

Metode uklanjanja i razgradnje perfluoriranih spojeva u vodama

Stepan, Veronika

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:521779>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Veronika Štepan

METODE UKLANJANJA I RAZGRADNJE PERFLUORIRANIH
SPOJEVA U VODAMA

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Veronika Stepan

Predala je izrađen završni rad dana: 19. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Hrvoje Kušić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Matija Cvetnić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 22. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Veronika Štepan

METODE UKLANJANJA I RAZGRADNJE PERFLUORIRANIH
SPOJEVA U VODAMA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Hrvoje Kušić

Student: Veronika Štepan

Zagreb, rujan 2023.

Ovaj rad je izrađen u okviru projekta „**Fotokatalitička razgradnja perfluoriranih spojeva u vodi uz Sunčevo zračenje**“ (SoAPperF), šifra IPS-2022-02-4780, financiranim od strane Hrvatske zaklade za znanost.



Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Hrvoju Kušiću na uloženom trudu, radu i pomoći prilikom izrade završnog rada.

Zahvaljujem se asistentici mag. ing. oecoing. Josipi Papac Zjačić na pristupačnosti i savjetima koji su uvelike pomogli pri izradi ovog rada.

SAŽETAK

Perfluorirani spojevi (engl. *perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances* - PFAS) antropogeni su organski spojevi koji se koriste kao sredstva za odbijanje vode, prljavština ili masti te kao zaštitni premazi i sprejevi. Zabrinutost oko perfluoriranih spojeva raste zbog njihove postojanosti, trajnosti, toksičnosti i otpornosti. Bioakumuliraju se u okolišu te su poznatiji pod nazivom „vječne kemikalije“. Naizgled korisni spojevi s vremenom pokazuju svoju negativnu stranu i postaju prijetnja za okoliš i organizme koji žive u njemu. Prisutni su u svim sastavnicama u okolišu pa se tako nalaze i u vodama. Pošto je voda ključan segment bez koje život nije moguć, važna je njezina kakvoća. Iz tog razloga potreba za uklanjanjem perfluoriranih spojeva iz voda raste te su uvedene metode obrade otpadnih voda koje se cijelo vrijeme razvijaju kako bi se unaprijedila njihova učinkovitost. Metode obrade otpadnih voda dijele se na konvencionalne, biološke i napredne metode pri čemu se napredne koriste za obradu voda od perfluoriranih spojeva zbog neučinkovitosti konvencionalnih i bioloških metoda.

Cilj ovog rada je dati uvid u napredne metode obrade otpadnih voda od PFAS-a. Pritom će detaljnije biti pojašnjeni fotokemijski i fotokatalitički procesi, elektrokemijski oksidacijski procesi i ozonacija.

U ovom radu prikazana je učinkovitost konvencionalnih, bioloških i naprednih metoda. Konvencionalne mogu postići djelomično uklanjanje (67 % - 75 %), biološke postižu razgradnju od najviše 45 %, a napredne su sposobne za vrlo visok stupanj razgradnje (> 99 % fotokatalizom i ozonacijom) te postoji i mogućnost mineralizacije PFAS-a elektrokemijskom oksidacijom.

Ključne riječi: perfluorirani spojevi, onečišćenje, bioakumulacija, razgradnja, napredne metode obrade otpadnih voda

ABSTRACT

Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are anthropogenic organic compounds that are used as water, dirt or grease repellants and as protective coatings and sprays. Concerns about perfluorinated compounds are growing due to their persistence, durability, toxicity and resistance. They bioaccumulate in the environment and are also known as "forever chemicals". Seemingly useful compounds show their negative side over time and become a threat to the environment and the organisms that live in it. They are present in all components in the environment, they are also found in water. Since water is a key segment without which life is not possible, its quality is important. For this reason, the need to remove perfluorinated compounds from water is growing, and wastewater treatment methods that have been introduced that are constantly being developed in order to improve their efficiency. Wastewater treatment methods are divided into conventional, biological and advanced methods, whereby advanced methods are used to treat water from perfluorinated compounds due to the inefficiency of conventional and biological methods.

The aim of this paper is to provide an insight into advanced methods of wastewater treatment from PFAS. Photochemical and photocatalytic processes, electrochemical oxidation processes and ozonation will be explained in more detail.

This paper shows the effectiveness of conventional, biological and advanced methods. Conventional ones can achieve partial removal (67 % - 75 %), biological ones achieve a maximum of 45 % decomposition, and advanced ones are capable of a very high degree of decomposition (> 99 % by photocatalysis and ozonation) and there is also the possibility of PFAS mineralization by electrochemical oxidation.

Keywords: perfluorinated compounds, pollution, bioaccumulation, decomposition, advanced methods of wastewater treatment

Sadržaj:

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Perfluorirani spojevi	2
2.1.1. Utjecaj perfluoriranih spojeva na okoliš i organizme.....	3
2.1.2. Bioakumulacija perfluoriranih spojeva	4
2.1.3. Toksičnost perfluoriranih spojeva.....	6
2.2. Pravilnici	8
2.3. Obrada otpadnih voda.....	9
2.3.1. Konvencionalne metode obrade otpadnih voda	10
2.3.2. Biološke metode obrade otpadnih voda	11
2.3.3. Napredne metode obrade otpadnih voda.....	12
2.3.3.1. Napredni oksidacijski procesi	12
2.3.3.1.1. Fotokemijski i fotokatalitički procesi.....	14
2.3.3.1.2. Elektrokemijski oksidacijski procesi.....	15
2.3.3.1.3. Ozonacija	17
2.4. Uklanjanje i razgradnja perfluoriranih spojeva	17
2.4.1. Primjena konvencionalnih metoda.....	18
2.4.2. Primjena bioloških metoda	18
2.4.3. Primjena naprednih metoda	19
2.4.3.1. Fotokemijski i fotokatalitički procesi.....	19
2.4.3.2. Elektrokemijski oksidacijski procesi.....	20
2.4.3.3. Ozonacija.....	21
2.5. Osvrt na ekologiju i ekonomiju	21
2.6. Organizacije	24
3. ZAKLJUČAK	26
4. LITERATURA.....	27

1. UVOD

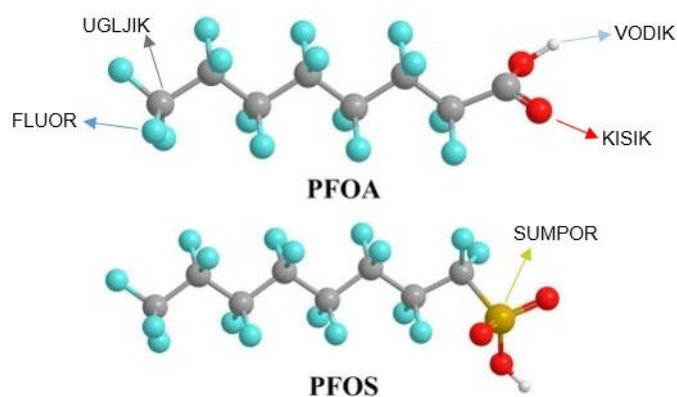
Perfluorirani spojevi (PFAS), kao što su PFOS i PFOA, široko su rasprostranjeni sintetski spojevi s kemijskim svojstvima i jakom vezom ugljika i fluora. Osim toga, poznato je da su površinski aktivni spojevi. Kao posljedica toga, PFAS-i imaju sposobnost odbijanja masti i prljavština te se koriste kao zaštitni slojevi za posuđe. Njihove prednosti prepoznate su u industriji pa se kao takvi koriste u automobilskoj i prehrambenoj industriji, za proizvodnju odjeće te u mnogim drugim djelatnostima. S vremenom su se toliko proširili da su postali sveprisutni. Spoznajom bioakumulacije i toksičnosti javlja se potreba za njihovim uklanjanjem, kako iz industrije, tako i iz okoliša. Brzo se šire pa tako nije zanemariva njihova prisutnost u vodama pri čemu je omogućen dodatni transport i ugrožavanje života raznih organizama. Povodom toga koriste se metode za obradu otpadnih voda od PFAS-a pri čemu dominira upotreba naprednih metoda u odnosu na konvencionalne. Napredne metode obrade, posebice napredne oksidacijske metode, najčešće se koriste u svrhu obrade otpadnih voda od PFAS-a zbog mogućnosti postizanja visoke učinkovitosti uklanjanja, razgradnje i mineralizacije. Fotokemijski i fotokatalitički procesi, elektrokemijski oksidacijski procesi i ozonacija najzastupljeniji su procesi naprednih oksidacijskih metoda. Međusobnom kombinacijom procesa postižu se bolji rezultati u pogledu obrade. Primjer takvog procesa je kombinacija ozonacije i ultraljubičastog zračenja uz upotrebu TiO_2 kao katalizatora.

Osim pregleda metoda obrade otpadnih voda, u ovom radu će još biti prikazan utjecaj PFAS spojeva na ekologiju i ekonomiju. Također će biti prikazana uloga organizacija u svladavanju izazova i donošenja adekvatnih rješenja za budućnost.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Perfluorirani spojevi

Perfluorirani spojevi, poznatiji pod kraticom PFAS, velika su skupina sintetičkih kemikalija čija je prisutnost u društvu i okolišu jako raširena. U skupinu perfluoriranih spojeva svrstava se više od 9000 različitih podspojeva od kojih su dva najvažnija koji ujedno izazivaju veliku zabrinutost: perfluorooktan sulfonska kiselina (engl. *perfluorooctane sulfonic acid* - PFOS) i perfluorooktanska kiselina (engl. *perfluorooctanoic acid* - PFOA) (Slika 1.)



Slika 1. Strukture PFOA-e i PFOS-e.

Shodno strukturama, kemikalije iz skupine PFAS-a sadržavaju veze ugljika i fluora, jednu od najsnažnijih kemijskih veza u organskoj kemiji, koja im omogućava da budu otporne na razgradnju pri uporabi i u okolišu.

Perfluorirani spojevi nisu oduvijek bili prisutni u okolišu jer se dobivaju sintezom. U kopneni i vodeni okoliš dolaze antropogenim aktivnostima, a početak njihove proizvodnje seže sve do 1940-ih godina kada je otkrivena njihova korisna strana. Većina PFAS-a su površinski aktivne tvari koje se svakodnevno koriste u ljudskom okruženju. Nalaze se u proizvodima za čišćenje, pripremu hrane i mnogim drugima. Također su stabilni pod utjecajem visoke temperature. Glavni industrijski sektori čiji proizvodi sadrže PFAS spojeve uključuju zrakoplovstvo, automobilsku industriju, preradu hrane, tekstil, odjeću, proizvode za kućanstvo i medicinske proizvode. Na slici 2. prikazana je rasprostranjenost PFAS-a u upotrebi.



Slika 2. Rasprostranjenost PFAS-a u proizvodima koji se koriste u svakodnevnoj upotrebi.

