

# Per- i polifluoroalkil supstance (PFAS) u vodi za piće

Dr. Marijana Kragulj Isakovski

## Kratak pregled prezentacije

1

Šta su PFAS?

2

Fizičko-hemijske osobine, Izvori PFAS

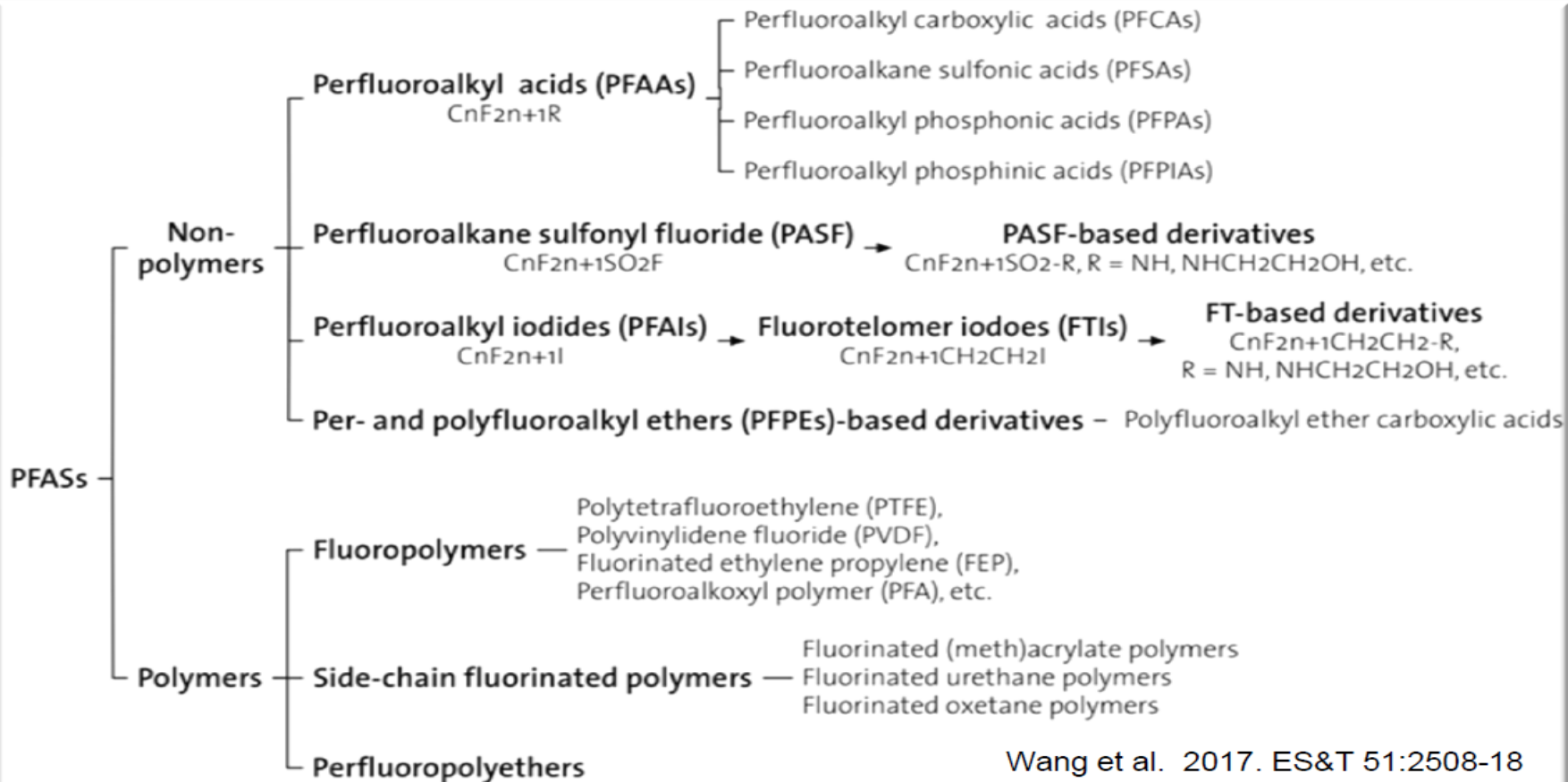
3

Metode analize

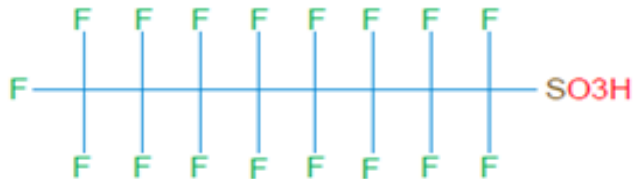
4

Tehnike uklanjanja

# Šta su PFAS?



„Večne hemikalije“  
PFAS= Per i Polifluorovane Alkil Supstance



Perfluorooktan Sulfonska kiselina  
(PFOAS)



6:2 Fluorotelomer Sulfonska  
Kiselina  
(6:2 FTS)

PFOA: Perfluorooktanska kiselina



# Molekulska struktura i fizičko-hemijske osobine

## PERFLUOROOCETANOIC ACID

Chemical formula:  $C_8HF_{15}O_2$

Molecular weight: 414.07 g/mol

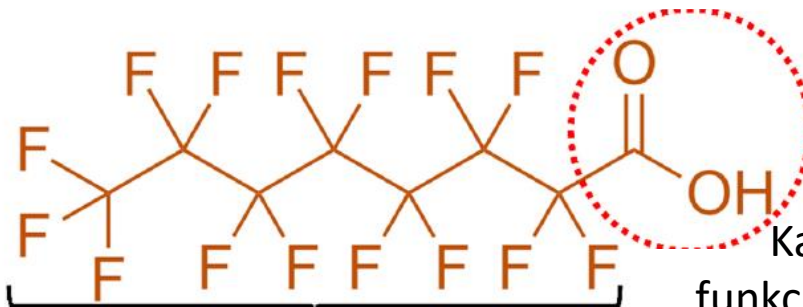
Appearance: White solid

Boiling point: 189 to 192 °C

Solubility in water: 3300 mg/L at 25 °C

LogP: 4.46

Chemical safety: Corrosive, Irritant, Health hazard



Karboskilna  
funkcionalna grupa  
(hidrofilni deo)

