

Mjere europskog zelenog plana i uredbe REACH u svrhu smanjenja onečišćenja okoliša tvarima posebno zabrinjavajućih svojstava poput perfluoroalkilnih (PFAS) spojeva

Krenek, Kristina

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:385222>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Biološki odsjek

Kristina Krenek

Mjere europskog zelenog plana i uredbe REACH u svrhu smanjenja onečišćenja
okoliša tvarima posebno zabrinjavajućih svojstava poput perfluoralkilnih
(PFAS) spojeva

Diplomski rad

Zagreb, 2021.

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Biološki odsjek

Kristina Krenek

Mjere europskog zelenog plana i uredbe REACH u svrhu smanjenja onečišćenja
okoliša tvarima posebno zabrinjavajućih svojstava poput perfluoralkilnih
(PFAS) spojeva

Diplomski rad predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistra znanosti o okolišu

Mentor:
Prof. dr. sc. Gordana Medunić

Zagreb, 2021.

Zahvale:

Od srca se zahvaljujem svojim roditeljima Ljiljani i Slavku te sestri Brigiti na podršci i prilici koju su mi pružili tokom studiranja bez koje nikad ne bi uspjela završiti fakultet.

Također se želim zahvaliti svojim prijateljima, a posebno prijateljici i kolegici Valentini koja mi je uljepšala studentske dane te joj od srca hvala na lijepim uspomenama, potpori, prijateljstvu i međusobnom bodrenju tokom studiranja.

Posebno hvala mojoj baki koja je uvijek vjerovala u mene.

Zahvaljujem se mentorici prof.dr.sc. Gordani Medunić na predloženoj temi rada, trudu, susretljivosti i savjetima kod izrade ovog diplomskog rada.

Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Geološki odsjek

Diplomski rad

Mjere europskog zelenog plana i uredbe REACH u svrhu smanjenja onečišćenja okoliša tvarima posebno zabrinjavajućih svojstava poput perfluoralkilnih (PFAS) spojeva

Kristina Krenek

Rad je izrađen u: Geološki odsjek, Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb.

Sažetak:

Zbog onečišćenja tla, zraka i vode koje za posljedicu ima ugrožavanje ljudskog zdravlja, ali i devastacije staništa, Europska Unija izglasala je niz zakona kojima se strogo kontrolira upotreba i proizvodnja kemikalija. U sklopu zelenog plana i uredbe REACH cilj je smanjiti štetno djelovanje kemikalija na okoliš i ljudsko zdravlje. Tvari koje su kancerogene, mutagene ili toksične tvari za reproduktivni sustav nazivaju se tvari posebno zabrinjavajućih svojstava. Skupina tvari posebno zabrinjavajućih svojstava su i PFAS spojevi koji su u danas sve više u svakodnevnoj upotrebi te se istražuju nove metode i tehnologije kako bi se takvi spojevi uklonili iz okoliša.

Ključne riječi: zeleni plan, REACH, PFAS, kemikalije, okoliš,

Rad sadrži: 54+VI stranica, 5 slika, 1 tablicu, 84 literaturni navod

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnjoj geološkoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

Mentor: Prof. dr. sc. Gordana Medunić

Ocjenjivač: doc. dr. sc. Kristina Pikelj

doc. dr. sc. Mladen Maradin,

prof. dr. sc. Sven Jelaska

Datum završnog ispita: 25.10.2021.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Graduate Thesis

The European Green Deal's measures and the REACH regulation towards
environmental pollution mitigation in terms of substances of particular
concern such as PFAS

Kristina Krenek

Thesis completed in: Division of mineralogy and petrology, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000

Abstract:

Due to the pollution of soil, air and water, which results in endangering human health, but also the devastation of habitats, the European Union has passed a series of laws that strictly control the use and production of chemicals. Under the green deal and REACH regulation the aim is to reduce the harmful effects of chemicals on the environment and human health. Substances that are carcinogenic, mutagenic or toxic to reproduction are called substances of particular concern. A group of substances of particular concern are PFAS compounds, whose use is increasing, and new methods and technologies are being investigated in order to remove such compounds from the environment.

Keywords: Green deal, REACH, PFAS, chemicals, environment

Thesis contains: 54+VI pages, 5 figures, 1 tables, 84 references

Original in : Croatian

Thesis deposited in: Central geological library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republic of Croatia

Supervisor: Gordana Medunić, PhD, Professor

Reviewers: Kristina Pikelj, PhD, Associate Professor

Mladen Maradin, PhD, Associate Professor

Sven Jelaska, PhD, Professor

Date of the final exam: 25.10.2021.

Sadržaj:

1.	Uvod	1
2.	PFAS spojevi	3
3.	Kemijska struktura PFAS spojeva	5
4.	Nastanak PFAS spojeva	10
5.	Štetno djelovanje PFAS spojeva na ljudsko zdravlje	11
6.	Europski zeleni plan	15
6.1	Strategija o kemikalijama	15
6.1.1	Uredba o razvrstavanju, označavanju i pakiranju kemijskih tvari i smjesa	18
6.1.2	REACH uredba	20
6.1.3	Nanomaterijali	23
6.1.4	Endokrini disruptori	23
7.	Metode uklanjanja PFAS spojeva iz okoliša	25
7.1	Uklanjanje i uništavanje PFAS spojeva iz vode	27
7.1.1	Adsorpcija	29
7.1.1.1	Adsorpcija s aktivnim ugljenom (AC)	31
7.1.1.2	Ion izmjenjivačka smola (IXR) ili polimerni adsorbenti	32
7.1.1.3	Uklanjanje pomoću nanomaterijala	33
7.1.1.4	Modificirani prirodni mineralni adsorbenti - proširivi grafit (EG)	34
7.1.2	Obrnuta osmoza (RO) i nanofiltracija (NF)	35
7.1.3	Ozofrakcioniranje i frakcioniranje pjene	35
7.1.4	Biorazgradnja/biološki tretman	37
7.1.5	Spaljivanje i toplinska obrada	37
7.1.6	Postupak napredne oksidacije (AOP) i redukcije (ARP)	38
7.1.7	Ultrazvuk/sonoliza	39
7.1.8	Elektrokemijska oksidacija	41
7.1.9	Netermalna plazma	42
7.1.10	Hibridna tehnologija	44
8.	Zaključak	45
9.	Literatura	47

1. Uvod

Tvari posebno zabrinjavajućih svojstava definiraju se kao kemijske tvari koje mogu štetno djelovati na ljudsko zdravlje i okoliš. Takve tvari su kancerogene, mutagene ili toksične za reproduktivni sustav te mogu ometati rad endokrinog sustava, a postoje u okolišu, toksične za okoliš ili bioakumulativne. Na popisu tvari posebno zabrinjavajućih svojstava nalaze se i perfluoroalkilni i polifluoroalkilni spojevi (PFAS). To je velika skupina fluoriranih organskih spojeva s više od 4700 tvari koje se svakodnevno koriste u različitim djelatnostima, a stvorio ih je čovjek i u upotrebi su od 1940-ih godina. PFAS tvari pokazale su visoku razinu postojanosti u okolišu i vrlo ih je teško ukloniti. PFAS spojevi koriste se u vatrogasnim pjenama za gašenje požara, neljepljivim metalnim premazima za tave, pakiranjima hrane, premazima otpornima na ulje, kremama i kozmetičkim proizvodima, tekstilu za izradu namještaja i odjeće, bojama, pesticidima i lijekovima. U značajnim količinama ispuštaju se u okoliš iz različitih izvora kao što su industrija, poljoprivreda, stočarstvo, otpadni proizvodi, mjesta protupožarnih vježbališta, roba široke potrošnje i odlagališta otpada. PFAS spojevi sve su više zabrinjavajući zbog svoje pokretljivosti, bioakumulacije, toksičnosti i postojanosti u okolišu, ali i u ljudskom i životinjskom organizmu. Nalaze se čak i u biljnim tkivima. Takvi spojevi bioakumuliraju se u okoliš te će u okolišu biti jako dugo prisutni, čak i ako se odmah zaustavi njihova proizvodnja i ispuštanje. Sve su veći izvori onečišćenja resursa koji su bitni za ljudski opstanak poput vode za piće, zraka i tla. Zbog njihove svakodnevne i široke upotrebe u ljudskom životu i društvu teško ih je izbaciti ili zamijeniti spojevima koji nisu štetni za okoliš ili ljudsko zdravlje. Jedan od rijetkih pozitivnih primjera upotrebe PFAS spojeva koji doprinose društvu su korištenje u medicinskim uređajima ili u zaštitnoj opremi radnika.

Proizvodnja i upotreba PFAS spojeva u svakodnevnom životu rezultirala je onečišćenjem zaliha pitke vode u nekoliko država diljem Europe te zbog svoje pokretljivosti u okolišu lako dolaze do vodonosnika i time zagađuju zalihe pitke vode. PFAS spojevi akumuliraju se u okolišu što zahtijeva velike količine novca za sanaciju onečišćenog tla i vode takvog područja. PFAS spojevi su sveprisutni u vodenom okolišu i organizmima u cijeloj Europi, a otkriveni su u zraku, tlu, biljkama i životinjskim tkivima (Valsecchi i sur., 2013). Prisutnost PFAS spojeva u životinjskim tkivima i pakiranjima u kojima se nalazi hrana direktno se izlažu ljudima što utječe na njihovo zdravlje. Najranjivija skupina ljudi su starije osobe i djeca, te ljudi koji su izloženi visokim koncentracijama PFAS-a. Zbog onečišćenja tla, zraka i vode koje za posljedicu ima ugrožavanje ljudskog zdravlja, ali i na devastacije staništa,

Europska Unija izglasala je niz zakona kojima se strogo kontrolira upotreba i proizvodnja kemikalija. Opasne kemikalije mogu se taložiti u okolišu te ulaze u ljudski organizam, a pronađene su čak i u majčinom mlijeku, masnom tkivu, krvi i kosi. Uzrokuju niz bolesti kod ljudske populacije kao što su različite vrste raka, bolesti reproduktivnog sustava, bolesti dišnog sustava, poremećaje imunološkog sustava te urođene bolesti.

REACH uredba (eng. *registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals*, uredba o registraciji, procjeni, odobrenju i ograničavanju kemikalija) donesena je od strane EU zbog korištenja štetnih i toksičnih tvari koje se upotrebljavaju u industrijskim postrojenjima, ali i u svakodnevnom životu te njihovog štetnog djelovanja na ljudsko zdravlje i okoliš. REACH uredba registrira, procjenjuje, autorizira i ograničava upotrebu štetnih kemikalija te obvezuje tvrtke da daju informacije o svojstvima i opasnim tvarima koje proizvode i koje koriste u svojoj proizvodnji. Takvi podatci o sigurnosti kemikalija su javno dostupni putem baza podataka. Industrijska postrojenja koja proizvode ili uvoze tvari posebno zabrinjavajućih svojstava u koncentraciji većoj od 0,1% mase proizvoda obvezane su informirati potrošače o prisutnosti tvari te o načinima njihove sigurne upotrebe. REACH se zalaže i za alternativne metode ispitivanja štetnih tvari u cilju smanjenja broja pokusa koji se izvode na životinjama. Količina i raznolikost proizvedenih kemikalija u znatnom je porastu tijekom prošlog stoljeća i nastavlja se povećavati. Ljudska populacija izložena je mješavini kemikalija koja ugrožava njihovo zdravlje prilikom udisanja zagađenog zraka i prašine, konzumiranjem kontaminirane hrane i pića i prilikom kontakta s robom široke potrošnje.

Niz novih strategija koje su donesene od strane Europske Unije nazivaju se Europski zeleni plan (*Green deal*). Neki od ciljeva Europskog zelenog plana su da se do 2050. zaustavi neto emisija stakleničkih plinova i postigne održivo gospodarstvo, zaštititi zdravlje i dobrobiti građana EU od rizika i utjecaja koje su povezane s okolišem, zaustaviti zagađenje i uništenje oceana i šuma te stvaranje okoliša bez otrovnih tvari. Strategijama „od polja do stola“ (*Farm to fork*) i „strategija biološke raznolikosti“ imaju za cilj prepoloviti upotrebu štetnih pesticida do 2050. godine, a smanjiti upotrebu opasnih i zabrinjavajućih pesticida do 2030. godine. Strategijom o kemikalijama regulira se korištenje štetnih kemikalija sa ciljem smanjenja korištenja kemikalija u svakodnevnom životu.

Ovaj diplomski rad bavit će se uredbama Europskog zelenog plana i REACH uredbi te najnovijim pravnim i kemijsko-industrijskim regulativama Europske Unije s ciljem smanjenja onečišćenja okoliša. Sadržavat će i problematiku PFAS spojeva koji su danas u upotrebi, a

velika su opasnost za okoliš i ljudsko zdravlje. Također će se sadržavati metode i tehnologije za uklanjanje takvih spojeva iz okoliša.

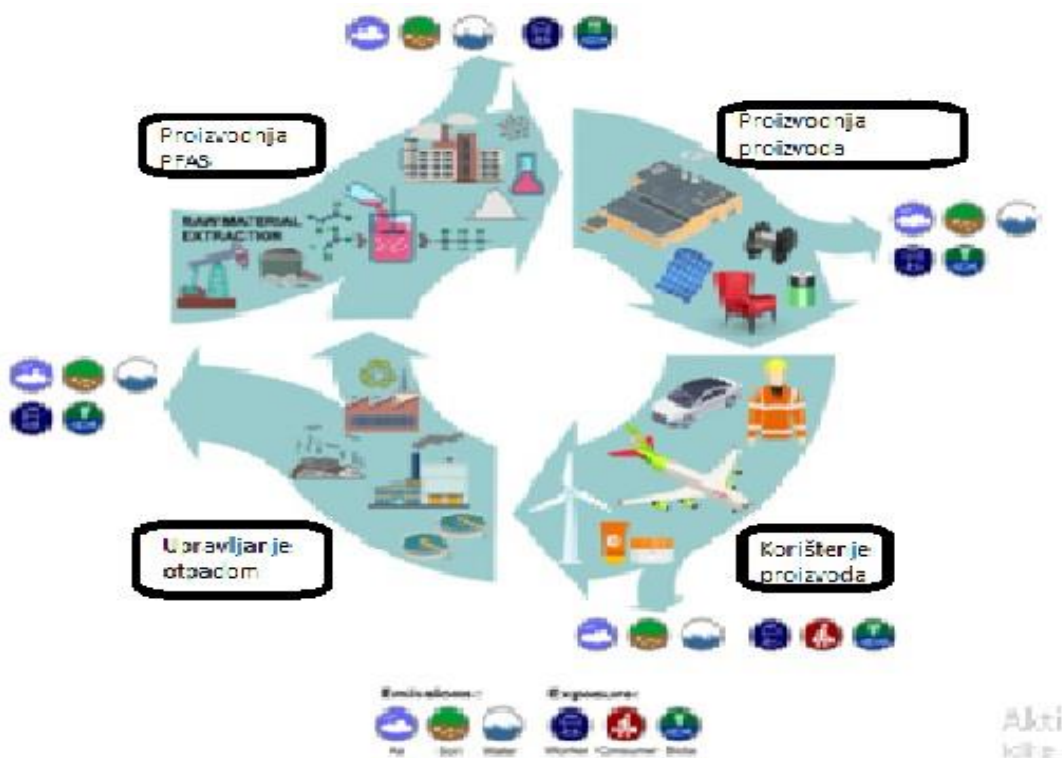
2. PFAS spojevi

Perfluoroalkilne i polifluoroalkilne tvari (PFAS) velika su skupina od preko 4700 fluoriranih organskih spojeva koje je stvorio čovjek (Meegoda i sur., 2020). PFAS tvari pokazale su visoku razinu postojanosti u okolišu i vrlo ih je teško sanirati (Meegoda i sur., 2020). Njihovom svakodnevnom upotrebom i primjenom u industriji i potrošačkim proizvodima, komplicira se njihovo zbrinjavanje te je takvih spojeva u okolišu sve više (Meegoda i sur., 2020). Zbog mobilnosti takvih kemijskih spojeva i njihovim ispuštanjem u okoliš dolazi do sve većeg izlaganja ljudskom društvu što uzrokuje sve veću zabrinutost zbog njihova štetnog djelovanja na ljudsko zdravlje (Meegoda i sur., 2020). Zbog njihove dugotrajnosti, niske biorazgradivosti te velike bioakumulacije u ljudskom organizmu i okolišu, štetni učinci PFAS-a na ljudsko zdravlje postaju globalni problem (Bai i Son, 2020).

Široka upotreba PFAS spojeva može se pripisati njihovim jedinstvenim kemijskim i fizikalnim svojstvima kao što su visoka toplinska i kemijska stabilnost, zbog čvrstoće veza ugljik-fluor (C-F) i njegove sposobnosti smanjenja površinske napetosti (Meegoda i sur., 2020). Oni sadrže nekoliko kategorija i klasa trajnih kemikalija i materijala sa svojstvima koja uključuju otpornost na ulje, vodu, temperaturu, kemikalije i vatru, kao i električna izolacijska svojstva (Bai i Son, 2020). Takva svojstva uzrokuju da se PFAS spojevi bioakumuliraju u okolišu te da su postojani i otporni na metode obrade vode i zbog tog svojstva prozvani su „zauvijek kemikalijama“ (Meegoda i sur., 2020). PFAS spojevi su otkriveni u zraku, vodi, tlu, biljnim i životinjskim tkivima, a njihova prisutnost u biljkaama i životinjama te materijalima za pakiranje hrane, put je za direktno izlaganje tih spojeva ljudima zajedno s ostalim oblicima izloženosti u okolišu (Meegoda i sur., 2020). Globalne studije utvrdile su velike koncentracije PFAS spojeva na gradskim i ruralnim mjestima na svih sedam kontinenata, a mnoga nalazišta smještena su na dalekim udaljenostima od potencijalnih izvora zagađenja, poput Antarktike (Meegoda i sur., 2020). Istraživanje koje je provedeno 2009. godine pokazalo je da su u ispitanim uzorcima Europske rijeke sadržavale 97% PFOA (perfluorooktanska kiselina) i 94% PFOS (perfluorooktan sulfonska kiselina) (Stasinakis i Gatidou, 2010).

Glavni izvor PFAS-a za ljude i okoliš je njihova proizvodnja i uporaba u industrijskim postrojenjima npr. kao proizvodnja fluoropolimera, upotreba protupožarnih pjena, uporaba u proizvodnji tekstila, boja i tiskarskih boja te materijala za kontakt s hranom kao što se može

vidjeti na slici 1 ciklus proizvodnje PFAS spojeva pa sve do njihovog korištenja u različitim proizvodima. Drugi je izvor oslobađanje takvih spojeva iz potrošačkih proizvoda, kao što su tekstil, proizvodi za poliranje i čišćenje, kozmetika i materijali koji dolaze u kontakt s hranom, zubni konac i nepropusna odjeća. PFAS-ovi se mogu ispuštati u okoliš iz industrijskih i komunalnih postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda, odlagališta otpada, postrojenja za recikliranje i spaljivanje te iz ponovne upotrebe zagađenog mulja kanalizacije. Procjenjuje se da je broj mjesta koja potencijalno emitiraju PFAS približno 100000 u Europi. Perflourooktanska kiselina (PFOA) ili internog naziva C8 napravljena kao spoj koji je vrlo teško „razbiti“ koristi se kao bijeli prah za premaze teflonskih tava te kao takva je postojana u okolišu.



Slika 1: Emisija i izloženost PFAS-u tijekom njihovog životnog ciklusa

(Izvor:URL1)

3. Kemijska struktura PFAS spojeva

PFAS su raznolika skupina fluoriranih spojeva koji sadrže alkilne skupine na kojima su svi atomi ugljika ili samo poneki atomi ugljika, zamijenjeni fluorom. Tvari organskog i anorganskog podrijetla koje sadrže najmanje jedan atom fluora nazivaju se fluoriranim tvarima ili fluorirane kemikalije (Bolan i sur., 2020). Perfluoroalkilni dio općenito se predstavlja s formulom „ C_nF_{2n+1} “ gdje barem jedan atom ugljika (C) sadrži fluorirani alifatski lanac različite duljine vezanih za funkcionalnu skupinu (karboksilne ili sulfonske kiseline) i to se naziva perfluoriranim kiselinama [1]. PFAS molekule imaju hidrofobni tj. vodoodbojni dio koji su posebno strukturirani zamjenom vodika za fluor, atomi na ugljičnoj okosnici i hidrofilne glave, kao što su karboksilne skupine, sulfonati ili druge funkcionalne skupine (Bolan i sur., 2020). Zbog velike elektronegativnosti i male veličine atoma fluora, veza ugljik-fluor je najjača kovalentna veza u organskoj kemiji i susjedni C-C čvrstoća veze također je poboljšana postojanjem fluora, što dovodi do nevjerojatno visokih toplinskih i kemijskih stabilnosti (Bolan i sur., 2020). Kada je nepolarni lanac fluorougljika povezan s polarnom strukturom, PFAS spojevi postaju površinski aktivne tvari te takve karakteristike daju svojstva poput odbijanja ulja i vode, visoke fizičke, kemijske i temperaturne otpornosti te su zbog takve veze postojani u okolišu [1]. Potrebne su velike količine energije za razbijanje takve kovalentne veze koja je odgovorana za veliku stabilnost PFAS-a i njihovu prisutnost i postojanost u okolišu kao i njihovu otpornost na visoke temperature te kemijsku i biološku razgradnju (Meegoda i sur., 2020). Veliki je broj takvih različitih spojeva koji imaju različitu duljinu ugljičnog lanca i funkcionalnih skupina, a dva spoja koja najviše zabrinjavaju su perfluorooktanska kiselina (PFOA) i perfluorooktan sulfonska kiselina (PFOS) koje su i najviše istraživane zbog toga što su one krajnji produkt razgradnje mnogih spojeva prekursora (Brusseau, 2018). Ta dva spoja su do sad otkrivena na raznim mjestima poput površinskih voda, pitke i podzemne vode, tla i sedimenta (Bai i Son, 2020).

