

Zanieczyszczenie związkami per- i polifluoroalkilowymi (PFAS) wód naturalnych oraz wody przeznaczonej do picia

Contamination with per- and polyfluoroalkyl compounds (PFAS) in natural waters and drinking water

MAŁGORZATA KRYŁÓW

DOI 10.36119/15.2022.10.7

Dyrektywa UE 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia wprowadza limity stężeń substancji organicznych, które nie są uwzględnione w obecnie obowiązującym Rozporządzeniu Ministra Zdrowia (poz. 2294 z dnia 7 grudnia 2017 r.) w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia. Nowymi substancjami, które zostały uwzględnione w Dyrektywie są między innymi związki per- i polifluoroalkilowe (PFAS). Związki te charakteryzują się wysoką toksycznością, immunosupresyjnością oraz są rozpowszechnione w środowisku naturalnym.

W pracy przedstawiono przegląd obecnej wiedzy dotyczącej zawartości PFAS w wodach powierzchniowych i podziemnych. Kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS) i kwas perfluorooktanowy (PFOA) zostały zamieszczone w załączniku B Konwencji Sztokholmskiej, w wyniku czego została ograniczona ich produkcja oraz ich zastosowanie. W produktach przemysłowych zaczęto wykorzystywać krótkołańcuchowe PFAS, takie jak kwas perfluorobutanowy (PFBA) i kwas perfluorobutanosulfonowy (PFBS). Podobną zmianę zauważono w profilu wykrywanych w środowisku wodnym PFAS. W artykule zamieszczono krótki przegląd efektywności usuwania tych związków w procesach stosowanych w uzdatnianiu wody na cele wody przeznaczonej do spożycia.

Słowa kluczowe: PFAS, PFOS, PFOA, wody powierzchniowe, woda do picia

EU 2020/2184 Directive of December 16, 2020 on the quality of water intended for drinking introduces limits on concentrations of organic substances, which are not included in the current Ordinance of the Minister of Health (item 2294 of December 7, 2017) on the quality of water intended for drinking. The new substances included in the Directive are per- and polyfluoroalkyl compounds (PFAS). These compounds are highly toxic, immunosuppressive and widespread in the natural environment.

The paper presents an overview of the current knowledge on the PFAS content in surface and ground waters. Perfluoro-octanesulfonic acid (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) have been included in Annex B of the Stockholm Convention, which has resulted in a restriction of their production and use. Short-chain PFASs such as perfluorobutanoic acid (PFBA) and perfluorobutanesulfonic acid (PFBS) have begun to be used in industrial products. A similar change was noticed in the profile of PFAS detected in the aquatic environment. The article presents also a brief review of these compounds removal effectiveness in water treatment processes for drinking waters.

Keywords: PFAS, PFOS, PFOA, surface waters, drinking water

Wprowadzenie

Od lat 50-tych ubiegłego wieku substancje per- i polifluoroalkilowe (PFAS) są używane jako substancje pomocnicze do produkcji: fluoropolimerów (np. teflonu), farb, klejów, pianek przeciwpożarowych, powłok odpornych na tłuszcz oraz środków powierzchniowo czynnych [1-4]. Substancje per i polifluoroalkilowe stosowane są zarówno w produktach przemysłowych jak i w produktach użytku domo-

wego, takich jak: szkło, papier, odzież, artykuły z tworzyw sztucznych, naczynia kuchenne, elektronika lub produkty higieny osobistej [5]. Szerokie spektrum zastosowania tych substancji związane jest z ich właściwościami wynikającymi z wysokoenergetycznego wiązania węgiel-fluor. PFAS charakteryzują się niską reaktywnością chemiczną, dużą stabilnością termiczną, hydrofobowością, lipofobowością, słabą sorpcją oraz wysokim potencjałem bioakumulacyjnym [1,4,6,7].

Właściwości fizykochemiczne PFAS i powszechne zastosowanie są przyczyną obecności tych związków w środowisku naturalnym. Większość związków per i polifluoroalkilowych jest estrogenna, toksyczna oraz wykazuje właściwości cytotoksyczne. Najlepiej zbadanymi i opisanymi związkami z grupy PFAS są perfluorooktanosulfonian (PFOS) i kwas perfluorooktanowy (PFOA) [8-11].

Monitoring i eliminacja z środowiska związków z grupy PFAS stały się

dr inż. Małgorzata KryłóW, <https://orcid.org/0000-0003-2528-7266> – Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Energetyki, Katedra Technologii Środowiskowych. Adres do korespondencji/ Corresponding author: malgorzata.krylow@pk.edu.pl

w ostatnich latach jednym z najważniejszych wyzwań inżynierii środowiska.

Wpływ związków per- i polifluoroalkilowych na zdrowie człowieka

Związki PFAS zidentyfikowano w powietrzu, wodzie i glebie oraz wykryto je w tkankach ludzi i zwierząt na całym świecie. Obecność tych związków stwierdzono w organizmach prawie wszystkich mieszkańców Stanów Zjednoczonych, Europy i innych krajów [5, 12]. Główne źródła narażenia ludzi na substancje PFAS to: skażona żywność, woda, powietrze, produkty gospodarstwa domowego, kurz itp. [4,13-16].

Przeprowadzone badania toksykokinetyczne związków per- i polifluoroalkilowych wykazały, że substancje te po wchłonięciu są rozprowadzane wraz z krwioobiegiem po całym organizmie człowieka i zwierząt [5,17]. Badania toksykologiczne (in vitro i in vivo) oraz epidemiologiczne wykazały szeroki zakres niekorzystnych skutków zdrowotnych u ludzi i zwierząt narażonych na kontakt z związkami per- i polifluoroalkilowymi. Stwierdzono, że PFAS są przyczyną: wzrostu poziomu cholesterolu i enzymów wątrobowych, zwiększoną częstością występowania raka nerek i jąder, chorób wątroby, obniżoną płodnością, problemami z tarczycą, zmianami w funkcjonowaniu hormonów, zaburzeniami metabolizmu lipidów, zmianami w układzie odpornościowym oraz niekorzystnych skutków rozwojowych [5,16,18-21]. Badania prowadzone w USA i Szwecji wykazały, że substancje perfluoroalkilowe odpowiadają za wcześniejsze dojrzewanie płciowe dziewcząt i wcześniejsze pojawienie się menopauzy u kobiet; co jest efektem zmniejszenia się poziomu estradiolu wraz ze zwiększeniem stężenia PFOS w surowicy [22, 23]. W 2006 roku Naukowa Rada Doradcza USEPA zaleciła uznanie PFOA za prawdopodobny czynnik rakotwórczy dla ludzi [24].

