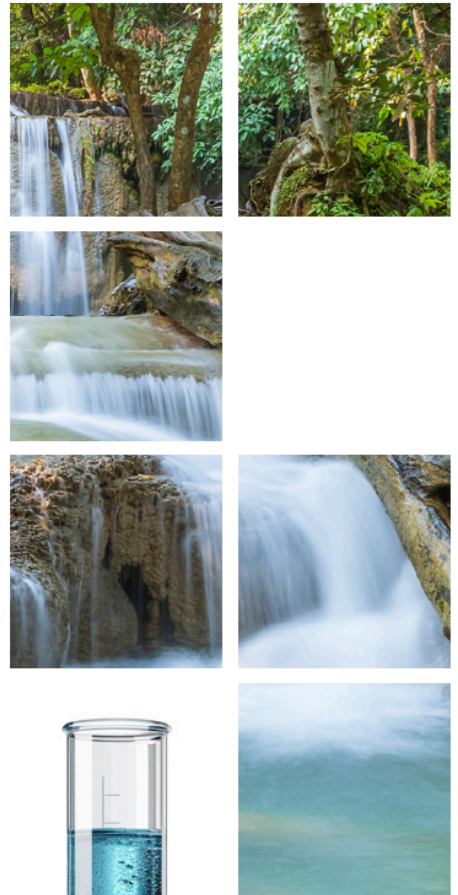
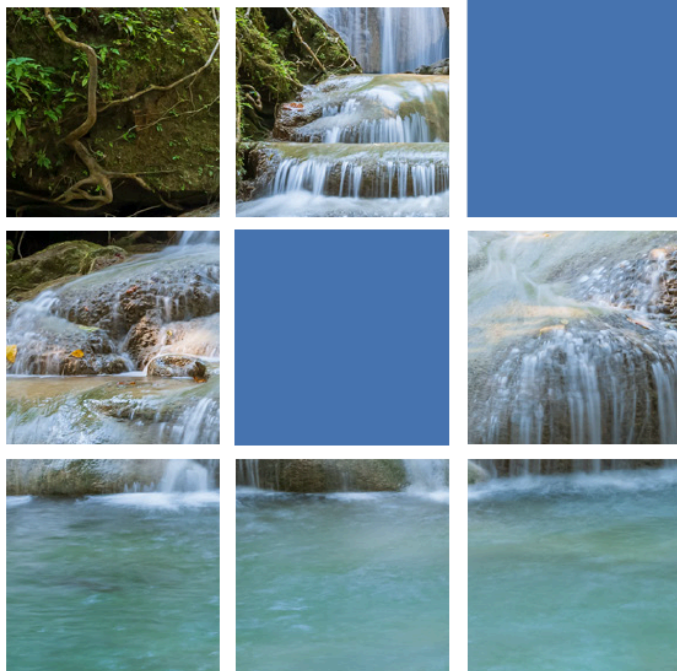


TFA U VODI

Prijava ostavština PFAS
spojeva ispod radara

Svibanj 2024



SADRŽAJ

1. Ključni nalazi.....	3
2. Pozadina.....	5
2.1. Postojani i toksični.....	5
2.2. Grupna zabrana uz neiznimku.....	7
2.3. TFA - Prijetnja našoj vodi.....	8
2.4. Zakonska obveza zaštite voda.....	10
2.5. PFAS Playbook.....	13
2.5.1. Mit o bezopasnim kratkim lancima.....	15
2.6. Zaštitu voda zaustavio sud.....	17
2.7. Zaštita industrije.....	18
3. Rezultati ispitivanja TFA u vodi.....	19
3.1. Pristup istraživanju.....	19
3.2. Individualno određivanje TFA.....	20
3.3. Multi-PFAS određivanje u kompozitnim uzorcima.....	23
4. Sažetak i zaključak.....	25

Popis kratica

ECHA:	Europska agencija za kemikalije
EFSA:	Europska agencija za sigurnost hrane
IARC:	Međunarodna agencija za istraživanje raka
PAN:	Pesticide Action Network
PFAS:	Per- i polifluoroalkilne tvari
PFOA:	Perfluorooktanska kiselina
PFOS:	Perfluorooktan sulfonska kiselina
REACH:	Registracija, evaluacija, autorizacija i ograničenje kemikalija
TFA:	Trifluorooktana kiselina
UBA:	Umweltbundesamt (Savezna agencija za okoliš Njemačke)

1. Ključni nalazi

U veljači 2024. zajedničko [istraživanje](#) *Pesticide Action Network Europe* (PAN Europe) i njezinih članova otkrilo je nagli porast kontaminacije europskog voća i povrća pesticidima iz problematične kemijske skupine PFAS, također poznatih kao 'vječne kemikalije'. Trenutačno izvješće usredotočeno je na njihov krajnji proizvod razgradnje, vrlo postojanu kemikaliju trifluorooctenu kiselinu (TFA). Analizirali smo 23 uzorka površinske vode i šest podzemnih voda iz deset zemalja EU na ostatke TFA i druge PFAS. Razmjeri kontaminacije su alarmantni i zahtijevaju odlučnu akciju. Ključni nalazi su:

A) Svi analizirani uzorci vode sadržavali su PFAS. Više od 98 posto ukupno otkrivenih PFAS bile su TFA, poznati produkt razgradnje PFAS pesticida i drugih PFAS.

B) Tri od četiri uzorka imala su razine TFA koje premašuju predloženo ograničenje EU Direktive o vodi za piće¹ od 500 ng/l (nanograma po litri) za ukupni 'PFAS'.

C) Niti jedan od ostala 23 PFAS spojeva analizirana u ovoj studiji ne prelazi ograničenja predložena² u EU Direktivi o vodi za piće.

D) Otkrivene razine TFA kretale su se od 370 ng/l do 3300 ng/l s prosjekom od 1180 ng/l. Prosječna razina zbroja svih ostalih 23 PFAS zajedno bila je 17,5 ng/l.

E) Razine TFA pronađene u površinskim i podzemnim vodama predstavljaju najveću poznatu kontaminaciju vode, na ovom području, umjetno stvorenim kemikalijama.

F) Čini se da su PFAS pesticidi glavni uzrok kontaminacije vode TFA u ruralnim područjima, a slijede ih rashladna sredstva, obrada otpadnih voda i industrijsko onečišćenje.

G) Paradoksalna kategorizacija TFA kao 'nerelevantnog' metabolita prema EU Uredbi o pesticidima sprječava učinkovitu zaštitu podzemnih voda u EU.

¹ [Granična vrijednost za "ukupni PFAS" u EU Direktivi o vodi za piće je 500 ng/l. Međutim, nisu se sve zemlje EU-a obvezale pridržavati se ove gornje granice za PFAS u svojim nacionalnim propisima.](#)

² Granična vrijednost "zbroja PFAS" u [EU Direktivi o vodi](#) za piće je 100 ng/l. Odnosi se na 20 odabranih PFAS. TFA nije uključena.

H) 'Sprečavanja pogoršanja stanja' iz Okvirne direktive o vodama trebala je spriječiti desetljeća eskalacije onečišćenja s TFA, ali to nije uspjela.

I) Ideja da su kratkolančani PFAS (poput TFA) bezopasni potječe iz proizvodne industrije PFAS spojeva, ali je sve više osporavana trenutnim znanstvenim dokazima.

J) Rastući otpor najveće političke skupine u Europskom parlamentu prijeti predloženoj grupnoj zabrani PFAS-a.

Razmjeri ove kontaminacije su šokantni. Ovo je rezultat političkog neuspjeha na mnogim razinama. Ono što je sada potrebno je brza i odlučna akcija, uključujući: (i) hitnu zabranu PFAS pesticida, (ii) provedbu općeg ograničenja PFAS spojeva prema Uredbi o kemikalijama REACH, (iii) sustavna kategorizacija TFA kao 'relevantnog metabolita' prema Uredbi EU o pesticidima i kao 'prioritetnu tvar' prema Okvirnoj direktivi o vodama, i (iv) obvezu praćenja i ograničenje vrijednosti za TFA.

2. Pozadina

2.1. Postojani i toksični

Nekoliko kategorija kemikalija trenutačno predstavlja toliko značajan izazov za regulatorna tijela kao što su to per- i polifluorirane alkilne tvari (PFAS), koje se često nazivaju "vječnim kemikalijama". Ova skupina tvari predstavlja kombinaciju iznimne postojanosti u okolišu s nepredviđenom toksičnošću. Njihova opsežna i neregulirana uporaba u industrijskoj i potrošačkoj robi od sredine 20. stoljeća dovela je do toga da PFAS postaje sve rašireniji u živim organizmima i okolišu diljem svijeta, do razina koje postavljaju pitanja u vezi s reverzibilnošću tog onečišćenja. U isto vrijeme, sve više prepoznajemo značajne opasnosti i rizike koje PFAS predstavljaju za ljudsko zdravlje. Upravna tijela za javno zdravstvo diljem svijeta bila su primorana više puta revidirati svoje procjene toksičnosti PFAS-a. Primjerice, do početka 2018. u EU se smatrao sigurnim dnevni unos od 1500 nanograma³ PFOA⁴ po kilogramu tjelesne težine.⁵ Trenutačno, EU agencija za sigurnost hrane [EFSA smatra](#) maksimalno 0,7 nanograma po kilogramu tjelesne težine dnevno ⁶ prihvatljivim iz zdravstvenih razloga – prag koji su nažalost premašili značajni dijelovi europskog stanovništva⁷.

Zdravstvene štete uzrokovane PFAS-om, kako je dokazano u pokusima na životinjama, a u nekim slučajevima i izravno na ljudima, **uključuju malformacije fetusa, rak testisa i bubrega, kardiovaskularne bolesti, poremećen metabolizam masti, pretilost i oštećenje imunološkog sustava.** U travnju ove godine, zakonska ograničenja pitke vode primjenjiva u SAD-u za neke naširoko korištene PFAS-ove masovno su smanjena. Konkretno, ograničenja su postavljena na 4 ng/l za PFOA i 4

³ Dok su se u prošlosti toksikološke smjernice i zakonske granice za PFAS često davale u mikrogramima (µg/kg ili µg/l), sada se u literaturi i zakonodavstvu sve više daju u nanogramima po litri ili kilogramu. Radi jasnoće, koncentracije su u ovom izvješću jedinstveno navedene u nanogramima po litri ili kilogramu.