Kako bi se tvar klasificirala kao PFAS ona treba imati barem jedan perfluoroalkilni ostatak u svojoj kemijskoj strukturi (Bolan i sur., 2020). Ključne skupine PFAS-a uključuju perfluorirane karboksilne kiseline (PFCA), perfluorirane sulfonske kiseline (PFSA) i perfluorirane fosfonske kiseline (PFPA), dok polifluorirani spojevi uključuju fluorotelomer alkohole (FTOH), fluorotelomer sulfonske kiseline (FTS), polifluorirani alkil fosfati (PAP), perfluorooktan sulfonamin (PFOSA) i njihove derivate (Bolan i sur., 2020). Zbog svoje kemijske strukture i stabilnosti dokazano je da postoji nekoliko vrsta PFAS spojeva koji su bioakumulativni te štetni i otrovni za više kralježnjake uključujući i ljude (Bolan i sur., 2020).

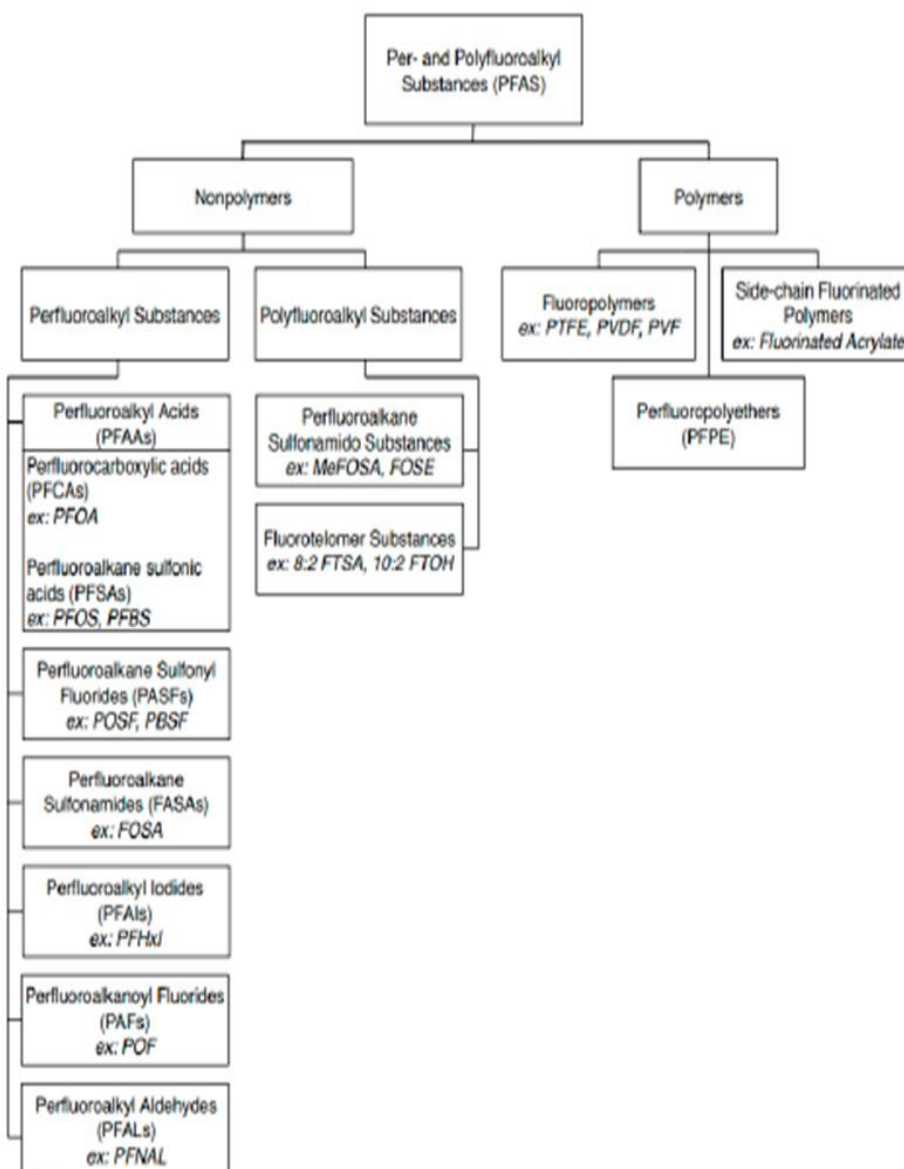
Perfluorooktan sulfonska kiselina (PFOS) i perfluoroheksan sulfonatna kiselina (PFHxS) glavni su sastav aparata za gašenje požara, a oni se na osnovi fluora koriste kao sredstva za gašenje zapaljivih tvari te je pjena za gašenje požara jedna od ključnih izvora ulaska PFAS spojeva u tlo i vodu (Bolan i sur., 2020). Pjene za gašenje požara koristile su se u Australiji od 1970-ih godina, u vatrogasnim obukama, zračnim lukama i industrijskim objektima te zbog široke upotrebe i velike štetnosti postepeno se ukida njeno korištenje zadnjeg desetljeća (Wanninayake, 2021). Zbog dugačkog lanca PFAS spojevi ostaju u okolišu, a novija istraživanja otkrila su i novonastale kratkolančane PFAS spojeve (Bolan i sur., 2020). Funkcionalne skupine u PFAS spojevima su varijabilne, a to objašnjava velik broj različitih PFAS spojeva te njihovu raznolikost upotrebu [1].

PFAS spojevi mogu se naći u vodenom i čvrstom stanju, iako spojevi koje sadrže duži ugljični lanac pričvrstit će se na čestice tla zbog različitih potencijala adsorpcije (Meegoda i sur., 2020). Te razlike u potencijalima topljivosti i adsorpcije uzrokuju razlike u pokretljivosti i transportu okoliša (Meegoda i sur., 2020). Stoga distribucija u okolišu dugolančanih i kratkolančanih PFAS spojeva ovisi o duljini lanca (Meegoda i sur., 2020). Više elektrofilnih perfluorkarboksilnih kiselina (PFCA), koji sadrže karboksile, lakše je razgraditi u okolišu nego PFAS, koji sadrže sulfonate, kada imaju jednak broj ugljika (Meegoda i sur., 2020). Perfluorooktanska kiselina (PFOA) i perfluorooktan sulfonska kiselina (PFOS) uglavnom su inertne kiseline koje su topive u vodi i ostaju pretežno u anionskom obliku duž širokog raspona pH vrijednosti (Meegoda i sur., 2020). PFOA se nalazi uglavnom u otopljenoj fazi, dok PFOS ima veću tendenciju bioakumulacije zbog duljeg lanca (Meegoda i sur., 2020).

Američka agencija za zaštitu okoliša (Environmental Protection Agency-EPA) 2009. godine utvrdila je privremene zdravstvene savjetodavne vrijednosti od 0,4 µg / L za PFOA i 0,2 µg/L za PFOS, a 2016. godine izdan je doživotni zdravstveni savjet od 0,07 µg/L za kombinirani ukupan udio PFOA i PFOA za dugotrajnu izloženost pitkom vodom (EPA, 2009, EPA, 2016).

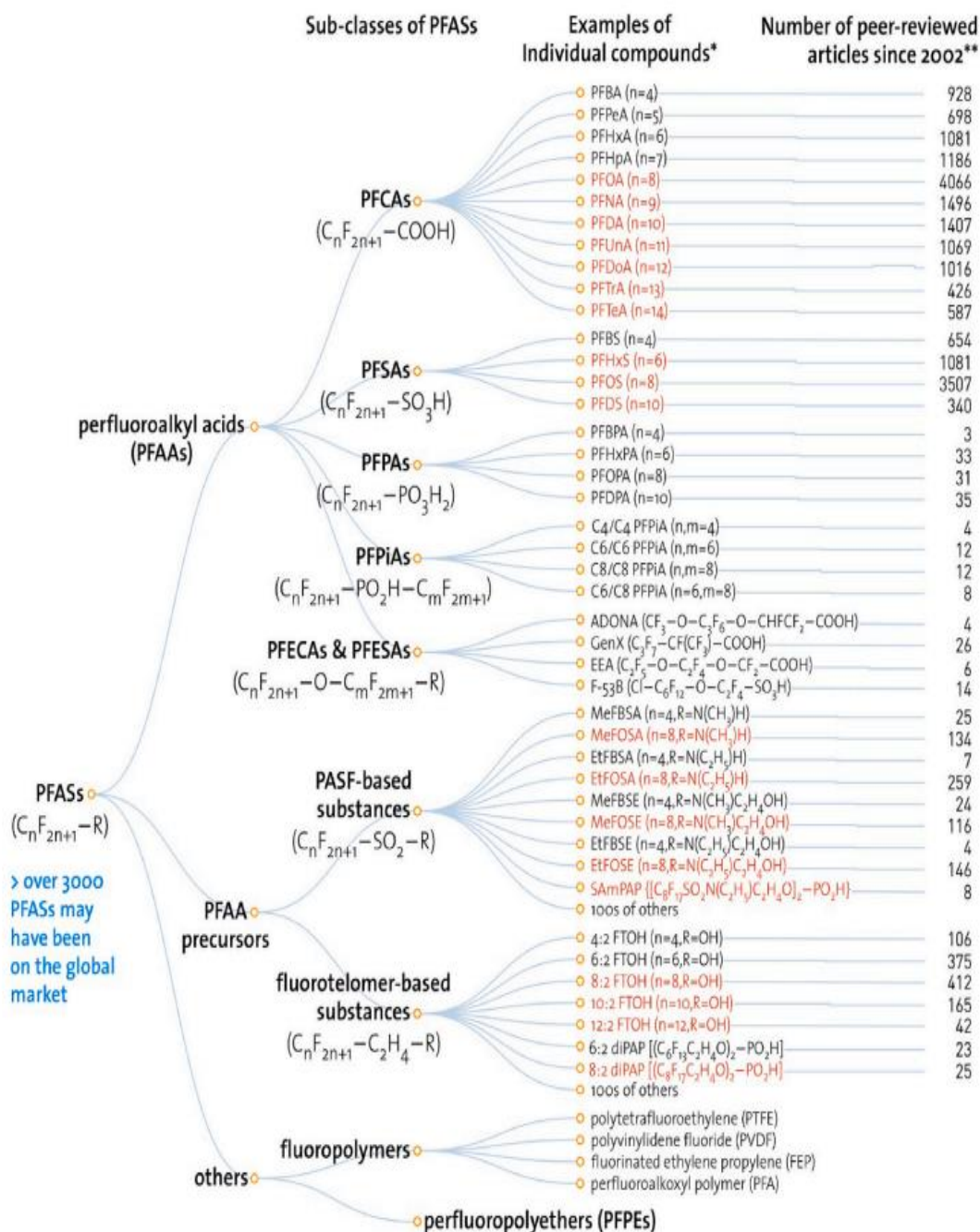
PFAS spojevi se mogu podijeliti u dvije kategorije: polimere i ne-polimere što je vidljivo iz slike 2. Kategorija polimeri sadrži tvari kao što su teflon (PTFE) i etilen tetrafluoretlen (ETFE) koji se trgovački nazivaju Tefzel, dok su ne-polimeri široko otkriveni u okolišu te je istraživanje više usredotočeno na njih (Meegoda i sur., 2020). Ne-polimeri se dalje dijele u dvije potkategorije perfluoroalkilne i polifluoroalkilne tvari (Meegoda i sur., 2020). Perfluoroalkilne tvari sadrže potpuno fluorirane ugljikove lance gdje su sva mjesta vezivanja na atomima ugljika zamijenjena fluorom, osim jednog mjesta gdje je vezana funkcionalna skupina (Meegoda i sur., 2020). Polifluoroalkil tvari su samo djelomično

fluorirane i sadrže atom vodika ili kisika vezan za barem jedan, ali ne i za sve atome ugljika, dok su najmanje dva ili više preostalih atomi ugljika u repu ugljikovog lanca potpuno fluorirani (Meegoda i sur., 2020). Unutar perfluoroalkilnih spojeva nalazi se još jedna podjela na perfluoroalkilne kiseline (PFAA). Postoje tisuće “PFAS-a prekursora”, koji se mogu transformirati u okolišu ili u organizmima kako bi stvorili postojeane perfluoroalkilne kiseline (PFAA), poput PFOA i PFOS (Wanninayake, 2021). Perfluoroalkilne kiseline sadrže neke od najčešće otkrivenih PFAS, uključujući perfluorooktansku kiselinu (PFOA) i perfluorooktan sulfonat (PFOS). Dvije važne podskupine PFAA su perfluorkarboksilne kiseline (PFCA) i perfluoroalkan sulfonske kiseline (PFSA), od kojih se svaka razlikuje svojim odgovarajućim karboksilnim i sulfonatnim funkcionalnim skupinama (Meegoda i sur., 2020).



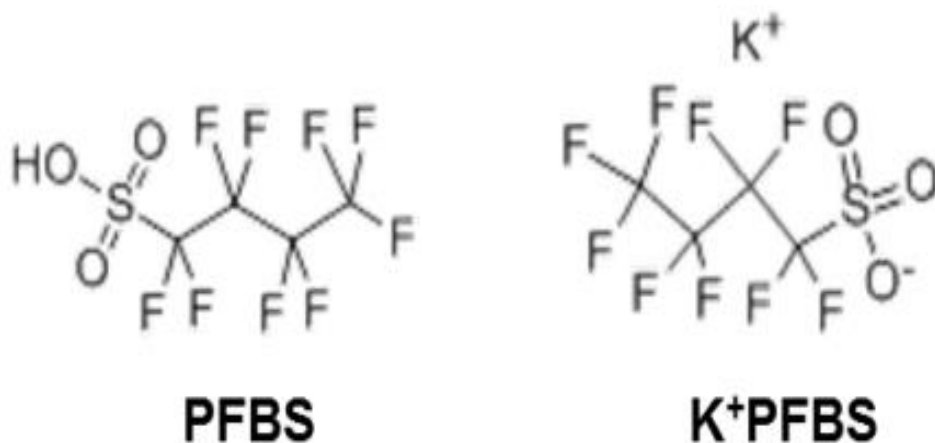
Slika 2: Klasifikacija PFAS spojeva (izvor: Meegoda i sur., 2020)

PFAS spojevi koji se češće koriste razvrstani su u tri potklase: fluoroalkil sulfonska kiselina (PFSA), perfluoroalkil karboksilna kiselina (PFCA) i tvari na bazi fluorotelomera (spojevi prekursori) (Brendel i sur., 2018; Wang i sur., 2017). PFAS spojevi koji su češće u upotrebi vidljivi su na slici 3. Njihova visokoenergetska strukturna veze C – F čini ih otpornima na hidrolizu, fotolizu, biorazgradnju i metaboličke procese u živim organizmima (Dufkova i sur., 2012).



Slika 3: Klasifikacija PFAS spojeva koji su u upotrebi (Izvori Wang i sur., 2017)

Američka agencija za zaštitu okoliša provodi istraživanja o štetnom djelovanju perfluorobutan sulfonske kiseline (PFBS) kemijske formule $C_4HF_9O_3S$ i njezinu kalijevu sol, kalij perfluorobutan sulfonata ($K + PFBS$) kemijske formule $C_4F_9KO_3S$ koja je zamjenska kemikalija za PFOS koju su američki proizvođači ukinuli od 2002. godine, ali se još uvijek može pronaći u okolišu (EPA, 2021.). Kemijsku strukturnu formulu perfluorobutan sulfonske kiseline i njezine kalijeve soli, kalij perfluorobutan sulfonata vidljivi su na slici 4. Prema autorima Stasinakis i Gatidoua (2010) glavni proizvođači su izbacili iz svoje proizvodnje PFAS spojeve do 2002. godine s čime se smanjila globalna proizvodnja PFAS-a s 3500 tona u 2000. godini na 175 tona u 2003. godini, ali je porasla globalna proizvodnja PFOA s 500 metričkih tona 2000. godine na 1200 metričkih tona 2004. godine (Stasinakis i Gatidou, 2010). Perfluorobutan sulfonska kiselina (PFBS) nalazi se u proizvodima kao što su sredstva za čišćenje tepiha i podova, tepisima te je zbog takve upotrebe dospjela i u pitku vodu, zrak i čestice prašine (EPA, 2021). Spojevi na bazi PFBS-a koriste se u proizvodnji boja, sredstvima za čišćenje i premazima koji odbijaju vodu i mrlje, a PFBS se koristi kao zamjena za perfluorobutan sulfonsku kiselinu (PFOS) (EPA, 2021). Europska agencija za sigurnost hrane također je izvijestila i o prisutnosti PFBS spojeva u voću, povrću, siru i vodi za piće iz boce (EPA, 2021).



Slika 4: Kemijska struktura perfluorobutan sulfonske kiseline i njezine kalijeve soli, kalij perfluorobutan sulfonata (izvor. EPA, 2021)

Kratkolančani PFAS spojevi sastoje se od šest ili manje od šest atoma ugljika u lancu te zbog ograničenih istraživanja malo je dostupnih podataka o transportu, sudbini i sanaciji takvih spojeva iz okoliša (Wanninayake, 2021). Kao alternativa u korištenju dugolančanih perfluoriranih alkilnih kiselina (PFAA) one su zamijenjene s kratkolančanim PFAS (tj. GenX i

PFBS zamijenili su PFOA i PFOS) i u povećanoj su upotrebi od posljednjeg desetljeća (Wanninayake, 2021). GenX trgovački je naziv za tehnologiju koja se koristi za izradu fluoropolimera visokih performansi (premaza za koji se ne lijepi) bez upotrebe perfluorooktanske kiseline (PFOA) (Wanninayake, 2021). Trenutne studije o kratkom lancu PFAS spojeva sugeriraju da su zamjenski PFAS jednako postojani i bioakumulativni kao njihovi dugi lanci te se stoga zahtjeva razvoj novih tehnologija i metoda saniranja takvih kratkolančanih PFAS spojeva (Wanninayake, 2021). PFOS i PFOA i njihove soli navedene su u Stockholmskoj konvenciji pod postojećim organskim zagađivačima (POPs) kao visoko ograničene kemikalije, dok se PFHxS također preporučuje za popis u listopadu 2019. konvencije i razmatralo se na konferenciji koja je održana 2021. godine (UNEP, 2020; Wang i sur., 2019).

4. Nastanak PFAS spojeva

Tvornica DuPont koja je prva proizvela PFAS spojeve bila je utemeljena 1802. godine kao tvornica baruta, a 1904. godine krenula je s proizvodnjom proizvoda za lakiranje i obradu kože te je bila tvrtka prva koja je proizvodila sintetsku gumu. Sjedište kompanije nalazi se u Wilmingtonu (Delaware), a njezini su se pogoni proširili širom svijeta. PFAS spojevi nastali su iz DuPontovih kemijskih istraživanja 1930-ih na politetrafluoretilenu (PTFE), koji je otkriven nenamjerno tijekom istraživanja stabilnih fluoriranih rashladnih sredstava (DeLuca i sur., 2021). Daljnjim istraživanjima razvili su teflon (trgovačkog naziva PTFE) koji se 1947. godine počeo masovno proizvoditi u liniji „teflon *nonstick* posuđa“ (DeLuca i sur., 2021). Problem je bio što je tvrtka za proizvodnju teflona koristila manje tvornice za koje se nije znalo da zagađuju okolne vode i zrak prilikom svoje proizvodnje. DuPont je 1961. godine proveo istraživanja o štetnosti PFAS spojeva. Istraživanja su se provodila na laboratorijskim miševima kojima je nakon izloženosti bila povećana jetra, a godinu nakon toga ista istraživanja su provedena na psima te su dobili iste rezultate (Slabbers, 2020). Nakon provedenih krvnih analiza svojih zaposlenika 1970. godine otkrili su neobično visoke koncentracije PFAS spojeva u njihovoj krvi, a kasnije su ustanovili vezu između spojeva i urođenih defekata kod nerođene djece svojih zaposlenica (Slabbers, 2020). Provedena su i testiranja na trudnim radnicama u tvrtki te su otkrili da od sedmero rođene djece dvoje je rođeno s jednom nosnicom ili jednim okom (Slabbers, 2020). U 90-im su koristili svoje radnike za istraživanja štetnosti PFAS spojeva tako da su neki od radnika dobili cigarete koje su umočene u PFAS spojeve nakon čega su radnici, do kraja dana, razvili simptome slične gripi (Slabbers, 2020). Sav mulj, oko 7100 t takvog mulja, od proizvodnje teflona su ispuštali u obližnji potok i zemlju pokraj Washington Worksa

iz kojeg je kemikalija mogla ući u vodovod koji je opskrbljivao pitkom vodom više od 100 000 ljudi (Slabbers, 2020). Krajem 90-ih lokalni je farmer primijetio da su mu krave razvile neobične simptome poput crnih zubi, napuhnutih unutarnjih organa i neobičnog agresivnog ponašanja te da obolijevaju i ugibaju zbog vode koje piju iz obližnjeg potoka te je angažirao odvjetnika i parnica je završila tek 2017. godine kada je tvrtka pristala isplatiti žrtvama odštetu, ali su nakon toga i dalje nastavili s proizvodnjom teflona (Slabbers, 2020). Nakon što su izgubili parnicu i morali isplatiti odštetu zbog zagađenja okolnog područja, preimenovali su tvrtku u Chemours te su PFAS spojeve koji su se koristili u izradi teflona zamijenili drugom kemikalijom koja također ima štetan utjecaj na ljudsko zdravlje (Slabbers, 2020).