2.1.1. Utjecaj perfluoriranih spojeva na okoliš i organizme

Kao što je već spomenuto, PFOS i PFOA predstavljaju najveću prijetnju za ljude i okoliš zbog svoje postojanosti i toksičnosti. Smatraju se trajnim organskim onečišćujućim tvarima što znači da se u okolišu zadržavaju duže vrijeme te se još nazivaju „vječne kemikalije“.

Oslobađanje PFAS-a u okoliš, postalo je globalno zabrinjavajuće. Ispuštaju se u okoliš iz izravnih i neizravnih izvora, iz profesionalnih i industrijskih objekata koji upotrebljavaju PFAS spojeve tijekom uporabe potrošačkih proizvoda (npr. kozmetike, skijaških voskova, odjeće) i materijala u dodiru s hranom. Onečišćenja PFAS-ima često se pronalaze u okolišu i to u podzemnim vodama, površinskim vodama i tlu. Sveprisutni su u okolišu i mogu dospjeti u bilo koju sastavnicu u okolišu, uključujući i ljude. Većina kemikalija iz skupine PFAS lako se prenosi okolišem i prelazi velike udaljenosti u odnosu na izvor ispuštanja.[1]

Njihovo konzumiranje ili udisanje znači da bi mogli ostati u tijelu doživotno.[2] Poznato je da se određeni PFAS-i nakupljaju kod ljudi, životinja i biljaka i uzrokuju toksične učinke.[1] Izloženost PFAS-ima može biti štetna za ljudsko zdravlje i za okoliš. Dok neki PFAS-i povećavaju rizik od raka kod ljudi i utječu na oštećenje jetre, drugi su toksični za reprodukciju i mogu naštetiti razvoju fetusa. Također postoji sumnja da se neki PFAS-i miješaju u ljudski endokrini (hormonski) sustav. Ljudi mogu biti izloženi svaki dan PFAS-ima: kod kuće, na radnom mjestu i kroz okoliš, na primjer, iz hrane koju jedu i pitke vode koju piju. Posebice su ugrožene skupine ljudi koje žive blizu industrijskih zona gdje se u proizvodnji koriste PFAS-i. Isto tako ugrožena su i djeca te trudnice jer piju više vode, jedu više hrane i udišu više zraka po kilogramu tjelesne težine. Dojenčad, koja je u važnom periodu života kada im se razvija imunitet, rast i razvoj mozga, ugrožava se prisutnošću PFAS-a u majčinom mlijeku. Istraživanjima je dokazano da su PFAS-i imunotoksični. Naime, Kaur i suradnici proučavali su utjecaj PFAS-a na antitijela stečena nakon infekcije sa SARS-Cov-2 tijekom trudnoće. Kako je imunitet uobičajeno oslabljen kod trudnica, prisutnost PFAS-a pokazala je značajnije slabljenje imuniteta.

Sada kada je dobiven uvid u negativne učinke PFAS-a postavlja se pitanje, zašto se uopće proizvode i koriste ako su toliko štetni. PFAS-i se široko koriste u industrijskim i potrošačkim primjenama zbog svojih poželjnih svojstava što uključuje kemijsku i toplinsku stabilnost te otpornost na vodu i ulje.

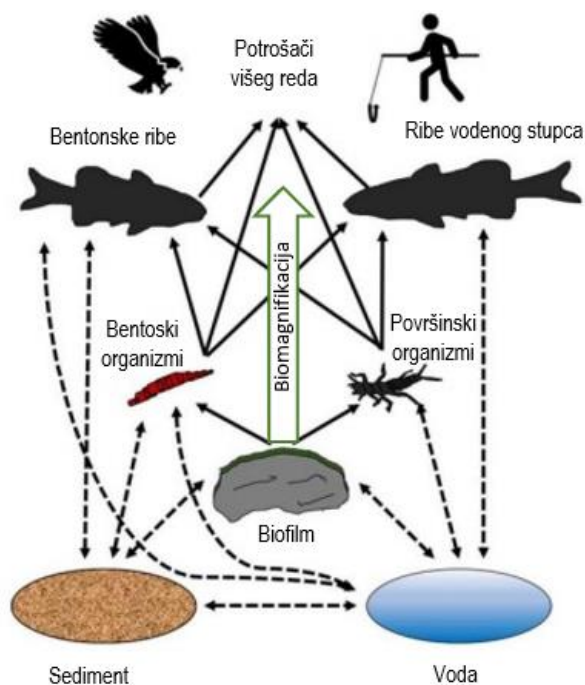
Kad se uzmu u obzir negativne i pozitivne strane PFAS-a i njihov utjecaj na okoliš i ljude, jasno je da ih treba izbaciti iz svakodnevne uporabe jer zdravlje je uvijek na prvome mjestu. No kako su vrlo korisni u mnogim proizvodnim područjima, nije ih moguće u potpunosti ukloniti te iz tog razloga treba redovito provoditi istraživanja i pronaći alternative za zamjenu kako bi se osigurala ekonomska korist, ali prije svega ekološka korist.

2.1.2. Bioakumulacija perfluoriranih spojeva

Otpuštanje PFAS-a u okoliš zabrinjavajuće je zbog njihove sposobnosti bioakumulacije i zbog toksičnih učinaka na biotu. Naime, PFAS-i se bioakumuliraju što znači da se mogu zadržati na jednome mjestu duže vrijeme pa se tako zadržavaju u sastavnicama okoliša, na primjer u vodi, zraku, tlu, pa čak i u ljudima. Budući da se rijetko razgrađuju u okolišu, u vodi i tlu se mogu zadržati i tisućama godina. Jednom kada dođu u okoliš, njihovo nakupljanje ovisi o karakteristikama spoja i o uvjetima u okolišu. Velika topljivost, kada se PFOA i PFOS otope u vodi, čini ih vrlo pokretljivima u vodenom sustavu pa se ti spojevi mogu prenositi iz kućnog,

komercijalnog ili industrijskog ispuštanja u prirodne vode.[16] Osim vodom, mogu se širiti i zrakom putem lebdećih čestica gdje se mogu zadržati od 10 do 50 dana nakon čega talože na tlo ili odlaze u vode. To otežava identifikaciju svih mogućih mjesta koja su potencijalno kontaminirana PFAS-ima. Većina PFAS-a postojana je u okruženju. Kao posljedica te upornosti, sve dok se PFAS-i i dalje ispuštaju u okoliš, ljudi i druge vrste bit će izloženi sve većim koncentracijama.[1] Dokazano je da su prisutni u gotovo svim ekosustavima pri čemu neki PFAS-i imaju veći potencijal bioakumulacije i izazivanja negativnih toksičnih učinaka (povećanje smrtnosti, inhibicija rasta), a neki manji. Čak i uz postepeno ukidanje PFAS-a iz proizvodnje, oni će i dalje biti prisutni u okolišu i ljudima te generacijama koje dolaze. Stoga je izlaganje PFAS-ima potrebno svesti na minimum gdje god je to moguće.

Važno je poznavati shemu hranidbenog lanca i način na koji funkcionira. (Slika 3.) Zbog biomagnifikacije PFAS-a koji sadrže više od 6 ugljika, hranidbeni lanac predstavlja veliku zabrinutost za zdravlje okoliša. Na samom dnu u sedimentu, nalaze se PFAS-i koji dalje prelaze u biofilm i to predstavlja početak prijenosa PFAS-a kroz hranidbeni lanac. U biofilmovima dominiraju alge i mikroorganizmi. Oni su baza hranidbenog lanca i predstavljaju izvor hrane za sve organizme koji su više pozicionirani u hranidbenom lancu. Uvijek su prisutni u slatkovodnim ekosustavima i mogu biti potencijalni put za bioakumulaciju i prijenos PFAS-a na više razine u hranidbenom lancu. Iznad biofilмова u hranidbenom lancu nalaze se vodene biljke koje su glavni izvori hrane, ali i same dobivaju hranu iz sedimenta i kontaminirane vode. Biofilmovi i vodene biljke spadaju u nižu razinu hranidbenog lanca koji su u opasnosti od bioakumulacije PFAS-a isključivo zbog izloženosti vodi i sedimentu. Tako vodena glista koja živi u sedimentu akumulira PFAS-e iz sedimenta i to češće one dužih lanaca. Naime, na višim razinama, stanje postaje sve kompleksnije. Slijede beskralježnjaci koji predstavljaju glavni put biomagnifikacije do viših razina. Na njihovu akumulaciju utječe sastav sedimenta, količina prirodne organske tvari i ponašanje organizama. Isto tako kao i kod vodenih glista, i kod organizama na višim razinama hranidbenog lanca zastupljeniji su PFAS-i s dužim lancima. Na sljedećoj razini hranidbenog lanca nalaze se ribe. Zbog biomagnifikacije, ti organizmi većinom imaju veće količine PFAS-a u jetri, krvi i tkivima, u odnosu na organizme na nižim razinama. Na kraju, na samom vrhu hranidbenog lanca nalaze se ptice i čovjek. U organizam ih unose putem riba koje su kontaminirane PFAS-ima.



Slika 3. Prijenos PFAS-a kroz vodeni sustav od nižih prema višim organizmima u hranidbenom lancu.

U posljednjem desetljeću znanje o PFAS-ima sve se više nadograđuje i širi. Proučavaju se pozitivni i negativni učinci, njihovo ponašanje u okolišu, ali i metode za uklanjanje iz okoliša. No unatoč svim naporima još uvijek ih je teško ukloniti. Kako je na višem položaju u hranidbenom lancu sve veća koncentracija kontaminanata, tako to stvara veći pritisak na ljudsko zdravlje.

2.1.3. Toksičnost perfluoriranih spojeva

Jedna od vrlo bitnih stavki za perfluorirane spojeve je toksičnost. Provedba testova toksičnosti potrebna je kako bi se dobio uvid u posljedice izazvane PFAS-ima. Očituje se efektima koji podrazumijevaju deformacije ili može doći do mortaliteta ispitivane skupine organizama. Poznato je da se prefluorirani spojevi akumuliraju prvenstveno u jetri, a nakon toga slijede krv i bubrezi. U sljedećoj tablici (Tablica 1.) prikazani su učinci određenih koncentracija različitih PFAS-a na više organizama.

Zabilježene okolišne koncentracije perfluoriranih spojeva u vodi za piće iznose $<0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ za PFOS i $<0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ za PFOA [8], tj. javljaju se u rasponu od niskih vrijednosti ng L^{-1} do niskih $\mu\text{g L}^{-1}$. [7] Za neke druge PFAS-e iznosi $0,0004 - 0,004 \mu\text{g L}^{-1}$ (PFHxA), $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ (PFBS).

Tablica 1. Utjecaj različitih koncentracija i tipova PFAS-a na organizme.

