



Seminár VUVH

Praha
1. 12. 2023



right solutions.
right partner.

Problematika PFAS a jejich analýza

Jana Kováčová



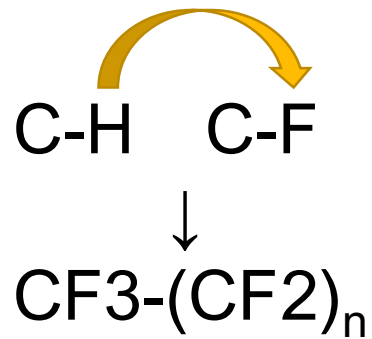
Obsah prezentace

- PFAS – úvod
 - Definice
 - Vlastnosti
 - Využití
 - Zdravotní/Environmentální rizika
- Stanovení PFAS
 - Cílová/Necílová analýza
- PFAS v různých matricích
 - Voda
 - Zeminy
 - Hasicí pěny

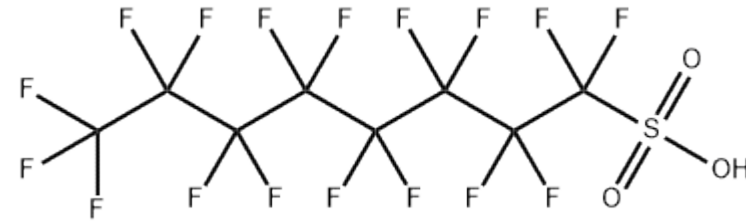


PFAS = Per/Polyfluoralkylované sloučeniny

- Syntetické organofluorové sloučeniny
- Vazba C-F

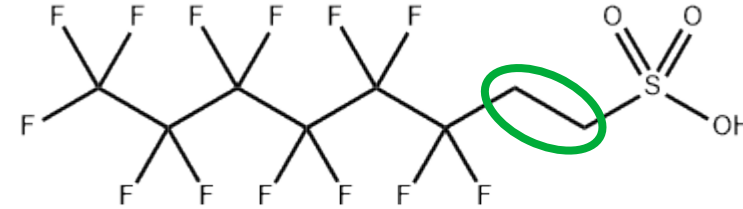


Perfluoralkylované sloučeniny



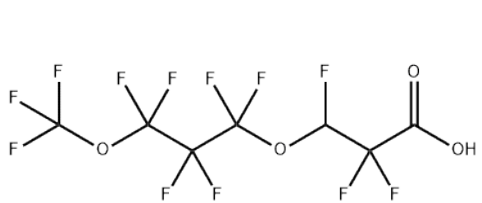
Perfluorooctanesulfonic acid = **PFOS**

PFCS = Perfluorinated chemicals

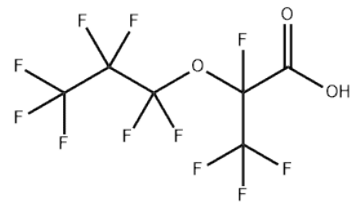


1H,1H,2H,2H-perfluorooctanesulfonic acid = 6:2 Fluorotelomer sulfonic acid = **6:2 FTS**

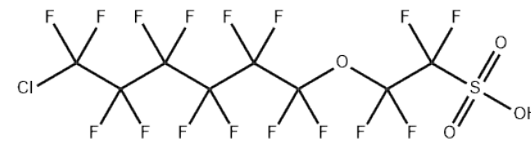
Polyfluoralkylované sloučeniny



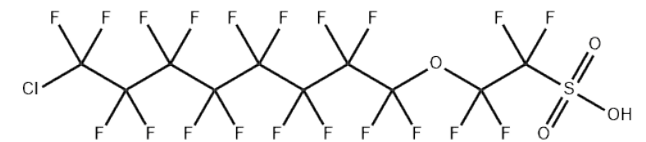
2,2,3-Trifluoro-3-[1,1,2,2,3,3-hexafluoro-3-(trifluoromethoxy)propoxy]propanoic acid = 4,8-dioxa-3H-perfluorononanoic acid = **DONA**



Perfluoro(2-methyl-3-oxahexanoic) acid = 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxy)propionic acid = **HFPO-DA („GenX“)**



9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid = **9Cl-PF3ONS**

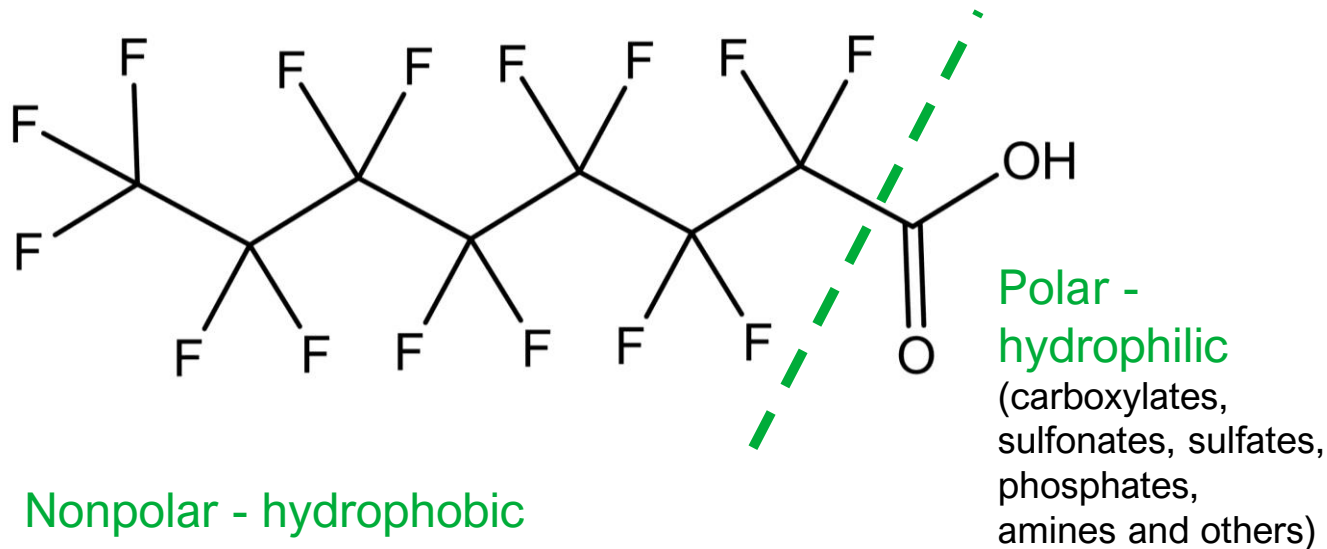


11-chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonic acid = **11Cl-PF3OUds**

F-53B (major and minor component)

Vlastnosti a využití

- Unikátní vlastnosti
 - C-F vazba: stabilita
 - Amfifilní struktura: hydrofobní řetězec s hydrofilní hlavou



➔ Tepelná a chemická stabilita, odolnost proti vodě a mastnotě, odolnost proti skvrnám, snížování povrchového napětí, dielektrické vlastnosti....



Zdravotní/Environmentální rizika



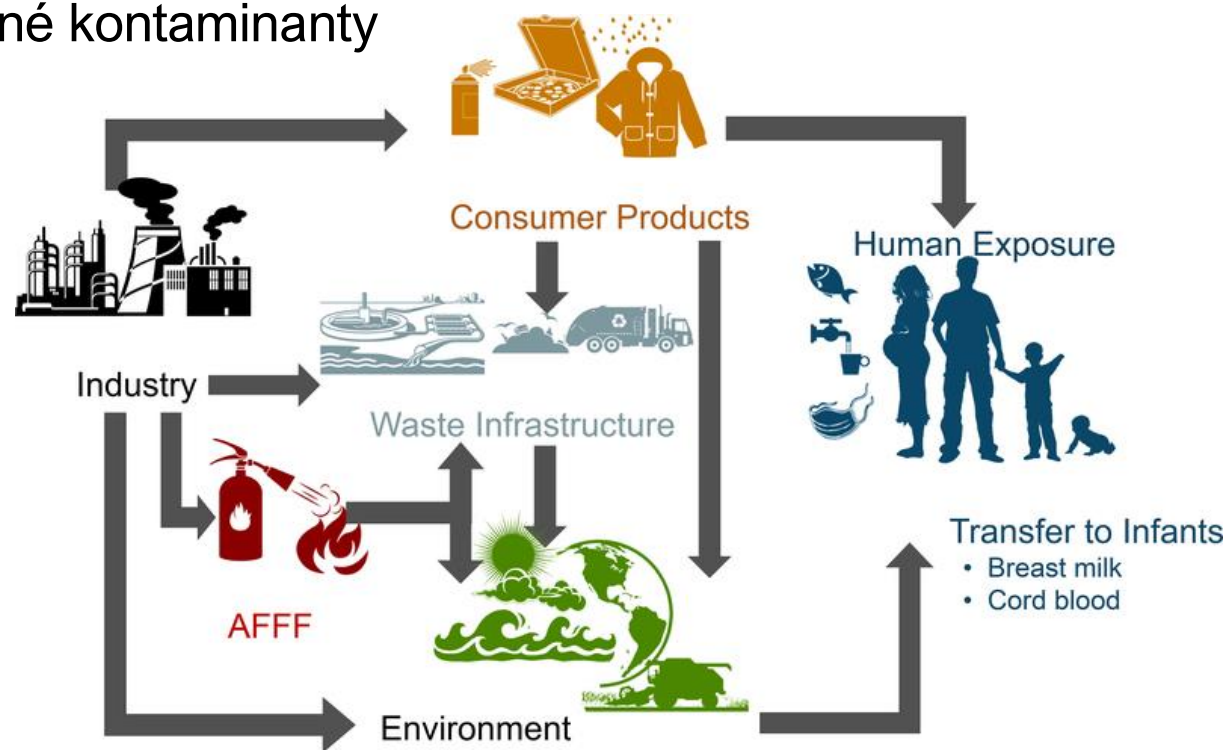
- Vysoká mobilita
- Perzistence
- Bioakumulace

Všudypřítomné a věčné kontaminanty

- Zdravotní rizika
 - Podezřelé karcinogeny
 - Jaterní toxicita, nerovnováha v metabolismu lipidů, změny v imunitním systému, vliv na plodnost a průběh těhotenství...