⁴ PFOA (Perfluorooktanska kiselina) je najpoznatiji predstavnik PFAS podskupine "perfluorirane karboksilne kiseline", iste skupine kojoj pripada TFA, kao njen najkraćelančani predstavnik. PFOA je PFAS prve generacije čiji je toksikološki profil - za razliku od TFA - vrlo dobro proučen. Rizici za zdravlje i okoliš od PFOA su višestruki i u međuvremenu neosporni te su doveli do ograničenja u cijeloj EU 2020.

⁵ EFSA (2008.); Perfluorooktan sulfonat (PFOS), perfluorooktanska kiselina (PFOA) i njihove soli Znanstveno mišljenje Panela za kontaminante u prehrambenom lancu <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2008.653>

⁶ EFSA (2020); Rizik za ljudsko zdravlje povezan s prisutnošću perfluoroalkilnih tvari u hrani; <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2020.6223>

⁷ HBM4EU (2022) Policy Brief PFAS <https://www.hbm4eu.eu/wp-content/uploads/2022/05/Policy-Brief-PFAS.pdf>

ng/l za PFOS⁸, odnosno na 10 ng/l za PFNA (Perfluorononanska kiselina), PFHxS (Perfluoroheksan sulfonska kiselina) i 'GenX Chemicals'.

To odgovara ekvivalentu manjem od jedne kapljice u bazenu od 5000 kubičnih metara. A čak ni ova iznimno mala količina nije bez rizika, *jer ne postoji razina izloženosti ovim kontaminantima bez rizika od utjecaja na zdravlje, uključujući određene vrste raka. Nprovediv cilj, temeljen na utjecaju na zdravlje - nula - bi bio stoga poželjan iz zdravstvene perspektive, kao što su američke vlasti navele u svom [priopćenju za medije](#).*

⁸ PFOS (Perfluorooktan sulfonska kiselina) je PFAS prve generacije koji je zabranjen u EU od 2010. Njegov negativan utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi je - kao u slučaju PFOA - dobro istražen i dobro shvaćen.

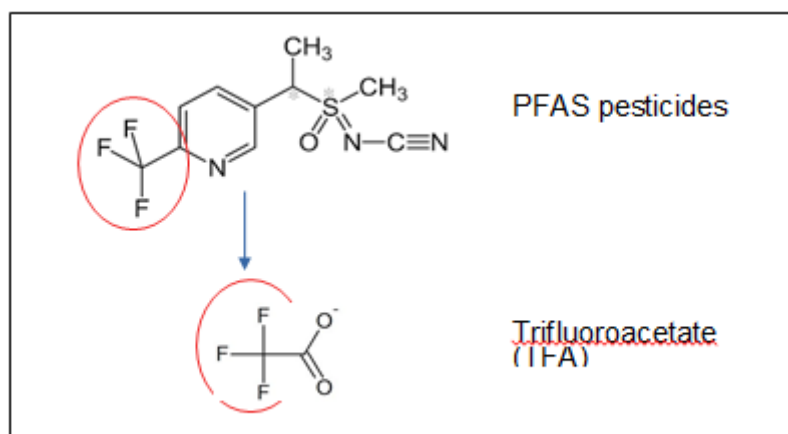
2.2. Grupna zabrana uz škakljivu iznimku

Kao dio Europskog zelenog plana, Europska unija obvezala se na postupnu zabranu PFAS kemikalija, a u skladu s ciljem postizanja okoliša bez zagađivača. Od veljače 2023. Europska agencija za kemikalije (ECHA) radi na [prijedlogu za grupnu zabranu](#) proizvodnje, uporabe i uvoza PFAS-a. Prijedlog se odnosi na sve kemikalije koje potpadaju pod OECD-ovu definiciju PFAS-a. To znači da imaju barem jedan potpuno fluorirani atom C (bez vezanog H/Cl/Br/I). Ova definicija uključuje više od 10 000 PFAS spojeva. Međutim, postoje neke iznimke od zabrane. Za primjene za koje još ne postoji funkcionalna alternativa bez PFAS-a, moguća su vremenski ograničena prijelazna razdoblja. Aktivne tvari pesticida i biocida te farmaceutski proizvodi općenito su izuzeti od zabrane skupine PFAS. To se objašnjava činjenicom da su te podskupine obitelji PFAS regulirane posebnim propisima. Međutim, nedavno su se pojavile sve veće sumnje o tome rješavaju li ti propisi na odgovarajući način posebne opasnosti koje proizlaze iz neviđene postojanosti PFAS spojeva.

Na [upit](#) EUREAU-a, krovne organizacije europskih dobavljača pitke vode, hoće li PFAS pesticidi biti zabranjeni Uredbom o pesticidima EU-a, Europska komisija je odgovorila da će 'pokrenuti rasprave s državama članicama o sljedećim koracima.' Do sada niti jedna aktivna tvar pesticida nije zabranjena jer je PFAS.

Trebalo bi poduzeti odlučne korake po ovom pitanju jer, kao što ćemo vidjeti u nastavku, PFAS pesticidi su među najvećim izvorima PFAS kontaminacije u cijelom svijetu, budući da su glavni izvor stvaranja trifluorooctene kiseline (TFA).

Slika 1 Perfluorirane metilne skupine vezane na ugljik u pesticidima, biocidima i farmaceutskim aktivnim sastojcima pretvaraju se u TFA oksidativnim cijepanjem pod uvjetima okoline.



2.3. TFA - Prijetnja našoj vodi

Teško da je ijedna kemikalija koju je napravio čovjek stabilnija od TFA. Osim toga, TFA je izuzetno pokretljiva i visoko topiva u vodi. Kombinacija ovih svojstava čini TFA 'savršenim' zagađivačem podzemnih voda. Prirodni filter i tamponska funkcija tla za uklanjanje zagađivača iz procjedne vode ne funkcionira s kemikalijama kao što je TFA. Gotovo nesmetano mogu ući u podzemne vode i tamo ostati stoljećima. Štoviše, uobičajeni procesi obrade pitke vode ne mogu ukloniti TFA⁹.

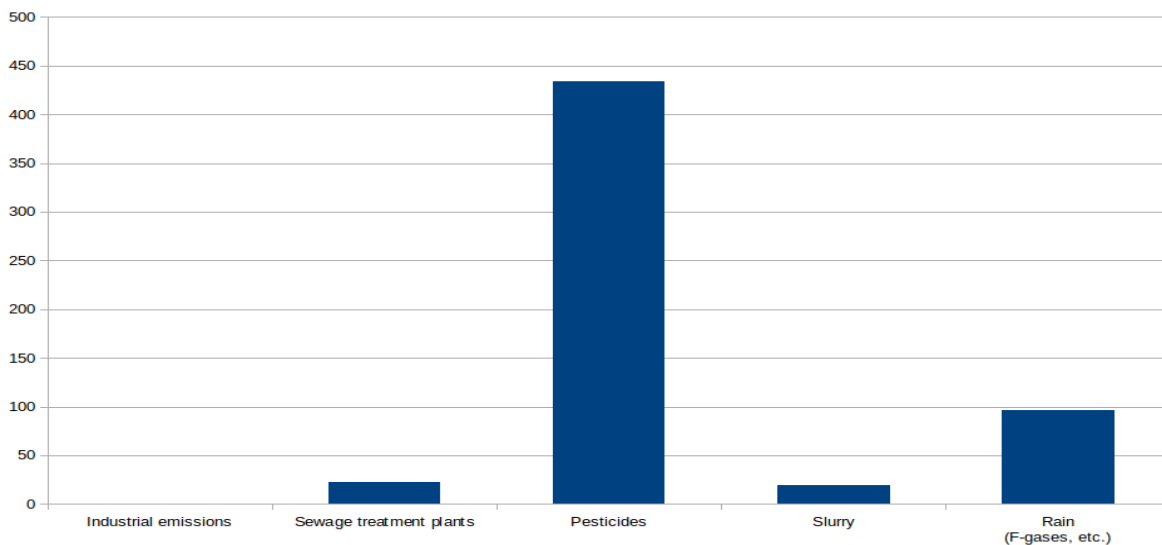
Među najvažnijim prekursorima TFA su već spomenuti **pesticidi, biocidi i lijekovi s perfluoriranim metilnim skupinama, ali i rashladni fluidi iz skupine PFAS, takozvani 'F-plinovi'**. Potonji se emitiraju iz različitih rashladnih sustava u atmosferu, gdje se podvrgavaju fotolitičkoj pretvorbi u TFA, a zatim ulaze u vodeni ciklus kroz oborine, širom svijeta. Još jedan potencijalni izvor kontaminacije rijeka TFA je izravno ispuštanje otpadnih voda koje sadrže TFA od strane proizvodne industrije PFAS spojeva, koja koristi TFA kao sirovinu za proizvodnju drugih PFAS spojeva.

Nedavni [istraživački projekt](#), koji je provela Njemačka savezna agencija za okoliš (UBA; Umweltbundesamt) procijenio je potencijalne emisije TFA u okoliš u Njemačkoj iz različitih izvora. Modeliranje je razmatralo čimbenike kao što su prosječne količine pesticida primijenjenih na glavne usjeve u smislu površine, godišnji obujam prodaje PFAS farmaceutskih proizvoda i godišnja prosječna koncentracija TFA u kiši, izmjerena na različitim mjestima praćenja i povezana s odgovarajućim regionalnim količinama oborina. Rezultati, kao što je prikazano na slici 2, pokazuju da pesticidi imaju najveći potencijal za ispuštanje TFA u razmatranim vodnim tijelima, procijenjen na 434 tone godišnje, nakon čega slijede F-plinovi s 96 tona te tretiranje otpadnih voda i tekuće gnojivo, od kojih svaki doprinosi s po otprilike 20 tona godišnje. Podaci o industrijskim emisijama (izravno ispuštanje) nisu bili dostupni, ali se smatraju 'relevantnima'¹⁰.

