

ÚVOD DO PROBLEMATIKY ZNEČISTENIA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA PER- A POLYFLUÓRALKYLOVÝMI ZLÚČENINAMI (PFAS)

INTRODUCTION TO THE ENVIRONMENTAL POLLUTION ISSUES BY PER- AND POLYFLUORALKYL SUBSTANCES (PFASs)

Nora Jantáková, Kamila Hodasová, Mária Bubeníková, Anna Patschová

ABSTRACT

Nowadays, the issue of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) is being primarily addressed to the protection of the environment and human health. The PFASs have been present in the environment for decades due to the anthropogenic activities. However, their negative impact was proven in the early 2000s. These synthetic substances pose a threat to human health as well as to the environment. In the USA, the monitoring of PFASs has been carried for longer period. In the European Union, these substances have been purposely observed and studied only in some countries (Sweden, Denmark, Germany, the United Kingdom). A significant problem with high PFASs concentration in waters was reported in the northern Italy, as well. Despite the relatively wide range of data and the negative environmental impact, there is a lack of legislation in the EU concerning this topic. Due to the dangers these substances pose, it is increasingly urgent to set limit values based on legislative regulations, and to introduce effective remediation technology to remove them from the environment. However, the development of legislative measures is an ongoing process when considering the occurrence of new hazardous substances in the environment.

KEY WORDS

PFAS, pollution, groundwater, environmental risk, health risk

KEÚČOVÉ SLOVÁ

PFAS, znečistenie, voda, environmentálne riziko, zdravotné riziko

ÚVOD

Pomerne nový problém v oblasti znečistenia vôd predstavuje prítomnosť perfluóralkylových a polyfluóralkylových látok (PFAS) (starší názov – perfluóvané a polyfluóvané zlúčeniny PFC) v podzemných vodách a pôdach. V súčasnosti je hlbšie porozumenie procesu kontaminácie zo zdrojov znečistenia, transportu a dopadu týchto látok na životné prostredie i napriek ich dôležitosti nedostatočné (Hepburn et al., 2019). PFAS patria medzi antropogénne látky znečisťujúce životné prostredie. Tvoria veľkú skupinu fluórovaných syntetických organických zlúčenín, ktoré znižujú povrchové napätie, sú termostabilné, majú bioakumu-

lačný potenciál, niektoré z nich sú toxické a perzistentné a v ľudskom tele sa nemetabolizujú (Houtz et al., 2013; Cousins et al., 2016; Kucharzyk et al., 2017). Vo vzťahu k uvedeným fyzikálno-chemickým vlastnostiam sa PFAS používajú už od 50. rokov 20. storočia ako povrchovo aktívne látky a polyméry (Paul et al., 2009; Hepburn et al., 2019). Využívali sa najmä na výrobu nelepivých, vodeodolných a tuku a škvrnám rezistentných materiálov. Najrozšírenejšie obchodné značky spojené s uvedenými látkami sú Gore-Tex®, Teflon alebo Scotchgard. Okrem toho sú PFAS súčasťou hasiacich pien používaných na likvidáciu požiarov. Tieto látky patria medzi takzvané emergentné

Mgr. Nora Jantáková, Mgr. Kamila Hodasová

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra hydrogeológie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, jantakova2@uniba.sk

RNDr. Anna Patschová, PhD., Mgr. Mária Bubeníková, PhD.

Výskumný ústav vodného hospodárstva, Oddelenie hodnotenia podzemných vôd, Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava, anna.patschova@vuvh.sk

kontaminanty, ktoré predstavujú potenciálnu alebo reálnu hrozbu pre ľudské zdravie a životné prostredie. Počiatky ich používania sú poznačené absenciou noriem a legislatívnych opatrení (CDC, 2017). Výskyt týchto látok v prostredí je alarmujúci. PFAS boli detegované vo vzduchu, vode, potravinách, divjej zveri a ľudskom tele (US EPA, 2016 c). PFAS môžu do organizmu prenikať potravou (do potravín môžu prenikať i z obalov počas skladovania potravín), pitnou vodou, inhaláciou a v malej miere i dermálnou cestou (EFSA 2012; Fromme et al. 2009). Taktiež môže dôjsť ku kontaktu s kontaminovanou vodou samotnou spotrebou znečistenej vody PFAS alebo pri zavlažovaní (Hepburn et al., 2019). V niektorých regiónoch USA prítomnosť týchto látok spôsobila kontaminačnú krízu pitnej vody (Sedlak, 2016). Podľa Nordic Council of Ministers (2019) sa na zdravotné výdavky spojené s prítomnosťou PFAS v ľudskom tele ročne vynakladá v rámci Európskej únie približne 2,8 – 4,6 miliárd Eur. Fakt, že sa PFAS využívali v širokej škále produktov a činností indikuje ich obsiahlu prítomnosť v životnom prostredí. Podľa Grandjean (2018) si boli výrobcovia vedomí škodlivých účinkov pre zdravie a životné prostredie celé desaťročia, avšak široká verejnosť považovala PFAS za inertné a netoxické. Táto skutočnosť bola verejne vyvrátená v roku 2001, kedy bola preukázaná celosvetová kontaminácia PFAS vrátane voľne žijúcich živočíchov, ľudí a nedotknutých prostredí (Giesy et al., 2010 in Hepburn et al., 2019; Toms et al., 2009 in Hepburn et al., 2019; Lindstrom et al., 2011 in Hepburn et al., 2019).

CHARAKTERISTIKA ZLÚČENÍN PFAS

Per- a polyfluóralkylové zlúčeniny (PFAS) predstavujú skupinu syntetických látok pozostávajúcu z niekoľkých stoviek zlúčenín, ktoré sú ďalej klasifikované podľa ich štruktúry do 23 kategórií. Sú to povrchovo aktívne látky. Po štruktúrnej stránke PFAS obsahujú charakteristický fluóralkylový reťazec (atómy fluóru sú naviazané na atómy uhlíka a nahrádzajú tak atómy vodíka), na ktorý sa viaže špecifická koncová skupina (napr. $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $-\text{OH}$). To znamená, že PFAS sa skladajú z hydrofilnej polárnej funkčnej skupiny (pr. karboxyláty, sulfonáty) a lipofilného fluóralkylového reťazca. Lipofilná časť je čiastočne (poly-) alebo úplne (per-) fluórovaná a uhlíkový reťazec môže byť lineárny alebo rozvetvený (Ahrens, 2010; Kucharzyk et al., 2017). Dĺžka uhlíkového reťazca sa mení od 2 až po 20 atómov. Sorpčné a retardačné vlastnosti PFAS sa zvyšujú spolu s dĺžkou perfluóralkylového reťazca (Higgins, Luthy, 2006). Reťazce PFAS s viac ako tromi uhlíkmi sú syntetické. Napr. kyselina trifluóroctová (TFA) s dvoma uhlíkovými reťazcami je prírodná látka (Taniyasu et al., 2008). Rôzne štruktúry majú vplyv na vlastnosti daných

látok. Väzba uhlík-fluór patrí medzi najsilnejšie kovalentné väzby. Čím viac atómov vodíka v alkylovom reťazci je nahradených fluórom, tým menej je zlúčenina reaktívnejšia (Rahman et al., 2014). V dôsledku už zmienených vysokoenergetických polárnych kovalentných C-F väzieb sú tieto látky extrémne perzistentné v prostredí vysokých teplôt alebo v silne kyslom alebo zásaditom prostredí, sú odolné voči hydrolyze, fotolyze a mikrobiálnej degradácii. Prchavosť PFAS zlúčenín je rôzna. Medzi prchavé PFAS zaraďujeme napríklad fluórotelomerné alkoholy (FTOH), fluórotelomerné akryláty (FTA), perfluóroktánsulfónamid (FOSA), perfluóroktánsulfónamido-etyl (FOSE) alebo perfluór-1-butánsulfónamid (FBSA) (Buck et al., 2011). Perfluóroktánsulfonát (PFOS) a kyselina perfluórooktanová (PFOA) sú málo prchavé. Rozpustnosť PFAS závisí od C-F väzby a ostatných funkčných skupín prítomných v štruktúre. Rozpustnosť PFAS narastá so skracujúcim sa uhlíkovým reťazcom (Národné centrum pro toxické látky, 2007; Lindstrom et al., 2011; ITRC, 2018). Sorpčné vlastnosti PFAS s dlhým reťazcom preukázali, že hodnoty $\log K_{oc}$ sa zvyšujú so zvyšujúcou sa dĺžkou fluóruhlíkového reťazca (Ahrens, 2010). PFAS sú vysokomobilné v prostredí a množstvo z nich sa bioakumuluje v ľudskom organizme alebo v živočíchoch. Stupeň bioakumulácie zlúčeninami PFAS je úmerný dĺžke perfluóruhlíkového reťazca, a preto aj regulácia na obmedzenie výroby a použitia sa zameriava na PFAS obsahujúcich viac ako 6 úplne fluórovaných uhlíkových atómov. Štruktúrne a fyzikálnochemické vlastnosti najvýznamnejších PFAS zlúčenín sú uvedené v tab. 1. Všeobecná klasifikácia PFAS je zobrazená na obr. 1.

Veľkú pozornosť venuje vedecká obec najmä perfluóralkylovým kyselinám (PFAA). Medzi najrozsiahljšie produkované, detegované a študované chemikálie patriace do skupiny PFAA zaraďujeme perfluóroktánsulfonát (PFOS) ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{H}$) a kyselinu perfluórooktanovú (PFOA) ($\text{C}_8\text{F}_{15}\text{O}_2$). V prostredí väčšina PFAS s dlhším uhlíkovým reťazcom degraduje na PFOS a PFOA. Ich vysoká mobilita a rezistencia voči biodegradácii podmieňuje ich rozsiahly výskyt v životnom prostredí. Nasledujúci text sa venuje pre ich významnosť a doterajšiu preskúmanosť najmä PFOS a PFOA.

Perfluórooktánsulfonát (PFOS) je chemicky, biologicky, termicky stabilná, toxická, perzistentná látka, ktorá v prírode nedegraduje. Je tvorený lineárnym perfluóralkylovým reťazcom s ôsmimi atómami uhlíka a funkčnou skupinou sulfónovej kyseliny. Zvýšená koncentrácia PFOS bola pozorovaná u rýb, a to najmä v pečeni, kde sa bioakumuluje (Pan et al., 2014; Fair et al., 2019). Do ľudského organizmu sa preto dostáva PFOS najmä konzumáciou rýb. Ďalším možným zdrojom môžu byť potravinové obaly. Na rozdiel od

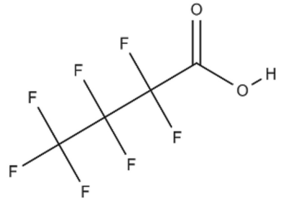
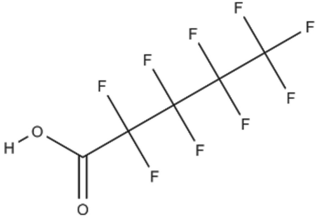
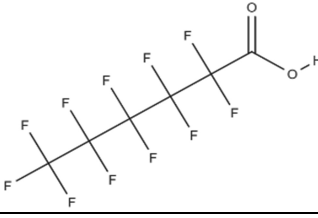
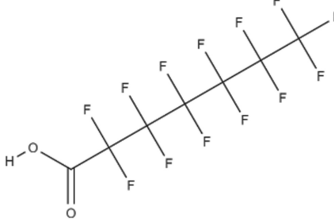
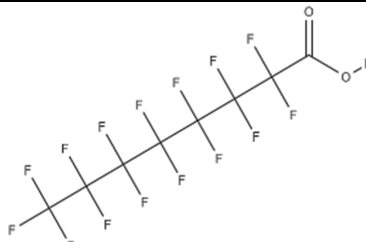
PFOA má PFOS bioakumulačný potenciál (Národné centrum pro toxické látky, 2007).