- Součást Stockholmské úmluvy o POPs

— PFOS (2009), PFOA (2019), PFHxS (2023) and long-chain perfluorokarboxylové kyseliny



Sunderland et al. (2019): A Review of the Pathways of Human Exposure to Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and Present Understanding of Health Effects; <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6380916/>

Analýza PFAS

- LC-MS/MS
- Všudypřítomné
 - LC-MS/MS
 - Náhrada Teflonu: PEEK, PP
 - Column Isolater (Delay column): separace PFAS z mobilní fáze
 - Testování veškerého materiálu v kontaktu se vzorkem
- Sorpce
 - Minimalizace skla
 - Testování veškerého materiálu v kontaktu se vzorkem



Cílová analýza PFAS v ALS Praha



- Vzorky vod, výluhy

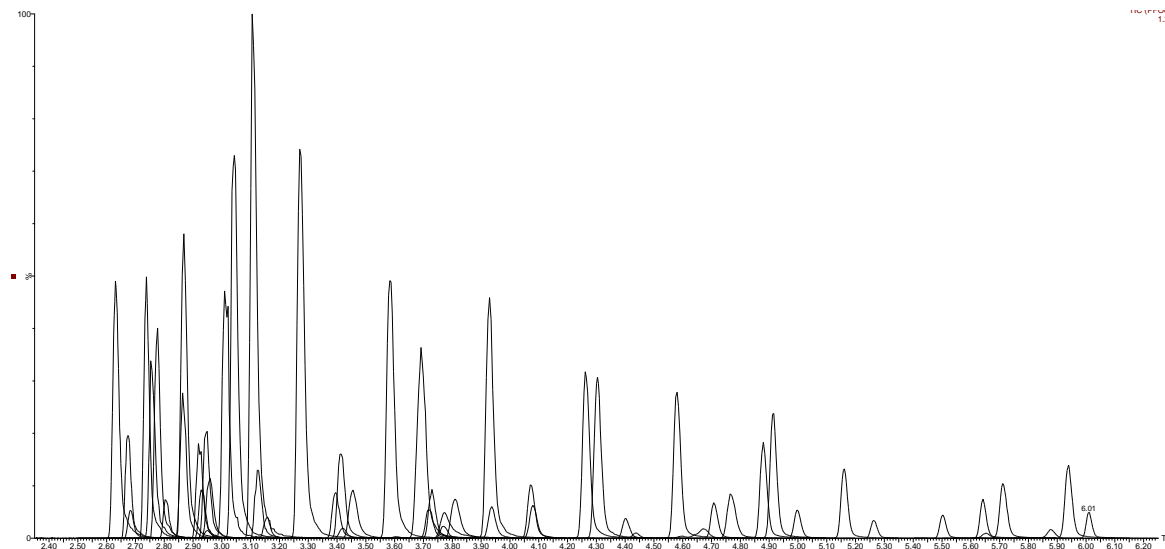
- Standartní metoda = metoda přímého nástřiku LOR 0.01 µg/L
 - Přídavek organické rozpouštědla
- Nízkolimitní metoda LOR 0.3 ng/L EPA 537
 - SPE: zakoncentrování vzorku
- Nízkolimitní metoda s extrakcí pevných částic LOR 2 ng/L ISO 21675
 - Pevné části: extrakce organickým rozpouštědlem + SPE: zakoncentrování vzorku

PFAS - rozdílné vlastnosti

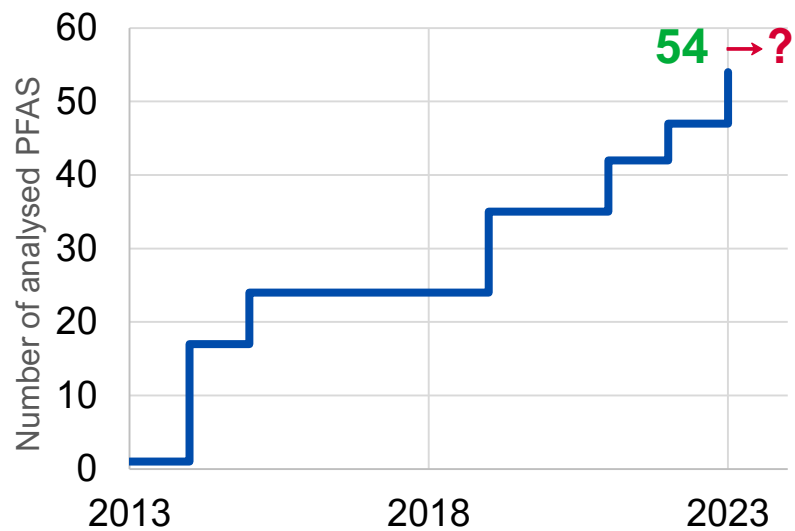
- izotopově značené standardy (26 ISTD dostupných pro 54 PFAS)

- Sedimenty, kaly, půdy

- Standartní metoda LOR 0.5 µg/kg DW
 - Třepání s organickým rozpouštědlem
- Nízkolimitní metoda LOR 0.05 µg/kg DW
 - Analýza vysušeného vzorku
 - Třepání s organickým rozpouštědlem
 - Přечиštění extraktů (GCB)



PFAS testované v ALS Praha



? = Lineární a rozvětvené formy
PFAS,
6:2 FTAB
..... ?

Perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs)

- PFBA
- PFPeA
- PFHxA
- PFHpA
- PFOA
- PFNA
- PFDA
- PFUnDA
- PFDoDA
- PFTTrDA
- PFTeDA

Per/Polyfluoroalkyl ether carboxylic acids (PFECAs)

- PFHxDA
- PFOcDA
- PFMPA
- PFMBA
- HFPO-DA
- DONA
- HPFHpA
- P37DMOA
- H4PFUnDA

Perfluoroalkyl sulfonic acids (PFSA)

- PFPrS
- PFBS
- PFPeS
- PFHxS
- PFHpS
- PFOS
- PFNS
- PFDS
- PFUnDS
- PFDoDS
- PFTTrDS

Per/Polyfluoroalkyl ether sulfonic acids (PFESAs)

- PFEEESA
- PFECHS

Fluorotelomer sulfonic acids (FTSs)

- 9Cl-PF3ONS
- 11Cl-PF3OUdS
- 4:2 FTS
- 6:2 FTS
- 8:2 FTS
- 10:2 FTS

Fluorotelomer sulfonamides (FTCAs)

- 3:3 FTCA
- 6:2 FTCA
- 5:3 FTCA
- 6:2 FTUCA
- 7:3 FTCA
- 8:2 FTCA
- 8:2 FTUCA

Perfluoroalkane sulfoamidoethanol

- MeFOSE
- EtFOSE

Perfluoroalkane sulfonamides (FASAs)

- FOSA
- MeFOSA
- EtFOSA

Perfluoroalkane sulfonamido acetic acids (FASAAs)

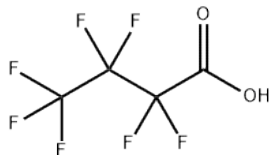
- FOSAA

PFAS testované v ALS Praha

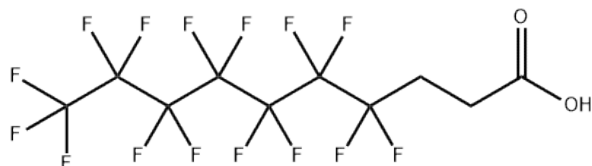


Označování analytů:

kyselina perfluorobutanová = PFBA



2H,2H,3H,3H – perfluorodecanoic acid
= 7:3 FTCA = 3-Perfluoroheptyl
propanoic acid (7:3) = FHpPA
CAS 812-70-4



Perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs)

PFBA
PFPeA
PFHxA
PFHpA
PFOA
PFNA
PFDA
PFUnDA
PFDoDA
PFTTrDA
PFTeDA

PFHxDA

PFOcDA

Per/Polyfluoroalkyl ether carboxylic acids (PFECAs)

PFMPA
PFMBA
HFPO-DA
DONA
HPFHpA
P37DMOA
H4PFUnDA

Perfluoroalkyl sulfonic acids (PFSAAs)

PFPrS
PFBS
PFPeS
PFHxS
PFHpS
PFOS
PFNS
PFDS
PFUnDS
PFDoDS
PFTTrDS

Per/Polyfluoroalkyl ether sulfonic acids (PFESAAs)

PFEEESA
PFECHS

9Cl-PF3ONS

11Cl-PF3OUdS

Fluorotelomer sulfonic acids (FTSAs)

4:2 FTS
6:2 FTS
8:2 FTS
10:2 FTS

Fluorotelomer sulfonamides (FTCAs)