⁹ TFA se ne može ukloniti iz vode filtrima (aktivni ugljen) ili ozonizacijom; može se ukloniti samo reverznom osmozom. Međutim, ova tehnologija zahtijeva više resursa, dovodi do većih troškova energije i postavlja neriješeno pitanje zbrinjavanja nastalih koncentrata.

¹⁰ BA (2023): Trifluorooctena kiselina (TFA): Stvaranje temelja za učinkovito smanjenje - Prostorna analiza ulaznih putova u vodeni ciklus:
<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/trifluoracetat-tfa-grundlagen-fuer-eine-effektive>

Graf 1 Prosječno potencijalno godišnje ispuštanje TFA iz različitih izvora i ulaznih putova (izvor: UBA 2023., str. 52.)



Na temelju dostupnih podataka o korištenju poljoprivrednog zemljišta, oborinama, postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda i industrijskim aktivnostima, stručnjaci UBA-e izračunali su da je u 303 od 400 njemačkih okruga dominantan put za TFA u vodna tijela uporaba PFAS pesticida, a zatim oborine (51 okrug), postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda (38 okruga) i industrijsko onečišćenje (9 okruga).

Moguće nesigurnosti u modeliranju proizlaze iz pretpostavke da su emisije TFA iz PFAS pesticida izračunate na temelju konzervativne procjene 100% molarne konverzije CF₃ skupina u TFA. Ova pretpostavka je možda dovela do precjenjivanja emisija TFA uzrokovanih pesticidima. Dodatno, primjene pesticida razmatrane su samo za usjeve s dostupnim podacima u Njemačkoj, što je potencijalno dovelo do podcjenjivanja emisija.

Unatoč tim nesigurnostima, izračuni pokazuju snažnu korelaciju sa stvarnim prosječnim razinama TFA izmjerenim u površinskim i podzemnim vodama. U regijama s visokim udjelom obradivog zemljišta, prosječne razine TFA znatno su više (1.660 ng/L) nego u područjima gdje se ne očekuju poljoprivredni inputi, ali su oborine dominantni put unosa (670 ng/L), prema studiji UBA. Međutim, najveće prosječne izmjerene razine onečišćenja (2.280 ng/L), utvrđene su u područjima gdje dominiraju industrijske emisije, a to je slučaj samo u ograničenom broju okruga.

Iako su navedeni izračuni rađeni na temelju podataka iz Njemačke, može se pretpostaviti da to vrijedi i za ostale europske zemlje. U regijama u kojima se

prakticira konvencionalna poljoprivreda, značajan, ako ne i dominantan dio unosa TFA u vodna tijela, može se pripisati upotrebi PFAS pesticida. Ovaj zaključak podupiru ispitivanja o prodaji PFAS pesticida u drugim zemljama, poput [onih](#) koje je u Francuskoj provela organizacija Générations Futures, a koje ukazuju na uzlazni trend upotrebe ovih pesticida.

Vrijedno je naglasiti da poljoprivrednicima općenito nedostaje informacija o tome sadrže li sredstva za zaštitu bilja PFAS pesticide, budući da te informacije nema na deklaracijama proizvoda ili sigurnosnim listovima.

2.4. Zakonska obveza zaštite voda

U EU se voda smatra visoko zaštićenim resursom. Razni europski zakoni imaju za cilj zaštititi vodu od zagađivača. To se posebno odnosi na aktivne tvari pesticida i njihove „metabolite” (tj. produkte transformacije i razgradnje).

Prema [EU Uredbi o pesticidima](#), pesticide je moguće odobriti samo ako je dokazano da u realnim uvjetima primjene koncentracija djelatne tvari u podzemnim vodama ne prelazi graničnu vrijednost od 100 ng/l. U načelu, to se ujedno odnosi na produkte njegove razgradnje ili reakcije, također poznate kao "metaboliti", međutim, uz ograničenje da ispunjavaju kriterije za 'relevantne metabolite' definirane u Uredbi o pesticidima EU-a¹¹. Ovi kriteriji zahtijevaju da metaboliti:

- a) imaju inherentna svojstva usporediva s onima početnog materijala, s obzirom na željenu biološku aktivnost,
- b) ili predstavljaju usporediv rizik za organizme kao matična tvar,
- c) ili imaju određena toksikološka svojstva koja se smatraju neprihvatljivima.

Prema našim saznanjima, prvi put da je "metabolit" TFA procijenjen kao produkt razgradnje PFAS pesticida bilo je 2003. godine u sklopu procesa odobravanja aktivne tvari flutamon koja više nije odobrena u EU od 2018.¹² godine. Odluka EU vlasti bila je klasificirati TFA kao 'nerelevantne' metabolite, iako su priznali da su toksikološke informacije dostavljene nadležnom odboru nedostatne. Razlog za to bio

¹¹ Dodatne smjernice za tumačenje kriterija navedenih u uredbi nalaze se u [Smjernice o procjeni važnosti metabolita tvari u podzemnoj vodi reguliranih Uredbom \(EZ\) br. 1107/2009](#)"

¹² Europska komisija, 2013. Pregledno izvješće za djelatnu tvar flutamon. Glavna uprava za zdravlje i zaštitu potrošača. [Sanco/10162/2003-konačno]

je taj što se smatralo da točka (a) gore nije ispunjena, a u odnosu na točku (b) i posebno točku (c) - za razliku od danas ¹³, u to vrijeme nisu bili dostupni podaci koji su ukazivali na neprihvatljive okolišne rizike ili neprihvatljiva toksikološka svojstva.

„Nedovoljan” skup podataka nije iznenađujući jer postupak autorizacije općenito ne zahtijeva studije o reproduktivnoj toksičnosti ili raku za procjenu metabolita.

Iznad svega, međutim, činjenica da propisi EU-a o pesticidima ne prepoznaju kombinaciju ekstremne pokretljivosti i krajnje postojanosti kao dovoljnu osnovu za klasificiranje metabolita kao 'relevantnog' — unatoč tome što je ta kombinacija de facto “garancija” onečišćenja podzemnih voda — pokazala se kao užasna pogreška.

Poput matičnih spojeva ovih pesticida, 'relevantni' metaboliti ne smiju biti prisutni u podzemnoj vodi u koncentracijama većim od 100 ng/litri. Ovo ograničenje vrijedi i za pitku vodu. Da je TFA priznata kao relevantan metabolit, propisi o zaštiti podzemnih voda zabranili bi autorizaciju svih aktivnih tvari koje se razgrađuju u TFA, osim ako se može osigurati da će razina podzemne vode ostati ispod 100 ng/l unatoč njihovoj uporabi, što očigledno nije slučaj. Pogrešna klasifikacija TFA kao "nerelevantne" stoga je spasila tržište PFAS pesticida u EU. **Ali također je omogućila ono što je vjerojatno najveće sustavno onečišćenje naše vode kemikalijom koju je napravio čovjek.**

Moglo bi se ustvrditi da na F-plinove, koji su također značajan uzrok kontaminacije TFA u europskim vodnim tijelima (kao što je pokazano u odjeljku 2.3), ne bi izravno utjecala klasifikacija TFA kao relevantnog metabolita. To je točno. Međutim, može se nagađati da bi obveze praćenja na razini EU-a za 'relevantne metabolite' TFA, i rezultirajući podaci o sve većem onečišćenju TFA, pokrenuli regulaciju svih relevantnih izvora kontaminacije TFA, prije svega F- plinova.

To nas vodi do [Okvirne direktive o vodama 2000/60/EZ](#) i njezinih direktiva kćeri, [Direktive o podzemnim vodama 2008/118\(EZ\)](#) i [Direktive o standardima kvalitete okoliša u području vodne politike 2008/105/EZ](#). Središnji cilj ovih zakona je postizanje "dobrog statusa" europskih rijeka, jezera i podzemnih voda. Osobito se ne smije

¹³ Ozbiljni zdravstveni problemi povezani s TFA proizašli su iz dvogeneracijske studije koju je naručila industrija, otkrivajući urođene mane (malformacije oka) u sve tri skupine doza kod kunića. Nakon toga, u proljeće 2024., Njemačka je predložila Europskoj agenciji za kemikalije (ECHA) da TFA klasificiraju kao toksične za reprodukciju (kategorija 1B) na temelju registracijskog dosjea REACH.

povećati onečišćenje vode („sprečavanja pogoršanja stanja”). Naprotiv, mora se smanjiti.

U tu svrhu mora se pratiti stanje vodnih tijela u svakom slivnom području s obzirom na relevantne onečišćivače. Ako je potrebno, moraju se uvesti mjere za smanjenje onečišćujućih tvari. Ovo je posebno jasno regulirano u pogledu podzemnih voda u članku 4. Okvirne direktive o vodama koji kaže:

"Države članice provode potrebne mjere za promjenu svakog značajnog i ustrajnog trenda povećanja koncentracije bilo koje onečišćujuće tvari uzrokovano ljudskom aktivnošću, kako bi se postupno smanjilo onečišćenje podzemnih voda;"

U slučaju TFA ispunjeni su svi uvjeti koji bi zahtijevali zakonsko uvođenje mjera za smanjenje onečišćenja. TFA nedvojbeno ispunjava kriterij „glavnog onečišćivača” u smislu Okvirne direktive o vodama¹⁴ i također pokazuje „značajne i stalne uzlazne trendove” u svim vodnim tijelima; spori, ali postojani porast koji je desetljećima uglavnom prolazio nezapaženo u javnosti, a koji su predviđali ili opisivali znanstveni stručnjaci od 1990-ih^{15, 16, 17}, i koji se već ostvario. U Njemačkoj, na primjer, izmjerene razine TFA u kišnici su se četiri puta povećale u dva desetljeća¹⁸. Slična, pa čak i

¹⁴ „Organohalogeni spojevi” navedeni su na vrhu „neiscrpnog popisa ključnih zagađivača” [Okvirne direktive o vodama](#) (Prilog VIII). PFAS pripada skupini organohalogenih spojeva. Posljedično, unatoč tome što nije klasificiran kao relevantan metabolit prema Uredbi o pesticidima EU-a, onečišćenje TMK trebalo je prepoznati i boriti se protiv njega zbog obveza praćenja u Okvirnoj direktivi o vodama.