## PERFLUOROOCETANESULFONIC ACID

Chemical formula:  $C_8HF_{17}O_3S$

Molecular weight: 500.13 g/mol

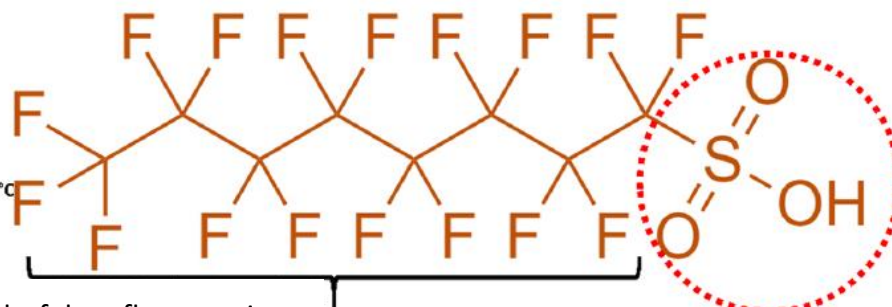
Appearance: White solid

Boiling point: 249°C

Solubility in water:  $3.2 \times 10^{-3}$  mg/L at 25 °C

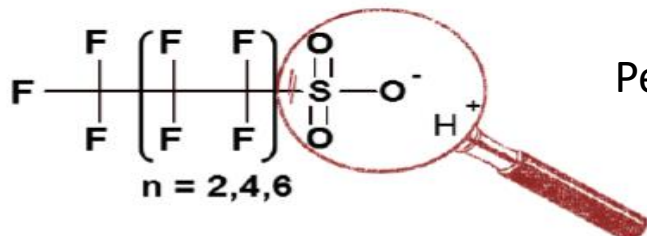
LogP: 4.49

Chemical safety: Corrosive, Irritant,

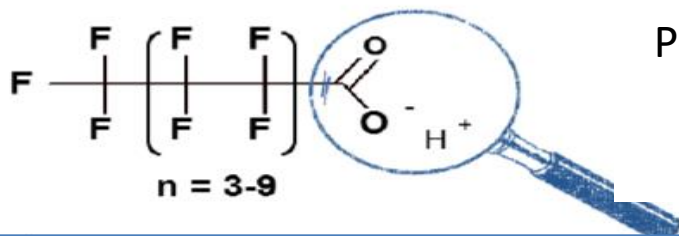


Sulfonic acid functional  
group (Hydrophilic)

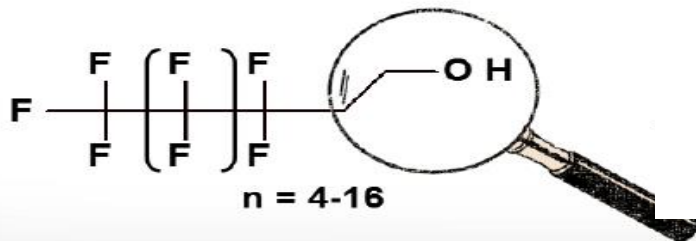
# Fizičko-hemijske osobine - PFAS



Perfluorosulfonska kiselina  
PFBS, PFHS, PFOS



Perfluorokarboksilna kiselina  
 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$   
PFOA  $\text{C}_8$  kiselina