3:3 FTCA
6:2 FTCA
5:3 FTCA
6:2 FTUCA
7:3 FTCA
8:2 FTCA
8:2 FTUCA

Perfluoroalkane sulfoamidoethanol

MeFOSE
EtFOSE

Perfluoroalkane sulfonamides (FASAAs)

FOSA
MeFOSA
EtFOSA

Perfluoroalkane sulfonamido acetic acids (FASAAs)

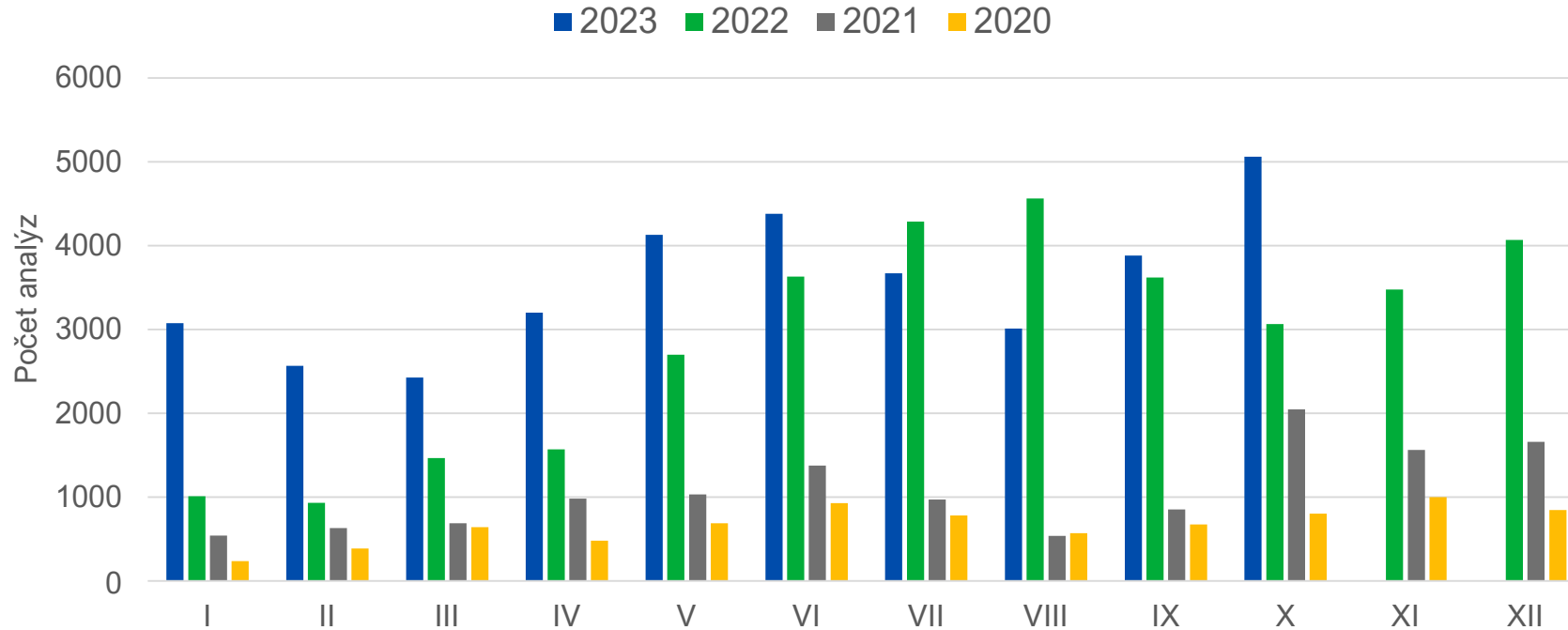
FOSAA



Stanovení PFAS v ALS Czech Republic

- 01/2022 založení PFAS sekce
— Původně součást LC-MS sekce

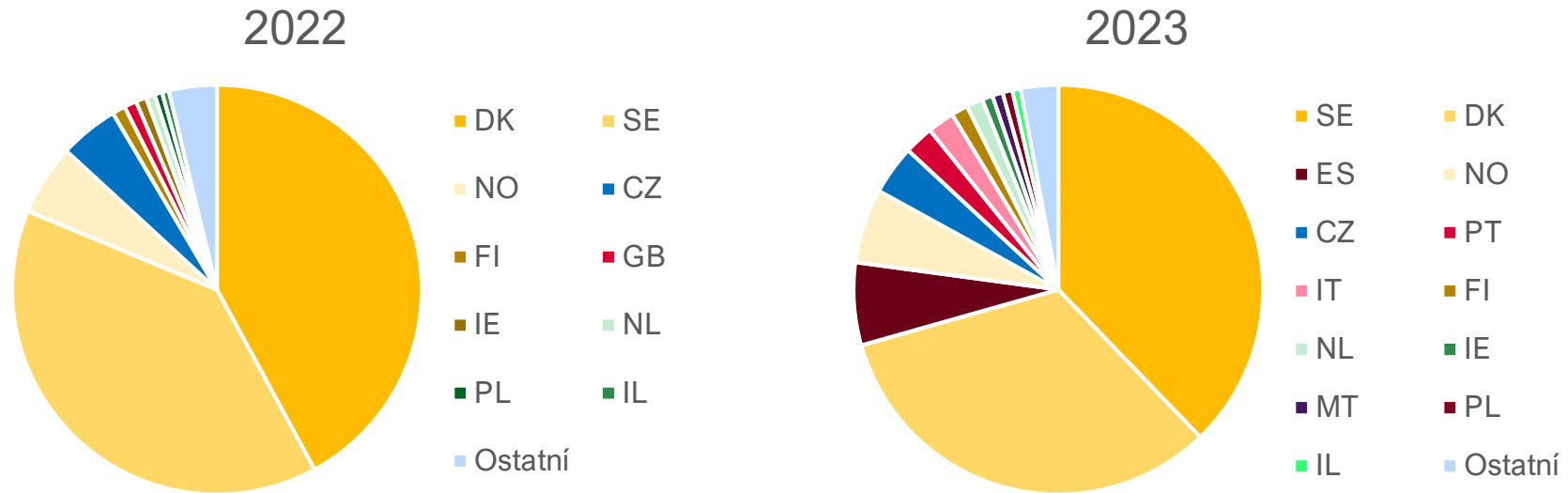
Nárůst počtu analýz



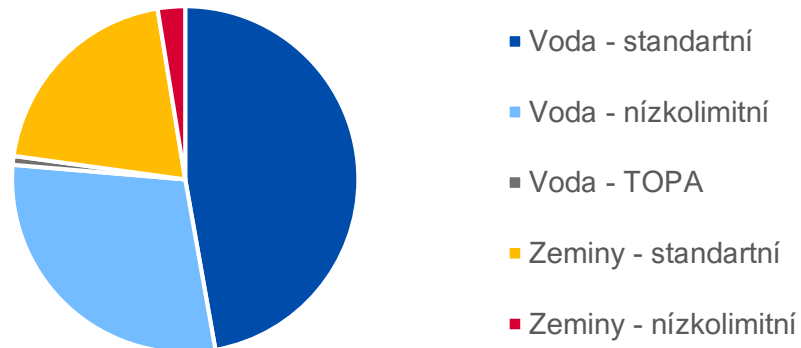


Stanovení PFAS v ALS Czech Republic

- Rozdělení dle komodit a země původu



Skladba vzorků v roce 2023



Necílová analýza PFAS

- TOF (Total Organic Fluorine)
 - AOF (Adsorbable Organic Fluorine) [Draft EPA 1621, ISO 18127](#)
 - EOF (Extractable Organic Fluorine)

Příprava vzorku + odstranění anorganických fluoridů

Combustion Ion Chromatography: vysoké detekční limity ($\mu\text{g/L}$)

Nadhodnocení výsledků: výsledky zahrnují i ostatní sloučeniny (pesticidy, veterinární léčiva...)

Podhodnocení: dle zvolené přípravy, TOC

- TOPA (Total Oxidisable Precursor Assay)

Konverze „neznámých“ PFAS (vzorek s persulfátem a NaOH za zvýšené teploty – radikálová oxidace) na perfluorokarboxylové kyseliny (PFCAs) – analyzované v rámci klasických PFAS metod