Kyselina perfluórooktanová (PFOA) je úplne fluórovaná organická karboxylová kyselina s ôsmimi atómami uhlíka. Voľná kyselina vo vode disociuje, pričom aniónový karboxylát zostáva vo vode a perfluóralkylový reťazec na povrchu vody (Fetter et al., 2018). Pri pH 4 asi 6 % molekúl nedisociuje. Disociovaná kyselina má zanedbateľný tlak pár, vysokú rozpustnosť vo vode a priemerné sorpčné vlastnosti (Prevedouros et al., 2006). PFOA nepodlieha biotickej

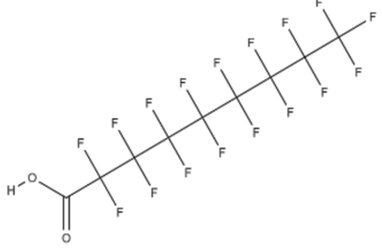
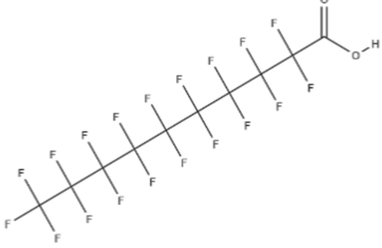
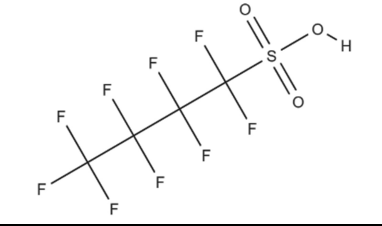
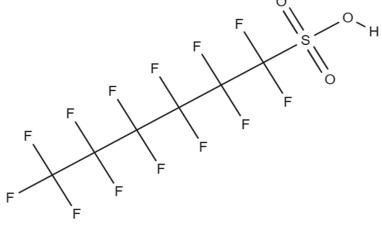
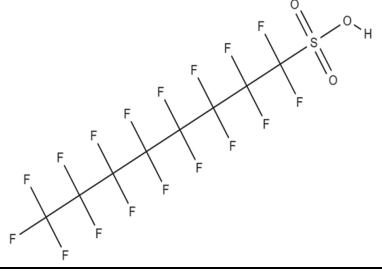
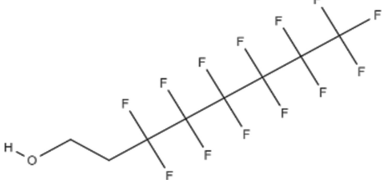
a abiotickej degradácii. Do životného prostredia sa PFOA dostáva z priamych a nepriamych zdrojov, pričom vodná fáza predstavuje hlavnú transportnú cestu šírenia sa PFOA v prostredí. Priame zdroje sú reprezentované výrobou a priamym použitím PFOA, nepriame zdroje predstavujú reakčné nečistoty a degradačné produkty príbuzných zlúčenín (EFSA, 2008). Bola preukázaná prítomnosť PFOA v oceánoch a povrchových vodách, pričom do oceánov sa kontaminanty dostali z riek a zo zrážok (Cousins et al., 2011).

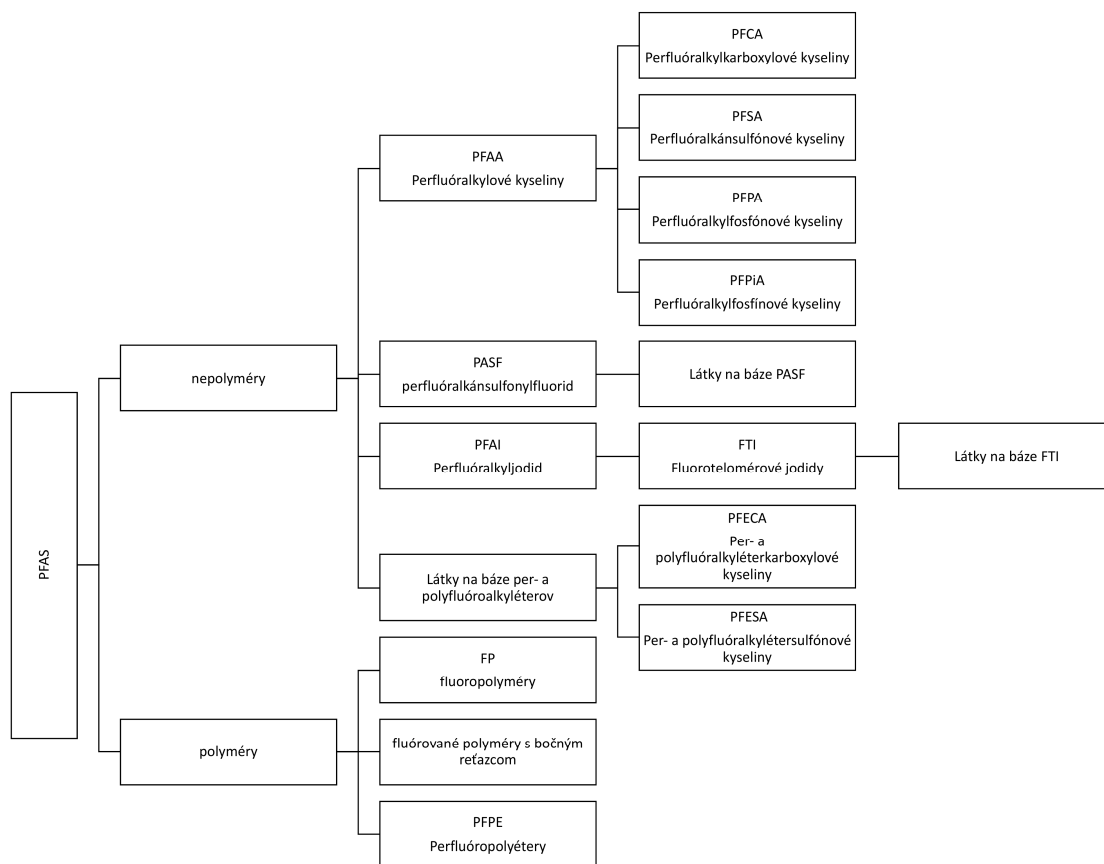
Tab. 1 Štruktúrne a fyzikálno-chemické vlastnosti PFAS (upravené podľa Rahman et al., 2014)

Tab. 1 Structural and physicochemical properties of PFASs (modified after Rahman et al., 2014)

Názov zlúčeniny	Štruktúra	Molekulová hmotnosť (g·mol ⁻¹)	Log K _{oc}	Rozpustnosť (mg·l ⁻¹)	Tlak pár (Pa)
Kyselina perfluórbutánová PFBA		214,1			851 (25 °C)
Kyselina perfluórpentánová PFPeA		264,1			
Kyselina perfluórhexánová PFHxA		314,1			
Kyselina perfluórheptánová PFHpA		364,1		118 000 (21,6 °C)	20,89 (25 °C)
Kyselina perfluórooktánová PFOA		414,1	1,47	4340 (24,1 °C)	4,17 (25 °C)

Tab. 1 (pokračovanie)
Tab. 1 (to be continued)

Názov zlúčeniny	Štruktúra	Molekulová hmotnosť ^o (g·mol ⁻¹)	Log K _{oc}	Rozpustnosť ^o (mg·l ⁻¹)	Tlak pár (Pa)
Kyselina perfluórnonanová PFNA		464,1	2,06		1,29 (25 °C)
Kyselina perfluórdekánová PFDA		514,1	2,37	260 (22,4 °C)	0,23 (25 °C)
Kyselina perfluórbutánsulfónová PFBS		300,1		510	
Kyselina perfluórhexánsulfónová PFHxS		400,1	0,97		
Kyselina perfluóroktánsulfónová PFOS		500,1	2,10	570	3,31·10 ⁻⁴ (25 °C)
6:2 Fluórtelomer alkohol 6:2 FTOH		364,1	2,43	18,8	713 (25 °C)



Obr. 1 Všeobecná klasifikácia per- a polyfluórankylových látok (PFAS) (upravené podľa Buck, 2011; OECD, 2013)
Fig. 1 Classification of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) (modified after Buck et al., 2011; OECD, 2013)

V oblasti analytických metód existujú dostupné metódy na analýzu zmesi perfluórankánsulfonátov (PFSA) a perfluórovaných karboxylových kyselín (PFCA), ale kvantitatívna analýza iných látok PFAS je často zložitá kvôli nedostatku vhodných referenčných materiálov. Preto boli vyvinuté analytické techniky, pri ktorých sa PFAS kvantitatívne oxidujú na fluoridy (metóda adsorbateľných organických fluórovaných zlúčenín (adsorbable organic fluorinated compounds – AOF)) alebo na PFSA a PFCA (metóda celkového oxidovateľného prekursora (total oxidizable precursor – TOP)). Metóda TOP je citlivejšia na stanovenia PFSA a PFCA (Concawe, 2016).

Spôľahlivosť chemických analýz je ovplyvnená správnym vzorkovacím postupom. Pri odberoch vzoriek z jednotlivých zložiek životného prostredia je potrebné dodržať osobitné opatrenia, pretože PFAS sa silno adsorbujú na sklo. Materiály obsahujúce teflón môžu viesť k zvýšeniu hodnôt slepého pokusu, ak sa analyzuje AOF, a môžu tiež interferovať pri analýze adsorpciou PFAS. V súčasnosti sa zdá byť najvhodnejším

materiálom na odber vzoriek polyetylén alebo polypropylén (Concawe, 2016).

VÝROBA A POUŽITIE

Výroba, používanie a skládkovanie PFAS zlúčenín má za následok ich prítomnosť v životnom prostredí. Látky sú vyrábané dvoma základnými procesmi – elektrochemickou fluoráciou (radikálovou reakciou sú všetky atómy vodíka nahradené fluórom (Vierke et al., 2012) a telomerizáciou. PFAS sa využívajú v priemysle na impregnáciu oblečenia, v náteroch odolných voči vode, v olejových náteroch, na ochranu nábytku a kobercov voči vode a škvrnám a proti nasiaknutiu tuku do potravinových obalov. Nachádzajú sa ďalej v teflone, sú súčasťou hasiacich pien triedy B, pien vytvárajúcich vodný film (Aqueous Film Forming Foam – AFFF), fluórproteínových pien (FP) a fluórproteínových pien vytvárajúci film (Film Forming Fluoroprotein Foam – FFFP), leštidiel na podlahy a insekticídnych prípravkov.

PFOA sa používa hlavne ako pomocná látka pri polymerizácii pri výrobe fluóropolymerov a vo vodných fluóropolymerových disperziách, ktoré sa používajú v náterových farbách, prísadách pre fotografické fólie a v textilnom priemysle (Vierke et al., 2012). Podľa Vierke et al. (2012) sa v období 1951 – 2004 globálne vyrobilo približne 3600 – 5700 ton PFOA. Hlavný producent PFOA, americká firma DuPont, sa rozhodla ukončiť výrobu v roku 2013 (DuPont, 2013). Podľa US EPA (2016 c) sa mnohé veľké závody v USA dobrovoľne zaviazali vyradiť PFOA z výroby od roku 2015.

PFOS sa vyrába elektrochemickou fluoráciou (Fetter et al., 2018). Čiastočne sa produkt predáva komerčne, no slúži najmä ako medziprodukt pri výrobe iných látok, napríklad na výrobu solí. PFOS sa používa ako odpudzovač škvrín, v hasiacich penách používaných na likvidáciu požiaru, v pokovovaní a fotografických procesoch (Ellis et al., 2013). Najväčším producentom PFOS a príbuzných zlúčenín bola pred rokom 2000 americká spoločnosť 3M (13 670 metrických ton v rokoch 1985 až 2002). Spoločnosť 3M sa v máji 2000 rozhodla dobrovoľne zastaviť výrobu PFOS vzhľadom na zistené vysoké koncentrácie PFAS v životnom prostredí, pričom PFAS boli prítomné i v oblastiach, v ktorých nie sú prítomné antropogénne vplyvy (napr. Arktída). Výroba bola úplne ukončená v roku 2003 (US EPA, 2000). Spoločnosť Gore-Tex® sa ako jedna z prvých v odevnom priemysle rozhodla v roku 2013 znížiť používanie surovín súvisiacich s PFAS pri výrobe celého radu funkčných textílií. V rozmedzí rokov 2021 – 2023 plánuje úplne ukončiť ich používanie (Gore-Tex, 2017). Podobné kroky podnikli veľké podniky aj na území Európskej únie. Začiatkom roku 2017 bola Čína jediným známym výrobcom PFOS. Čína ratifikovala Štokholmský dohovor o perzistentných organických látkach a v roku 2017 bol schválený grant od GEF (Global Environment Facility) na redukciu PFOS v Číne (World Bank, 2017).