¹⁵ Likens GE, Tartowski SL, Berger TW, Richey DG, Driscoll CT, Frank HG, Klein A. Transport i sudbina trifluorooctene kiselina u planinskim šumskim i močvarnim ekosustavima. Proc Natl Acad Sci U S A. 1997. 29. travnja;94(9):4499-503. doi: 10.1073/pnas.94.9.4499. PMID: 9114018; PMCID: PMC20751.

<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/9114018/>

¹⁶ Ball JC, Wallington TJ. Stvaranje trifluorooctene kiseline iz atmosferske degradacije hidrofliuorougljikovodika 134a: briga za ljudsko zdravlje? Otpad zraka. 1993 rujana;43(9):1260-2. doi: 10.1080/1073161x.1993.10467204. PMID: 8217109.

<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/8217109/>

¹⁷ Klein, A. (1997) Halogenirane octene kiseline u okolišu. Disertacija za stjecanje doktorata na Fakultetu biologije, kemije i geoznanosti Sveučilišta u Bayreuthu, neobjavljena.

¹⁸ Freeling, F.; Behringer, D.; Heydel, F.; Scheurer, M.; Ternes, T.A.; Nödler, K. Trifluorooctena kiselina u oborinama: Izvođenje referentnog skupa podataka. [Environ. Sci. Technol. 2020, 54 \(18\), 11210–11219.](#)

veća vremenska povećanja TFA zabilježena su u studijama površinskih voda u SAD-u¹⁹ i Kini²⁰, kao i jezgri leda u udaljenim sjevernim regijama Kanade²¹.

Ukratko, zaštita vode od kontaminacije poput one uzrokovane TFA, ključni je cilj europskih zakona o pesticidima i vodi. Alati za postizanje ovog cilja bili su uspostavljeni: zakonske granice za pesticide i njihove (relevantne) metabolite u podzemnim vodama i pitkoj vodi, kao i obveza praćenja halogeniranih organskih onečišćujućih tvari, te zadržavanje i preokret povećanja njihovih koncentracija u vodi, putem odgovarajućih mjera. Vlade su stoga imale ne samo priliku, nego i obvezu da se pozabave raširenom kontaminacijom TFA u europskim vodama. Činjenica da su vlade država članica ignorirale problem TFA desetljećima – a u mnogim zemljama to čine i danas – pretvara ekološki skandal u politički skandal.

2.5. PFAS Playbook

Povijest PFAS spojeva ponavljajuća je povijest kemikalija za koje se tvrdilo da su bezopasne sve dok dokazi koji govore suprotno nisu bili toliko potpuni da je svako daljnje poricanje njihove opasnosti bilo uzaludno. To je bio slučaj s prvom generacijom, sada uglavnom zabranjenim C8 PFAS spojem, zatim ponovljenim s njihovim zamjenama kraćeg lanca (C6 i C4), a danas se radi s PFAS-om ultrakratkog lanca (C1-C3), od kojih je najistaknutiji TFA.²²

Strategije koje koriste proizvođači PFAS-a su *'uobičajene za duhansku, farmaceutsku i druge industrije kako bi utjecale na znanost i regulativu - ponajviše, potiskivanje nepovoljnih istraživanja i iskrivljavanje javnog diskursa'*. Cilj ove taktike je odgoditi svijest javnosti i regulatorne radnje što je duže moguće.

¹⁹ Thomas M Cahill. Povećanje koncentracije trifluorooctene kiseline u površinskim vodama tijekom dva desetljeća. [Environmental Science & Technology 2022, 56 \(13\), 9428-9434](#)

²⁰ Zhai, Z.H.; Wu, J.; Hu, X.; Li, L.; Guo, J.Y.; Zhang, B.Y.; Hu, J.X.; Zhang, J. B. 17-struko povećanje trifluorooctene kiseline u pejzažnim vodama Pekinga, Kina tijekom posljednjeg desetljeća. Zhai, Z. H.; Wu, J.; Hu, X.; Li, L.; Guo, J. Y.; Zhang, B. Y.; Hu, J. X.; Zhang, J. B. A 17-fold increase of trifluoroacetic acid in landscape waters of Beijing, China during the last decade. [Chemosphere 2015, 129, 110–117](#)

²¹ Pickard, H.M.; Criscitiello, A.S.; Persaud, D.; Spencer, C.; Muir, D.C.G.; Lehnerr, I.; Sharp, M.J.; De Silva, A.O.; Young, C. J. Zapis o postojanim kratkolančanim fluoriranim alkilnim kiselinama u ledenoj jezgri: dokazi o utjecaju globalnih ekoloških propisa. [Geophys. rez 2020., 47 \(10\)](#)

²² TFA je C2 analog PFOA, 'C8' PFAS. TFA se sastoji od dva atoma ugljika, od kojih jedan nosi tri atoma fluora, dok drugi nosi karboksilnu skupinu.



Do ovog je zaključka ²³došao tim znanstvenika analizirajući interne dokumente tvrtke koje su DuPont i 3M morali otkriti kao rezultat sudskog postupka u SAD-u. Činjenica da su proizvođači PFAS spojeva morali otkriti te dokumente 2000. godine, potičući vodeće vlasti u SAD-u i Europi da se po prvi put pozabave ekološkim i zdravstvenim opasnostima PFAS-a, posljedica je upornosti jednog pojedinca, odvjetnika za okoliš Roberta Bilotta. Njegova je priča detaljno obrađena u opsežnom [izvješću New York Timesa](#), uvjerljivom [dokumentarcu](#), i jednako vrijednom [igranom filmu](#). [Dokumenti](#) za koje se borio na sudu uključivali su više od 110.000 stranica interne korespondencije, medicinskih izvješća i povjerljivih studija DuPontovih znanstvenika. Otkrivaju da je industrija PFAS-a još 1950. znala da se njihove kemikalije mogu akumulirati u krvi, a već 1960-ih da mogu predstavljati zdravstveni rizik. Od 1981. proizvođači su iz vlastitih studija sa štakorima²⁴ i promatranja trudnih radnica²⁵ znali da njihovi ključni PFAS spojevi u to vrijeme, PFOA i/ili PFOS (obično nazivani 'C8' zbog broja ugljikovih atoma), uzrokuju urođene mane. Konkretno, ovi nedostaci bili su malformacije očiju uočene i kod beba štakora čije su majke bile izložene C8-PFAS-u tijekom trudnoće i kod dvije od osam beba koje su rodile radnice uključene u proizvodnju C8 tijekom trudnoće. U kasnim 1980-ima i 1990-ima, proizvođači su konačno otkrili povećanu stopu raka kod PFAS radnika i povećanu stopu tumora u studijama na životinjama s C8.

Umjesto da obavijeste svoje kupce i vlasti o potencijalu za urođene mane i razvoj raka – kao što su bili zakonski obvezni učiniti – oni su prikrili te studije i nastavili promicati sliku svojih kemikalija kao bezopasnih i korisnih u svojim reklamnim kampanjama.²⁶

²³ Gaber N, Bero L, Woodruff TJ. Vrag kojeg su poznavali: Analiza kemijskih dokumenata o utjecaju industrije na znanost o PFAS-u. [Ann Glob Health.](#) 1. lipnja 2023.; 89 (1): 37

²⁴ [DuPontov dopis](#) o studiji 3M štakora s malformacijama oka jedan je od bezbrojnih DuPontovih dokumenata koje je američki odvjetnik Rob Bilott predao američkim vlastima i političarima u ožujku 2001.

²⁵ [DuPontov dopis](#) o internoj istrazi tvrtke o trudnoći radnica C8 jedan je od bezbrojnih DuPontovih dokumenata koje je američki odvjetnik Rob Bilott predao američkim vlastima i političarima u ožujku 2001.

²⁶ Stephanie Soechtig (2018)The Devil We Know [dokumentarni film](#)

Koliko se industrija uspješno poigravala pravilima duhanske industrije – a koliko su političari bili neuspješni u zaštiti okoliša i zdravlja ljudi – govori činjenica da prva generacija PFAS spojeva nije podlijegala ograničenjima u EU sve do 2010. u slučaju PFOS-a. i 2020. u slučaju PFOA. Štoviše, PFAS druge generacije, koji su također izuzetno postojani i imaju negativan učinak na ekosustave i zdravlje, ali imaju kraću, obično C4 ili C6 duljinu lanca, još uvijek se proizvode i prodaju na nereguliran način.²⁷

²⁷ COUSINS, I.T., G. GOLDENMAN, D. HERZKE, R. LOHMANN, M. MILLER, C.A. NG, S. PATTON, M. SCHERINGER, X. TRIER, L. VIERKE, Z. WANG i J.C. DEWITT, 2019. Koncept bitne uporabe za određivanje kada se uporaba PFAS-a može postupno ukinuti [online]. [Environmental Science: Processes and Impacts, 21\(11\), 1803-1815](#)

2.5.1. Mit o bezopasnim kratkim lancima

Industrija trenutno prikazuje remek-djelo iz PFAS Playbook u vezi s TFA. Dvije se priče ističu.