Jednym z najlepiej zbadanych ujemnych skutków zdrowotnych PFAS jest ich wpływ na układ odpornościowy. Substancje te są środkami immunotoksycznymi, a dokładniej – immunosupresyjnymi (zmniejszają oporność, także poszczepienną). Amerykańska Agencja ds. Substancji Toksycznych i Rejestru Chorób (ATSDR) zidentyfikowała PFOA, PFOS, kwas perfluoroheksanosulfonowy (PFHxS) i kwas perfluorodekanowy (PFDeA) jako substancje immunosupresyjne [5,20,21]. Niewielka liczba związków z grupy per i polifluoroalkilowych została dokładnie

przebadana pod kątem ich wpływu na układ odpornościowy, a te które zostały przebadane stanowią duże zagrożenie dla układu odpornościowego zwłaszcza u matych dzieci (w okresie, kiedy kształtuje się ich odporność) [5,25-29].

Normy obecnie obowiązujące (dyrektywa w sprawie wody przeznaczonej do spożycia)

Wszegobecność w środowisku naturalnym związków z grupy PFAS związana jest z ich dużą trwałością. Część substancji z tej grupy, które charakteryzują się dużą lotnością, mogą być przenoszone na dalekie odległości od źródła emisji [7]. Związki te nie ulegają rozkładowi w warunkach naturalnych lub proces ich degradacji jest bardzo powolny, dlatego PFAS są określane jako „wieczne chemikalia” [5]. W 2006 roku PFOS został umieszczony na liście „Chemicals for Priority Action” przez Konwencję dla Ochrony Środowiska Wodnego Północno-Wschodniego Atlantyku (OSPAR) [18,24,29]. W 2009 roku kwas perfluorooktanosulfonowy i jego sole, perfluorosulfonian fluoru oraz kwas perfluorooktanowy zostały włączone do Załącznika B Konwencji Sztokholmskiej w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych [5,27,30]. Zawarte regulacje prawne w rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1021 z dnia 20 czerwca 2019 r. dotyczące trwałych zanieczyszczeń organicznych, zaliczyły PFOS, jego sole i pochodne oraz PFOA, jego sole i pochodne do listy Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych - TZO (ang.: Persistent Organic Pollutants - POPs), wpisując je na listę w załączniku I. W załączniku zamieszczono substancje, których wytwarzanie, wprowadzanie do obrotu i stosowanie są zakazane w Unii Europejskiej [31,32]. PFOS uznawany jest jako substancja priorytetowa w ramach Ramowej Dyrektywy Wodnej oraz została ustalona środowiskowa norma jakości dla tego związku w wodach powierzchniowych na poziomie 0,65 ng/l dla wód śródlądowych, i 0,13 ng/l dla morskich [30,33].

Wybrane substancje PFAS, w tym kwasy perfluoroalkilokarboksylowe (PFCA, C4-C9) i perfluoroalkanosulfoniany (PFSA, C4, C6, C8) zostały włączone do ogólnokrajowych programów monitorowania wody do picia w USA i Kanadzie. W 2018 roku Kanadyjski Departament Zdrowia zaproponował dopuszczalne maksymalne stężenia (MACs) PFAS w wodzie do picia na poziomie: dla PFOA 0,2 µg/l, dla PFOS 0,6 µg/l oraz stężenia w wodzie do picia dla dziewięciu

innych substancji z grupy PFAS np.: perfluorobutanianu (PFBA) – 30 µg/l, perfluorononanianu (PFNA) – 0,02 µg/l [34].

W 2002 w USA w stanie Zachodnia Wirginia pierwszy raz zostało podane maksymalne stężenie PFOA w wodzie do picia i wynosiło 150 µg/L PFOA [24]. W Stanach Zjednoczonych nie ma (do 2022 r.) obowiązujących na szczeblu krajowym norm dotyczących jakości wody do picia, w których określone są limity dotyczące związków PFAS, jednak w 2016 roku amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (EPA) podała, że zalecane dopuszczalne stężenie w wodzie do picia wynosi 70 ng/l dla perfluorooktanosulfonianu (PFOS) i 15 ng/l dla kwasu perfluorooktanowego (PFOA) [35]. Na terenach poszczególnych stanów obowiązują normy ustanowione przez odpowiednie władze stanowe np. w Kalifornii dla 13 ng/l (PFOS) i 14 ng/l (PFOA), w Massachusetts 70 ng/l dla sumy PFAS (PFOA, PFOS, PFHxS, PFNA i PFHpA), w Michigan - 70 ng/l dla sumy PFOS i PFOA [5,24].

W 2006 roku Dania, Szwecja, Australia, Niemcy i Włochy zaproponowały regulacje dotyczące zawartości substancji PFAS w wodzie do picia, wraz z rozwojem wiedzy o negatywnym wpływie tych związków na zdrowie ludzkie, dopuszczalne poziomy ulegają zmniejszeniu [24]. W Niemczech Ministerstwo Zdrowia wprowadziło, że zalecany poziom dla sumy stężenia PFOS i PFOA w wodzie do picia wynosi 100 ng/l [36]. W 2014 roku Włoski Narodowy Instytut Zdrowia zaproponował, że stężenie w wodzie do picia PFOA nie powinno przekroczyć poziomu 500 ng/l, a PFOS 30 ng/l [36]. W 2016 roku Krajowa Agencja Żywności w Szwecji ustaliła zalecany poziom stężenia PFAS w wodzie do picia na poziomie 90 ng/l dla sumy 11 PFAS (PFOA + PFOS + PFNA + PFHpA + PFDA + PFBS + 6:2FTS + PFBA + PFPeA + PFHxA) [37].