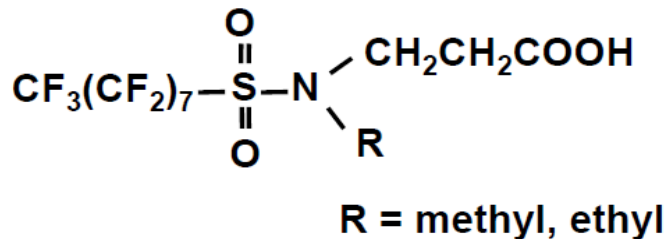
Fluorotelomer alkohol  
6:2, 8:2 i 10:2

Ajnoske forme pri pH u  
uslovima životne sredine,  
rastvorljive u vodi

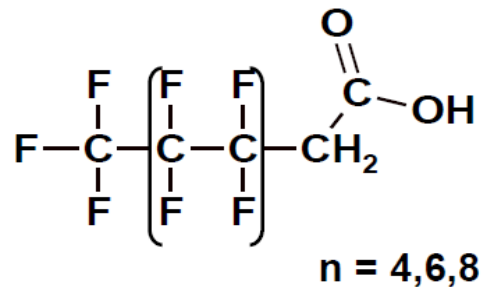
Volatilne  
forme

# Još struktura PFAS

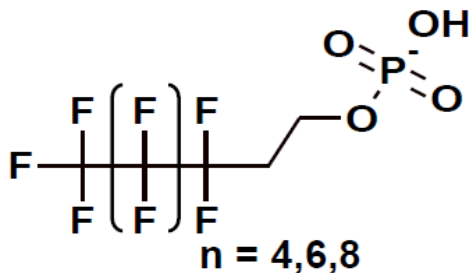
## Sulfonamidi



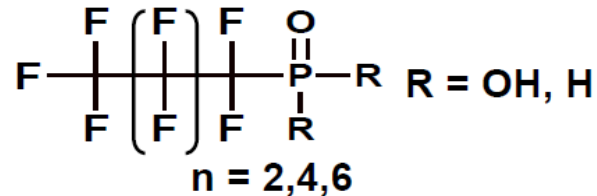
## Telomerne Kiseline



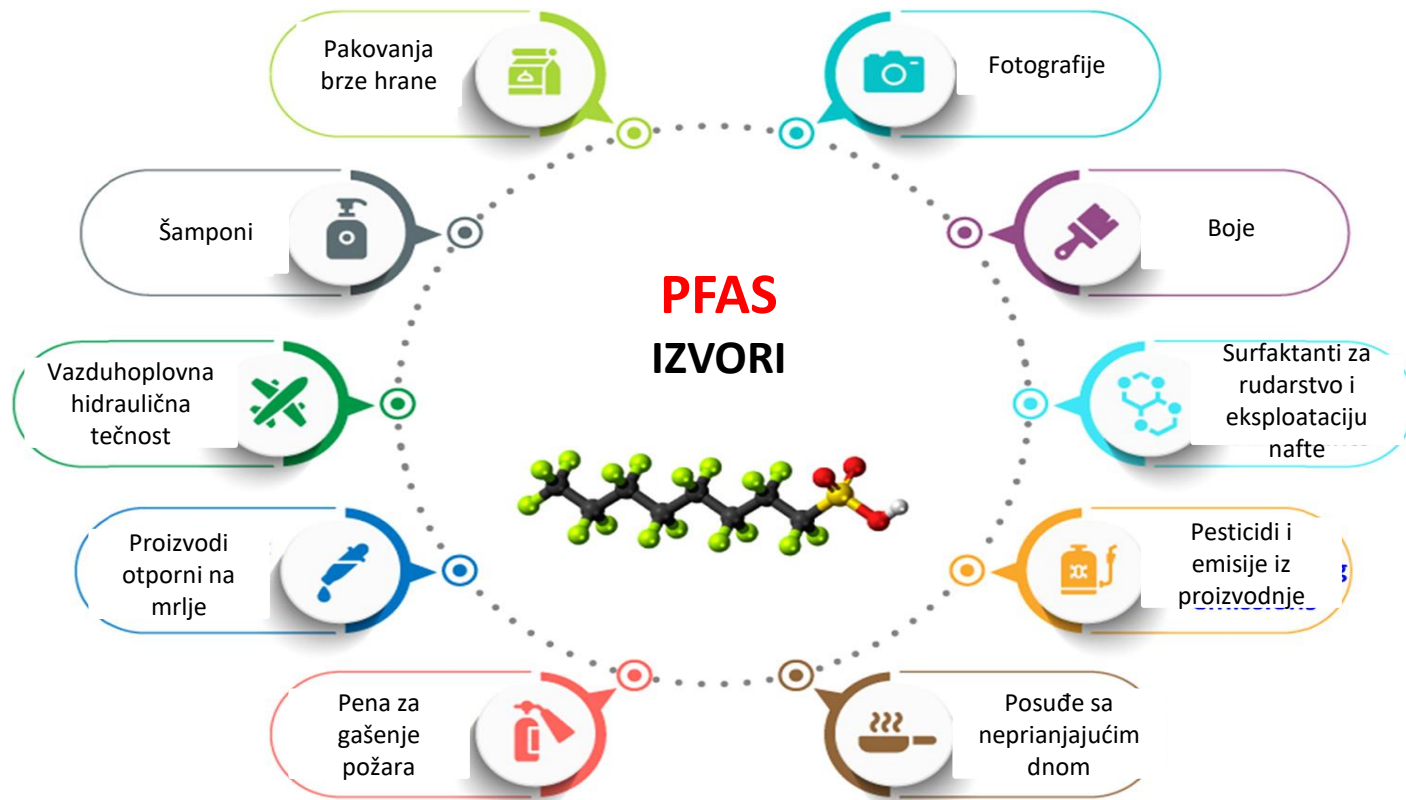
## Fosfatni estri



## Fosfinske/fosfonske kiseline

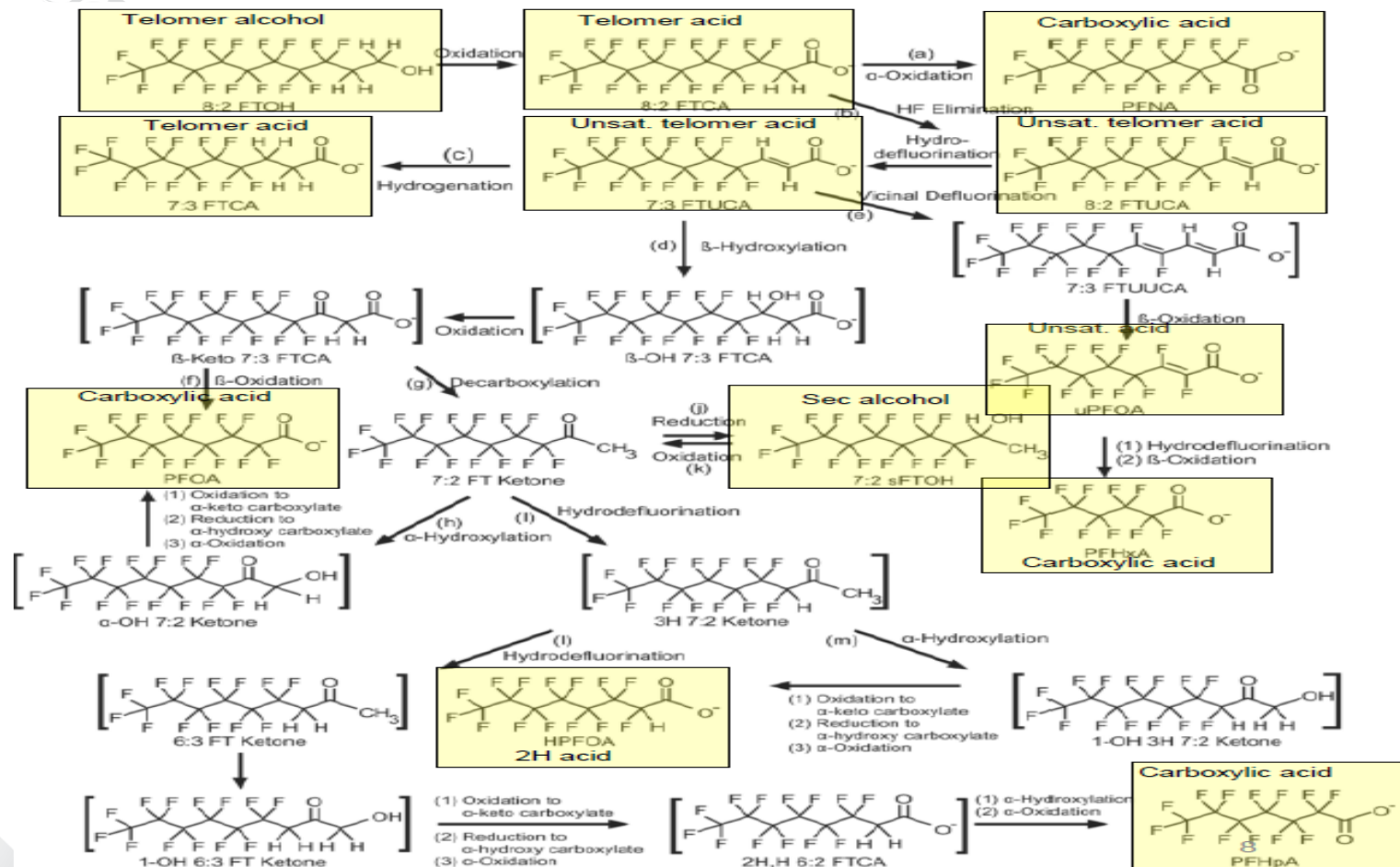


# Dospevanje u životnu sredinu





# PFAS Degradacija i stabilnost: Primer Fluorotelomer alkohol

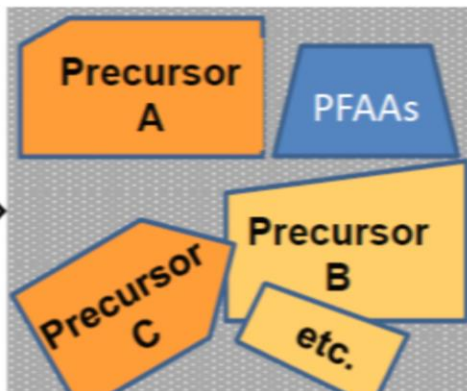


# Prekursori

Pena za oblikovanje vodenog filma  
(fluorougljenični i hidrougljenični  
surfaktanti)



sadrži



Aerobna  
oksidacija

PFAAs  
+ ??

## PFAS

Per- i Polifluoroalkil  
supstance uključuju  
PFOA i PFOS i  
prekursore

## PFAAs

Perfluorovane  
alkil kiseline uključuju  
PFOA i PFOS

Sadržaj PFAAs se  
