микропластике: неке студије користе број честица по јединици запремине, друге масу по запремини, док се у случајевима исхране дозирање исказује као број честица или маса по јединици масе хране. Поред тога, постоје значајне варијације међу студијама у погледу методе и трајања излагања, као и у погледу величине, облика и порекла употребљене микропластике.

Имајући у виду наведене чињенице, иако је могуће очекивати појаву одређених ефеката и тиме и потенцијалне ризике по водене екосистеме, у овој фази није могуће поуздано утврдити прецизне граничне вредности, нити успоставити јасну и поуздану корелацију између дозе (концентрације) и одговора.

Разматрани су и могући ефекти микропластике на људе који је уносе путем конзумирања морских плодова. Иако постоје индиције да честице микропластике мањих димензија ($<150 \mu\text{m}$) могу проћи кроз цревни епител и довести до системске изложености, при чему је степен апсорпције низак, подаци о токсичности и токсикокинезици и даље су ограничени, што онемогућава утврђивање поузданих прагова дозе и одговора.

Када је реч о потенцијалним штетним ефектима по људско здравље услед изложениости загађивачима повезаним са микропластиком унетим преко организма из животне средине, тренутне конзервативне процене указују на то да је удео микропластике из морских плодова у укупној изложености људи адитивима или другим загађујућим супстанцама релативно мали.

Међутим, одређена истраживања о утицају микропластике на људско здравље показала су да високе концентрације полистиренских честица мањих од 10 μm могу имати хемолитичка својства. Иако механизам деловања још увек није у потпуности разјашњен, једно од могућих објашњења је да се смањењем величине честица повећава њихова површина, што доводи до интензивнијег приањања за еритроците путем ван дер Валсових сила (Barshtein et al., 2011; Hwang et al., 2020). Постоји добро документована повезаност између хемоллизе и токсичности *in vivo* (Chen et al., 2004; Sayes et al., 2007). У студији коју су спровели Hwang и сарадници, честице полистирена мање од 5 μm изазвале су преко 4% хемоллизе у поређењу са контролном групом, што је утврђено мерењем нивоа цитокина и хемокина након излагања. Честице мање од еритроцита (6–8 μm у просеку) показале су већу хемолитичност и цитотоксичност при свакој тестираној концентрацији, уз јасну корелацију са укупном површином честица. Стога је уочено да хемолиза негативно корелира са величином пластичних честица (Hwang et al., 2020). Крвна плазма и албумин у физиолошким концентрацијама су показали способност да ублаже хемолитички ефекат, што указује на то да би ефекти *in vivo* могли бити различити (Barshtein et al., 2011). Ови су експерименти спроведени са немодификованим пластичним честицама које представљају примарну микропластику и стога нису репрезентативне за секундарну микропластику нити за еколошку нанопластику.



Слика 13: Пuteви уласка пластичних честица у људско тело. Постоје три кључна пута за улазак микропластике у људско тело: удисање, ингестија и контакт са кожом.

Извор: *Environmental microplastic and nanoplastic: Exposure routes and effects on coagulation and the cardiovascular system*, Zachary Lett, Abigail Hall, Shelby Skidmore, Nathan J. Alves

A large, bold green number '4' is positioned on the right side of the image. The background is a solid teal color, densely covered with small, irregular black and silver confetti or glitter particles. The text 'АНАЛИЗА АЛТЕРНАТИВА' is written in white, bold, uppercase letters across the middle of the image, partially overlapping the green number '4'.

АНАЛИЗА АЛТЕРНАТИВА



4.1 Увод

У овом се одељку разматрају могуће алтернативе микропластици у неколико области примене. Анализа се заснива на информацијама прикупљеним путем консултација са представницима индустрије (у сарадњи са Европским трговинским удружењем), резултатима истраживања и подацима из јавно доступних извора.

Разматрани критеријуми засновани су на онима које је поставила Европска агенција за хемикалије (ЕЧА) за анализу алтернатива, а то су:

- Доступност;
- Ризици по људско здравље;
- Ризици по животну средину;
- Техничка и економска одрживост.

Не постоји јединствена алтернатива која би могла заменити микропластику у свим областима примене, али се алтернативна решења активно уводе у бројне конкретне намене. Доступан је велики број потенцијалних алтернатива, а свака од њих поседује различита својства која могу бити више или мање погодна за одређену намену. С обзиром на тај обим, није изводљиво извршити процену свих алтернативних супстанци. С друге стране, поједине алтернативе су релевантне у више области примене, те је одређени број њих детаљно анализиран. Међутим, у сваком разматраном случају указујемо и на већи број супстанци које се помињу у оквиру јавних консултација или истраживања.

4.2 Микропластика - Индикативне цене

У наредним одељцима разматрамо економску исплативост алтернативних супстанци (пored осталих фактора), што обухвата и процену упоредне цене по тони. У овом одељку сумирамо јавно доступне податке о комерцијалним ценама преузетим са јавног портала Alibaba, који служе као основа за поређење. Иако су ови подаци променљиви и могу зависити од карактеристика као што су функционалност и перформансе производа, користимо их како бисмо добили приближну представу о реду величине цена и проценили могући обим економских трошкова који би настао заменом микропластике алтернативним супстанцама, будући да нису пронађени поузданији извори. На основу прикупљених података су приказани распони цена, средње вредности су претворене у евре, а затим је израчунат просек више понуђених цена. Ове исте цене биће коришћене и у наставку овог одељка у анализи алтернативних супстанци.



Табела 4.1 Информације о ценама – микропластика

Редни број		Цена по тони	Средња цена по тони у еврима	Укупна просечна цена претпостављена у анализи
1.	Нискомолекуларне полиетиленске љуспице, велепродаја	1480 – 1540 \$	1300 €	
2.	Суперупијајући полимер у пољопривреди, перле које упијају воду, ђубриво са суперупијајућим полимером	1500 – 2500 \$	1750 €	
3.	Полипропилен, ПП смола, ПП сировина од пластике, ПП гранулати	600, 1250 \$	800 €	
4.	ПП сировина од пластике, Полипропилен испуњен стакленим влакнима, ПП+СВ цена	800 – 1200 \$	900 €	
5.	Рециклиран PP/LDPE/HDPE/LLDPE беле грануле	500, 1500 \$	900 €	
			Укупно	1100 €

Извор: https://www.alibaba.com/trade/search?IndexArea=product_en&CatId=&fsb=y&SearchText=polypropylene, јул 2017.

4.3 Примена 1: Козметички производи

Честице различитих пластичних материјала (попут полиетилена, полиуретана итд.), обично мање од 1 mm, користе се у разним козметичким производима – и у онима који се испирају са коже и у онима који остају на телу након наношења. Ове честице имају широк спектар функција: служе за пилинг, формирање филма, контролу вискозности, као везивна средства у прашкастим супстанцама, за антистатички ефекат, дисперговање, као пунила, за стварање свиленастог осећаја, као нанокапсуле, за повећање запремине, као модификатори клизања, регенератори коже, за згушњавање, за суспензију, стабилизаторе, за обезбеђивање сјаја, као боје-пигменти у декоративној козметички и за постизање опалесцентног ефекта.



У овом одељку представљамо дугачак списак потенцијалних алтернатива идентификованих у литератури и у консултацијама са заинтересованим странама. Бирамо по две алтернативе које детаљније анализирамо и то у погледу одрживости њихове замене микропластике у козметичким производима.

Списак потенцијалних алтернатива

Препоруке потенцијалних алтернатива које би замениле микрозрна у индустрији козметичких производа:

- восак: пчелињи восак, восак од пиринчаних мекиња, восак јојобе;
- скроб добијен од кукуруза, тапиоке и карнаубе;
- морске алге;
- силицијум диоксид;
- глина;
- орах у праху;
- друга природна једињења.

Организација *Greenpeace* је у оквиру једног истраживања 2016. године консултовала светски познате произвођаче козметичких производа о њиховој обавези да постепено укидају „микрозрна“. Ова организација је на основу добијених информација припремила преглед њихових обавеза везаних за заштиту океана ранжираних по остваривим резултатима. У табели која следи су приказане алтернативе које десет најбоље ранжираних произвођача козметичких производа тврди да користи у поступку поступног укидања микропластике. У табели је такође приказана врста микропластике која се замењује овим алтернативама.



Табела 4.2 Преглед алтернатива које користе одабране глобалне компаније за производњу козметичких производа у поступку поступног укидања микропластике

Редни број	Назив компаније	Микрозрнца у процесу укидања	Алтернативе
1.	Beiersdorf	Чврсте честице полиетилена мање од 5 mm	•микрокристална целулоза • целулоза •хидрогенизовано рицинусово уље • хидратисани силицијум диоксид (појединачне сировине или њихови композити)
2.	Colgate-Palmolive	Намерно додата, величине до 5 mm, нерастворна у води, чврста пластична честица која се користи за пилинг или чишћење приликом испирања козметичких производа	• природни материјали као што су јојоба перле
3.	L Brands	Намерно додата, величине до 5 mm, нерастворна у води, чврста пластична честица која се користи за пилинг или чишћење у сапунима за руке и лосионима	• „непластични материјал“
4.	Henkel	Чврсте честице микропластике (пластичне честице величине од 1 μ m до 5 mm) у козметичким производима/ производима за чишћење лица и тела који се испирају	• полимери млечне киселине Тестирају се формуле са: • пловућцем • љускама ораха • силицијум диоксидом
5.	Clarins	Пластична микрозрнца у производима који се испирају	• целулоза
6.	Unilever Group	Пластичне перле за пилинг	• коштице кајсије • кукурузно брашно • млевени пловућац • силицијум диоксид • љуске ораха



7.	Botica Comercial Farmacêutica	Полиетиленске микросфере које се користе у производима за пилинг	није наведено, али је већ у употреби
8.	Oriflame Cosmetics	Све чврсте пластичне честице у производима који се испирају: Синтетичке, чврсте пластичне честице које се користе у козметичким производима за пилинг и за чишћење и које нису биоразградиве у мору; и пластичне честице са ефектом сјаја	• мак • љуске бадема • силицијум диоксид и шећер
9.	Shiseido	Синтетичке пластичне честице нерастворне у води које се користе за чишћење или пилинг, величина честица до 5 mm	• целулоза
10.	Avon Products	Намерно додата, величине до 5 mm, нерастворна у води, чврста пластична честица која се користи за пилинг или чишћење приликом козметичких производа који се испирају	• силицијум диоксид добијен таложењем • хидрогенизовано биљно уље • разно млевено семе и љуске

Извор: *Greenpeace*: Обавеза укидања микропластике произвођача козметичких производа (2016), саопштење за штампу доступно на <http://www.greenpeace.org.uk/press-releases/microbead-ranking-industry-disarray-shows-need-political-ban-says-greenpeace-20160720/>

Одбор за заштиту животне средине Доњег дома Парламента Уједињеног Краљевства је 2016. идентификовао следеће алтернативе за пластична микрозрна у козметичким производима: природне материјале, укључујући зрна какаа, млевене бадеме, млевене коштице кајсије, морску со, млевени пловућац и овсене пахуљице, силицијум диоксид, љуске ораха и кукурузно брашно.

Министарство животне средине и енергетике Шведске је 2017. у процени утицаја сопственог нацрта уредбе о забрани микропластике са функцијом чишћења, пилинга или полирања у козметичким производима који се испирају идентификовало следеће алтернативе које се тренутно користе:

- микрокристалну целулозу;
- житарице, коштуњаве плодове (орахе, лешнике) или кору/љуску (пиринач, орах, ананас, јојобу, кукуруз, севиљске поморанце, бадем);



- други органске супстанце (шећер, лимунску киселину);
- разне минерале (силицијум диоксид, бентонит, пловућац, лискун, монтморило-нит, со).

Eunomia је 2016. идентификовала следеће алтернативе за микрозрнца са функцијом пилинга у производима који се испирају, груписане у органске алтернативе и силицијум диоксид:

- Органске алтернативе: Љуска ораха, љуске и коштице кајсије, зрна какаа и љуске пекан ораха биоразградиве у већини медијума животне средине, користе се у козметичким производима деценијама. Љуска ораха се наводи као најзаступљенија.
- Силицијум диоксид: користи се углавном због своје инертне, нетоксичне природе; мало је вероватно да ће довести до алергијских реакција и проблема са животним веком производа (што може бити случај са органским алтернативама).

Eunomia је 2016. покушала да идентификује алтернативе за полимере који имају друге функције у козметичким производима (осим функције пилинга у производима који се испирају). Међутим, произвођачи козметике нису понудили алтернативе за њих, посебно у производима који остају на телу након наношења (не испирају се).

Esse! R. и сарадници су 2015. известили о следећим алтернативама за пластичне микроперле у лосионима за тело: „вештачки“ песак (силицијум диоксид), хидрогенизовано палмино или рицинусово уље и целулоза.

Поменути асортиман на бази силицијум диоксида такође пружа алтернативу микропластици и у другим функцијама осим пилинга у производима који се испирају. Произвођачи тврде да ови производи могу да делују као замена за микропластику у кремама за личну негу и тонирање, шминки и пудеру за лице, да побољшају својства осетљивости, делују као средство са опалесцентним ефектом, матирају површину коже и смањују видљиве боре.

Други истраживачи и произвођачи такође развијају микроперле на бази целулозе, сличне онима које смо поменули.

Може се закључити да се доступне информације углавном усредсређују на алтернативе за микрозрнца са функцијом пилинга/чишћења. За њих се помиње низ доступних алтернатива, посебно силицијум диоксид и низ органских алтернатива. Детаљнија анализа одрживости замене микропластике у козметичким производима љуском ораха и целулозом показује следеће:

Алтернатива 1 - љуску ораха, као алтернативу наводе *Cosmetics Europe* и неколико произвођача козметичких производа, као и аутори неколицине научних радова према организацији *Greenpeace* (2016). *Eunomia* је 2016. идентификовала љуску ораха као најраспрострањенији органски материјал који се користи као замена за пластична микрозрнца.



Алтернатива 2 - микроперле на бази целулозе, такође се наводе у литератури и од стране неколико произвођача козметичких производа према организацији *Greenpeace* (2016), а представљају и основу неких недавно развијених алтернатива.

Процена алтернативе 1: Љуска ораха

Доступност љуске ораха

Орах је обновљив ресурс и глобална производња ораха са љуском је 2014. године износила око 3,5 милиона тона. Главни производни центри су у Кини, на Блиском истоку, САД и Европи. Док је већина ове производње намењена за храну, љуске су углавном нуспроизвод. Користе се у козметичким производима деценијама и неколико добављача нуди љуске ораха различитог квалитета у различитим величинама намењене за козметичке производе. С обзиром на то, чини се да не постоје индиције да произвођачи не би могли да испоруче потребне количине љуски ораха без непотребног одлагања.

Ризици по људско здравље повезани са љуском ораха

Подаци из Инвентара класификације и обележавања (Classification and Labelling Inventory, у даљем тексту: Инвентар C&L) указују на следеће пријављене класификације. Љуска ораха нема хармонизовану класификацију према Уредби ЕУ о класификацији, обележавању и паковању супстанци и смеша (*EU Regulation on the Classification, Labelling and Packaging of Substances and Mixtures*, Уредба CLP).

Табела 4.3 Инвентар класификације и обележавања:
Ризици по људско здравље – орах

Редни број	Састојак	CAS број	Хармонизована класификација	Најчешће пријављена класификација
1.	орак, <i>Juglans regia</i> , екстрактивне супстанце	84012-43-1	/	Запаљива течност кат 3 (H226 – Запаљива течност и пара) Није класификовано
2.	орак, <i>Juglans nigra</i> , екстрактивне супстанце	96690-56-1	/	Није класификовано

Извор: ЕЧА Инвентар C&L: <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/notification-details/85/972891> и <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/2571>



Једна врста ораха, *Juglans regia*, обично се класификује као запаљива течност и пара. Међутим, ова класификација односи се на екстракте и њихове физички модификоване деривате (као што су тинктуре, етерична уља, олеорезини, терпени, фракције без терпена, дестилати, остаци, итд.) добијене од *Juglans regia*. За другу регистровану врсту ораха, *Juglans nigra*, нема пријављених класификација.

