



VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE
Fakulta potravinářské a biochemické technologie
Ústav analýzy potravin a výživy

Problematika stanovení PFAS v odpadní vodě

Darina Dvořáková, Veronika Svobodová, Jana Pulkrabová

3. konference Centra Voda

Vodní hospodářství v ČR v podmínkách změny klimatu

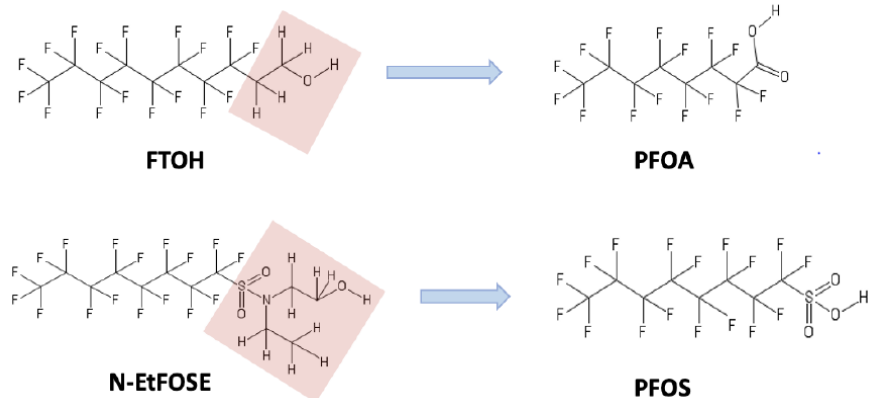
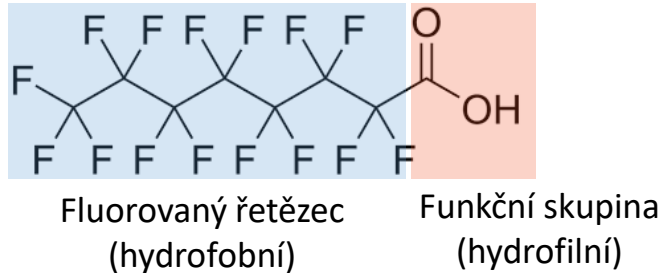
Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i., Praha

14. listopadu 2023

Základní charakteristika

„Forever“ chemicals

- PFAS = per- a polyfluoralkylované sloučeniny
- Široká skupina syntetických látek (> 10 000)
- Extrémní stabilita (vazba C-F) a perzistence ($C_nF_{2n+1}-$ či $C_nF_{2n+1}-O-C_mF_{2m+1}-$)
 - Potenciální degradace prekurzorů v životním prostředí na vysoce stabilní a perzistentní produkty
- Vysoká povrchová aktivita, stabilita a/nebo schopnost odpuzovat vodu/olej



Klasifikace

■ Nepolymerní

• Perfluoroalkylované sloučeniny

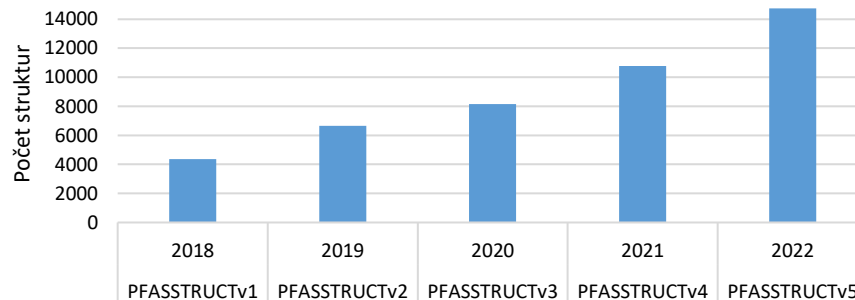
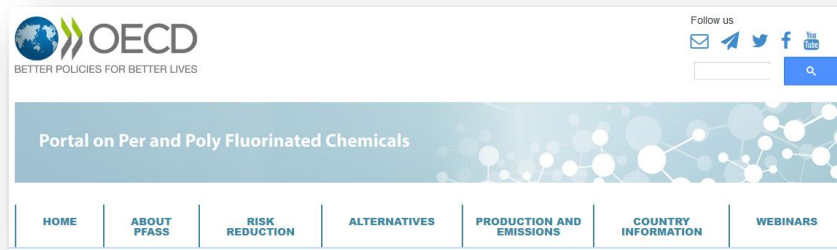
- Perfluoroalkylované kyseliny (PFAA)
 - Perfluorkarboxylové kyseliny (PFCA)
 - Perfluorsulfonové kyseliny (PFSA)
- Perfluoroalkylsulfonamidy (FASA)