Od svibnja 2019. godine Stockholmskom konvencijom koju je prihvatilo 180 zemalja zabranjuje se proizvodnja i korištenje PFAS spojeva. Kina nije prihvatila zabranu te je nastavila proizvoditi i koristiti PFAS spojeve te se tamo i danas proizvode velike količine takvih spojeva (Slabbers, 2020).

5. Štetno djelovanje PFAS spojeva na ljudsko zdravlje

Štetni učinci PFAS spojeva na zdravlje zabilježeni su kod životinja i ljudi, ali štetni učinci na ljudski organizam još uvijek se istražuju (Bai i Son, 2020). Najviše se PFAS spojeva u ljudski organizam unosi putem vode za piće i kontaminiranom hranom (Meegoda i sur., 2020). PFAS spojevi nalaze se u proizvodima koji su u svakodnevnoj ljudskoj upotrebi kao npr. voda za piće, živim organizmima, proizvodima za kućanstvo i pakiranjima za hranu te zbog svakodnevne upotrebe većina ljudi u Sjedinjenim Američkim Državama bila je izložena nekom obliku PFAS spojeva (Meegoda i sur., 2020). Zbog svoje pokretljivosti i otpornosti, nakupljaju se u vodi za piće, biljkama i zraku, a neki PFAS spojevi mogu biti vrlo pokretni u zraku te to uzrokuje njihovo nakupljanje i transport na velike udaljenosti (Bai i Son 2020). Moguća je i izloženost PFAS spojevima putem udisanja čestica prašine te kontaktom s proizvodima za čišćenje ili proizvodima za osobnu njegu koji sadrže takve spojeve (DeLuca i sur., 2021). Zbog svoje visoke topljivosti većina PFAS spojeva u ljudski organizam ulazi putem vode za piće (Meegoda i sur., 2020).

Brojnim istraživanjima dokazano je kako PFAS spojevi štetno utječu na ljudsko zdravlje te se nakupljaju u ljudskom tijelu (DeLuca i sur., 2021). Nekoliko PFAS spojeva može se bioakumulirati u ljudskom tijelu, životinjama i biljkama, ali samo su rijetki spojevi proučeni i istraženi, ali svi se smatraju otrovnim. Prva istraživanja PFAS spojeva iz 1980.-ih godina dokazala su postojanje PFAS spojeva u krvnom serumu radnika koji su radili u kemijskoj

industriji (Meegoda i sur., 2020). Neki PFAS spojevi se prema REACH konvenciji klasificiraju kao postojani, bioakumulativni i toksični (PBT) te vrlo postojani i vrlo bioakumulativni (vPvB) [1]. Zbog topljivosti u vodi PFAS spojevi različito se ponašaju od drugih organskih tvari pa tako imaju jako tendenciju interakcije s tkivom i serumom posebno proteinom albuminom, koji pridonose njihovoj prisutnosti u jetri i bubrezima te to dovodi do promjena u funkciji bubrega i štitnjače (Meegoda i sur., 2020). Zbog svojih amfifilnih svojstava i preferencijala vežu se za proteine (Meegoda i sur., 2020). PFAS spojevi se smatraju vrlo otrovnim, izuzetno postojanim u okolišu i s velikim potencijalom da se bioakumulira i biomagnificira kroz prehrambeni lanac (Meegoda i sur., 2020). Rezultati *in vivo* i *in vitro* studije su pokazale da PFAS može štetno djelovati na reproduktivne, razvojne, neurološke, imunosne i endokrine sustave te na jetru kod laboratorijskih životinja (Meegoda i sur., 2020). Ljudi su izloženi PFAS-u gutanjem kontaminirane hrane i vode, udisanjem prašine i prijenosu ruku u usta s onečišćenih područja iako su ispitivanja štetnih i toksičnih učinaka na ljude još uvijek je u fazi istraživanja i proučavanja te se ne mogu povezati i dokazati da su pretilost, karcinomi i slabljenje imunološkog sustava kod djece i odrasle populacije u Hrvatskoj povezani s PFAS spojevima (Meegoda i sur., 2020). Rizici po ljudsko zdravlje doveli su do toga da proizvođači u SAD-u ukidaju štetne PFAS spojeve te se teži tome da se i u Europi postupno ukine proizvodnja PFAS-a i smanji njihova upotreba, a njihove su zamjene još uvijek poli ili per-fluorirani spojevi s kraćim lancem ili umetanjem esterske funkcionalne skupine (Meegoda i sur., 2020).

Prema Europskoj konvenciji za okoliš glavni učinci PFAS spojeva na ljudsko zdravlje su bolest štitnjače, povećana razina kolesterola, negativni učinci na reprodukciju i plodnost, imunitoksičnost, oštećenje jetre, rak bubrega i testisa, dok su imunitoksičnost i endokrini učinci zabilježeni samo prilikom izlaganja nekim PFAS spojevima [URL 1].

Istraživanjima je dokazano da su PFOS (perfluorooktan sulfonska kiselina) i PFOA (perfluorooktanska kiselina) spojevi povezani sa slabijim učincima cijepjenja, dok PFOS uzrokuje smanjenu otpornost na infekcije [URL 1]. Također, izloženost takvim spojevima pokazala je još i djelovanje na razvoj kod djece, utjecaj na reproduktivni sustav i depresiju (DeLuca i sur., 2021), dok kod kopnenih i vodenih životinja utječe također na rast, razvoj i reprodukciju [1]. Perfluorooktan sulfonska kiselina (PFOS) nakuplja se u jetri i krvi organizama te molekule ometaju interakcije hormona i proteina u krvi što je jako zabrinjavajuće zbog važnosti tih interakcija (Jones i sur., 2003). Vezivanje PFOS-a na serumske proteine istraženo je procjenom njegove sposobnosti da istiskuje razne steroidne hormone iz specifičnih vezivnih proteina u serumu ptica i riba (Jones i sur., 2003). U istraživanjima je dokazano da

perfluorooktan sulfonska kiselina (PFOS) ima slabu sposobnost istiskivanja estrogena ili testosterona iz proteina koji vežu steroide u serumu šarana, dok se premještanje kortizona u ptičje serume dogodilo pri relativno niskim koncentracijama PFOS-a (Jones i sur., 2003). Istiskivanja kortikosterona povećavalo se s duljinom lanca, a sulfonske kiseline bile su snažnije od karboksilnih kiselina (Jones i sur., 2003). Koncentracije PFOS-a za koje se procjenjuje da uzrokuju takve učinke bile su 320 μM ili veće, što je ekvivalent koncentracijama u serumu većim od 160 mg/L (Jones i sur., 2003). Korištenjem masene spektrometrije i testovima izravnog vezanja *in vitro*, pokazano je da se PFOS snažno veže na goveđi serumski albumin (BSA) u stehiometrijskom omjeru 1:1 te se zaključilo da je PFOS u serumu općenito vezan za albumine (Jones i sur., 2003). Koncentracije PFOS-a na temelju istraživanja koje su potrebne za zasićenje albumina bile bi veće od 50 do 100 mg/L (Jones i sur., 2003). Zbog postojanja mnogih prekursora koji se u okolišu ili u organizmima transformiraju u PFOA ili PFOS postoje zdravstveni ili ekološki regulatorni standardi za dopušten unos takvih spojeva u organizam (Wanninayake, 2021). U tablici 1 može se vidjeti vrijednosti za PFOA I PFOS+PFHxS spojeve koje utječu ili ne utječu na ljudsko zdravlje.

Prema Barlow i suradnicima (2019) i US EPA Američka agencija za zaštitu prirode (2018) koji su proveli istraživanja oralne toksičnosti pokazuju da je jetra osjetljiva na GenX kemikalije, a bubrezi i štitnjača osjetljivi su na PFBS (Brendel i sur., 2018). Također su otkrili su da kratkoročni PFAA nisu samo postojani kao dugolančani, već imaju svojstva sa značajnim sumnjama da su štetniji ili jednako štetni kao dugolančani te se provode istraživanja na kratkolančanim spojevima kako bi se povećala njihova regulacija u okolišu (Wanninayake, 2021). U tijeku su novi propisi za kratkolančani PFAS koji imaju $C \geq 6$ (npr.: PFHxA i PFHxS) te njihov utjecaj na zdravlje ljudi i štetnost za okoliš (Wanninayake, 2021).

Tablica 1. Prikaz koncentracija za PFOA I PFOS+PFHxS spojeve (*Australian Government Department of Health, 2019*)

	Ukupno (PFOS + PFHxS)		PFOA	
	ng	µg	ng	µg
Podnošljiv dnevni unos (ng ili µg/kg bw/day)	20	0,02	160	0,16
Koncentracije kvalitete pitke vode (ng ili µg/L)	70	0,07	560	0,56
Koncentracije kvalitete rekreacijske vode (u bazenima, toplicama i slično) (ng ili µg/L)	2000	2,0	10 000	10

*ng- nanogram, µg- mikrogram, bw- tjelesna masa, day- po danu, L- litra

Prema istraživanju EPA perfluorobutan sulfonske kiseline (PFBS) štetno utječe na ljudsko zdravlje nakon oralnog izlaganja organizma, štetno djeluje na rad štitnjače, reproduktivnih organa i tkiva, na razvoj fetusa i bubrega, a štitnjača je posebno osjetljiva na izloženost tim spojevima (EPA, 2021). Tijekom procjene toksičnosti razvili su kronične i subkronične oralne reference doze (RfD) za PFBS, a to je procjena količine kemikalija koju osoba može svakodnevno unijeti tijekom života (*kronični RfD*) ili manje subkronični koja neće dovesti do štetne posljedice na ljudski organizam (*subchronic RfD*) (EPA, 2021). Subkronična doza za PFBS spojeve iznosi 0,001 mg/kg-dnevno, a kronična doza je 0,0003 mg/kg-dan što dokazuje da je manje štetan od PFOS kojoj Pfd iznosi 0,00002 mg/kg-dan i PFOA kojoj iznosi 0,00002 mg/kg na dan (EPA, 2021).

6. Europski zeleni plan

Europski zeleni plan strategija je Europske Unije koja je predstavljena u prosincu 2019. godine s ciljem postizanja održivog gospodarstva EU [URL 1]. Cilj plana je unaprijediti gospodarstvo kako do 2050. godine ne bi bilo neto stakleničkih plinova te pretvoriti Europu u klimatski neutralan kontinent. Obuhvaća i akcijski plan kojem je cilj obnova bioraznolikosti i smanjenje onečišćenja te kružno gospodarstvo kao i unaprjeđenje iskorištavanja resursa. Europski zeleni plan pokriva sve sektore gospodarstva, posebno promet, energiju, poljoprivredu, industrijska postrojenja poput čelika, cementa, tekstila i kemikalija. Kako bi EU do 2050. postala klimatski neutralna potrebno je djelovanje svih gospodarskih sektora koji će morati: ulagati u tehnologiju prihvatljivu za okoliš, poticati industrije na inovacije, dekarbonizirati energetske sektora, povećati energetske učinkovitosti stambenih objekata, uvesti čišći i zdraviji oblika javnog i privatnog prijevoza i poticati na suradnju s međunarodnim partnerima za poboljšanje standarda okoliša. Kako bi se svi ti ciljevi ostvarili zeleni plan ima oko 20 različitih prijedloga među kojima je i smanjenje emisija CO₂ u EU do 2030. godine od 40 do 55% i uvođenje poreza na ugljik (Claeys i sur., 2019). Europska komisija predstavila je strategiju biološke raznolikosti za 2030. godinu te novu industrijsku strategiju, akcijski plan kružnog gospodarstva, strategiju od polja do stola za održivu hranu i druge prijedloge za Europu bez zagađenja [URL 1]. Usprkos do sadašnjim naporma nije se u svim sektorima uspjelo smanjiti emisije stakleničkih plinova (Claeys i sur., 2019). U prometnom sektoru do sada se nije uspjelo smanjiti emisije stakleničkih plinova te su tamo emisije stakleničkih plinova i dalje su u porastu.

6.1 Strategija o kemikalijama

Kemikalije su bitan dio našeg života i u upotrebi su u svim našim aktivnostima, ključne su za zaštitu ljudskog zdravlja, visoki životni standard i udobnost suvremenog života te se koriste u mnogim sektorima poput zdravstva i stanovanja [URL 2]. Zbog svojih opasnih svojstava koje štetno utječu na ljudsko zdravlje i okoliš, EU izglasala je strategiju o kemikalijama kojoj je cilj zabranjivanje upotrebe opasnih i štetnih kemikalija te korištenje alternativnih sredstava koje svojim korištenjem neće štetiti okolišu [URL 3]. Cilj ove strategije je bolja zaštita zdravlja građana i okoliša te postupno rješavanje zagađenja i prelazak na okoliš bez štetnih i otrovnih tvari [URL 4]. Za ostvarenje ciljeva ove strategije bit će potrebna povećana ulaganja i inovativni kapaciteti kemijske industrije kako bi se osigurale sigurne i održive kemikalije koje će biti prihvatljive za okoliš bez onečišćenja [URL 5]. Očekuje se da će se proizvodnja kemikalija na globalnoj razini do 2030. godine povećati te je zbog toga bitno ostvarenje ovih ciljeva te zabrana upotrebe štetnih i opasnih tvari [URL 3]. Upotreba kemikalija i njihova interakcija sa stresorima

iz okoliša izaziva i degradaciju okoliša i smanjenje biološke raznolikosti te utječe na klimatske promjene, a kako bi se zaustavilo štetno djelovanje mora se brže prijeći na korištenje sigurnijih i održivih kemikalija te zamijeniti opasne kemikalije koje imaju negativan učinak [URL 5]. Takve tvari doprinose smanjenju otpornosti okoliša, što dovodi do brzog pada populacija biljaka i životinja i u konačnici do njihova izumiranja [URL 5]. Zbog odlaganja i obrade otpada unutar EU postoje 2,8 milijuna potencijalno kontaminiranih mjesta što predstavlja opasnost na vodene i kopnene ekosustave i štetno utječe na produktivnost tla [URL 5]. Kako bi se osiguralo provođenje ove strategije i zaustavilo štetno djelovanje kemikalija na okoliš Europska komisija mora se osigurati da se zabrana upotrebe štetnih kemikalija provodi unutar granica EU, ali i van njih [URL 5].

Ova strategija osigurat će potpore za inovacije i korištenja sigurnih i održivih kemikalija, jačanje zaštite ljudskog zdravlja i sigurnog okoliša, jačanje pravnog okvira o kemikalijama te dati primjer dobrog upravljanja kemikalijama na globalnog razini [URL 5]. Provedbom strategije osigurat će se korištenje održivih rješenja u sektorima građevinarstva prilikom korištenja građevinskog materijala, tekstila, baterija, vjetroturbina i obnovljivih izvora energije [URL 5]. Za prelazak na održive i sigurne kemikalije potrebna je veća financijska potpora, savjeti i pomoći malim i srednjim industrijama, jer iako su zakonske i tržišne mjere uspostavljene nije došlo do zamjene štetnih tvari, a veće tvrtke kemijske industrije nailaze na ekonomske i tehničke prepreke [URL 5].

Za ostvarenje čistog kružnog gospodarstva bitno je pronaći alternativnu zamjenu za toksične tvari te povećati proizvodnju i unos sekundarnih sirovina, osigurati da su primarni i sekundarni materijali sigurni, osigurati sigurnost gotovog proizvoda i sigurnost te povjerenje u reciklirane materijale [URL 5]. Financiranje novih inovativnih tehnologija pomoću kojih bi se moglo reciklirati više otpada osobito plastike i tekstila, važno je u doprinosu čistog kružnog gospodarstva [URL 5]. Komisija će u svrhu proizvodnje netoksičnih materijala smanjiti prisustvo zabrinjavajućih tvari u proizvodima, osigurati dostupnost informacija o kemijskim sastavima i sigurnoj upotrebi proizvoda, podržati inovacije koje mogu povećati sigurno recikliranje i smanjiti izvoz otpada i razviti metodologiju za procjenu kemijskog rizika [URL 5].

Potrošači su stalno izloženi kemikalijama koje su prisutne u gotovo svim proizvodima od dječjih igračaka i proizvoda za njegu pa sve do materijala koji dolaze u kontakt s hranom, kozmetike, namještaja i tekstila [URL 5]. Ranjive skupine koje su osjetljive na kemikalije s posebno opasnim svojstvima su djeca, trudnice i osobe starije životne dobi [URL 5]. U

proteklim desetljećima potrošači su sve manje izloženi kancerogenim tvarima zbog zakonske regulative koja je kancerogene tvari zabranila u proizvodima kojim su izložene ranjive skupine ljudi [URL 5]. Ovom strategijom će se osigurati da proizvodi ne sadrže tvari koje uzrokuju rak, genetske mutacije, utječu na endokrini ili reproduktivni sustav kako bi ranjive skupine potrošača, ali i svi ostali bili zaštićeni [URL 5]. Komisija će definirati kriterije u kojima će se moći koristiti štetne tvari samo ako je njihova upotreba nužna za zdravlje, sigurnost ili funkcioniranje društva i ako ne postoje alternativne tvari koje su prihvatljivije za okoliš ili zdravlje [URL 5]. Zaštititi će se radnike koji su izloženi opasnim tvarima, donošenjem novih zakonskih mjera snižavanje graničnih vrijednosti za olovo i azbest [URL 5].

Za okoliš bez kemijskog zagađenja komisija predlaže nove razrede za opasne kemikalije i kriterije za potpuno rješavanje toksičnosti, postojanosti u okolišu, pokretljivosti i bioakumulacije kemikalija. U kategoriju velike zabrinutosti za kemikalije potrebno je svrstati endokrine disruptore, trajne, pokretne, jako otrovne i postojane kemikalije i osigurati dostupnost informacija o tvarima kako bi se omogućila procjena rizika za okoliš [URL 4]. Potrebno je procijeniti utjecaj u farmaceutskoj proizvodnji i upotrebi farmaceutskih proizvoda na okoliš, istraživati i razvijati rješenja za dekontaminaciju u kopnenom i vodenom okruženju te pojačati nadzor kemijskih tvari u hrani kako bi se osigurala zaštita ljudskog zdravlja [URL 5]. EU je izglasala opsežno zakonodavstvo o kemikalijama koje predvide uredbe REACH i uredba o razvrstavanju, označavanju i pakiranju kemijskih tvari i smjesa (CLP eng. *regulation on the classification, labelling and packaging of chemical substances and mixtures*), a čiji je cilj osigurati visoku razinu zaštite zdravlja ljudi i okoliša [URL 5]. Neke skupine kemikalija poput biocida, pesticida, farmaceutskih proizvoda ili kozmetike, obuhvaćene su vlastitim zakonodavstvom [URL 5].

PFAS spojevi zahtijevaju posebnu pozornost, s obzirom na veliki broj slučajeva onečišćenja tla i vode (uključujući vodu za piće) u Europi, ali i globalno. Komisija EU predlaže opsežan skup radnji za rješavanje uporabe i kontaminacije PFAS spojevima [URL 5]. Tim se aktivnostima želi postepeno smanjiti te s vremenom potpuno ukinuti upotreba PFAS spojeva u EU, osima ako njihova upotreba nije nužna za društvo [URL 5]. Komisija EU planira zabraniti sve PFAS spojeve u pjenama za gašenje požara, kao i u drugim proizvodima, dopuštajući njihovu uporabu samo tamo gdje su bitne za društvo, izglasati zakonodavstvu o vodama, održivim proizvodima, hrani, industrijskim emisijama i otpadu bez PFAS spojeva, riješiti probleme PFAS-a na globalnoj razini putem međunarodnih foruma i u bilateralnim političkim dijalozima s trećim zemljama, pružiti financijsku potporu u istraživačkim i inovativnim

programima za identifikaciju i razvoj inovativnih metoda za saniranje PFAS-a u okolišu i proizvodima, financirati istraživanja za sigurne inovacije koje će zamijeniti PFAS spojeva unutar granica EU [URL 5]. Ostalim uredbama i strategijama zelenog plana narednih godina uvest će se pravni zahtjevi o prisutnosti zabrinjavajućih tvari u proizvodima, uključujući PFAS, kroz inicijativu o održivim proizvodima (2021.-2022. godine), riješiti prisutnost PFAS-a u hrani uvođenjem ograničenja u zakonodavstvo o zagađivačima hrane (2022. godine), prijedlog revizije zakonodavstva o industrijskim postrojenjima radi smanjenja ispuštanja i prijenosa zagađivača te emisija i prijavljivanja PFAS -a iz industrijskih postrojenja (2021. godine), prijedlog za rješavanje emisija PFAS -a iz faze otpada, uključujući reviziju zakona o otpadnom mulju (2023. godine), rješavanje PFAS-a na globalnoj razini prema Stockholmskoj i Baselskoj konvenciji (2023.-2024. godine), financijska potpora za inovativna rješenja za saniranje onečišćenja PFAS-om (traje od 2020. godine) i uredbom REACH ograničenje PFAS-a za sve nebitne namjene, uključujući proizvode široke potrošnje (od 2022.-2024. godine) [URL 5].