Opakované využitie PFAS pri požiaroch zásahoch determinuje ich prítomnosť v oblasti civilných a vojenských letísk, čerpacích a požiarnych staníc, kde pri hasení požiaru dochádzalo k únikom AFFF do prostredia (Houtz et al., 2013; Cousins et al., 2016; Kucharzyk et al., 2017). Švédske ozbrojené sily používali hasiace peny, ktoré obsahovali PFOS približne v rokoch 1985 a 2003. Napriek tomu, že používanie týchto pien bolo postupne ukončené od roku 2003 do roku 2008, ďalšie, ktoré obsahujú široké spektrum rôznych fluórovaných zlúčenín, sú naďalej používané kvôli ich jedinečnej účinnosti pri odstraňovaní najmä ropných požiarov (KEMI, 2015). Dodávatelia hasiacich pien triedy B vyvinuli peny, ktoré sú úplne bez fluórochemických látok, a tiež peny „C6“ založené na fluórteloméroch obsahujúce 6 alebo menej úplne fluórovaných atómov uhlíka. C6 peny nemôžu degradovať na PFOS alebo PFOA, a preto sa

z environmentálneho hľadiska zdajú byť menej nebezpečné. Hlavní producenti PFAS taktiež nahradili PFAS s dlhším reťazcom (> 6 fluórovaných atómov uhlíka) za látky PFAS s kratším reťazcom alebo aj inými skupinami PFAS (napr. fluóroteloméralkoholy – PFTOH) (Jenses et al., 2008). Treba však poznamenať, že u PFAS s kratším reťazcom nie je jasné, či niektoré z týchto chemikálií dokážu dosiahnuť rovnakú účinnosť ako ich predchodcovia. Navyše niekoľko štúdií naznačuje, že niektoré PFAS s kratším reťazcom nemusia byť menej nebezpečné ako PFAS s dlhými reťazcami (Wang et al. 2015; Concawe, 2016).

Tieto zlúčeniny pravdepodobne nikdy nebudú degradované v prirodzených podmienkach životného prostredia. Podľa Brusseau et al. (2018) sú jediným faktorom retardácie transportu týchto látok v podzemnej vode sorpčné procesy.

ZDRAVOTNÉ RIZIKO

Populácia je denne vystavená PFAS prostredníctvom potravy, prachu, nábytku, koberec, výrobkov osobnej starostlivosti (napr. make-up, opaľovacie krémy), oblečenia a textílií. Do organizmu sa môžu tieto zlúčeniny dostať aj inhaláciou alebo dermálnou cestou. Konzumácia rýb, mäsa, vajec a pitie kontaminovanej pitnej vody, používanie kontaminovanej vody na prípravu jedál sa považuje za hlavné expozičné cesty PFAS do ľudského tela. PFAS sa spájajú s vážnymi zdravotnými problémami ako rakovina, narušenie a poškodenie hormónov, pečene a obličiek, vývojové a reprodukčné poškodenie, toxicita imunitného systému, negatívny vplyv na nervovú sústavu (Reade et al., 2019, Fortuna, 2019). Zlúčeniny PFAS ovplyvňujú metabolizmus lipidov, hmotnosť pečene, znižujú pôrodnú hmotnosť, oneskorujú vývoj prsných žliaz. Podľa Frisbee et al. (2010) in Guelfo et al. (2018) PFAS ukázali pozitívne asociácie s nepriaznivými účinkami na zdravie ako zvýšený cholesterol, ochorenia štítnej žľazy, rakovina semenníkov a obličiek či detská adipozita. PFOS a PFOA boli podľa WHO klasifikované ako potenciálne karcinogénne, pravdepodobne reprotoxické (toxické pre reprodukciu) a škodlivé a zraniteľné pre skupiny obyvateľstva ako sú dojčené deti. Agentúra Spojených národov pre toxické látky a register chorôb (Agency for Toxic Substances and Disease Registry – ATSDR), Agentúra pre ochranu životného prostredia (United States Environmental Protection Agency – US EPA) a Medzinárodná agentúra pre výskum rakoviny (International Agency for Research on Cancer – IARC), nezaraďujú PFOS a PFOA ako „dokázané karcinogény“, ale ako „potenciálne karcinogény“ alebo „pravdepodobne karcinogénne pre ľudí (skupina 2B)“ kvôli existujúcej nekonzistencii výsledkov epidemiologických štúdií (US EPA 2016 a, b; ATSDR, 2018; IARC, 2018). PFAS boli celosvetovo vo

viacerých výskumoch pozorované v ľudských tkanivách alebo v krvnom sére. Napríklad v americkom Ohio bola priemerná hodnota PFAS v krvnom sére $122 \pm 81 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ a $424 \pm 33 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ spôsobená kontamináciou pitnej vody a jej následnou konzumáciou (Rahman et al., 2014). PFAS nemajú schopnosť akumulovať sa v tuku, ale sú viazané na proteínovú zložku tkanív (napr. na krvné proteíny). Následne sa akumulujú v pečeni a v obličkách. Odhaduje sa, že polovicu prijatého množstva PFOS ľudské telo vylúči približne za 9 rokov a PFOA za 1 – 3 roky (Vierke et al., 2012). Odstránenie PFAS s kratším reťazcom sa pohybuje v rozsahu niekoľkých dní. Hoci sú známe nebezpečné aspekty PFAS, neboli doposiaľ legislatívne stanovené žiadne limitné hodnoty, ktoré by ich prítomnosť v pitnej vode limitovali. V revidovanom návrhu smernice o pitnej vode (Drinking water directive – DWD 2016) sa uvažuje o zavedení limitov pre PFAS jednotlivo a sumu PFAS látok v pitnej vode. V súčasnosti prebieha riadny legislatívny proces pre revidovanú DWD (Návrh smernice Európskeho parlamentu a Rady 201/0332/COD). Existujú odporúčané limitné hodnoty

v príručkách na štátnej alebo federálnej úrovni (napr. štát New York, New Jersey, Kalifornia), ktoré obsahujú limitné koncentrácie pre pitné vody najmä pre PFOA a PFOS patriace medzi najrozsiahlejšie preskúvané PFAS. Avšak i ostatné zlúčeniny PFAS predstavujú hrozbu pre ľudské zdravie a životné prostredie i v malých dávkach. Tab. 2 uvádza sumarizáciu vzťahu expozície (ingesciou, inhaláciou a dermálnym kontaktom) vybranej zlúčeniny PFAS a zdravotného rizika na ľuďoch a zvieratách (Reade et al., 2019).

Vyššie hladiny PFOS boli pozorované u rýb, cicavcov a vtákov (Bossi et al., 2005). Z biologického hľadiska bol pre vodné organizmy zaradený PFOS do kategórie mierne akútnej a mierne chronicky toxický. Maximálna prípustná koncentrácia environmentálnej normy kvality (MAC EQS) odvodená Európskou komisiou pre sladkovodnú a morskú vodu v Európe je založená na najnižšej koncentrácii bez pozorovaného účinku (NOEC) $< 2,3 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pre *Chironomus tentans* na ochranu najcitlivejších druhov (MacDonald et al., 2004).

Tab. 2 Sumarizácia vzťahu expozície vybranej zlúčeniny PFAS a zdravotného rizika na ľuďoch a zvieratách (upravené podľa Reade et al., 2019)

Tab. 2 Summary of the relationship of exposure of the selected PFASs to health and risk to humans and animals (modified after Reade et al., 2019)

Zlúčenina	Imunita	Vývoj a reprodukcia	Lipidy	Pečeň	Endokrinná žľaza	Telesná váha	Krv
PFOA	x	x	x	x	x	x	x
PFOS	x	x	x	x	x	x	x
PFHxS	x			x			x
PFNA	x		x			x	
PFHxA		x					x
PFBA		x		x	x		x
PFBS					x		x

LEGISLATÍVA

V minulosti neexistovala žiadna jednotná legislatíva týkajúca sa zlúčenín PFAS. Jednotlivé štáty riešili limitné hodnoty na národnej úrovni, avšak na prelome 20. a 21. storočia sa realizovali spoločné kroky vedúce k zníženiu znečistenia PFAS látkami. Táto snaha o zjednotenie legislatívneho prístupu vplynula zo zistenia, že PFOS a PFOA kvôli svojej perzistencii voči biodegradácii ovplyvňujú zdravie človeka a vodné prostredie.

Svetová zdravotnícka organizácia (WHO) odporúča prijať parametrické hodnoty pre pitnú vodu pre dve jednotlivé perfluóvané látky: pre PFOS $0,4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a pre PFOA $4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (WHO, 2017). Vzhľadom na to, že tieto látky nepatria do životného prostredia, Európska komisia navrhuje prístup predbežnej opatrnosti, ktorý

bol podobne použitý aj pre pesticídy v smernici 98/83/ES. Preto sa navrhuje odchyliť od odporúčania WHO a namiesto toho odporúča regulovať celú skupinu PFAS, ako ju vymedzuje OECD a navrhuje limity $0,1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ individuálne pre PFAS a $0,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pre PFAS celkovo (OECD, 2013). Keďže tieto hodnoty sú vyššie ako hodnoty uvádzané Švédskom alebo niektorými štátmi v Spojených štátoch amerických (tab. 3), ich splnenie by malo byť reálnejšie. Agentúra pre ochranu životného prostredia (US EPA) stanovuje limitnú hodnotu pre pitné vody pre PFOS a PFOA individuálne alebo kombináciou oboch látok $0,07 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (US EPA, 2016 a, b). V návrhu smernice Európskeho parlamentu a Rady 201/0332/COD o kvalite vody určenej na ľudskú spotrebu (2018) sú v prílohe 1 časti B uvedené minimálne požiadavky na parametrické hodnoty

používané na posúdenie kvality vody určenej na ľudskú spotrebu pre PFAS individuálne $0,10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a PFAS celkovo $0,50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