Narativ br. 1 tvrdi da onečišćenje TFA izmjereno kišom i globalnim vodnim tijelima nije industrijsko, već prirodnog podrijetla. Ovo stajalište PFAS industrije²⁸ nevjerojatno podsjeća na poricanje klimatskih promjena koje je uzrokovao čovjek, organizirano i financirano od strane industrije fosilnih goriva.²⁹ Ali čini se da je fluorokemijska industrija čak izmislila ovu priču. U 1970-ima, kada su njihovi klorofluorouglijci (CFC) - a s njima i uspješna industrija halogeniranja vrijedna dvije milijarde dolara - bili pod pritiskom zbog oštećivanja ozonskog omotača³⁰, pretpostavili su vulkansko podrijetlo plinova koji oštećuju ozon. Danas fluorokemijska industrija i s njom povezani znanstvenici, ponovno promiču nekadašnju ideju o vulkanskom podrijetlu kemikalije koju proizvode, čija bi regulacija ozbiljno naštetila njihovom poslovanju. Oni tvrde da su 'hidrotermalni izvori' značajni prirodni emiteri TFA. Iako ovaj narativ nije potkrijepljen činjenicama^{31 32}, njegov je zadatak zamagliti i iskriviti javni i znanstveni diskurs i odgoditi političko djelovanje.

Narativ br. 2 temelji se na mitu koji se propagira od prijelaza s dugolančanih PFAS (C8 i viši) na spojeve kraćeg lanca (često C6 ili C4): narativ o relativno bezopasnim kratkolančanim PFAS. Prema tome, TFA, kao spoj ultrakratkog lanca (C2), jednostavno nije usporediv s drugim PFAS. Primjere ove strategije fluorokemijske industrije sakupio je belgijski istraživač Thomas Goorden u svojoj publikaciji [The Dark PFAS Hypotheses - Strategies of Deception](#). Neki od ovih primjera su prilično zapanjujući: primjerice, publikacija³³, koju je financirao proizvođač PFAS-a 3M tvrdi,

²⁸ EFCTC, 2021. Slučaj velikog prirodnog izvora TFA u oceanima iznimno je snažan, dobro dokumentiran i znanstveno potkrijepljen, [Position paper](#)

²⁹ Gordon Thomas (2023); [Mračna hipoteza PFAS - strategije obmane](#)

³⁰ [Argument industrije](#) da se velike količine TFA izmjerene u okolišu (slatka i morska površinska voda, kiša i zrak) ne mogu objasniti poznatim industrijskim izvorima je u suprotnosti s jednostavnom činjenicom da izmjerena opterećenja TFA u kiši, površinskim i podzemnim vodama vrlo dobro odgovaraju s procijenjene emisije u okoliš dobro poznatih prekursora TFA (kao što je prikazano gore). [Štoviše](#), TFA se ne može otkriti u jezgri leda i uzorcima podzemne vode iz predindustrijske slatke vode s Grenlanda i Danske, a nedostaje vjerojatan mehanizam prirodnog stvaranja TFA.

³¹ Nielsen et al, 2001. Trifluorooctena kiselina u drevnoj slatkoj vodi. [Atmospheric Environment okoliš 35:2799-2801](#)

³² Ono što ovaj narativ čini tako uspješnim i dugotrajnim je to što, iako poznati materijalni tokovi i putevi razgradnje kemikalija dobro objašnjavaju izmjereno onečišćenje u globalnim vodama, pobijanje tvrdnje da dubokomorski vulkani proizvode TFA je teško i povezano sa znatnim naporom, ako nije nemoguće. Posljedično, industrija može opetovano iznositi ovaj argument kako bi odvratila pažnju od pravih uzroka i rješenja - i ona to i čini.

³³ Racz, L., 2023. Evaluacija pristupa za procjenu PFAS smjesa, preuzeto iz

citirajući drugu publikaciju³⁴ koju je također financirao 3M, da *'ultrakratkolančane PFAS-ove kao što su TFA i PFPrA ne treba grupirati s drugim perfluoroalkil karboksilatima i perfluoroalkil sulfonati'* kada se radi o regulaciji PFAS-a.

Zapravo, nije veliko iznenađenje da industrija PFAS-a želi prikazati TFA kao bezopasnu. TFA nije samo važan početni proizvod za proizvodnju mnogih PFAS spojeva, već je i trajni produkt terminalne razgradnje procijenjenih 2000 PFAS spojeva. To uključuje veliki broj komercijalno važnih PFAS spojeva, kao što su F-plinovi, aktivni sastojci farmaceutskih proizvoda, biocida i pesticida.

Znanstvenici uključeni u širenje ovih upitnih narativa često imaju povijest obrane industrijskih kemikalija koje su se našle pod regulatornim pritiskom. Nije neuobičajeno da zauzmu znanstveno sumnjiva stajališta u obrani industrijskih interesa. Značajni primjeri uključuju koordinirane napade koje organizira i financira Monsanto protiv IARC-ove klasifikacije glifosata kao vjerojatnog kancerogena³⁵ za ljude, kao i nastojanja da se spriječi opća zabrana pesticida koji ometaju rad hormona³⁶. Te su aktivnosti, iako često nedovoljno sadržajne, često vrlo učinkovite: regulatorna tijela prečesto uzimaju zdravo za gotovo publikacije koje sponzorira industrija, a ponekad čak i cijenjeni znanstvenici, pa se nalaze u izvješćima IPCC-a.

37

Ako se na kraju pokaže da su uvjerenja industrije bila lažna, u pravilu su građani ti koji snose troškove. Nažalost, ovaj scenarij je upravo ono što prijeti s TFA. Priča o bezopasnom kratkolančanom PFAS-u nedavno je razbijena [studijom](#) koju je naručila sama industrija kako bi istražila reproduktivnu toksičnost TFA. U ovoj studiji, malformacije oka su se pojavile u sve tri dozne skupine kunića kojima je davana TFA, što podsjeća na gore navedene slične malformacije kod [štakora](#) i [ljudi](#), povezane s izloženošću C8-PFAS.

<https://policycommons.net/artifacts/4845526/evaluation-of-approaches-for-assessing-pfas-mixtures/5682240/>

³⁴ T. Colnot i W. Dekant, "Komentar: Kumulativna procjena rizika perfluoroalkil karboksilnih kiselina i perfluoroalkil sulfonskih kiselina: Koja je znanstvena potpora za izvođenje podnošljive izloženosti spajanjem

³⁵ Burtscher H, Clausing P, Robinson C: Kupnja znanosti: Kako je industrija izradila strategiju (i regulatori se dogovarali) u pokušaju da spasi najrašireniji herbicid na svijetu od zabrane.

[GLOBAL 2000. ožujak. 2017.](#)

³⁶ Corporate Europe Observatory 2015: [A toxic affair: How the chemical lobby blocked action on hormone disrupting chemicals.](#)

³⁷ Goorden Thomas (2023); [Mračna hipoteza PFAS - strategije obmane](#)

Mogao bi se gotovo steći dojam da se radi o igri 'mačke i miša' između industrije koja pomiče granice dopuštenog kako bi obranila svoje ekonomske interese i vlasti kojima ponekad nedostaje sredstava ili volje da industriju pozovu na odgovornost.

Zato se moramo stalno podsjećati da ovo nije igra. Posljedice su stvarne ljudske patnje, koje pogađaju tisuće ili čak milijune ljudi otkako je PFAS ušao u naše živote prije više od sedamdeset godina. To uključuje djecu rođenu s deformitetima, rakom, pretilošću i kardiovaskularnim bolestima, da spomenemo samo neke od najbolje dokumentiranih bolesti povezanih s PFAS-om. S obzirom na te kobne posljedice, vlasti i sudovi se trebaju suzdržati od prihvaćanja strategija industrije za potiskivanje nepovoljnih rezultata istraživanja i iskrivljavanje javnog diskursa³⁸ kako bi 'branili' svoje proizvode kao da su beznačajni prijestupi. Oni to nisu.

2.6. Zaštitu voda zaustavio sud

U veljači 2022. Njemačka savezna agencija za okoliš (UBA), koja je odgovorna za procjenu rizika za okoliš kao dio procesa odobravanja pesticida u Njemačkoj, objavila je [članak](#) na svojoj web stranici pod naslovom: 'Odobrenja za uporabu pesticida potkopavaju zaštitu okoliša.'

Ovaj članak, koji je nedvojbeno zaslužio više medijske pozornosti nego što je u konačnici dobio, počinje sljedećim riječima:

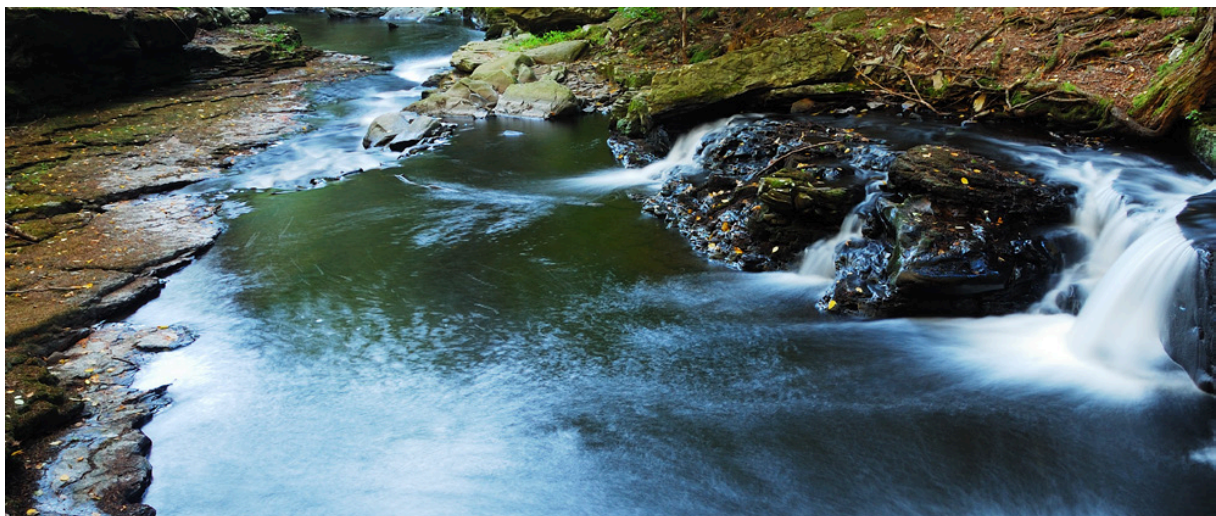
„Prema sadašnjem zakonu, pesticidi su odobreni u Njemačkoj, iako znanstveni dokazi pokazuju da štete okolišu. Njemačke vlasti trenutno nisu u stanju učinkovito zaštititi okoliš od štetnih pesticida. To treba ponovno regulirati na europskoj razini.”
(UBA, veljača 2022.)