*PFH_xA - perfluoroheksanska kiselina

*PFBS - perfluorobutan sulfonska kiselina

*LC50 - smrtonosna koncentracija tvari za 50 % ispitane populacije

Testni organizam	Vrsta organizma	Tip PFAS-a	Koncentracija PFAS-a	Efekt	Dugotrajnost testa	Referenca
vodenbuha (<i>Moina macrocopa</i>)	slatkovodni	PFOS	17,95 mg L ⁻¹	LC50	48 h	[9]
		PFOA	199,51 mg L ⁻¹			
medaka (<i>Oryzias latipes</i>)	slatkovodni	PFOS	1 mg L ⁻¹	reproduktivna toksičnost	21 dan	[10]
		PFOA	10 mg L ⁻¹			
kalifornijska pastrva (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	slatkovodni	PFOS	2,50 mg L ⁻¹	LC50	96 h	[9]
ličinke žabe (<i>Rana catesbeiana</i>)	slatkovodni	PFOA	1038 mg L ⁻¹	LC50	96 h	[9]
zebrica (<i>Danio rerio</i>)	slatkovodni	PFOA PFH _x A	4 µg L ⁻¹ 40 µg L ⁻¹ 400 µg L ⁻¹	smanjenje širine i duljine glave, smanjenje širine tijela	72 h	[11]
miš	kopneni	PFOS PFOA	40 mg kg ⁻¹ dan ⁻¹	- imunološki učinci - oštećenje jetre	7 – 10 dana	[12]
karijski plamenac (<i>Phenacopterus ruber</i>)	kopneni	PFOS	0,04 mg kg ⁻¹ dan ⁻¹	povećanje tjelesne težine	1 godina	[13]
biljka (<i>Arabidopsis thaliana</i>)	kopneni	PFOA PFOS	<200 µmol L ⁻¹	inhibicija rasta	5 dana	[14]
		PFBS	>1 mmol L ⁻¹			

Iz priložene tablice, dobiva se uvid u utjecaj PFAS-a na različite organizme. Na primjeru vodenbuhe promatrano je njihovo ponašanje u kontaktu s PFOA i PFOS. Zabilježen je mortalitet pola populacije u istom vremenu trajanja procesa pri čemu je za isti ishod potrebna puno veća koncentracija PFOA-e. Takvo ponašanje pokazuje učinke toksičnosti već pri nižim koncentracijama PFOS-e. Isto ponašanje uočeno je i kod medake. Kod kalifornijske pastrve i ličinka žabe dobiveni su isti rezultati kroz isto vrijeme. Bez obzira na različite tipove PFAS-a

razlika među koncentracijama je izrazito velika. Ta razlika kasnije u životu žaba može biti značajna. Naime, žabe su u kasnijim fazama svog života otpornije na visoke koncentracije dok ribe mogu biti ugrožene pri puno nižim koncentracijama. Osim toga, žabe mogu otići na kopno te na taj način izbjeći kontaminiranu vodu. Zebrica je bila izložena PFOA-i (4 i $400 \mu\text{g L}^{-1}$) i PFHxA-i (40 i $400 \mu\text{g L}^{-1}$). U prisutnosti oba PFAS-a u svim koncentracijama zabilježene su deformacije tijela, no kod 4 i $40 \mu\text{g L}^{-1}$ nisu zabilježene značajne deformacije kao kod onih zebrica koje su bile izložene koncentracijama u iznosu od $400 \mu\text{g L}^{-1}$. Eksperiment proveden na laboratorijskom mišu tijekom $7 - 10$ dana negativno utječe na imunitet i prouzrokuje oštećenje jetre. Isto tako uočeno je povlačenje imunotoksikološkog učinka prestankom izlaganja PFAS-ima, no ne i oštećenje jetre. Izvor hrane za karipskog plamenca su morski račići pa je pomoću njih i razine PFAS-a u njima procijenjen dnevni unos PFAS-a u organizam plamenaca ($0,004 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dan}^{-1}$). Plamenci su praćeni kroz cijelu godinu i zabilježeno je povećanje tjelesne težine uzrokovano PFOS-om. No, svakako treba obratiti pozornost na navike plamenaca. Ako se pretežito hrane ribom, unos PFAS-a može biti veći u odnosu na unos PFAS-a putem sedimenta. Osim na životinje toksičnost PFAS-a utječe i na biljke. Tako je proučavano ponašanje vrste *Arabidopsis thaliana* pri različitim PFAS-ima gdje je uočeno kako je PFBS ekološki sigurniji od PFOA-e i PFOS-e jer se toksičnost očituje pri višim koncentracijama.

Zaključno, PFOS je najopasniji od navedenih PFAS-a jer djeluje toksično već pri nižim koncentracijama. Dulje vrijeme provođenja procesa i veća koncentracija PFAS-a imaju veći negativni učinak na organizme. U konačnici svi PFAS-i izazivaju pojavu efekata (oštećenje jetre, pad imuniteta, promjena tjelesne težine, tjelesne deformacije) kod različitih organizama, a u određenim količinama mogu uzrokovati i smrt. Zbog toga nije neobično što se svi od navedenih PFAS-a nalaze na popisu u Direktivi o vodi za piće, krovnom zakonu EU u području vodne politike. Usporedbom koncentracija u tablici i okolišnih uočava se da su okolišne koncentracije u zadovoljavajućim količinama jer su ispod koncentracija (navedene u tablici) koje su se pokazale toksičnima.

2.2. Pravilnici

PFAS-i za razliku od ostalih kemikalija, nisu regulirani pravilnikom, nego Okvirnom direktivom o vodama (engl. *Water Framework Directive* - WFD), Direktivom o vodi za piće (engl. *Drinking Water Directive* - DWD) te Uredbom o postojanim organskim onečišćujućim tvarima gdje je POP kratica za postojane organske onečišćujuće tvari (engl. *Persistent Organic Pollutants* - POP).

Okvirna direktiva o vodama temeljni je zakon za zaštitu voda u Europi. Ključni ciljevi podrazumijevaju zaštitu, obnovu i sprječavanje pogoršanja vodnih tijela te osiguravanje dobrog kemijskog i ekološkog stanja. WFD sadrži takozvanu „Watch list“, listu za praćenje prioritarnih tvari koje izazivaju najveću zabrinutost za okoliš. PFOS i njeni derivati već se nalaze na listi, a za ostale PFAS spojeve predloženo je 2022. godine da se priključe toj listi.

Svrha Direktive o vodi za piće je zaštita građana i okoliša od štetnih učinaka onečišćene vode za piće te poboljšanje pristupa vodi za piće na razini EU. Cilj DWD je do 2024. godine utvrditi tehničke smjernice o metodama za praćenje PFAS-a i postaviti ograničenja, tj. maksimalno dopuštene količine PFAS-a, a do 2026. poduzeti mjere za osiguravanje kakvoće vode. Preinaka Direktive o vodi za piće, koja je stupila na snagu 12. siječnja 2021., uključuje ograničenje od $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ za sve PFAS-e.[2]

Postojane organske onečišćujuće tvari organske su tvari koje trajno ostaju u okolišu, akumuliraju se u živim bićima i predstavljaju rizik za zdravlje ljudi i okoliš.[1] Iz tog razloga nužno je upravljanje na međunarodnoj razini. Stoga je uvedena Uredba o postojećim organskim onečišćujućim tvarima koja je uređena Stockholmskom i Aarhuškom konvencijom koje imaju isti cilj, a to je zaštita ljudskog zdravlja i okoliša od štetnih učinaka POP-ova. PFOS je uvršten 2010. godine u Uredbu o postojećim organskim onečišćujućim tvarima, a PFOA 2020. Oni u Uredbi podliježu zabrani proizvodnje (uz posebne iznimke), stavljanja na tržište i uporabe, te podliježu odredbama o gospodarenju otpadom.

Navedenim direktivama i uredbom upravlja Europska agencija za kemikalije (engl. *European Chemicals Agency* - ECHA) čiji je zadatak osigurati sigurnu uporabu kemikalija. Zaslužna je za redovito praćenje stanja u okolišu i regulaciju štetnih kemikalija što potiče na razvoj industrije u smislu razvoja sigurnijih alternativnih rješenja.

2.3. Obrada otpadnih voda

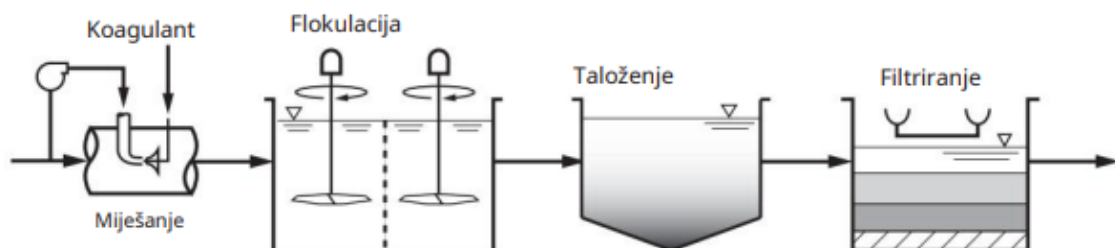
Otpadne vode sadrže razne skupine onečišćujućih tvari. Tako mogu sadržavati suspendirane tvari, biorazgradive organske tvari (proteini, ugljikohidrati, masti), anorganske hranjive tvari (dušik, fosfor), organske i anorganske spojeve te patogene mikroorganizme. Pošto je cilj iz neobrađene vode dobivanje kvalitetne i sigurne vode za piće potrebno je provesti niz postupaka za obradu. Obrada voda je proces obrade kojim se postiže kvaliteta vode koja zadovoljava određene ciljeve i standarde koje postavlja krajnji korisnik. Postupci koji se koriste za obradu otpadnih voda su mehanička (primarna) obrada, biološka (sekundarna) obrada i

fizikalno-kemijska (tercijarna) obrada. Mehanička spada u konvencionalnu obradu voda dok fizikalno-kemijska spada u naprednu.

2.3.1. Konvencionalne metode obrade otpadnih voda

Konvencionalna obrada voda uključuje skupinu procesa kojima se uklanjaju nečistoće iz sirove vode kako bi se dobila voda za piće. Podrazumijeva uklanjanje većih krutih tvari poput lišća, tkanine i granja te sitnijih krutih tvari i netopljivih hidrofobnih tvari. Taloženjem u pjeskolovu odvajaju se šljunak, pijesak i mineralne čestice, a u mastolovu zaostaju masti i ulja.

Prirodne površinske vode sadrže anorganske i organske čestice.[19] Anorganske čestice uključuju glinu, mulj i mineralne okside, a organske mogu uključivati viruse, bakterije i alge. Kako bi se kao rezultat pročišćavanja dobila voda ispravna za piće, potrebno je provesti niz postupaka za obradu na način da se uklone sve neželjene tvari iz neobrađene vode. Proces koagulacije, uključuje dodavanje kemijskog koagulanta kojim se neutralizira naboj čestica i omogućava se spajanje u krupnije čestice. Prethodi flokulaciji koja omogućuje intenzivan kontakt između destabiliziranih čestica, čime se postiže njihovo spajanje u krupnije frakcije koje se nazivaju flokule. Flotacija se temelji na stvaranju mjehurića koji na sebe vežu onečišćujuće tvari te plutaju prema površini gdje tvore sloj koji se uklanja. U slučaju da voda nakon procesa koagulacije, flokulacije i flotacije i dalje nije u potpunosti pročišćena primjenjuju se daljni postupci sedimentacije i filtracije kako bi se kao rezultat dobila voda sa zadovoljavajućim svojstvima. Postupak takve konvencionalne obrade voda prikazan je na slici 4.