Љуске ораха могу представљати ризик по здравље људи који су алергични на коштуњаве производе. Може се закључити да нису идентификовани значајни ризици по људско здравље који би утицали на замену микропластике овом алтернативом, са изузетком могућих алергија на коштуњаве производе. На основу података из индустрије је доказано да је употреба љуске ораха у козметици безбедна по људско здравље.

Ризици по животну средину повезани са љуском ораха

У складу са Инвентаром C&L, љуска ораха нема хармонизовану класификацију која би указала на ризик по животну средину.

Као што је описано у претходном одељку, забринутост због присуства микропластике у животној средини је углавном везана са следећа три ефекта:

- физичким ефектима, који су углавном резултат смањеног уноса хране услед присуства удела микропластике у исхрани;
- транслокацијом микропластике из црева у циркулаторни систем и/или ткива; и
- потенцијалним токсичним ефектима изазваним сложенем смешом хемикалија које се могу довести у везу са микропластиком.

Нису доступне детаљне информације о томе у којој би мери употреба љуске ораха као алтернативе микропластици смањила ризик изазван овим ефектима.

Girard и сарадници су 2016. указали на недостатак стручне и научне литературе о потенцијалним ризицима алтернатива, те да би вероватно било потребно спровести процену ризика за сваку од њих како би се у потпуности разумеле могуће последице њихове употребе у воденим срединама. Међутим, као што је поменуто у претходном одељку, ризик од микропластике зависи од понашања честица у животној средини, које ће пак зависити од понашања микропластике у релевантним медијима. Дакле, кључни фактор за ризик од микрозрнаца по животну средину лежи у томе што нису деградабилна нпр. у воденој средини. Љуске ораха се биоразграђују у већини медијума животне средине, јер садрже целулозу и лигнин. Ова разградивост би смањила акумулацију у екосистемима која је повезана са микропластиком, а самим тим и ризик по животну средину од љуштења микрозрнаца.

Међутим, уочени су могући штетни ефекти уношења љуски ораха у водену средину. Као природан извор угљеника, оне могу допринети смањењу концентрације кисеоника у воденим телима, јер подстичу раст алги и њихово накнадно распадање, при чему бактерије троше сав доступни кисеоник у доњим слојевима воде.



Техничка и економска одрживост употребе орахове љуске

Љуска ораха се користи у различитим козметичким производима (укључујући производе за негу тела и за купање, сапуне за руке и пилинг) и један је од најзаступљенијих органских абразива/средстава за пилинг у козметичким производима. Неки произвођачи козметичких производа користе млевену љуску ораха у средствима за пилинг због њеног благог дејства, као и да обезбеде природан имиџ козметичким производима и експлицитно рекламирају чињеницу да не садрже микропластику. Међутим, нису доступне информације на основу којих се може закључити да љуска ораха може заменити функцију микропластике у козметичким производима, осим функцију микрозрнаца за пилинг/чишћење.

Употреба љуске ораха у козметици има неколико потенцијалних недостатака у поређењу са пластиком. Пошто се честице орахове љуске стварају млевењем, њихова величина и облик могу варирати и неке могу имати оштре ивице. Због своје тамне боје, љуске ораха могу утицати на боју производа којем су додате. Орах такође може утицати на рок трајања производа, те се производу морају додати конзерванси а љуску ораха треба подвргнути процесу стерилизације да би се ово решило (бар делимично).

Док неки извори тврде да љуска ораха може бити исплатива за употребу у козметичким производима, други сматрају да одрживи састојци као што је љуска ораха могу коштати више и да може доћи до проблема у ланцу снабдевања.

Министарство животне средине и енергетике Шведске је 2017. указало на то да замена пластике (која се сматра јефтиним материјалом) било којим од доступних алтернативних материјала може повећати трошкове сировина за највише 10,4 евра по килограму. Међутим, пластичне микроперле у производима који се испирају обично чине само 1-10% укупне запремине производа, тако да би, на пример, повећање трошкова за производ од 200 cl који садржи 10% пластичних честица износило између 0,02 и 0,21 евра.

Велепродајне цене љуски ораха из Кине (највећег светског произвођача ораха) за употребу у козметици се на вебсајту *Alibaba.com* углавном крећу између 200 и 1000 долара (180 - 900 евра) по тони. С обзиром на то да је цена микропластике процењена на око 1100 евра по тони, ово сугерише да цене ове алтернативе не би негативно утицале на економску одрживост замене микропластике ораховом љуском.

Процена алтернативе 2: Целулоза

Доступност целулозе

Према анкети коју је 2016. спровела организација *Greenpeace* међу произвођачима козметичких производа и јавно доступним информацијама, најмање шест од 30 највећих светских произвођача већ користи микроперле на бази целулозе као алтернативу пластичним микрозрнцима, што указује на то да је ова алтернатива у извесној мери већ комерцијално доступна.



Универзитет у Бату (*Bath*) у Великој Британији је саопштио да су научници развили начин производње микрозрнаца на бази целулозе у адаптивном, континуираном производном процесу.

Према *Essef R.* и сарадницима (2015), микрочестице направљене од целулозе нуде најмање два произвођача. Штавише, један произвођач који користи целулозно ацетатну технологију тврди да његова технологија може бити доступна у обиму потребном за замену полиетиленских микрозрнаца, с обзиром на то да целулоза представља природни ресурс кога има у изобиљу.

На основу расположивих података се може закључити да се не очекују проблеми у производњи перли на бази целулозе у довољним количинама да замене пластичне микроперле.

Ризици по људско здравље повезани са целулозом

Целулоза нема хармонизовану класификацију и није класификована на основу најчешће достављених података у Инвентару C&L. Треба истаћи да једини конкретни дериват који је идентификован као сировина за производњу микрозрнаца у козметичким производима – целулозни ацетат – такође нема пријављену нити хармонизовану класификацију у оквиру Инвентара C&L.

На основу доступних података се може закључити да нису утврђени значајни ризици по здравље људи који би могли представљати препреку за замену микропластике овом алтернативом.

Табела 4.4 Инвентар класификације и обележавања: Ризици по људско здравље – целулоза

Редни број	Састојак	CAS број	Хармонизована класификација	Најчешће пријављена класификација
1.	Целулоза	409-21-2	/	Није класификована
2.	Целулозни ацетат	9004-35-7	/	Није класификован

Извор: *ECHA*. Инвентар C&L

<https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.029.692>

<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/19816>

<https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.130.437>

<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/119709>



Ризици по животну средину повезани са целулозом

Када је реч о ризику по здравље људи, целулоза нема хармонизовану класификацију и није класификована према најчешће достављеним информацијама о класификацији у Инвентару C&L. Једини конкретни дериват који је идентификован као сировина за производњу микрозрнаца у козметичким производима - целулозни ацетат - такође нема пријављену нити хармонизовану класификацију у Инвентару C&L.

Као што смо размотрили у процени алтернативне орахове љуске, биоразградивост се сматра кључним фактором који доприноси вероватно нижим ризицима по животну средину у поређењу са онима које представља микропластика. Неколико компанија које су 2016. године замениле пластичне микроперле микрозрнцима на бази целулозе наводе да су она биоразградива.

Универзитет у Бату наводи да микрозрнаца на бази целулозе која су развили његови научници могу да се разграде под дејством организама у постројењима за пречишћавање отпадних вода или у животној средини у кратком временском периоду. Произвођач који користи технологију за производњу целулозног ацетата наводи да се он опште узев сматра биоразградивим полимером, али нису доступне информације о његовој биоразградивости у морском окружењу.

Техничка и економска одрживост употребе целулозе

Чињеница да, према организацији *Greenpeace* (2016), најмање шест од 30 највећих светских произвођача већ користи микроперле на бази целулозе као алтернативу за пластичне микроперле

указује на то да је њихово употреба у ту сврху технолошки и економски одржива.

Као што је детаљније наведено у одељку о Алтернативи 1 (љусци ораха), Министарство животне средине и енергетике Шведске (2017) указује на процене да замена микроперли скупљим сировинама неће довести до великог повећања трошкова будући да микроперле чине само неких 1-10% укупне запремине производа који се испирају.

Истраживачки тим Центра за одрживе хемијске технологије (CSCT) Универзитета у Бату развио је начин производње алтернативе пластичним микрозрнцима у континуираном процесу који је погодан за индустријску примену. Ови научници тврде да су њихове микроперле довољно робусне да остану стабилне током прања тела и најављују сарадњу са индустријским партнерима на развоју материјала који би се могли користити у козметичким производима.

Произвођач који користи технологију за производњу целулозног ацетата наводи да његова технологија задовољава све захтеве за замену полиетиленских микрозрнаца: белу боју, могућност бојења, физичку стабилност, сличан осећај на кожи и абразивни капацитет, као и једнаку способност суспензије и доступност у довољним количинама.

Међутим, све наведене информације су усредсређене на алтернативе микрозрнцима са функцијом пилинга или чишћења. Нема података о томе да ли се целулоза може користити и као замена за микропластику у другим козметичким производима, осим у средствима за пилинг/чишћење.

Нема јавно доступних извора који указују на уобичајену комерцијалну цену перли на бази целулозе.



4.4 Примена 2: Боје

Микросфере и микровлакна се користе у грађевинским бојама на бази воде. Њихово присуство олакшава и омогућава наношење дебљих слојева боје и даје финално нанетој боји својства као што су еластичност, чврстоћа и отпорност на хабање и пуцање. На основу консултација са представницима индустрије и података у стручној литератури је закључено да би стаклене перле могле да представљају алтернативу у овом контексту. У консултацијама се такође помињало да би „микросфере или влакна на бази целулозе“ могли представљати још једну алтернативу.

Процена стаклених перли

Доступност стаклених перли

Стаклене перле су комерцијално доступне већ дуги низ година и нашироко се примењују, пре свега у области рефлектујућих ознака на путу, где омогућују да ознаке светле у мраку. Неколико произвођача помиње и општије „индустријске“ примене. Јавни подаци о европској производњи, као и обиму увоза и извоза, су ограничени. Међутим, Европско удружење индустрије стаклених перли – *Eurobead* – наводи да заступа три водеће компаније у Европи, које послују на укупно 13 производних локација и имају укупни капацитет производње од преко 200.000 тона стаклених перли годишње. И друге компаније су активне на овом тржишту. Потражња за стакленим перлама могла би да порасте у блиској будућности због одређених регулаторних ограничења, али њихова примена у неким областима – попут боја – може бити технички ограничена. Ипак, с обзиром на постојеће капацитете и различите намене стаклених перли, не постоје на знаке да произвођачи не би били у могућности да испоручују тражене количине без значајнијих кашњења.

Ризици по здравље људи повезани са стакленим перлама

Према Уредби REACH, стакло је изузето од обавезе регистрације, али само у одређеним околностима. Прегледани су безбедносно-технички листови (*Safety Data Sheet, SDS*) који се односе на стаклене перле за три водећа произвођача у Европи и у њима се помињу два састојка: стаклена вуна и комбинација стакла и кристобалита. Наводи се да продужено и/или обимно удисање кристобалита у респирабилном облику може довести до фиброзе плућа, познатије као силикоза. Кристобалит је уврштен у листу кандидата за хармонизовану класификацију и обележавање (CLH) због сумње у његову канцерогеност.



Табела 4.5 Инвентар класификације и обележавања: Ризици по људско здравље – стаклене перле

Редни број	Састојак	CAS број	Хармонизована класификација	Најчешће пријављивана класификација
1.	Стаклена вуна; стакло	65997-17-3	/	Карциноген кат 1Б (H350 - Може да доведе до појаве карцинома) Иритација ока кат 2 (H319 – Доводи до јаке иритације ока) Иритација коже кат 2 (H315 - Изазива иритацију коже) STOT SE 3 (H335 - Може да изазове иритацију респираторних органа)
2.	Кристобалит	14464-46-1	/	Карциноген кат 1А (H350 - Може да доведе до појаве карцинома) STOT RE 1 (H372 – Доводи до оштећења органа услед дуготрајног или вишекратног излагања) STOT RE 2 (H373 - Може да доведе до оштећења органа услед дуготрајног или вишекратног излагања) STOT SE 1 (H370 - Доводи до оштећења органа) Акутна токсичност 4 (H332 - Штетно ако се удише)

Извор: ECHA, Инвентар C&L: <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/1086> и <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/26467>



Ризици по животну средину повезани са стакленим перлама

Исти подаци из безбедносног листа указују на то да су наведени састојци перзистентни али инертни у воденим системима. Они нису класификовани као перзистентни биоаккумулативни и токсични (ПБТ) или као веома перзистентни и веома биоаккумулативни (вПвБ). У Инвентару C&L ни за један од састојака не постоји хармонизована класификација која се односи на ризике по животну средину. Међутим, једна компанија је стаклену вуну класификовала као веома токсичну по живи свет у води са дуготрајним последицама (Опасно по водену животну средину, кат хронично 1 (H410)).

Стаклене перле су истакнуте као алтернатива за ублажавање ризика по животну средину повезаних са микропластиком. Нису идентификовани радови у којима се посебно истражују физички или транслокацијски ефекти стаклених перли у животној средини или у којима се даје упоредна анализа истих који потичу од микропластике. Међутим, идентификована је једна студија у којој су упоређени ефекти минералних производа са ефектима микропластике, што указује на то да микропластика, а посебно секундарна микропластика, има већи капацитет да негативно утиче на исхрану *Daphnia magna* у поређењу са природним минералним честицама сличне величине.

Техничка и економска одрживост употребе стаклених перли

Стаклене перле се већ користе у неколико примена у индустрији боја, пре свега у рефлектујућим ознакама на путевима које омогућавају бољу видљивост ноћу. Имају и друге различите „индустријске“ примене, где се вреднују особине попут контролисане дебљине и отпорности на огреботине. Ипак, није пронађено довољно доказа да оне могу у потпуности да реплицирају неке друге специфичне карактеристике микрозрнаца као што је еластичност. Ово потврђују и информације добијене током консултација са представницима индустријског сектора, према којима би ова алтернатива била прикладна само за поједине врсте производа. То би потенцијално могло довести до смањења доступног асортимана боја за потрошаче из „уради сам“ сегмента и професионалне молере, што би могло утицати на губитак прихода уколико се стаклене перле не би могле заменити неком другом погодном алтернативом. Стаклене перле се опште узев сматрају теоријском алтернативом која би требало да буде уграђена у нове формулације и чија би функционалност морала да се оцењује за сваку намену појединачно.

Са аспекта економске исплативости, преглед јавно доступних извора показује да се типична комерцијална цена стаклених перли креће у распону од 300 до 1.000 долара по тони. На основу просечне вредности и текућег курса, ово је приближно 400 евра по тони. Како је цена микропластике процењена на око 1.100 евра по тони, произлази да цена ове алтернативе не би негативно утицала на економску одрживост замене микропластике.

Међутим, важно је напоменути да трошкови повезани са преформулисањем боја да би се заменила микропластика (укључујући, на пример, тестирање производа, истраживање и развој, итд.) могу бити знатно већи од самих разлика у цени алтернативних материјала. Информације неопходне за процену трошкова повезаних са преформулисањем боја нису биле доступне.



Табела 4.6 Информације о ценама – стаклене перле

	Цена по тони	Средња цена по тони у еврима	Просек претпостављен у анализи
Рефлектујуће стаклене перле у бојама за обележавање путева	1-400 \$	220 €	
Стаклене перле високе чистоће, пескарење, уклањање боје	500–1000 \$	660 €	
Рефлектујућа боја за обележавање путева са стакленим перлама	350– 600 \$	415 €	
Велепродаја рефлектујућих боја за обележавање путева са стакленим перлама	280- 320 \$	260 €	
Боја за обележавање путева са високим индексом преламања и рефлектујућим стакленим перлама као микросфере	200– 550 \$	330 €	
		Укупно	400 €

Извор: https://www.alibaba.com/trade/search?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=glass+beads+paint

4.5 Примена 3: Детергенти

Микропластика се користи у разним детергентима и средствима за чишћење где се (на пример) полиуретанске честице користе за чишћење тврдих површина са благим дејством. Таква се средства користе, на пример, за чишћење керамичких/стаклених површина. Као што је наведено, алтернативе су идентификоване прегледом литературе, у консултацијама са представницима индустријског сектора и на основу даљег истраживања конкретних производа.