European Chemicals Agency (ECHA) nema odgovornosti za provedbu REACH i CLP uredbi već se svaka država članica EU-a, Norveška, Island i Lihtenštajn moraju pobrinuti da postoji službeni sustav kontrole te propisati zakone koji određuju kazne za nepoštivanje s odredbama REACH-a [URL 2]. ECHA je domaćin Foruma koji je sastavljen od predstavnika nacionalnih provedbenih tijela koje rade na usklađivanju provedbe propisa REACH, CLP, PIC (eng. *prior informed consent*), POP (eng. *persistent organic pollutants*, postojeane organske onečišćujuće tvari) i biocidnih proizvoda u državama članicama EU -a, Norveškoj, Islandu i Lihtenštajnu [URL 2].

6.1.1 Uredba o razvrstavanju, označavanju i pakiranju kemijskih tvari i smjesa

Uredba o razvrstavanju, označavanju i pakiranju kemijskih tvari i smjesa (CLP) temeljni je dio zakona za identifikaciju i priopćenje o opasnim svojstvima kemikalija [URL 2]. Uredbom CLP izmijenjene su Direktiva o opasnim tvarima (67/548/EEZ (DSD)), Direktiva o opasnim pripravcima (1999/45/EZ (DPD)) i Uredba (EZ) br. 1907/2006 (REACH), te je od 2015. godine jedini zakon na snazi u EU za razvrstavanje i označavanje tvari i smjesa [URL 2]. CLP pravno je obvezujuća uredba u svim državama članicama EU-a i primjenjuje se na sve sektore industrije kojom se od proizvođača, uvoznika ili daljnjih korisnika tvari ili smjesa zahtijeva da na odgovarajući način razvrstaju, označe i zapakiraju svoje opasne kemikalije prije nego što ih stave na tržište [URL 2]. Razvrstavanje i označavanje kemikalija potrebno je zbog toga što proizvođači, uvoznici ili daljnji korisnici tvari ili smjese moraju prikupiti i procijeniti sve postojeće dostupne informacije u vezi s opasnim svojstvima tvari ili smjese, a ako podatci nisu

dostupni bit će potrebno provesti ekotoksikološka i toksikološka ispitivanja koja su u skladu sa zahtjevima REACH uredbe, kako bi se osiguralo da su podaci kvalitetni i pouzdani [URL 2]. Postojeće podatke za određivanje opasnosti kemikalija treba ocijeniti u smislu njihove prikladnosti i kvalitete korištenih ispitivanja [URL 2]. Nakon što se tvari ili smjese proglase opasnim potrebno je o tome obavijestiti druge sudionike opskrbnog lanca te potrošače [URL 2]. CLP ne zahtijeva nova ispitivanja kako bi se utvrdile opasne kemikalije već se koriste sve dostupne informacije, ali ako su iscrpljeni svi drugi načini za dobivanje informacija i ako nisu dostupni podaci odgovarajuće pouzdanosti i kvalitete, mogu se vršiti testiranja u svrhu dobivanja novih informacija u skladu s ispitnim metodama iz članka 13. stavka 3. REACH-a [URL 2]. Testiranje na ljudima i drugim primatima je zabranjeno [URL 2]. Trenutno nikakvi in vitro testovi ne mogu u potpunosti zamijeniti toksikološke studije provedene za učinke opasnih kemikalija na zdravlje ljudi za brojne krajnje točke, uključujući dugotrajnu izloženost ili izloženost tijekom više generacija [URL 2]. Za učinke opasnih kemikalija na ljudsko zdravlje potrebno je prikupiti podatke o načinima izlaganja (oralnim, dermalnim i inhalacijskim) te o oblicima u kojima se takva tvar stavlja na tržište i u kojem se omjeru može koristiti [URL 2].

Za ovu uredbu će se ispitati različite mjere i mogućnosti uvođenja novih klasa opasnosti (kao što su endokrini poremećaji, kao i postojanost, bioakumulacija i toksičnost) i odgovarajuće kriterije razvrstavanja kemikalija. Kao jedan od ciljeva Europskog zelenog plana i Strategije za kemikalije, ova uredba pomoći će u postizanju veće razine zaštite građana i okoliša od opasnih kemikalija. Trenutno se provodi procjena o najprikladnijem načinu provođenja ove uredbe te se putem konzultacija nastoji prikupiti mišljenja građana, institucija i organizacija iz javnog i privatnog sektora o tome kako najbolje izmijeniti CLP uredbu uzimajući u obzir znanstveni i tehnički napredak.

Ispitivanja na životinjama mogu se provoditi samo ako su u skladu sa zahtjevima za zaštitu laboratorijskih životinja (Direktiva 2010/63/EU), ali su razvijene brojne alternativne metode za zamjenu ispitivanja na životinjama, smanjenje broja životinja u testu te poboljšanje postupaka kako bi bili manje bolni ili stresni za životinje na kojima se vrše ispitivanja [URL 2]. ECHA se zalaže za alternativne metode testiranja koje zadovoljavaju sve regulatorne potrebe procjenjujući rizike tvari po zdravlje ljudi i okoliša, a izbjegavajući pritom nepotrebna ispitivanja na životinjama [URL 2].

Za procjenu opasnosti određene kemikalije na okoliš koriste se podaci za klasifikaciju koji se temelje na utvrđivanju krajnjih točaka opasnosti od toksičnosti u tri različite vodene trofičke razine koristeći visoko standardizirane protokole ispitivanja [URL 2]. Kao surogati

koriste se ribe, rakovi, alge ili vodeno bilje koji predstavljaju niz vrsta i svojti unutar svake trofičke razine [URL 2]. Podaci o djelovanju kemikalija na okoliš te razgradnju i bioakumulaciju tvari ili smjese koriste se u kombinaciji s podacima o toksičnosti za određivanje kronične toksičnosti [URL 2].

6.1.2 REACH uredba

REACH uredba ima za cilj poboljšati zaštitu zdravlja ljudi i okoliša boljom i ranijom identifikacijom svojstava kemijskih tvari, a to čini pomoću četiri procesa: registracijom, evaluacijom, autorizacijom i ograničenjem kemikalija [URL 2]. REACH uredba stupila je na snagu od 1. lipnja 2007. godine [URL 6]. Primjenjuje se na sve kemijske tvari, one koje se upotrebljavaju u svakodnevnom životu te one koje se upotrebljavaju samo u industriji te zbog toga REACH utječe na većinu poduzeća [URL 6]. Jedan od ciljeva REACH uredbe je poboljšati inovativnost i konkurentnost tržišta EU [URL 6]. Zbog REACH uredbe proizvođači i uvoznici moraju prikupiti podatke o svojstvima kemijskih tvari u svojim proizvodima, što omogućuje sigurno rukovanje proizvodima, te moraju registrirati podatke u središnjoj bazi podataka u Europskoj agenciji za kemikalije (ECHA) u Helsinkiju [URL 2]. Europska agencija za kemikalije središnja je točka REACH uredbe koja upravlja bazama podataka potrebnim za rad sustava, koordinira dubinsku procjenu sumnjivih kemikalija i gradi javnu bazu podataka u kojoj potrošači i stručnjaci mogu pronaći informacije o opasnostima i štetnostima određene kemikalije [URL 2]. Tijela i znanstveni odbori Europske agencije za kemikalije moraju se pobrinuti i na adekvatan način zbrinuti opasne tvari [URL 6]. REACH se zalaže za alternativne kemikalije koje bi zamijenile kemikalije koje izazivaju veliku zabrinutost [URL 2]. Jedan od glavnih razloga za usvajanje REACH uredbe je veliki broj tvari koji se proizvodi i stavlja na tržište u Europi, ponekad u vrlo velikim količinama, a nema dovoljno dostupnih informacija o opasnostima koje predstavljaju za zdravlje ljudi i okoliš [URL 6]. REACH uredbom utječe se na široki spektar poduzeća, ali i na proizvođače koji proizvode vlastite kemikalije te na uvoznike, ako nešto kupuju izvan granica EU [URL 6]. Poduzeća koja posluju izvan granica EU nisu dužni poštovati obveze REACH uredbe, čak i ako izvoze svoje proizvode na carinsko područje Europske unije [URL 6]. REACH uredbom smanjuje se broj nepotrebnih pokusa na životinjama koja se provode samo u slučaju krajnje nužde kako bi se saznalo više o pojedinim kemikalijama [URL 2]. Poduzeća moraju razmotriti sva moguća alternativna rješenja prije nego se odluče provesti ispitivanja na kralježnjacima [URL 2].

Identifikacija tvari omogućuje utvrđivanje identiteta, učinkovita i ispravna priprema za registraciju kemijskih tvari te je identifikacija preduvjet za većinu postupaka u skladu s

REACH, CLP, i uredbom o biocidima [URL 7]. Identifikacijom se omogućuje razmjenu informacija kako bi se spriječila nepotrebna ispitivanja na životinjama te dodatni troškovi, upotreba ispitanih podataka među poduzećima te procjena je li tvar uvrštena na popis za autorizaciju, popis za uvođenje ograničenja ili ima usklađeno razvrstavanje i označavanje [URL 7]. Identitet kemijskih tvari opisuje se nazivom, brojem (npr. EZ broj 200-753-7) i kemijskim sastavom koji se utvrđuje kemijskim analizama [URL 7].

Procesom registracije kemijskih tvari prikupljaju se podaci o opasnosti, procjene o riziku koje ta tvar može predstavljati te načinu kontrole rizika [8]. Poduzeća su odgovorna za prikupljanje informacija o tvarima koje koriste u svojim proizvodima ili tvari koje proizvode te poduzeća moraju procijeniti opasnost i potencijalne rizike koje te tvari predstavljaju [URL 8]. Takve informacije se dostavljaju ECHA i putem registracijskog dosjea koji sadrži podatke o opasnosti tvari radi se procjena rizika [URL 8]. Registracijom se kontroliraju pojedinačne tvari, tvari koje su sadržane u smjesama i tvari koje se nalaze u proizvodima [URL 8]. Za registraciju je bitno da se jedna registracija obavlja samo za jednu tvar, a to znači da proizvođači i uvoznici koji koriste istu tvar u svojim proizvodima moraju zajednički podnijeti registraciju [URL 8]. Proizvođači i uvoznici tvari dužni su poslati upit ECHA-i te registrirati tvari prije nego krenu s proizvodnjom ili uvozom [URL 8]. Podnositelji registracije moraju dati točne informacije o unutarnjim svojstvima tvari te takve informacije moraju razmjenjivati na pravedan, transparentan i nediskriminirajući način, a to se posebno odnosi na informacije o provedbi ispitivanja na kralježnjacima [URL 8]. Pravilnom razmjenom podataka mogu se smanjiti nepotrebna ispitivanja i smanjiti troškovi ispitivanja kemikalija [URL 8].

Procesom evaluacije ECHA i države članice koje predstavljaju nadležna tijela evaluiraju dobivene informacije koje podnose poduzeća ili pojedinci zbog ispitivanja kvalitete registracijskih dosjea, a sve zbog utvrđenja rizika te tvari za zdravlje ljudi ili okoliša [URL 9]. Evaluacija je usmjerena na tri procesa: razmatranje prijedloga ispitivanja koje je podnio podnositelj registracije, provjeru usklađenosti dosjea koje je podnio podnositelj registracije i evaluaciju tvari [URL 9]. Nakon završetka procesa evaluacije mogu se zatražiti dodatne informacije o tvari od podnositelja zahtjeva [URL 9]. Ako se smatra da neka tvar predstavlja rizik, države članice koje provode evaluaciju mogu nastaviti dalje provoditi mjere evaluacije i ispitivati tu tvar te se takva tvar može svrstati u neku od sljedećih kategorija: identifikacija tvari kao kancerogene, mutagene ili štetan utjecaj na reproduktivni sustav, štetni utjecaj na respiratorni sustav, identifikacija tvari kao tvari posebno zabrinjavajućih svojstava (SVHC), identifikacija tvari kao ograničavanja uporabe tvari [URL 9]. Tvari koje se primjenjuju izvan

područja primjene REACH uredbe, moraju imati prijedlog granica izloženosti na radnom mjestu diljem Europske unije, nacionalne mjere ili dobrovoljne industrijske mjere [URL 9].

Postupkom autorizacije ili odobravanja tvari osigurava se postupna zamjena SVHC tvari manje opasnim tvarima ili tehnologijama [URL 10]. Autorizacija započinje kada država članica ili ECHA predloži da se tvar identificira kao SVHC, a to su tvari koje: ispunjavaju kriterije prema kojima se tvari razvrstavaju kao karcinogene, mutagene ili reproduktivno toksične tvari (CMR) kategorije 1A ili 1B, u skladu s uredbom o razvrstavanju, označavanju i pakiranju tvari i smjesa (CLP uredba), tvari koje su postojane, bioakumulativne i otrovne (PBT) ili vrlo postojane i vrlo bioakumulativne (vPvB), u skladu s Prilogom XIII. REACH uredbe i tvari koje su jednako zabrinjavajuće kao CMR ili PBT/vPvB tvar [URL 10]. Nakon 45-dnevnog savjetovanja i postupka identifikacije tvari koje su identificirane kao SVHC uvrštavaju se na popis predloženih tvari i dobavljačima se odmah nameću obveze kao što su: dostavljanje sigurnosno-tehničkog lista, priopćavanje o sigurnoj uporabi tvari, odgovaranje na zahtjeve potrošača u roku od 45 dana i izvještavanje ECHA, ako proizvod koji se proizvodi sadržava SVHC u količinama većima od jedne tone godišnje po proizvođaču/uvozniku i ako je u tim proizvodima tvar prisutna u koncentraciji većoj od 0,1% masenog udjela [URL 10]. Tvar koja je predložena kao SVHC objavljuje se u registar te se sastoji od dva dijela u kojem se u prvom dijelu navode podaci i obrazloženje za identificiranje tvari kao SVHC, a u drugom dijelu se nalaze informacije o količinama na tržištu EU, uporabama i mogućim alternativnim tvarima [URL 10].

Postupak ograničenja količine tvari instrument je za zaštitu zdravlja ljudi i okoliša od rizika koje predstavljaju opasne kemikalije [URL 11]. Ovim procesom se ograničava upotreba tvari kako bi se ograničila ili zabranila proizvodnja, stavljanje na tržište (uključujući uvoz) ili uporaba neke tvari, ali se njima može nametnuti bilo kakav relevantan uvjet, kao što je zahtijevanje tehničkih mjera ili određenih oznaka [URL 11]. Ograničavanje se može primijeniti na tvar zasebno ili tvari u smjesi ili proizvodu, a to uključuje i one tvari koje nije potrebno registrirati npr. tvari koje su proizvedene ili uvezene u količini manjoj od jedne tone godišnje ili određeni polimeri [URL 11]. postupak ograničenja mogu pokrenuti države članice ili ECHA, ako određena tvar predstavlja zabrinutost za ljudsko zdravlje ili okoliš [URL 11]. Poduzeća moraju postupati s ograničenjima nakon njihova donošenja te su države članice odgovorne za provedbu ograničenja [URL 11].

6.1.3 Nanomaterijali

Nanomaterijali su kemijske tvari ili materijali koji su sastavljeni od čestica veličine od 1 do 100 nanometara u barem jednoj dimenziji [URL 12]. Na tržištu EU nanomaterijali su prisutni u proizvodima za svakodnevnu upotrebu poput baterija, premaza, antibakterijske odjeće i kozmetičkih proizvoda [URL 12]. Nanomaterijali mogu predstavljati rizik za ljudsko zdravlje i okoliš te je zbog toga važno ispravno procijeniti njihovu upotrebu i odgovarajuću kontrolu svih rizika [URL 12].

Nanomaterijali su obuhvaćeni postojećom definicijom tvari iz REACH i CLP uredbi te se primjenjuju odredbe iz obje uredbe [URL 12]. Europska komisija je 2011. objavila preporuku za definiciju nanomaterijala te se ta definicija koristi u različitim europskim propisima, uključujući REACH i CLP uredbu, kako bi se uskladio način definiranja nanomaterijala u različitim pravnim okvirima [URL 12]. Za poduzeća koja se bave proizvodnjom nanooblika primjenjuje se zakonski zahtjevi u skladu s REACH uredbom koji su stupili na snagu 1. siječnja 2020. godine, a te zakonske obveze su: karakterizacija nanooblika ili skupova nanooblika obuhvaćenih registracijom, procjena kemijske sigurnosti, zahtjevi obavješćivanja za potrebe registracije i obveze daljnjih korisnika [URL 12]. ECHA provodi svoje zadaće u pogledu nanooblika u sklopu različitih postupaka koji su određeni REACH uredbom (npr. registracija, evaluacija, autorizacija i ograničavanje) kao i CLP uredbom (npr. razvrstavanje i označavanje tvari) te je zbog toga ECHA 2011. godine povećala svoju aktivnost u pogledu nanomaterijala te izradila nove smjernice i upute, povećala svoje kapacitete i poboljšala razmjenu iskustava [URL 12].

6.1.4 Endokrini disruptori

Izlaganje opasnim kemikalijama mogu na različite načine ugroziti ljudsko zdravlje poput uzrokovanja raka, štetno djelovanje na imunosni, endokrini, kardiovaskularni, respiratorni i spolni sustav, slabe ljudsku sposobnost reagiranja na cjepivo i povećavaju ranjivost na bolesti [URL 3]. Takve tvari umjetno su stvorene i mogu se pronaći u različitim proizvodima koji su u svakodnevnoj upotrebi poput plastičnih boca, spremnika za hranu, pesticida, metala, deterdženata, igraćaka, aditivima ili u kozmetičkim proizvodima, a štetno djeluju na endokrini sustav i ometaju prirodne hormonske sustave, a njihovi učinci na zdravlje vidljivi su dugo vremena [URL 4]. Endokrinim disruptorima smatraju se farmaceutski proizvodi koji su namijenjeni za hormonsku aktivnost poput kontracepcijskih pilula i tretmani za karcinome koji

imaju hormonalnu regulaciju, pesticidi poput DDT-a i drugih kloriranih spojeva, kemikalije u potrošačkim ili medicinskim proizvodima poput aditiva za plastiku [URL 3].

Hormoni djeluju tako da reguliraju rast, razvoj, reprodukciju, metabolizam, imunitet i ponašanje [URL 4]. Endokrinim disruptorima ljudi se izlažu putem vode, hrane, udisanjem čestica plina ili kontaktom preko kože [URL 4]. Izlaganje tvarima koje utječu na rad endokrinog sustava pod posebnim je proučavanjem, jer su to tvari koje uzrokuju bolesti hormonalnog sustava, a upotreba takvih tvari je u porastu što predstavlja problem za zdravlje ljudi, ali i divljih životinja [URL 3]. Hormoni kontroliraju rad mozga, a izlaganje takvim tvarima tijekom trudnoće može dovesti do poremećaja tijekom fetalnog razvoja i nepovratnog oštećenja [URL 3]. Primjer tvari koje štete radu endokrinog sustava je izlaganje dietilstilbestrol (DES) sintetički estrogen koji se prepisivao 1950-ih i 1960-ih godina trudnicama za prevenciju spontanog pobačaja te je utvrđeno da su neka djeca koja su bila izložena takvom spoju u fetalnoj dobi razvila poremećaje u razvoju te da su djevojčice razvile neobičan oblik vaginalnog karcinoma kada su došle u pubertet [URL 4]. Kao posljedica toga DES je 1970-ih zabranjen za korištenje [URL 4]. Utjecaj endokrinih disruptora vidljiv je u nekim zemljama na Zapadu i onima koje usvajaju zapadnjačke načine života, a to su učestalost pojavljivanja raka povezanih s hormonima kod žena raka dojke i jajnika, dok kod muškaraca raka testisa i prostate te djeca koja su rođena u zagađenom okruženju imaju oštećenja inteligencije i pamćenja [URL 4].