W grudniu 2020 r. Unia Europejska podjęła decyzję o włączeniu wartości granicznych PFAS do nowej dyrektywy 2020/2184 w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Wprowadzone zostały limity na poziomie: dla PFAS – 0,50 µg/l („PFAS ogółem” - oznacza całkowitą zawartość wszystkich substancji per- i polifluoroalkilowych) i dla sumy PFAS – 0,10 µg/l (suma PFAS obejmuje sumę 20 związków, między innymi PFOS i PFOA). Wartości te mają obowiązywać we wszystkich krajach UE, kiedy dyrektywa zostanie wdrożona do krajowych przepisów dotyczących wody do picia, jednak nie później niż do 12 stycznia 2026 roku w przypadku PFAS [38].

Zawartość PFAS w wodach powierzchniowych i podziemnych

Źródłami zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych związkami per i polifluoroalkilowymi są między innymi obiekty takie, jak: poligony przeciwpożarowe, bazy wojskowe i lotniska, składowiska odpadów komunalnych oraz oczyszczalnie ścieków [4, 39-41]. Związki te w postaci kwasów, anionów oraz soli amonowych są uwalniane do środowiska wodnego w wyniku emisji bezpośredniej (np. z ściekami przemysłowymi [42]), lub jako produkty reakcji atmosferycznych lub biologicznych transformacji jakim ulegają ich prekursorzy [11,43]. PFAS wykryto w wodach powierzchniowych (rzek, jezior, mórz) [4, 44-47], podziemnych, deszczu i śniegu na całym świecie [47]. Związkami najczęściej wykrywanymi są perfluorooktanosulfonian i kwas perfluorooktanowy. W tabeli nr 1 przedstawiono stężenia PFOS i PFOA w wodach powierzchniowych i podziemnych jakie wykryto w wybranych krajach z całego świata.

Najwyższe stężenie perfluorooktanosulfonianu wykryto w Japonii i wynosiło 230 ng/l w wodzie powierzchniowej [48], a w wodzie podziemnej poziom najwyższego stężenia wynosił 250 ng/l w USA [49]. Najwyższe stężenie kwasu perfluorooktanowego wynosiło 287 ng/l w wodach powierzchniowych w Stanach Zjednoczonych [49], a w wodzie podziemnej w Japonii i wynosiło 1500 ng/l [48].

W Polsce monitoring jakości wód prowadzony przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska obejmuje tylko PFOS i wykonywany jest zaledwie dla kilku miejsc pomiarowych. Do 2016 roku zgodnie z prawodawstwem europejskim monitorowanie PFOS i PFOA w wodach naturalnych nie było obowiązkowe, dlatego brakuje kompleksowych danych zawartości tych związków w wodach powierzchniowych i podziemnych znajdujących się na terenie Unii Europejskiej. W tabeli nr 2 przedstawiono zawartość w perfluorooktanosulfonianu i kwasu perfluorooktanowego w wybranych rzekach Europy.

Jednym z głównych mikrozanieczyszczeń przemysłowych w rzekach europejskich jest perfluorooktanian [45,56]. Największe stężenie tego związku oznaczono w rzece Ren w Niemczech na poziomie 260 ng/l [61,62] i rzece Pad w północnych Włoszech około 200 ng/l PFOA [45,60]. PFOA zidentyfikowano w większości dużych rzek Europy między innymi: Dunaju w Austrii, Skaldzie w Belgii i Holandii, Rodanie we Francji, Tamizie w Wielkiej Brytanii. W Odrze i Wiśle stę-

Tabela 1. Zawartość PFOS i PFOA w wodach powierzchniowych i podziemnych w świecie
Table 1. PFOS and PFOA concentrations in surface and groundwater worldwide.

Kraj	PFOS (ng/l)	PFOA (ng/l)	Rodzaj wody	Literatura
USA (2006)	127	287	powierzchniowa	[49]
USA (2020)	58,3	32,1	powierzchniowa	[49]
USA	3,4 – 250	1,4 – 1500	podziemna	[50]
Canada	nw – 190	nw – 59	powierzchniowa	[51], [52]
Chiny	12,05 – 127,6	30,95 – 216,4	powierzchniowa	[53]
Japonia	0,28 – 133	0,42 – 60	podziemne (okolice Toyko)	[54]
Japonia (2010)	nw – 230	0,19 – 23	powierzchniowa (północna Japonia)	[48]
Japonia (2016)	nw – 14	0,26 – 21,0	powierzchniowa (północna Japonia)	[48]
Szwecja	nw – 6,9	nw – 4,2	powierzchniowe	[55]
Francja	nw – 97	nw – 116	powierzchniowa	[45],[56-58]
Niemcy	nw – 125	nw – 260	powierzchniowa	[47]
Polska	–	3 – 3,8	powierzchniowa	[45]
Polska	nw – 0,377	–	powierzchniowa	[59]
Australia	6,5 – 45	1,1 – 14	powierzchniowa	[52]

nw – nie wykryto

Tabela 2. Zawartość PFOS i PFOA w wybranych rzekach Europy
Table 2. PFOS and PFOA concentrations in selected rivers of Europe.