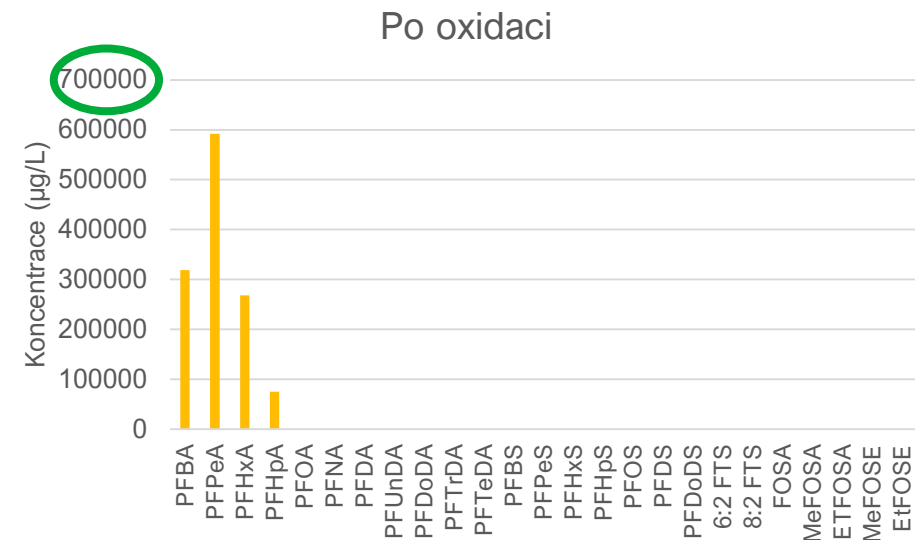
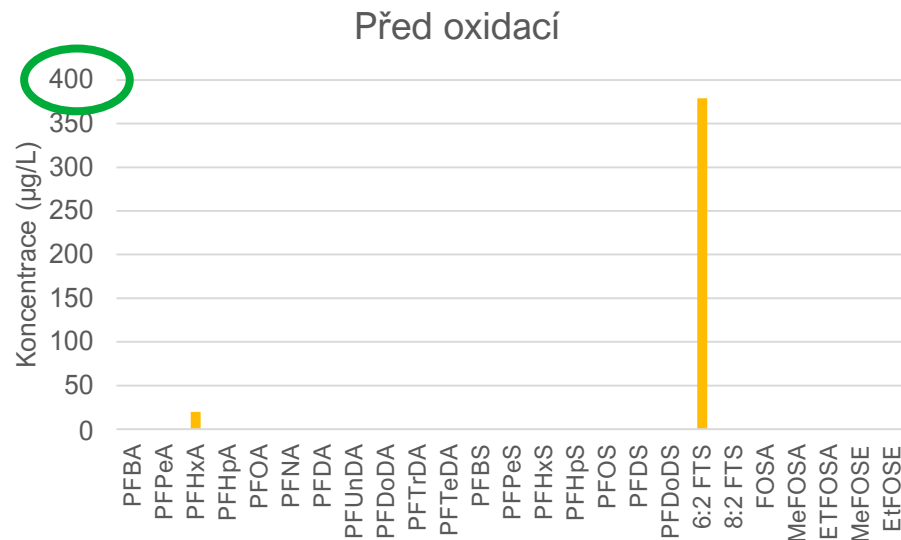
LC-MS/MS: nízké detekční limity, výsledky zahrnují jen PFAS

Podhodnocení: některé PFAS stabilní (PFOS) nebo vznikají degradační produkty jiné než PFCAs (ADONA)



TOPA: příklad výsledku

- Total Oxidisable Precursor Assay
- Cíl: celkový přehled o obsahu PFAS ve vzorku bez identifikace cílových analytů
- Důvod: nemožnost stanovení tisíců individuálních analytů v rámci jedné metody a často nedostupné informace o složení nových PFAS
- Hodnocení parametru celkové PFAS apod.?
- Profil vzorku před a po TOPA



Téma 1: Voda

- Směrnice EU 2020/2184 o jakosti vody určené k lidské spotřebě

— Aktuálně přechodné období

— 2 parametry pro PFAS:

- Suma PFAS – limit 0,1 µg/L

PFBA	PFBS
PFPeA	PFPeS
PFHxA	PFHxS
PFHpA	PFHpS
PFOA	PFOS
PFNA	PFDS
PFDA	PFUnDS
PFUnDA	PFDoDS
PFDoDA	PFUnDS
PFTTrDA	PFTTrDS

- PFAS celkové – limit 0,5 µg/L
technické pokyny budou vypracovány



Slovenská republika
354/2023 Z. z. Novela vyhlášky, ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu surovej vody a na sledovanie kvality vody vo verejných vodovodoch
91/2023 Z. z. Vyhláška o kvalite, kontrole, postupe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou



Regulace PFAS

- Návrh regulace PFAS: Podzemní voda 24 analytů

- Suma PFAS (PFOA ekvivalenty) – limit 4,4 ng/L
- RPF (Relative Potency Factor) pro každý analyt: PFOA ekvivalenty

PFOA-equivalent relative potency factors jsou ukazatelem relativní toxicity látky PFAS ve srovnání s PFOA

	RPF		RPF
PFBA	0.05	PFOCDA	0.02
PFPeA	0.03	PFBS	0.001
PFHxA	0.01	PFPeS	0.3005
PFHpA	0.505	PFHxS	0.6
PFOA	1	PFHpS	1.3
PFNA	10	PFOS	2
PFDA	7	PFDS	2
PFUnDA	4	ADONA	0.03
PFDoDA	3	HFPO-DA	0.06
PFTrDA	1.65	6:2 FTOH	0.02
PFTeDA	0.3	8:2 FTOH	0.04
PFHxDA	0.02	C6O4	0.06

- Další příklady limitů v EU

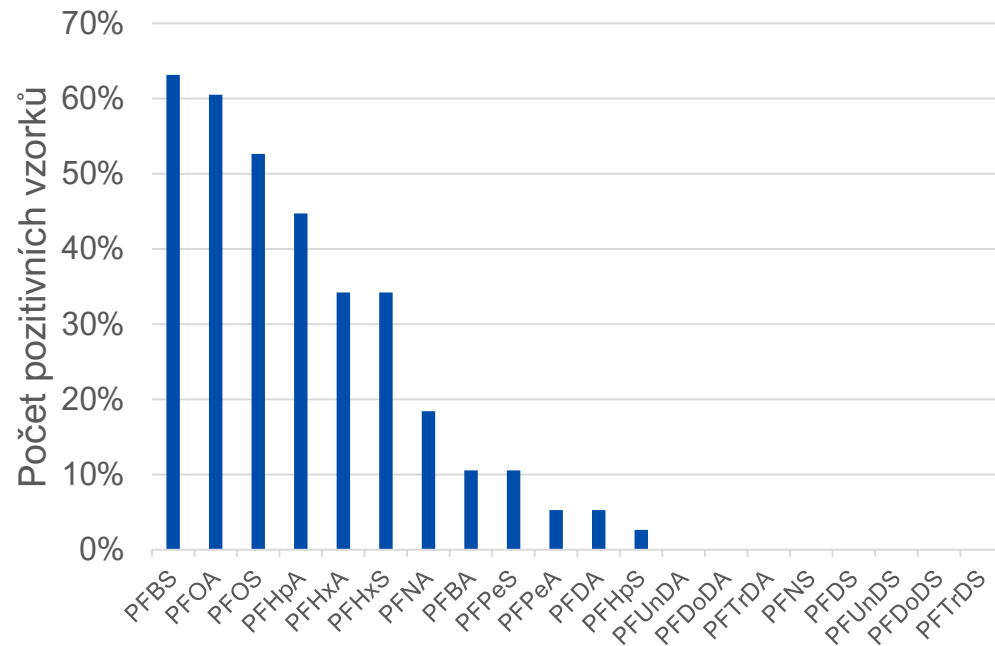
- Švédsko } 4 PFAS (PFOS, PFOA, PFHxS, PFNA), 20 EU PFAS + 6:2 FTS + FOSA,
- Dánsko } monitoring – voda, zeminy, sedimenty
- Německo: ultrashort TFA (trifluoroacetic acid)
- UK: 47 PFAS