Године 2016. је током процене године преко 400 (абразивних) средстава за чишћење која производе шест водећих компанија на тржишту откривено десет производа за које се сумња да садрже микропластику. Утврђено је да микропластика служи као абразивно средство у производима за чишћење подова. Примећено је да многа абразивна средства за чишћење у домаћинству садрже неорганске састојке, као што су силицијум диоксид (или глиница, глина или калцијум карбонат (калцит)). Формулације силицијум



диоксида се такође продају као модификатори реолошких својстава. Све у свему, иако је идентификовано неколико потенцијалних алтернатива, силицијум диоксид се сматра широко применљивом алтернативом те је детаљније испитан.

Процена силицијум диоксида

Доступност силицијум диоксида

Силицијум диоксид је комерцијално доступан у великим количинама. Европско удружење произвођача индустријског силицијум диоксида (*Eurosil*) указује на то да у Европи постоји 100 каменолома силицијума диоксида. На основу података из инвентара Европске агенције за хемикалије, ова супстанца се производи и/или увози у Европски економски простор у количинама већим од милион тона годишње. С обзиром на ту информацију, не постоје индиције да произвођачи не би могли да испоруче потребне количине без непотребног одлагања.

Ризици по здравље људи повезани са силицијум диоксидом

Иако је силицијум диоксид доступан у природи и веома чест, ризик по здравље људи повезан са њим зависи од његовог облика. Инвентар C&L садржи следеће пријављене информације о класификацији које су у великој мери повезане са респираторним ризицима. Нема хармонизоване класификације. Извршни одбор за здравље и безбедност Уједињеног Краљевства (*Health and Safety Executive, HSE*) је извршио процену ризика од професионалне изложености респирабилном кристалном силицијум диоксиду, што може довести до – обично након дужег излагања – силикозе, хроничне опструктивне болести плућа (*chronic obstructive pulmonary disease, COPD*) и рака плућа. Међутим, ризици по здравље се сматрају безначајним када се контролише изложеност прабини.

С обзиром на то да силицијум диоксид може бити присутан у течном облику у детергентима (или барем не у облику респирабилне прашине), мало је вероватно да ће ризици за потрошача бити забрињавајући. У зависности од облика (нпр. величине) коришћеног силицијум диоксида, могло би доћи до излагања на радном месту где се силицијум диоксид додаје детергентима.



Табела 4.7 Инвентар класификације и обележавања: Ризици по људско здравље – силицијум диоксид

Састојак	CAS број	Хармонизована класификација	Најчешће пријављивана класификација
силицијум диоксид	7631-86-9, 112926-00-8	/	Није класификован Иритација коже кат 2 (H315 - Изазива иритацију коже) Иритација ока кат 2 (H319 – Доводи до јаке иритације ока) STOT SE 3 (H335 - Може да изазове иритацију респираторних органа) Акутна токсичност 4 (H332 - Штетно ако се удише) STOT RE 1 (H372 – Доводи до оштећења органа услед дуготрајног или вишекратног излагања) STOT RE 2 (H373 - Може да доведе до оштећења органа услед дуготрајног или вишекратног излагања)

Извор: ECHA Инвентар C&L: <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.028.678>

Ризици по животну средину повезани са силицијумом диоксидом

У Инвентару C&L не постоји хармонизована класификација која се односи на ризике по животну средину. Међутим, силицијум диоксид је (од стране једне компаније) класификован као штетан за живи свет у води са дуготрајним последицама (Опасност по водену животну средину, кат хронично 3 (H412)). Ова супстанца не поседује ПБТ ни вПвБ својства.

Студије су показале да честице силицијум диоксида не представљају исте ризике по животну средину у погледу физичких ефеката, као што је то случај са микропластиком

Ogonowski и сарадници (2016) сматрају да микропластика има већи капацитет да негативно утиче на исхрану *Daphnia magna* у поређењу са природним минералним честицама сличне величине.

Straub и сарадници (2017) су користили честице силицијум диоксида као контролни узорак и утврдили да је присуство микропластике имало негативан утицај на амфиводе, што се огледало у значајном губитку телесне тежине у поређењу са групом која је била изложена само силицијум диоксиду.



Техничка и економска одрживост употребе силицијум диоксида

Честице микропластике користе се у абразивним средствима за чишћење због њиховог благог абразивног дејства, корисног, на пример, за избегавање трагова огреботина. Док мекши абразиви могу постати мање ефикасни јер се сам абразив истроши, пластичне честице су опште узев мекше од минералних честица, али су обично скупље. Из ових разлога се обично користе у производима посебно направљеним за деликатне површине.

Комерцијално доступне формулације силицијум диоксида у детергентима и производима за чишћење за општу употребу су углавном усредсређене на капацитет апсорпције производа, што омогућава компактнију економичнију прашкасту формулацију и модификацију реолошких својстава. Користе се у многим течним детергентима за прање веша, течностима за прање судова у машинама за судове или течним средствима за чишћење у домаћинству и садрже карактеристике корисне за руковање, стабилност, дозирање и складиштење.

Све у свему, подаци указују на то да су формулације засноване на силицијум диоксиду технички одрживе за примену у детергентима али да ће, с обзиром на вредност тврдоће у распону од 6 до 7 на Моховој скали, вероватно бити неприкладне за одређене примене које изискују мекшу абразивну функцију. На пример, тврдоћа „пластичних медија“ се креће у распону од 3 до 5, док је тврдоћа калцита 3.

У смислу економске одрживости, претрага јавно доступних извора указује на то да се типична комерцијална цена силицијум диоксида креће од 500 до 1500 долара по тони. На основу просечне вредности и текућег курса, ово је приближно екви-

валентно 700 евра по тони. С обзиром на да је цена микропластике процењена на 1100 евра по тони, ово значи да цене ове алтернативе не би негативно утицале на економску одрживост замене микропластике силицијум диоксидом.

Verschoor (2016) сугерише да се с обзиром на доступност алтернативних састојака претпоставља да ће поступно укидање микропластике у абразивним средствима за чишћење и другим производима бити релативно јефтино. Међутим, познато је да алтернативе у неким производима можда неће бити адекватне, као и да ће процес преформулације и прибављања нове регистрације за производе условити додатне трошкове.





Табела 4.8 Информације о ценама – силицијум диоксид у праху

Редни број		Цена по тони	Средња цена по тони у еврима	Просек претпостављен у анализи
1.	бели угљеник /таложени силицијум диоксид CAS број: 7631-86-9	635– 780 \$	620 €	
2.	пирогени силицијум диоксид, таложени силицијум диоксид, <i>White Carbon Black</i> , CAS број: 7631-86-9	480- 680 \$	510 €	
3.	кинески висококвалитетни силицијум диоксид CAS број:7631-86-9	1000-1500 \$	1095 €	
4.	бели прах силицијум диоксида за продају CAS бр. 7631-86-9	700– 850 \$	680 €	
5.	прах силицијум диоксида високог квалитета и чистоће CAS бр.7631-86-9	500- 700 \$	525 €	
			Укупно	700 €

Извор: https://www.alibaba.com/trade/search?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=silica+cas+7631-86-9

Поред разлика у цени и потребе за различитим количинама, преформулација детергентна могла би да представља главни извор економских трошкова. Иако нема доступних података о конкретним трошковима преформулације по производу у овој категорији, може се претпоставити да су ти трошкови упоредиви са онима код козметичких производа. Треба, међутим, имати у виду да ће укупан број производа вероватно бити мањи, имајући у виду и мању укупну масу.

У оним применама у којима је силицијум диоксид технички одржива или прихватљива замена ће вероватно доћи до извесног смањења задовољства потрошача, због веће тврдоће. То би могло утицати на цене производа и довести до одређеног губитка тржишне вредности.



4.6 Примена 4: Абразиви

Микропластика има широку примену као абразивно средство. Потенцијалне алтернативе за ову примену идентификоване су путем прегледа литературе, консултација са представницима индустријског сектора и даљих истраживања конкретних производа. Идентификован је низ алтернатива, укључујући кокосову љуску, суви лед, силицијум карбид и стаклене перле. С обзиром на то да смо о стакленим перлама говорили у претходном одељку, у овом одељку се усредсређујемо на силицијум карбид.

Процена силицијум карбида

Доступност силицијум карбида

Силицијум карбид је комерцијално доступан у великим количинама – масовно се производи у облику праха за употребу као абразивно средство и то од краја 19. века. У складу са инвентаром Европске агенције за хемикалије, ова се супстанца производи и/или увози у Европски економски простор у количинама већим од 100.000 тона годишње. Јавно доступни тржишни подаци су ограничени, али подаци из 2011. године указују на то да само Кина може да извози 216.000 тона, те се чини да нема разлога за претпоставку да произвођачи не би могли да испоруче потребне количине без непотребног одлагања.

Ризици по здравље људи повезани са силицијум карбидом

Подаци из Инвентара C&L указују на следеће пријављене класификације. Не постоји хармонизована класификација.

Као и код силицијум диоксида, у зависности од облика, може доћи до излагања уди-сањем на радном месту где се силицијум карбид додаје у детергенте када се користи у облику праха.



Табела 4.9 Инвентар класификације и обележавања: Ризици по људско здравље – силицијум карбид

Састојак	CAS број	Хармонизована класификација	Најчешће пријављена класификација
Силицијум карбид	409-21-2	/	Није класификован Карциногеност кат 1В (H350 – Може да доведе до појаве карцинома) STOT RE 1 (H372 – Доводи до оштећења органа услед дуготрајног или вишекратног излагања) Иритација коже кат 2 (H315 - Изазива иритацију коже) Иритација ока кат 2 (H319 – Доводи до јаке иритације ока) STOT SE 3 (H335 - Може да изазове иритацију респираторних органа)

Извор: ЕЧА Инвентар C&L: <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/123165>

Ризици по животну средину повезани са силицијум карбидом

У Инвентару C&L не постоји хармонизована или пријављена класификација која се односи на ризике по животну средину.

Као што је случај и са силицијум диоксидом, доступни су ограничени докази, али студије указују на то да природне минералне честице имају мањи капацитет да негативно утичу на одређену биоту у поређењу са микропластиком.

Техничка и економска одрживост употребе силицијум карбида

Силицијум карбид се користи се више од једног века као абразивно средство у различитим применама. Одликује се високом отпорношћу на трење и доступан је по релативно приступачној цени. Према наводима произвођача, керамика техничког квалитета произведена од силицијум карбида испољава следећа својства: изузетна тврдоћа; велика чврстоћа; ниска густина; висок модул еластичности; висока отпорност на топлотни удар; хемијска инертност; висока топлотна проводљивост и слабо ширење под утицајем топлоте. Произвођачи наводе да се алати за брушење направљени од силицијум карбида обично користе за брушење челика, ливеног гвожђа, волфрамовог карбида, алуминијума, обојених метала, пластике и гуме. С обзиром на тврдоћу силицијум карбида, иако је технички одржив за одређене примене, вероватно неће бити погодан у ситуацијама у којима је неопходна мекша абразивна функција. Ово ће зависити од конкрет-



них потреба, али може да се односи на чишћење калупа који се користе у производњи пластике или гуме, чишћење на бродовима, чишћење лопатица турбина у електранама или уклањање графита са зидова.

Када је реч о економској одрживости, комерцијална цена силицијум карбида се према јавно доступним подацима креће у распону од 300 до 1.500 долара по тони, што приближно одговара просеку од око 700 евра по тони. С обзиром на то да је цена микропластике процењена на око 1.100 евра по тони, може се закључити да замена микропластике силицијум карбидом не би значајно угрозила економску одрживост.

Табела 4.10 Информације о ценама – силицијум карбид

Редни број		Цена по тони	Средња вредност цене по тони у еврима	Укупан просек претпостављен у анализи
1.	Цене црно/зеленог силицијум карбида	400– 600 \$	440 €	
2.	Црни силицијум карбид	300– 800 \$	490 €	
3.	Црни силицијум карбид F1200 за полирање	1050– 1500 \$	1120 €	
4.	Црно/зелени силицијум карбид за пескарење	989– 999 \$	870 €	
5.	Силицијум карбид	600– 1000 \$	700 €	
Укупно				700 €

Извор: <https://www.alibaba.com/showroom/silicon-carbide.html>

Даљи трошкови могу настати због преформулације производа. Нису пронађени јавно доступни подаци о конкретним трошковима преформулације абразивних производа, али се може претпоставити да ће доћи до извесног смањења задовољства потрошача у погледу функционалности производа с обзиром на разлике у тврдоћи, што би могло утицати и на цену и на обим тржишта.



4.7 Примена 5: Пољопривреда

Микропластика се у пољопривреди углавном користи у гранулисаним ђубривима. Та ђубрива имају премаз који је често састављен од полимера као што су полисулфон, полиакрилонитрил или ацетат целулозе а који инкапсулирају комбинацију хранљивих материја. Овај премаз омогућава да се ђубриво дифузно ослобађа у земљиште током унапред дефинисаног временског периода, обично између три и 18 месеци, чиме се обезбеђује континуирано снабдевање корена биљака хранљивим материјама у оптималној концентрацији и контролисаном брзином. Овакво ђубрење омогућава смањење укупне количине потребног ђубрива по јединици површине и, на крају, доприноси повећању приноса усева (GESAMP, 2015).

Осим тога, потенцијалне примене микропластике обухватају и регенераторе земљишта, који побољшавају капацитет тла за задржавање воде, чиме се повећава ефикасност коришћења воде, смањује потреба за учесталим наводњавањем и унапређује пропустљивост земљишта. У системима за наводњавање, полимерним адитивима, који смањују хидраулички отпор у течности, умањују се трење у условима турбулентног тока, што резултира смањеном потрошњом енергије у системима за наводњавање прскалицама. Одређени полимери се код ремедијације земљишта користе за уклањање или регенерацију јона метала из водених раствора (Ekebafe et al. (2011).

На основу прегледа доступне литературе, уместо гранулисаних ђубрива обложених полимером би могли да се примењују инхибитори нитрификације. Они регулишу ослобађање хранљивих материја за ђубрење тако што успоравају процес претварања амонијума у нитрат. Постоји неколико стабилизатора амонијума а најчешће се користе следеће активне супстанце: дицикандиамид (*DCD*) – познат и као цијаногванидин (CAS број: 461-58-5); 3,4-диметилпиразол фосфат *DMPP* (CAS број: 202842-98-6) и 2-хлор-6-(трихлорметил)-пиридин (нитрапирин) – CAS број: 1929-82-4 212.

Процена инхибитора нитрификације

Доступност инхибитора нитрификације

Нису пронађене јавно доступне опште информације о обиму производње инхибитора нитрификације, али су они комерцијално доступни из низа извора. У јавној и техничкој литератури се указује на постојање следећа три уобичајена активна састојка:

- Дицикандиамид (*DCD*)/цијаногванидин (CAS број: 461-58-5) се производи и/или увози у Европски економски простор у количини од 10.000 до 100.000 тона годишње и комерцијално је доступан;
- 3,4-диметилпиразол фосфат *DMPP* (CAS број: 202842-98-6) комерцијално је доступан;
- 2-хлор-6-(трихлорметил)-пиридин (нитрапирин) – CAS број: 1929-82-4, регистрован у складу са Уредбом REACH, супстанца је комерцијално доступна.



С обзиром на горе наведено, алтернативе су доступне и мало је вероватно да произвођачи не би могли да испоруче потребне количине без непотребног одлагања.

Ризици по људско здравље повезани са инхибиторима нитрификације

Подаци из Инвентара C&L указују на следеће класификације. Не постоји хармонизована класификација за DCD, али постоје пријављене информације о класификацији „акутна токсичност кат 4“ (штетно ако се прогута, штетно у контакту са кожом, штетно ако се удише). Нема информација о DMPP. Нитрапирин има хармонизовану класификацију (акутна токсичност кат 4 – штетно ако се прогута), пријављену класификацију за исту, као и алергијске реакције на кожи и озбиљне иритације ока.