najčešće meri

Sadržaj prekursora može  
biti značajan

Oksidacija prekursora  
Oksidacija i uzloženost  
vazduhu tokom vremena  
ili tretmana mogu  
konvertovati prekursore u  
PFAAs

## Evropa

Decembar 2019: EU je počela postavljanjem pravno obavezujuće Direktive ograničenje za vodu za piće 0,1 µg/l za 20 PFAS.

U decembru 2020. Evropski parlament zvanično usvojio revidiranu Direktivu o vodi za piće. Direktiva je stupila na snagu 12. januara 2021.

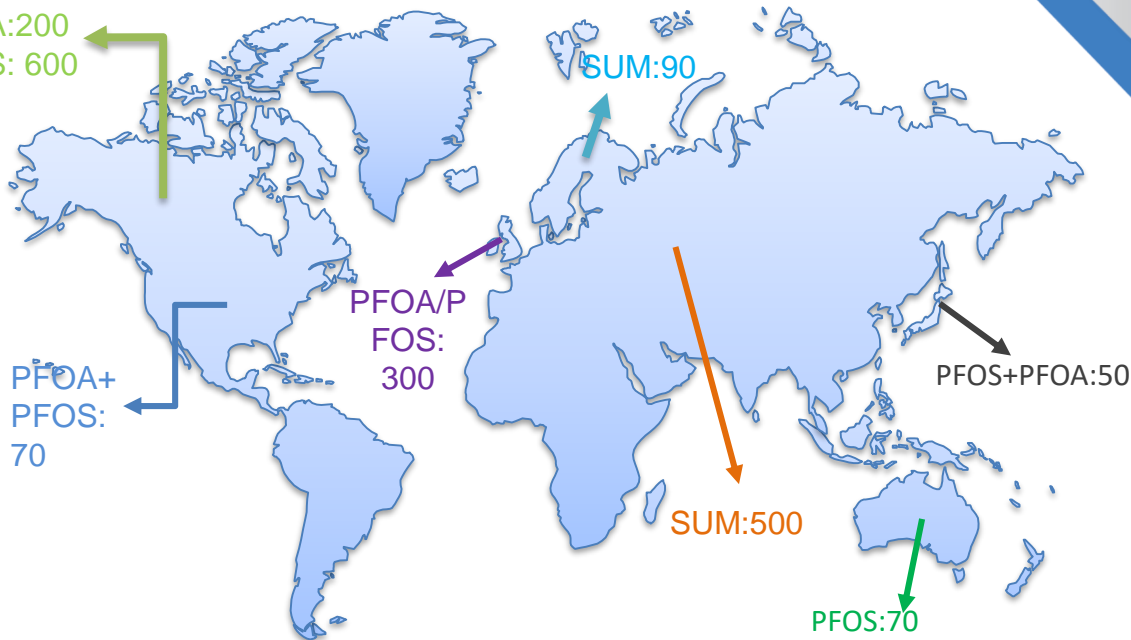
Države članice će imati dve godine da transponuju Direktivu u nacionalno zakonodavstvo.

## Japan:

Od aprila 2020. data je samo preporuka, koja nije pravno obavezujuća, LOR za vodu za piće za PFOS i PFOA na nivo od 0,05 µg/l.

Protokol za ekstrakciju PFOS i PFOA je offline VAKS SPE metoda

PFOA:200  
PFOS: 600



## Južna Koreja

U Južnoj Koreji ne postoje propisi i zakonska regulativa; ne moraju se strogo poštovati metode pripreme uzoraka navedene u standardnim metoda.