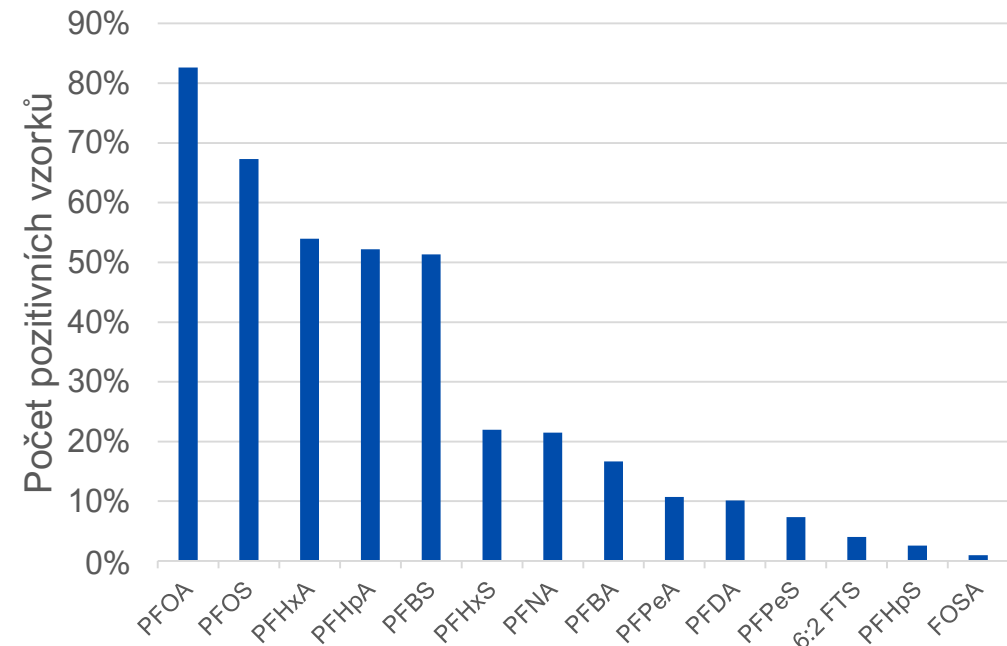
PFAS ve vodách

- PFAS detekované ve vzorcích vod
- PFOS + PFOA + short chain PFAS

ČR+SR
Podzemní a pitná vody
01/23-11/23: 38 vzorků



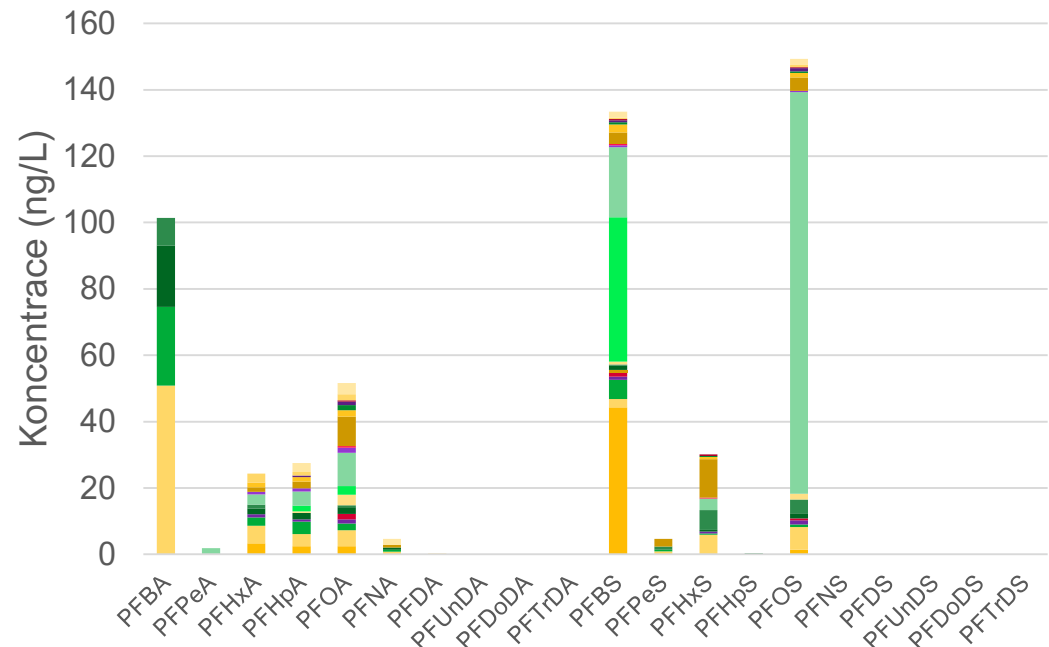
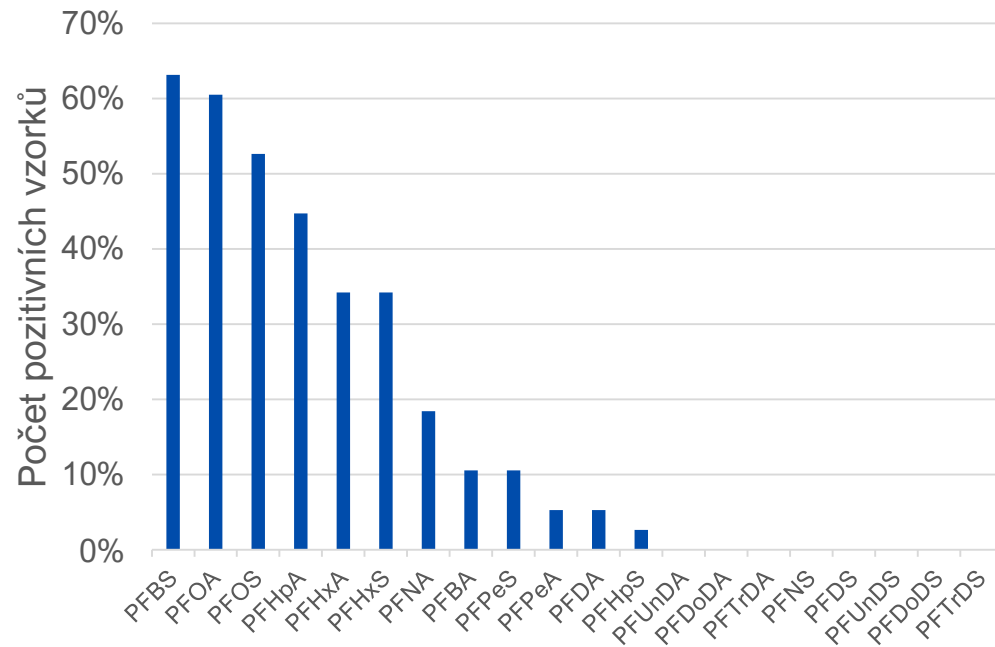
Dánsko
Projekt: povrchové vody
2022: 850 vzorků



PFAS ve vodách

- PFAS detekované ve vzorcích vod
- PFOS + PFOA + short chain PFAS

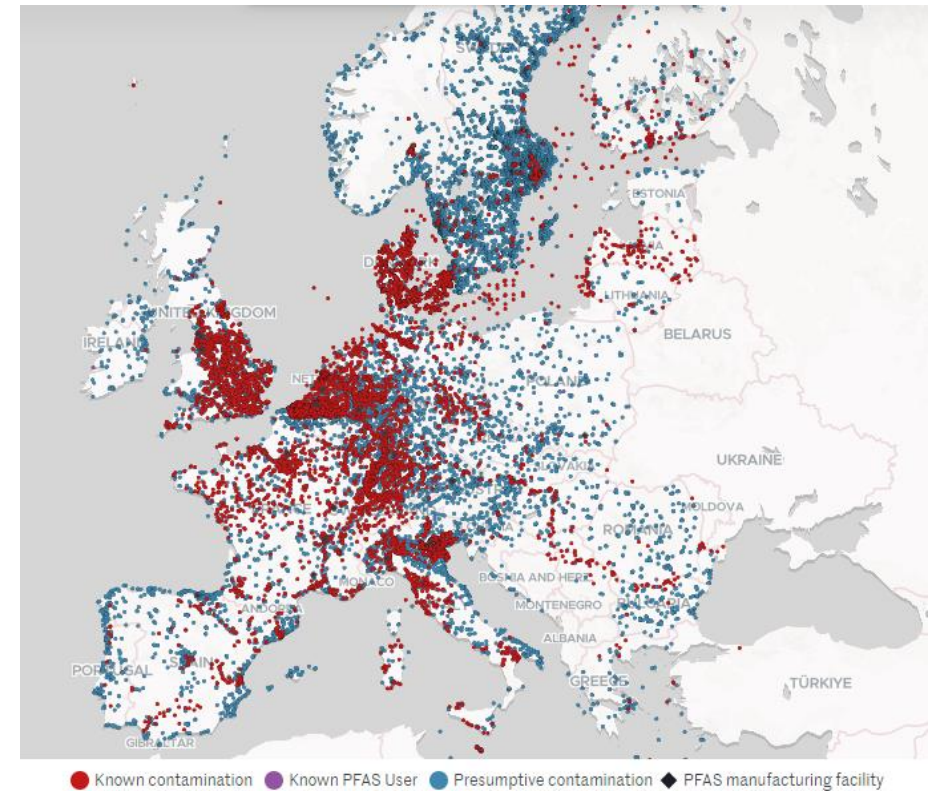
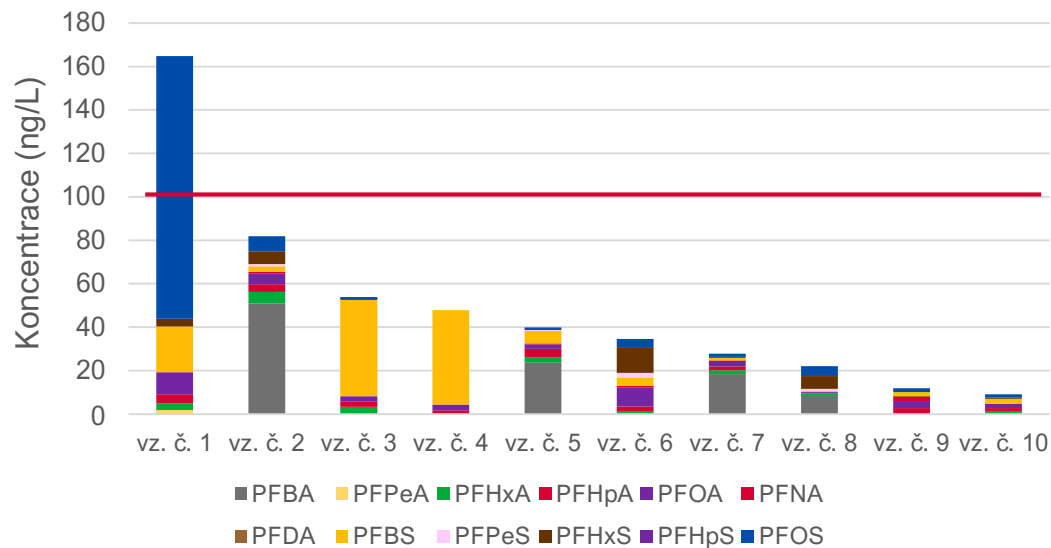
ČR+SR
Podzemní a pitné vody
01/23-11/23: 38 vzorků



PFAS ve vodách ČR

- Dostupné malé množství dat ve srovnání s jinými zeměmi EU (FR, UK, DK, SE....)
- Profil vzorku závislý na místě vzorkování