Slika 4. Tijek konvencionalne obrade voda.

Konačna faza u konvencionalnoj obradi voda je dezinfekcija. Sve površinske vode također sadrže mikroorganizme koji mogu uzrokovati bolesti, a filtracija je gotovo uvijek potrebna u kombinaciji s kemijskom dezinfekcijom kako bi se osiguralo da voda ne sadrži te patogene.[20] U procesu obrade vode, smanjenje mikrobioloških kontaminanata postiže se dvjema osnovnim strategijama, njihovim uklanjanjem iz vode ili inaktivacijom, tj. dezinfekcijom. U današnje vrijeme u obradi voda za piće za dezinfekciju se koriste slobodni klor, kombinirani klor, klor dioksid, ozon i UV svjetlo pri čemu se slobodni klor najčešće koristi, a UV svjetlo uključuje korištenje elektromagnetskog zračenja.

Metoda koja se naširoko koristi u postrojenjima za pročišćavanje voda za smanjenje koncentracija PFAS-a naziva se adsorpcija pomoću granuliranog aktivnog ugljena (engl. *Granular Activated Carbon - GAC*). Za provedbu tog procesa potrebni su GAC filtri koji služe za uklanjanje PFAS-a. Potrebno ih je mijenjati u prosjeku svaka 3 mjeseca jer nakon tog vremena počinju gubiti sposobnost adsorpcije što rezultira smanjenjem učinkovitosti procesa. S druge strane, često mijenjanje filtara povećava troškove. Kako bi mijenjanje filtara bilo što rjeđe potrebno ih je pažljivo dizajnirati. Na učinkovitost, osim filtara, utječe i struktura lanaca PFAS-a. Istraživanjima je uočeno da se PFAS-i kraćeg lanca neće ukloniti. Također, linearne strukture su pogodnije za GAC u odnosu na razgranate.

Još jedna metoda koja se temelji na adsorpciji aktivnom ugljenom je adsorpcija pomoću aktivnog ugljena u prahu (engl. *Powdered Activated Carbon - PAC*). Za razliku od GAC, ova metoda je puno brža. Bez obzira na brzinu, obje metode su vrlo učinkovite za uklanjanje PFAS-a, no GAC je prikladnija kao dugoročno rješenje pošto se PFAS-i nalaze u vodi cijelu godinu. PAC može biti prikladniji izbor za uklanjanje PFAS-a u situacijama koje zahtijevaju brzu kratkoročnu reakciju (npr. izlivanje).[21]

Rano u povijesti javnih sustava pitke vode, naglasak je gotovo u potpunosti bio na dobivanju pristupa zaštićenom izvoru.[20] S vremenom je naglasak preusmjeren na pružanje učinkovite obrade vode za smanjenje onečišćenja. Sve se više pažnje posvećuje zaštiti i pročišćavanju izvora kako bi se osigurala proizvodnja zdravstveno ispravne vode. Isto tako, unaprjeđuje se distribucijski sustav kako bi se spriječila kontaminacija vode tijekom transporta.

2.3.2. Biološke metode obrade otpadnih voda

Biološka obrada otpadnih voda podrazumijeva uklanjanje svih zaostalih onečišćujućih organskih tvari koje se nisu mogle ukloniti prethodnim postupcima. Takva obrada vrši se bez

upotrebe kemikalija uz pomoć mikroorganizama. Prilikom obrade dolazi do nastanka mulja koji je potrebno preraditi i primjereno odložiti na za to predviđeno mjesto. Mulj se može iskoristiti u poljoprivredi ako ne sadrži velike količine štetnih tvari ili se može spaliti te služiti kao izvor energije. Ova vrsta obrade koristi se zbog niskih troškova i male eksploatacije tla i vode, no za PFAS-e nije istražena i neučinkovita je zbog fluora u strukturi koji sprječava mikroorganizmima korištenje ugljika. Prisutnost vodika pomaže u razgradnji, no većinom je nedostupan mikroorganizmima zbog stvaranja hidrofobnog sloja oko C-C veza. Postoji jako malo studija provedenih na tu temu što ukazuje na potrebu za opsežnijim istraživanjima.

Nedavno je identificiran enzim dehalogenaza iz aerobne bakterije *Delftia acidovorans* koja je pokazala da može preživjeti u visoko koncentriranim područjima s PFAS-ima.[18] Osim toga, može osloboditi F-ion iz PFOA-e procesom defluorizacije. Fluor je u strukturi PFAS-a odgovoran za stabilnost i toksičnost, a defluorizacija je zaslužna za smanjenje tih svojstava. Samim time olakšava se i daljnja obrada, a troškovi za uklanjanje se smanjuju.

2.3.3. Napredne metode obrade otpadnih voda

2.3.3.1. Napredni oksidacijski procesi

Fizikalno-kemijski i kemijski postupci nazivaju se još i napredne tehnologije. U tu grupu se ubrajaju napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Process* - AOP) koji su posebna skupina kemijskih procesa za razgradnju PFAS-a u vodama. Razvijeni su tijekom 1970-ih i 1980-ih godina kao metode za uklanjanje ili razgradnju toksičnih onečišćujućih tvari. Također se mogu koristiti kao predobrada za pretvaranje postojećih onečišćujućih tvari u biorazgradive spojeve koji se zatim mogu obraditi konvencionalnim biološkim metodama. Zbog toga se smatraju novim i obećavajućim zelenim kemijskim pristupima za pročišćavanje voda, a u godinama koje dolaze pronaći će dominantan položaj među različitim tehnologijama pročišćavanja voda.

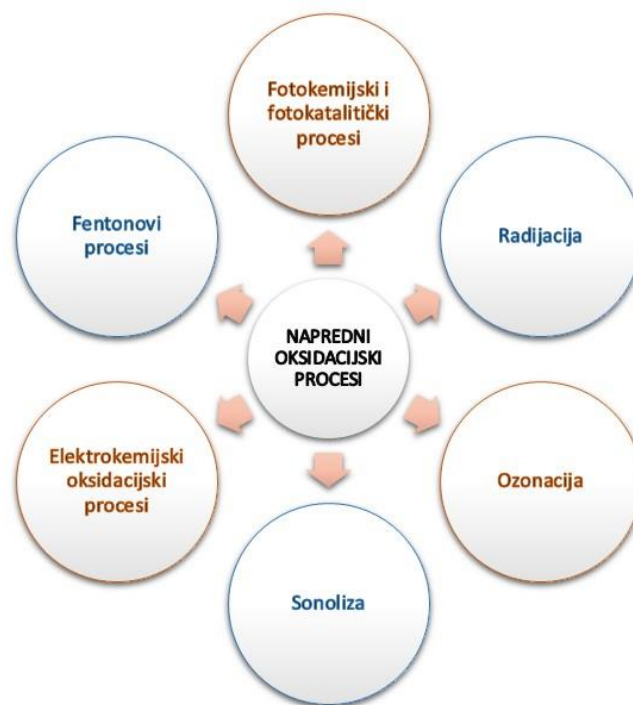
Perfluorirani spojevi su do sada otkriveni u cijelome svijetu u oborinskim vodama, obalnoj i morskoj vodi, otpadnim vodama, površinskim i podzemnim vodama pa čak i u vodi iz slavine. Prisutnost PFAS-a u površinskim i vodovodnim vodama ukazuje na nepotpuno uklanjanje u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda, industrijskim ispustima (npr. iz postrojenja koja proizvode ili koriste PFAS-e) i procesima stabilizacije.[16]

Porastom količina antropogenih kemikalija u ljudskom okruženju raste i potreba za njihovim uklanjanjem. U odnosu na druge tradicionalne metode za obradu otpadnih voda, napredne

oksidacijske metode imaju mnoge prednosti koje su i razlog česte upotrebe. Imaju visoke stope reaktivnosti i potencijal za smanjenje toksičnosti. Kod takvih procesa ne nastaje otpad za daljnju obradu, ne stvara se mulj, a zbog neselektivnosti hidroksilnog radikala ($\cdot\text{OH}$) omogućeno je tretiranje različitih organskih tvari istovremeno. AOP-ima se može tretirati svaka onečišćujuća tvar koja reagira sa hidroksilnim radikalom što uključuje fenole, prirodne toksine, boje, pesticide, lijekove, eksplozive te naftne, aromatske i klorirane ugljikovodike.

Napredni oksidacijski procesi uključuju tri osnovna koraka. Prvi korak podrazumijeva stvaranje visoko reaktivnih i snažnih oksidansa (najčešće hidroksilni radikal) o kojima ovisi učinkovitost procesa. U drugom koraku jaki oksidans reagira s antropogenim organskim onečišćujućim tvarima prisutnima u otpadnoj vodi pretvarajući ih u biorazgradive spojeve. Posljednji korak obuhvaća oksidaciju biorazgradivih intermedijera do ugljičnog dioksida, vode i anorganskih soli.

Hidroksilni radikal može nastati na više načina naprednih oksidacijskih procesa. Neki od njih su fotokemijski i fotokatalitički procesi, elektrokemijski oksidacijski procesi, procesi temeljeni na ozonu, radijacija, sonoliza i Fentonovi procesi (Slika 5.)



Slika 5. Prikaz vrsta naprednih oksidacijskih procesa.

Fentonova reakcija, u kojoj se iz interakcije Fe(II) s H₂O₂, hidroksilni radikal stvara u slijedu nekoliko uzastopnih reakcija, od velikog je interesa već desetljećima zbog svoje važnosti u obradi organskih onečišćujućih tvari.[22] Za bolju razgradnju PFAS-a koriste se poboljšani i češće istraživani procesi poput foto-Fenton, sono-Fenton i elektro-Fenton procesa. Foto-Fenton proces podrazumijeva dovod UV zračenja ili vidljive svjetlosti, sono-Fenton proces uključuje razgradnju uz pomoć ultrazvuka, a elektro-Fenton proces se temelji na elektrokemijskim reakcijama. Osim tih procesa postoji i sonoelektro-Fenton proces koji obuhvaća ultrazvuk i elektrokemijske reakcije kako bi se dobili čim bolji rezultati kod pročišćavanja voda od PFAS-a.

Ultrazvučno zračenje kod sonolize može uspješno povećati stopu uklanjanja PFAS-a. Glavni mehanizam na kojem se temelji je piroliza vode koja dovodi do rasta temperature i stvaranja hidroksilnih radikala koji su zaslužni za razgradnju PFAS-a do sono-intermedijera i daljnju razgradnju do anorganskih proizvoda. Sam postupak započinje stvaranjem mjehurića pare pod utjecajem ultrazvučnih valova što rezultira kavitacijom.