## Australija

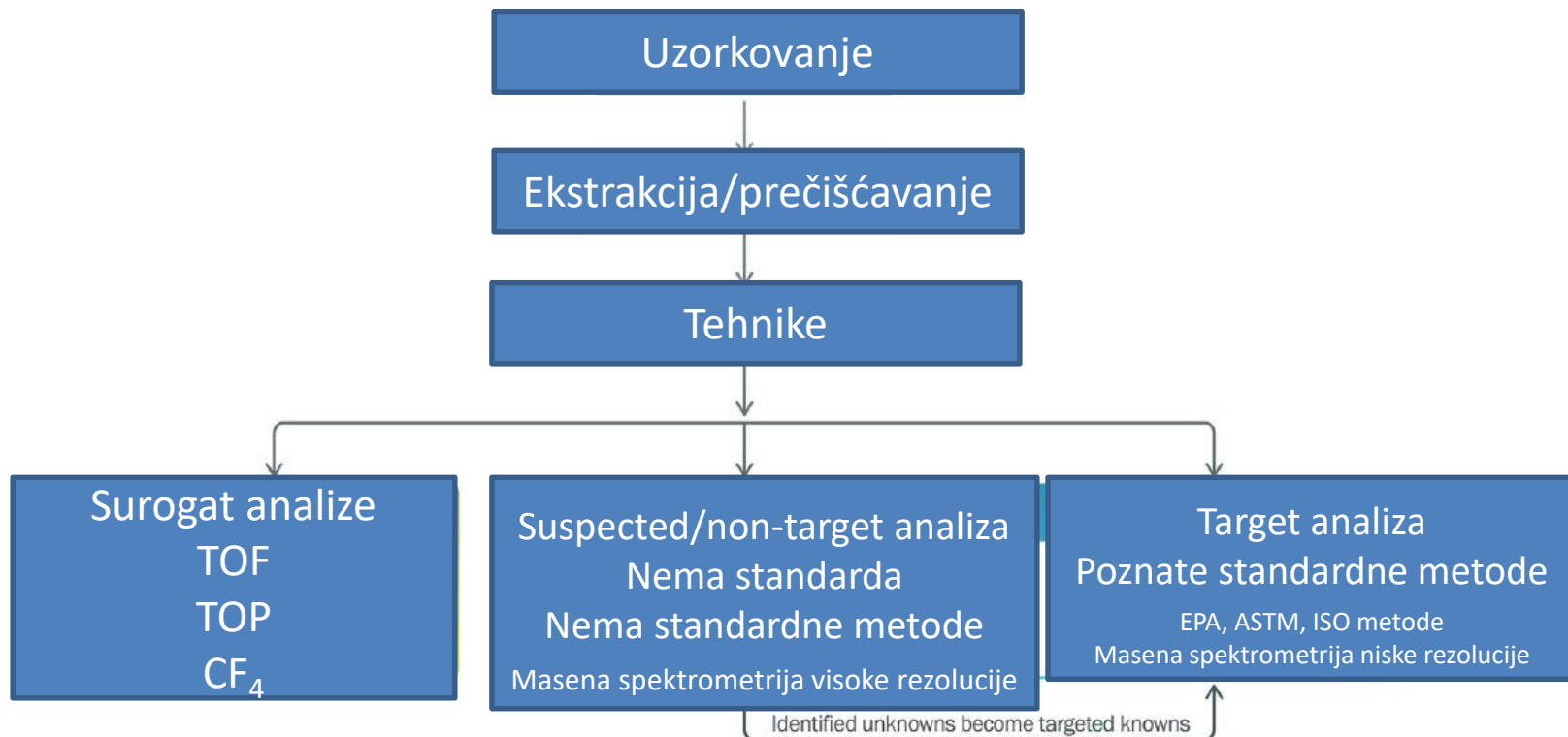
Australijska regulativa ne navodi metod i nema strogih smernica o metodama koje mogu da se koriste. Teži ka LOR od 0,1 µg/l.

# PFAS – Trebna analiza stanja EMEA (Evropa, Bliski istok, Afrika) vs US



UK (2 jed.)	Danska (12 jed.)	Švedska (26 jed.)	EU Drinking Water Direktiva (16+4 jed.)	US EPA 537.1 (17 jed.)	US EPA 533 (25 jed.)
PFOS	PFBS	PFBS	PFOA	PFBS	PFBA
PFOA	PFHpA	PFHpA	PFOS	PFHpA	PFMPA
	PFHxS	PFHxS	PFHxS	PFHxS	PFPeA
	PFNA	PFNA	PFHpS	PFNA	PFMBA
	PFOSA	PFOSA	PFNS	PFOS	PFEESA
	PFOS	PFOS	PFDS	PFOA	NFDHA
	PFOA	PFOA	PFUnDS	PFDA	PFHxA
	PFBA	PFBA	PFTTrDS	PFHxA	Gen-X
	PFDA	PFDA	PFDoDS	PFTTrDA	PFHpA
	6:2 FTS	6:2 FTS	PFHxA	MeFOSAA	ADONA
	PFHxA	PFHxA	PFHpA	EtFOSAA	PFOA
	PFPeA	PFPeA	PFNA	PFUnA	PFNA
		PFUnDA	PFDA	PFDoA	PFDA
		PFDoDA	PFUnDA	PFTA	PFUnDA
		PFTTrDA	PFDoDA	GenX	PFDoA
		PFTTeDA	PFTrDA	9-Cl-PF3ONS	PFBS
		PFHxDA		11-Cl PF3ONS	PFPeS
		PFOcDA			PFHxS
		PFDS			PFOS
		FOSAA			9-Cl-PF3ONS
		MeFOSAA			11-Cl PF3ONS
		EtFOSAA			NEtFOSAA
		MeFOSA			NMeFOSAA
		EtFOSA			PFTTeDA
		MeFOSE			PFTTrDA
		EtFOSE			4:2 FTS
					6:2 FTS
					8:2 FTS