PFOS a jeho soli (i keď s radou výnimiek) boli pridané v máji roku 2009 do prílohy B Štokholmského dohovoru o perzistentných organických znečisťujúcich látkach (Persistent Organic Pollutants – POPs) (Stockholm convention on Persistent Organic Pollutants, 2009), čo znamená, že je potrebné prijať opatrenia na obmedzenie ich výroby a používanie. Perfluórhexánsulfonová kyselina a jej soli (PFHxS) boli 7. júla 2017 pridané do zoznamu kandidátskych látok vzbudzujúcich veľmi veľké obavy podľa nariadenia REACH ako „veľmi perzistentná a veľmi bioakumulatívna látka“ podľa článku 57 písm. e) nariadenia REACH. PFOA, jej soli a látky súvisiace s PFOA boli 14. júna 2017 zaradené do zoznamu zakázaných látok v prílohe XVII nariadenia REACH, vzhľadom na to, že Komisia sa domnieva, že ich výroba, používanie alebo predaj spôsobujú neprijateľné riziko pre zdravie ľudí a životné prostredie (Nariadenie komisie Európskej únie 2017/1000 z 13. júna 2017). V minulosti bol PFOS taktiež zaradený do zoznamu zakázaných látok nariadenia REACH. Avšak po pridaní PFOS do Prílohy B Štokholmského dohovoru o perzistentných organických látkach v roku 2009 bol vyňatý z nariadenia REACH. Z tohto dôvodu je PFOS regulovaný ako perzistentná organická látka (POP) Nariadením (ES) č. 850/20045. Smernica 2006/122/ES stanovuje obmedzenia používania PFOS v EÚ, ktoré sa vzťahujú na obmedzenia uvádzania na trh a používania niektorých nebezpečných látok a prípravkov (konkr. perfluóroktánsulfonátov). Zoznam prioritných látok v oblasti vodnej politiky (Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2013/39/EÚ), daný rámcovou smernicou o vode (2000/60/ES), bol v roku 2013 rozšírený o PFOS a jeho deriváty (Rozhodnutie č. 2455/2001/ES). Smernica EP a Rady 2013/39/EÚ (ktorá dopĺňa a mení smernicu 2008/105/ES) stanovuje environmentálnu normu kvality vyjadrenú ako priemerná ročná hodnota (RP-ENK) pre PFOS a jeho deriváty v povrchových sladkých vodách na veľmi nízkej koncentračnej úrovni $0,00065 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Je to hodnota nižšia ako obvykle dosiahnutá medza stanoviteľnosti (limit of quantitation – LOQ) v komerčných laboratóriách. Dátum stanovený pre celoeurópsku zhodu s EN-ENK je 22. decembra 2027, pričom členské štáty museli predložiť Komisii doplnkový monitorovací program a predbežný program opatrení na dosiahnutie zhody do 22. decembra 2018. V súčasnosti patrí PFOA medzi navrhnuté látky na zaradenie do zoznamu Štokholmského dohovoru o perzistentných organických látkach do prílohy A, zároveň sa apeluje na elimináciu PFAS (Rozhodnutie Rady (EÚ) 2019/639). Európsky úrad pre bezpečnosť potravín (European Food Safety Authority – EFSA) stanovil tolerovateľný denný príjem

(TDI) pre PFOA $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ telesnej hmotnosti a pre PFOS $150 \text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ telesnej hmotnosti (EFSA, 2008).

V roku 2018 vydala OECD na základe komplexnej analýzy nový zoznam s viac ako 4700 PFAS dostupnými na svetovom trhu, ktorý zahŕňa aj niektoré novo objavené PFAS. OECD naznačuje potrebu monitorovať a kvantifikovať vybrané látky vo vzorkách životného prostredia. S cieľom znížiť vystavenie PFAS ľudskému organizmu a životnému prostrediu, Veľká Británia (Drinking Water Inspectorate, 2009), Nemecko (Wilhelm et al., 2008) Švédsko (Pettersson et al., 2015) vytvorili príručky, ktoré odporúčajú limitné hodnoty PFAS pre podzemnú, povrchovú a pitnú vodu (Banzhaf et al., 2017). Švédska chemická agentúra odporučila limity pre pitnú vodu na základe 11 zlúčenín PFAS (kyselina perfluórbutánsulfónová – PFBS, kyselina perfluórhexánsulfónová – PFHxS, kyselina perfluóroktánsulfónová – PFOS, 6:2 fluórotelomer sulfonát – 6:2 FTSA, kyselina perfluórbutánová – PFBA, kyselina perfluórpentánová – PFPeA, kyselina perfluórhexánová – PFHxA, kyselina perfluórheptánová – PFHpA, kyselina perfluóroktánová – PFOA, kyselina perfluórnonánová – PFNA a kyselina perfluórdekánová – PFDA). Táto agentúra navrhla postup, v ktorom stanovuje, že ak súčet 11 PFAS prekročí limit $0,09 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, odporúča prijať opatrenia a následne znížiť znečistenie (KEMI, 2015). Ministerstvo životného prostredia, výživy a vidieckych záležitostí Veľkej Británie rozdelilo limity pre PFOA a PFOS do troch úrovní. Pri dosiahnutí prvej úrovne PFOA ($> 0,3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) by mala byť umožnená konzultácia s miestnymi zdravotníckymi pracovníkmi a zvýšenie monitorovania PFOA. Pri prekročení druhej úrovne ($> 10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) by mali byť zavedené opatrenia na zníženie koncentrácie PFOA pod $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Pri prekročení tretej úrovne ($> 90 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) by sa mali podniknúť kroky na zníženie vystaveniu pitnej vode do 7 dní a zabezpečiť konzultácie s miestnymi zdravotníckymi pracovníkmi. V prípade PFOS platia rovnaké kroky avšak hodnoty jednotlivých úrovní sa od PFOA líšia (uvedené v tab. 3) (DEFRA, 2008). Limity PFOA a PFOS pre pitnú, podzemnú alebo povrchovú vodu pre vybrané krajiny sú uvedené v tab. 3.

V súčasnosti na Slovensku neexistujú žiadne legislatívne opatrenia, ktoré by stanovovali limitné hodnoty pre skupinu PFAS, PFOS alebo PFOA v podzemných vodách. Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 167/2015 o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky (transponované zo smernice Európskeho parlamentu a Rady 2013/39/EÚ) uvádza v prílohe č. 1 – Environmentálne normy kvality pre prioritné látky a niektoré ďalšie znečisťujúce látky pre útvary povrchových vôd, normy kvality pre PFOS (tab. 4).

Tab. 3 Limity PFOA, PFOS a PFAS v podzemných, povrchových vodách a v pitnej vode vo vybraných krajinách (upravené podľa Drinking Water Commission, 2006; DEFRA, 2008; RIVM, 2011; Livsmedelsverket, 2014; Danish Ministry of Environment, 2015; US EPA, 2016 a, b; WHO, 2017)

Tab. 3 Limits for PFOAs, PFOSs and PFASs in groundwater, surface water and potable water in selected countries (modified after Drinking Water Commission, 2006; DEFRA, 2008; RIVM, 2011; Livsmedelsverket, 2014; Danish Ministry of Environment, 2015; US EPA, 2016 a, b; WHO, 2017)

Autor	Obmedzenie	PFOA ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	PFOS ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	Poznámka
WHO	Pitná voda	4	0,4	
US EPA	Pitná voda	0,07	0,07	
Michigan Department of Environmental Quality	Pitná voda	0,42	0,011	
OECD		0,1	0,1	\sum PFAS – 0,5 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
Švédsko	Pitná voda	-	-	\sum 11 PFAS – 0,09 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
VB	Pitná voda	10	0,3	
		Úroveň 1: 0,3	Úroveň 1: 0,3	
		Úroveň 2: 10	Úroveň 2: 1,0	
		Úroveň 3: 90	Úroveň 3: 9	
Dánsko	Pitná voda	0,3	0,1	
Nemecko	Pitná voda	0,3	0,3	
		0,1	0,1	
	Povrchová voda		0,00065	
Holandsko	Pitná voda	0,53	0,53	
	Podzemná voda		0,023	

Tab. 4 Normy kvality pre PFOS pre povrchové vody v $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Príloha č.1, časť A Nariadenia vlády č. 167/2015)

Tab. 4 Environmental quality standards for PFOSs for surface waters measured in $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Annex I (Part A) of Government Regulation no. 167/2015)

Názov látky	RP-ENK Vnútrozemské povrchové vody	RP-ENK Ostatné povrchové vody	NPK-ENK Vnútrozemské povrchové vôd	NPK-ENK Ostatné povrchové vody	ENK Živé organizmy
PFOS	0,00065	0,00013	36	7,2	9,1

Poznámka: ENK – environmentálna norma kvality, RP – ročný priemer, NPK – najvyššia prípustná koncentrácia.

Note: ENK – environmental quality standard, RP – annual average, NPK – maximum permissible concentration.

VODNÉ PROSTREDIE A PFAS

Vodné zdroje sú náchylné na kontamináciu PFAS únikmi z miest nakladania s týmito látkami, jedná sa najmä o priemyselnú výrobu, priemyselné a komunálne skládky odpadu ale aj z distribúcie a používania výrobkov PFAS. V posledných desaťročiach bola pozorovaná prítomnosť PFAS v povrchovej a podzemnej vode po celom svete. Oba systémy sú dôležitým zdrojom pitnej vody. PFAS sú vysoko-mobilné látky a preto predstavujú vysoké potenciálne riziko znečistenia podzemných vôd a sú vážnou hrozbou pri zásobovaní obyvateľstva pitnou vodou po celom svete (Banzhaf et al., 2017). Primárnymi transportnými cestami, ktorými sa šíria zlúčeniny PFAS, sú zeminy, povrchová a podzemná voda. PFAS sa môžu adsorbovať na abiotické matrice ako sedimenty, odpadné kaly, poľnohospodárske pôdy (Concawe, 2016). Preto sú v znečistených územiach významným

rezervoárom zlúčenín PFAS predovšetkým zeminy a pásmo prevzdušnenia (Brusseau et al., 2018) odkiaľ sa šíria do podzemných vôd. Do vodného prostredia sa dostávajú predovšetkým vypúšťaním odpadových vôd do recipientu – povrchových tokov (v dôsledku neefektívneho odstraňovania v čistiarni odpadových vôd (ČOV) (Arvaniti, Stasinakis, 2015; Filipovic, Berger, 2015), odtokom, resp. splachom (z miest kontaminovaných PFAS) do povrchových vôd a do podzemných vôd v dôsledku výluhu znečisťujúcej látky zo zdroja znečistenia prostredníctvom infiltrácie zrážok alebo z kontaminovaných povrchových tokov, ktoré sú v interakcii s podzemnými vodami (Patschová et al., 2019). Podľa US EPA (2016 a, b) je predpokladaný polčas rozpadu vo vode PFOS > 41 rokov a PFOA > 92 rokov.

Znečistenie PFAS môže byť bodové alebo plošné. Významným predstaviteľom bodového znečistenia

PFAS sú priemyselné podniky zamerané na výrobu fluórochemikálií, čistiarne (komunálnych a priemyselných) odpadových vôd, skládky odpadov, miesta využívania hasiacich pien používaných na likvidáciu požiarov. Od 50. rokov minulého storočia sa skládkujú odpady obsahujúce PFAS. Z odpadu sa uvoľňujú kvapaliny, ktoré v podobe priesakových kvapalín častokrát unikajú z telesa skládky do prostredia (Busch et al., 2010). Rozsah monitorovania priesakovej kvapaliny skládky sa líši. Kompozícia priesakovej kvapaliny vrátane koncentrácie závisí od skládkovaného materiálu. Typy PFAS a ich koncentrácie sa líšia v závislosti od typu a veku odpadu, historických a súčasných podmienok a postupoch pri nakladaní s odpadom a skládkami a od geochemických podmienok (napr. pH, organický uhlík), biodegradácie a meteorologických parametrov (Benskin et al., 2012 in Hepburn et al., 2019; Yan et al., 2015 in Hepburn et al., 2019). V Číne boli skládky komunálneho odpadu odhadnuté ako hlavný zdroj kontaminácie podzemných vôd PFAS zlúčeninami (Yan et al. 2015 in Hepburn et al., 2019). Difúzne (plošné) znečistenie predstavujú najmä neutesnená kanalizácia, znečistené atmosférické zrážky alebo hnojenia pri poľnohospodárskej činnosti (Loos et al., 2008). Úplný skrining všetkých potenciálnych zdrojov znečistenia PFAS nebol ešte vo svete vykonaný. Šírenie PFOA v atmosfére sa v súčasnosti považuje za podceňovanú transportnú cestu.

Znečistené podzemné vody sa môžu využívať na zavlažovanie alebo na pitné účely a môžu byť vypúšťané do mokradí, potokov, zátok, čím sa vytvárajú ďalšie možné expozičné cesty a receptory pre kontamináciu PFAS. Významným krokom by bolo vymedzenie rôznych zdrojov PFAS v podzemných vodách a porozumenie faktorov ovplyvňujúcich ich správanie a dopad na životné prostredie. Takéto vymedzenie by pomohlo identifikovať zdroj kontaminácie a obmedziť riziká pre životné prostredie a zdravie ľudí (Murakami et al., 2009).