Příklad zastoupení PFAS ve vzorcích podzemních vod ČR

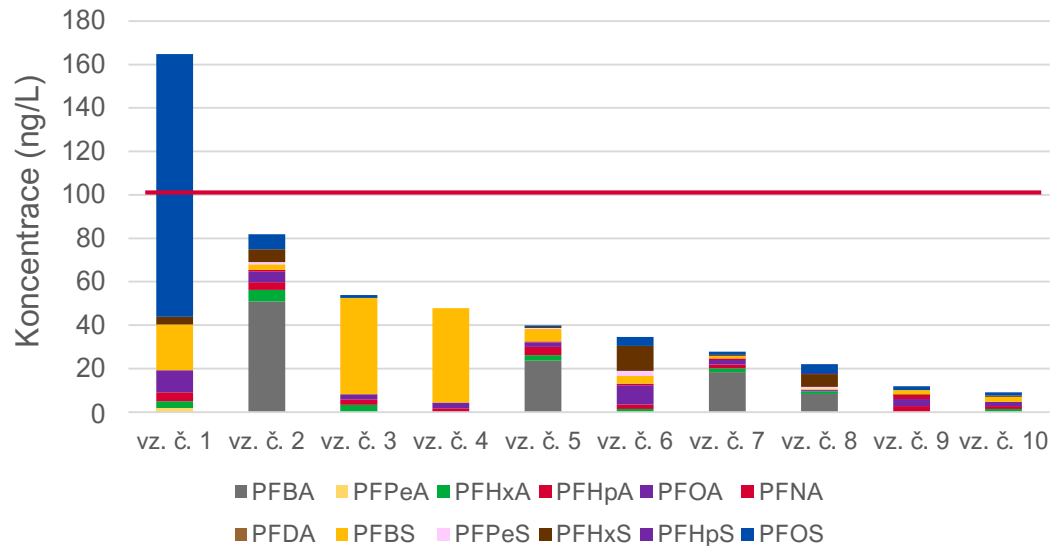


Zdroj: https://www.lemonde.fr/en/les-decodeurs/article/2023/02/23/forever-pollution-explore-the-map-of-europe-s-pfas-contamination_6016905_8.html

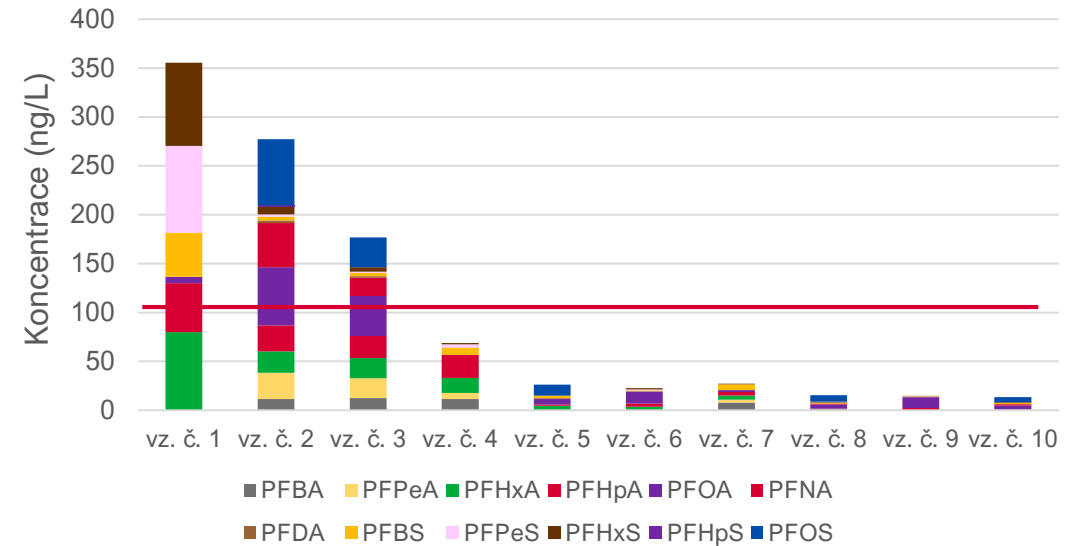
PFAS ve vodách ČR

- Dostupné malé množství dat ve srovnání s jinými zeměmi EU (FR, UK, DK, SE....)
- Profil vzorku závislý na místě vzorkování

Příklad zastoupení PFAS ve vzorcích podzemních vod ČR



Příklad zastoupení PFAS ve vzorcích podzemních vod Dánska

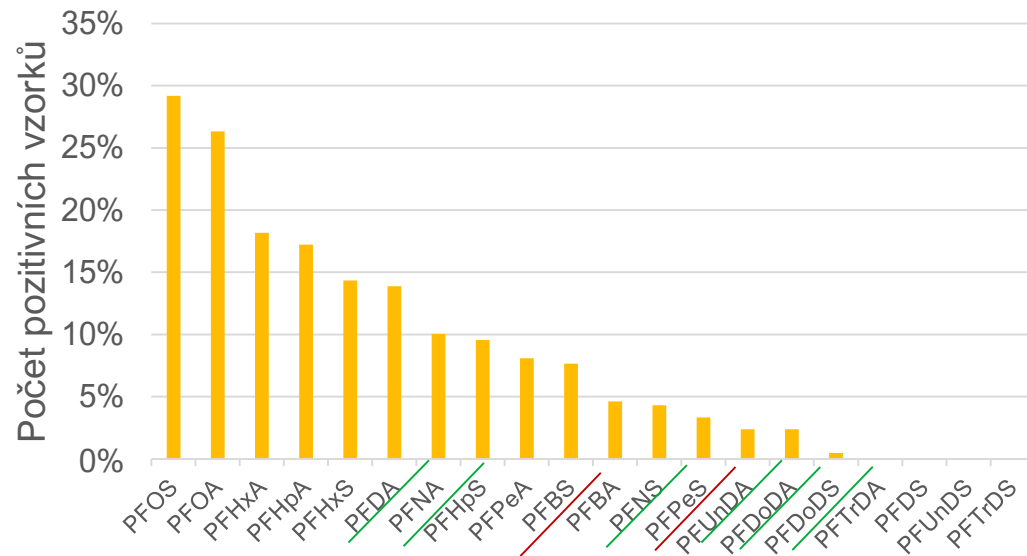




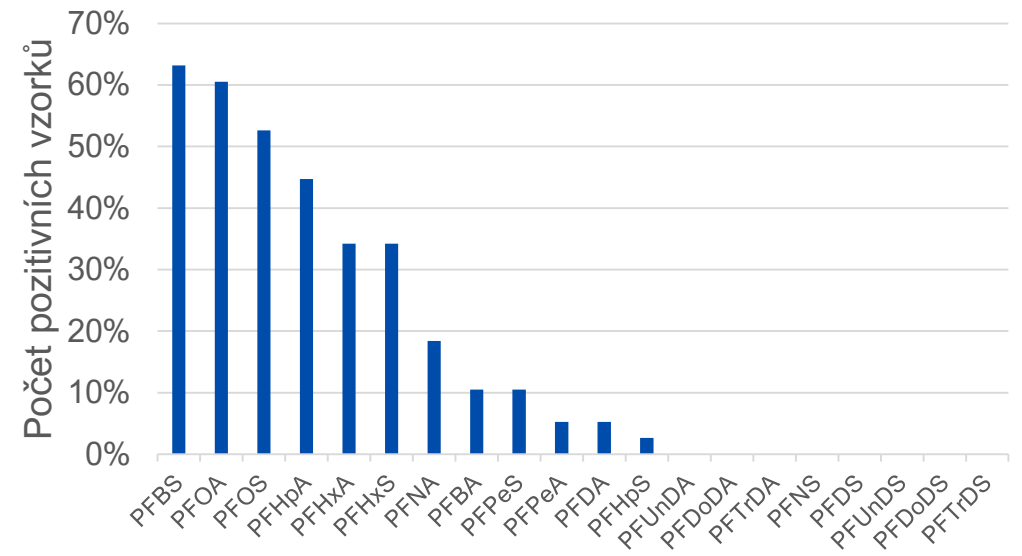
Téma 2: zeminy

- ČR: 01-11/23, 256 vzorků
 - 1/5 vzorků zaměřená na monitoring PFOS a PFOA
 - Detekované PFAS: nejčastěji PFOS, PFOA
 - Rozdíly: short chain PFSA, long chain PFCA