Pozadina ove izvanredne izjave tijela odgovornog za autorizaciju proizvoda za zaštitu bilja je sažeta: UBA je otkrila kontaminaciju TFA u podzemnim vodama u intenzivno obrađenom području. Kontaminacija je prijetila prekoračenjem granične vrijednosti podzemne vode za 'nerelevantne' metabolite od 10 000 ng/l, ili se to već dogodilo. Herbicid flufenacet, za koji je poznato da se razgrađuje na TFA, identificiran je kao

³⁸ Gaber N, Bero L, Woodruff TJ. Vrag kojeg su poznavali: Analiza kemijskih dokumenata o utjecaju industrije na znanost o PFAS-u. [Ann Glob Health. 1. lipnja 2023.; 89 \(1\): 37](#)

značajan izvor ovog onečišćenja vode. Stoga je UBA ograničila godišnju količinu pesticida koji sadrže flufenacet.

Međutim, nositelji autorizacije pravno su osporili ovu odluku i pobijedili na njemačkom sudu, koji je presudio da se Njemačka mora uskladiti s drugim zemljama EU koje ne nameću ograničenja na temelju podataka o okolišu (pa čak ni ne analiziraju TFA u podzemnim vodama). Posljedično, ograničenja koja je UBA nametnula za sve pesticide koji sadrže flufenacet su ukinuta, dopuštajući kontinuiranu kontaminaciju njemačke podzemne vode s TFA.



2.7. Zaštita industrije

PFAS su najbolji primjer onoga što je poznato kao žalosna zamjena. Žalosni primjeri uključuju ekstremno klimatski štetne F-plinove, koji su naslijedili CFC-ove koji oštećuju ozon, a zatim su zamijenjeni klimatski manje štetnim F-plinovima, koji zauzvrat uzrokuju 'kišu' trifluoroctene kiseline (TFA) s neba, dok u industriji teflona, vrlo opasne C8 kemikalije zamijenjene su vrlo opasnim C6 kemikalijama. Ovi primjeri pokazuju da se problem PFAS spojeva ne može riješiti samo zabranom pojedinačnih tvari. 'Grupna zabrana' kako su predložile Nizozemska, Njemačka, Danska, Norveška i Švedska stoga je jedini izvediv način zaštite okoliša i javnog zdravlja od ovih iznimno opasnih tvari.

Nažalost, posljednjih mjeseci jačaju otpori unutar najjače skupine u Europskom parlamentu, Europske pučke stranke (EPP). Njihov glasnogovornik za zaštitu okoliša [protivi](#) se onome što on naziva 'općom zabranom' PFAS-a. Tvrdi da bi pristup grupne

zabrane 'otišao predaleko', pogotovo jer nisu sve podkomponente PFAS-a i sve primjene jednako opasne po zdravlje.

Koliko je EPP ozbiljan u svom protivljenju zabrani PFAS-a, nedavno je pokazano kada je njegov glasnogovornik za politiku zaštite okoliša [rekao](#) novinarima da će njegova stranka 'razmotriti' cilj od 90% za smanjenje emisija stakleničkih plinova do 2040. samo u zamjenu za druge ustupke, kao što je trajno napuštanje zabrane PFAS kemikalija. Nedavno je glasnogovornik EPP-a za politiku zaštite okoliša također izrazio protivljenje predloženoj zabrani PFAS-a u pismu predsjedniku Europske komisije.

3. Rezultati ispitivanja TFA u vodi

3.1. Pristup istraživanju

Cilj ove studije uzorkovanja bio je dobiti uvid u onečišćenje trifluorooctenom kiselinom u europskim površinskim i podzemnim vodama. Partnerske organizacije Pesticide Action Network (PAN) Europe pozvane su da prikupe uzorke vode iz vodotoka u svojim zemljama EU za analizu nasumičnog uzorka. Članovi PAN-a iz sljedećih deset zemalja EU sudjelovali su u ovom istraživanju tako što su dali jedan ili više uzoraka vode iz svoje zemlje: Austrija (GLOBAL 2000), Belgija (Nature & Progrès), Bugarska (Zaklada Via Pontica), Hrvatska (Zemljane staze), Francuska (Generations Futures), Njemačka (PAN Njemačka, BUND), Luksemburg (Mouvement Ecologique), Nizozemska (PAN Nizozemska), Španjolska (Ecologistas en Acción) i Švedska (Naturskyddsforeningen).

Partneri na projektu su poštom dobili odgovarajuće epruvete za uzorkovanje (BITEFU, 50 ml centrifugalne epruvete za laboratorijsku kemiju) i upute za uzorkovanje. Uzorkovanje je obavljeno tijekom travnja 2024. Ukupno 23 uzorka površinske vode i 6 uzoraka podzemne vode prikupljeno je i poslano u [Centar za tehnologiju vode](#) u Karlsruheu na analizu.

Pojedinačne analize na TFA provedene su na svih 29 uzoraka vode. Dodatno, pripremljena su tri kompozitna uzorka, koji su analizirani na 23 dodatna PFAS spoja³⁹ osim TFA. U tu svrhu, 6 uzoraka podzemne vode pomiješano je u jednakim dijelovima kako bi se formirao „kompozitni uzorak podzemne vode”. Alikvoti 10 uzoraka austrijskih rijeka kombinirani su da bi se formirao "austrijski kompozitni uzorak", a odgovarajući alikvoti preostalih 13 uzoraka površinske vode kombinirani su da bi se formirao "europski kompozitni uzorak". Razlog za odabir pristupa u kojem je pojedinačno određivanje provedeno samo za TFA, dok je veći skup od 24 PFAS

³⁹Kompozitni uzorci analizirani su na PFAS ultrakratkog lanca, trifluorooctenu kiselinu (TFA), perfluoroetan sulfonsku kiselinu (PFES), perfluoropropionsku kiselinu (PFPrA) i perfluoropropan sulfonsku kiselinu (PFPrS), kao i na 20 PFAS reguliranih kao "Zbroj PFAS " u EU Direktivi o vodi za piće: perfluorobutanska kiselina (PFBA), perfluoropentanska kiselina (PFPA), perfluoroheksanska kiselina (PFHxA), perfluoroheptanska kiselina (PFHpA), perfluorooktanska kiselina (PFOA), perfluorononanska kiselina (PFNA), perfluorodekanska kiselina (PFDA), perfluoroundekanska kiselina (PFUnDA), perfluorododekanska kiselina (PFDoDA), perfluorotridekanska kiselina (PFTrDA), perfluorbutan sulfonska kiselina (PFBS), perfluoropentan sulfonska kiselina (PFPS), perfluoroheksan sulfonska kiselina (PFHxS), perfluoroheptan sulfonska kiselina (PFHpS), perfluorooktan sulfonska kiselina (PFOS), perfluorononan sulfonska kiselina (PFNS), perfluorodekan sulfonska kiselina (PFDS), perfluoroundekan sulfonska kiselina, perfluorododekan sulfonska kiselina, perfluorotridekan sulfonska kiselina

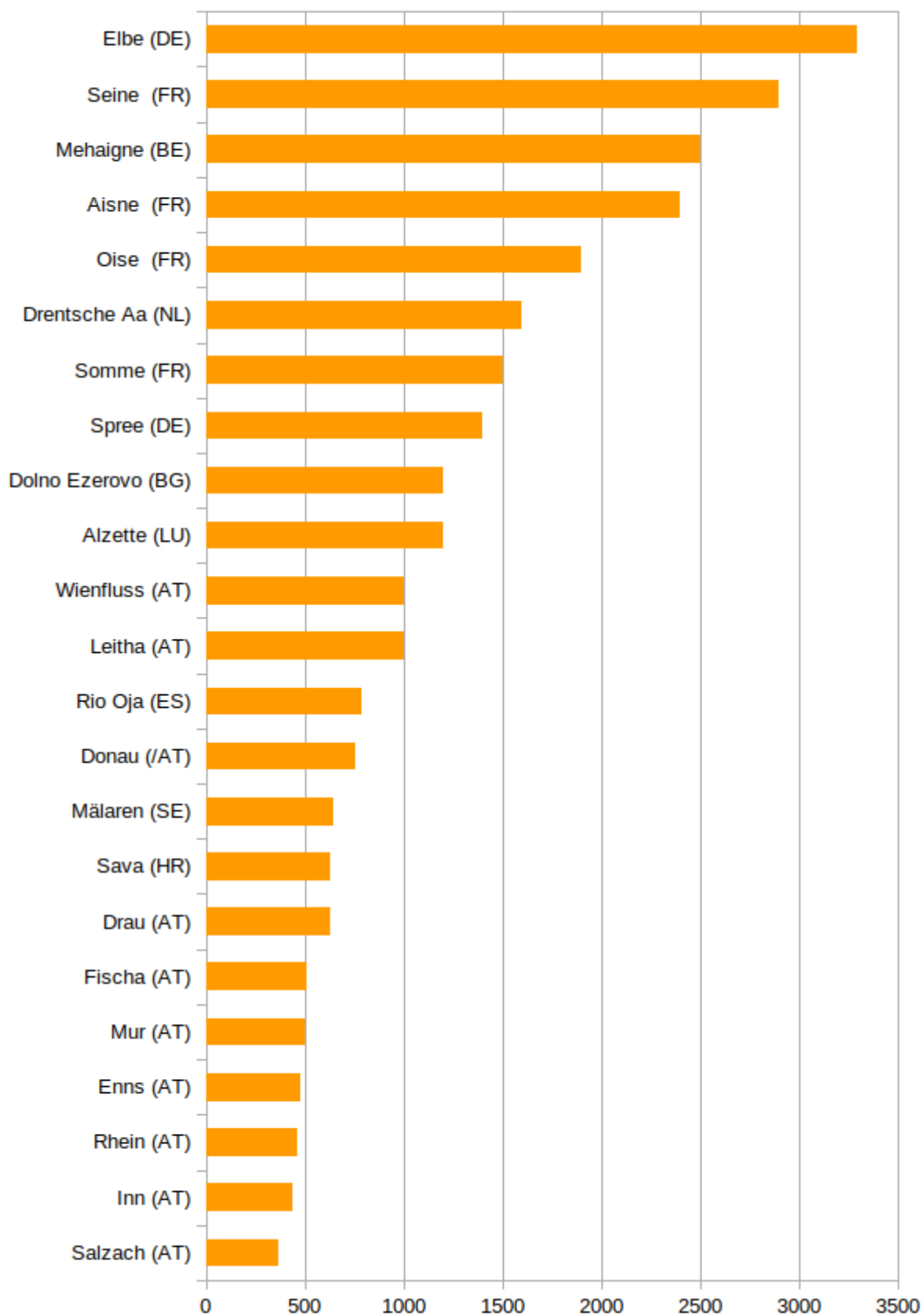
spojeva određen kao prosječna kontaminacija analizom kompozitnih uzoraka, leži u posebnom fokusu ove studije na istraživanju kontaminacije TFA u europskim vodama. TFA je PFAS koji dobiva daleko manje pozornosti u analizama vode u mnogim državama članicama u usporedbi s drugim PFAS spojevima navedenim u EU Direktivi o vodi za piće (kumulativno ograničenje za 20 PFAS) ili EU Okvirnoj direktivi o vodama (PFOS kao prioritetna tvar).