U prirodi je dokazano da endokrini disruptori uzrokuju abnormalnosti i smanjenje reproduktivne sposobnosti te da uzrokuju deformacije kosti, djeluju na imunitet i ponašanje kod nekih životinjskih vrsta [URL 4]. Slab reproduktivni uspjeh, poremećaj u ponašanju i abnormalnost kljuna i kosti zabilježeni su tijekom godina kod ptica koje su boravile u okruženjima koja su bila kontaminirana visokom razinom DDT-a [URL 4]. Ostali štetni učinci kemikalija koji nisu direktno povezani s njihovim djelovanjem su oštećenje reprodukcije ili abnormalnost kod kitova, tuljana i polarnih medvjeda, deformacija kosti kod žaba i oštećenje imunskog sustava kod tuljana [URL 3].

Europski parlament 1998. godine usvojio je rezoluciju i izrazio svoju zabrinutost zbog djelovanja endokrinih disruptora. Cilj takve rezolucije je bio da se poboljša zakonodavni okvir te da se pomoću istraživanja informira javnost o štetnim djelovanjima takvih tvari [URL 3]. Znanstveni odbor za toksičnost, ekotoksičnost i okoliš 1999. godine objavio je izvješće štetnog djelovanja na zdravlje ljudi i divljih životinja te je tim izvješćem ukazao na globalni problem za divlje životinje koji uzrokuje oštećenje reproduktivnog sustava što utječe na lokalne i populacijske promjene u okolišu [URL 3]. Europska komisija izglasala je novu strategiju naziva

strategija zajednice za endkrine poremećaje (COM) 1999. godine kojom stavlja na popis niz supstanci za koje se sumnja da ometaju rad endokrinog sustava [URL 3]. U lipnju 2001. godine Europska komisija je usvojila strategiju COM koja pokriva vremensko razdoblje od 1999.-2001. godine, a u listopadu 2004. godine je objavljen radni dokument o provedbi strategije koji se naziva SEC i pokriva vremensko razdoblje od 2001.-2003. godine [URL 3]. Važan događaj bio je usvajanje uredbe o registraciji, procjeni, odobrenju i ograničavanju kemikalija (REACH) koja je usvojena u prosincu 2006. godine kojom se utvrđuju standardi kvalitete okoliša za prioritetne tvari prema Okvirnoj direktivi o vodama (2006) ili prijedlog uredbe o reviziji Direktive 91/414 / EZ o sredstvima za zaštitu bilja (2006) [URL 3]. U studenom 2007. godine objavljen je treći dokument o provedbi i napretku strategije pod nazivom SEC koji obuhvaća vremenski period od 2004-2006. godine, a u kolovozu 2011. godine provedeno je četvrto izvješće o strategiji [URL 3]. U sklopu zelenog plana donesena je strategija o kemikalijama kojoj je cilj usvajanje preventivnog generičkog pristupa upravljanja rizicima kako bi se izbjegla i zabranila upotreba tvari koje utječu štetno na rad endokrini sustav potrošača [URL 3]. Zbog toga je predložena pravn obvezujuća identifikacija opasnih endokrinih tvari kako bi se osiguralo da takve tvari budu zabranjene u potrošačkim proizvodima i kako bi se pojačala zaštita radnika [URL 3]. Uvedene su zakonodavne obveze koje su usmjerene na postepeno ukidanje tvari koje štetno djeluju na endokrini sustav, a koje se nalaze u vodi, kemijskoj industriji te sredstvima za zaštitu bilja [URL 4].

7. Metode uklanjanja PFAS spojeva iz okoliša

PFAS spojevi su postojani u okolišu i teško ih je ukloniti iz onečišćenog okoliša. Zbog zabrinutosti i štetnog toksičnog djelovanja na ljudsko i životinjsko zdravlje povećala se sanacija onečišćenog okoliša takvim spojevima. Konvencionalni procesi pročišćavanja voda nisu uspješni u sanaciji PFAS spojeva, a novoistražene metode koje su učinkovite u sanaciji okoliša su iznimno skupe zbog visokih ulagačkih ili operativnih troškova te zbog toga što zahtijevaju velike količine energije (Wanninayake, 2021). Većina metoda uklanjanja i odvajanja PFAS spojeva ima svoja ograničenja u primjeni na terenu, dok su biološke metode uklanjanja PFAS spojeva iz okoliša ograničene i smatraju se neodrživim (Wanninayake, 2021). Glavni problem u sanaciji PFAS spojeva je to što ih je teško rastaviti na njihove građevne elemente (Ross i sur., 2018).

Usavršavanje metoda poput elektrokemijskih, sonokemijskih, naprednih oksidacijskih procesa (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOP-s) i plazma zajedno s novim hibridnim tehnikama uspješne su u uklanjanju PFAS spojeva i pokazuju dobre rezultate za dugi lanac tih

spojeva, ali i za neke kratkolančane i izuzetno postojeane perfluoroalkilne kiseline (PFAA) (Wanninayake, 2021).

Mueller i Yingling (2018) u svom istraživanju proučavali su različite čimbenike koji utječu na odabir procesa za sanaciju PFAS –a na terenu. To ovisi o karakteristikama mjesta, karakteristike PFAS -a, promjene u PFAS-u i svojstva. Karakteristike mjesta ovise o prirodi izvora, putevima otpuštanja, zahvaćenim receptorima te sudbinu i transportu u okolišu (Mueller i Yingling, 2018). Karakteristike PFAS-a su ionsko stanje, tip ionske skupine (sulfonska ili karboksilna), lipo i hidrofobnost, reaktivnost alkilne skupine, veličina molekula i struktura, koeficijent raspodjele, topljivost, hlapljivost i kiselost (Mueller i Yingling, 2018). Ostali faktori su promjene koje su nastale u PFAS –ima, kemijska i fizikalna svojstva zbog prirodnih procesa ili procesa sanacije u prisutnosti drugih zagađivača, poput kloriranih otapala i naftnih ugljikovodika koji mogu utjecati na distribuciju PFAS-a i mobilnost u podzemnim vodama (Mueller i Yingling, 2018). Još jedan od važnih faktora prilikom odabira metode za uklanjanje PFAS spojeva je prihvaćanje zajednice, jer ovisi o cijeni sanacije, razini čišćenja, zaostaloj zagađenosti i riziku za okoliš i zdravlje ljudi (Mueller i Yingling, 2018).

Perfluoralkilne tvari sastoje se od anionskih, kationskih i zwitter ionskih vrsta koje različito komuniciraju s tlom i vodom i zbog toga je teško ukloniti PFAS iz okoliša i potpuno razbiti PFAS-ove na njihove roditeljske elemente i to je to jedno od glavnih ograničenja u trenutno dostupnim metodama u sanaciji PFAS-a (Ross i sur., 2018.). Većina tehnologija za pročišćavanja voda uključuje adsorpciju prijenosom PFAS -i iz tekuće u čvrsto stanje, što tada mora biti zbrinuto ili se regenerirati (Wanninayake, 2021).

Iako danas postoji više od 4700 spojeva PFAS-a širom svijeta, PFAA su najstabilnija skupina PFAS spojeva (Wanninayake, 2021). Iako su polifluorirani prekursori, u konačnici se pretvaraju u iznimno postojani PFAA, koji ne pokazuju znakove biorazgradnje (Wanninayake, 2021). Trenutno postojeće tehnologije sanacije podzemnih voda koje obično uključuju vađenje i *ex-situ* saniranje, jer potencijalno postoji vrlo malo ili uopće nema do sada dostupne uspješne tehnologije koje bi uklonile PFAS spojeve u *in-situ* uvjetima (Wanninayake, 2021). Većina istraživanja u svojim studijama razmatrala je samo PFOS i PFOA spojeve, dok drugi PFAS spojevi razmatrani su rijetko, ostavljajući značajan nedostatak znanja u tehnologijama za pročišćavanje vode za širi raspon PFAS-a i njihovih prekursora (Wanninayake, 2021). Većina tehnologija za pročišćavanja vode uključuje adsorpciju prijenosom PFAS-a iz tekuće u čvrsto stanje, što se nakon toga mora zbrinuti ili regenerirati (Wanninayake, 2021). U različitim istraživanjima identificirana je ograničena tehnologija koja može ukloniti i uništiti PFAS

spojeve, ali to omogućuje razvoj učinkovitijih i održivijih rješenja sanacije kako se sve veći broj PFAS-a regulira (Wanninayake, 2021).

7.1 Uklanjanje i uništavanje PFAS spojeva iz vode

Dostupne su različite metode za uklanjanje PFAS spojeva iz vode te one uključuju dva glavna procesa: proces odvajanja i proces uništavanja (Wanninayake, 2021).

Procesi odvajanja PFAS spojeva uključuju konvencionalne tehnike flokulacije i koagulacije, taloženja i filtriranja, sorpcijske tehnologije, kao što je uporaba aktiviranog ugljika i biomaterijala, minerala, ionsko izmjenjivačke smole ili polimera, nanomaterijala te frakcioniranje pjene i ozofrakcioniranje (Merino i sur., 2016), membranske tehnologije uključujući nanofiltraciju i obrnutu osmozu (Wanninayake, 2021).

Procesi uništavanja PFAS spojeva uključuju naprednu oksidaciju (tj. kemijske, elektrokemijske i fotokemijske) (Anumol i sur., 2016) ultrazvuk i biološku sanaciju (Wanninayake, 2021). Također postoje nove hibridne tehnike i plazma tehnologije koje su dostupne za uništavanje PFAS spojeva (Wanninayake, 2021).

Tehnika odvajanja koja služi za sanaciju različitih zagađivača iz vode predstavlja izazov za uklanjanje PFAS spojeva (Wanninayake, 2021). Tehnika uništenja uspješna je za onečišćivače koji su podložni biorazgradnji, a razgradnja PFAS spojeva je veliki izazov zbog njihove nemogućnosti za biološku razgradnju u njihove postojanosti (Wanninayake, 2021).

Novе tehnologije sanacije PFAS spojeva razvijaju se iz već postojećih tehnologija koje se koriste za sanacije drugih zagađivača, ali zbog kemijskih svojstava PFAS spojeva i njihove topljivosti u vodi potrebno je pažljivo razmatranje i razvoj novih inovativnih tehnologija za njihovu sanaciju (Wanninayake, 2021). Od dostupnih metoda poput biološke sanacije, konvencionalne tehnike i frakcioniranje pjene u *in situ* uvjetima, nisu se pokazale uspješne u sanaciji PFAS-a (Wanninayake, 2021).

Konvencionalne metode pročišćavanja vode uobičajeno se koriste u svim tehnologijama za pročišćavanje pitke vode, a sastoji se od 4 koraka koji uključuju koagulaciju, flokulaciju, taloženje i filtriranje (Wanninayake, 2021). Takva metoda nije učinkovita prilikom sanacije PFAS spojeva iz vode (Horst i sur., 2018; Ross i sur., 2018).

Dostupne metode za uklanjanje PFAS spojeva iz vode imaju svoje negativne strane poput velike potrebe za energijom, niske stope uklanjanja spojeva iz vode na terenu, visokim kapitalnim troškovima i zahtijevaju tehnologije uništavanja pri odvajanju ili prijenosu

zagađivača iz tekuće u krutu fazu (España i sur., 2015). Stoga će se razvijati nove metode koje će u budućnosti za sanaciju podzemnih voda uključivati *ex situ* tretmane, jer uspješne metode za *in situ* sanaciju teško će se pronaći (Ross i sur., 2018). Tehnike kao što su sonoliza, elektrokemijska metoda, napredna oksidacija i redukcija, fotoliza koja uključuje gljivične enzime se i dalje istražuju i razvijaju (Ross i sur., 2018).

Uništavanje PFAS spojeva iz vode ovisi o njegovoj biorazgradivosti i/ili oksidacijskom/redukcijskom potencijalu, a prirodna degradacija PFAS-ova veliki je izazov zbog iznimne postojanosti tih spojeva s malim ili nikakvim potencijalom za biorazgradnju. (Wanninayake, 2021.). Uobičajeno se koristi tehnika odvajanja PFAS -a i drugih zagađivača koja uključuje adsorpciju pomoću različitih adsorbenata na bazi ugljika. Tehnike uništavanja za te adsorbense uključuju ili odbacivanje iscrpljenih adsorpcijskih materijala izvan mjesta zagađenja ili regeneraciju tih materijala (Wanninayake, 2021). Ross i suradnici (2018) su u svom članku raspravljali o različitim metodama uništenja PFAS spojeva uključujući spaljivanje, uništavanje mikroba, kemijsku oksidaciju i redukciju, elektrokemijsku oksidaciju i sonolizu, dok su Nzeribe i sur. (2019) i Stylianou i sur. (2015) i Vo i sur. (2020) raspravljali o naprednijim tehnikama kao što su plazma tehnologija, fotokemijska oksidacija i hibridne tehnike uz ostale napredne procese.

Odabir tehnologije obrade vode ovisi o uvjetima koji su specifični za tu lokaciju, uključujući koncentracije PFAS-a, kvalitetu vode, ciljeve sanacije i hidrogeologiju (Wanninayake, 2021). Jednostavane konvencionalne kemijske/fizikalne i biološke tehnologije pročišćavanja vode kao i napredne tehnike sorpcije i filtracije ne pružaju učinkovita i održiva rješenja za uklanjanje i uništavanje PFAS spojeva (Wanninayake, 2021). Napredna oksidacija i kemijska oksidacija pokazala se dobrom metodom za uništenje i uklanjanje PFAA, ali postoje zabrinutosti zbog stvaranja kraćih lanac PFAA nakon primjene takve tehnologije (Wanninayake, 2021). Iako je netermalna plazma nova tehnika s ograničenih studija, to je jedna od učinkovitih tehnika za razgradnju PFAS-a, ali je ograničena zbog značajno visokih troškova i visoke potrošnje energije (Wanninayake, 2021).

Kombinacija dvije ili više (hibridnih) tehnika može biti učinkovitija od jedne same tehnike (Wanninayake, 2021). Napredne hibridne tehnike pružaju dokaze o njihovoj sposobnosti uklanjanja PFAS spojeva iz okoliša uz manje troškove i energetski učinkovitije, čime se poboljšava održivost (Wanninayake, 2021).

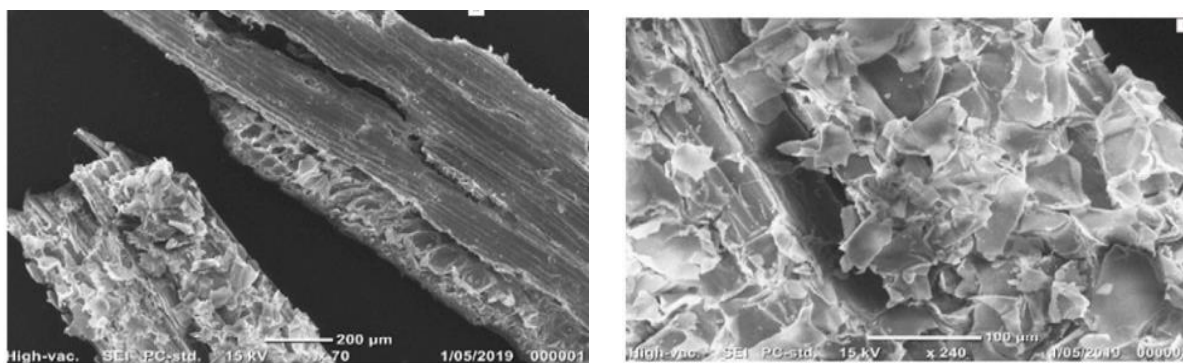
7.1.1 Adsorpcija

Adsorpcija je učinkovita metoda za odvajanje PFAS spojeva iz vode (Wanninayake, 2021.). Pozitivne strane ove metode su isplativost, ekološka prihvatljivost, visoka učinkovitost, jednostavnost dizajna, jednostavnost prilikom rada i nije osjetljiva na otrovne tvari (Du i sur., 2014). U svom istraživanju Du i sur. (2014) opsežno su raspravljali o adsorpcijskom ponašanju i mehanizmu PFAS spojeva na razne adsorbente te su autori otkrili da na adsorpcijski kapacitet uglavnom dominiraju svojstva sorbenta, poput strukture pora i površine funkcionalne skupine, povećanje veličine pora, smanjenje djelomične veličine i hidrofobnost aktivnog ugljena uvelike povećava adsorpcijski kapacitet. Na adsorpcijsko ponašanje utječe i pH otopine, početna količina onečišćujućih tvari i svojstva adsorbata (tj. PFOA i PFOS) i adsorbent (AC-aktivni ugljen, GAC- granulirani aktivni ugljen itd.) te njihove karakteristike, doziranje, brzinu miješanja i temperaturu, a od toga je pH najvažniji parametar (Omo-Okoro i sur.,2018; Darlington i sur., 2019.; Du i sur., 2014.). pH otopine može promijeniti površinski naboj adsorbenta (Wanninayake, 2021). Viši pH mijenja adsorbentu površinski naboj čineći ga više ili manje negativnim te uzrokuje jače elektrostatično odbijanje ili slabu privlačnosti s anionskim PFC-ovima (Du i sur., 2014). Mehanizam adsorpcije PFAS-a određen je interakcijama koje uključuju elektrostatičku interakciju, hidrofobne učinke, π - π vezama, vodikovm vezama, ionskim izmjenama i van der Waalsovim silama (Du i sur., 2014).

Adsorpcijska metoda je često u upotrebi i široko je rasprostranjena njezina primjena u *ex-situ* uvjetima uklanjanja PFAS spojeva pomoću aktivnog ugljena (u granulama ili u prahu) ionsko izmjenjivačke smole ili polimera i neke metode koje koriste nekoliko drugih prirodnih adsorbenata (Wanninayake, 2021). Ova tehnika koncentrira PFAS iz tekuće faze u čvrstu fazu što zahtijeva odgovarajući pristup za tretiranje ili uklanjanje istrošenog materijala adsorbensa (Wanninayake, 2021). Taj proces uklanjanja istrošenog materijala uključuje transport, skladištenje i učinkovito uništavanje adsorbiranih PFAS -a bilo regeneracijom ili odbacivanjem potrošenog adsorbenta. To je veliki nedostatak ove metode zbog visokih troškova rada i održavanja, visoke potrošnje energije za regeneraciju ili zamjenu nakon čega je potrebno gospodariti otpadom te je potreban tretman tog otpada (Wanninayake, 2021).

Upotreba prirodnih adsorbenata kao što su biomaterijali i minerali su odlična zamjena zbog svoje velike brojnosti, niskih troškova te ekološke održivosti, ali i oni imaju ograničenja zbog potrošnje energije koja se koristi za odlaganje izvan lokacije i spaljivanja nakon jednog korištenja ili regeneracije (Wanninayake, 2021). Autor Zhang i sur. (2019a) u svom istraživanju sugeriraju da bio-adsorbenti imaju veliki potencijal za isplativo i učinkovito uklanjanje PFAS

spojeva. Zaostala vlakna od šećerne trske, koji je jedan od uobičajenih proizvoda prilikom proizvodnje u industriji šećera, koji služi kao biomaterijal bio on prirodni ili modificirani, smatra se jeftinim bio-sorbentni materijalom za uklanjanje teških metala i bojila u vodi i u otpadnim vodama i ukazuje na njihovu primjenu za uklanjanje PFAS-a iz vode (Gorgulho i sur.,2018.; Khoo i sur., 2018). Prikaz malča od šećerne trske vidljiv je na slici 5 pod manjim i većim povećanjem. Zbog porozne strukture šećerne trske zajedno s adsorpcijskim karakteristikama, moglo bi biti učinkovito i jeftinije rješenje za uklanjanje širokog spektra onečišćujućih tvari, koje uključuju i PFAS spojeve koji ulaze u vodna tijela otjecanjem oborinskih voda, a moglo bi služiti i kao barijera za zaštitu od daljnjeg onečišćenja podzemnih voda u blizini zagađenih mjesta PFAS spojevima poput zračnih luke i mjesta za obuku za gašenje požara (Wanninayake, 2021). Otpadni materijali od usjeva poput otpada od šećerne trske, kukuruznog klipa i slame od riže dobri su adsorbensi te imaju sposobnost sagorijevanja na zraku između 160 i 200 °C i proizvodnji i stvaranju mekog pepela (Omo-Okoro i sur., 2018). Zbog tih sposobnosti korištenje takvih adsorbenata došlo bi do uštede energije međutim defluoriranje/potpuna mineralizacija PFAS-a može biti a problem pri nižim temperaturama (Wanninayake, 2021.).