Rzeka	PFOS (ng/l)	PFOA (ng/l)	Literatura
Pad	nw – 10	17 – 00	[45], [60]
Dunaj	nw – 26,2	nw-45	[45],[56]
Sekwana	9 – 97	1,1 – 18,0	[45],[56],[57]
Rodan	1,5 – 4,9	2,5 – 116	[56],[58]
łaba	0,3 – 7,9	0,8 – 9,0	[61],[62]
Ren	nw – 125	nw – 260	[45],[47]
Wiśła	–	3	[45],
Odra	–	3,8	[45]
Tamiza	–	23	[45]
Severn	238	–	[56]
Skalda	110 – 154	73 – 88	[56]
Krka	1371	–	[56]
Głatt	3,7 – 20	3,7 – 12	[30],[63]

nw – nie wykryto

żenie tego związku oznaczono na poziomie 3 i 3,8 ng/l [45]. W rzece Krka w Słowenii zidentyfikowano najwyższe stężenie PFOS, które wynosiło 1371 ng/l. Stosunkowo wysoki poziom zanieczyszczenia tym związkiem stwierdzono w rzekach: Skaldzie w Belgii i Holandii, Sekwanie we Francji, Severnie w Wielkiej Brytanii, Renie w Niemczech [45,56,61]. Uważa się, że największym źródłem emisji związków PFOS i PFOA do wód dużych rzek europejskich są oczyszczalnie ścieków komunalnych [30,63].

Poziomy stężenia sumy PFAS w wodach powierzchniowych i podziemnych są stabilne lub ulegają niewielkiemu zwiększeniu. Zmianę zauważono natomiast w udziale poszczególnych związków w ogólnej sumie tych substancji. Zmniejszyła się również wielkość stężenia PFOS i PFOA, co związane jest ze stopniowym wycyfowaniem tych związków z produkcji i użycia. W ostatnich latach w środowisku wodnym zaczęto wykrywać nowe rodzaje związków per- i polifluoroalkilowych, nie tylko krótkołańcuchowych pochodzących z degradacji długołańcuchowych, ale również nowe substancje

anionowe, kationowe i zwitterjonowe. Obecność tych związków w środowisku naturalnym związana jest z ich stosowaniem w produktach przemysłowych [2,4,51,64,65]. Związki perfluoroalkilowe o bardzo krótkich łańcuchach (C2–C3) zidentyfikowano w osadach i wodach powierzchniowych [66] oraz zauważono ich wysoki udział w sumie wszystkich substancji PFAS w próbkach wody deszczowej mogący wynosić ponad 40% [4,51,67]. Nowe PFAS, które ostatnio zostały zidentyfikowane w środowisku wodnym to np.; sulfonian perfluoroetylocykloheksanu (PFECHS) [67,68], perfluorobutanosulfonamid (FBSA, C4) [70] i perfluoroheksanosulfonamid (FHxSA, C6) [70].

Zawartość PFAS w wodzie do picia

Jednym z najważniejszych źródeł narażenia ludzi na substancje per i polifluoroalkilowe oprócz powietrza i żywności jest woda do picia. Analiza wskaźnika „sumy PFAS” jest niemożliwa, ponieważ skład związków wchodzących w zakres tego wskaźnika jest inny w zależności od zakresu prowadzonych badań. Wskaźnik

Tabela 3: Zawartość PFOS i PFAS w wodzie do picia na świecie
Table 3: PFOS and PFAS concentrations in drinking water worldwide

Kraj	PFOS (ng/l)	PFOA (ng/l)	ΣPFAS (ng/l)	Literatur
Woda z kranu				
Chiny	nw – 186,00	nw – 467,95	0,1 – 502,9	[24]
USA	<1 – 57	<5 – 30,30		[50]
Japonia	0,20 – 22,0	2,3 – 84,0	0,72 – 95,0	[71]
Szwecja	0,2 – 8000	2,5 – 116	5 – 10380	[22]
Australia	nw – 16,0	0,0 – 9,7		[72]
Canada	0,4 – 4,1	0,7 – 4,9	5-3 – 14,0	[4]
Holandia	nw – 0,33	nw – 11	0,56- 47	[73]
Polska	0,098 – 0,689	0 – 0,097		[74]
Woda butelkowa				
Ivory Coast, Chiny, Kanada, Mexico, Burkina Faso	nw – 0,67	nw – 3,0	nw – 5.1	[4]
Polska	0,007 – 0,010	0,006 – 0,018	0,021 – 0,058	[74]
Japonia	0,015 – 0,025	nw – 0,005	0,018 – 0,049	[74]

nw – nie wykryto

ten różni się zarówno liczbą związków jakie są sumowane, jak również rodzajami związków wchodzących w jego skład (jakie są identyfikowane w czasie prowadzonych badań). Brak jednolitych regulacji prawnych dotyczących zawartości tych związków w wodzie do picia jest jedną z przyczyn tego stanu.

Najwyższe stężenie w wodzie substancji per i polifluoroalkilowych wykryte w 2013 r. w Szwecji wynosiło 10000 ng/l. Tak wysokie zanieczyszczenie wody wodociągowej było efektem skażenia wód gruntowych przez wieloletnie (od połowy lat 80 ubiegłego wieku) ćwiczenia przeciwpożarowe prowadzone na pobliskich lotniskach wojskowym i cywilnym [22]. Chiny są obecnie jednym z największych producentów i konsumentów PFAS (PFOS i PFOA) na świecie. Efektem rosnącej produkcji PFAS w tym kraju jest zwiększona ich emisja do środowiska i związane z tym zanieczyszczenia wód gruntowych i powierzchniowych, a także w efekcie tego skażenia wody do picia. W wodzie wodociągowej w kilku chińskich miastach w dorzeczu rzeki Jangcy zostały wykryte wysokie stężenia PFOA i PFOS dochodzące nawet do 186 ng/l dla PFOS i 467 ng/l dla PFOA [24].

Metody usuwania PFAS z wody

Oczyszczanie związków per i polifluoroalkilowych jest trudne ze względu na ich różne właściwości fizykochemiczne. W skład tej grupy wchodzić związki rozpuszczalne i nierozpuszczalne w wodzie krótko- i długotańczuchowe. Usuwanie PFAS w konwencjonalnych procesach koagulacji/flokulacji/sedymentacji jest nieskuteczne ze względu na ich wysoką hydrofilowość i bardzo niski poziom ich stężenia w wodzie surowej (poniżej 1mg/l). W 2010 roku wykryto PFOA i PFOS w ponad 90% próbek uzdatnionej

wody pobranych z zakładów uzdatniania wody w zlewni rzeki Detroit. Obserwowane stężenia w dopływie i odpływie w większości badanych zakładów były na tym samym poziomie, a nawet w odpływie na wyższym [75,76]. Zwiększenie się poziomu stężenia PFAS w wodzie uzdatnionej może być efektem wymywania tych substancji z elementów urządzeń do oczyszczania wody pokrytych teflonem [75] lub ich desorpcją z filtrów węglowych używanych przez długi czas bez reaktywacji [76,77].