Analiza je provedena pomoću HPLC-MS-MS. Odgovarajuće granice kvantifikacije bile su 50 ng/l za trifluorooctenu kiselinu (TFA), 1 ng/l za 20 PFAS reguliranih u Direktivi EU o vodi za piće, 2 ng/l za perfluoropropionsku kiselinu (PFPrA), 1 ng/l za perfluoropropan sulfonsku kiselinu (PFPrS) i 50 ng/l za perfluoroetan sulfonsku kiselinu (PFES).

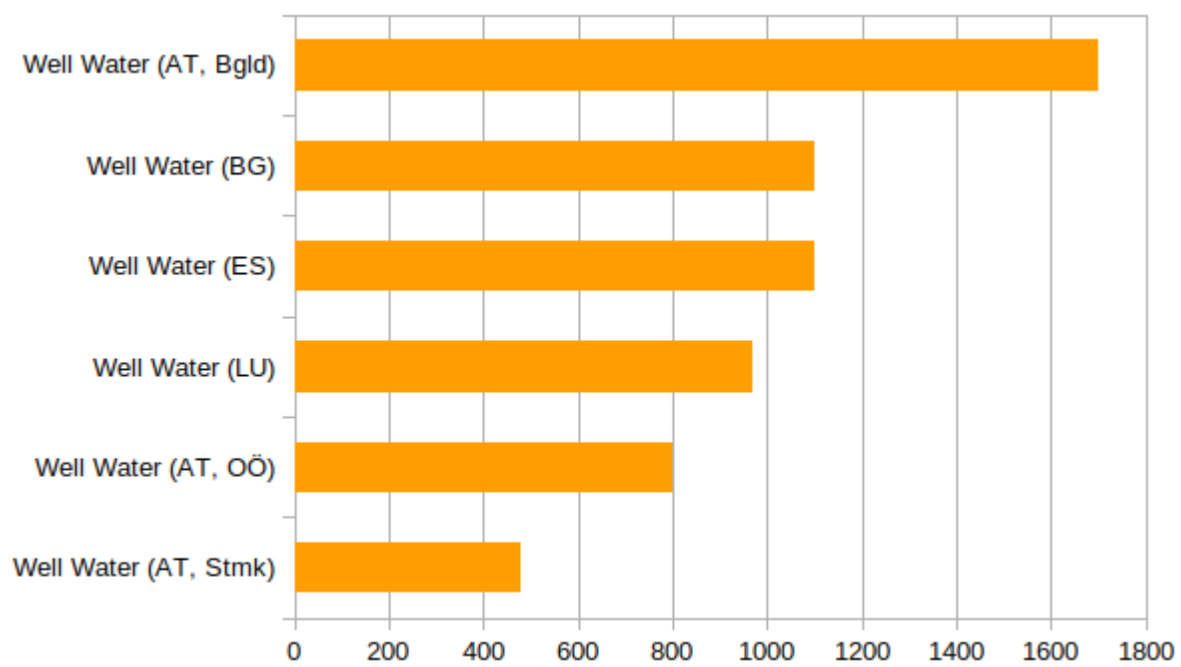
3.2. Individualno određivanje TFA

Istraživanje je pokazalo da je TFA prisutna u svim uzorcima vode, u koncentracijama od 370 ng/l do 3300 ng/l. Prosječna koncentracija TFA u svim uzorcima bila je 1.180 ng/l. U površinskim vodama prosječna koncentracija bila je nešto viša od 1.220 ng/l u odnosu na uzorke podzemnih voda, gdje je izmjerena 1.025 ng/l. Za detalje pogledajte slike 3 i 4.

Graf 2 Sadržaj TFA u 23 europska uzorka površinske vode



Graf 3 TFA u 6 europskih uzoraka podzemne vode

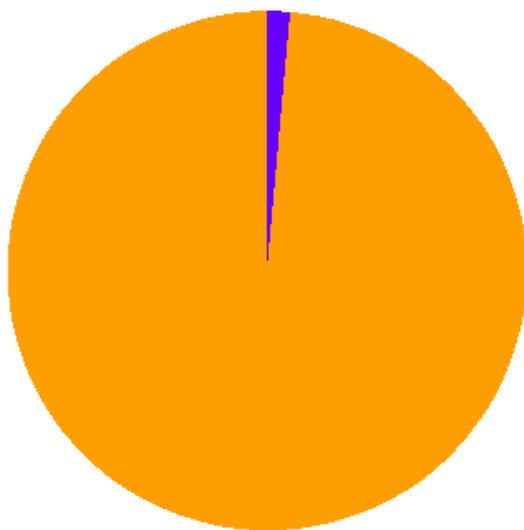


3.3. Multi-PFAS određivanje u kompozitnim uzorcima

Kako bi se poboljšalo razumijevanje kontaminacije TFA, pripremljena su tri složena uzorka uz pojedinačne analize. Ovi kompozitni uzorci, nazvani "Kompozitni uzorak podzemne vode" (Slika 5), "Kompozitni uzorak Europe" (Slika 6) i "Kompozitni uzorak Austrija" (Slika 7), analizirani su na TFA i podvrgnuti su dodatnim analizama za onih 20 PFAS reguliranih u EU Direktivi o vodi za piće. Uz ovih 20 PFAS spojeva, još tri PFAS spoja ultrakratkog lanca, perfluoroetan sulfonska kiselina (PFES), perfluoropropionska kiselina (PFPrA) i perfluoropropan sulfonska kiselina (PFPrS) analizirana su u 'Kompozitnom uzorku podzemne vode' i 'Kompozitnom uzorku Europe'.

Zapanjujuće otkriće ove usporedbe je da prosječno opterećenje TFA⁴⁰ čini oko 99% ukupne kontaminacije PFAS-om, kada se uključi 20 PFAS spojeva reguliranih Direktivom o vodi za piće (i dodatna 3 kratkolančana PFAS-a, kao što smo učinili s 'Kompozitnim uzorkom' Podzemna voda" i "Kompozitni uzorak za Europu,')

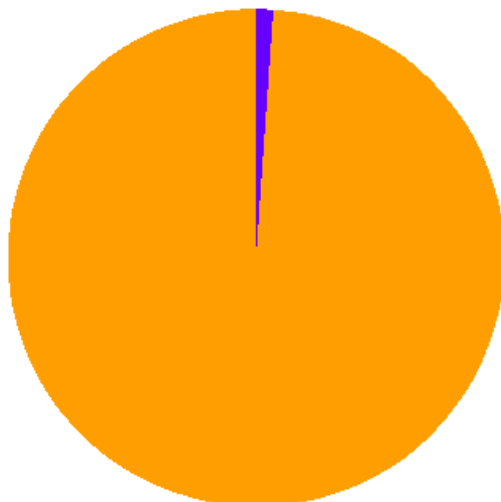
Graf 4, „Kompozitni uzorak podzemne vode“: Usporedba prosječne kontaminacije zbrojem 23 PFAS spoja (ljubičasto) sa srednjom kontaminacijom TFA (narančasto) u 6 uzoraka podzemne vode.



U kompozitnom uzorku iz 6 izvora podzemne vode otkriveno je 10 ng/l perfluoropropionske kiseline (PFPrA), 3,6 ng/l perfluorbutanske kiseline (PFBA), 1,3 ng/l perfluorobutan sulfonske kiseline (PFBS) i 1800 ng/l TFA. 99,1 % ukupne kontaminacije PFAS otkrivene u ovom uzorku potječe od TFA.