A prikaz šećerne trske pod manjim povećanjem

B Prikaz šećerne trske pod većim povećanjem

Slika 5: Prikaz malča od šećerne trske

(Izvor: Gorgulho i sur., 2018)

Asku (2005) pisao je o tome kako je mikrobn adsorpcija odlična alternativa ili nadopuna za sadašnje postupke tretiranja organskih proizvoda i uklanjanje zagađivača iz otpadnih voda. Autor Huang i sur. (2011) provodili su istraživanja koja koriste ugljikohidrate od životinjskih kostiju koji su dobar izvor dostupnih velikih količina otpadne hrane i aktivacija kalijeveg hidroksida dodatno pretvara koštani ugljik u adsorpcijski materijal s vrhunskim elektrokemijskim svojstvima. S obzirom na njegova elektrokemijska svojstva s velikom površinom (2157 m²/g) i velikog volumena pora (2,26 cm³/g) (Huang i sur., 2011), aktivirani

koštani ugljen bio bi dobar adsorbent za uklanjanje PFAS-a kombiniranim metodama adsorpcijom i elektrokemijskom tehnologijom uništenja. Omo-Okoro i sur. (2018) istraživali su o primjeni poljoprivrednog otpada koji jekorisni prekursorski materijal za adsorpciju PFAS -a u vodi kao što su kora drveta, piljevina, ljuške oraha, otpadi od usjeva i biljaka, hitozan (kemijski spoj) škrob i celulozna vlakna usjeva i biljaka. Neki od tih materijala koriste se za pripremu aktiviranog ugljena, dok se drugi materijali izravno koriste za adsorpciju organskih tvari, kao što su bojila, fenoli i pesticide iz vodenih medija (Wanninayake, 2021).

Kaur i sur. (2018) koristili su bagase (zaostala vlakna od šećerne trske) i bambus da adsorbiraju hidrolizirane boje iz tekstilnih otpadnih voda i industrijskog otpada. Oba otpadna materijala sastoje se od celuloze, hemiceluloze i lignina (preko 90%) i imaju bolji kapacitet adsorpcije za kemikalije koje bi mogle stvoriti moguće adsorpcijske materijale za PFAS. Prema Carrott i Carrott (2007), lignin je dobar prirodni adsorbent koji se koristi za uklanjanje metala, bojila, žučnih kiselina, kolesterola, tenzida, pesticida i fenola međutim još nije dovoljno istraženo uklanjanje PFAS spojeva pomoću lignina ili ugljena na bazi lignina (Wanninayake, 2021). Zbog velike količine neiskorištenog ligninskog otpada vrijedno je testirati primjenu lignina u uklanjanju PFAS spojeva.

Modificirani grafit koji se još naziva i maloslojni porozni grafit mineral je koji ima adsorbent velike površine: $2870 \text{ m}^2/\text{g}$ i veći adsorpcijski kapacitet (veličina čestica: 1–3 nm) (Zhang i sur., 2019a) novi je adsorbent koji se istražuje za uklanjanje PFAS spojeva (Wu i sur., 2018.; Zhang i sur., 2019a). Prema Darlingtonu (2019) koji su u radu opsežno proučavali organske gline i njihove modifikacije, željezovov oksid i silicijev dioksid te su otkrili da modifikacija organoklasa s površinski aktivnim tvarima i amine ili amino skupine poboljšavaju adsorpciju PFAS spojeva, ali s velikim troškovima koji ograničavaju njihovu široku upotrebu te se zbog toga koristi u primjenama analitičke kemije za PFAS analize kao materijal za ekstrakciju u krutoj fazi (SPE).

7.1.1.1 Adsorpcija s aktivnim ugljenom (AC)

Prema autorima Mueller i Yingling (2018.) koji su utvrdili da su sveobuhvatne tehnologije obrade PFAS -a u vodi ograničene na adsorpciju pomoću ugljika, mineralnih medija poput gline ili njihove kombinacije. Aktivni ugljen (granularni ili u prahu) široko je korišten adsorbent, ali postoje i ograničenja u njegovom korištenju koja uključuju troškove, regeneraciju nakon što se resurs iscrpi i smanjuju učinkovitost adsorpcije zbog gubitka ugljika nakon svakog ciklusa regeneracije. Zbog tih ograničenja sve su veći interesi za alternativnim metodama i materijalima

s niskim cijenama i visokom adsorpcijskom učinkovitosti s isplativom regeneracijom ili odlaganjem (Wanninayake, 2021).

Aktivni ugljen je vrlo učinkovit za uklanjanje širokog spektra organskih tvari i anorganskih zagađivača otopljenih u vodenoj ili plinovitoj sredini, jer posjeduje veliku poroznu površinu, strukturu pora koja se može kontrolirati, termostabilnost, svojstva kiseline/baze, niska cijena i održivost, ako pripravak dolazi od otpadnih proizvoda (Huang i sur., 2011; Largitte i Pasquier, 2016). Aplikiranje aktivnog ugljena u *in-situ* uvjetima dobra je metoda za saniranje podzemnih voda za koje je potrebno znanje o raspodjeli čestica u vodonosniku. Zbog toga su autori Won i sur. (2019) detaljno razmatrali odnos između koloidnih čestica i mehanizma transporta zagađivača u podzemnim vodama što objašnjava kako male veličine koloidnih čestica ostaju u vodi kao suspenzija bez taloženja i kako djeluju hidrodinamičke sile koje pomažu u proučavanju sanacija podzemnih voda u *in-situ*. Zagađenje PFAS spojevima u podzemnim vodama pripisuju se koloidnim česticama i njihovom transportu kojima pomaže njihovo ponašanje te oni kao nepokretnije koloidne čestice dovode do usporavanja transporta zagađivača u podzemnim vodama. Ovakva istraživanja sugeriraju da bi se ubrizgavanjem nepokretnijih ugljikovih nanočestica u podzemne vode vodonosnika, mogao usporiti transport PFAS -a izvan mjesta, što se može koristiti kao preliminarni pristup sanaciji podzemnih voda u *in-situ*, a posebno onečišćenjem podzemnih voda izvan mjesta zagađenja. (Wanninayake, 2021).

Autori Zhangu i sur. (2019a) ustanovili su da je GAC (granulirani aktivni ugljen) bolji adsorbens u usporedbi s drugim adsorbensom s obzirom na njihovu primjenu diljem svijeta. GAC je vrlo učinkovit adsorbent za uklanjanje dugolančanih PFAA, ali nije učinkovit za uklanjanje kratkolančanih PFAS-ova i prekursora. Primjenom GAC postoje dodatni analitički troškovi koji uključuju procjenu i praćenje PFAS spojeva u procesu pročišćavanja vode te postoji problem prilikom aplikacije velike količine GAC za uklanjanje PFAS spojeva (Wanninayake, 2021).

7.1.1.2 Ion izmjenjivačka smola (IXR) ili polimerni adsorbenti

IXR i sintetizirani materijali koriste se za uklanjanje širokih raspona dugih i kratkih lanaca PFAA i vrlo su učinkovite metode uklanjanja s adsorpcijskim kapacitetom od 100–2000 mg PFAS s/g, ali IXR nije najučinkovitiji za uklanjanje kraćih lanaca (Vo i sur., 2020). Nakon adsorpcije sugerira se da se IXR regenerira organskim otapalima poput metanola koji je otrovan, zapaljiv i hlapljiv, a neki od ostalih organskih otapala su korozivni poput natrijevog

hidroksida. Takav opasni kemijski otpad zahtijeva gospodarenje izvan terena i obradu te zbog toga IXR metoda nije isplativa, jer su procesi regeneracije skuplji i teže izvedivi (Wanninayake, 2021). CNT (ugljkove nanocijevi) i IXR imaju veći kapacitet adsorpcije od ostalih adsorbenata i oba materijala imaju veliki potencijal uklanjanja PFAS spojeva (Zhang i sur., 2019b).

Otapala koja se koriste u procesu regeneracije smola i polimera općenito su opasna organska otapala ili anorganske otopine koja ne uništavaju ili imaju sposobnost uništiti PFAS-ove (Wanninayake, 2021). Tom metodom se zagađivači prevode iz krutih faza u tekuću fazu. Taj proces uključuje visoke troškove zbog regeneracije te daljnje tretmane kao što su prijevoz istrošenih IXR-ova i polimera izvan grada, gospodarenje opasnim otpadom, odlaganje i saniranje takvog otpada veliki je nedostatak ove metode (Wanninayake, 2021). Stoga istraživači i dalje pokušavaju pronaći učinkovitu i alternativnu tehniku te smanjiti uporabu kemikalija i potrošnju energije u uobičajenim regeneracijskim procesima (Wanninayake, 2021). Članak Du i sur. (2014) otkrili su da porozne kuglice hitozana, koji je molekularno utisnut polimer, ima visoke adsorpcijske sposobnosti od oko 5,5 mmol/g za PFOS (Du i sur., 2014). Autori su također otkrili da anionsko izmjenjivačke smole i porozni umreženi hitozan imaju veće adsorpcijski kapacitet za PFOS i PFOA od ostalih razmatranih adsorbenata. Smole za izmjenu iona pokazuju bolje adsorpcijske performanse za PFAO od neionsko izmjenjivačkih smola, jer se PFOA ponaša kao anion pri promjeni pH okoliša i zbog veće hidrofobnosti smola ima veći adsorpcijskog kapaciteta za PFAS (Zhang i sur., 2019a). Istraživanja koja su proveli Dixit i sur. (2020a) prilikom kojih su koristili osnovnu anion izmjenjivačku (IX) smolu za uklanjanje GenX i dva druga perfluorirana etera iz kiseline (PFEAS) iz prirodnih površinskih voda i reciklirane vode te su dobili obećavajuće rezultate.

7.1.1.3 Uklanjanje pomoću nanomaterijala

Nanomaterijali posjeduju svojstva koja rješavaju ograničenja povezana s raznim sirovinama i razlikuju se od konvencionalnih adsorpcijskih metoda (Oyetade i sur., 2018). Zbog velike površine mezoporoznog grafitiranog ugljika trenutno su u fazi pročišćavanja otpadnih i podzemnih voda pomoću ugljikovih nanocijevi (Wanninayake, 2021). Ubrizgavanje nanomaterijala u podzemne vode može imati potencijal usporavanja kontaminacija izvan mjesta onečišćenja (Wanninayake, 2021). Ugljikove nanocijevi imaju sposobnost adsorpcije i uklanjanja PFAS spojeva, ali modificirane ugljikove nanocijevi mogle bi značajno poboljšati njihovu sposobnost adsorpcije (Wanninayake, 2021).

Korištenje ovih materijala u pročišćavanju jako je skup proces zbog cijene materijala te je to jedini veliki nedostatak ove metode, ali zbog svog širokog raspona uklanjanja onečišćivača smatraju se vrlo učinkovitim i djelotvornim materijalima (Wanninayake, 2021)

Zhang i sur. (2019b) radili su usporedbe s drugim nano-fotokatalizatorima (tj. na bazi TiO_2 , na bazi Ga_2O_3) i dobili rezultate da nanomaterijali bazirani na In_2O_3 (Indijev(III)-oksid) imaju veću razgradnju PFOA i defluoriranje uz manju potrošnju energije u idealnim laboratorijskim uvjetima s većim koncentracijama PFAS -a od prave vode. Autori su utvrdili da je potreban razvoj novih nanomaterijala s bazom In_2O_3 koji bi bili funkcionalni za jednostavno odvajanje PFAS spojeva od vode. Nedostatak korištenja takvih materijala bili bi visoki operativni troškovi te rizik od sekundarnog onečišćenja nakon korištenja koji bi ulazili u tretiranu vodu (Zhang i sur., 2019b). Zbog tih se nedostataka preporuča korištenjene nanomaterijala na prikladnoj podlozi, koja bi imobilizirala nanomaterijale te spriječila sekundarno onečišćenje nakon korištenja (Zhang i sur., 2019b).

7.1.1.4 Modificirani prirodni mineralni adsorbenti - proširivi grafit (EG)

Grafit je prirodno dostupan mineral sa slojevitom strukturom, koji se sastoji od slojeva grafena, kojeg karakterizira velika površina, velika toplinska vodljivost, veliki nosač naboja, pokretljivost i jaka mehanička čvrstoća (Xu i sur., 2017). Proširivi grafit (EG) je modificirani grafitni materijal koji se naziva grafitni interkalirani spoj (GIC) i izrađuje se umetanjem stranih materijala (interkalanti) između slojeva grafena, stvarajući izvrsna fizička i kemijska svojstva koja se razlikuju od čistog grafita te takva izmjena omogućuje elektronima da se slobodno kreću zbog čega imaju svojstva visoke električne provodljivosti (Xu i sur., 2017). Zbog svoje neporozne prirode EG ima mogućnost brze adsorpcije i regeneracije, a zbog visoke vodljivosti smanjuje se energija za elektrokemijsku regeneraciju te se zbog toga smatra najisplativijim i ekološki prihvatljivim u odnosu na druge adsorbense (Oki, 2015). Ova tehnologija razvijena je u nuklearnom i vodnom sektoru i oni koriste EG/GIC kao adsorbent koji je komercijalno dostupan kao interkalirani grafit sumporne kiseline (GIC) (Oki, 2015). Autor je u svom istraživanju koristio EG interkaliran sa sumpornom kiselinom (H_2SO_4), nazvan Nyex TM, za koji je dokazano da je komercijalno isplativ za uklanjanje otopljenih organskih zagađivača u vodi s kombiniranom tehnologijom koja se naziva elektrokemijska oksidacija. Oki (2015) je u svom istraživanju o adsorpcijskoj izotermi koju je proveo na Nyexu, gdje su anionski surfaktanti pokazali jednoslojnu adsorpciju, dok su ostali pokazali višeslojnu adsorpciju. Rezultati provedenog istraživanja pokazali su učinkovitost uklanjanja od 4% za anionski surfaktant, dok je učinkovitost uklanjanja za ostale organske tvar u otpadnoj vodi iz kućanstava (*Grey water*)

iznosila 20% (Oki, 2015). U svojim je studijama Oki (2015) primijetio je da se povećanjem mase Nyex TM povećala i količina uklanjanjenog surfaktanta, međutim Nyex TM nema sposobnost uklanjanja anorganskih zagađivača zbog njihove visoke topljivosti u vodi. Međutim u svom radu nije istražio utjecaj na uklanjanje PFAS spojeva.

U svom istraživanju Sliwinska-Bartkowiak i sur. (2012) su raspravljali o atomskoj strukturi vlakana s aktivnim ugljikom (ACF) koji je sličan grafitu te se većina njegove osnovne strukturne jedinice sastoji od mnoštva turbostratičkih slojeva. U mineralima grafita grafenski listovi složeni su u pravilnim šesterokutnim uzorcima i složeni su nepravilno ili su nasumično presavijeni. Ovisno o proizvodnim procesima, slojevi grafena mogu biti turbostratički, grafitni ili hibridnih struktura (Sliwinska-Bartkowiak i sur., 2012). Atomi ugljika unutar sloja kovalentno su povezani sp² hibridizacijom, međutim, slabe van der Waalove sile između dva sloja grafena dopuštaju d-razmak što je prednost kod umetanja stranog materijala između slojeva grafena pri izradi GIC-a (Sliwinska- Bartkowiak i sur., 2012). Studije koje su proveli Wu i sur. (2018), na nekoliko slojeva poroznog grafita (FPG) koji je sličan GIC -u, ali s poroznom strukturom, koristile su se za uklanjanje fluoro tenzida u malim laboratorijskim uvjetima i postigli obećavajuće rezultate te je takvo istraživanje prilika za prelazak na laboratorijske eksperimente srednje veličine za testiranje i usporedite FPG s GIC-om; ovo bi bio novi pristup prema PFAS –u uklanjanje korištenjem modificiranih prirodnih mineralnih adsorbenata.

7.1.2 Obrnuta osmoza (RO) i nanofiltracija (NF)

Obrnuta osmoza i nanofiltracija su učinkovite metode u uklanjanju PFAS -ova, uključujući prekursore PFAA, bez obzira na njihovu duljinu lanca i kemijsku strukturu (Ross i sur., 2018).

Glavni nedostatak ovih metoda je održavanje stabilnosti membrana osobito, u primjeni ovih metoda na podzemnim vodama zbog spendiranih krutih tvari i geokemije vode te su visoki i nisu ekonomski održivi troškovi za primjenu ovih metoda (Wanninayake, 2021).

7.1.3 Ozofrakcioniranje i frakcioniranje pjene

Ozofrakcioniranje je tehnika koja kombinira frakcioniranje pjene s ozonom (Dickson, 2014) koja se može smatrati prikladnom tehnikom razdvajanja zbog surfaktantske prirode PFAS spojeva (Wanninayake, 2021). Prema Horstu i sur. (2018) upotreba ozofrakcionacije pokazala se učinkovitom za uklanjanje PFAS-i, uključujući ukupne oksidirajuće prekursore (TOP);

međutim, korištena je za postizanje nižih granica ispuštanja u primjenama pročišćavanja otpadnih voda (Wanninayake, 2021).

Ross i sur. (2018) otkrili su da ozofrakcioniranje ima značajnu prednost u odnosu na tehnologiju adsorpcije, jer može ukloniti ostale organske tvari bez ugrožavanja uklanjanja PFAS spojeva iz vode te su otkrili da se uz pomoć ozofrakcioniranja može ukloniti širok spektar zagađivača sa širokim rasponom koncentracija PFAS-a.

Ova metoda se koristi u industriji akvakulture za uklanjanje otopljenih organskih tvari poput masti i ulja iz ribnjaka i koristi se za dezinfekciju ribnjaka (Wanninayake, 2021.).

Nakabayashi i sur. (2011) istraživali su i zaključili da je frakcioniranje pjene obećavajuća tehnika koncentriranja ili odvajanja komponenti iz smjese na temelju selektivne adsorpcije. To je proces koji uključuje sučelje plin-tekućina koje nastaje aeracijom otopine dopuštajući površinski aktivne tvari otopljene u otopini koje će biti selektivno adsorbirane na mjehurić. Površinski neaktivne komponente ostaju u otopini, a odvajanje se može postići vrlo brzo pomoću samo jednog aparata koji ne zahtijeva velike financijske troškove (Burghoff, 2012). Ova metoda koristila se još za odvajanje koncentracija virusa ili bakterija, proteina, polisaharida, antibiotika, pesticida, drugih organskih spojeva i ulja, kao i nekih teških metala (Wanninayake, 2021.). Prema Burghoffu (2012.) i Nakabayashiju i sur. (2011) frakcioniranje pjene pojavljuje se kao obećavajuća biotehnološka obrada, ali nedostatak je zbog velikih aplikacija i složenost različitih vrsta medija je otežana primjena.

Novi pogon za pročišćavanje i obradu voda zagađenih PFAS spojevima razvila je tvrtka OPEC Systems (Phillips i sur., 2019) kojom se pročišćuje površinsku vodu u blizini Oakeyu blizu Toowoomba (Australija). Tvrtka koristi *Surface* tehnologiju frakcioniranja aktivne pjene za preradu do 250.000 L po danu i takvo postrojenje je sposobno ukloniti PFAS spojeve iz vode, kako bi takva voda bila u skladu s australskim smjericama za pitku vodu (Phillips i sur., 2019).

Proces frakcioniranja pjene ima mnoge prednosti, ali veliki nedostatak je taj da stvaranje pjene uzrokuje nastanak otpada koji zahtijeva daljnju obradu, a gospodarenje otpadom njegov je glavni nedostatak i veliki problem za okoliš (Wanninayake, 2021).

7.1.4 Biorazgradnja/biološki tretman

Biološka razgradnja spojeva PFAS je veliki izazov zbog čvrstoće veze C – F i velike negativnosti u naboju fluora. Ross i sur. (2018) su u svom radu istražili da se samo polifluorirani oblici stvaraju vrlo sporo te se pretvaraju u izuzetno postojane perfluoroalkilne kiseline (PFAA), a neki od posrednih oblika još uvijek nisu istraženi. Kako bi biološki uspješno transformirao PFAS, barem jedan atom H je potreban na α -ugljiku te zbog toga spojevi prekursora PFAA stvaraju kraće PFAA od njihov izvorni PFAS (Ross i sur. 2018).

Colosi i sur. (2009.) i Kucharzyk i sur. (2017) u svom istraživanju su raspravljali o prethodnim istraživanjima o biotransformaciji PFOA pomoću gljiva i korištenje takvih metoda pokazalo je smanjenje od 30% u koncentraciji PFAS spoja, ali taj proces je vrlo spor čak i u laboratoriju te je to istraživanje još uvijek u tijeku.

Kwon i sur. (2014.) su u svojoj studiji proučavali aerobne bakterije koje su 99% slične *Pseudomonas aeruginosa* te nakon 48-satne inkubacije pokazalo se 67% raspadanja PFOA spojeva u prisutnosti njihove visoke razine u okolišu (Kwon i sur., 2014).

Vo i sur. (2020) radili su istraživanja uz pomoć enzima ekstrahiranih iz *Cannabis sativa* L. Te je to istraživanje pokazalo sposobnost da se brzo razgrade spojevi PFAS-a iako je aerobnim i anerobnim mikroorganizama potrebno više od 100 dana za razgradnju 70% -80% početnih PFAS-a što je vremenski puno dulje od ostalih tehnologija koje se koriste za sanaciju PFAS-a (Vo i sur., 2020). U njihovim istraživanjima i dalje se raspravlja o tome kako bi enzim mogao razgraditi 98% PFOS -a i PFHxS u 1 h (Vo i sur., 2020).