Табела 4.11 Инвентар класификације и обележавања:
Ризици по људско здравље – инхибитори нитрификације

Редни број	Састојак	CAS број	Хармонизована класификација	Најчешће пријављена класификација
1.	Дицикандиамид (DCD)/цијаногванидин	461-58-5	/	Није класификован Акутна токсичност кат 4 (H302 – Штетно ако се прогута, H312 - Штетно у контакту са кожом, H332 - Штетно ако се удише)
2.	3,4-диметилпиразол фосфату DMPP	202842-98-6	Нема информација	Нема информација
3.	2-хлор-6-(трихлорметил)-пиридин (нитрапирин)	1929-82-4	Акутна токсичност кат 4 (H302 - Штетно ако се прогута)	Није класификован Акутна токсичност кат 4 (H302 - Штетно ако се прогута) Сензибилизација коже, кат 1 (H317 – Може да изазове алергијске реакције на кожи) Иритација ока, кат 2 (H319 – Доводи до јаке иритације ока)

Извор: ЕЧА Инвентар C&L: <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/103607>



Ризици по животну средину повезани са инхибиторима нитрификације

3,4-диметилпиразол фосфат (*DMPP*) има хармонизовану класификацију према Уредби *CLP*, и то опасност по водену животну средину, кат хронично 2 (H411 – токсично по живи свет у води са дуготрајним последицама). Такође има пријављене информације о класификацији у истој категорији.

Инхибитори нитрификације не представљају исте ризике по животну средину као гранулисана ђубрива која могу представљати извор микропластике. Опасност по животну средину од гранулисаних ђубрива потиче од тога што се преостале грануле не разграђују након ослобађања хранљивих материја у земљиште. Инхибитори нитрификације не изискују никакав премаз. Они могу непосредно да се додају у земљу или у било коју чврсту или течну супстанцу или ђубриво које садржи амонијумове соли, а током употребе се разлажу или потпуно утрше.

Техничка и економска одрживост употребе инхибитора нитрификације

Постоје бројни докази да се инхибитори нитрификације користе у различите пољопривредне сврхе и да представљају ефикасан метод за контролу трансформације амонијума у нитрат. Њихова употреба представља алтернативни приступ, више у виду технике него супстанце, а примењују се уместо полимерних премаза.

Произвођачи комерцијално доступних производа наводе следеће предности: прилагођено ослобађање азота; смањено испирање и губитак азота; сигурно снабдевање азотом без обзира на временске услове; уштеде због мањег броја ђубрења и смањене емисије азота у гасовитом облику. Постоје и докази да у појединим применама инхибитори могу бити ефикаснији од ђубрива са контролисаним ослобађањем хранљивих материја, те да доприносе економској добити кроз повећане приносе.

Међутим, њихова ефикасност зависи од температуре и текстуре земљишта, као и количине падавина. Опште узев, боље резултате постижу у песковитим земљиштима или у земљиштима са ниским садржајем органских материја и на нижим температурама. Ефикасност утврђена за један тип земљишта и климатски регион не може се аутоматски претпоставити за друге услове, па је потребно да корисници сами процене делотворност за своје потребе. С друге стране, поједини извори упућују на то да употреба инхибитора може довести до повећаних емисија амонијака.

Када је реч о економској одрживости, претражени су јавно доступни извори за инхибиторе нитрификације уопште, као и за три конкретне активне супстанце – DCD, DMPP и нитрапирин. Евидентиране цене знатно варирају, што вероватно у неким случајевима може да се припише навођењу цене чисте супстанце а у другим величини паковања. Иако је цена микропластике процењена на око 1.100 евра по тони, цене инхибитора треба сагледавати у контексту њихове потенцијално веће ефикасности и позитивног утицаја на приносе. Због тога није могуће дати поуздану оцену економске одрживости искључиво на основу упоредних цена.



Табела 4.12 Информације о ценама – инхибитори нитрификације

Редни број		Цена по тони	Средња цена по тони у еврима	Укупан просек претпостављен у анализи
1.	инхибитори нитрификације дицијандиамид	1650 – 2000 \$	1600 €	
2.	цијаногванидин, дицијандиамид, 99,5% мин, индустријски	1210 – 2200 \$	1500 €	
3.	дицијандиамид 99,5% мин, на тржишту	1500 – 1700 \$	1400 €	
4.	3 4-диметилпиразол фосфат	27160 – 28670 €	24500 €	
5.	хемијски интермедијер CAS бр. 202842-98-6 3,4-диметилпиразол фосфат	10000 – 50000 \$	26000 €	
6.	2-хлор-6-(трихлорметил)-пиридин	10000 – 30000 \$	17500 €	
7.	2-хлор-6-(трихлорметил) пиридин	38000 – 45000 \$	36400 €	
8.	N-SERVE; 2-хлор-6-(трихлорметил)пиридин;1	1000 - 10000 \$	4800 €	
			Укупно	Од 2500 €; потенцијално до 14000 €

Извор: https://www.alibaba.com/trade/search?IndexArea=product_en&fsb=y&SearchText=3%2C+4-dimethylpyrazole+phosphate+&viewtype=G



НАНО - МАТЕРИЈАЛИ



УВОД

Наноматеријали (НМ) су супстанце које садрже честице величине милијардитог дела метра. Њихова примена постаје све значајнија у различитим технолошким областима, захваљујући могућности прилагођавања хемијских, физичких и механичких својстава, као и супериорним перформансама у поређењу са традиционалним материјалима.

Нанотехнологија је интердисциплинарна грана технологије која омогућава развој нових материјала са новим и корисним својствима. Ови нови материјали - наноматеријали – су састављени од наночестица - ултрасићушних честица са изузетним особинама које, на пример, у медицини могу да усмеравају лекове право на оболело место, да повећају чврстоћу и издржљивост материјала у инжењерству материјала, као и да ефикасније претварају сунчеву енергију у струју. Наночестице поседују различита својства и различито се понашају у односу на веће честице. Та разлика није само последица величине, већ и чињеница да честица састављена од релативно малог броја молекула другачије реагује са околином због фундаменталних физичких закона. Наночестице и наноматеријали су стекли значај захваљујући својим прилагодљивим физичко-хемијским својствима, као што су тачка топљења, квашење, електрична и термичка проводљивост, каталитичка активност, апсорпција и расејање светлости, што за резултат има побољшане перформансе у односу на веће честице и материјале. Контролисањем облика, величине и унутрашње структуре, могуће је модификовати својства попут електропроводљивости, боје, хемијске реактивности и еластичности.

Неки наноматеријали се јављају природно, али су од посебног интереса пројектовани наноматеријали (*engineered nanomaterials*, ENM). Користе се у многим комерцијалним производима и процесима. Могу се наћи у кремама за сунчање, козметици, спортској опреми, одећи отпорној на мрље, гумама, електроници, као и многим другим предметима за свакодневну употребу, а све се више користе у медицини за дијагностику, снимање и испоруку лекова на циљане органе или рецепторе.

Пројектовани наноматеријали су ресурси дизајнирани на молекулском (нанометарском) нивоу како би се искористила њихова мала величина и нова својства која се углавном не виде у својим конвенционалним панданима (материјалима).

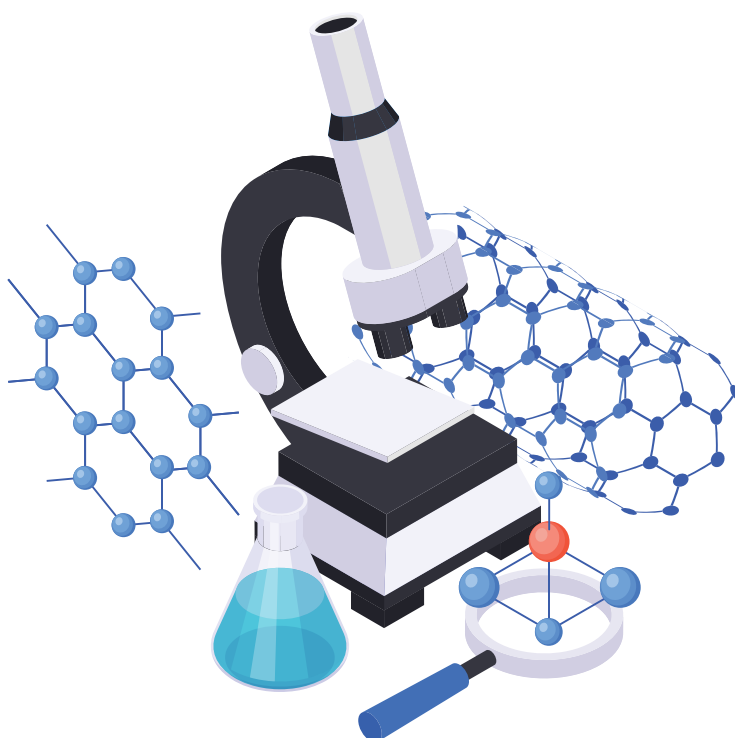
Повећана релативна површина и нови квантни ефекти представљају два главна разлога зашто се материјали на нано скали могу разликовати по својствима. Наноматеријали имају далеко већи однос површине и запремине од конвенционалних облика, што може довести до веће хемијске реактивности и утицати на својства материјала. Такође, на нано скали, квантни ефекти могу постати много важнији у одређивању својстава и карактеристика материјала, што доводи до нових оптичких, електричних и магнетних карактеристика.



Нанотехнологија има потенцијал да постане основа будућег развоја у области грађевинарства и грађевинских материјала. Мада је репликација технологије природних система једна од најперспективнијих области, научници и даље покушавају да схвате њихову изузетну сложеност.

Наука о наночестицама је током последње деценије веома еволуирала, од науке која се искључиво развијала у лабораторијским условима до апликације у примењеним технологијама. Многи научници верују да наука о наночестицама не представља револуцију већ еволуцију постојећих научних дисциплина. Једна од основних одлика садашњих истраживања материјала обухвата и покушаје математичког моделирања појава на атомском и молекуларном нивоу и повезивање структуре и жељених својстава. Повезивањем и синергијом знања из хемије, физике, биологије и инжењерства се остварују битни помаци у стварању нових нанотехнолошких производа. Нанотехнологија се убрзано шири и сматра се покретачком снагом нове индустријске револуције. Наиме, нанотехнологија би могла имати револуционарни утицај на наше друштво, нарочито кроз бројне могућности примене и нове алате које ће омогућити. Наноматеријали се тренутно користе у широком дијапазону комерцијалних производа као што су електронске компоненте, спортска опрема, козметика, прехранбени производи, а користе се и у биомедицинске сврхе. Наноматеријали отварају техничке и комерцијалне прилике, али могу представљати ризик за околину и здравље људи, животиња и биљака, а могу створити проблеме и при рециклажи.

Захваљујући својим јединственим својствима, наноматеријали су постали саставни део нашег свакодневног живота. Међутим, услед изузетно брзог технолошког напретка, све више се истражују њихова својства, јер се многи наноматеријали не разграђују у животној средини. Управо зато, њихови путеви у природи и потенцијални утицаји на здравље људи и екосистеме представљају посебну област научних истраживања.





ИДЕНТИФИКАЦИЈА СУПСТАНЦИ



1.1 Дефиниција наноматеријала

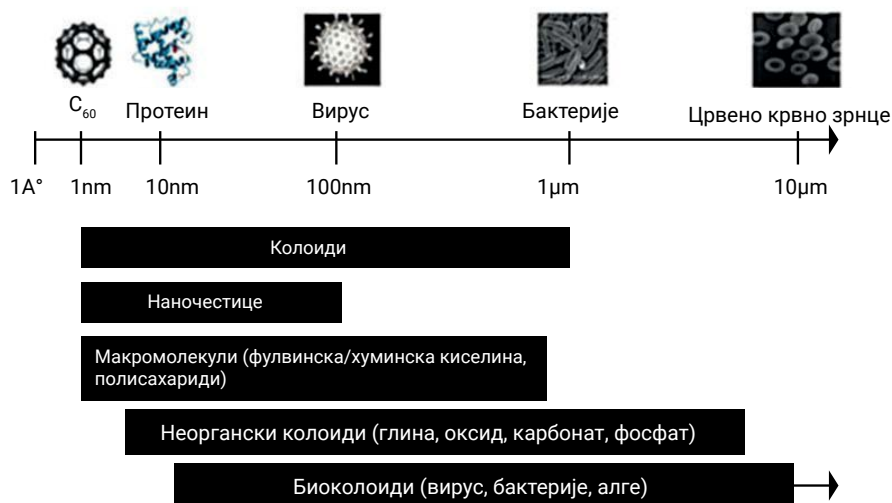
Материјали наноразмера се дефинишу као скуп супстанци где је најмање једна димензија мања од приближно 100 нанометара. Нанометар је један милионити део милиметра - отприлике 100.000 пута мањи од пречника људске длаке. Наноматеријали привлаче велико интересовање због својих јединствених оптичких, магнетних, електричних и других својстава.

1.2 Историја наноматеријала

Историја наноматеријала почела је одмах после великог праска, када су наноструктуре настале у раним метеоритима. Природа је касније еволуирала и настале су многе друге наноструктуре, као што су шкољке, скелети, итд. Честице дима нанодимензија настале су када су људи почели да користе ватру. Научници су, међутим, почели да се баве наноматеријалима много касније. У једном од првих научних извештаја се помињу честице колоидног злата које је синтетизовао Мајкл Фарадеј још 1857. године. Таложене и испарене наночестице силицијум диоксида почеле су да се производе и продају у САД и Немачкој као адитиви за побољшавање механичких особина гуме још почетком четрдесетих година 20. века.

Наноматеријали последњих година привлаче истраживаче због своје величине и физичких, биолошких и хемијских својства. Из различитих извора су синтетизоване различите врсте наноматеријала које су класификоване на основу извора из којег потичу. Два главна извора из којих се производе наноматеријали су синтетички извор и природни облик у којем се јављају наночестице.

У Слици 1 се наночестица по величини пореди са различитим живим и неживим врстама. Електронска структура, реактивност и термичка и механичка својства имају тенденцију да се мењају када честице достигну нанодимензије. Нанотехнологијом је могуће градити материјале и уређаје уз контролу на нивоу атома и молекула. У протекле две деценије су се појавили извештаји о колоидима и наночестицама које је природа сама дизајнирала.



Слика 1: Поређење величина различитих структура (живих и неживих)



1.3 Основне разлике између наноматеријала и конвенционалних материјала

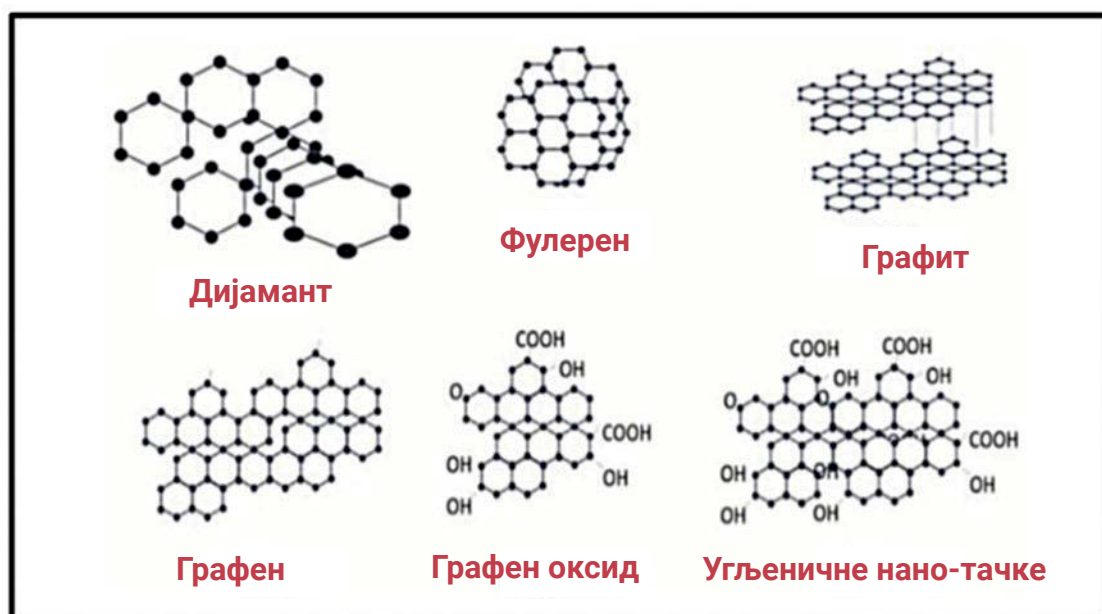
Наноматеријале чине честице чија се величина креће у опсегу од 1 до 100 nm, најмање у једној димензији. Ове честице нису видљиве голим оком. Примери ових материјала укључују нанозиме, титанијум диоксид наночестице, графен, итд. Конвенционалне материјале чине честице чије су димензије веће од 100 nm у свим правцима. Те честице се видљиве голим оком. Примери ових материјала укључују гипс, песак, шљунак, цемент, руду, шљаку, со, итд.