ČR
zeminy
01/23-11/23 2023: 209 vzorků



ČR+SR
Podzemní a pitné vody
01/23-11/23: 38 vzorků

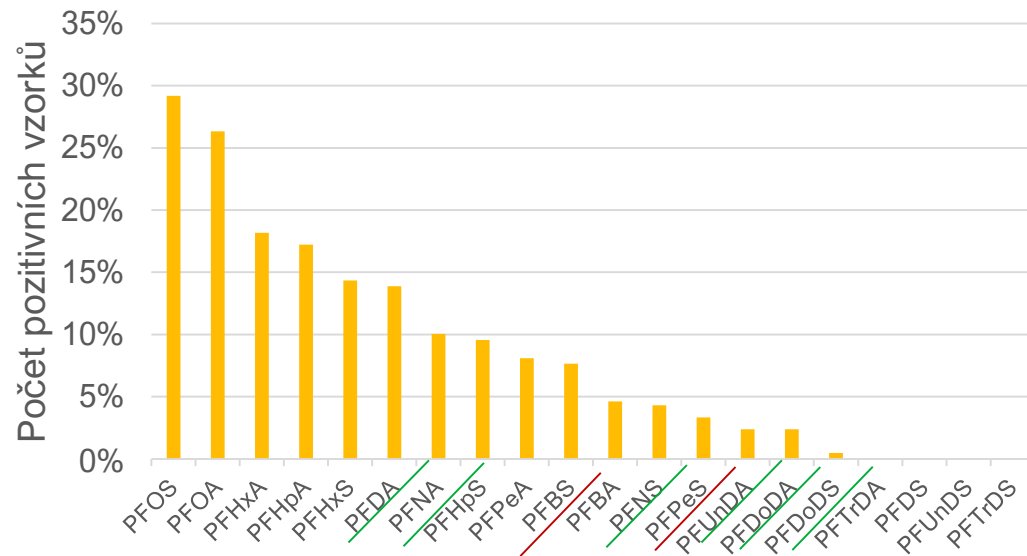




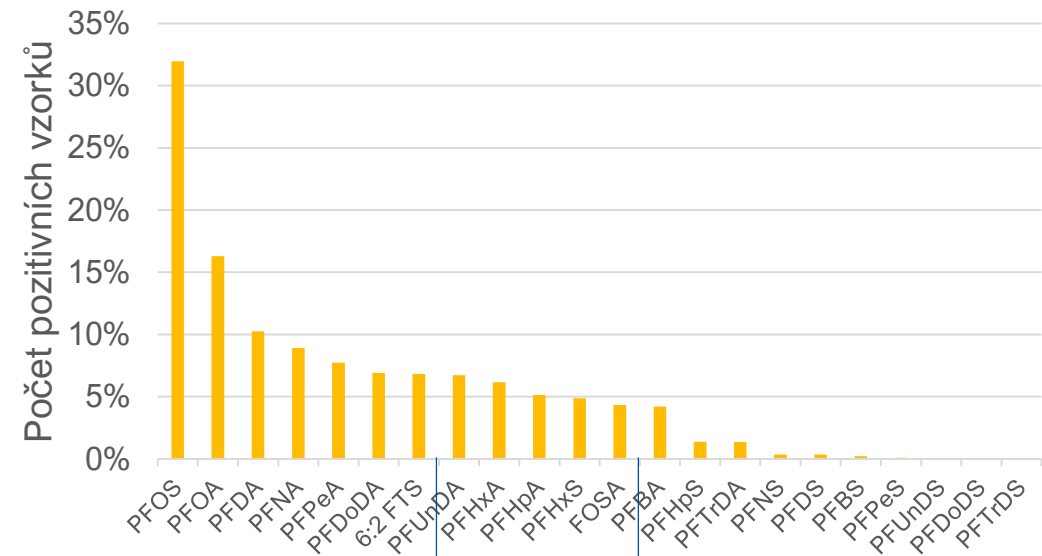
Téma 2: zeminy

- ČR: 01-11/23, 256 vzorků
 - 1/5 vzorků zaměřená na monitoring PFOS a PFOA
 - Detekované PFAS: nejčastěji PFOS, PFOA
 - Rozdíly: short chain PFSA, long chain PFCA

ČR
zeminy
01/23-11/23 2023: 209 vzorků



Dánsko
Zeminy, sediment
01/23-11/23: 2300 vzorků

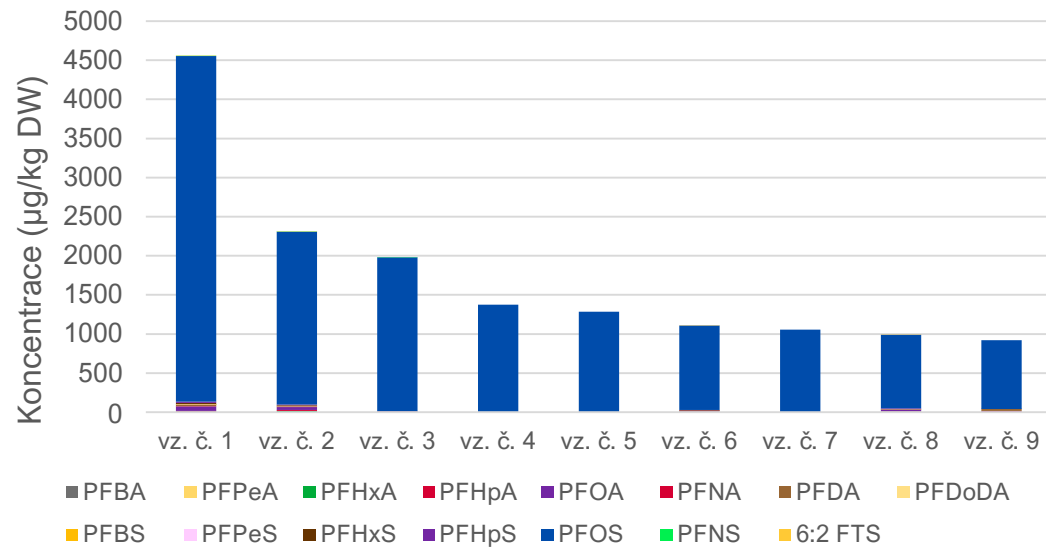




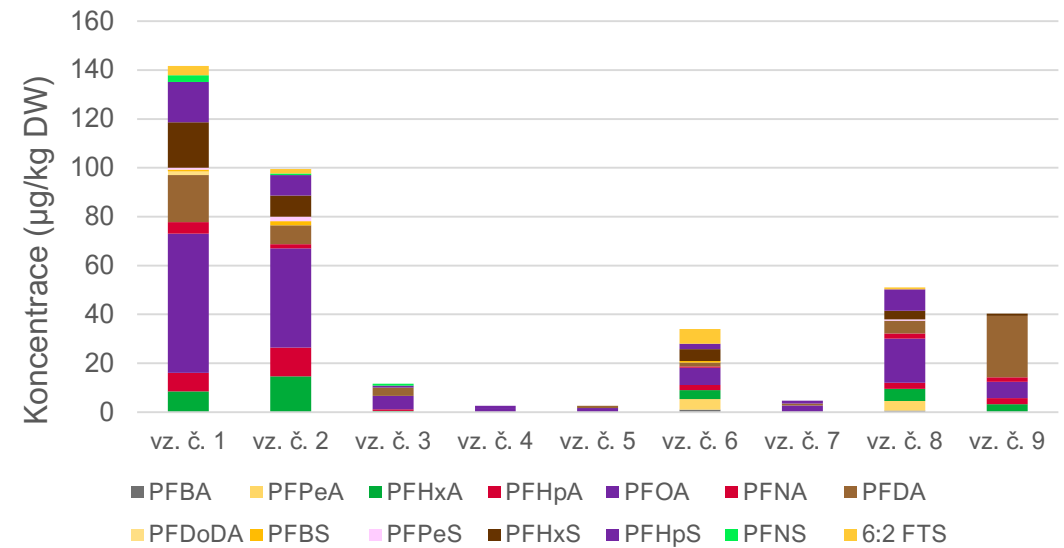
PFAS v zeminách

- ČR (kontaminovaná oblast)
- Dominantní PFOS

Příklad zastoupení PFAS ve vzorcích zemin v ČR

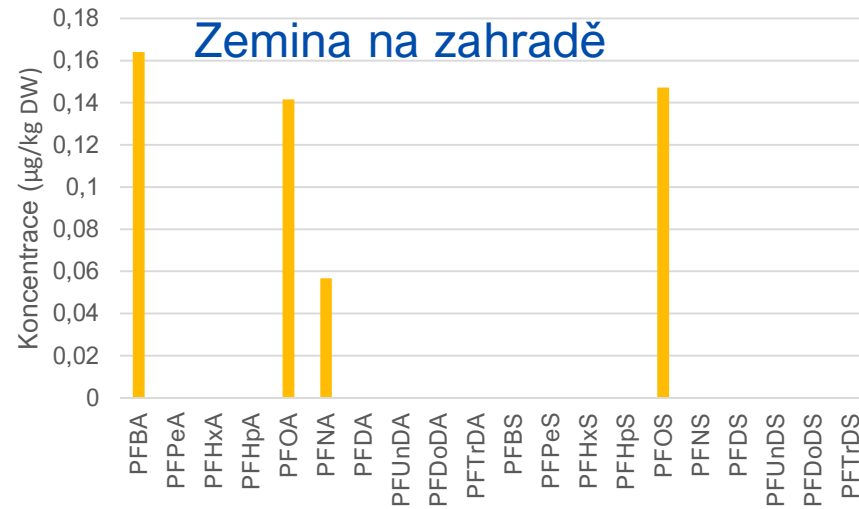
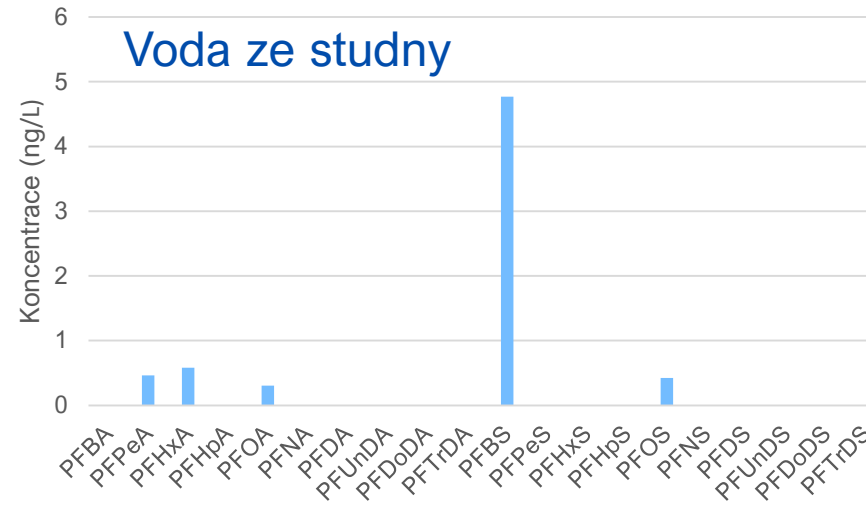