7.1.5 Spaljivanje i toplinska obrada

Aktivni ugljen regenerira se uz pomoć topline, spaljivanjem na visokim temperaturama i ponovno se može koristiti (Wanninayake, 2021). Taj proces ima negativnu stranu zbog visokih operativnih troškova zbog potrošnje velike količine energije i odlaganja otpada izvan lokacije, postupanje, gospodarenje i transport takvog otpada. (Wanninayake, 2021). Još jedan od nedostataka je gubitak 10% ugljika prilikom svakog pokušaja regeneracije i reaktivacije te dolazi do povećavanja pora GAC, što može negativno utjecati na adsorpciju malih molekula (Jeswani i sur., 2015). Uspješno spaljivanje širokog raspona PFAS spojeva uključujući fluorotelomer alkohol (FTOH) te PFOS i PFOA mogu se spaliti na temperaturama u rasponu od 600°C do 1.000°C (Merino i sur., 2016). Kao rezultat tog spaljivanja mogu se proizvesti razne štetne emisije, poput visoko otrovnih dioksina, furana te nusproizvodi kao što je tetrafluormetan

(CF₄) i heksafluoroetan (C₂F₆) koji ima dugoročniji (50.000 i 10.000 godina) utjecaj na okoliš (Merino i sur., 2016).

Od brojnih provedenih istraživanja o upotrebi prirodnih adsorbenata i njihovih adsorpcijskih materijala, te materijali na bazi ugljika vrlo su učinkovite tehnike uklanjanja PFAS-a te su danas široko u upotrebi (Wanninayake, 2021.). Odbacivanjem prirodnih adsorbenata ili regeneracija istrošenog AC-a uključuje visoke troškove i pitanja održivosti i visoke potrošnje energije, a to sve pokreće daljnje potrebe istraživanja za inovacijama (Wang i sur., 2019). Osim toga, stvaranje otrovnih plinova poput dioksina, furanina i fluorouglijika veliki je nedostatak zbog kojeg spaljivanja zahtijeva redovito praćenje i istraživanje (Vo i sur., 2020).

7.1.6 Postupak napredne oksidacije (AOP) i redukcije (ARP)

O postupku napredne oksidacije u svom radu pisali su Babu i sur. (2016) te su zaključili da se u procesu AOP proizvode jači i neselektivni OH⁻ radikali, koji su uz fluor naj snažniji oksidansi i reagiraju s organskim onečišćivačima te ih razbijaju do manjih, netoksičnih molekula ili ih potpuno mineraliziraju u CO₂ ili H₂O (Babu i sur. 2016). OH⁻ radikali cijepaju ugljik-ugljik, ugljik-dušik, ugljik-sumpor i druge kemijske veze (Wanninayake, 2021.). Formiranje takvih slobodnih radikala odvija se pomoću O₃, H₂O₂, kalijevog persulfata (KPS), katalizatora (ioni prijelaznih metala, plemenitih metala ili fotokatalizatora), svjetla (ultraljubičastog svjetla ili vidljivog svjetla), ultrazvuka ili elektronskih zraka (Wanninayake, 2021.). Postupaka napredne oksidacije (AOP) kao što su ultrazvuk, elektrokemijska oksidacija i plazma procesi, imaju sposobnost proizvodnje hidroksilnih radikala te oni reagiraju sa zagađivačima kako bi ih razbili u manje molekule ili njihove roditeljske elemente (Torres-Palma i Serna-Galvis, 2018).

Istraživanja su provedena u vodama u južnoj Nevadi o tehnici kemijske oksidacije u *in-situ* uvjetima pomoću persulfata nakon čega PFAS adsorbira na GAC, što nije dalo ohrabrujuće rezultate te se takva tehnika još uvijek istražuje te se traže jeftinije alternative u sanaciji (Crimi i sur., 2017).

Prema Ross i sur. (2018) kemijska oksidacija nekim oksidansima mogla bi razgraditi perfluoroalkil karboksilate, ali perfluoroalkil sulfonati bi predstavljali problem u uklanjanju PFAS spojeva. Napredni procesi oksidacije s O₃/H₂O₂ i O₃/UV bio je neučinkovit za tretman PFOS-a na razini ppm, dok dikromat (Cr₂O₇²⁻) i permanganat (MnO₄²⁻), te nisu imali učinka na širok raspon PFAA, uključujući PFOS (Ross i sur. 2018).

Učinkovito uklanjanje PFOA-a i PFOS-a uočeno je pomoću metode napredne redukcije (ARP) u laboratorijskim uvjetima, ali su primjene takve metode na terenu izazov i još su u fazi istraživanja (Ross i sur. 2018).

Stylianou i sur. (2015) objavili su istraživački rad koji opisuje tri glavne vrste oksidacijskih procesa, uključujući konvencionalne oksidacijske procese, oksidaciju pri povišenoj temperaturi i / ili tlaku te postupak napredne oksidacije. AOP metoda se često koristi za uklanjanje POPs i spojeva koje je teško ukloniti konvencionalnim tehnikama, jer se može koristiti pod normalnom temperaturom i tlakom, a s obzirom na visoku cijenu korištenja AOP metode sugerira se da se koristi kao korak poliranja za procese pročišćavanja velike količine vode i otpadnih voda. (Wanninayake, 2021).

Nzeribe i sur. (2019) radili su istraživanja o uništenju PFAS spojeva pomoću AOP metoda kao što su aktivirani persulfat, elektrokemijski, ultrazvučni, fotokemijski ili plazma te su usporedili njihovu isplativost na temelju vremena, potražnje za energijom ili troškova kemikalija. Zaključili su na temelju istraživanja da kemijska oksidacija, poput aktiviranog persulfata, ne podržava potpunu mineralizaciju, što je veliki nedostatak uz visoke troškove zbog potražnje za energijom. Fotokemijskom oksidacijom se pokazalo da je potrebno najviše vremena za obradu te je potrebna najveća količina energije što rezultira najvišim ukupnim troškovima/m³, što je veliko ograničenje za primjenu takve metode na terenu (Nzeribe i sur. 2019). Glavni nedostaci ARP metode su ti što takva metoda zahtijeva ekstremne radne uvjete kao što su visoka temperatura, visoka redukcijska doza i visoki pH otopine što nije isplativo za rad na terenu (Nzeribe i sur. 2019).

7.1.7 Ultrazvuk/sonoliza

Ultrazvučne valove generira pretvarač koji uključuje kristal koji pretvara električnu energiju u mehaničku energiju tj. zvučne valove. Ultrazvuk ili sonoliza koristi zvučne valove na frekvencijama između 20 kHz do 1100 kHz za olakšavanje kavitacije i stvaranje mikro mjehurića u vodi zbog negativnog tlaka koji se urušavaju (implodiraju) tijekom ciklusa kompresije, oslobađajući značajnu toplinsku energiju, povećavajući temperaturu do 5000 K unutar mjehurića (Ross i sur., 2018). Metoda sonolize koristi se od 1920-ih godina kada se koristila za uništavanje mikroorganizama te je od tad u upotrebi (Ross i sur., 2018). Virkutyte i Rokhina (2010.) u svojoj knjizi „Hibridne napredne oksidacijske tehnike temeljene na kavitaciji za razgradnju mikrozagađivača“ napisali su da je ultrazvučna frekvencija odgovorna za veličinu mjehurića kavitacije, a zauzvrat ima značajan utjecaj na proces kavitacije. Niže frekvencije

stvaraju nasilnije mjehuriće s višim temperaturama i pritiscima, a veće frekvencije stvaraju veliki broj hidroksilnih radikala u usporedbi s nižim frekvencijama zbog više kavitacijskih događaja, čime se povećava učinkovitost uništavanja zagađivača te su veće frekvencije ultrazvuka (200–1000 kHz) bile učinkovitije od nižih frekvencija (Virkyute i Rokhina, 2010). Kako bi se postigla ista učinkovitost reakcije (koja je postignuta na većoj frekvenciji) na nižim frekvencijama, potrebna je velika ulazna snaga koja može uzrokovati gubitak energije (Virkyute i Rokhina, 2010). Stoga je za ovu metodu važno procijeniti optimalnu frekvenciju prikladnu za učinkovitu degradaciju zagađivača (Virkyute i Rokhina, 2010).

Virkyute i Rokhina (2010) u svojoj knjizi govore o procesu sonolize koristeći nekoliko teorija kao što su teorija vrućih točaka, elektrokemijskoj i superkritičnoj teoriji. Teorija vrućih točaka objašnjava nasilno urušavanje nastalih kavitacijskih mjehurića s visokom temperaturom oko 5000 K i visokim tlakom do 1000 atm. U knjizi se objašnjava o električnoj teoriji i stvaranju električnog dvostrukog sloja na površini kavitacijskog mjehurića te o fragmentacija zagađivača događa zbog intenzivnog električnog polja, a ne stvaranjem mikroplazme unutar mjehurića koji razbijaju kemijske spojeve, a superkritička teorija sugerira postojanje natkritične vode kao dodatne faze za kemijsku reakciju (Virkyute i Rokhina, 2010). Kavitacijski učinci razgradnje zagađivača uključuju dva mehanizma: fizičke i kemijske reakcije, a formiranje oksidirajućih radikala rezultat je kemijskog učinka zbog nasilnog kolapsa mjehurića (Virkyute i Rokhina, 2010).

Sonokemijska reakcija opisuje se u tri zone: jezgru plinske faze mjehurića kavitacije, sučelje mjehurić – tekućina (natkritično) i masovnu otopinu (Virkyute i Rokhina, 2010). Do razgradnje mikro zagađivača dolazi pirolizom (fizikalni mehanizam) i/ili reakcijama slobodnih radikala (kemijski mehanizam) (Virkyute i Rokhina, 2010).

Nzeribe i sur. (2019) predlaže nekoliko mehanizama razgradnje PFAS-a i opisuje da se zbog visoke površinske aktivnosti i hidrofobnosti PFOA i PFOS adsorbiraju na sučelje mjehurić-voda i cijepanje veze C – C/C – S stvarajući perfluorouglikove međuprodukte zbog čega dolazi do potpune mineralizacije tih međuprodukata u plinskoj fazi kavitacijskog mjehurića putem pirolitičke reakcije. Studija opisuje nastanak PFHpS i PFHxS međuprodukata kao rezultat PFOS sonolize. Drugi predloženi mehanizam za mineralizaciju PFOA je brza reakcija ili bez stupnjevite razgradnje putem međuproizvoda (Nzeribe i sur., 2019). Ključnu ulogu u sonolitičkoj razgradnji i učinkovitosti defluoriranja imaju: učestalost, gustoća snage, temperatura otopine, vrsta razrijeđenog plina i koncentracija PFAS -a te ovisi o raspoloživim

mjestima adsorpcije među površinama, intenzitetu kolapsa mjehurića i učestalosti oscilacija mjehurića (Wanninayake, 2021). Zbog povećane frekvencije se ubrzava oscilacija mjehurića te dolazi do stvaranja aktivnijih mjesta na sučelju mjehurića za adsorpciju PFAS spojeva i zbog toga dolazi do povećane stope za razgradnju PFAS spojeva, a katalizatori ili aditivi poput persulfata ili sulfatnih iona mogu poboljšati mehanizam i kinetiku sonokemijske reakcije te povećati učinkovitost razgradnje PFAS spojeva (Wanninayake, 2021).

Kucharzyk i sur. (2017) sugerirali su da je za uništavanje PFAS -a potreban ultrazvuk viših frekvencija uz umjerene troškove za korištenje energije, ali zbog potrebe za velikim aplikacijama predstavlja problem zbog visokih troškova, dok su Babu i sur. (2016) sugerirali da je ultrazvuk s AOP-ovima (hibridne tehnike) operativno jednostavan, učinkovit i da nema očitih ekoloških problema, stoga su velike industrijske primjene ekonomski isplative. Autori su istraživali brojne tehnike upotrebe ultrazvuka u sanaciji otpadnih voda onečišćene organskim zagađivačima te su prema svojim istraživanjima zaključili da upotreba hibridnih tehnologija AOP-a pokazivale bolje rezultate. Kombinacija ozona s ultrazvukom pojačava razgradnju otrovnih organskih onečišćujućih tvari, uključujući PFAS, reakcijama hidroksilnih radikala koje ih razbijaju na manje molekule, pa čak i potpuno mineraliziraju u F^- , SO_4^{2-} , CO_2 i H_2O (Babu i sur., 2016.)

7.1.8 Elektrokemijska oksidacija

Zbog sposobnosti razgradnje širokog raspona postojećih mikrozagađivača metoda elektrokemijske oksidacije koristi se sve više u sanaciji voda koje su zagađene PFAS spojevima (Wanninayake, 2021). Ova metoda manje je učinkovita za razgradnju kraćih lanaca PFAS-a i zbog korozije elektroda, a moguće je i stvaranje neželjenih toksičnih nusproizvoda poput vodikovih fluorida, klornog plina, bromata, perklorata i organskih halogenida te drugi organskih i anorganskih spojeva, poput klorida ili drugih štetnih tvari zbog kojih je ova metoda veliki izazov za korištenje (Wanninayake, 2021).

Ross i sur. (2018), te Nzeribe i sur. (2019) otkrili su da postoje dva mehanizma uništavanja zagađivača pomoću elektrokemijske oksidacije (EO): izravni i neizravni. Neizravni elektrokemijski proces kada se odvija na elektrodi (anodi) stvara jaki oksidant, a zagađivači se razgrađuju (oksidiraju) u rasutoj otopini, a izravna EO se odvija na elektrodi kroz aktivni kisik (npr. hidroksilni radikal) kada se zagađivači adsorbiraju na elektrodu (Wanninayake, 2021). Pri odabiru elektrode dostupni su različiti materijali poput titanovog dioksida (TiO_2), titanovog suboksida (Ti_4O_7), olovnog dioksida (PbO_2), kositrovog dioksida (SnO_2), iridij oksida (IrO_2),

rutenijevog dioksida (RuO_2) i platine (Pt) kao i ugljik ili grafit (Wanninayake, 2021). Od materijala, dijamantna elektroda (BDD) dopirana borom najbolja je za uklanjanje PFAS spojeva pa je zbog svoje kemijske, mehaničke i toplinske stabilnosti korištena za istraživanja PFAS-a (Wanninayake, 2021). Ross i sur. (2018) radili su istraživanje uz pomoć anode s dijamantom dopiranim borom te su primjetili uklanjanje 99,7% PFAS spojeva. Istraživanje su dalje provodili primjenom Ti_4O_7 elektrode te je to bilo učinkovito u razgradnji i PFOS -a i PFOA -e. Istraživanjem nije zaključeno da elektrokemijska oksidacija ima neka ograničenja za komercijalnu primjenu te kako je tu metodu potrebno još istražiti za učinkovitost uklanjanja PFAS spojeva (Rossa i sur. 2018). Trautmann i sur. (2015) u svojim istraživanjima otkrili su kako je stopa EO PFAS -a u podzemnim vodama s visokim otopljenim organskim ugljikom upotrebom BDD elektrode sporija u sulfonatima nego karboksilatima, ali se stopa EO povećavala s povećanjem duljine lanca. To je rezultiralo stvaranjem karboksilne kiseline (PFCA-a) kraćeg lanca, ali s produljenom (120 h) oksidacijom postignuta je 97% razgradnja (Trautmann i sur., 2015) te zbog toga uklanjanje PFAS -ova s kraćim lancem pomoću elektrokemijske oksidacije zahtijeva veću pozornost kako bi se povećale brzine reakcije i kako bi se optimizirao proces (Wanninayake, 2021). Trautmann i sur. (2015) zaključili su da je EO je obećavajući proces za uklanjanje i sanaciju PFAS spojeva kojeg je još potrebno dodatno istražiti. Schaefer i sur. (2019) proveli su 21-dnevna istraživanja te potvrdili da brzina razgradnje PFOA u podzemnim vodama koje sadržavaju spojeve poput Cl^- , $\text{CO}_2^{-3}/\text{HCO}^{-3}$ i NOM nema utjecaja na EO procese. McQuillan i sur. (2018) otkrili su u svojim studijama da je elektrokemijska regeneracija istrošenog GAC-a učinkovita alternativna tehnika za toplinsku, kemijsku i mikrobnu regeneraciju. Nakon 5 sati EO, 95% GAC je regenerirano s 2% te je opažen gubitak adsorpcijske sposobnosti (McQuillan i sur., 2018). Prema istraživanju koje je provela autorica Wanninayake (2021) trenutno nema dostupnih objavljenih podataka o sanaciji PFAS -a primjenom kombinirane adsorpcije i elektrokemijske regeneracije koja uključuje hibridnu tehnologiju.

7.1.9 Netermalna plazma

Netermalna plazma napredna je obrada koja uključuje stvaranje visoko reaktivnih vrsta uglavnom iniciranih sudarom energetskog elektrona ispuštenog s atomima plina ili molekulama pod visokim naponom (Wanninayake, 2021). Najviše reaktivno aktivnih tvari su hidroksilni radikali, H_2O_2 i O_3 nastali u tekućoj ili plinsko-tekućoj fazi koje se koriste za razgradnju onečišćujućih tvari (Wanninayake, 2021). Na učinkovitost razgradnje utječu pH otopine, molekularna struktura zagađivača, sastav plinske faze, reaktor u plazmi i razina energije u

električnom pražnjenju (Magureanu i sur., 2018). Magureanu i sur. (2018) su u svom kritičkom osvrtu istraživali netermalne metode plazme za uklanjanje organskih zagađivača ta su na temelju istraživanja zaključili da se mali sustav plazme može koristiti za pročišćavanje otpadnih voda iz izvora, budući da sadrže visoke koncentracije zagađivača s ograničenim količinama, jer tehnologija plazme ne bi bila učinkovit tretman za razine zagađivača u tragovima.

Saleem i sur. (2020) proveli su istraživanje za PFOA u pročišćavanju vode pomoću tri plazma reaktora koja su izrađena na temelju različitih koncepata, dva reaktora iz prethodnih studija (reaktor istosmjerne plazme "7 žica" i reaktor plazme naizmjenične struje "šuplja elektroda"); a treći reaktor je istosmjerni plazma reaktor „samo pulsirajućeg pražnjenja“ (SPD). Treći reaktor posebno je projektiran za obradu PFAS-om te su usporedili ukupne performanse SPD reaktora s druga dva reaktora na temelju ukupne učinkovitosti uzimajući u obzir vrijeme i energiju potrebnu za obradu PFOA. Otkrili su da je SPD reaktor dobar zbog proširenog sučelja plazma/tekućina koje omogućuje reakciju između PFOA i reaktivnih tvari te su otkrili da je PFOA u vodi iz slavine s argonom kao ulaznim plinom značajno poboljšao energetsku učinkovitost (sa 123 na 561 mg/kWh), nego PFOA u vodi Milli-Q sa zrakom, što sugerira da su vodljivost otopine i plin ključni čimbenici za razgradnju PFOA (Saleem i sur., 2020).

Singh i sur. (2019) proveli su studiju o produktima koji nastaju razgradnjom PFAS-a u pročišćavanju vode u plazmi te su identificirali nekoliko nusproizvoda koji nastaju nakon razgradnje. Ti nusproizvodi uključuju PFHeA, PFHxA, PFPeA i PFBA iz razgradnje PFOA i PFOS, kao i PFHxS i PFBS iz PFOS s povišenim količinama fluorida, anorganskog ugljika i malih organskih kiselina kao što su trifluoracetna kiselina i mravlja kiselina (Saleem et al. , 2020). Još je identificirano i 43 PFOA povezanih proizvoda i 35 nusprodukata povezanih s PFOS, a neki od njih prvi put su pojavljeni u pokusima razgradnje PFAS -a, uključujući cikličke PFAS (Saleem i sur., 2020). Iako je studija otkrila 90% uklanjanja PFOA u 60 minuta što je bila prednost u odnosu na sve druge metode zbog povećane koncentracije drugih nusproizvoda ta metoda nije isplativa (Saleem i sur., 2020). Tehnologija plazme nova je metoda u obradi zagađene vode PFAS-om i još uvijek se istražuje. Glavni nedostaci ove metode su visoka cijena i velika potrošnja energije, ali ti nedostaci bi se mogli riješiti u budućim studijama prelaskom na hibridne procese koji uključuju plazma tehnologiju (Wanninayake, 2021).

7.1.10 Hibridna tehnologija

Hibridni sustavi pročišćavanja vode definirani su kao kombinacija dva ili više pojedinačnih procesa pročišćavanja (različiti biološki, adsorpcijski, AOP ili membranski procesi itd.) te oni djeluju bolje od samih procesa obrade i poboljšavaju tretman mikrozagađivača (Wanninayake, 2021). Stylianou i sur. (2015) proveli su istraživanja koristeći hibridni membransko-ozonski sustav koji se sastoji od novog keramičkog membranskog kontaktora za ozoniranje nastalih mikrozagađivača bez mjehurića te su oni svojim istraživanjem pokazali da je onečišćenje membrana glavni nedostatak, iako se membrane široko koriste u boljim tehnikama za pročišćavanje prirodne vode i otpadnih voda. Stylianou i sur. (2015) kako bi riješili takav nedostatak razvili su hibridni postupak koji integrira dva ili više membranskih procesa ili membranske procese u kombinaciji s drugim procesima pročišćavanja vode.