Ako už bolo uvedené, do podzemných vôd môžu znečistené vody PFAS zlúčeninami infiltrovať brehovou infiltráciou z riek. Avšak šírenie sa PFAS z rieky do podzemných vôd je ovplyvnené litológiou zvodnenej vrstvy, hydraulickou spojitosťou medzi riekou a zvodnenou vrstvou, vlastnosťami chemických zlúčenín a fyzikálno-chemickými procesmi, ktoré prebiehajú medzi vodou a okolitým prostredím. Podľa Liu et al. (2018) a Fláková et al. (2010) sa PFAS jednoduchšie transportujú v prostredí piesčitých štrkov ako v piesčitých íloch, ktoré spomaľujú až blokujú transport PFAS z rieky do podzemnej vody a to z dôvodu ovplyvňovania týchto látok sorpčnými procesmi. Vyššia sorpcia sa viaže na ílovité horniny a preto vyššie znečistenie podzemnej vody je očakávané v hydrogeologických štruktúrach s vysokou priepustnosťou a nízkym obsahom ílovitých častíc – teda v prostredí

aluviálnych štrkopiesčitých sedimentov a krasových oblastí, kde sú situované aj najvýznamnejšie zdroje pitných vôd.

Pitná voda je dominantným zdrojom vystavenia ľudí PFAS žijúcich v oblastiach kontaminovanej pitnej vody. Aj nízke koncentrácie PFAS vo vode môžu spôsobiť podstatné zvýšenie PFAS hladiny v krvi. Údaje z analýzy realizovanej US EPA, 2016 a, b ukazujú, že napríklad 4% testovanej vody pre verejné zásobovanie, využívanej približne 16,5 miliónmi Američanov, prekračovalo limity pre pitnú vodu ($0,7 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ PFOA a PFOS) stanovené US EPA, 2016a, b (Reade et al., 2019). Bežné koncentrácie PFAS v povrchovej a podzemnej vode sú merané v rozmedzí $\text{pg}\cdot\text{l}^{-1}$ – $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$. Avšak vyššie hodnoty ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ – $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) sú pozorované v oblastiach priemyslu s fluórom a využívania hasiacich pien (Rahman et al., 2014). Okrem PFOA a PFOS najčastejšie detegovaných vo vodnom prostredí by sa v rámci monitorovacích meraní mala upriamiť pozornosť aj na ostatné, často sa vyskytujúce zlúčeniny PFAS, uvedené v tab. 1.

V rámci Európskej únie sa znečistenie vôd PFAS vyskytuje v regióne Benátsko v Taliansku, kde sa problém týka najmä miest Padova, Verona a Vicenza. Práve Taliansko lobuje za stanovenie limitu PFAS vo vode na nulu (Fortuna, 2019). Vysoké koncentrácie PFOA (500 – $640 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$) boli namerané v pitnej vode v Nemecku v mestečku Neheim, v blízkosti mesta Dortmund (Skutlarek et al., 2006). V Španielsku bola po prvý krát pozorovaná prítomnosť PFAA vo vodnom prostredí v roku 2004, kedy boli napríklad v pobrežných vodách Barcelonského prístavu namerané koncentrácie PFOA v rozsahu 100 – $340 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$. V roku 2008 v rieke Francoli v severovýchodnej časti Španielska boli namerané koncentrácie PFOA $24,90 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ (Flores et al., 2013). V rámci Európy bola rieka Pád identifikovaná ako významný zdroj PFOA. V blízkosti ústia rieky Pád v meste Ferrara v Taliansku boli namerané koncentrácie PFOA 60 – $174 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ a koncentrácie PFOS $\sim 10 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ (Loos et al., 2008).

V rámci Rámcového programu monitorovania vôd Slovenska na obdobie rokov 2026 až 2021 sa okrem iných vybraných a prioritných látok monitorujú aj PFOS v povrchových vodách (Bodrog, Dunaj, Hornád, Ipeľ, Morava, Poprad, Hron, Vajkovský potok, Slaná, Váh) a biote (pstruhy, jalce, sediment) (Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky, 2015).

VÝSKYT A MONITOROVANIE PFAS V PODZEMNÝCH VODÁCH V SR

Na Slovensku sa látky zo skupiny PFAS nemonitorujú a nie sú známe žiadne údaje o výskyte týchto látok v podzemných vodách. Vzhľadom na predpokladané nízke koncentrácie PFAS v podzemných

vodách je nutné použiť citlivú analytickú metódu s medzou stanoviteľnosti (LOQ) v jednotkách $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$.

V súlade s odporúčaniami EÚ prebiehajú na VÚVH prípravné práce na zahájenie pilotného monitorovania PFAS v podzemných vodách v roku 2020. V roku 2019 boli navrhnuté lokality na základe identifikácie potenciálnych, resp. difúzných zdrojov kontaminácie podzemných vôd v SR, kde patria napr. ČOV a skládky komunálnych odpadov (Patschová et al., 2019). Výber PFAS zlúčenín na monitorovanie vychádza z predbežných zoznamov vypracovaných v rámci aktivít medzinárodnej skupiny pre spoločnú stratégiu implementácie Rámcovej smernice o vode (RSV) pre oblasť podzemných vôd (CIS WG GW). Konkrétne je to návrh látok slúžiaci pre revíziu príloh I a II smernice 2006/118/ES o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality. Do návrhu bolo vybraných 12 látok (z pôvodných 361 látok), ktoré boli kvantifikované v 4 a viac členských štátoch EÚ a na viac ako 10 miestach v každej krajine (Common Implementation Strategy V.2.1., 2019). Navrhnutý zoznam, ktorý obsahuje 10 PFAS zlúčenín sa nachádza v tab. 5. Ďalším zoznamom je prvý návrh látok do dobrovoľného Watch listu pre podzemné vody. Predmetom Watch listu je zvýšiť dostupnosť údajov

z monitorovania látok, ktoré predstavujú alebo by mohli predstavovať ohrozenie útvarov podzemných vôd. Cieľom Watch listu pre podzemné vody je taktiež uľahčiť identifikáciu látok vrátane nových znečisťujúcich látok, pre ktoré by sa mali stanoviť normy kvality podzemnej vody alebo prahové hodnoty. Do Watch listu pre podzemné vody boli navrhnuté 2 PFAS zlúčeniny (tab. 5), pričom potenciálnym kandidátom je napr. 6:2 fluórtelomérmonoester kyseliny fosforečnej (6:2 monoPaP), pretože je náhradou PFOS/PFOA a prekursor (Common Implementation Strategy V.3.1., 2019).

Pri výbere látok zo skupiny PFAS na monitorovanie v podzemných vodách sa zohľadnia i analytické možnosti Národného referenčného laboratória VÚVH. Vzhľadom na fyzikálno-chemické vlastnosti PFAS a veľmi nízke predpokladané koncentrácie v podzemných vodách (v rádoch jednotiek až desiatok $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$) bude veľmi dôležité správne navrhnuť program vzorkovania a dodržanie správneho postupu odberu vzoriek v poľných podmienkach, tak aby nedošlo ku kontaminácii vzoriek pri odbere vzoriek, nakoľko použitie materiálu zo skla, teflónu alebo obsahujúceho fluóropolyméry sú nevhodné.

Tab. 5 Zoznam PFAS zlúčenín vybraných do návrhu pre revíziu príloh I a II smernice 2006/118/EC o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality a zoznam navrhnutých látok do dobrovoľného Watch listu pre podzemné vody (upravené podľa Common Implementation Strategy V.2.1, 2019 a Common Implementation Strategy V.3.1., 2019)

Tab. 5 List of PFASs compounds selected in the proposal for revision of Annexes I and II to Directive 2006/118/EC on the protection of groundwater against pollution and deterioration and list of proposed substances in the voluntary Groundwater Watch list (modified after Common Implementation Strategy V.2.1, 2019 and Common Implementation Strategy V.3.1., 2019)

Zoznam látok pre revíziu príloh I a II smernice 2006/118/ES	Názov zlúčeniny	Skratka
	Perfluóroktánsulfonát	PFOS
	Perfluóroktánová kyselina	PFOA
	Perfluórhexánová kyselina	PFHxA
	Perfluórheptánová kyselina	PFHpA
	Perfluórhexánsulfonát	PFHxS
	Perfluórbutánsulfonát	PFBS
	Perfluórdekánová kyselina	PFDA
	Perfluórnonanová kyselina	PFNA
	Perfluórpentánová kyselina	PFPeA
	Perfluórbutánová kyselina	PFBA
Návrh látok do dobrovoľného Watch listu pre podzemné vody	Názov zlúčeniny	Skratka
	Perfluórdodekánová kyselina	PFDoA
	Perfluórundekánová kyselina	PFUnA
	4:2 fluórtelomérmonoester kyseliny fosforečnej ¹	4:2 monoPaP
	6:2 fluórtelomérmonoester kyseliny fosforečnej ¹	6:2 monoPaP
	Perfluóroktylfosfonová kyselina ¹	PFOPA
	Perfluórdecylfosfonová kyselina ¹	PFDPa

Poznámka: ¹ – potenciálny kandidát

Note: ¹ – candidate substance

METÓDY SANÁCIE KONTAMINOVANÝCH PODZEMNÝCH VÔD PFAS ZLÚČENINAMI

Ak by mali byť v rámci 31 krajín Európskeho hospodárskeho priestoru a Švajčiarska všetky znečistené lokality PFAS sanované (zahŕňujúc posúdenie dopadu na životné prostredie, monitoring, sanáciu vody a pôd, posúdenie dopadu na zdravie), vyžadovalo by si to cca 821 miliónov – 170 miliárd Eur (Nordic Council of Ministers, 2019). Vysoká stabilita väčšiny PFAS zlúčenín značne komplikujú výber správnych a efektívnych sanačných metód a technológií, ktoré by mohli byť využité pri odstraňovaní ich znečistenia z podzemnej vody.

Na úpravu a čistenie podzemnej, surovej a pitnej vody od PFAS sa doposiaľ osvedčili najmä ex-situ sanačné metódy ako adsorpcia na aktívne uhlie, iónová výmena, reverzná osmóza, nanofiltrácia, využitie membránových alebo elektrochemických metód (Frankovská et al., 2010; Rahman et al., 2014). Využitie ex-situ sanačných metód je veľmi nákladné. Vo všeobecnosti sa preferuje aplikácia in-situ metód pred ex-situ z dôvodu kratšieho prevádzkového času, nižších nákladov a uhlíkovej stopy. Avšak súčasný stav efektívnosti in-situ metód na odstránenie PFOA a PFOS z vôd je relatívne nízky a nevyvinutý. Výskum a vývoj in-situ metód stále prebieha najmä na laboratórnej úrovni (Kucharzyk et al., 2017). Odstraňovanie PFAS z kontaminovanej vody filtráciou, biofiltráciou, UV žiarením, sedimentáciou, oxidáciou (chloráciou, ozonáciou) alebo flokuláciou sa ukázalo ako neefektívne (Rahman et al., 2014). Výber vhodnej sanačnej metódy závisí od štruktúry PFAS. Pre zlúčeniny s dlhším reťazcom (8 a viac uhlíkov) sa osvedčila filtrácia s využitím granulovaného aktívneho uhlia (GAC).