W badaniach prowadzonych w Japonii nie stwierdzono różnic w stężeniach PFAS między próbkami wody surowej a odciekami z osadnika wstępnego i wody uzdatnionej pobranymi z dwóch zakładów uzdatnia wody w Kansai [76,77]. W badaniach laboratoryjnych prowadzonych nad usuwaniem PFOA i PFOS w procesie koagulacji stwierdzono efektywność tego procesu mniejszą niż 35% [76, 79]. W 2014 roku Bao i współpracownicy [7] uzyskali w badaniach laboratoryjnych ponad 90% usuwania PFOS i PFOA z wody stosując proces koagulacji wspomaganą sproszkowanym węglem aktywnym (PAC). Zaproponowana technologia nie bardzo da się zaimplementować do uzdatniania wody przeznaczonej do spożycia, ponieważ badania były prowadzone z początkowym stężeniem PFAS wynoszącym 1mg/l, czyli ponad 1000 razy większym niż w wodach uzdatnianych. Najwyższą efektywność uzyskano prowadząc proces koagulacji w pH = 4 [7].

PFOS i PFOA są odporne na utlenianie, ze względu na obecność w ich łańcuchach fluoru, który jest odporny na ten proces. Obecność wiązania C-F wraz z grupami funkcyjnymi -COOH i -SO₃H wskazuje, że związki te będą prawdopodobnie odporne na utlenianie, nawet przez chlor, ozon i rodniki hydroksylowe. Większość substancji per- i polifluoroalki-

lowych nie ulega procesom utleniania ani zaawansowanym procesom utleniania (AOP), jakie stosuje się w konwencjonalnych zakładach uzdatniania wody. Wykazano, że PFAS są odporne na procesy chlorowania i ozonowania. W czasie utleniania mogą powstawać PFOS i PFOA z degradacji prekursorów (są to związki polifluorowe) i w efekcie w wodzie uzdatnionej wzrosnie ich stężenie. Napromienianie UV w powszechnie stosowanych dawkach w czasie procesu dezynfekcji oraz nawet w wyższych dawkach jakie stosowane są w procesach AOP (do usuwania zanieczyszczeń) jest nieskuteczne [75,76].

Nie zauważono efektywnego usuwania PFAS podczas szybkiej, jak również powolnej filtracji przez złoża piaskowe [76].

Granulowany węgiel aktywny (GAC) zastosowano do usuwania PFAS w kilku instalacjach znajdujących się w zakładach uzdatniania wody w Osace, a uzyskana efektywność usuwania PFOS i PFOA była w granicach 69 - 100%. Najlepsze efekty zaobserwowano przy użyciu nowych filtrów GAC, albo jeżeli czas pracy złoża był krótszy niż dziewięć miesięcy [75,76]. Na podstawie badań stwierdzono, że PFAS o dłuższym łańcuchu są lepiej sorbowane w porównaniu do związków o krótszych łańcuchach. Wydajność GAC jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia naturalnej materii organicznej (NOM). Wyższe stężenie NOM w wodzie surowej skutkuje koniecznością częstszej reaktywacji złoża węglowego. Zawartość długotańczuchowych PFAS i naturalnej materii organicznej może nie tylko wpływać na sorpcję krótkotańczuchowych PFAS, ale również może prowadzić do desorpcji i uwalniania wcześniej wychwyconych krótkotańczuchowych PFAS z złoża GAC [76,80-84].

W badaniach w skali laboratoryjnej prowadzonych z użyciem sproszkowanego węgla aktywnego (PAC) do usuwania PFAS z wody uzyskano efektywność na poziomie 60 - 90%. Woda surowa charakteryzowała się niskimi stężeniami PFAS oraz zawierała naturalną materię organiczną, należy podkreślić że w tych badaniach wysoką skuteczność usuwania PFAS uzyskano przy krótkim czasie kontaktu wody z PAC [76, 84-86].

Żywice jonowymiennie i niejonowymiennie mogą być przydatne do usuwania PFAS, jednak nie są powszechnie stosowane w konwencjonalnych zakładach uzdatniania wody do picia. Obecnie prowadzone badania skoncentrowane są głównie nad rodzajem stosowanych żywic i nad czynnikami wpływającymi na proces np.: konkurujące aniony, NOM itp.

W badaniach laboratoryjnych prowadzonych z zastosowaniem procesu odwróconej osmozy z użyciem membrany nano-filtracyjnej (NF) otrzymano wysoki stopień usuwania długotańcuchowych PFAS z wody. Niektóre membrany NF są nieskuteczne dla krótkotańcuchowych lub obojętnych PFAS. Duży problem może stanowić utylizacja koncentratu z odwróconej osmozy, który będzie zawierał wysokie stężenia PFAS [7].