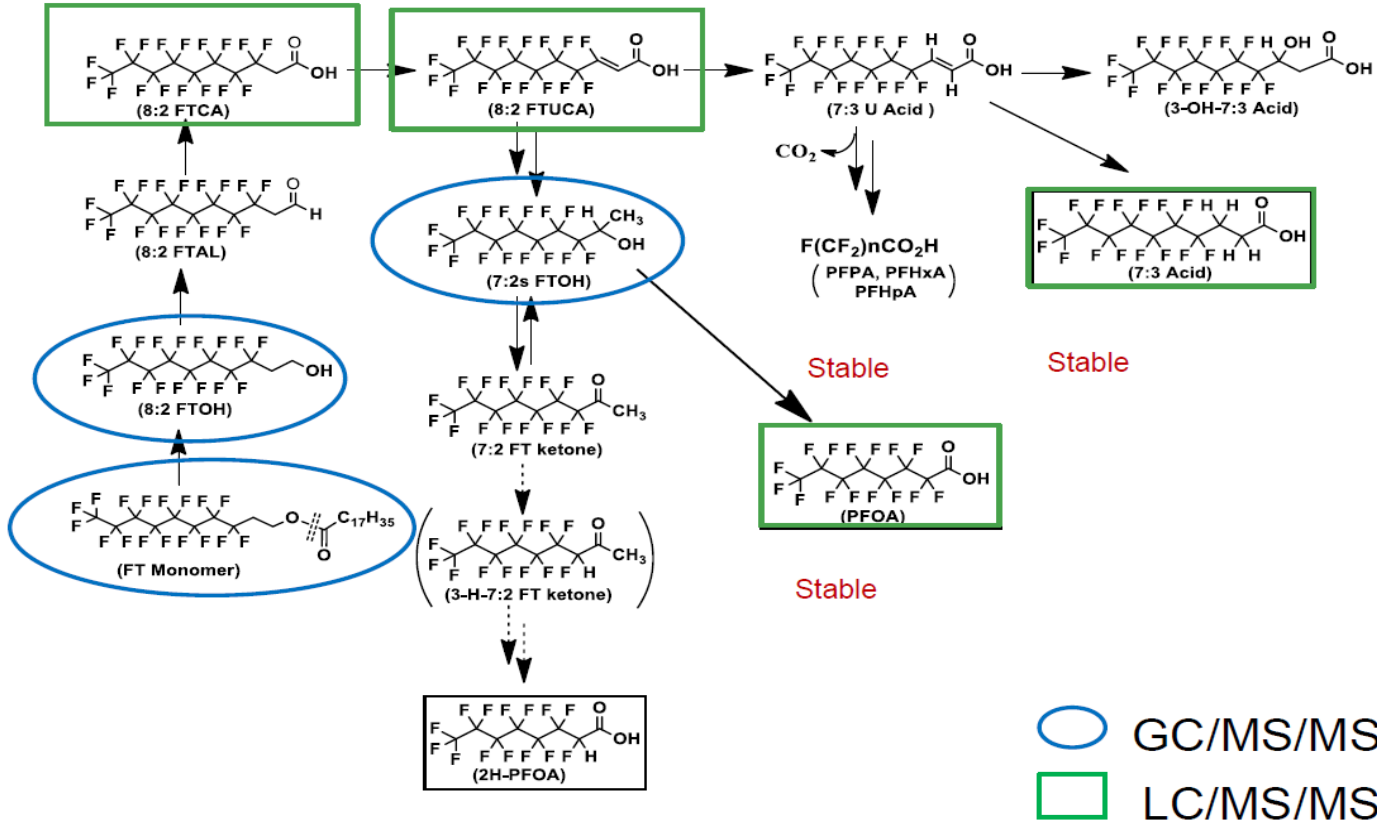
# PFAS analitički pregled



# Uzorkovanje

- Kontaminacija rastvaračem zavisi od izvora (redovno i/ili sporadično)
- Laboratorijski materijal
- Polipropilenske bočice i epruvete za centrifugiranje (npr. unakrsna kontaminacija iz drugih proizvodnih procesa)
- LC vijali i septe (npr. PTFE/silikon)
- Oprema za LC i SPE, zaptivci za pumpe (grafitizovani teflon)
- PTFE tube
- Tipse za pipete
- Upotreba opreme koja sadrži PFAS (rukavice, zaštitna odela, oprema za uzorkovanje itd.) mogu predstavljati problem
- Mnogi uobičajeni laboratorijski/terenski materijali za uzorkovanje sadrže PFAS
- Druge hemikalije koje mogu biti prisutne (npr. Pena za gašenje požara, AFFF može sadržati ugljovodonike, hlorovane rastvarače, glikole i druge komponente
- Isparljivi PFAS mogu biti izgubljeni u toku uzorkovanja
- PFAS stratifikacija?
- PFAS mogu biti adsorbovani na opremi za uzorkovanje, što može uticati na merenje tačne koncentracije.

# Target analiza



(Modified from Wang et al., 2009)

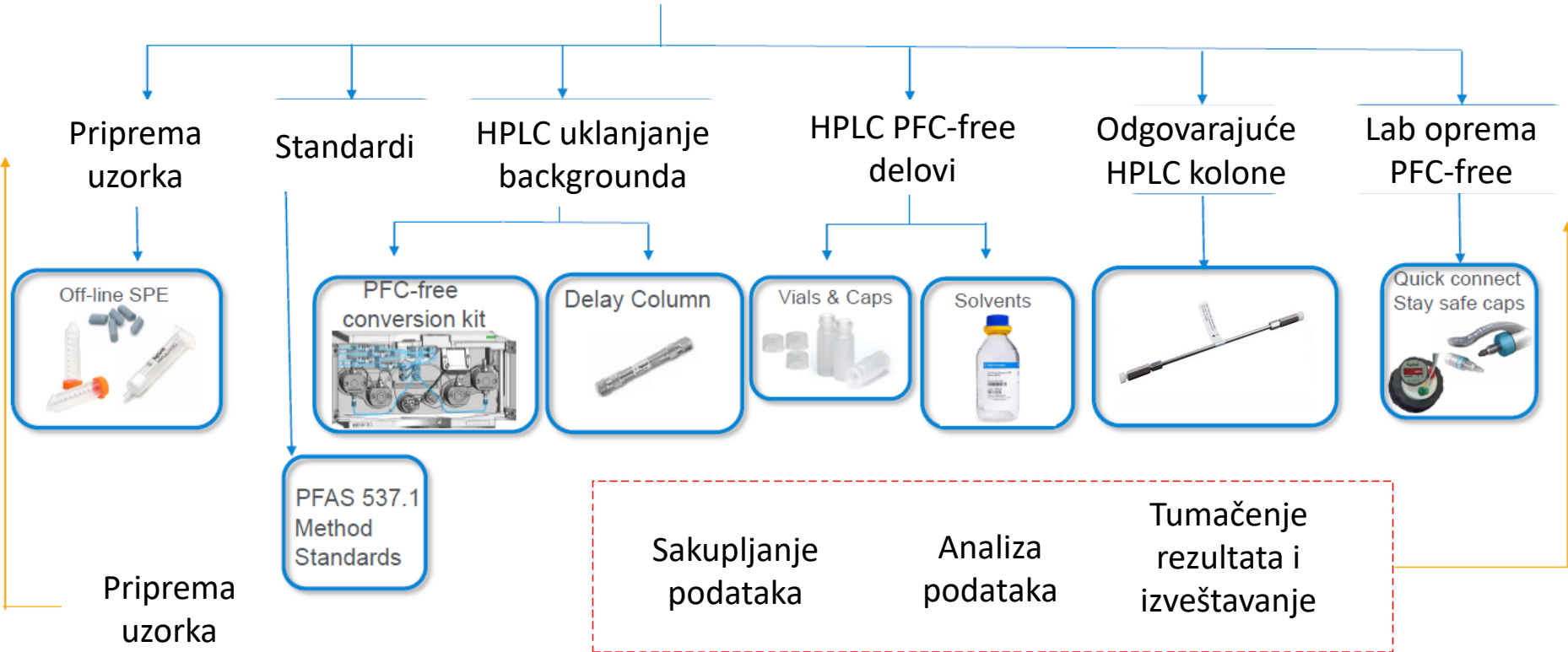
# Trenutno dostupne standardne i interne metode za analizu PFAS