Tehnologija zračenja primjenjuje se za razne probleme od interesa za okoliš. Učinkovita je za degradaciju boja, oksidaciju organskih onečišćujućih tvari, uklanjanje pesticida, razgradnju farmaceutskih spojeva, no prvo mora nastati hidroksilni radikal. Dva su izvora radioaktivnosti pomoću kojih nastaje hidroksilni radikal u razrijeđenim vodenim otopinama, zračenje elektronskim snopom i gama zračenje. U odnosu na druge napredne oksidacijske metode, radijacija je jedna od najmanje proučavanih tako da je potrebno provoditi dodatna istraživanja na tu temu.

2.3.3.1.1. Fotokemijski i fotokatalitički procesi

Fotokemija je danas široko korištena fizikalno-kemijska metoda obrade u organskoj sintezi, znanosti o materijalima i obradi vode za njezino pročišćavanje, a prepoznata je kao vrlo učinkovit i isplativ proces.[22] Koristi visoku energiju povezanu s UV zračenjem za dobivanje snažnih oksidacijskih vrsta, tj. hidroksilnog radikala. Dva su načina za degradaciju PFAS-a, pod utjecajem sunčevog zračenja te u laboratorijskim uvjetima. Osim toga moguće su i različite kombinacije za učinkovitije dobivanje reaktivnijeg i boljeg hidroksilnog radikala. Tako je moguća kombinacija UV zračenja sa ozonom (UV/O₃) koja rezultira povećanjem razgradnje onečišćujuće tvari zbog izravne i neizravne proizvodnje hidroksilnog radikala. Druga kombinacija povezuje ultraljubičastu fotolizu i vodikov peroksid (UV/H₂O₂) koja je alternativa za razgradnju PFAS-a jer se može provesti u prirodi. Povećanjem koncentracije H₂O₂ povećava

se i učinkovitost procesa, no samo do određene točke u kojoj koncentracija H_2O_2 postane previsoka te dolazi do inhibicije procesa. Dodavanje H_2O_2 UV/ O_3 procesu može ubrzati razgradnju onečišćujućih tvari zbog povećane stope stvaranja $\cdot\text{OH}$ radikala.[23] Tada se dobiva kombinacija UV/ H_2O_2 / O_3 koja je najučinkovitija od svih do sad navedenih kombinacija. Što je više povezanih metoda, to je učinkovitost procesa veća. Uz navedene metode, u fotolizi se još koristi kombinacija vakuuma i ultraljubičastog zračenja (V/UV). Perfluorirani spojevi slabo apsorbiraju svjetlost zbog uskog raspona UV spektra (205 - 225 nm), no u vakuumskom području se apsorpcija malo povećava. Sunčevo zračenje koje sadrži 7 % UV zračenja, glavni je izvor stvaranja hidroksilnih radikala u vodenom okolišu. PFOA se na površini oceana može zadržati 256 godina, a na većim dubinama više od 5000 godina. To je tako jer zračenje ne može prodrijeti u dublje slojeve oceana.

U odnosu na fotolizu, fotokataliza uključuje korištenje katalizatora gdje je najčešće korišten TiO_2 . On ima široko područje korištenja u ekološke svrhe zbog svoje dostupnosti, kemijske stabilnosti i niske cijene. Na površini katalizatora dolazi do stvaranja hidroksilnih radikala. Isto kao i kod fotolize, učinkovitost fotokatalize raste kombinacijom više metoda, tj. dodatkom O_3 i H_2O_2 . Na učinkovitost cjelokupnog procesa može se djelovati i preko katalizatora. Učinkovitost katalizatora se povećava dodatkom atoma nemetala (N, S, I, C) čime se proširuje apsorpcijski spektar na vidljivu svjetlost i povećava se učinkovitost međupovršinskog prijenosa naboja. Na taj način se fotokatalitička učinkovitost pod vidljivim (sunčevim) osvjetljenjem poboljšava, a potreba za električnom energijom i troškovi se smanjuju.

2.3.3.1.2. Elektrokemijski oksidacijski procesi

Elektrokemijska oksidacija (engl. *electrochemical oxidation* - EO), s glavnim prednostima ekološke kompatibilnosti, svestranosti, energetske učinkovitosti i isplativosti, čini se kao obećavajući postupak za uklanjanje onečišćujućih tvari iz otpadnih voda, što je nedavno postalo intenzivno područje istraživanja.[23] Temelji se na anodnoj oksidaciji jer na anodi nastaje hidroksilni radikal koji sudjeluje u oksidaciji kontaminanata, a ovisi o kapacitetu prijenosa elektrona, sposobnosti stvaranja hidroksilnih radikala i potencijalu oslobađanja kisika. Elektrode koje se koriste za elektrokemijsku oksidaciju PFAS-a su SnO_2 , PbO_2 i dijamantna elektroda.

SnO_2 je elektroda visoke otpornosti pa se ne može izravno koristiti kao anodni materijal. Stoga se dodaje antimon (Sb) koji poboljšava vodljivost SnO_2 , a supstrat koji se koristi je najčešće

titanij (Ti). Tako se dobiva Ti/SnO₂-Sb anoda koja je vrlo učinkovita za uklanjanje PFAS-a iz otpadnih voda, ali u kombinaciji s prikladnim elektrolitom. Osim odabira odgovarajućeg elektrolita i odabir supstrata utječe na učinkovitost uklanjanja PFAS-a. Kao što je već navedeno, titanij je najčešće korišteni supstrat, a mogu se koristiti još tantal (Ta), niobij (Nb), volfram (W) i silicij (Si). Njihov životni vijek je prilično kratak što može ograničiti učinkovitost elektrokemijske oksidacije pa se kao alternativa za supstrat koristi ugljični aerogel (engl. *carbon aerogel* - CA) koji povećava učinkovitost EO što dovodi do rasta učinkovitosti razgradnje i to za 3,5 puta više u odnosu na anode sa titanijem kao supstratom. Samim time raste i stopa mineralizacije.

Za razliku od SnO₂, PbO₂ elektroda se može koristiti bez ugradnje različitih dodataka, no njihovom ugradnjom se povećava stabilnost i reaktivnost anode. Tako se mogu dodati cerij (Ce), željezo (Fe), kobalt (Co), bizmut (Bi) i fluor (F), a najčešće korišten je cerij. Dodatkom cerija, smanjuje se oslobađanje olova s anode i njegove koncentracije u vodi ne prekoračuju granične vrijednosti. Isto kao kod SnO₂ i ovdje se koristi titanij kao supstrat, ali uz dodatak međusloja SnO₂-Sb za povećanje kemijske stabilnosti. Sama po sebi PbO₂ elektroda ima dobru električnu vodljivost, visok potencijal oslobađanja kisika i nisku cijenu. Uz različite dodatke, supstrat i međusloj, dobiva se Ti/SnO₂-Sb/PbO₂-Ce anoda koja je učinkovita za uklanjanje PFAS-a koji imaju do 8 C-atoma jer se iznad toga smanjuje stopa uklanjanja zbog promjene geometrije.

Dijamantna elektroda se koristi sa borom (B) kao dodatkom i kao takva je poznata pod kraticom BDD. Jedna je od najperspektivnijih i naširoko proučavanih anodnih materijala za EO perfluoriranih spojeva. Na temelju nekoliko studija dokazana je razgradnja PFAS-a BDD anodom zbog njene duljine životnog vijeka, vrhunske kemijske stabilnosti, visokog potencijala oslobađanja kisika i tvrdoće te dobre toplinske vodljivosti. Iz istog razloga kao i kod PbO₂ elektrode, BDD elektrodi pada učinkovitost uklanjanja povećanjem broja atoma ugljika iznad 9. Osim toga, visoka cijena same elektrode i supstrata (Ta, Nb, W) ograničava primjenu BDD elektrode. Zbog toga se mogu koristiti silicij i titanij kao jeftinije varijante za supstrat, no silicij je vrlo krhak i ima malu toplinsku vodljivost, a titanij smanjuje radni vijek elektrode. Ovi nedostaci su ključni za rad sa skupom dijamantnom elektrodom pa je vrlo bitno da se odaberu prikladni supstrati kako se ne bi nepotrebno koristila za postizanje istih učinkovitosti uklanjanja što je moguće postići i drugim jeftinijim i dostupnijim elektrodama. Dodatci koji se ugrađuju na elektrodu moraju biti kemijski neaktivni, jeftini, robusni i bilo bi poželjno da imaju dug životni vijek.

Primjena elektrokemijske oksidacije nije uvijek rješenje. Naime, ako otpadna voda kontaminirana PFAS-ima sadrži i neke druge štetne tvari, upotrebom EO će nastati toksični nusproizvodi. Elektrokemijski oksidacijski procesi koriste sigurnu opremu jednostavnu za rukovanje, podložni su automatizaciji i nema problema sa onečišćenjem. Povećanjem učinkovitosti procesa uklanjanja PFAS-a rastu i troškovi. Također, odvijanjem procesa smanjuje se vijek trajanja elektrode što rezultira dodatnim troškovima. Otpadne vode većinom imaju nisku vodljivost pa se zato dodaju elektroliti kako bi pročišćavanje elektrokemijskim oksidacijskim procesima bilo moguće.

2.3.3.1.3. Ozonacija

Ozon je vrlo selektivan i jak oksidans koji se koristi desetljećima za obradu voda. Može se koristiti za dezinfekciju te oksidaciju organskih i anorganskih onečišćujućih tvari i kao takav spada među najčešće korištene napredne oksidacijske procese. Reakcije ozonacije onečišćujućih tvari odvijaju se izravno ili neizravno s molekulom ozona te tako nastaje hidroksilni radikal. Proces ozonacije možda je najkorišteniji, no u kombinaciji s drugim procesima i kemijskim spojevima jer sam ozon nema velik učinak na razgradnju PFAS-a.

Perfluorirani spojevi nisu klasične onečišćujuće tvari u vodi te se moraju primjenjivati napredne tehnike za njihovo uklanjanje iz voda.

2.4. Uklanjanje i razgradnja perfluoriranih spojeva

Potrebno je razlikovati pojam uklanjanja od pojmova razgradnje i mineralizacije. Učinkovito uklanjanje može se postići većinom naprednih metoda i to podrazumijeva sanaciju nekog područja eliminacijom PFAS-a tako da se zadrže na adsorbatu. Razgradnju je već teže postići te je potrebno dobro podesiti uvjete. U tom slučaju, nedostatak procesa konverzije nastanak je štetnih razgradnih produkata, te je vrlo važno ostvariti mineralizaciju spojeva. Odnosno, konverzijom nastaju opet PFAS-i samo sa manje C-atoma i otporniji. PFAS-i s manjim lancima su obično veći izazov za uklanjanje, ali i razgradnju. U konačnici, idealno bi bilo postizanje mineralizacije što bi značilo da su se PFAS-i razgradili do sigurnih produkata (NO_x , SO_x , H_2O , CO_2 ...).

Kao učinkovite su se pokazale napredne metode obrade, točnije napredne oksidacijske metode. Takva obrada nije savršena jer postoji mogućnost nastanka razgradnih produkata. Bez obzira na to, istraživači se ne posvećuju pronalaženju novijih metoda koje bi bile dostatne za

uklanjanje svih vrsta onečišćenja. Razlog tome je što nije moguće prikladno ukloniti svo onečišćenje uz prihvatljive troškove. Većinom su naprednije metode nedostupne zbog cijene instrumenata koje koriste.