Ateia i sur. (2019) sugeriraju da hibridni sorpcijski sustavi GAC-a i IX-a mogu pružiti moguće alternative za poboljšanje uklanjanja kratkolančanog PFAS-a i upravljanje konkurencijom od NOM-a i dugolančanog PFAS-a. Babu i sur. (2016) detaljno su raspravljali o hibridnoj tehnici ozono-sonolize i sugeriraju da O_3 reagira s organskim zagađivačima izravno elektrofilnim napadom ili neizravno radikalnim lančanim reakcijama, ovisno o pH otopine te da OH radikali u hibridnom procesu pojačavaju razgradnju organskih onečišćujućih tvari.

Sve tehnike su relativno nove i još uvijek su u fazi istraživanja. Hibridne tehnike nisu ekonomski isplative, još uvijek se između znanstvenika raspravlja i istražuju nove alternativne metode koje bi bile isplative i ekološki prihvatljive te bi riješile problem PFAS spojeva iz okoliša.

8. Zaključak

Ovaj diplomski rad temeljio se na mjerama europskog zelenog plana i REACH uredbe u svrhu smanjenja onečišćenja okoliša opasnim i štetnim kemikalijama. Zbog onečišćenja tla, zraka i vode koje za posljedicu ima ugrožavanje ljudskog zdravlja, ali i na devastacije staništa, Europska Unija izglasala je niz zakona kojima se strogo kontrolira upotreba i proizvodnja kemikalija. U današnje vrijeme sve je veće zagađenje okoliša koju uzrokuju kemikalije, a koje se ispuštaju u okoliš tijekom proizvodnje određenih tvari i proizvoda. Sve su veći izvori onečišćenja resursa koji su bitni za ljudski opstanak poput vode za piće, zraka i tla. Ljudska populacija izložena je mješavini kemikalija koja ugrožava njihovo zdravlje prilikom udisanja zagađenog zraka i prašine, konzumiranjem kontaminirane hrane i pića i prilikom kontakta s robom široke potrošnje. Tvari koje su kancerogene, mutagene ili toksične tvari za reproduktivni sustav identificiraju se kao tvari posebno zabrinjavajućih svojstava. Opasne i štetne kemikalije te tvari posebno zabrinjavajućih svojstava u svakodnevnoj su upotrebi u društvu te mogu izazvati opasne posljedice po ljudsko zdravlje. Neke kemikalije izuzetno su postojane te se nakupljaju i bioakumuliraju u okolišu te ih je teško ukloniti. REACH uredbom regulira se proizvodnja i uvoženje opasnih tvari u granicama EU te uredba omogućuje dostupnost informacija o njihovim svojstvima i dostupnost tih podataka putem javne baze podataka. Takve baze podataka i dostupnost informacija o pojedinim štetnim tvarima dobro je rješenje, jer se smanjuje broj nepotrebnih testiranja na životinjama te se smanjuju nepotrebni troškovi ponovnih pokusa. Strategija o kemikalijama dio je zelenog plana kojeg je izglasala EU sa ciljem smanjenja korištenja štetnih kemikalija te korištenje alternativnih tvari. Cilj zelenog plana je raznim aktivnostima potaknuti financiranja istraživanja o štetnim tvarima te naći adekvatnu zamjenu za njihovo korištenje u svakodnevnom životu. U današnje vrijeme, pogotovo u vrijeme borbe s COVID-19 pandemijom vidimo koliko nam je važna briga za okoliš i koliko nam je ljudsko zdravlje bitno.

Na popisu tvari posebno zabrinjavajućih svojstava nalaze se i perfluoroalkilni i polifluoroalkilni spojevi (PFAS) koje je umjetno stvorio čovjek, a intenzivnije se upotrebljavaju od 40-ih godina prošlog stoljeća. Njihovi štetni učinci na ljudsko zdravlje još uvijek se istražuju, ali se smatra da uzrokuju bolesti štitnjače, povećanu razinu kolesterola, negativno utječu na reprodukciju i plodnost, imunitetski sustav, oštećenje jetre, rak bubrega, testisa, ali utječu i na imunološki i endokrini sustav. PFAS spojevi se nazivaju i „zauvijek kemikalijama“ zbog toga što se bioakumuliraju u okoliš te su postojani i otporni na različite metode obrade vode. Tehnike uklanjanja PFAS spojeva iz okoliša su nove i još su u fazama istraživanja, ali se smatra da

kombinacija dvije ili više (hibridnih) tehnika može biti učinkovitija sanacija od jedne same tehnike uklanjanja PFAS spojeva. Napredne hibridne tehnike pružaju dokaze o njihovoj sposobnosti uklanjanja PFAS spojeva iz okoliša uz manje troškove i energetski učinkovitije, čime se poboljšava održivost. Daljnjim istraživanjima znanstvenici će pokušati ustanoviti najisplativije tehnike saniranja koje će u potpunosti ukloniti PFAS spojeve iz okoliša za što će biti potrebna velika ulaganja i financijska potpora u takvim istraživanjima.

Smatram da su potrebna veća ulaganja u nove tehnologije kojima bi se u potpunosti uklonile tvari posebno zabrinjavajućih svojstava kako one ne bi štetile ljudskom zdravlju. Potrebno je uvesti i nove alternativne tvari koje neće biti štetne za okoliš i ljudsku populaciju, a koje će se moći upotrebljavati umjesto štetnih spojeva. Europska Unija je zelenim planom i REACH uredbom uvela regulaciju za štetne kemikalije i njihovom provedbom potiče korištenje alternativnih svojstava, ali smatram da bi se provjera provedbe tih regulativa trebala postrožiti što naravno ovisi o državnim tijelima svake države.

9. Literatura

- Aksu, Z., (2005.) Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.* 40, 997–1026
- Anumol T., Dagnino, S., Vandervort, D.R., Snyder, S.A., (2016.): Transformation of polyfluorinated compounds in natural waters by advanced oxidation processes. *Chemosphere* 144, 1780–1787.
- Ateia, M., Maroli, A., Tharayil, N., Karanfil, T., (2019.): The overlooked short- and ultrashort-chain poly- and perfluorinated substances: a review. *Chemosphere* 220, 866–882.
- Australian Government Department of Health, 2019. Health Based Guidance Values for PFAS for Use in Site Investigations in Australia.
- Babu, S.G., Ashokkumar, M., Neppolian, B., (2016): The role of ultrasound on advanced oxidation processes. *Top. Curr. Chem.* 374, 117–148.
- Bai X., Son Y. (2020.): Perfluoroalkyl substances (PFAS) in surface water and sediments from two urban watersheds in Nevada, USA. *Science of the Total Environment*, 751, 1-10.
- Bolan N., Sarkar B., Yan Y, Li O., Wijesekara H., Kannan K, Tsang D.C.W., Schauer M, Bosch J., Noll H., Ok Y.S., Scheckel K., Kumpiene J., Gobindlal K., Kah M., Sperry J., Kirkham M.B., Wang H.p, Tsang Y.F., Hou D., Rinklebe J. (2020.): Remediation of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) contaminated soils – To mobilize or to immobilize or to degrade?. *Journal of Hazardous Materials*, 401, 1-22.
- Brendel, S.; Fetter, É.; Staude, C.; Vierke, L.; Biegel-Engler, A. Short-Chain Perfluoroalkyl Acids (2018.): Environmental Concerns and a Regulatory Strategy under REACH. *Environ. Sci. Eur.*, 30, 9.
- Brusseau, M.L. Assessing the Potential Contributions of Additional Retention Processes to PFAS Retardation in the Subsurface. *Sci. Total Environ.* 2018, 613–614, 176–185.
- Burghoff, B., (2012.) : Foam fractionation applications. *J. Biotechnol.* 161, 126–137.
- Carrott, S.P., Carrott, R.M., (2007.): Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresour. Technol.* 98, 2301–2312.
- Claeys G., Tagliapietra S. And Zachmann G. (2019.) : How to make the European Green Deal work
- Colosi, L.M., Pinto, R.A., Huang, Q., Weber Jr., W.J., (2009.): Peroxidase-mediated degradation of perfluorooctanoic acid. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 264–271.

- Crimi, M., Holsen, T., Bellona, C., Divine, C., Dickenson, E., (2017.): Situ Treatment Train for Remediation of Perfluoroalkyl Contaminated Groundwater : in Situ Chemical Oxidation of Sorbed Contaminants. (SERDP Project ER-2423). Retrieved from Clarkson University, pp. 1–124.
- DeLuca N. M., Angrish M., Wilkins A. , Thayer K. , Cohen Hubal E. A. (2021.): Human exposure pathways to poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from indoor media: A systematic review protocol.
- Dickson, M.D., (2014.): Method for Treating Industrial Waste. United States Patent No. US 2014/0190896 A1.
- Dixit F., Barbeau, B., Mostafavi, S.G., Mohseni, M., 2020a. Removal of legacy PFAS and other fluorotelomers: optimized regeneration strategies in DOM-rich waters. *Water Res.* 183 (1–13), 116098
- Du, Z., Deng, S., Bei, Y., Huang, Q., Wang, B., Huang, J., Yu, G., (2014.) Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents-a review. *J. Hazard Mater.* 274, 443–454.
- Dufkova, V., Cabala, R., Sevcik, V., 2012. Determination of C(5)-C(12) perfluoroalkyl carboxylic acids in river water samples in the Czech Republic by GC-MS after SPE preconcentration. *Chemosphere* 87, 463–469.
- Wanninayake D. M. (2021.): Comparison of currently available PFAS remediation technologies in water: A review. *Journal of Environmental Management*, 283, 1-15.
- EPA: Human health toxicity values for perfluorobutane sulfonic acid (casrn 375-73-5) and related compound potassium perfluorobutane sulfonate (casrn 29420-49-3), 2021
- Espana, V.A.A., Mallavarapu, M., Naidu, R., (2015.): Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA): a critical review with an emphasis on field testing. *Environ. Technol. Innov.* 4, 168–181.
- Gorgulho, H.d.F., Guilharduci, V.V.d.S., Martelli, P.B., (2018.): Sugarcane bagasse as potentially low-cost biosorbent. In: Oliveira, A.D. (Ed.), *Sugarcane - Technology and Research*. IntechOpen, pp. 265–280.
- Horst, J., McDonough, J., Ross, I., Dickson, M., Miles, J., Jake Hurst, a., Storch, P., (2018.): Water treatment technologies for PFAS: the next generation. *Ground water Monit. Res.* 38, 13–23.

- Huang, Y., Zhang, H., Huang, W., Wang, W., Wei, S., (2011.): Hierarchical porous carbon obtained from animal bone and evaluation in electric double-layer capacitors. *Carbon* 49, 838–843.
- Jeswani, H.K., Gujba, H., Brown, N.W., Roberts, E.P.L., Azapagic, A., (2015.): Removal of organic compounds from water: life cycle environmental impacts and economic costs of the Arvia process compared to granulated activated carbon. *J. Clean. Prod.* 89, 203–213.
- Jones, P.D.; Hu,W.; De Coen,W.; Newsted, J.L.; Giesy, J.P. Binding of Perfluorinated Fatty Acids to Serum Proteins. *Environ. Toxicol. Chem.* 2003. *J. Chem. Eng.* 52, 1165–1170.
- Kaur, V., Kaur, K., Kaur, B., (2018.): Role of sugarcane bagasse and bamboo for adsorption of hydrolysed dyes from textile effluent: an overview. *J. Appl. & Nat. Sci.* 10, 864–875.
- Khoo, R.Z., Chow, W.S., Ismail, H., (2018.): Sugarcane bagasse fiber and its cellulose nanocrystals for polymer reinforcement and heavy metal adsorbent: a review. *Cellulose* 25, 4303–4330.
- Kucharzyk, K.H., Darlington, R., Benotti, M., Deeb, R., Hawley, E., (2017.): Novel treatment technologies for PFAS compounds: a critical review. *J. Environ. Manag.* 204, 757–764.
- Kwon, B.G., Lim, H.J., Na, S.H., Choi, B.I., Shin, D.S., Chung, S.Y., (2014.): Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant. *Chemosphere* 109, 221–225.
- Largitte, L., Pasquier, R., (2016.): A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chem. Eng. Res. Des.* 109, 495–504.
- Magureanu, M., Bradu, C., Parvulescu, V.I., (2018.) Plasma processes for the treatment of water contaminated with harmful organic compounds. *J. Phys. D Appl. Phys.* 51, 1–23
- McQuillan, R.V., Stevens, G.W., Mumford, K.A.,(2018.):The electrochemical regeneration of granular activated carbons: a review. *J. Hazard Mater.* 355, 34–49.
- Meegoda J.N., Kewalramani J.A. , Li B. and Marsh R.W. (2020.) : A Review of the Applications, Environmental Release, and Remediation Technologies of Per- and Polyfluoroalkyl Substances

- Merino, N., Qu, Y., Deeb, R.A., Hawley, E.L., Hoffmann, M.R., Mahendra, S., (2016.): Degradation and removal methods for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in water. *Environ. Eng. Sci.* 33, 615–649.
- Mueller, R., Yingling, V., (2018.): *Remediation Technologies and Methods for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)*. Retrieved from Washinton DC20001, pp. 1–12.
- Nakabayashi, T., Takakusagi, Y., Iwabata, K., Sakaguchi, K., (2011.): Foam fractionation of protein: correlation of protein adsorption onto bubbles with a pH-induced conformational transition. *Anal. Biochem.* 419, 173–179.
- Nassi, M., Sarti, E., Pasti, L., Martucci, A., Marchetti, N., Cavazzini, A., Di Renzo, F., Galarneau, A., (2014.): Removal of perfluorooctanoic acid from water by adsorption on high surface area mesoporous materials. *J. Porous Mater.* 21, 423–432.
- Nzeribe, B.N., Crimi, M., Thagard, S.M.a., Holsen, T.M., (2019.): Physico chemical processes for the treatment of per and polyfluoroalkyl substances PFAS A review. *Environ. Environ. Sci. Technol.* 49, 865–915.
- Oki, R., (2015.): *Evaluation of the Use of a Graphite Intercalation Compound for the Development of a Grey Water Recycling System by Adsorption and Electrochemical Regeneration*. PhD. University of Salford, Salford, UK.
- Omo-Okoro, P.N., Daso, A.P., Okonkwo, J.O., (2018.): A review of the application of agricultural wastes as precursor materials for the adsorption of per- and polyfluoroalkyl substances: a focus on current approaches and methodologies. *Environ. Technol. Innov.* 9, 100–114.
- Oyetade, O.A., Varadwaj, G.B.B., Nyamori, V.O., Jonnalagadda, S.B., Martincigh, B.S., (2018.): A critical review of the occurrence of perfluoroalkyl acids in aqueou environments and their removal by adsorption onto carbon nanotubes. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 17, 603–635
- Phillips, S., Murphy, P., Brickle, G., Burns, D., (2019.): *Validation of Foam Fractionation as an Effective Treatment Technology*. (Accessed 24 July 2020).
- Ross, I., McDonough, J., Miles, J., Storch, P., Kochunarayanan, P.T., Kalve, E., Hurst, J., Dasgupta, S.S., Burdick, J., (2018.): *A Review of Emerging Technologies for Remediation of PFASs*. vol. 28. Wiley, pp. 101–126.
- Saleem, M., Biondo, O., Sretenovi'c, G., Tomei, G., Magarotto, M., Pavarin, D., Marotta, E., Paradisi, C., (2020.) *Comparative performance assessment of plasma*

reactors for the treatment of PFOA; reactor design, kinetics, mineralization and energy yield. *Chem. Eng. J.* 382 (1–10), 123031.

- SLABBERS BASTIAAN (2020.): najveći korporativni zločin u povijesti: trebamo li preispitati svoju ljubav prema teflonu?
- Schaefer, C.E., Andaya, C., Maizel, A., Higgins, C.P., (2019.) Assessing continued electrochemical treatment of groundwater impacted by aqueous film-forming foams. *J. Environ. Eng.* 145, 1–4.
- Singh, R.K., Fernando, S., Baygi, S.F., Multari, N., Thagard, S.M., Holsen, T.M., (2019.) Breakdown products from perfluorinated alkyl substances (PFAS) degradation in a plasma-based water treatment process. *Environ. Sci. Technol.* 53, 2731–2738.
- Sliwinska-Bartkowiak, M., Drozdowski, H., Kempinski, M., Jazdzewska, M., Long, Y., Palmer, J.C., Gubbins, K.E., (2012.): Structural analysis of water and carbon tetrachloride adsorbed in activated carbon fibres. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 7145–7153.
- Stasinakis A.S., Gatidou, G., 2010. Micropollutants and aquatic environment. In: Virkutyte, J., Varma, R.S., Jegatheesan, V. (Eds.), *Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater*. IWA Publishing, London, UK, pp. 1–51.
- Stylianou, S.K., Szymanska, K., Katsoyiannis, I.A., Zouboulis, A.I., (2015): Novel water treatment processes based on hybrid membrane-ozonation systems: a novel ceramic membrane contactor for bubbleless ozonation of emerging micropollutants. *J. Chem.* 1–12.
- Torres-Palma, R.A., Serna-Galvis, E.A., (2018.): Chapter 7, sonolysis. In: Ameta, S.C., Ameta, R. (Eds.), *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*. Candice Janco, pp. 177–213.
- Trautmann, A.M., Schell, H., Schmidt, K.R., Tiehm, T., (2015.): Electrochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in groundwater. *Water Sci. Technol.* 71.
- UNEP: Stockholmska konvencija (2020.) Rješavanje prijetnji koje predstavljaju kemikalije
- Valsecchi, S., Rusconi, M., Polesello, S., 2013. Determination of perfluorinated compounds in aquatic organisms: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* 405.

- Virkutyte, J., Rokhina, E.V., (2010.): Hybrid Advanced Oxidation techniques based on cavitation for Micropollutants degradation. In: Virkutyte, J., Varma, R.S., Jegatheesan, V. (Eds.), Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater. IWA Publishing, London, UK, pp. 321–359.
- Vo, H.N.P., Ngo, H.H., Guo, W., Nguyen, T.M.H., Li, J., Liang, H., Deng, L., Chen, Z., Nguyen, T.A.H., (2020.): Poly-and perfluoroalkyl substances in water and wastewater: a comprehensive review from sources to remediation. J. Water Proc. Eng. 36 (1–21), 101393.
- Wang, W., Mi, X., Shi, H., Zhang, X., Zhou, Z., Li, C., Zhu, D., (2019.): Adsorption behaviour and mechanism of the PFOS substitute OBS (sodium p-perfluorous nonenoxybenzene sulfonate) on activated carbon. Roy. Soc. Open Sci. 6, 1–11.
- Won, J., Lee, D., Pham, K., Lee, H., Choi, H.,(2019.): Impact of particle size distribution of colloidal particles on contaminant transport in porous media. Appl. Sci. 9, 1–12.
- Wu, T., Wu, Z., Ma, D., Xiang, W., Zhang, J., Liu, H., Deng, Y., Tan, S., Cai, X., (2018.): Fabrication of few-layered porous graphite for removing fluorosurfactant from aqueous solution. Langmuir 34, 15181–15188.
- Xu, J., Dou, Y., Wei, Z., Ma, J., Deng, Y., Li, Y., Liu, H., Dou, S., (2017.): Recent progress in graphite intercalation compounds for rechargeable metal (Li, Na, K, Al)-Ion batteries. Adv. Sci. 4 (1–14), 1700146.
- Zhang, W., Zhang, D., Liang, Y., (2019b.): Nanotechnology in remediation of water contaminated by poly- and perfluoroalkyl substances: a review. Environ. Pollut. 247, 266–276.

INTERNET IZVORI

[URL 1] Europski zeleni plan

https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/e%20n/ip_19_6691

(Pristupljeno 27.7.)

[URL 2] CLP uredba

<https://echa.europa.eu/testing-clp>

(pristupljeno 1.9.2021.)

[URL 3] Strategija o kemikalijama

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=COM%3A2020%3A667%3AFIN>

(pristupljeno 10.5.2021.)

[URL 4] Endokrini disruptori

https://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/definitions/endodis_en.htm

(Pristupljeno 10.5.2021.)

[URL 5] Strategija o kemikalijama

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=COM%3A2020%3A667%3AFIN>

(pristupljeno 10.5.2021.)

[URL 6] REACH uredba

<https://echa.europa.eu/hr/regulations/reach/understanding-reach>

(pristupljeno 19.09.2021.)

[URL 7] REACH identifikacija

<https://echa.europa.eu/hr/regulations/reach/substance-identity>

(pristupljeno 19.09.2021.)

[URL 8] REACH registracija

<https://echa.europa.eu/hr/regulations/reach/registration>

(pristupljeno 19.09.2021.)

[URL 9] Evaluacija

<https://echa.europa.eu/hr/regulations/reach/evaluation>

(pristupljeno 19,09.2021.)

[URL 10] Autorizacija

<https://echa.europa.eu/hr/substances-of-very-high-concern-identification-explained>

(pristupljeno 19.09.2021.)

[URL 11] Ograničenje kemikalija

<https://echa.europa.eu/hr/regulations/reach/restriction>

(pristupljeno 19.09.2021.)

[URL 12] Nanomaterijali

<https://echa.europa.eu/hr/regulations/nanomaterials>

(pristupljeno 19.09.2021.)