Podsumowanie

Źródłami zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych związkami per i polifluoroalkilowymi (PFAS) są nie tylko zakłady przemysłowe, składowiska odpadów komunalnych, oczyszczalnie ścieków, ale również poligony straży pożarnej, bazy wojskowe i lotniska. Od 2016 roku w wyniku wycofywania z produkcji i użycia długotańcuchowych PFAS zaczęto stosować nowe rodzaje tych związków. Nowe PFAS coraz częściej są wykrywane w środowisku naturalnym. Sumaryczne stężenie PFAS w środowisku wodnym nie uległo zmianie, ale zmienił się profil identyfikowanych związków. Zauważono zwiększenie się udziału krótkotańcuchowych związków i pojawienie się substancji anionowych, kationowych oraz zwitterjonowych. Istnieje zatem potrzeba opracowania zintegrowanej analizy starych i nowo zidentyfikowanych PFAS w celu oceny ryzyka związanego z narażeniem ludzi na PFAS przez spożycie wody. W związku z tym niezbędne jest monitorowanie w środowisku wodnym nie tylko krótkotańcuchowych i długotańcuchowych PFAS (np. PFAA), ale również nowo zidentyfikowanych substancji i związków opartych na fluorotelomerach, które mogą być prekursorami PFOS i PFOA. Zintegrowana ocena starych i nowo zidentyfikowanych PFAS jest potrzebna do oceny ryzyka związanego z narażeniem ludzi na te substancje w czasie spożycia wody do picia.

Konwencjonalne procesy oczyszczania wody: koagulacji/flokulacji/sedymtacji, jak również utlenianie i AOP są nieskuteczne do usuwania PFAS z wody. Wysoką skuteczność usuwania PFOS i PFOA uzyskano w badaniach laboratoryjnych, w których zastosowano procesy fizykochemiczne, takie jak: adsorpcja, filtracja membranowa i sonochemia.

LITERATURA

- [1] Buck R.C., Franklin J., Berger U., Conder J.M., Cousins I.T., de Voogt P., 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* Vol. 7, No 4, pp. 513–541
- [2] Backe, W.J., Day, T.C., Field, J.A., 2013. Zwitterionic, cationic, and anionic fluorinated chemicals in aqueous film forming foam formulations and groundwater from U.S. military bases by nonaqueous large-volume injection HPLC-MS/MS. *Environ. Sci. Technol.* 47, 5226–5234.
- [3] Schaidler, L.A., Balan, S.A., Blum, A., Andrews, D.Q., Strynar, M.J., Dickinson, M.E., Lunderberg, D.M., Lang, J.R., Peaslee, G.F., (2017) Fluorinated compounds in U.S. fast food packaging. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 4, 105–111
- [4] Kaboré H.A, Duy S.V., Munoz G., Méité L., Desrosiers M., Liu J., Sory T.K., Sauvé S., (2018) Worldwide drinking water occurrence and levels of newly-identified perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, *Science of The Total Environment*, vol. 616–617, 1089–1100
- [5] Kwiatkowski C.F., Andrews D.Q., Birnbaum L.S., Bruton T.A., DeWitt J.C., Knappe D.R.U., Maffini M.V., Miller M.F., Pelch K.E., Reade A., Soehl A., Trier X., Venier M., Wagner C.C., Wang Z., BlumA., (2020), Scientific Basis for Managing PFAS as a Chemical Class, *Environmental Science & Technology Letters*, vol 7, No (8), 532–543
- [6] Kissa E. 2001. Fluorinated surfactants and repellents (2nd edition revised and expanded) (Surfactant science series 97). New York (NY): Marcel Dekker. 640 p
- [7] Bao Y., Niu J., Xu Z., Gao D., Shi J., Sun X., Huang Q., (2014) Removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from water by coagulation: Mechanisms and influencing factors, *Journal of Colloid and Interface Science* 434, 59–64
- [8] Rand A.A., Mabury S.A. (2011) Perfluorinated carboxylic acids in directly fluorinated high-density polyethylene material. *Environ Sci Technol.* 1;45(19):8053–8059. doi: 10.1021/es1043968.
- [9] Rand A.A., Mabury S.A. (2012) In Vitro Interactions of Biological Nucleophiles with Fluorotelomer Unsaturated Acids and Aldehydes: Fate and Consequences, *Environ Sci Technol.* 46, (13), 7398–7406, DOI: 10.1021/es3008485
- [10] Rand A.A., Rooney J.P., Butt C.M., Meyer J.N., Mabury S.A. (2014) Cellular Toxicity Associated with Exposure to Perfluorinated Carboxylates (PFCAs) and Their Metabolic Precursors, *Chemical Research in Toxicology*, 27, (1), 42–50, DOI: 10.1021/tx400317p