2.4.1. Primjena konvencionalnih metoda

Kada se govori o jediničnim procesima poput koagulacije, flokulacije, sedimentacije i filtracije, može se reći da tim procesima ne dolazi do značajnog uklanjanja PFAS-a, čak ni njihovom kombinacijom. Xiao i suradnici su izvjestili da se koagulacijom postiže uklanjanje manje od 35 % u različitim testiranim uvjetima što je zanemarivo malo u odnosu na učinkovitost naprednih procesa.

Adsorpcija granuliranim aktivnim ugljenom također spada u grupu konvencionalnih metoda. Istraživanjem koje su proveli Eschauzier i suradnici, dobiveno je uklanjanje od oko 50 % za PFOA-u i potpunu eliminaciju PFOS-e. U usporedbi sa GAC, adsorpcija ugljenom u prahu za provedbu zahtijeva puno manje vremena što se jasno vidi iz podatka da je za uklanjanje određene količine PFAS-a po GAC metodi bilo potrebno 168 sati, dok su po PAC metodi bila potrebna 4 sata. Takva razlika posljedica je veće specifične površine aktivnog ugljena u prahu u usporedbi s aktivnim ugljenom u granuliranom obliku. Flores i suradnici su provodili ukupan konvencionalni tretman kroz godinu dana kojim je dobivena učinkovitost uklanjanja od 67 % za PFOA-u i 75 % za PFOS-u. Ovakvi rezultati pokazatelj su boljih postignuća uklanjanja PFAS-a provedbom konvencionalnih metoda.

2.4.2. Primjena bioloških metoda

Biološka obrada otpadnih voda od PFAS-a se ne primjenjuje zbog niske učinkovitosti. Ipak, trenutna istraživanja pokazuju potencijal bioremedijacije PFAS-a pomoću različitih mikroorganizama. Zabilježena je 45 %-tna razgradnja enzimima gljivica do kraćih PFAS-a. Uklanjanje od preko 30 %, postignuto je u kombinaciji adsorpcije granuliranim ugljenom s enzimnom kataliziranom oksidativnom humifikacijom upotrebom katalizatora lakaze.[17] Oksidativnom humifikacijom također je zabilježena razgradnja od 24 % PFOA-e u vodi nakon 36 dana.[10] Pilli i suradnici obuhvatili su metode biorazgradnje od više studija. Otpadna voda iz postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda (engl. *Waste Water Treatment Plant* - WWTP) također je podvrgnuta biorazgradnji i postigla se razgradnja od samo 0,3 % PFOA-e u periodu od 48 dana. Razgradnja aktivnim muljem također nije pokazala visok učinak razgradnje (2,1 %

PFOA-e nakon 28 dana). Ovakvi rezultati opravdavaju izbjegavanje korištenja bioloških metoda u svrhu razgradnje PFAS-a.

2.4.3. Primjena naprednih metoda

2.4.3.1. Fotokemijski i fotokatalitički procesi

Fotoliza se temelji na apsorpciji ultraljubičastog zračenja koje je zaslužno za nastanak hidroksilnog radikala. Uz pomoć vakuuma, sposobnost PFAS-a za apsorpciju UV zračenja se povećava, samim time i njihova razgradnja. Tako je jednim istraživanjem provedena fotoliza gdje je uspoređivana razgradnja PFOA-e pri 185 nm i 254 nm, pritom je mnogo brža bila razgradnja na 185 nm. Nakon 2 sata pri 185 nm, razgradilo se 62 % PFOA-e pri čemu su nastale perfluorirane kiseline s kraćim lancima, te se defluoriziralo samo 17 % PFOA-e. Bolja razgradnja na 185 nm ukazuje na to da pri 254 nm nema dovoljno energije za cijepanje jakih C-F veza dok pri valnoj duljini od 185 nm ima.

Provedeno je istraživanje na Hawaii-ma na nadmorskoj visini od 4200 metara u području intenziteta sunčevog zračenja od 40 % u odnosu na intenzitet zračenja na razini mora. Nakon 106 dana je uočena 29 %-tna razgradnja PFOS-e i 5 %-tna razgradnja PFOA-e, a kao rezultat te razgradnje nastali su otporniji spojevi kratkog lanca. Učinkovitost razgradnje PFOA-e se povećava dodatkom Fe(III) i to do čak 97,8 %-tne razgradnje, a fotolizom u istim uvjetima se dobiva potpuna razgradnja PFOS-e gdje prvo nastaje PFOS radikal koji se desulfonira i na kraju defluorizira.

Kod fotokatalize hidroksilni radikal nastaje na katalizatoru. Proveden je proces u atmosferi dušika pri čemu je ostvarena gotovo potpuna razgradnja nakon sat vremena i 88,5 %-tna defluorizacija nakon 24 sata. Poboljšanje fotokatalitičke razgradnje PFOA-e postiže se korištenjem TiO_2 uz dodatak Cu/Fe ili Pb fotokatalizatora. U takvim uvjetima je moguće postići 90 %-tnu razgradnju. Postoji više različitih kombinacija uz upotrebu TiO_2 katalizatora, no bez obzira na činjenicu da se u nekim procesima može postići gotovo 100%-tna razgradnja, njegova aktivnost je prilično niska. Stoga se razvila potreba za pronalaskom odgovarajuće alternative. Indijev oksid se odmah pokazao kao dobra zamjena za TiO_2 zbog postizanja čak 8,4 puta veće aktivnosti. Također, ni galijev oksid nije razočarao u tom pogledu. Međutim, razgradnjom ne dolazi do nestanka štetnih spojeva, nego do PFAS-a s manjim lancima koji mogu biti i opasniji od polaznog spoja.

Pregledom ovih istraživanja, dobiva se uvid u već poznate prednosti i mane fotokemijskih i fotokatalitičkih procesa. Kombinacijom više različitih metoda povećava se učinkovitost procesa što je korisno za uklanjanje i razgradnju PFAS-a. Posljedica te razgradnje većinom su PFAS-i kratkog lanca koji se teže uklanjaju i razgrađuju od polaznog spoja.

2.4.3.2. Elektrokemijski oksidacijski procesi

Elektrokemijska oksidacija podrazumijeva nastanak hidroksilnog radikala na anodi, odnosno elektrodama koje se koriste kao anodni materijali, a to su SnO₂, PbO₂ i dijamantna elektroda. Osim toga, sposobnost elektrode da stvori hidroksilni radikal ovisi o elektrolitu, katalizatoru i različitim dodacima. Provedeno je istraživanje u kojem je uspoređivana učinkovitost anode Ti/SnO₂-Sb u različitim elektrolitima. NaClO₄ i Na₂SO₄ su elektroliti koji su korišteni za postupak uklanjanja PFAS-a. Učinkovitost uklanjanja PFAS-a u slučaju s NaClO₄ elektrolitom je iznosila 98,8 % dok je slučaj s Na₂SO₄ elektrolitom pokazao učinkovitost manju od 20 % što je posljedica zauzimanja aktivnih mjesta na anodi od strane SO₄²⁻ te se na taj način smanjuje učinkovitost uklanjanja PFAS-a.

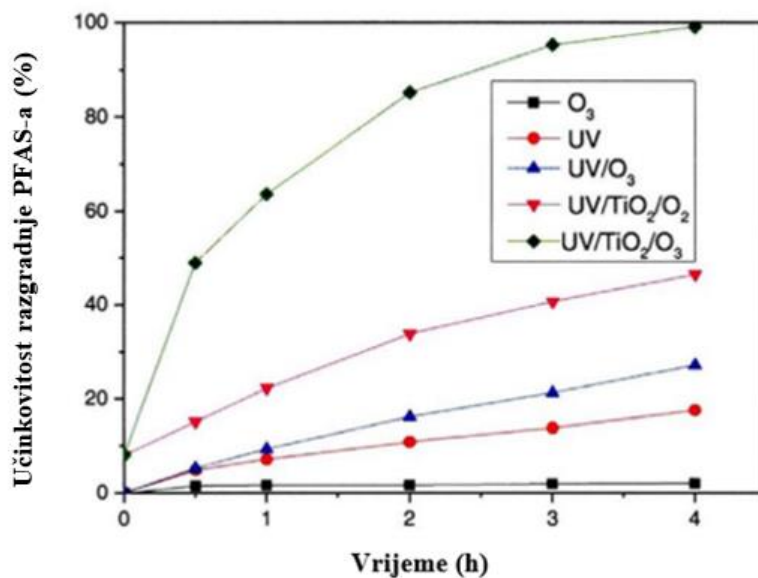
Bizmut kao dodatak služi za zaštitu elektrode i povećava njen životni vijek na što su skrenuli pozornost Zhuo i suradnici. Pokazali su da se pomoću elektrode Ti/SnO₂-Sb postiže uklanjanje od 93,3 %, dok se upotrebom elektrode Ti/SnO₂-Sb-Bi postiže manje uklanjanje (89,8 %), no izdržljivost je bolja, a životni vijek elektrode je duži. Osim bizmuta, naveli su praseodimij i erdij za poboljšanje stabilnosti i aktivnosti elektrode.

Niu i suradnici su dokazali da PbO₂ elektroda može biti vrlo učinkovita za uklanjanje PFAS-a bez obzira na ispuštanje toksičnog olova. Uz odgovarajuće dodatke od kojih ključnu ulogu ima cerij, stvorili su elektrodu Ti/SnO₂-Sb/PbO₂-Ce sposobnu za dostizanje prihvatljive koncentracije PFAS-a koja zadovoljava propise o vodi za piće u Njemačkoj. Pritom je došlo do minimalnog oslobađanja olova, a navedena elektroda se pokazala sigurnom za obradu otpadnih voda od PFAS-a.

SnO₂ i PbO₂ elektrodama se mogu postići visoki stupnjevi uklanjanja, no dijamantna elektroda je sposobna za mineralizaciju. Međutim, primjena dijamantne elektrode je ograničena zbog visoke cijene same elektrode, ali i dodataka (Ta, Nb, W). Potrebno je pronaći financijski prihvatljivije dodatke, ali da ujedno imaju sposobnost za odgovarajuću zaštitu elektrode i održavanje čim dužeg životnog vijeka.

2.4.3.3. Ozonacija

Istraživanje koje je proveo Trojanowicz sa suradnicima pokazuje da ozon za 4 sata razgradi samo 0,5 % PFAS-a, dok na bazi TiO_2 razgradnja PFAS-a poraste na čak 99,1 % što je vidljivo na slici 6.



Slika 6. Graf ovisnosti učinkovitosti razgradnje PFAS-a o vremenu uz pomoć različitih naprednih oksidacijskih metoda.