1.4 Типови наноматеријала

Како област нанотехнологије брзо расте, огромна количина произведених наноматеријала мора бити идентификована на основу структуре, облика, величине и хемијске синтезе како би се међусобно разликовали. Наноматеријали се могу разврстати у седам категорија:

1.4.1 Угљенични наноматеријали

Наноматеријали који садрже угљеник називају се угљенични наноматеријали и они се могу синтетизовати у различитим облицима као што су (1) шупље цеви или (2) сфере. Поред тога, угљенична нановлакна, графен, фулерен, чађ, угљеничне наноцеви и угљенични лук су такође класификовани као угљенични наноматеријали (Слика 2).



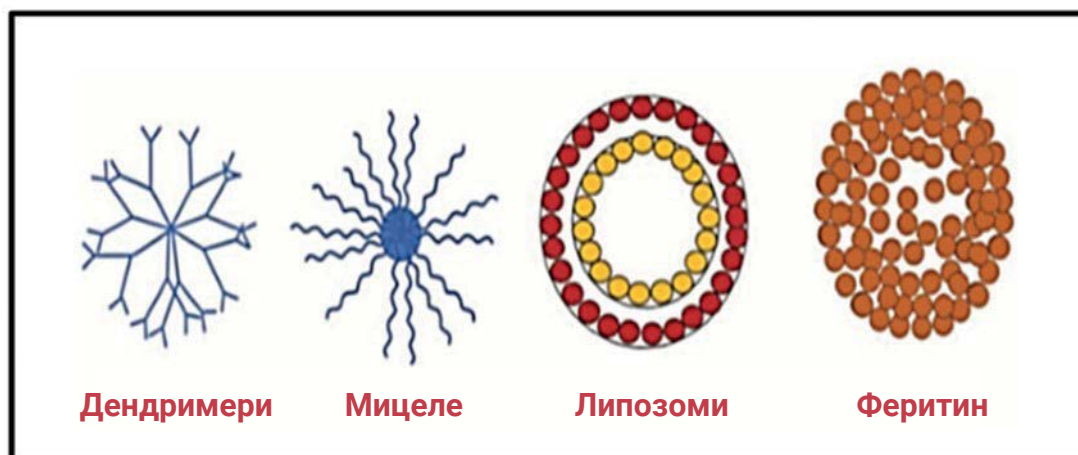
Слика 2: Наноматеријали на бази различитих форми угљеника

1.4.2 Метални и метални оксидни наноматеријали

Метали и метални оксиди се такође могу користити за производњу наноматеријала који се називају наноматеријали метала и металних оксида или неоргански наноматеријали. Неки од њих су наноматеријали злата (Au), сребра (Ag) док су на бази металних оксида наноматеријали титанијум диоксида (TiO_2) и цинк оксида (ZnO).

1.4.3 Органски наноматеријали

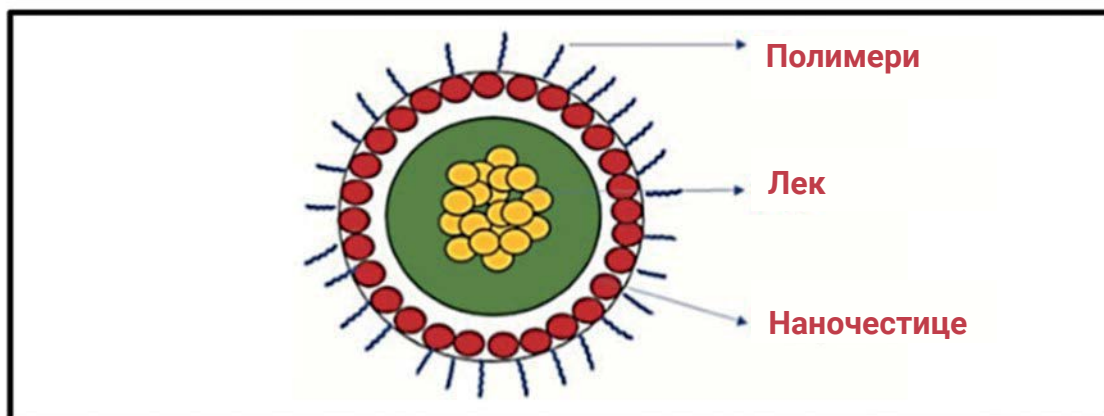
Ова врста наноматеријала углавном садржи органску материју, а нема угљеник или неоргански базирани наноматеријале. Једна од карактеристика ових органских наноматеријала је да поседују нековалентне везе. Ови органски материјали се могу лако модификовати за производњу различитих облика наноматеријала попут липозома, дендримера, мицела и полимера.



Слика 3: Различите врсте органских наноматеријала

1.4.4 Нанокомпозити

Нанокомпозит представља комбинацију једне врсте наноматеријала са другом. Наноматеријали се могу комбиновати са другим типовима нановлакна или са већим честицама. Такви нанокомпозити могу бити различитих комбинација: на бази метала, угљеничних нановлакна, органских наножица или нановлакна, у споју са било којим обликом конвенционалних материјала.



Слика 4: Структура нанокомпозита

1.4.5 Керамички наноматеријали

Нанокерамика је направљена од неметала и металних једињења чија је димензија мања од 100 nm.

Утврђено је да ови материјали имају бољу структуру, електрооптичка, суперпроводна, феромагнетна и фероелектрична својства, као и отпорност на топлоту

Слично томе, структурна и физичка својства нанокерамике на бази BiFeO_3 са додатком титанијума могу се мењати променом концентрације титанијума, што може довести до структурне дисторзије материјала и елиминације слободних места за кисеоник. *Soebierajska* и сарадници су објавили рад о припреми порозне хидроксиапатитне нанокерамике и њене примене због антимикуробног дејства.

Порозна нанокерамика на бази калцијум-хидроксиапатита (nc-HAP) добија се ко-преципитацијом високо чистог хидроксиапатита (HAP) и метилцелулозе. Њена специфична површина и порозност зависе од температуре синтеровања. Антимикуробна активност nc-HAP зависи од интеракција између површинских наелектрисања и бактерија. Нанокерамика $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ се синтетише у условима без притиска и при ниским температурама. Истраживања указују на то да се при таквим условима успешно формирају аморфни материјали са хомогеним смешама и наночестицама уједначене величине зрна.

1.4.6 Полупроводнички наноматеријали

Полупроводнички наноматеријали имају малу енергију појасног размака, мању од 4 eV. Примери познатих полупроводника су силицијум, германијум, галијум-арсенид и елементи близу такозваног „металоидног степеништа“ у периодном систему елемената. Ови наноматеријали се састоје од различитих једињења из различитих група, као што



су II–VI (ZnO), IV (SiO₂), и III–V (GaAs). Модификација структуре ових материјала на наноскали могу променити њихова хемијска и физичка својства, услед ефекта квантне величине или повећања површине. Захваљујући својој порозности, полупроводник C/ZnO показује да висока електрична проводљивост материјала зависи од формиране наноструктуре.

Полупроводнички наноматеријали се могу поделити у две врсте:

(1) унутрашњи полупроводници, састављени од чистих једињења или елемената без присуства допинг елемената. Главна карактеристика интринзичних полупроводника је негативан температурни коефицијент отпора - то значи да се са повећањем температуре отпор материјала смањује а проводљивост повећава;

(2) спољашњи полупроводници, који се добијају додавањем допантских елемената другим металима у структури, са циљем повећања њихове проводљивости. Примери су n-тип и p-тип полупроводника.

1.4.7 Полимерни наноматеријали

Полимерни наноматеријали су чврсте честице нано димензија које се састоје од природних или синтетичких полимера. Ови материјали се често користе у фармацеутској и медицинској индустрији за контролисано ослобађање лека. Наноматеријали на бази полимера обухватају:

- (i) полимерне мицеле формиране од самоудружених амфифилних блок кополимера у одређеном растварачу. Полимерне мицеле на бази хитозана могу се користити за испоруку лекова због својих јединствених карактеристика, као што су величина, стабилност, биокомпатибилност, мицеларна структура и ниска токсичност;
- (ii) полимерне наночестице су опште узев састављене од биокомпатибилних и биоразградивих полимера просечне величине од 10 до 1000 nm. Ови материјали се често користе за испоруку лекова одређеним рецепторима. Методе припреме полимерних наночестица утичу на њихове специфичне карактеристике, а могу се класификовати као полимеризација мономера, јонско гелирање хидрофилних полимера и дисперзија полимера;
- (iii) дендримери, чија је величина мања од 15 nm и који имају тродимензионални облик макромолекула. Ови материјали представљају нову врсту полимерних наноматеријала који се већ користе у фармацеутској и медицинској пракси, захваљујући својој структури, величини и мултивалентности; и
- (iv) полимерни нанокомпозити, који представљају комбинацију полимера и различитих нанопунила, а користе се ради постизања унапређених својстава и перформанси материјала.



1.5 Класификација наноматеријала

1.5.1 Димензије и величине

Потреба за категоризацијом наноматеријала за одређену примену је настала будући да се производе за различите намене. Наноматеријали су углавном чврсте честице, а њихова величина и димензије се могу одредити коришћењем различитих метода. Идеју за класификацију наноматеријала предложио је 2000. године Глајтер (*Gleiter*). Он је класификовао наноматеријале на основу њихових кристалних облика и хемијског састава.

Ипак, овај метод мерења није био потпун јер није у обзир узимао димензије наноматеријала. У једној другој студији су различите групе истраживача осмислиле нову класификацију која се првенствено заснивала на броју димензија: 0D, 1D, 2D и 3D наноматеријала.

Класификација наноматеријала се заснива на броју просторних димензија у којима су честице ограничене. Код 0D наноматеријала је присуство електрона углавном локализовано, односно електрони су ограничени у све три димензије. Код 1D наноматеријала се електрони могу слободно кретати дуж x-осе, при чему је величина честице у преостале две димензије мања од 100 nm. Слично, код 2D и 3D наноматеријала, кретање електрона се одвија дуж x- и y-осе, односно x-, y- и z-осе. Утврђено је да класификација наноматеријала игра кључну улогу у предвиђању њихових својстава. Према класификацији коју је предложио Глајтер, карактеристике наноматеријала у великој мери зависе од граница честица. С друге стране, класификација коју су предложили Покропивни и Скороход (*Pokropivny* и *Skorokhod*) заснива се на облику и димензијама наночестица, односно на њиховим структурним карактеристикама.

1.5.2 Порекло наноматеријала

Наноматеријали се могу класификовати на основу порекла, односно материјала од којих су произведени. Могу се класификовати као природни и синтетички наноматеријали.

1.5.2.1 Природни наноматеријали

Природни наноматеријали се могу формирати у биолошким врстама као што су микроби или биљке, као и кроз антропогена дејства. Стварање природних наноматеријала је процес јер су присутни у хидросфери, атмосфери, литосфери и биосфери. Занимљиво је да је наша планета састављена од наноматеријала који су природно формирани и присутни у рекама, подземним водама, океанима, језерима, стенама, земљишту, магми или лави, у микробним организама, као и код људи.



1.5.2.2 Синтетички наноматеријали

Најраспрострањенији метод за прављење наноматеријала је синтетички метод, који омогућава производњу наноматеријала биолошким, физичким, хемијским или хибридни-
ним поступцима. Једна од предности синтетички добијених наноматеријала је могућ-
ност производње велике количине наноматеријала различитих облика и величина. Још
један важан аспект синтетичког метода је могућност тачног и прецизног повезивања
или коњуговања различитих хемикалија или реагенаса са наноматеријалима. Главна
забринутост у вези са синтетички дизајнираним наноматеријалима проистиче из пи-
тања да ли постојећа сазнања омогућавају поуздано предвиђање њиховог учинка. По-
ред тога, они се различито понашају у животној средини од природних наноматеријала.





ПРИМЕНЕ, ПРЕДНОСТИ И НЕДОСТАЦИ НАНОМАТЕРИЈАЛА



2.1 Електроника

2.1.1 Микроелектроника:

Многе од данашњих примена у области микроелектронике већ се реализују у нано размерама. Минимална величина електронских кола је током последње четири деценије смањена са 10 μm на 30 nm. Крајњи циљ развоја микроелектронике јесте израда елементарних електронских кола на наноскопском нивоу. На пример, значајно смањење величине кола и микропроцесора (или прецизније нанопроцесора) омогућило би бржи рад компоненти и интеграцију већег броја логичких капија, чиме би се омогућили прорачуни на знатно већим брзинама. Угљеничне наноцеви (*carbon nanotubes*, CNT) представљају алтернативу конвенционалним допираним полупроводничким кристалима захваљујући својим разноликим електронским својствима - од металних, преко полупроводничких, до суперпроводничких.

2.1.2 Екрани:

Што је мања величина пиксела, то је боља резолуција телевизора или монитора. Употреба нанокристалних материјала може значајно да побољша резолуцију и уједно смањи трошкове. Поред тога, равни екрани направљени уз помоћ наноматеријала могу да се одликују знатно већом осветљеношћу и контрастом у поређењу са конвенционалним екранима дисплеј, захваљујући побољшаним електричним и оптичким својствима тих материјала.

2.1.3 Складиштење података:

Уређаји, као што су тврди дискови рачунара, функционишу на основу способности да магнетизују мале површине ротирајућег диска ради снимања података. Дискови и траке који садрже пројектоване наноматеријале могу да складиште велике количине података.

2.1.4 Батерије велике енергије:

Нови наноматеријали који се користе као анодни и катодни материјали у литијум-јонским батеријама показују већи капацитет и дужи век трајања у поређењу са еквивалентима од већих честица. Међу таквим материјалима су: аерогелови интеркалационих електрода, нанокристалне легуре, нанокомполитни материјали, угљеничне наноцеви и нанодимензионисани оксиди прелазних метала.

2.1.5 Сензори високе осетљивости:

Због своје велике површине и повећане реактивности, наноматеријали се користе у изради сензора за детекцију разних параметара, као што су електрични отпор, хемијска активност, магнетна пропустљивост, топлотна проводљивост и капацитивност.



2.2 Саобраћај и телекомуникације

2.2.1 Ауто гуме:

Наночестице чађи у распону од 10 nm до 500 nm делују као пунило у полимерној матрици гума, а користе се и за механичко ојачање.

2.2.2 Браници аутомобила:

Композити на бази глинених честица, који садрже пластику и глину нанодимензија, користе се за израду екстеријера аутомобила који су лакши и двоструко отпорнији на огреботине у поређењу са уобичајеним материјалима.

2.3 Снимање слика

2.3.1 Снимање скенирајућим микроскопом:

Једнозидне угљеничне наноцеви (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNT) користе се као врхови сонди за микроскопско приказивање молекула као што су антитела, ДНК и други. Захваљујући изузетно малом пречнику и великом односу дужине и пречника, наноцеви представљају идеалне сонде у скенирајућој микроскопији, јер омогућавају добијање слика високе резолуције.

2.3.2 Примена атомског силосног микроскопа за молекуларно препознавање:

SWCNT са имобилисаним биомолекулима су причвршћене за врхове атомског силосног микроскопа (*Atomic Force Microscope*, AFM) и користе се за „молекуларно препознавање“ у сврху проучавања хемијске силе између молекула. Ова мерења су заснована на интеракцији између два молекула: један је причвршћен за врх AFM, а други за површину од интереса.

2.4 Биомедицина

2.4.1 Наноскеле:

Нановлакнасте скеле се могу користити за регенерацију централног нервног система а потенцијално и других органа. У експериментима изведеним на заморцима са пресеченим оптичким трактом је дошло до регенерације аксоналног ткива инициране скелом од пептидних нановлакна.

2.4.2 Антимикробни нанопрахови и премази:

Одређени нанопрахови поседују антимикробна својства. Када ови прахови дођу у контакт са ћелијама *E. coli*, или других врста бактерија и вируса, преко 90% микроорганизама бива уништено у року од неколико минута. Захваљујући овом антимикробном ефекту, наночестице сребра и титанијум диоксида (<100nm) користе се као премази за хируршке маске.



2.4.3 Биосепарација:

Наноцевне мембране могу деловати као канали за високо селективни транспорт молекула и јона између раствора који су присутни на обе стране мембране. На пример, мембране које садрже наноцеви са унутрашњим пречницима молекулских димензија (мањим од 1 nm) одвајају мале молекуле на основу величине, док се наноцеви са већим пречником (20–60 nm) могу користити за одвајање протеина.