Sorpcia na GAC je ex-situ sanačná metóda, ktorej využitím sú zlúčeniny PFAS odstránené z vody s úspešnosťou 90 – 99,9% (Hale et al., 2017). Dosiahnuté výsledky naznačujú, že filtrácia znečistenej vody práve pomocou aktívneho uhlia bude mať v budúcnosti veľké využitie pri odstraňovaní zlúčenín PFAS z vody. Aktívne uhlie má široké využitie pri úprave znečistených vôd, a to vďaka jeho vysokej porozite, veľkému mernému povrchu a tak vysokej adsorpčnej kapacite, všestrannosti a ekonomickej nenáročnosti (Paniás et al., 2005; Merino et al., 2016). GAC je vyrobené z organických materiálov obsahujúcich drevo, lignit, rašelinu, kôstky z ovocia, kokos alebo škrupiny orechov. Najčastejšie sa využíva v granulovej forme (Frankovská et al., 2010; US EPA, 2018). Aktívne uhlie sa pridáva do filtračného systému na zlepšenie imobilizácie PFAS. Prechod vody kontaminovanej zlúčeninami PFAS filtrom s aktívnym uhlím vedie k stabilizácii zlúčenín PFAS, a tým zabraňuje ďalšiemu pohybu týchto látok v podzemnej vode. V súčasnosti sa využitie aktívneho uhlia považuje za najúčinnnejšiu

možnosť odstránenia zlúčenín PFAS s dlhším reťazcom ako napríklad PFOS a PFOA. Spôsobuje to fakt, že kinetika sorpcie je rýchlejšia pre PFAS s dlhším reťazcom a GAC s menším priemerom (Kucharzyk et al., 2017). Avšak pre zlúčeniny PFAS s kratším reťazcom (napr. PFBS alebo PFBA) využitie GAC nie je efektívne (US EPA, 2018). Teplotné podmienky, pH alebo vlastnosti aktívneho uhlia ovplyvňujú sorpciu PFAS. S nárastom pH roztoku klesá sorpcia PFAS (Pereira et al., 2018). Sorbenty vyrobené zo syntetických polymérov sú efektívnejšie ako tie, ktoré sú vyrobené z prírodných materiálov (Merino et al., 2016). GAC je efektívnejšie ako práškové aktívne uhlie (PAC). Použitie aktívne uhlie sa efektívne zregeneruje premytím s roztokom metanolu alebo etanolu (Kucharzyk et al., 2017). Nevýhodou sanačnej metódy s využitím GAC je rýchla strata adsorpčnej kapacity (môže reagovať s inými organickými zlúčeninami, atď.) (AWWA, 2016, Aquablock, 2018).

ZÁVER

Per- a polyfluóroalkylové látky (PFAS) je spoločný názov pre skupinu antropogénnych látok znečisťujúcich životné prostredie, ktoré v posledných rokoch priťahujú rastúcu pozornosť na celom svete, pretože podľa mnohých štúdií patria ku globálnym kontaminantom abiotickej, tak i biotickej zložky prostredia, vrátane človeka. Prezencia zlúčenín PFAS v prostredí je výsledkom priemyselnej činnosti, výroby impregnačných látok na textil a nábytok, ich prítomnosti v hasiacich penách a iné. Z dôvodu širokého komerčného a priemyslového využívania látok PFAS dochádza k pomerne vysokým emisiám PFAS do životného prostredia. Správanie sa týchto látok v životnom prostredí je závislé od litológie prostredia, fyzikálno-chemických procesov prebiehajúcich v prostredí (najmä sorpcia spôsobujúca retardáciu transportu PFAS v horninovom prostredí), ako aj fyzikálno-chemických vlastností PFAS.

Väčšina zlúčenín PFAS sú toxické, perzistentné, chemicky a termicky stabilné látky, ktoré sú rezistentné voči biologickej degradácii a v ľudskom organizme nemetabolizujú. Kvôli ich vlastnostiam možno tvrdiť, že ich výskyt má nepriaznivý dopad na zdravie človeka a predstavuje priamu hrozbu.

Vzhľadom k tomu, že väčšina PFAS s dlhším uhlíkovým reťazcom v prostredí degraduje na perfluóroktánsulfonát (PFOS) a kyselinu perfluórooktánovú (PFOA), ktoré sú rezistentné voči biodegradácii a sú vysoko mobilné vo vodnom prostredí, predstavujú tieto dve látky s 8 atómami uhlíka najčastejšie sa vyskytujúce zlúčeniny z celej skupiny perfluórovaných látok v rôznych biologických a environmentálnych maticiacich. Z toxikologického aspektu platí, že PFOS sú nebezpečnejšie ako PFOA.

Podľa vysoko etablovaných svetových agentúr a spoločností zaoberajúcich sa danou problematikou sú tieto látky označované ako potenciálne karcinogény. Pre rozvíjanie teórií o ich karcinogénnych dopadoch však absentuje širší epidemiologický výskum.

Legislatívny rámec pre látky PFAS sa začal rozvíjať koncom 90-tych rokov minulého storočia, kedy bol preukázaný ich negatívny dopad na zdravie človeka a vodné prostredie. V nasledujúcich rokoch boli PFOS a PFOA zaradené do viacerých zoznamov (napr. zoznam zakázaných látok nariadenia REACH, Štokholmský dohovor o perzistentných organických látkach), ktoré načrtávajú problematiku nebezpečných a škodlivých látok. Na úrovni Európskej únie boli vyvíjané opatrenia na ich využívanie riadené napr. Smernicou 2006/122/ES, či nariadením Komisie EÚ 2017/1000. Smernica EP a Rady 2013/39/EÚ definuje RP-ENK pre PFOS a jeho deriváty v povrchových sladkých vodách. Táto smernica je v rámci slovenskej legislatívy pretransponovaná do Nariadenia vlády Slovenskej republiky č. 167/2015. V súčasnosti sa však stále stretávame s nekonzistenciou uceleného legislatívneho prístupu, platného pre celú skupinu PFAS látok. Výskum týchto látok prebieha na úrovni viacerých štátov. V súčasnosti však nie sú legislatívne stanovené žiadne limitné hodnoty pre skupinu per- a polyfluoroalkylových zlúčenín v podzemných a pitných vodách. Návrh smernice Európskeho parlamentu a Rady 2017/0332/COD uvádza minimálne požiadavky na parametrické hodnoty používané na posúdenie kvality vody určenej na ľudskú spotrebu pre PFAS individuálne a PFAS celkovo. Limitné hodnoty sú zatiaľ len odporúčané a to napríklad Svetovou zdravotníckou organizáciou (WHO), Švédskou chemickou agentúrou

(KEMI) a Organizáciou pre bezpečnosť a spoluprácu v Európe (OECD).

PFAS sa na Slovensku v podzemných vodách nemonitorujú a v súčasnosti neexistujú ani štúdie o ich výskyte. VÚVH uskutoční pilotný monitoring PFAS v roku 2020.

Keďže väčšina PFAS látok sú vysoko stabilné, voľba účinnej sanačnej metódy je zložitá. Metódy, ktoré sú v prípade bežných znečistení využívané, sa ukázali ako neefektívne v prípade odstraňovania zlúčenín PFAS z prostredia. Metóda s využitím adsorpcie na aktívnom uhlí sa (GAC) sa preukázala ako efektívna a úspešná sanačná metóda pri odstraňovaní PFAS z kontaminovaných vôd.

Na záver možno konštatovať, že i napriek širokej škále opatrení vyvíjaných rôznymi svetovými organizáciami (napr. WHO, US EPA, OECD) alebo vo vybraných krajinách v rámci Európskej únie, nie je legislatívny rámec dostatočne vypracovaný, ucelený a platný v rovnakej miere pre zlúčeniny PFAS. Nevyhnutnosťou v ochrane ľudského zdravia, ako aj životného prostredia, je neustále sledovanie nových látok, ich identifikácia, monitorovanie, hodnotenie a v neposlednom rade stanovenie limitných hodnôt pre nebezpečné látky a ich odstránenie zo životného prostredia.

POĎAKOVANIE

Príspevok vznikol s podporou projektu VEGA 1/0871/17, grantu Univerzity Komenského UK/401/2019 a grantu UK/372/2019.

LITERATÚRA

- AHRENS, L. 2010: Polyfluoroalkyl Compounds in the Aquatic Environment: A Review of their Occurrence and Fate. *Journal of Environmental Monitoring*, 13, p. 20-31.
- American Water Work Association (AWWA) 2016: Perfluorinated Compounds – Treatment and Removal [Online]. Dostupné na internete: <https://www.awwa.org/Portals/0/files/resources/water%20knowledge/rc%20healtheffects/AWWAPFCFactSheetTreatmentandRemoval.pdf> [Prístup 25. 10. 2018].
- ARVANITI, O.S., STASINAKIS, A.S. 2015: Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 524-525, p. 81-92.
- Aquablock 2018: Addressing PFAS contamination offering solutions for in-situ-remediation of soil, groundwater and sediment [Online]. Dostupné na internete: <https://www.aquablock.com/addressing-pfas-contamination-offering-solutions-for-in-situ-remediation-of-soil-groundwater-and-sediment/> [Prístup 18. 10. 2018].
- ATSDR 2018: Toxicological profile for perfluoroalkyls, *Draft for public comment*. [Online]. Dostupné na internete: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf> [Prístup 16. 9. 2019].
- BANZHAF S., FILIPOVIC, M., LEWIS, J., SPARRENBOM, CH. J., BARTHEL, R. 2017: A review of contamination of surface-, ground-, and drinking water in Sweden by perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Ambio*, 46, 3, p. 335-346.
- BOSSI, R., RIGET, F. F., DIETZ, R., SONNEA, CH., FAUSER, P., DAM, M., VORKAMP, K. 2005: Preliminary screening of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish, birds and marine mammals from Greenland and the Faroe Islands. *Environmental Pollution*, 136, p. 323-329.
- BRUSSEAU, M. L., YAN, N., GLUBT, S. V., WANG, Y., CHEN, W., LYU, Y. DUNGAN, B., CARROLL, C. K., HOLGUIN, F. O. 2018: Comprehensive Retention Model for PFAS Transport in Subsurface Systems. *Water Research*, 148, p. 41-50.