Výsledky bez zobrazení PFOS





PFAS „u nás doma“ - příklad



Téma 3: hasící pěny

- PFAS jsou povrchově aktivní látky, které tvoří film na povrchu hořící kapaliny
- Regulace v hasících pěnách:

EU 2019/2021

— PFOS 10 ppm (10 mg/kg)

EU 2020/784

— PFOA 25 ppb (0,025 mg/kg) a 1000 ppb (1 mg/kg) jednotlivých sloučenin příbuzných PFOA

EU 2021/1297

— C9-C14 PFCA limit 25 ppb (0,025 mg/kg) a pro sumu relevantních sloučenin 260 ppb (0,26 mg/kg)

ECHA (Evropská agentura pro chemické látky)

— Návrh na úplný zákaz PFAS

Individuální
sloučenina



Suma
parametrů



Celá
skupina



ECHA
EUROPEAN CHEMICALS AGENCY

ANNEX XV RESTRICTION REPORT

PROPOSAL FOR A RESTRICTION

SUBSTANCE NAME(S): Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in firefighting foams

CONTACT DETAILS OF THE DOSSIER SUBMITTER:
European Chemicals Agency (ECHA)
Telakkakatu 6, PO BOX 400, FI-00121, Helsinki, Finland

VERSION NUMBER: 2.0
DATE: 23 March 2022

ECHA logo, ECHA name, ECHA address, ECHA phone, ECHA fax, ECHA website

ECHA
EUROPEAN CHEMICALS AGENCY

ANNEX XV RESTRICTION REPORT

PROPOSAL FOR A RESTRICTION

SUBSTANCE NAME(S): Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)
IUPAC NAME(S): n.a.
EC NUMBER(S): n.a.
CAS NUMBER(S): n.a.

CONTACT DETAILS OF THE DOSSIER SUBMITTERS:
BfArM
Federal Institute for Occupational Safety and Health
Division 5 - Federal Office for Chemicals
Friedrich-Mantel-Weg 1-25
D-44149 Dortmund, Germany
Bureau REACH, National Institute for Public Health and the Environment (RIVM)
Antonius van Leeuwenhoeklaan 9
3721 HA Bilthoven, The Netherlands
Swedish Chemicals Agency (KEMI)
PO Box 2,
SE-172 13 Sundbyberg, Sweden
Norwegian Environment Agency
P.O. Box 5672 Torshov
N-7485 Trondheim, Norway
The Danish Environmental Protection Agency
Toldersundvej 5
5000 Odense C, Denmark

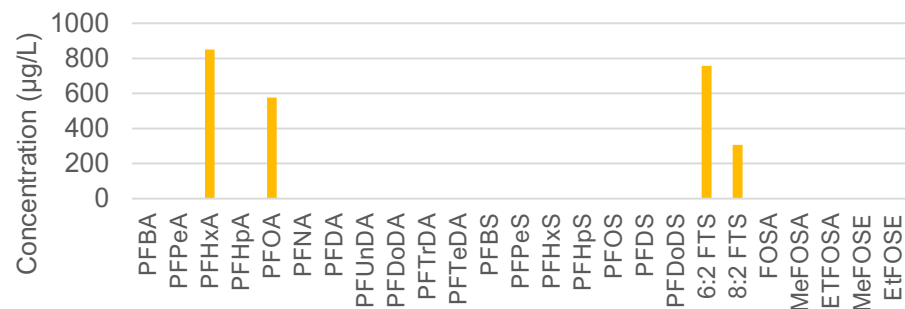
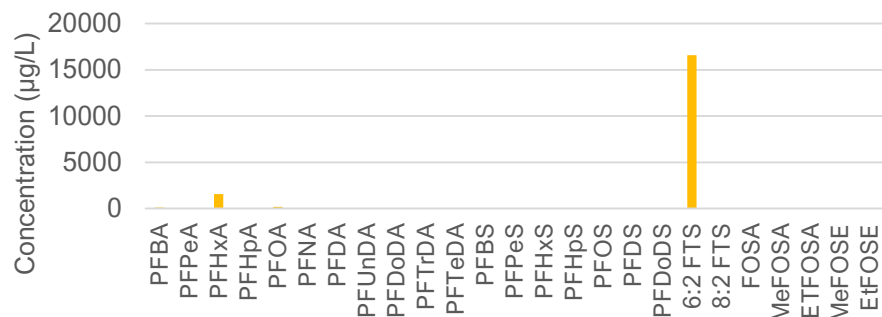
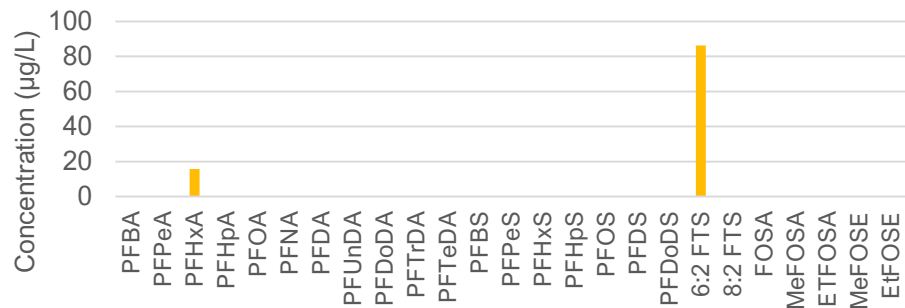
VERSION NUMBER: 2
DATE: 22.03.2023

ECHA logo, ECHA name, ECHA address, ECHA phone, ECHA fax, ECHA website

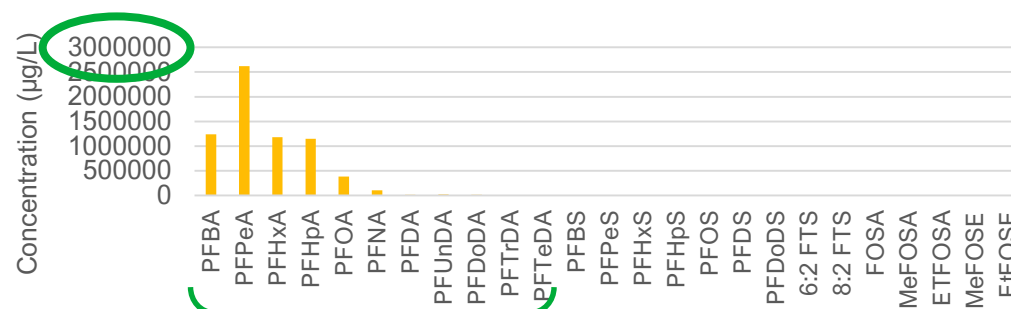
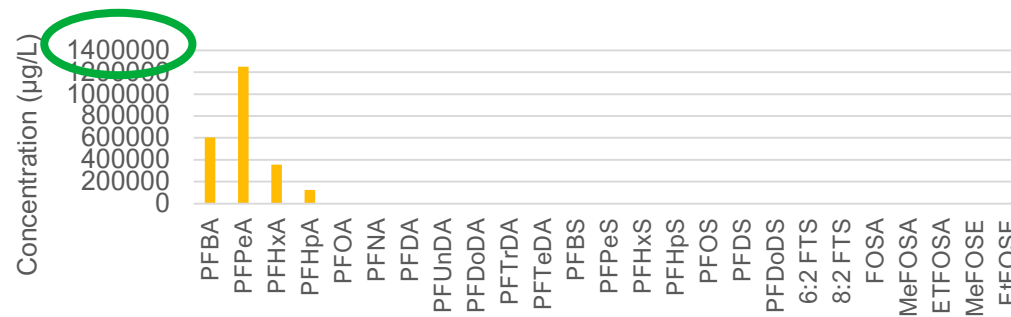
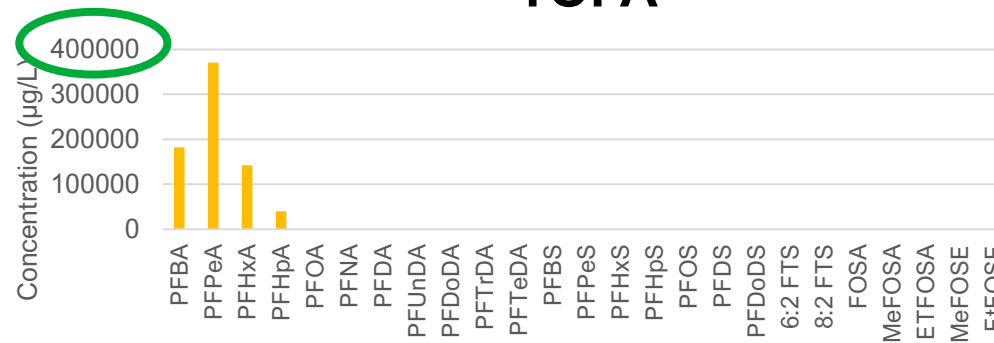
PFAS v FFF - příklady



Metoda přímého nástřiku



TOPA



Perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs)

Souhrn



- PFAS: kontaminanty s vysokou mobilitu, perzistencí a bioakumulací
- Zpomalení/zastavení kontaminace ŽP
 - Omezení používání, Regulace...
- Nutnost získání dat: monitoring PFAS cílovými i necílovými přístupy





right solutions.
right partner.

Děkuji za pozornost