2.4.4 Транспорт лекова:

Способност наночестица да циљано доспеју до одређених органа и ћелија доприноси њиховој токсичности, али управо ова особина може да се користи у наномедицини. Наносфере направљене од биоразградивих полимера могу инкорпорирати лекове и омогућити њихово временско ослобађање током разградње полимера. Подешавање честица да се разграђују у киселој средини - као што је микроокружење тумора или места упале - омогућава циљану испоруку лека.

2.4.5 Трансфекција гена:

Површински функционализоване наночестице могу лакше продрети кроз ћелијску мембрану у поређењу са нефункционализованим честицама. То својство се користи за испоруку генетског материјала у живе ћелије, процес познат као трансфекција. На пример, наносфере од силицијум-диоксида са површинским амонијумским катјонима могу електростатским интеракцијама да вежу ДНК, која има полианионски карактер, и потом је испоруче у ћелије.

2.4.6 Медицинско снимање:

Различите неинвазивне технике медицинског снимања користе се већ дужи од четврт века. На пример, суперпарамагнетне честице магнетита обложене декстраном користе се као средства за побољшање слике у магнетној резонанцији. Интрацелуларно снимање је такође могуће путем везивања квантних тачака за циљане молекуле, што омогућава директно посматрање процеса унутар ћелија.

2.4.7 Назална вакцинација:

Развијају се носачи у облику наносфера за вакцине. Полистиренске наносфере обложене антигенима, које се користе као циљани носачи вакцина за људске дендритске ћелије, истражују се у контексту назалне вакцинације. Наносфере имају директан ефекат на људске дендритске ћелије, изазивајући транскрипцију гена, фагоцитозу и имунолошки одговор.

2.4.8 Секвенца нуклеинске киселине и детекција протеина:

Циљано препознавање и идентификација разних болести омогућени су детекцијом специфичних секвенци нуклеинских киселина карактеристичних за одређене бактерије, вирусе или болести, као и мерењем абнормалних концентрација протеина повезаних са различитим карциномима и обољењима. У току је процена тестова заснованих на наноматеријалима, заједно са различитим методама за детекцију осетљивих протеина. Секвенце нуклеинских киселина најчешће се откривају методом ланчане реакције по-



лимеразе (*Polymerase Chain Reaction*, PCR), у комбинацији са молекуларним флуороф-
орним тестовима. Иако је метод PCR веома осетљив, има значајне недостатке као што
су сложеност, осетљивост на контаминацију, висока цена и ограничена преносивост.
Тренутне методе детекције протеина, као што су ензимски имуноабсорбентски тестови
(ELISA), омогућавају откривање концентрација протеина који указују на напредовање
болести.

2.4.9 Третман токсичности локалних анестетика:

Локални анестетици могу понекад да изазивају веома токсичне реакције - од локалне
неуротоксичности до кардиоваскуларног колапса, па чак и коме. Поред конвенционал-
них терапија, наночестице лекова су показале способност да повећају стопу преживља-
вања - од нуле у контролној групи до 100% у групи животиња која је примила нанотера-
пију.

2.5 Санација загађења

Истраживања примене наночестица у заштити животне средине представљају рела-
тивно нову област која се брзо развија. Тренутна истраживања су усредсређена на по-
тенцијал наночестица да реагују са загађивачима у ваздуху, земљишту и води и тран-
сформишу их у безопасна једињења. Нанотехнологија би се могла применити на оба
краја еколошког спектра - како за чишћење постојећег загађења, тако и за његово
смањење или спречавање.

2.5.1 Елиминација загађивача:

Захваљујући својој повећаној хемијској реактивности, наноматеријали се могу користи-
ти као катализатори у реакцијама са токсичним гасовима, попут угљен монооксида и
азот оксида, у аутомобилским издувним системима. На овај се начин могу смањити
емисије штетних гасова који настају сагоревањем бензина и угља а тиме и загађење
животне средине. Развијене су и специјалне боје које апсорбују штетне гасове из изду-
вних гасова возила. Оне садрже сферичне наночестице титанијум диоксида пречника
30 нанометара и калцијум карбоната, распршене у силицијумској основи полимера —
полисилоксана — и делују тако што апсорбују азот оксид из издувних гасова, који пред-
ставља значајан извор загађења и може довести до респираторних обољења. Порозни
полисилоксан омогућава продирање гасова и њихово пријањање на честице титанијум
диоксида. Азот оксид се под утицајем UV зрачења сунчеве светлости оксидише у азот-
ну киселину, која се затим неутралише у реакцији са калцијум карбонатом. Животни век
ових боја износи до пет година.

2.5.2 Ремедијација воде:

Тестиране су наночестице гвожђа са малим садржајем паладијума у циљу трансформа-
ције штетних једињења у подземним водама у мање штетне производе. Ове наночес-
тице могу да уклоне органски хлор (канцерогено једињење) из воде и земљишта кон-
таминираних органским растварачима на бази хлора (који се користе, нпр. у хемијским
чистионицама) и претворе раствараче у безопасне угљоводонике.



2.6 Козметика

Титанијум диоксид и цинк оксид постају транспарентни за видљиву светлост када се формирају на наноскали, али су у стању да апсорбују и рефлектују UV зрачење услед чега се користе у кремама за сунчање и у козметичкој индустрији. Број козметичких производа који садрже наночестице стално расте.

2.7 Премази

Наноматеријали се користе за израду веома танких премаза већ деценијама, ако не и вековима. Данас се танкослојни премази примењују у широком дијапазону области, укључујући архитектонско стакло, микроелектронику, заштиту од фалсификовања, оптоелектронске уређаје и каталитички активне површине. Структурисани премази са нанометарским карактеристикама у више од једне димензије постају важан темељ будућих технологија.

2.7.1 Прозори који се „сами чисте“:

Прозори који се „сами чисте“ су обложени високо хидрофобним титанијум диоксидом. Наночестице титанијум диоксида убрзавају разградњу прљавштине и бактерија у присуству воде и сунчеве светлости које се тада лакше могу опрати са стакла.

2.7.2 Материјали отпорни на огреботине:

Нанослојеви, који се постављају као међуслој између тврдог спољашњег премаза и основног материјала, знатно повећавају отпорност на хабање и огреботине. Они су осмишљени тако да обезбеде добро пријањање и постепено прилагођавање механичких и термичких својстава, што резултира бољом адхезијом а самим тим и већом отпорношћу.

2.7.3 Текстил:

Наночестице се већ користе за премазивање текстила као што је најлон, у циљу обезбеђивања антимикробних својстава. Користе се и за контролу порозности и хrapавости површине у различитим полимерима и неорганским материјалима, што доводи до стварања ултрахидрофобних, водоотпорних и на мрље отпорних тканина.



2.8 Материјали

2.8.1 Изолациони материјали:

Нанокристални материјали синтетисани сол-гел техником имају пенасту структуру познату као аерогел. Аерогелови су састављени од тродимензионалних, непрекидних мрежа честица и пора. Аерогелови су порозни, изузетно лагани и имају ниску топлотну проводљивост.

2.8.2 Нанокompозити:

Композити су материјали који комбинују две или више компоненти и дизајнирани су тако да поседују најбоља својства сваке од њих (било да су у питању механичка, биолошка, оптичка, електрична или магнетна својства). Нанокompозити, који садрже угљеничне наноцеви (CNT) и полимере који се користе за контролу проводљивости, представљају атрактивно решење за широк спектар примена, као што су суперкондензатори, сензори, соларне ћелије, итд.

2.8.3 Боје:

Наночестице доприносе побољшаним механичким својствима композитних материјала. Боје засноване на инкапсулираним наночестицама показују изузетну отпорност на огреботине. Сматра се да је отпорност ових премаза на хабање и до десет пута већа у односу на конвенционалне акрилне боје.

2.9 Машинство

2.9.1 Алати за сечење:

израђени од нанокристалних материјала, као што је волфрамов карбид, знатно су чвршћи од оних направљених од конвенционалних материјала, јер наноструктурисани материјали показују већу микротврдоћу у поређењу са микрокомпозитима.

2.9.2 Мазива:

Наносфере неорганских материјала могу се користити као мазива, који делују као нанодимензионисани куглични лежајеви.

2.10 Предности и недостаци нанотехнологије

Иако се нанотехнологија сматра путем будућности који ће донети бројне користи у различитим областима, она неизоставно има и предности и мане.



Предности нанотехнологије

- Нанотехнологија заправо може да унапреди многе електронске производе и процесе. Области електронике које имају користи од даљег развоја нанотехнологије укључују нано процесоре, нано диоде, OLED, плазма екране, квантне рачунаре и многе друге уређаје.
- Нанотехнологија такође може бити од користи енергетском сектору. Развој ефикаснијих уређаја за производњу, апсорпцију и складиштење енергије у мањим и компактнијим форматима постаје могућ захваљујући овој технологији. Производи као што су батерије, горивне ћелије и соларни панели могу бити мањих димензија, али знатно ефикаснији.
- И производни сектор може имати велике користи од нанотехнологије. Савременој индустрији су све потребнији материјали као што су наноцеви, аерогелови, наночестице и други сродни производи. Ови материјали су често јачи, издржљивији и лакши од традиционалних, што доприноси побољшању перформанси крајњих производа.
- Нанотехнологија се сматра револуционарном технологијом са огромним потенцијалом у области медицине. Она омогућава развој тзв. паметних лекова, који могу брже и ефикасније деловати, уз минималне нежељене ефекте у поређењу са традиционалним терапијама. Истраживања у овој области усмерена су на регенерацију ткива, зарастање костију, јачање имуног система, као и на проналажење ефикаснијих лекова за лечење канцера, дијабетеса и других тешких болести.

Недостаци нанотехнологије

Када се разматрају предности и недостаци нанотехнологије, важно је истаћи и потенцијалне негативне аспекте ове технологије:

- Развој нанотехнологије може довести до поремећаја на одређеним тржиштима, као што су тржишта нафте и дијаманата. Захваљујући могућности развоја ефикаснијих алтернативних извора енергије, потражња за фосилним горивима може опати. Поред тога, пошто је уз нанотехнологију могуће производити дијаманте на молекуларном нивоу, њихова тржишна вредност могла би знатно да опадне услед масовне производње.
- Ризик од шире доступности оружја масовног уништења, попут атомског оружја, може се повећати. Уз примену нанотехнологије, такво оружје би могло постати снажније, деструктивније и доступније.
- Здравствени ризици повезани са наночестицама такође изазивају озбиљну забринутост. Због своје изузетно мале величине, честице могу бити инхалиране и изазвати здравствене проблеме сличне онима насталим услед удисања азбестних влакана.



- Тренутно је нанотехнологија веома скупа, а њен развој изискује значајна финансијска улагања. Поред тога, производња заснована на нанотехнологији је технолошки захтевна, што резултира вишим трошковима финалних производа.

2.11 Процена ризика од наноматеријала

Ризицима од наноматеријала и начинима њихове процене је током протеклих година посвећена велика пажња. Научници, регулаторна тела и индустрија улажу значајне напоре како би утврдили да ли се на наноматеријале могу применити и постојеће методе и алати који се користе за процену ризика од хемикалија. Разлог за забринутост лежи у чињеници да су неки наноматеријали показали различита својства и ефекте у поређењу са честицама већих димензија.

Наноматеријали могу продрети у организам путем плућа, гастроинтестиналног тракта или кроз кожу, доспети у циркулаторни и лимфни систем, а затим и у различита ткива и органе. Ова способност миграције зависи пре свега од њиховог састава и величине. Због своје мале величине, наноматеријали имају већу специфичну површину, што повећава њихову хемијску реактивност. То, пак, може довести до повећаног стварања реактивних врста кисеоника (*Reactive Oxygen Species*, ROS), укључујући слободне радикале, који се сматрају једним од главних узрочника симптома попут упале.

Потврђено је да се основни концепти процене ризика од хемикалија могу применити и на наноматеријале – ризик настаје као резултат опасних својстава супстанце у комбинацији са изложеношћу тој супстанци. Ипак, на техничком нивоу, поједине методе тестирања и процене захтевају адаптацију услед специфичних својстава наноматеријала.

У последњој деценији је знање о наноматеријалима значајно напредовало, што је довело до израде више међународно признатих смерница (нпр. од стране ОЕЦД и ЕУ).

РИЗИК ЈЕ РЕЛЕВАНТАН САМО АКО ПОСТОЈИ ВЕРОВАТНОЋА ИЗЛОЖЕНОСТИ

Наноматеријали могу да уђу у људски организам оралним путем (преко хране), продирањем кроз кожу или удисањем, као део амбијенталног ваздуха. Највероватнији начин излагања зависи од начина на који долазимо у контакт са наноматеријалима. Удисање је препознато као најрелевантнији пут код радника који рукују овим материјалима и треба га узети у обзир приликом процене ризика на радном месту.

Обрасци изложености шире јавности су мање јасни. Неки наноматеријали се уносе удисањем, на пример услед загађења ваздуха, али се орални унос често наводи као највероватнији пут. У овом контексту је важно напоменути да се показало да су неки наноматеријали показали позитиван утицај на здравље, па чак и да су неопходни, као што је случај са одређеним металима и хранљивим састојцима.



Ризик од наноматеријала заснива се на два аспекта: идентификованој токсичности (односно карактеризацији опасности) хемијске супстанце или наноматеријала и вероватноћи излагања, заснованој на измереним или очекиваним концентрацијама код људи и у животној средини.

Процена ризика од наноматеријала треба да се заснива на поузданим подацима или проценама изложености, као што су измерене или очекиване концентрације (види Слику 5) и токсиколошки утицај на људе, животиње и животну средину.



Слика 5: Процена ризика од наноматеријала

Епидемиолошке студије могу да пруже корисне податке за процену могућих нивоа изложености радника. У ствари, границе изложености на радном месту су већ утврђене за бројне хемикалије и потребно је пратити их редовним мерењима на радном месту. За наноматеријале још увек недостају подаци о изложености и често се процена ризика ослања на процене које су резултат моделовања.



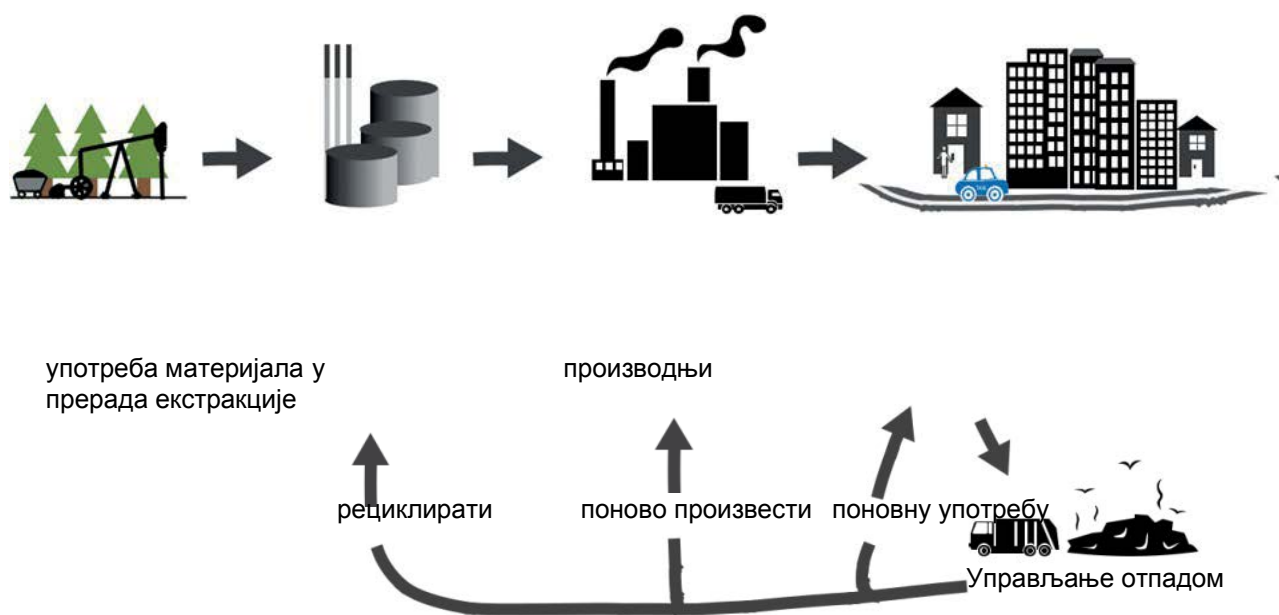
2.12 Животни циклус наноматеријала у перспективи процене ризика

Као и све хемикалије, наноматеријали пролазе кроз фазе производње, употребе и одлагања, што заједно чини животни циклус наноматеријала. При процени ризика одређене хемијске супстанце је неопходно узети у обзир све ове фазе, иако такав приступ може бити веома сложен.