- BUCK, R. C., FRANKLIN, J., BERGER, U., CONDER, J. M., COUSINS, I. T., VOOGT, P. M., JENSEN, A. A., KANNAN, K., MABURY, S. A., VAN LEEUWEN, S. P. J. 2011: Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 7, p. 513-541.
- BUSCH, J., AHRENS, L., STURM, R., EBINGHAUS, R. 2010: Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates. *Environmental Pollution*. 2010, 158, p. 1467-1471.
- Centers for Disease Control and Prevention (CDC) - National Center for Environment Health 2017: An Overview of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances and Interim Guidance for Clinicians Responding to Patient Exposure Concerns [Online]. Dostupné na internete: https://www.atsdr.cdc.gov/pfc/docs/pfas_clinician_fact_sheet_508.pdf [Prístup 31. 10. 2018].
- Common implementation strategy for the water frameworks directive and the floods directive 2019: Voluntary Groundwater Watch List V.3.1. [Online]. Dostupné na internete: <https://circabc.europa.eu/ui/group/9ab5926d-bed4-4322-9aa7-9964bbe8312d/library/e6882891-d4a2-4a64-9cf7-f04e13b0d17e/details> [Prístup 9. 11. 2018].
- Common implementation strategy for the water frameworks directive and the floods directive 2019: First list facilitating Annex I and II review process of the GWD V.2.1. [Online]. Dostupné na internete: <https://circabc.europa.eu/ui/group/9ab5926d-bed4-4322-9aa7-9964bbe8312d/library/b746afc1-3169-4135-95ec-312a4359676f/details> [Prístup 9. 11. 2018].
- Concawe 2016: Environmental fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS), Report no. 8 [Online]. Dostupné na internete: <http://www.nicole.org/uploadedfiles/2016-06-30%20PFAS%20fate%20and%20effects%20CONCAWE-NICOLE%20report.pdf> [Prístup 5. 9. 2019].
- COUSINS, I. T., KONG, D., VESTERGREN, R. 2011: Reconciling measurement and modelling studies of the sources and fate of perfluorinated carboxylates. *Environmental Chemistry*, 8, p. 339 – 354.
- COUSINS, I. T., VESTERGREN, R., WANG, Z., SCHERINGER, M., MCLACHLAN, M. S. 2016: The precautionary principle and chemicals management: The example of perfluoroalkyl acids in groundwater. *Environmental International*, 94, p. 331-340.
- Danish Ministry of the Environment, Environmental Protection Agency 2015: Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOSA Evaluation of health hazards and proposal of a health-based quality criterion for drinking water, soil and ground water. Copenhagen, The Danish Environmental Protection Agency, 89 p.
- Department for Environment, Food and Rural Affairs (DEFRA) 2008: Survey of the Prevalence of Perfluorooctane Sulphonate (PFOS), Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Related Compounds in Drinking Water and Their Sources rok? [Online]. Dostupné na internete: http://dwi.defra.gov.uk/research/completed-research/reports/DWI70_2_212PFOS.pdf [Prístup 5. 8. 2019].
- Drinking Water Commission, Germany 2006: GMH, 2006. Provisional evaluation of PFT in drinking water with the guide substances perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) as examples. Statement by the Drinking Water Commission (Trinkwasserkommission) of the German Ministry of Health at the Federal Environment Agency June 21, 2006 (revised July 13, 2006) [Online]. Dostupné na internete: <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/pdfs/pft-in-drinking-water.pdf> [Prístup 12. 8. 2019].
- Drinking Water Inspectorate (DWI) 2009: Guidance on the water supply (water quality) Regulations 20001 specific to PFOS (perfluorooctane sulphonate) and PFOA (perfluorooctanoic acid) concentrations in drinking water [Online]. Dostupné na internete: http://www.dwi.gov.uk/stakeholders/information-letters/2009/10_2009annex.pdf [Prístup 17. 06. 2019].
- DuPont 2013: Dupont de nemours, inc. statement on PFOA, 2013 [Online]. Dostupné na internete: <https://www.dupont.com/position-statements/pfoa.html> [Prístup 8. 10. 2019].
- ELLIS, J. B., REVITT, D. M., LUNDY, L. 2013: Behaviour Of Selected Emerging Pollutants In Stormwater Best Management Practices (Bmps). *Proceedings Of The 8th International Conference On Planning And Technologies For Sustainable Management Of Water In The City (Novatech '13); June 2013*. Lyon, France, p. 1-10.
- European Food Safety Authority (EFSA) 2008: Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. *The EFSA Journal*, 653, p. 1-131.
- European Food Safety Authority (EFSA) 2012: Perfluoroalkylated substances in food: occurrence and dietary exposure, Scientific report of EFSA. *The EFSA Journal*, 10, p. 2743-2798.
- FAIR, P. A., WOLF, B., WHITE, N., ARNOTT, S. A., KANNAN, K., KARTHIKRAJ, R., VENA, J. E. 2019: Perfluoroalkyl substances (PFASs) in edible fish species from Charleston Harbor and tributaries, South Carolina, United States: Exposure and risk assessment. *Environmental Research*. 171, p. 266-277.
- FETTER, C. W., BOVING, T., KREAMER, D. 2018: *Contaminant Hydrogeology*. 3rd edition. Long Grove, Illinois, Waveland, 647 p.
- FILIPOVIC, M., BERGER, U. 2015: Are perfluoroalkyl acids in waste water treatment plant effluents the result of primary emissions from the technosphere or of environmental recirculation. *Chemosphere*, 129, p. 74-80.
- FILIPOVIC, M., WOLDEGIORGIS, A., NORSTRÖM, K., BIBI, M., LINDBERG, M., ÖSTERÅS, A.H. 2015: Historical usage of aqueous film forming foam: a case study of the widespread distribution of perfluoroalkyl acids from a military airport to groundwater, lakes, soils and fish. *Chemosphere*, 129, p. 39-45.
- FLORES, C., VENTURA, F., MARTIN-ALFONSO, J., CAIXACH, J. 2013: 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. *Science of the Total Environment*, 461-462, p. 618-626.
- FLAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z., SEMAN, M. 2010: *Chemická analýza vody v hydrogeológii*. Dali-BB, Banská Bystrica, 166 s.
- FORTUNA, G. 2019: Tap water rules no longer in deep water, but health concerns persist [Online]. Dostupné na internete: <https://www.euractiv.com/section/health-consumers/news/tap-water-rules-no-longer-in-deep-water-but-health-concerns-persist/> [Prístup 2. 8. 2019].

- FRANKOVSKÁ, J., KORDÍK, J., SLANINKA, I., JURKOVIČ, L., GREIF, V., ŠOTTNÍK, P., DANNANAJ, I., MIKITA, S., DERCOVÁ, K., JANOVÁ, V. 2010: Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra.
- FROMME, H., TITTEMIER, S. A., VÖLKELE, W., WILHELM, M., TWARDILLA, D. 2009: Perfluorinated compounds - Exposure assessment for the general population in western countries. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 212, 3, p. 239-270.
- Gore-Tex 2017: Responsible usage of fluorochemicals, Gore fabric's' goal and roadmap for eliminating PFCs of environmental concern [Online]. Dostupné na internete: <https://www.gore-tex.com/technology/responsibility/pfc-goal> [Prístup 20. 9. 2019].
- GRANDJEAN, P. 2018: Delayed discovery, dissemination, and decisions on intervention in environmental health: a case study on immunotoxicity of perfluorinated alkylate substances. *Environmental Health*, 17, 62, p. 1-6.
- GUELFO, J. L., MARLOW, T., KLEIN, D. M., SAVITZ, D. A., FRICKEL, S., CRIMI, M., SUUBERG, E. M. 2018: Evaluation and Management Strategies for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Drinking Water Aquifers: Perspectives from Impacted U.S. Northeast Communities. *Environmental Health Perspect*, 126, 6, p. 1-13.
- HALE, S. E., ARP, H. P. H., SLINDE, G. A., WADE, E. J., BJØRSETH, K., BREEDVELD, G., D., STRAITH, B. F., MOE, K. G., JARTUN, M., HØISÆTER, Å. 2017: Sorbent amendment as a remediation strategy to reduce PFAS mobility and leaching in a contaminated sandy soil from a Norwegian firefighting training facility. *Chemosphere*, 171, p. 9-18.
- HEPBURN, E., MADDENA, C., SZABOB, D., COGGANB, T. L., CLARKEB, B., CURRELL, M. 2019: Contamination of groundwater with per- and polyfluoroalkylsubstances (PFAS) from legacy landfills in an urban re-developmentprecinct. *Environmental Pollution*, 248, p. 101-113.
- HIGGINS, C.P., LUTHY, R.G. 2006: Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. *Environmental Science & Technology*, 40, 23, p. 7251-7256.
- HOUTZ, E. F., HIGGINS, C. P., FIELD, J. A., SEDLAK, D. L. 2013: Persistence of Perfluoroalkyl Acid Precursors in AFFF-Impacted Groundwater and Soil. *Environmental science & technology*, 47, 15, p. 8187-8195.
- IARC 2018: Agents classified by the IARC monograph. [Online]. Dostupné na internete: <https://monographs.iarc.fr/agents-classified-by-the-iarc/> [Prístup 3. 8. 2019].
- Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC) 2018: Environmental Fate and Transport for Per- and Polyfluoroalkyl Substances [Online]. Dostupné na internete: https://pfas-1.itrcweb.org/wp-content/uploads/2018/03/pfas_fact_sheet_fate_and_transport_3_16_18.pdf. [prístup 10. 11. 2018].
- JENSENS, A. A. Poulsen, P. B. Bossi R. 2008: Survey and environmental/health assessment of fluorinated substances in impregnated consumer products and impregnating agents, Survey of chemical substances in consumer products, no. 99 2008 Danish EPA [Online]. Dostupné na internete: <https://www2.mst.dk/udgiv/publications/2008/978-87-7052-845-0/pdf/978-87-7052-846-7.pdf> [prístup 11. 11. 2018].
- KUCHARZYK, H., K., DARLINGTON, R., BENOTTI, M., DEEB, R., HAWLEY, E. 2017: Novel Treatment Technologies for PFAS Compounds: A Critical Review. *Journal of Environmental Management*, 204, Li2, p. 757-764.
- Lindstrom, A. B, Strynar, M. J., Libelo, E. L. 2011: Polyfluorinated Compounds: Past, Present, and Future. *Environmental Science & Technology*, 45, 2, p. 7954-7961.
- LIU, Y., Ma, L., YANG, Q., Li, G., ZHANG, F. 2018: Occurrence and Spatial Distribution of Perfluorinated Compounds in Groundwater Receiving Reclaimed Water Through River Bank Infiltration. *Chemosphere*, 211, p. 1203-1211.
- Livsmedelverket, 2014: Perfluorerade alkylsyror i drickvatten [Online]. Dostupné na internete: <https://www.livsmedelverket.se/livsmedel-och-innehall/oonskade-amnen/miljogifter/pfas-poly-och-perfluorerade-alkylsubstanser> [Prístup 13. 08. 2019].
- LOOS, R., LOCORO, G., HUBER, T., WOLLGAST, J., CHRISTOPH, E. H., DE JAGER, A., MANFRED, GAWLIK, B. M., HANKE, G., UMLAUF, G., ZALDÍVAR, J. M. 2008: Analysis of Perfluorooctanoate (PFOA) and Other Perfluorinated Compounds (PFCs) in the River Po Watershed in N-Italy. *Chemosphere*, 71, 2, p. 306-313.
- MACDONALD, M.M., WARNE, A.L., STOCK, N.L., MABURY, S.A., SOLOMON, K.R., SIBLEY, P.K. 2004: Toxicity of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid to Chironomus tentans. *Environmental Science & Technoogy*, 23, 9, p. 2116-2123.
- MERINO, N., QU, Y., DEEB, R. A., HAWLEY, E. L., HODDMANN, M. R., MAHENDRA, S. 2016: Degradation and Removal Methods for Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in Water. *Environmental Engineering Science*, 33, 9, p. 615-649.
- Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky 2015: Rámcový program monitorovania vôd Slovenska na obdobie rokov 2016-2021 Online]. Dostupné na internete: https://www.vuvh.sk/rsv2/download/02_Dokumenty/26_Ramcovy_program_monitorovania_vod/RPM_2016_2021.pdf [Prístup 9. 11. 2019].
- MURAKAMI, M., SHINOHARA, H., TAKADA, H. 2009: Evaluation of wastewater and street runoff as sources of perfluorinated surfactants (PFSs). *Chemosphere*, 74, 4, p. 487-493.
- Nariadenie Komisie (EÚ) 2017/1000 z 13. júna 2017, ktorým sa mení príloha XVII k nariadeniu Európskeho parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registrácii, hodnotení, autorizácii a obmedzovaní chemikálií (REACH), pokiaľ ide o kyselinu perfluoroktánovú (PFOA), jej soli a látky súvisiace s PFOA.
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 167/2015 Z. z. o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky.
- Národní centrum pro toxické látky 2007: Nové typy POPs [Online]. Dostupné na internete: http://www.recetox.muni.cz/nc/res/file/2007/8_nove_typy_polutantu.pdf [Prístup 15. 06. 2019].
- Návrh smernice Európskeho parlamentu a Rady 2017/0332/COD o kvalite vody určenej na ľudskú spotrebu (prepracované znenie) Netherlands National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), 2011: Advies risicogrenzen grond en grondwater voor PFOS. [Online]. Dostupné na internete: <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601050002.pdf> [Prístup 8. 8. 2019].