Kao pregled navedenih naprednih oksidacijskih procesa s ozonom vidljivo je da nisu učinkoviti kada se provode sami. Većinom je maksimalno što mogu postići, oksidacija do drugih PFAS-a što može dovesti i do povišenja njihove razine u vodama. U kombinaciji sa drugim procesima ili dodatkom drugih spojeva njihova učinkovitost značajno raste. Napredni oksidacijski procesi su složeni i dugotrajni procesi pa je za neke potrebno i do nekoliko sati. Od navedenih procesa najviše se upotrebljava kombinacija UV/ TiO_2/O_3 . Općenito, čini se da je kombinacija različitih naprednih oksidacijskih procesa mnogo korisnija za uklanjanje onečišćujućih tvari u usporedbi s pojedinačnim tehnikama.[23]

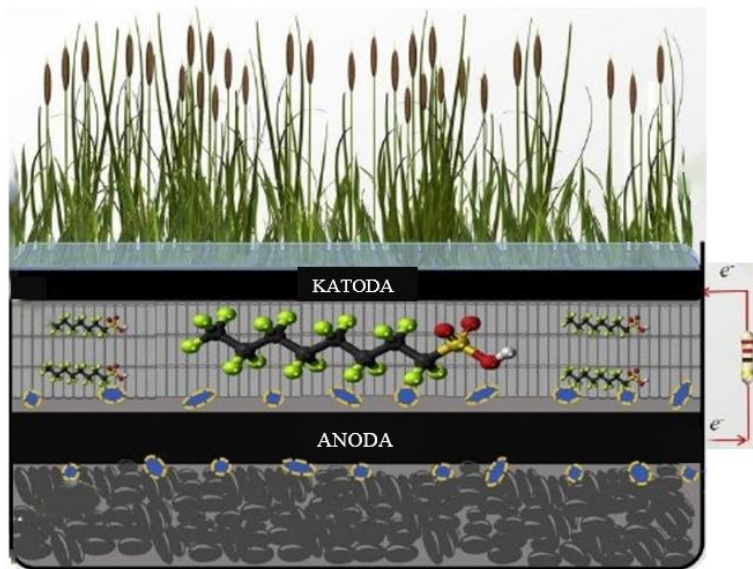
2.5. Osvrt na ekologiju i ekonomiju

Vidljivo je da su rezultati kombinacije naprednih oksidacijskih metoda vrlo dobri, no glavnu prepreku predstavljaju visoki troškovi za provođenje ovih metoda, a ekonomski aspekt je prvo na što se obraća pažnja prilikom provedbe nekog procesa. Složenost naprednih metoda utječe na manjak istraživanja što je direktno povezano s troškovima, a to je dovelo do potražnje dostupnijih alternativnih rješenja. Tako se kod fotokatalitičkih metoda koristi sunčevo zračenje

kao izvor energije umjesto gama zraka ili UV zraka. U metodama elektrokemijske oksidacije potrebno je pažljivo birati materijal elektroda, a energija se može uštediti stvaranjem reagensa in-situ.

Ekološki aspekt je druga značajka na koju se skreće pozornost. U tom smislu, najveću zabrinutost predstavlja razgradnja PFAS-a na PFAS-e kraćih lanaca koji mogu biti stabilniji i opasniji od dugolančanih PFAS-a. Na temelju dosadašnjih istraživanja, potencijal za razgradnju PFAS-a na jeftiniji i ekološki učinkovitiji način (bez upotrebe kemikalija), predstavlja biološka obrada. Adsorpcija kao metoda koristi adsorbata na kojem se nakupljaju PFAS-i, a to zahtijeva pravilno zbrinjavanje adsorbata imajući na umu važnost očuvanja okoliša. Također, bitno je napomenuti da prestanak proizvodnje nije rješenje. Dakako, to je velik korak naprijed, ali ne smiju se zanemariti svi do sad godinama korišteni proizvodi koji sadrže PFAS-e jer oni nisu nestali, nego se bioakumuliraju i vrlo su otporni na razgradnju.

Osim biorazgradnje kao ekološki prihvatljive metode, postoji mogućnost razgradnje bioremedijacijom pomoću mikroorganizama. Najpouzdaniji pristup bioremedijaciji otpadnih voda je proces s aktivnim muljem.[25] Struktura PFAS-a je takva da bioremedijacija nije baš učinkovita za njihovo uklanjanje. Umjesto toga se koristi nedavno otkrivena tehnika ugradnje mikrobnih gorivih ćelija (engl. *microbial fuel cell* - MFC) u izgrađeno močvarno zemljište (engl. *constructed wetland* - CW) kako bi se formirala metoda CW-MFC (engl. *constructed wetland-microbial fuel cell* - CW-MFC). CW kao samostalna metoda uspješno uklanja antibiotike, farmaceutske proizvode, pesticide te proizvode za osobnu njegu. PFAS-e i specifične antropogene tvari može adsorbirati na sebe jer CW sadrži supstrate koji služe kao adsorbati za PFAS-e (GAC, zeolit, biougljen) i osiguravaju dugotrajnu učinkovitu adsorpciju dugolančanih PFAS-a. I biljke su jedna vrsta adsorbata koje pohranjuju PFAS-e u listu, cvijetu i korijenu. Kratkolančani PFAS-i su pokretljivi i hidrofilni pa bioakumuliraju u nadzemnim dijelovima biljke dok se dugolančani nakupljaju u korijenju. Preporuča se odabrati biljke paprati bez cvjetova kako ih ne bi konzumirali drugi organizmi.[25] Sama provedba je učinkovita, no čišćenje kontaminiranih područja tehnički je zahtjevno i skupo tako da zbrinjavanje adsorbata i biljaka nakon procesa predstavlja izazov. Zbog toga je CW metoda nadograđena s MFC te nastaje metoda koja može istovremeno poboljšati učinkovitost pročišćavanja otpadnih voda i generirati energiju koja se kasnije može iskoristiti za rad reaktora. Primjer takvog jednog sustava prikazan je na slici 7.



Slika 7. Prikaz CW-MFC metode za obradu otpadnih voda od PFAS-a.

MFC je bioelektrokemijski reaktor koji se sastoji od anode i katode na kojima se odvija oksidacija onečišćujućih tvari. Pritom je anoda zakopana u močvarno tlo kontaminirano PFAS-ima, a katoda je uronjena u morsku vodu ili u običnu vodu gdje električna struja nastaje kada elektroni putuju od anode do katode. Što je više različitih kontaminanata to se više električne energije proizvodi u sustavu CW-MFC, a radi se o značajnim količinama. Kada govorimo o kontroli PFAS-a, CW-MFC metoda se pokazuje kao moguće rješenje za budućnost in-situ procesa, a u kombinaciji s elektrokemijskim reaktorom (ECR) mogla bi biti obećavajući potencijalni alat za uklanjanje i mineralizaciju PFAS-eva na ekološki prihvatljiv način.

Dobar primjer primjene ekološki prihvatljivih solarnih panela uz prihvatljive troškove prikazan je projektom pod imenom LIFE SOuRCE.[32] To je europski projekt čiji je cilj demonstrirati i optimizirati rješenja za sanaciju podzemnih voda kontaminiranih PFAS-ima. Primjenjuje se na područjima za koja je utvrđena postojanost PFAS-a u većim količinama, tj. u okolici industrijske zone u Španjolskoj i odlagalištu otpada u Švedskoj. Cilj projekta je uklanjanje više od 99 % dugolančanih PFAS-a i više od 95 % kratkolančanih PFAS-a. Pritom se ispunjavaju ciljevi DWD-e, pokriva se najširi raspon kontaminiranih područja i ne prekoračuju se zadani troškovi. Prvi rezultati su procijenjeni i čine projekt potencijalnim rješenjem za budućnost.

2.6. Organizacije

Sve mjere za kontrolu PFAS-a koje se donose, ograničenja, pravilnici, programi, sve to pod kontrolom drže organizacije koje djeluju na globalnoj i lokalnoj razini. Širom svijeta poduzimaju napore u svrhu uklanjanja PFAS-a i smanjenja njihovih emisija u okoliš. Neke od bitnijih organizacija su: Program Ujedinjenih naroda za okoliš (engl. *United Nations Environment Programme* - UNEP), Američka agencija za zaštitu okoliša (engl. *United States Environmental Protection Agency* - EPA), ECHA, Europska unija (engl. *European Union* - EU) i Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World Health Organization* - WHO).

Program Ujedinjenih naroda za okoliš (UNEP) osnovan je 1972. godine i od tada djeluje kao globalni autoritet za zaštitu okoliša i promicanje održivog razvoja. Koristi sedam potprograma od kojih je „djelovanje u području kemikalija i onečišćenja“ onaj koji je važan za PFAS-e. PFAS-i su otkriveni u raznim dijelovima okoliša, u vodi, bioti, sedimentu i mulju. Postojani su zbog iznimne toplinske i kemijske stabilnosti bez mogućnosti razgradnje. Toksični su te mogu dospjeti u podzemne vode koje su u sustavu opskrbe pitkom vodom te na taj način PFAS-i ugrožavaju ljudsko zdravlje. To su razlozi zbog kojih su PFAS-i postali tema mnogih rasprava.

Iza kratice EPA stoji Američka agencija za zaštitu okoliša. Zalaže se za pružanje smislenih, razumljivih i djelotvornih informacija o PFAS-ima. Ciljevi koji se žele postići obuhvaćaju istraživanje, ograničavanje i ispravljanje. Istraživanje podrazumijeva ulaganje u razvoj i inovacije kako bi se povećalo razumijevanje izloženosti i toksičnosti PFAS-a. Potrebno je spriječiti ulazak PFAS-a u zrak, vodu i kopno na razinama koje mogu negativno utjecati na ljudsko zdravlje i okoliš. U konačnici, degradaciju kontaminiranih područja PFAS-ima treba cijelo vrijeme nadograđivati u korist ljudskom zdravlju i ekološkim sustavima. Osim toga, EPA organizira javne rasprve na kojima građani mogu usmeno sudjelovati. Nedavno je objavila predloženu Nacionalnu uredbu o primarnoj vodi za piće (engl. *National Primary Drinking Water Regulations* - NPDWR) čiji se dovršetak predviđa do kraja 2023. godine. EPA očekuje da će, ako se u potpunosti provede, pravilo spriječiti tisuće smrtnih slučajeva i smanjiti desetke tisuća teških bolesti koje se mogu pripisati PFAS-ima.[29]

Europska agencija za kemikalije (ECHA) radi na sigurnoj uporabi kemikalija. Pomaže poduzećima da se pridržavaju posebnog zakonodavstva EU-a o kemikalijama. Pritom surađuje s ostalim međunarodnim organizacijama i Europskom komisijom, pruža informacije o kemikalijama i njihovoj sigurnoj uporabi. ECHA koordinira Uredbom REACH unutar koje su

navedeni PFAS-i koji su posebno zabrinjavajući zbog svojih svojstava. Glavni zadaci koje izvršavaju ECHA i EU su prvenstveno ograničenja proizvodnje i uporabe nekih PFAS-a. Provode studije vezane uz PFAS-e koji se koriste u pjenu za gašenje požara. Od 2014. godine procjenjuju svojstva PFAS-a u skupinama kako bi ubrzali proces pa tako ECHA-ina baza podataka sadrži više od 2000 PFAS-a. Europska komisija obvezuje se postupno ukinuti sve PFAS-e, dopuštajući njihovu uporabu samo tamo gdje se dokaže da su nezamjenjivi i ključni za društvo.[30]

3. ZAKLJUČAK

Još uvijek nedovoljno istražene antropogene kemikalije, PFAS-i, samo su jedan mali dio koji predstavlja globalni problem za ljude, ali i okoliš. U okolini se nalaze već dug period (desetljećima), a tek 50-ak godina nakon početka proizvodnje, kada su PFAS-i otkriveni u pitkoj vodi, počela su intenzivna istraživanja njihovog utjecaja na zdravlje ljudi te su poduzete strože mjere za kontrolu proizvodnje i upotrebe PFAS-a. Tako dugo vrijeme bez kontrole omogućilo im je rasprostranjivanje po cijelom svijetu. Zbog toga je svijet danas opterećen problemom detekcije i pronalaska PFAS-a. Ako su otkriveni u vodi vrlo teško je razaznati koji je primarni proizvod kojim su dospjeli u vodu. Kako bi se poradilo na tim izazovima, nužna je edukacija i podizanje svijesti te je potrebno uvidjeti ozbiljnost tih toksičnih tvari. Shodno tome, treba uložiti još puno vremena za provedbu daljnjih istraživanja kako bi se pobliže ustanovilo stanje PFAS-a i kako bi se njihovo ponašanje razumjelo u potpunosti.