Многи наноматеријали имају широку примену у бројним производима на тржишту, што додатно отежава анализу њиховог животног циклуса. На пример, неки наноматеријали се уграђују у пластичну матрицу, што може утицати на вероватноћу излагања и, последично, на потенцијални ризик.

С друге стране, одређени наноматеријали доспевају у животну средину, где се у зависности од своје структуре и својстава могу трансформисати, растворити, комбиновати са другим супстанцама, таложити или транспортовати даље. Ови процеси утичу и на понашање честица и на начин њихове интеракције са организмима.

Процена ризика наноматеријала током његовог животног циклуса (види Сliku 6) треба да буде у могућности да разликује ризике за различите групе становништва, као што су радници и потрошачи. Поред тога, процена ризика за ширу јавност треба да обухвати и анализу посредне изложености путем животне средине — на пример, преко подземних вода или пољопривредних производа који су настали након уноса супстанци у земљиште.

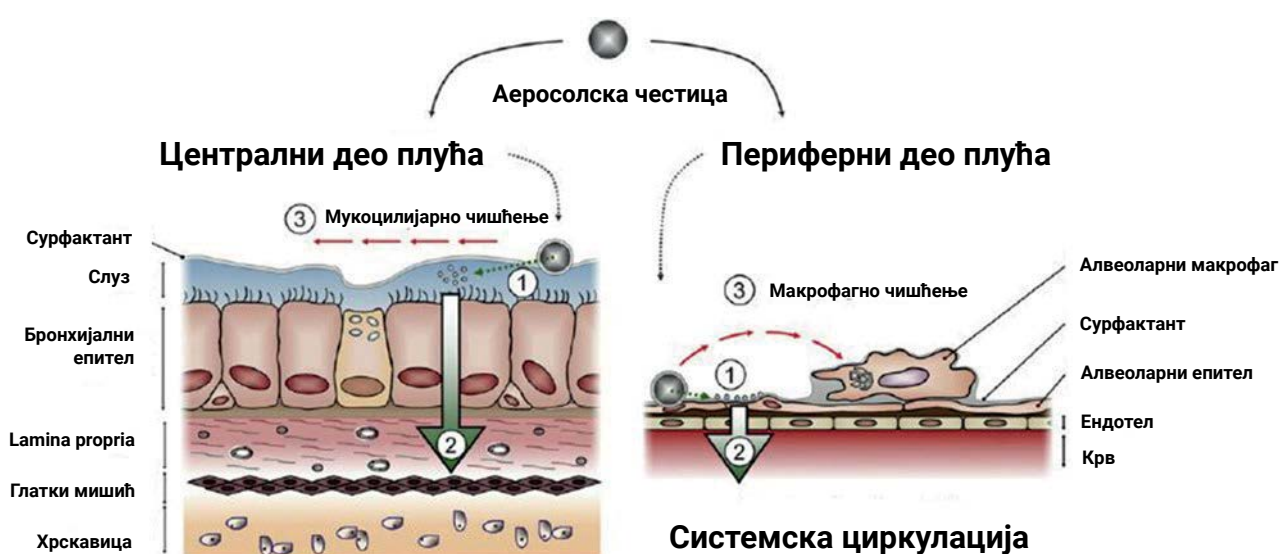


Слика 6: Процена ризика наноматеријала током његовог животног циклуса

Инхалациони пут

Удисање представља најрелевантнији пут изложености наноматеријалима на већини радних места. Наноматеријали који се удахну понекад могу да доспеју дубоко у плућа, где је већа вероватноћа да ће доспети у крвоток.

На Слици 7 је показан случај када наноматеријали доспеју у плућа:



Честице морају да: (1) прођу кроз плућни епител, (2) допру до основног ткива или системске циркулације, и (3) превазиђу неке ефикасне механизме клиренса, као што су мукоцилијарни клиренс у дисајним путевима и клиренс од стране макрофага у плућима.

Честице које се задрже у организму могу бити транспортоване до других органа. Овај процес се назива транслокација. Важно је напоменути да на вероватноћу усвајања и транслокације не утиче само величина честица, већ и њихова хемијска и физичка својства, као и било који површински третман који је примењен.

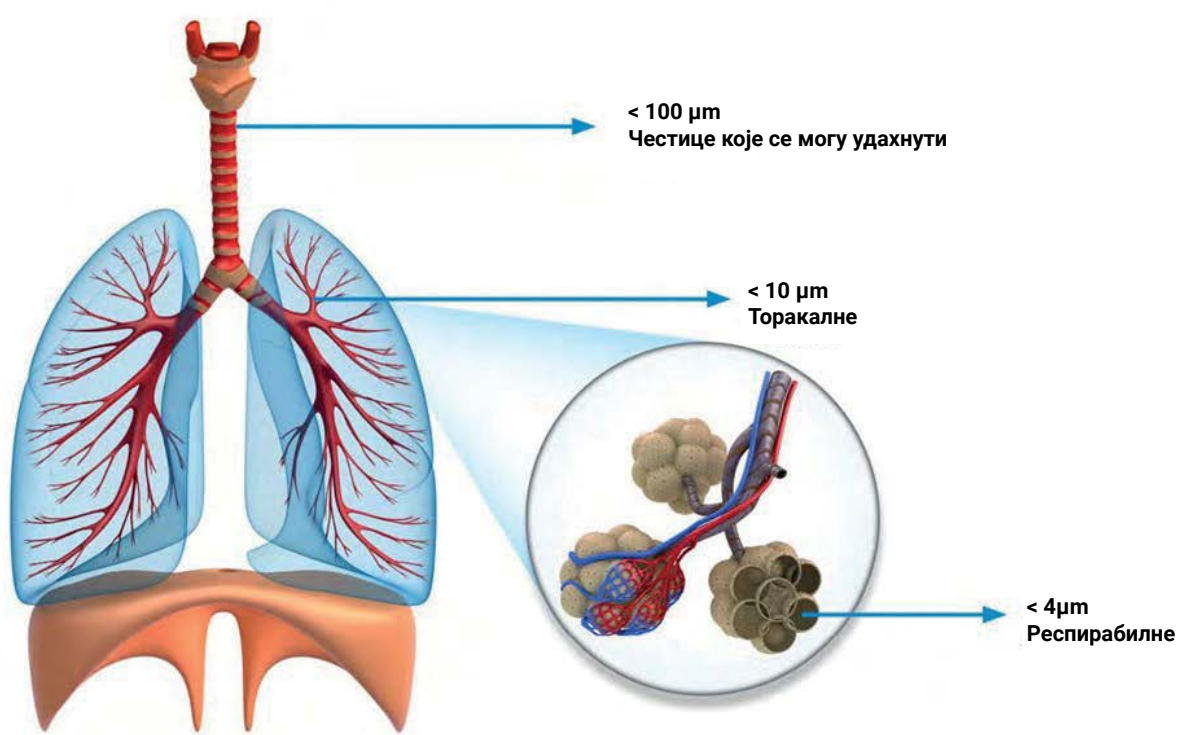
Неки наноматеријали такође могу да изазову ефекте на месту уласка. При удисању, могу довести до локалне иритације плућа. Иако је иритација знак да одбрамбени систем организма функционише - и активира природне механизме чишћења - она доводи до појачаног лучења слузи у плућима, која помаже у избацивању честица из дисајних путева. Међутим, студије инхалације спроведене на пацовима показале су да наночестице могу да изазову трајнију упалу и доведу до већег броја тумора у поређењу са истом масом већих честица.

Научна истраживања указују на везу између удисања наночестица, присутних у загађеном ваздуху, и респираторних обољења као што су астма, хронични бронхитис, емфизем, па чак и рак плућа, као и кардиоваскуларних проблема попут ангине пекторис и исхемијске болести срца.



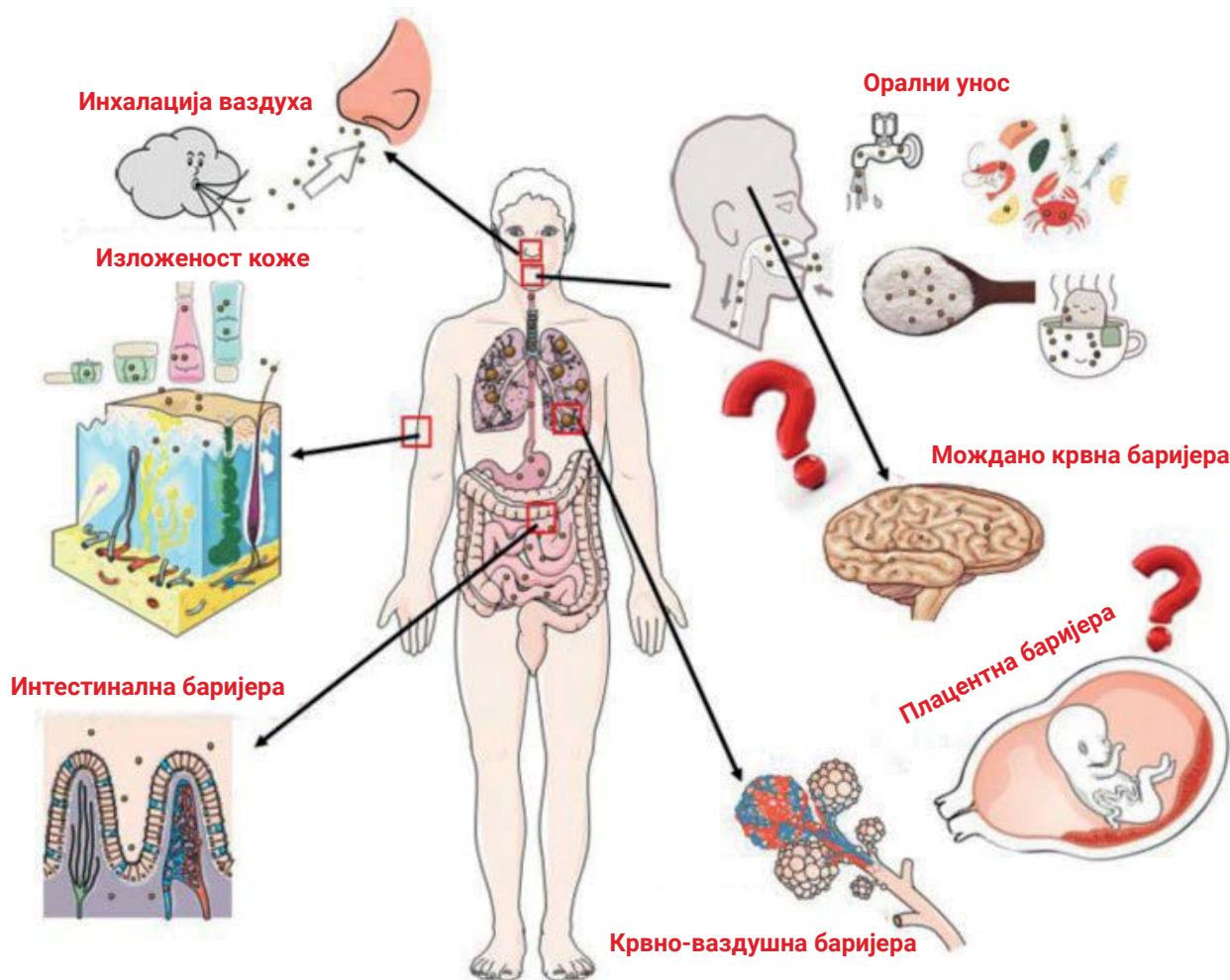
Чак и удисање fine прашице (инертне честице микрометарских димензија које могу продрети у плућа – види Сliku 8) може довести до плућних обољења, као што је пнеумокониоза (термин грчког порекла који дословно значи „прашњава плућа“). Ово је посебно важно узети у обзир при процени ризика за професије изложене прашини, попут рудара и пекара.

У последње је време објављено више извештаја о потенцијалним ризицима од изложениности наночестицама дизела. Иако научна заједница још увек није у потпуности доказала све механизме деловања, постоји довољно доказа да удисање издувних гасова дизел мотора може довести до акутних и хроничних здравствених тегоба.



Слика 8: Доспевање финих честица до плућа

Апсорпција наночестица кроз кожу је могућа, иако се јавља у веома малом обиму. Када до ње дође, степен продирања наноматеријала може бити већи него код већих честица. Иако је величина важан фактор када је реч о пенетрацији и апсорпцији честица, други параметри, као што су састав, растворљивост и хемијске карактеристике површине, такође играју улогу у дермалној токсичности.



Слика 9: Потенцијални путеви излагања и штетни ефекти нанопластике на људе

ЕФЕКТИ НА ЖИВОТНУ СРЕДИНУ

Наноматеријали имају способност да утичу како на организме у животној средини, тако и на њене физичке компоненте (земљиште, површинске и подземне воде, атмосферу, седименте). Већина досадашњих студија чији резултати потврђују ову везу изведена је у воденим срединама, углавном у слатководним екосистемима. Подаци о наноматеријалима у земљишту и седиментима су, међутим, и даље веома ограничени. Због тога је тренутно тешко прецизно утврдити да ли постојећа употреба наноматеријала представља ризик по животну средину.



Изазови у процени стварног утицаја наноматеријала на животну средину

Процена утицаја наноматеријала на животну средину представља изазов због великог броја начина на које наночестице могу да ступе у интеракцију са компонентама животне средине. Стога је потребно узети у обзир и директне и индиректне ефекте.

Индиректни ефекти се односе на трансформацију и интеракцију наночестица са компонентама средине, као и са организмима у њиховом трансформисаном стању. Ови ефекти се често тешко разликују од директних. Индиректна токсичност подразумева деловање измењених честица које се више не налазе у свом изворном облику.

Наноматеријали се у води могу растворити, везивати за друге супстанце или разградити у друге врсте честица, што ствара потешкоће при квантификавању или мерењу стварне изложености организама. Трансформисани наноматеријали могу имати јаче или слабије токсично дејство у поређењу са првобитним обликом.

Стога није лако квантификовати индиректне ефекте у оквиру стандардних екотоксиколошких тестова. Потребно је подробно разумети судбину наноматеријала у животној средини пре но што се свеобухватно процени њихов укупни утицај. Микрокосмоси и експерименти са природним екосистемима тренутно омогућавају проучавање комбинованих директних и индиректних ефеката наночестица. Ипак, ове студије су веома комплексне, како у погледу мерења изложености, тако и у погледу анализе ефеката. Оне често морају дуго да трају, што додатно отежава тумачење резултата.

Особине наночестица могу варирати у зависности од експерименталних услова, а ефекти уочени у лабораторијским условима могу се разликовати од оних уочених у стварним условима у животној средини. Ипак, лабораторијски тестови и изабрани организми дају добру основу за процену потенцијалних ефеката тестираних наночестица, чак и у поједностављеним условима, а то важи не само за наноматеријале, већ и за друге хемијске супстанце.

Већина екотоксиколошких студија спроведена је на моделним организмима (алгама, бактеријама, малим раковима, црвима, рибама), у једном медијуму (вода, земљиште или седимент), у трајању од два дана до највише осам недеља. То омогућава процену токсичности и механизма дејства наноматеријала на појединачне врсте.

У неким случајевима су спроведени и сложенији експерименти у којима су симулирани услови читавог микрокосмоса. Такви тестови трају дуже (до годину дана), обухватају више врста, укључујући биљке, алге, рибе и зоопланктон, и омогућавају услове упоредиве са малим природним екосистемима (нпр. барама, потоцима или култивисаним пољима).

Иако ови тестови повећавају реалистичност запажања, они такође увећавају сложеност анализе и интерпретације резултата. Ови тестови све у свему пружају драгоцене увиде у утицај наноматеријала у реалним условима, али су веома скупи, тешко се понављају а и даље постоје изазови у екстраполацији резултата на различите средине као што су слатке воде, подземне воде и седименти.