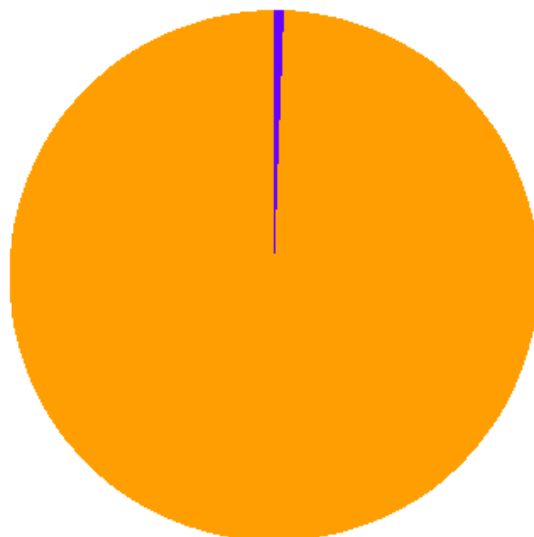
⁴⁰ korištena je vrijednost određena izravno u složenom uzorku

Graf 5 „Kompozitni uzorak Europe”: Usporedba srednje kontaminacije zbrojem 23 PFAS (ljubičasto) sa srednjom kontaminacijom TFA (narančasto) u 13 europskih površinskih voda „Kompozitni uzorak Europe”



U kompozitnom uzorku iz 13 europskih površinskih voda detektirano je 11 ng/l perfluoropropionske kiseline (PFPrA), 2,2 ng/l perfluorobutanske kiseline (PFBA), 1,5 ng/l perfluoropentanske kiseline (PFPA), 1,5 ng/l perfluoroheksanske kiseline (PFHxA), 1,0 ng/l perfluorbutan sulfonska kiselina (PFBS), 1,5 ng/l Perfluorooktan sulfonska kiselina (PFOS) i 2.100 ng/l TFA. 99,1 % ukupne kontaminacije PFAS spojevima otkrivene u ovom uzorku potječe od TFA.

Graf 6 „Kompozitni uzorak Austrija”: Usporedba srednje kontaminacije zbrojem 20 PFAS (ljubičasto) sa srednjom kontaminacijom TFA (narančasto) u 10 austrijskih površinskih voda



Kompozitni uzorak iz 10 austrijskih površinskih voda otkrio je 1,1 ng/l perfluorooktanske kiseline (PFOA), 1,1 ng/l perfluorooktansulfonske kiseline (PFOS),

1,2 ng/l perfluorobutanoične kiseline (PFBA) i 650 ng/l TFA. 99,5 % ukupne kontaminacije PFAS otkrivene u ovom uzorku potječe od TFA.



4. Sažetak i zaključak

Europsko zakonodavstvo o pesticidima i vodi sadrži i instrumente za zaštitu vode od zagađivača i jasnu obvezu vlada da tu zaštitu i osiguraju. Naša otkrića pokazuju da politički čelnici nisu ispunili ovu važnu zakonsku dužnost. Rezultat ovog zajedničkog neuspjeha je najveća poznata europska kontaminacija vode kemikalijom koju je napravio čovjek. Prljavo nasljeđe koje će se prenositi na buduće generacije. Ovo je, samo po sebi, vrlo neugodan i uznemirujući ishod.

Ovome treba pridodati i izvjesnost da će se onečišćenje povećavati svakim danom ako se ne poduzmu odlučne mjere za suzbijanje unosa TFA — prije svega brзом zabranom PFAS pesticida i F-plinova. Prema nedavnom modeliranju njemačke Savezne agencije za okoliš, pesticidi su dominantan izvor onečišćenja trifluorooctenom kiselinom u ruralnim područjima. To će se vjerojatno jednako primjenjivati na relevantni dio europskog kopnenog područja i tamošnja površinska i podzemna vodna tijela. Iz globalne perspektive, F-plinovi iz rashladnih uređaja vjerojatno će imati još veći potencijal onečišćenja.

Osim činjenice da je svako onečišćenje površinskih i podzemnih voda onečišćujućim tvarima (posebno u pogledu potencijalne upotrebe kao vode za piće) nepoželjno i

mora se spriječiti zakonom, postoje još tri komplicirajuća čimbenika u slučaju onečišćenja TFA.

Prvo, TFA je oličenje postojane kemikalije. Do danas nema dokaza da se za ovu tvar odvija bilo kakav oblik razgradnje u okolišu. Drugo, TFA se ne može ukloniti iz vode niti jednim od utvrđenih⁴¹ procesa obrade vode za piće. Treće, TFA je PFAS čiji toksikološki profil još uvijek ostavlja mnoga pitanja bez odgovora.

Nažalost, nedavna studija o TFA provedena od strane industrije, koja je otkrila malformacije u potomstvu kunića⁴², izaziva zabrinutost da bi priča o bezopasnom kratkolančanom PFAS-u mogla biti lažna kada se radi o TFA.

Od više od 10 000 kemikalija koje potpadaju pod OECD-ovu definiciju PFAS spojeva, 2 000 će vjerojatno biti prekursori TFA. To znači da postoje drugi relevantni putovi ulaska TFA za koje još ne znamo. Ovo pokazuje koliko je nužan i ispravan pristup EU-a o grupnoj zabrani svih PFAS spojeva.

Ne moramo dokazati toksičnost svake pojedine od više od 10 000 PFAS kemikalija. Sama njihova krajnja postojanost u okolišu dovoljna je da opravda opću zabranu. Samo u 2020. godini 75 000 tona ovih tvari ispušteno je u okoliš⁴³, iz kojeg se one, ili proizvodi njihove razgradnje, ne mogu ukloniti, stvarajući tako otrovno nasljeđe za buduće generacije. To je i neodgovorno i samodestruktivno. Hitnost djelovanja dodatno je naglašena činjenicom da se nekolicina PFAS spojeva koji su intenzivnije istraživani, pokazala vrlo toksičnom. Oni pokazuju reproduktivnu toksičnost, kancerogena, imunološka i endokrino disruptivna svojstva. Ovi štetni učinci mogu se pojaviti čak i pri vrlo niskim koncentracijama, a tisuće ljudi već se razboljelo ili umrlo od posljedica kontakta s ovim tvarima.^{44 45}

⁴¹ Jedina tehnologija koja može ukloniti TFA iz vode je reverzna osmoza. Međutim, provedba ove metode zahtijeva značajnu tehničku stručnost, veliku potrošnju energije i vode te može promijeniti mineralni sastav vode. Osim toga, povećavanje sustava reverzne osmoze može biti izazovno.

⁴²<https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/5203/7/9/3/?documentUUID=bbe1c0df-91db-4cef-a965-89ded98a88c8>

⁴³ Ovu su brojku iznijeli njemački i nizozemski stručnjaci prilikom predstavljanja prijedloga ograničenja: <https://www.youtube.com/watch?v=CXAZ3ath3To> (9 min 50 sec)

⁴⁴ Biggeri, A., Stoppa, G., Facciolo, L. i sur. Smrtnost od svih uzroka, kardiovaskularnih bolesti i raka u populaciji velikog talijanskog područja kontaminiranog perfluoroalkilnim i polifluoroalkilnim tvarima (1980. – 2018.). *Environ Health* **23**, 42 (2024).

⁴⁵ Nicole W. PFOA i rak u visoko izloženoj zajednici: nova otkrića znanstvenog panela C8. *Environ Health Perspect.* 2013 Nov-Dec;121(11-12)

Zbog svih ovih razloga, političke intervencije usmjerene na opstrukciju planirane zabrane skupine PFAS spojeva, poput onih koje je poduzela najveća politička skupina u Europskom parlamentu posljednjih mjeseci, neshvatljive su i za osudu.

Ono što nam je potrebno da bi ekološki problem kontaminacije TFA stavili pod kontrolu je paket mjera koje se moraju provesti brzo i odlučno:

- ❖ Zabraniti sve pesticide koji potpadaju pod OECD-ovu definiciju PFAS spojeva,
- ❖ Provesti opće ograničenje PFAS spojeva prema uredbi REACH,
- ❖ Prepoznati TFA kao relevantan metabolit svih pesticida s jednom ili više C-CF₃ skupina,
- ❖ Klasificirati TFA kao prioritetnu opasnu tvar prema Okvirnoj direktivi o vodama,
- ❖ Uspostavite standarde kvalitete okoliša i obveze praćenja trifluorooctene kiseline u vodi na razini cijele EU.

Polazna točka ovog istraživanja bilo je pitanje može li se, i u kojim koncentracijama TFA, postojani produkt terminalne razgradnje većine PFAS pesticida, naći u okolišu. Odgovori koje smo dobili su zabrinjavajući i nameću dodatna pitanja. Jedno od njih je što ovi rezultati znače za kvalitetu naše vode za piće. Stoga smo počeli prikupljati uzorke pitke vode (voda iz slavine i flaširana voda) iz različitih europskih zemalja kako bismo ih analizirali na TFA i druge PFAS. Rezultati će biti predstavljeni čim budu dostupni.

Na kraju, ali ne i najmanje važno, apeliramo na sve političare – posebno političke skupine koje su se do sada protivile zabrani grupe PFAS – da zauzmu odgovoran stav pred ovom ozbiljnom prijetnjom našim vodnim resursima. Dajte prednost zaštiti zdravlja i okoliša u odnosu na kratkoročne ekonomske interese. Podržite sve potrebne mjere kako bismo zaštitili našu vodu i osigurali je za budućnost!

Izvješće pripremili stručnjaci organizacija PAN Europe i Global 2000.

Na hrvatski jezik prevela: Tara Glaser, mag. ing.

Obradila: Natalija Svrtan, mag. ing.

Zagreb, 27. svibnja 2024.



Contact:

GLOBAL 2000 - Friends of the Earth Austria

Neustiftgasse 36, A-1070 Wien, Austria

www.global2000.at

DI Dr. Helmut Burtscher-Schaden: helmut.burtscher@global2000.at

Tel. +43 699 14 2000 34

Pesticide Action Network Europe (PAN Europe)

Rue de la Pacification 67, 1000, Brussels, Belgium

www.pan-europe.info

Salomé Roynel, Policy Officer: salome@pan-europe.info

Dr Angeliki Lysimachou, Head of Science and Policy: angeliki@pan-europe.info

Tel. +32 2 318 62 55

Générations Futures

179 rue Lafayette 75010 Paris

www.generations-futures.fr

Pauline Cervan, Toxicologist and project leader: pauline@generations-futures.fr



The contents of this publication are the sole responsibility of PAN Europe and do not necessarily reflect the opinion of the European Union.