- [11] Zhang W., Pang S., Ziqiu Lin Z., Mishra S., Bhatt P., Chen S. (2021) Biotransformation of perfluoroalkyl acid precursors from various environmental systems: advances and perspectives, *Environmental Pollution*, 272, 115908, doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115908
- [12] Bjerregaard-Olesen, C.; Bossi, R.; Liew, Z.; Long, M.; Bech, B. H.; Olsen, J.; Henriksen, T. B.; Berg, V.; Nost, T. H.; Zhang, J. J.; Odland, J. O.; Bonefeld-Jorgensen, E. C. Maternal serum concentrations of perfluoroalkyl acids in five international birth cohorts. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 2017, 220, 86–93.
- [13] Fromme, H., Tittlemier, S.A., Völkel, W., Wilhelm, M., Twardella, D., (2009) Perfluorinated compounds? Exposure assessment for the general population in western countries. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 212, 239–270
- [14] Shoeib, M., Harner, T., Webster, G.M., Lee, S.C., (2011) Indoor sources of poly- and perfluorinated compounds (PFCS) in Vancouver, Canada: implications for human exposure. *Environ. Sci. Technol.* 45, 7999–8005
- [15] Gyllenhammar, I., Berger, U., Sundstrom, M., McClellan, P., Euren, K., Eriksson, S., Ahlgren, S., Lignell, S., Aune, M., Kotova, N., Glynn, A., (2015) Influence of contaminated drinking water on perfluoroalkyl acid levels in human serum - a case study from Uppsala, Sweden. *Environ. Res.* 140, 673–683.
- [16] Andersson EM, Scott K, Xu Y, Li Y, Olsson DS, Fletcher T, Jakobsson K. (2019) High exposure to perfluorinated compounds in drinking water and thyroid disease. A cohort study from Ronneby, Sweden, *Environ Res.* 176, 108540. doi:10.1016/j.envres.2019.108540
- [17] Kudo, N. *Metabolism and Pharmacokinetics.* (2015) In *Toxicological Effects of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances*; DeWitt, J. C., Ed.; Humana Press: Cham, Switzerland, 2015; pp 151–175
- [18] Kucharska A, Góralczyk K., Czaja K., Struciński P., Hernik A., Korcz W., Snopczyński T., Ludwicki J.K., Wszzechobecne związki perfluorowane, *Roczn. PZH* (2011), 62, Nr 2, 137 – 144
- [19] C8 Science Panel. Probable Link Reports. http://www.c8sciencepanel.org/prob_link.html (accessed 5.07.2022)
- [20] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2021. Toxicological profile for Perfluoroalkyls. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. DOI: 10.15620/cdc:59198
- [21] U.S. National Toxicology Program Office of Health Assessment and Translation. Monograph on Immunotoxicity Associated with Exposure to Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS); Research Triangle Park, NC, 2016.
- [22] Hammarstrand S., Jakobsson K., Andersson E., Xu Y., Li Y., Olovsson M., Andersson E.M. (2021) Perfluoroalkyl substances (PFAS) in drinking water and risk for polycystic ovarian syndrome, uterine leiomyoma, and endometriosis: A Swedish cohort study, *Environment International* 157 (2021) 106819
- [23] Knox, S.S., Jackson, T., Javins, B., Frisbee, S.J., Shankar, A., Ducatman, A.M., 2011. Implications of early menopause in women exposed to perfluorocarbons. *J. Clin. Endocrinol. Metab.* 96 (6), 1747–1753. <https://doi.org/10.1210/jc.2010-2401>. PMID: 21411548
- [24] Liu L., Qu Y., Huang J., Weber R. (2021) Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Chinese drinking water: risk assessment and geographical distribution, *Environ Sci Eur* (2021) 33:6
- [25] Grandjean, P.; Andersen, E. W.; Budtz-Jorgensen, E.; Nielsen, F.; Molbak, K.; Weihe, P.; Heilmann, C. Serum vaccine antibody concentrations in children exposed to perfluorinated compounds. *JAMA, J. Am. Med. Assoc.* 2012, 307 (4), 391–397
- [26] Grandjean, P.; Heilmann, C.; Weihe, P.; Nielsen, F.; Mogensen, U. B.; Timmermann, A.; Budtz-Jorgensen, E. Estimated exposures to perfluorinated compounds in infancy predict attenuated vaccine antibody concentrations at age 5-years. *J. Immunotoxicol.* 2017, 14 (1), 188–195
- [27] U.S. Environmental Protection Agency Office of Water. Drinking Water Health Advisory for perfluorooctanoic acid (PFOA). Washington, DC, 2016.
- [28] U.S. Environmental Protection Agency Office