- Nordic Council of Ministers 2019: The cost of inaction – A socioeconomic analysis of environmental and health impacts linked to exposure to PFAS [Online]. Dostupné na internete: <http://norden.diva-portal.org/smash/get/diva2:1295959/FULLTEXT01.pdf> [Prístup 5. 11. 2019].
- PAN, CH., ZHAO, J., LIU J., ZHANG, Q., CHEN, Z., LAI, H., PENG, F., LIU, S., YING, G. 2014: Bioaccumulation and risk assessment of per- and polyfluoroalkyl substances in wild freshwater fish from rivers in the Pearl River Delta region, South China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 107, p. 192-199.
- PANIAS, D., XENIDIS, A., KRESTOU, A. 2005: Chapter 3 – Materials and processes for uranium removal from contaminated water. *Trace Metals and Other Contaminants in the Environment*, 7, p. 53-75.
- Patschová, A., Bubeníková, M., Hamar Zsideková, B. 2019: *Hodnotenie významných vplyvov ľudskej činnosti a dopadov na chemický stav podzemných vôd, číslo úlohy 8059*. Záverečná správa, VÚVH, Bratislava.
- Paul A. G., Jones K. C., Sweetman A. J. 2009: A First Global Production, Emission, and Environmental Inventory for Perfluorooctane Sulfonate. *Environmental Science & Technology*, 43, 2, p. 386-392.
- PEREIRA, H. C., ULLBERG, M., KLEJA, D. B., GUSTAFSSON, P., AHRENS, L. 2018: SORPTION OF PERFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFAS) TO AN ORGANIC SOIL HORIZON – EFFECT OF CATION COMPOSITION AND PH. *CHEMOSPHERE*, 207, P. 183-191.
- PETTERSON, M., LANDELL, Y., OHLSSON, D., BERGGREN, K., TIBERG, C. 2015: Preliminary threshold values for highly fluorinated substances (PFAS) in soil and groundwater [Online]. Dostupné na internete: <http://www.swedgeo.se/globalassets/publikationer/sgi-publikation/sgi-p21.pdf> [Prístup 13. 08. 2019].
- PREVEDOUROS, K., COUSINS, I. T., BUCK, R. C., KORZENIOWSKI, S. H. 2006: Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates. *Environmental Science & Technology*, 40,1, p. 32 – 44.
- RAHMAN, M. F., PELDSZUS, S., ANDERSON, W. B. 2014: Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in drinking water treatment: A review. *Water Research*, 50, p. 318-340.
- READE, A., QUINN, T., SCHREIBER, J. S. 2019: Scientific and Policy Assessment for Addressing Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Drinking Water - Natural Resources Defense Council, Inc. [Online]. Dostupné na internete: https://www.nrdc.org/sites/default/files/media-uploads/nrdc_pfas_report.pdf [Prístup 15. 07. 2019].
- Rozhodnutie č. 2455/2001/ES Európskeho parlamentu a Rady z 20. novembra 2001, ktorým sa ustanovuje zoznam prioritných látok v oblasti vodnej politiky a ktorým sa mení a dopĺňa smernica 2000/60/ES Text s významom pre EHP.
- Rozhodnutie Rady (EÚ) 2019/639 o pozícii, ktorá sa má v mene Európskej únie zaujať na deviatom zasadnutí Konferencie zmluvných strán, pokiaľ ide o návrhy na zmeny príloh A a B k Štokholmskému dohovoru o perzistentných organických látkach.
- SEDLAK, D.L. 2016: Fool Me Once. *Environmental Science & Technology*, 50,1, p. 7937-7938.
- SEDLAK, D.L. 2018: The PFAS Treatment Challenge [Online]. Dostupné na internete: http://dels.nas.edu/resources/static-assets/besr/miscellaneous/Open-Session-Materials/AdHoc/SubsurfaceContaminants/Presentations/WSTB_Sedlak.pdf [Prístup 12. 11. 2018].
- SKUTLAREK, D., EXNER, M., FARBER, H. 2006: Perfluorinated Surfactants in Surface and Drinking Waters. *Environmental Science and Pollution Research*, 13, 5, p. 299-307.
- Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2000/60/ES z 23. októbra 2000, ktorou sa stanovuje rámec pôsobnosti pre opatrenia spoločnosti v oblasti vodného hospodárstva.
- Smernica Európskeho Parlamentu a Rady 2006/118/ES z 12. decembra 2006 o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality.
- Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2008/105/ES zo 16. decembra 2008 o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky, o zmene a doplnení a následnom zrušení smerníc Rady 82/176/EHS, 83/513/EHS, 84/156/EHS, 84/491/EHS a 86/280/EHS a o zmene a doplnení smernice Európskeho parlamentu a Rady 2000/60/ES.
- Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2013/39/EÚ z 12. augusta 2013, ktorou sa menia smernice 2000/60/ES a 2008/105/ES, pokiaľ ide o prioritné látky v oblasti vodnej politiky.
- Smernica komisie 2014/80/EÚ z 20. júna 2014, ktorou sa mení príloha II k smernici Európskeho parlamentu a Rady 2006/118/ES o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality.
- Smernica Rady 98/83/ES z 3. Novembra 1998 o kvalite vody určenej na ľudskú spotrebu.
- Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). 2009.
- Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). 2015.
- TANIYASU, S., KANNAN, K., YEUNG, L. W., KWOK, K. Y., LAM, P. K., YAMASHITA, N. 2008: Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2-C4) in precipitation by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5-C18). *Analytica Chimica Acta*, 619, 2, p.221-230.
- The Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) 2013: Synthesis Paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCS) [Online]. Dostupné na internete: https://www.oecd.org/env/ehs/risk-management/PFC_FINAL-Web.pdf [Prístup 5. 11. 2018].
- The Swedish Chemical Agency (KEMI) 2015: *Occurrence and use of highly fluorinated substances and alternatives – Report from government assignment*. Stockholm, Arkitektkopia, 77 p.
- The World Bank 2017: China - Reduction and Phaseout of PFOS in Priority Sectors [Online]. Dostupné na internete: <http://documents.worldbank.org/curated/en/986341556163232671/China-Reduction-and-Phaseout-of-PFOS-in-Priority-Sectors-Project> [Prístup 15. 10. 2019].

- US Environmental Protection Agency (US EPA) 2000: Announcement of phase out of PFOS [Online]. Dostupné na internete: https://archive.epa.gov/epapages/newsroom_archive/newsreleases/33aa946e6cb11f35852568e1005246b4.html [Prístup 5. 10. 2019].
- US Environmental Protection Agency (US EPA, a) 2016: Drinking Water Health Advisory for Perfluorooctanoic Acid (PFOA) [Online]. Dostupné na internete: https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-05/documents/pfoa_health_advisory_final_508.pdf [Prístup 10. 06. 2019].
- US Environmental Protection Agency (US EPA, b) 2016: Drinking Water Health Advisory for Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) [Online]. Dostupné na internete: https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-05/documents/pfos_health_advisory_final_508.pdf [Prístup 10. 06. 2019].
- US Environmental Protection Agency (US EPA, c) 2016: Fact Sheet: PFOA & PFOS Drinking Water Health Advisories [Online]. Dostupné na internete: https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/drinkingwaterhealthadvisories_pfoa_pfos_updated_5.31.16.pdf [Prístup 15. 06. 2019].
- US EPA 2018: Reducing PFAS in Drinking Water with Treatment Technologies [Online]. Dostupné na internete: <https://www.epa.gov/sciencematters/reducing-pfas-drinking-water-treatment-technologies> [Prístup 11. 11. 2019].
- VIERKE, L., STAUDE, C., ENGLER, A. B., DROST, W., SCHULTE, CH. 2012: Perfluorooctanoic Acid (PFOA) – Main Concerns and Regulatory Developments in Europe from an Environmental Point Of View. *Environmental Science Europe*, 24, 16, p. 1-11.
- WANG, Z., COUSINS, I.T., SCHERINGER, M., HUNGERBUEHLER, K. 2015: Hazard assessment of fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors: Status quo, ongoing challenges and possible solutions. *Environment International*, 75, p. 172-179.
- WILHELM, M., KRAFT, M., RAUCHFUSS, K., HÖLZER, J. 2008: Assessment and management of the first German case of a contamination with perfluorinated compounds (PFC) in the region Sauerland, North Rhine-Westphalia. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 71, p. 725-733.
- WOLTER, R., KOZEL, R. and members of the group of volunteers 2017: Groundwater Watch list - draft concept report, 33rd CIS Groundwater Working Group (WG GW) Plenary Meeting, Nottingham (UK). Wang
- World Health Organization, Europe (WHO) 2017: Drinking Water Parameter Cooperation Project Support to the revision of Annex I Council Directive 98/83/EC on the Quality of Water Intended for Human Consumption (Drinking Water Directive), Recommendations [Online]. Dostupné na internete: https://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/pdf/20171215_EC_project_report_final_corrected.pdf [Prístup 25. 07. 2019].

SUMMARY

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are a group of synthetic substances presenting a significant issue in contaminant hydrogeology. They are considered surfactants and strong acids. These substances consist of several compounds which are classified into 23 categories based on their structure. The group of PFAS compounds comprise an important subgroup of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl compounds (Ahrens, 2010; Kucharzyk et al., 2017). The characteristic of most PFAS compounds is their high persistence, in particular due to polar covalent C-F bonds, low solubility in water, low volatility and non-biodegradability, toxicity and slow degradation. The most widely produced, detected and studied chemicals belonging to the group of perfluoroalkyl acids (PFAA) include perfluorooctane sulfonate (PFOS) ($C_8F_{17}SO_3H$) and perfluorooctane acid (PFOA) ($C_8F_{15}O_2$). PFOS and PFOA are substances which are chemically, biologically, thermally stable, toxic and persistent. Dissociated perfluorooctanoic acid (PFOA) has a high-water solubility and average sorption properties. In the environment, most of the long-chain PFAS substances break down to PFOA and PFOS. The PFAS are produced by two basic processes – electrochemical fluorination and telomerization. Their presence in the environment is the result of their presence in many industrial sectors, as well as in dumps containing PFAS waste. The PFAS substances have been detected in groundwater in the areas of military bases due to the reuse of fire-fighting foams in training or fire actions within various investigations. PFAS is used in the industry to impregnate clothing, water resistant coatings, oil coatings, protect furniture and carpets against water and stains, and against the uptake of fat into food packaging. Besides, they are present in Teflon, they are part of Class B Fire-fighting Foams, Aqueous Film Forming Foam (AFFF), Fluoroprotein Foam (FP) and Film Forming Fluoroprotein Foam (FFFP), Floor Polishes and insecticidal preparations (Houtz et al., 2013; Cousins et al., 2016; Kucharzyk et al., 2017). Since the 1950s wastes containing PFASs have been dumping. The primary PFASs transport routes are soil and groundwater. The leachates comprising the PFASs are released from waste and so leak from landfill in to the environment. In the aqueous environment, PFAS compounds are present as a result of production processes or the disposal of various industrial products. The PFASs have been associated with serious health problems such as cancer, hormone, liver and kidney disruption and damage, developmental and reproductive damage, immune system toxicity, and negative impact on the nervous system. The PFASs have shown positive associations with adverse health effects such as increased cholesterol, thyroid disease, testicular and kidney cancer, and childhood adiposity. A summary of the relationship of exposure to the selected PFAS and health risk to humans and animals is presented in Tab. 2. Legislation for the PFASs has started to develop in the late 1990s, when their negative impact on

human health and the aquatic environment was demonstrated. These substances were included in several lists which outline the issue of dangerous and harmful substances in the following years. The threshold limits for PFOA and PFOS for groundwater, surface water and drinking water for selected countries are given in Tab. 3. Currently, there are no legislative measures in Slovakia setting limit values for the PFAS as a group or in particular PFOS or PFOA in groundwater or drinking water. PFAS have not be monitored in groundwater in Slovakia and there is no information about their occurrence. The Water Research Institute will carry out a pilot monitoring of PFAS in 2020. The choice of PFAS will be based on the list of PFAS substances selected in the proposal for revision of Annexes I and II to Directive 2006/118/EC on the protection of groundwater against pollution and deterioration and list of proposed substances in the voluntary Groundwater Watch list (Tab. 4). The sensitive analytical methods must be used for determination of PFAS present in samples at very low concentration level (ng/L). Quantitative analysis of other PFAS substances is often difficult due to a lack of appropriate reference materials (Concawe, 2016). For the treatment and purification of groundwater contaminated with the PFASs, technologies are currently being developed to effectively remove these substances from the environment. The right selection of an effective remediation method is difficult because of high stability of most PFAS. The methods used for common contaminants have been shown to be ineffective in removing the PFAS compounds from the environment. The method of adsorption by activated carbon has proven to be a relatively effective method with high success in the world so far (Frankovská et al., 2010; Rahman et al., 2014).