Наночестице у интеракцији са животном средином

Наночестице се могу значајно променити након што доспеју у животну средину, кроз процесе трансформације током свог животног циклуса или чак да потпуно нестану. Ова еволуција зависи од својстава и структуре конкретног наноматеријала. На пример, наночестице могу ступити у интеракцију са другим загађивачима и компонентама животне средине (нпр. оксидима, силикатима, фосфатима, органском материјом) у различитим срединама, као што су муљ из постројења за пречишћавање отпадних вода, земљиште или површинске воде. Као резултат тих интеракција, наночестице могу бити трансформисане или више не постојати у облику честица.

Поред тога, наночестице се могу растворити, комбиновати са другим супстанцама, таложити у седиментима или дисперговати у околину.

Слика 10: Преглед главних интеракција и путева трансформације наноматеријала:



Због своје мале величине, наночестице могу имати другачија физичко-хемијска својства од материјала веће величине (од не-наноматеријала), што може утицати на њихово понашање у животној средини.

Процена судбине и понашања наноматеријала у животној средини и даље представља велики изазов, посебно када је реч о томе како ови аспекти могу утицати на њихову токсичност. Методе за мерење и процену судбине наночестица у природним условима још увек су у развоју у оквиру више истраживачких пројеката на нивоу Европске уније.



Закључци и препоруке

Глобални трендови и предвиђања указују на наставак експоненцијалног раста производње пластике.

Имајући у виду бројне изазове који се односе на присуство опасних хемикалија у пластици, неопходно је у сарадњи са полимерном индустријом даље промовисати безбедније алтернативе у дизајнирању нових пластичних производа будући да је токсичност микро- и нанопластике у корелацији са присуством опасних хемикалија (адитива) у пластици.

С обзиром на то да се у рециклираном пластичном гранулату могу наћи и постојане органске загађујуће супстанце (POP), неопходно је у сарадњи са сектором за рециклажу појачати контролу пластичног отпада који улази у процес рециклаже. Циљ је спречити поновну изложеност потрошача и животне средине овим штетним хемикалијама и обезбедити тзв. зелену рециклажу.

Тренутно доступна научна сазнања и студије су ограничени, а постојећи резултати указују на потребу за подробнијим испитивањем токсиколошких и екотоксиколошких ефеката микро- и нанопластике на здравље људи и животну средину.

Истраживања о дуготрајним (хроничним) токсиколошким ефектима су и даље недовољна. С обзиром на очекивану хроничну изложеност нанопластици у животној средини, неопходно је испитати потенцијал њене биоакумулације у људским ћелијама и ткивима, јер интрацелуларна акумулација нанопластичних честица већих размера може довести до неочекиваних промена у процесима као што је ембриогенеза.

Нанотехнологија се данас сматра водећом у најважнијим и најперспективнијим областима физике, хемије, биологије, инжењерства и других дисциплина. Она има потенцијал да постане научна револуција будућности и да значајно утиче на развој технологије у бројним применама. Зато је неопходно наставити са развојем и истраживањем наноматеријала, уређаја и опреме повезаних с њиховом припремом, као и унапређивати методе детекције и мерења величине честица.

Имајући у виду ограничена сазнања о токсиколошким и екотоксиколошким ефектима микро- и нанопластике по здравље људи и животну средину, потребне су додатне свеобухватне студије, нарочито у области експерименталних токсиколошких испитивања типа доза/ефекат. Таква истраживања би требало да обухватају више временских тачака изложености, различите величине честица, полимерски састав, као и анализу утицаја на ћелије различитих ткива, како би се боље разумеле последице изложености микро и нанопластици по здравље људи.



Разграђивањем пластике у морском окружењу се ослобађају микропластика, синтетичка и целуозна микровлакна, опасне хемикалије, тешки метали, као и микрозагађивачи, који доспевају у воду и седимент, а потом и у ланце исхране морских организама. Стога је неопходно хитно смањити изложеност водних ресурса пластици, што ће бити један од кључних циљева будуће конвенције о пластици.

Постоје и студије које указују на то да акумулација остатака пластике у пољопривредним земљиштима негативно утиче на њихова физичко-хемијска својства, што може угрозити производњу хране у дужем периоду у будућности.

С обзиром на то да се највећи део микропластике акумулира у отпадном муљу из постројења за пречишћавање отпадних вода, постоји значајна забринутост због могуће континуиране емисије микро- и нанопластике у животну средину из отпадног муља који се користи као ђубриво на пољопривредним површинама.





Литература:

- A.J. Verschoor: Towards a definition of microplastics - Considerations for the specification of physico-chemical properties. RIVM Report 2015-0116. <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2015-0116.pdf>
- Alagarasi, A, "INTRODUCTION TO NANOMATERIALS", D. G. Vaishnav college, Department of Chemistry, Ph.D. (Chemistry), November 2016.
- B.A. Miller-Chou, J.L. Koenig: A review of polymer dissolution. Progress in Polymer Science, 28, 1223-1270, 2003
- CosIng Database https://ec.europa.eu/growth/sectors/cosmetics/cosing_en
- Cristina B., Ivan I., Kevin R., "Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity", Biointerphases, Vol. 2, No. 4, December 2007.
- D. Lithner, A. Larsson, G. Dave: Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. Science of the Total Environment, 409, 3309-3324, 2011.
- Deloitte: Technical assistance related to the review of REACH with regard to the registration requirements on polymers, final Report for DG ENV, 2014.
- Duis, K. & Coors, A. Environ Sci Eur (2016) 28: 2. <https://doi.org/10.1186/s12302-015-0069-y>
- ECHA (2016). Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.16: Environmental exposure assessment. Version 3.0, February 2016
- Essel R., et al. (2015). Sources of microplastics relevant to marine protection in Germany. Federal Environment Agency, <https://www.umweltbundesamt.de/en/publikationen/sources-of-microplastics-relevant-to-marine>
- Eunomia (2016). Study to support the development of measures to combat a range of marine litter sources. Report for the European Commission DG Environment. January 2016.
- Evonik: New addition to Evonik's product range: an eco-friendly substitute for microplastics in cosmetics. Press release. Essen, February 15, 2017, http://corporate.evonik.com/en/media/press_releases/pages/news-details.aspx?newsid=65528
- GESAMP (2016). Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: part two of a global assessment (Kershaw, P.J., and Rochman, C.M., eds). IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. Rep. Stud. GESAMP No. 93, 220.
- Gharieh, A., Khoei, S., "Emulsion and miniemulsion techniques in preparation of polymer nanoparticles with versatile characteristics", Adv. Colloid Interface Sci. 269, 152-186, 2019.
- Girard, N., Lester, S., Paton-Young, A., & Saner, M. (2016). Microbeads: "Tip of the Toxic Plastic-berg"? Regulation, Alternatives, and Future Implications, https://issp.uottawa.ca/sites/issp.uottawa.ca/files/microbeads_-_literature_review_2.pdf



- Greenpeace: Global Cosmetics and Personal Care companies' Microbead commitment ranking. 2016, <http://www.greenpeace.org.uk/press-releases/microbead-ranking-industry-disarray-shows-need-political-ban-says-greenpeace-20160720/>
- Guidance for monomers and polymers - Guidance for the implementation of REACH, Version 2.0, April 2012, European Chemicals Agency, https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/polymers_en.pdf
- Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment, Chapter R.7a: Endpoint specific guidance, Version 5.0, December 2016, European Chemicals Agency, https://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information_requirements_r7a_en.pdf
- Hochella MF Jr, Spencer MG, Jones KL, "Nanotechnology: nature's gift or scientists' brainchild", Environ Sci Nano 2:114–119, 2015.
- IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. Rep. Stud. GESAMP No. 93, 220
- Industry consultation carried out with several European Trade Associations, Summer 2017.
- Intentionally added microplastics in products - **Final report** of the study on behalf of the European Commission
- Kumar N, Kumbhat S. Essentials in Nanoscience and Nanotechnology. Hoboken, NJ, U.S.A.: John Wiley & Sons, Inc.; 2016. Carbon-Based Nanomaterials; pp. 189–236.
- N.S. Wigginton, K.L. Haus, M.F. Hochella Jr, Aquatic environmental nanoparticles, J. Environ. Monit. 9 (12) (2007) 1306-1316.
- Ogonowski M., Schür C., Jarsén Å., Gorokhova E. The effects of natural and anthropogenic microparticles on individual fitness in *Daphnia magna*. PLoS ONE. 2016;11:e0155063 doi: 10.1371/journal.pone.0155063.
- Ogonowski M., Schür C., Jarsén Å., Gorokhova E. The effects of natural and anthropogenic microparticles on individual fitness in *Daphnia magna*. PLoS ONE. 2016;11:e0155063 doi: 10.1371/journal.pone.0155063.
- Ogonowski, M., Schür, C., Jarsén, Å., & Gorokhova, E. (2016). The Effects of Natural and Anthropogenic Microparticles on Individual Fitness in *Daphnia magna*. PLoS ONE, 11(5), e0155063. <http://doi.org/10.1371/journal.pone.0155063>
- Okrugin, B.M., Neelov, I.M., Borisov, "Structure of asymmetrical peptide dendrimers: Insights given by self- consistent field theory", Polymer 152, 292-302, 2017.
- P. Hohenblum, B. Liebmann, M. Liedermann: Plastic and microplastic in the environment. Environment Agency Austria, Report REP-0551, Vienna 2015, <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0551.pdf>
- Pokropivny VV, Skorokhod VV, "Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial", science. Mater Sci Eng C 27:990–993, 2007.



- Public access of Terms and Definitions ISO 472:2013, <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:44102:en>
- Pure and Applied Chemistry. 84 (2), 377–410, 2012.
- S. Slomkowski, J.V. Aleman, R. G. Gilbert, M. Hess, K. Horie, R.G. Jones, P. Kubisa, I. Meisel, W. Mormann, S. Penczek, R.F.T. Stepto: Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011). Pure and Applied Chemistry, 83 (12), 2229–2259, 2011
- Saechtling H. (1986): Kunststoff Taschenbuch 23. Ausgabe, Carl Hanser Verlag München Wien
- Sharma VK, Filip J, Zboril R, Varma RS, “Natural inorganic nanoparticles–formation, fate, and toxicity in the environment”, Chem Soc Rev 44:8410–8423, 2015.
- Solving a microplastic dilemma? Evaluating additive release with a dynamic leaching method for microplastic assessment (DyLeMMA), James H. Bridson, Robert Abbel, Dawn A. Smith, Grant L. Northcott, Sally Gaw
- Source: ECHA C&L Inventory: <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/notification-details/85/972891> and <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/2571>
- Straub, S., Hirsch, P. E., & Burkhardt-Holm, P. (2017). Biodegradable and Petroleum-Based Microplastics Do Not Differ in Their Ingestion and Excretion but in Their Biological Effects in a Freshwater Invertebrate Gammarus fossarum. International Journal of Environmental Research and Public Health, 14(7), 774. <http://doi.org/10.3390/ijerph14070774>
- Sur, S., Rathore, A., et al., “Recent Developments in functionalized Polymer Nanoparticles for Efficient drug Delivery system”, Nano-struct. Nano-Object. 20, 100397, 2019.
- The Ministry of Planning of Republic of Iraq; Central Organization for Standardization and Quality Control; Quality Control; Engineering Industries Department „Nanomaterials (Properties and Uses)”
- Tiwari JN, Tiwari RN, Kim KS, “Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy device. Prog Mater Sci 57:724–803, 2012.
- Trenkel, M. E. (2010). Slow-and controlled-release and stabilized fertilizers: An option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture. IFA, International fertilizer industry association. Available at: <http://www.nature.com/articles/srep22075>
- UK House of Commons Environmental Audit Committee: Environmental impact of microplastics - Fourth Report of Session 2016–17. Available at: <https://www.publications.parliament.uk/pa/cm201617/cmselect/cmenvaud/179/179.pdf>
- Verschoor et al.: Emission of microplastics and potential mitigation measures Abrasive cleaning agents, paints and tyre wear RIVM Report 2016-0026 / see also <http://www.ima-europe.eu/about-industrial-minerals/applications/industrial-minerals-detergents>
- Victoria Fantauzzi, co-founder of Chicago-based La Bella Figura Beauty, quoted in: <https://www.theguardian.com/sustainable-business/microbeads-cosmetics-gyres-plastics-pollution-makeup>.



- WBCSD (2015): Co-optimizing Solutions: water and energy for food, feed and fiber. Annex C - Possible breakthroughs smart fertilizers.
- Yang, X., Lian, et al., "Selective Uptake of Chitosan Polymeric Micelles by Circulating Monocytes for Enhanced Tumor Targeting." Carbohydr. Polymers 229, 115435, 2020.
- http://ec.europa.eu/environment/integration/research/newsalert/pdf/nitrification_inhibitors_climate_change_mitigation_ipcc_less_effective_than_thought_477na4_en.pdf
- http://ec.europa.eu/environment/marine/good-environmental-status/descriptor-10/pdf/amec_tors.pdf /
- <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-9326/9/11/115006>
- <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Polymer%20Density.html>
- <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.7b00662>
- <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf00081a053?journalCode=jafcau> /
- <http://scientificpolymer.com/density-of-polymers-by-density>
- http://www.armtech.pl/f/uslugi/Mohs_scale_of_relative_hardness.pdf /
- <http://www.bath.ac.uk/research/news/2017/06/02/scientists-make-biodegradable-microbeads-from-cellulose>
- http://www.lessonia.com/vars/fichiers/presse/Article_HPC_Celluloscrub.pdf
- <http://www.bath.ac.uk/research/news/2017/06/02/scientists-make-biodegradable-microbeads-from-cellulose>
- <http://www.bioline.org.br/pdf?bk11011>
- http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB7390058.htm
- <http://www.chemie.de/lexikon/Polyurethan.html>
- <http://www.euroadbead.eu/>
- <http://www.euroadbead.eu/wp-content/uploads/2014/03/Eurobead-Brochure-2016.pdf>
- <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>
- <http://www.healthycleaning101.org/types-of-household-cleaning-products/>
- <http://www.hse.gov.uk/pubns/indg463.pdf>
- [http://www.ipni.net/publication/nss.nsf/0/21B8084A341C98E085257E3C0077595B/\\$FILE/NSS-26%20Nitrification%20Inhibitors.pdf](http://www.ipni.net/publication/nss.nsf/0/21B8084A341C98E085257E3C0077595B/$FILE/NSS-26%20Nitrification%20Inhibitors.pdf)
- http://www.lessonia.com/vars/fichiers/presse/Article_HPC_Celluloscrub.pdf
- <http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148.aspx>
- http://www.potterseurope.org/Portals/14/lit/MSDS/Glass%20Bead,%20Glass%20Grain%20and%20Cristobalite%20blend_EUSDS.PD



- http://www.sovitec.com/sites/sovitec/files/2016-05/Sovitec_MSDS_En_Omicron_P0.pdf /
- <http://www.spektrum.de/lexikon/chemie/polyurethane/736>
- https://chemicalwatch.com/48495/rivm-tracks-microplastics-from-tyres-paints-and-cleaning-agents /
- <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.028.678>
- <https://reade.com/>
- https://secured-static.greenpeace.org/korea/Global/korea/publications/reports/oceans/2016/EN_CorporateRankingDetails_final.pdf
- <https://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/II-2246-AEROSIL-and-SIPERNAT-for-detergents-and-cleaning-products-EN.pdf>
- <https://www.digikey.com/en/articles/techzone/2016/dec/silicon-carbide-history-and-applications>
- <https://www.digikey.com/en/articles/techzone/2016/dec/silicon-carbide-history-and-applications>
- https://www.dispersions-igments.basf.com/portal/basf/ien/dt.jsp?setCursor=1_785993
- <https://www.iso.org/committee/49318.html>
- https://www.nicnas.gov.au/__data/assets/pdf_file/0007/8962/NA1FR.PDF
- <https://www.pioneer.com/home/site/us/agronomy/library/controlled-release-n-fertilizers/>
- <https://www.rijksoverheid.nl/binaries/rijksoverheid/documenten/rapporten/2016/07/11/emission-of-microplastics-and-potential-mitigation-measures>
- <https://www.swarco.com/northamerica/Products-Services/Glass-Beads/Traffic-Beads/REFLEX-BE>