- United States Environmental Science & Technology, 56 (4), 2279-2288 DOI: 10.1021/acs.est.1c0479
- [51] D'Agostino L.A., Mabury S.A., (2017) Certain Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances Associated with Aqueous Film Forming Foam Are Widespread in Canadian Surface Waters, *Environmental Science & Technology* 51 (23), 13603-13613, DOI: 10.1021/acs.est.7b03994
- [52] Allinson M., Yamashita N., Taniyasu S., Yamazaki E., Allinson G., (2019) Occurrence of perfluoroalkyl substances in selected Victorian rivers and estuaries: An historical snapshot, *Heliyon* 5, e02472, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02472>
- [53] Hua Z., Lu Y., Chu K., Liu Y., Ma Y., Gu L., Wu J., Leelawattananun W., Ky S. (2022) Shift in the distribution and fate of perfluoroalkyl acids by sluice gates in the multi-environment media of rivers, *Journal of Environmental Management* 305, 114436, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114436>
- [54] Murakami M., Kuroda K., Sato N., Fukushi T., Takizawa S., Takada H. (2009) Groundwater pollution by perfluorinated surfactants in Tokyo, *Environ Sci Technol* 43: 3480-3486
- [55] Nguyen M.A., Wiberg K., Ribeli E., Josefsson S., Futter M., Gustavsson J., Ahrens L., Spatial distribution and source tracing of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water in Northern Europe, *Environmental Pollution* 220 (2017) 1438-1446
- [56] Loos R., Gawlik B.M., Locoro G., Rimaviciute E., Contini S., Bidoglio G., (2009). EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environ. Pollut.* 157 (2), 561-568, doi:10.1016/j.envpol.2008.09.020
- [57] Labadie P., Chevreuil M., (2011) Biogeochemical dynamics of perfluorinated alkyl acids and sulfonates in the river seine (Paris, France) under contrasting hydrological conditions. *Environ. Pollut.* 159, 3634-3639, doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.028.
- [58] Munoz G., Fechner L.C., Geneste E., Pardon P., Budzinski H., Labadie P., 2018. Spatio-temporal dynamics of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and transfer to periphytic biofilm in an urban river: case-study on the river seine. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 23574-23582, doi:10.1007/s11356-016-8051-9
- [59] Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, (2022) <https://www.gios.gov.pl/pl/stan-srodowiska/monitoring-wod>
- [60] Valsecchi S., Rusconi M., Mazzone M., Viviano G., Pagnotta R., Zaghi C., Serrini G., Polesello S., (2015). Occurrence and sources of perfluoroalkyl acids in Italian river basins. *Chemosphere* 129, 126-134, doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.044
- [61] Theobald N., Caliebe C., Gerwinski W., Hühnerfuss H., Lepom P., (2011). Occurrence of perfluorinated organic acids in the North and Baltic seas. Part 1: distribution in sea water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18 (7), 1057-1069.
- [62] Zhao Z., Xie Z., Tang J., Sturm R., Chen Y., Zhang G., Ebinghaus R., 2015. Seasonal variations and spatial distributions of perfluoroalkyl substances in the rivers Elbe and lower Weser and the North Sea. *Chemosphere* 129, 118-125 doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.050
- [63] Huset C.A., Chiaia A.C., Barofsky D.F., Jonkers N., Kohler H.P.E., Ort C., Giger W., Field J.A., 2008. Occurrence and mass flows of fluorochlorochemicals in the Glatt Valley watershed. *Switz. Environ. Sci. Technol.* 42 (17), 6369-6377
- [64] Place B.J., Field J.A. (2012) Identification of novel fluorochlorochemicals in aqueous film-forming foams used by the US military. *Environ. Sci. Technol.* 46, 7120-7127, doi.org/10.1021/es301465n
- [65] Munoz G., Desrosiers M., Duy S.V., Labadie P., Budzinski H., Liu J., Sauvé S., (2017) Environmental occurrence of Perfluoroalkyl acids and novel fluorotelomer surfactants in the freshwater fish *Catostomus commersonii* and sediments following firefighting foam deployment at the lac-mégantic railway accident. *Environ. Sci. Technol.* 51, 1231-1240, doi.org/10.1021/acs.est.6b05432
- [66] De Silva A.O., Spencer C., Scott B.F., Backus S., Muir D.C.G., (2011) Detection of a cyclic perfluorinated acid, perfluoroethylcyclohexane sulfonate, in the Great Lakes of North America. *Environ. Sci. Technol.* 45, 8060-8066
- [67] Yeung L.W.Y., Stadey C., Mabury S.A., 2017. Simultaneous analysis of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances including ultrashort-chain C2 and C3 compounds in rain and river water samples by ultra performance convergence chromatography. *J. Chromatogr. A* 1522, 78-85
- [68] Wang Y., Vestergren R., Shi Y., Cao D., Xu L., Cai Y., Zhao X., Wu F., (2016) Identification, tissue distribution, and bioaccumulation potential of cyclic perfluorinated sulfonic acids isomers in an airport impacted ecosystem. *Environ. Sci. Technol.* 50, 10923-10932.
- [69] Chu S., Letcher R.J., McGoldrick D.J., Backus S.M., (2016) A new fluorinated surfactant contaminant in biota: perfluorobutane sulfonamide in several fish species. *Environ. Sci. Technol.* 50, 669-675.
- [70] McGuire M.E., Schaefer C., Richards T., Backe W.J., Field J.A., Houtz E., Sedlak D.L., Guelfo J.L., Wunsch A., Higgins C.P., (2014) Evidence of remediation-induced alteration of subsurface poly- and perfluoroalkyl substance distribution at a former firefighter training area. *Environ. Sci. Technol.* 48, 6644-6652.
- [71] Imai S., Kawanaka Y., Tsuchiya Y., Yun S.J. (2012) Concentrations and Composition Profiles of Perfluorinated Organic Compounds in Tap Water in Tokyo, *Journal of Japan Society on Water Environment*, 35: 57-64
- [72] Thompson J., Eaglesham G., Mueller J. (2011) Concentrations of PFOS, PFOA and other perfluorinated alkyl acids in Australian drinking water, *Chemosphere* 83 1320-1325, doi:10.1016/j.chemosphere.2011.04.017
- [73] Gebbink W. A.; van Asseldonk L.; van Leeuwen S. P. J. (2017) Presence of emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in river and drinking water near a fluorochlorochemical production plant in the Netherlands. *Environ. Sci. Technol.*, 51 (19), 11057-11065
- [74] Rostkowski P., Taniyasu S., Yamashita N., Falandysz J. (2008) Związki perfluorowane w wodzie pitnej, *Roczniki PZH*, 59, Nr 3, 283-292
- [75] Tabe S., Yang P., Zhao X., Hao C., Seth R., Schweitzer L., Jamal T., (2010) Occurrence and removal of PPCPs and EDCs in the Detroit River watershed. *Water Sci. Technol.* 5 (1), 1-8.
- [76] Rahman M.F., Peldszus S., Anderson W.B., (2014) Behaviour and fate of per-fluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: a review. *Water Res.* 50, 318-340
- [77] Takagi S., Adachi F., Miyano K., Koizumi Y., Tanaka H., Watanabe I., Tanabe S., Kannan K., (2011) Fate of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes. *Water Res.* 45 (13), 3925-3932.
- [78] Shivakoti B.R., Fujii S., Nozoe M., Tanaka S., Kunacheva C., (2010) Perfluorinated chemicals (PFCs) in water purification plants (WPPs) with advanced treatment processes. *Water Sci. Technol. Water Supply* 10 (1), 87-95
- [79] Xiao F., Halbach T., Simcik M.F., Gulliver J.S., (2012) Input characterization of perfluoroalkyl substances in wastewater treatment plants: source discrimination by exploratory data analysis. *Water Research* 9 (1), 3101-3109.
- [80] Eschauzier C., Beerendonk E., Scholte-Veenendaal P., De Voogt P., (2012) Impact of treatment processes on the removal of perfluoroalkyl acids from the drinking water production chain. *Environ. Sci. Technol.* 46 (3), 1708-1715.
- [81] Flores C., Ventura F., Martín-Alonso J., Caixach J., (2013) Occurrence of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in N.E. Spanish surface water and their removal in a drinking water treatment plant that combines conventional and advanced treatment in parallel lines. *Sci. Total Environ.* 461-462, 618-626
- [82] McCleaf P., Englund S., Ostlund A., Lindgren K., Wiberg K., Ahrens L., (2017) Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests, *Water Research* 120 77-87
- [83] Zhi Y., Liu J. (2015) Adsorption of perfluoroalkyl acids by carbonaceous adsorbents: Effect of carbon surface chemistry *Yue Environmental Pollution* 202, 168-176
- [84] Kannan K. (2011) Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances: current and future perspectives. *Environ Chem* 8:333-338
- [85] Deng S.B., Zhang Q.Y., Nie Y., Wei H.R., Wang B., Huang J., Yu G., Xing B.S., (2012) Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes, *Environmetal. Pollution.* 168 (2012) 138-144
- [86] Wang F., Shih K.M., (2011) Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on alumina: influence of solution pH and cations *Water Res.* 45 (2011) 2925-2930