Metod	Matriks	Br analita	Priprema uzorka	Kvantifikacija	Zapremina uzorka (ml)/injektovanoj zapremini ( $\mu$ L)	God.
USEPA 537	Voda za piće	14	Čvrsto-tečna ekstrakcija (SPE)	Korekcija Interni standard	250/10	2008
USEPA 537.1	Voda za piće	18	SPE	Interni standard	250/10	2018
ESEPA 533	Voda za piće	25	SPE	Razblaživanja izotopa	250/10	2019
EPA 1633 (draft)	Površinska voda, čvrsti, tkiva	40	SPE	Razblaživanja izotopa	-	2022
ISO/DIS 21675:2019	Voda za piće, Morska, Površinska, otpadna voda	30	SPE	Dodatak internog standarda	500/5	2019
USEPA 8327	Površinska, podzemna, otpadna voda	24	Razblaženja	Eksterna kalibracija (razblaženje izotopa)	5/30	2019
ASTM 7979	Površinska, podzemna, otpadna voda	21	Filtracija	Eksterna kalibracija (razblaženje izotopa)	5/30	2017
ASTM 7968	Zemljište i čvrsti uzorci	21	Filtracija	Eksterna kalibracija	5g/30	2015

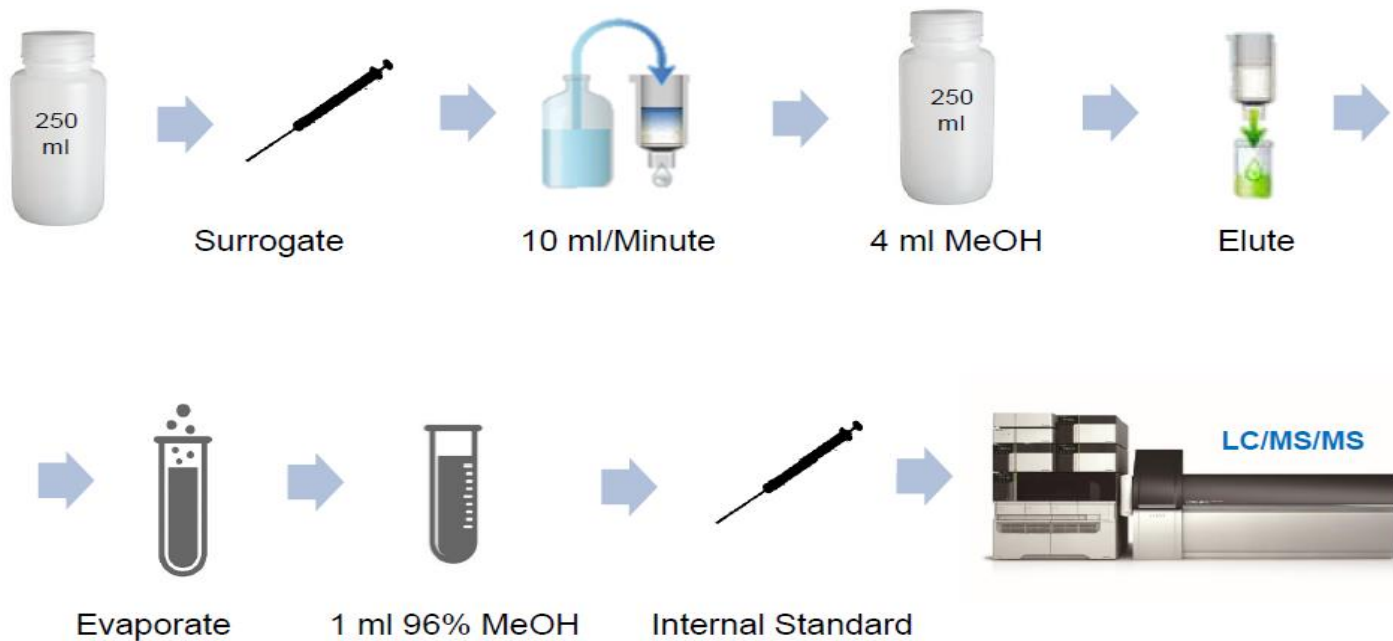


# Tok rada-pregled metoda

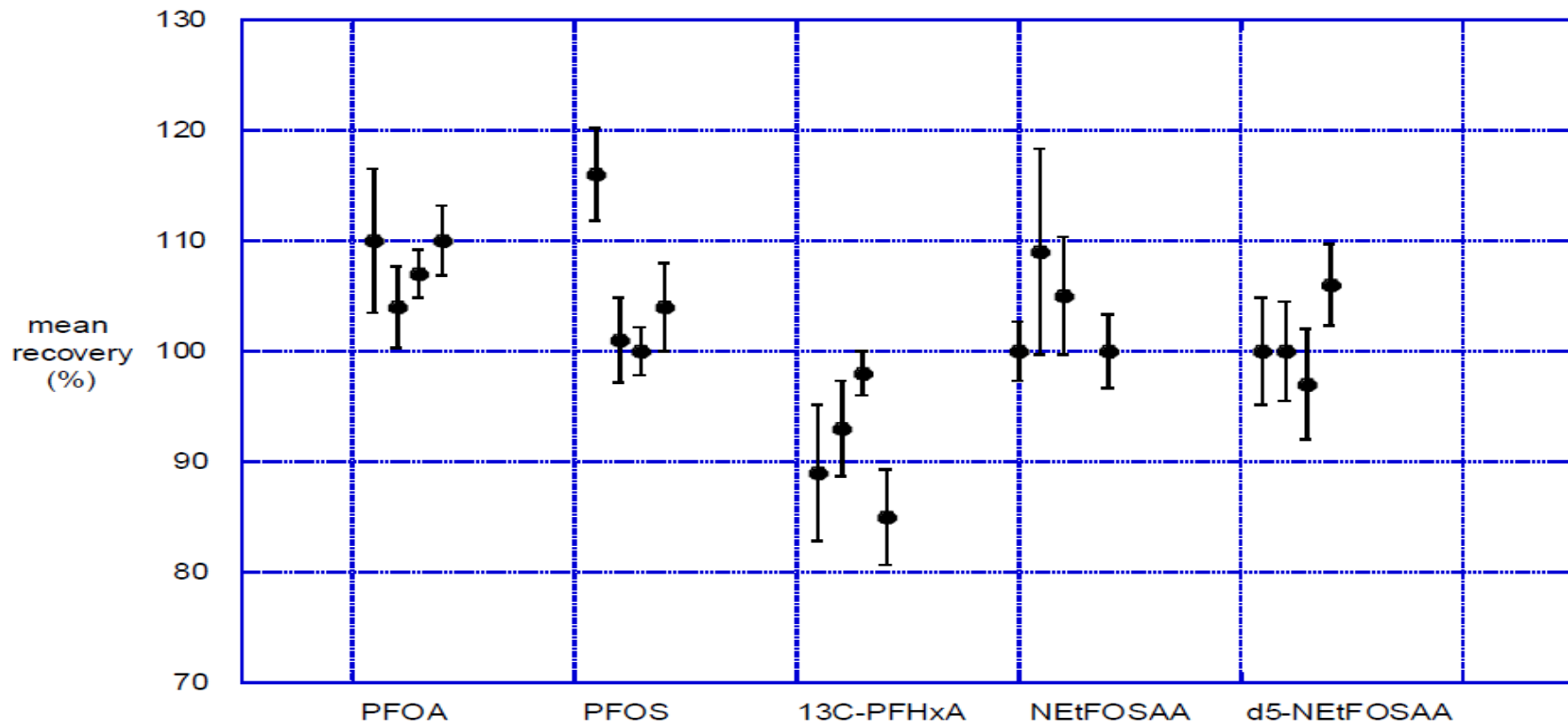
## LC/MS metod



## Najčešće u upotrebi EPA 537 metoda

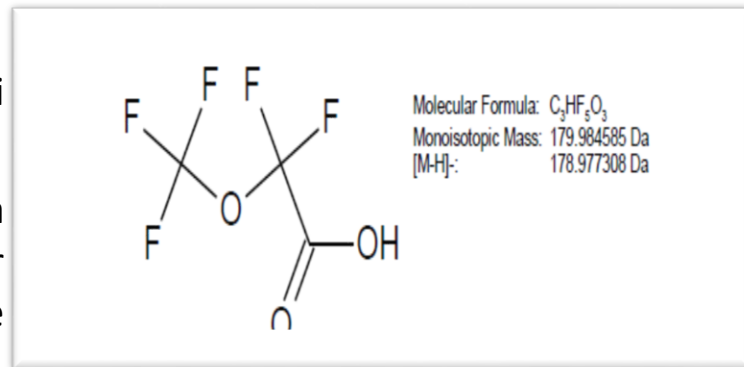


# Tačnost metode



## Non-target/Skrining metoda analize

- Identifikacija nepoznatih jedinjenja primenom masene spektrometrije visoke rezolucije (HRMS) na osnovu pikova u hromatogramu.
- Inicijalno, maseni spektrometar dodeljuje masu za svaki uočeni pik, na primer 179,9846 Daltona (Da)
- Softver zatim izračunava tačan broj i vrstu atoma potrebnih da bi se postigla ta izmerena masa, na primer  $C_3HF_5O_3$  (potreban je ovaj broj i vrsta atoma da bi se dobila ta molekulska masa)
- Upotreba softvera i fragmentacija omogućavaju određivanje najverovatnije strukture:
- Uz utvrđivanje mase, formule i strukture, identifikacija se može potvrditi pretraživanjem u bazi podataka poznatih jedinjenja, primer CAS broj 674-13-5
- Identifikaciju dalje potvrditi na osnovu komercijalno dostupnih standarda ukoliko je moguće, target analiza.