U današnje vrijeme PFAS-i se aktivno proučavaju i svakodnevno se ističe napredak. Iz godine u godinu sve više spojeva iz skupine PFAS-a podliježe zakonodavstvu te se prestaje s njihovom proizvodnjom, a budućnost im nosi potpunu zabranu proizvodnje i uporabu. To je vrlo zahtjevan proces, no ono što još više zabrinjava je činjenica da ako se postigne potpuna zabrana proizvodnje i dalje će velike količine PFAS-a biti prisutne u okolišu zbog svojstva bioakumulacije.

PFAS spojevi vrlo su zahtjevni kada je u pitanju razgradnja pa se umjesto konvencionalnih primjenjuju napredne metode obrade tih spojeva. Metode koje trenutno imaju najveću učinkovitost uklanjanja, razgradnje i mineralizacije PFAS-a su kombinirane napredne oksidacijske metode. Napredne oksidacijske metode mogu postići gotovo potpunu razgradnju, a elektrokemijskom oksidacijom moguće je postići i mineralizaciju dijamantnom elektrodom. Osim toga, potencijala ima novo otkrivena metoda CW-MFC koja u obzir uzima brigu o okolišu. Dok napredne metode omogućavaju razgradnju i mineralizaciju, konvencionalne mogu postići samo uklanjanje (67 % za PFOA, 75 % PFOS). Biološka obrada se ne primjenjuje zbog nerazgradivosti PFAS-a i dugotrajnosti procesa, no potrebno je provesti istraživanja jer bi takva obrada mogla osigurati ekološku i ekonomsku korist u budućnosti.

4. LITERATURA

- [1] <https://echa.europa.eu/hr/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas> (pristup 15.01.2023.)
- [2] <https://www.sample-control.hr/novosti/prisutvstvo-i-kontaminacija> (pristup 15.01.2023.)
- [3] <https://www.epa.gov/pfas/our-current-understanding-human-health-and-environmental-risks-pfas> (pristup 25.01.2023.)
- [4] LaKind, J.S., Naiman, J., Verner, M.-A., L'evêque, L., Fenton, S., Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in breast milk and infant formula: A global issue, *Environ. Res.*, 219 (2013) 115042
- [5] Kaur, K., Lesseur, C., Chen, L., Andra, S.A., Narasimhan, S., Pulivarthi, D., Midya, V., Ma, Y., Ibroci, E., Gigase, F., Lieber, M., Lieb, W., Janevic, T., De Witte, L.D., Bergink, V., Rommel, A.S., Chen, J., Cross-sectional associations of maternal PFAS exposure on SARS-Cov-2 IgG antibody levels during pregnancy, *Environ. Res.*, 219 (2023) 115067
- [6] Lewis, A.J., Yun, X., Spooner, D.E., Kurz, M.J., Mckenzie, E.R., Sales, C.M., Exposure pathways and bioaccumulation of per- and polyfluoroalkyl substances in freshwater aquatic ecosystems: Key considerations, *Sci. Total Environ.*, 822 (2022) 153561
- [7] Boone, J.S., Vigo, C., Boone, T., Byrne, C., Ferrario, J., Benson, R., Donohue, J., Simmons, J.E., Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Glassmeyer, S.T., Per- and polyfluoroalkyl substances in source and treated drinking waters of the United States, *Sci. Total Environ.*, 653 (2019) 359-369
- [8] Bordeau, T.M., Sibley, P.K., Mabury, S.A., Muir, D.G.C., Solomon, K.R., Laboratory Evaluation of the Toxicity of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) on *Selenastrum capricornutum*, *Chlorella vulgaris*, *Lemna gibba*, *Daphnia magna*, and *Daphnia pulicaria*, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 44 (2003) 307-313
- [9] Sinclair, G.M., Long, S.M., Jones, O.A.H., What are the effects of PFAS exposure at environmentally relevant concentrations?, *Chemosphere*, 258 (2020) 127340
- [10] Dickman, R.A., Aga, D.S., A review of recent studies on toxicity, sequestration, and degradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), *J. Hazard. Mater.*, 436 (2022) 129120

- [11] Wasel, O., Thompson, K.M., Freeman, J.L., Assessment of unique behavioral, morphological, and molecular alterations in the comparative developmental toxicity profiles of PFOA, PFHxA, and PFBA using the zebrafish model system, *Environ. Int.*, 170 (2022) 107642
- [12] Qazi M.R., Bogdanska J., Butenhoff J.L., Nelson B.D., DePierre J.W., Abedi-Valugerdi M., High-dose, shortterm exposure of mice to perfluorooctanesulfonate (PFOS) or perfluorooctanoate (PFOA) affects the number of circulating neutrophils differently, but enhances the inflammatory responses of macrophages to lipopolysaccharide (LPS) in a similar fashion, *Toxicol.*, 262 (2009) 207-214
- [13] de Vries, P., Slijkerman, D.M.E., Kwadijk, C.J.A.F., Kotterman, M.J.J., Posthuma, L., de Zwart, D., Murk, A.J., Foekema, E.M., The toxic exposure of flamingos to per- and Polyfluoroalkyl substances (PFAS) from firefighting foam applications in Bonaire, *Mar. Pollut. Bull.*, 1 (2017) 102-111
- [14] Sun, L., Zhang, P., Liu, F., Ju, Q., Xu, J., Molecular and genetic analyses revealed the phytotoxicity of perfluorobutane sulfonate, *Environ. Int.*, 170 (2022) 107646
- [15] <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj> (pristup 28.01.2023.)
- [16] Flores, C., Ventura, F., Martin-Alonso, J., Caixach, J., Occurrence of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in N.E. Spanish surface waters and their removal in a drinking water treatment plant that combines conventional and advanced treatments in parallel lines, *Sci. Total Environ.*, 461-462 (2013) 618-626
- [17] Pilli, S., Pandey, A.K., Pandey, V., Pandey, K., Muddam, T., Thirunagari, B.K., Thota, S.T., Varjani, S., Tyagi, R.D., Detection and removal of poly and perfluoroalkyl polluting substances for sustainable environment, *J. Environ. Manage.*, 297 (2021) 113336
- [18] Harris, J.D., Coon, C.M., Doherty, M.E., McHugh, E.A., Warner, M.C., Walters, C.L., Orahod, O.M., Loesch, A.E., Hatfield, D.C., Sitko, J.C., Almand, E.A., Steel, J.J., Engineering and characterization of dehalogenase enzymes from *Delftia acidovorans* in bioremediation of perfluorinated compounds, *Synth. Syst. Biotechnol.*, 2 (2022) 671-676
- [19] Crittenden, J.C., Rhodes Trussell, R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, G., Coagulation and Flocculation, u: Leverenz, H., MWH's Water Treatment: Principles and Design, Hoboken, 2012., str. 541-639

- [20] Crittenden, J.C., Rhodes Trussell, R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, G., Disinfection, u: Leverenz, H., MWH's Water Treatment: Principles and Design, Hoboken, 2012., str. 903-1032
- [21] Rahman, M.F., Peldszus, S., Anderson, W.B., Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review, *Water Res.*, 50 (2014) 318-340
- [22] Trojanowicz, M., Bojanowska-Czajka, A., Bartosiewicz, I., Kulisa K., Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances, *Chem. Eng. J.*, 336 (2018) 170-199
- [23] Wang, J.L., Xu, L.J., Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application, u: Ma, L.Q., Bradford, S., Ok, Y.S., Rinklebe, J., Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2012., str. 251-325
- [24] Niu, J., Li, Y., Shang, E., Xu, Z., Liu, X., Electrochemical oxidation of perfluorinated compounds in water, *Chemosphere*, 146 (2016) 526-538
- [25] Ji, B., Kang, P., Wei, T., Zhao, Y., Challenges of aqueous per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and their foreseeable removal strategies, *Chemosphere*, 250 (2020) 126316
- [26] Ameta, S.C., Introduction, u: Ameta, S.C., Ameta, R., Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, Udaipur, 2018., str. 1-12
- [27] Weiss, J., de Boer, J., Berger, U., Muir, D., Ruan, T., Torre, A., Smedes, F., Vrana, B., Clavien, F., Fiedler, H., PFAS analysis in water for the Global Monitoring Plan of the Stockholm Convention, UNEP, Geneva, 2015.
- [28] <https://www.unep.org/> (pristup 18.03.2023.)
- [29] <https://www.epa.gov/> (pristup 25.01.2023.)
- [30] <https://echa.europa.eu/hr/home> (pristup 18.03.2023.)
- [31] https://european-union.europa.eu/index_en (pristup 18.03.2023.)
- [32] https://life-source.se/nyheter_sv/pfas-treatment-in-groundwater-for-the-first-time-in-spain/ (pristup 13.05.2023.)

[33] Xiao, F., Simcik, M.F., Gulliver, J.S., Mechanisms for removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from drinking water by conventional and enhanced coagulation, *Water Res.*, 1 (2013) 49-56

[34] Eschauzier, C., Beerendonk, E., Scholte-Veenendaal, P., De Voogt, P., Impact of Treatment Processes on the Removal of Perfluoroalkyl Acids from the Drinking Water Production Chain, *Environ. Sci. Technol.*, 46 (2012) 1708-1715

ŽIVOTOPIS

Veronika Stepan [REDACTED] Osnovnu školu završila je 2016. godine u Novom Marofu. Potom upisuje Graditeljsku, prirodoslovnu i rudarsku školu u Varaždinu. Po završetku srednjoškolskog obrazovanja 2020. godine stječe zvanje ekološke tehničarke i iste godine upisuje prijediplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.