# Surogat analize - Prekursori

- **Metode za analizu prekursora**

- Priprema uzoraka SPE, analiza by GC/MS/MS

- **Analiti od interesa:**

- Fluorotelomer alkoholi (FTOHs)- 4:2, 6:2, 8:2, 7:2s, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 10:1, i 11:1

- Fluorotelomer monomeri- 6:2 Fluorotelomer Akrilat (6:2 FTAc), 6:2 Fluorotelomer Metaakrilat (6:2 FTMAc), 8:2 FTAc, 8:2 FTMac, 10:2 FTAc, and 10:2 FTMac

- Perfluoro-1-oktansulfonamid-etanol (FOSE)- 2-N-etilFOSE (N-EtFOSE) i 2-NMetilFOSE (N-MeFOSE)

- Surogat standardi- 8:2 MFTOH i d7-MeFOSE

- **Kvantitacija – 2 SRMS i evaluacija jonskih odnosa**

## Analiza ukupnih oksidirajućih prekursora (TOP)

- Razvijena od strane istraživača *Houtz and Sedlak, 2012.*
- Nepostoje standardne metode analize
- Nema EPA metode
- Količina prekursora može se proceniti na osnovu razlike C2 – C1
- Metoda ne identifikuje pojedinačna jedinjenja prekursora



Measure PFAA  
concentration (C1)



Persulfate  
Hydroxide  
Heat  
6 hrs



Measure PFAA  
concentration (C2)

# PFOS uklanjanje tokom tretmana vode za piće

Treatment	% uklanjanja
Conventional Treatment	0
Low Pressure Membranes	do 23
Biological Treatment (inc. slow sand)	Do 15
Disinfection - Chloramines	0

Tretman	% uklanjanja
Anjonske smole	90-99
Membrane pod visokim pritiskom	93-99
PAC	10-97
GAC	89-98

Tretman	% uklanjanja
Permaganat	Do 53
Vodonik-peroksid	Do 2
Ozon	Do 7
UV-TiO	Do 15
UV-ozon	0
Ozon-peroksid	9

**PAC doza**

**50% uklanjanja 16 mg/l**

**90% uklanjanja >50 mg/l**

# PFOA uklanjanje

Tretman	% uklanjanja
Konvencionalni tretmani	0
Membrane pod niskom pritiskom	2-56
UV dezinfekcija	0 do 90

Treatment	% uklanjanja
UV-peroksid	11-35
UV-gvožđe	<5
UV-persulfat	5-87
UV-perjodat	9-87

Tretman	% uklanjanja
Anjonske smole	73-95
Membrane pod visokim pritiskom	>98
PAC	20-88
GAC	>99

PAC doza  
 50% uklanjanja 28 mg/l  
 90% uklanjanja >50 mg/l



**HVALA NA PAŽNJI!**