• Polyfluoroalkylované sloučeniny

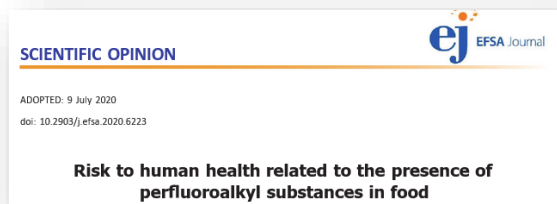
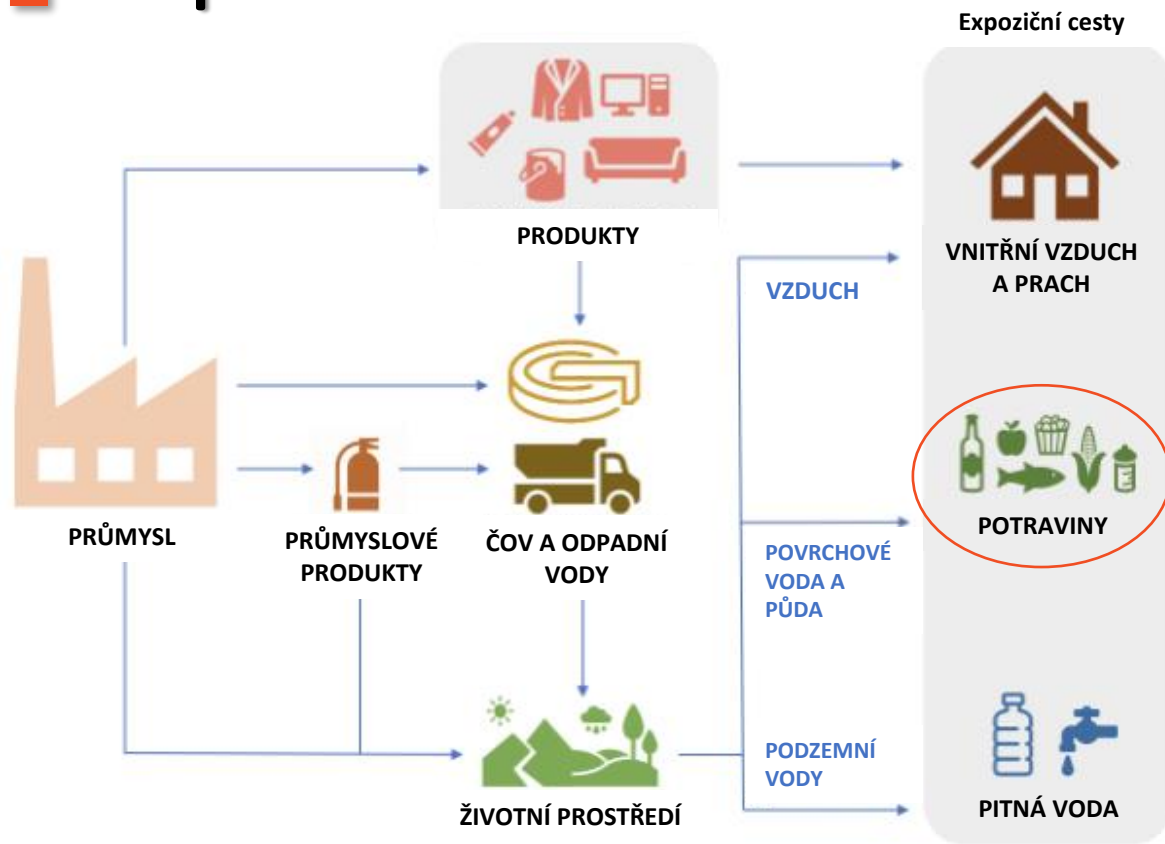
- Fluorotelomerní sloučeniny
- Polyfluoroalkyletery karboxylových kyselin

■ Polymerní

- Fluoropolymery
- Větvené fluorované polymery
- Perfluoropolyethery (PFPE)



Expozice člověka



EXPOZICE ČLOVĚKA



Tolerovatelný týdenní příjem pro
ΣPFHxS, PFOS, PFOA, PFNA 4,4 ng/kg/těl.hm.
(červen 2020)

Obecné schéma zpracování vzorku



Standardizované metody pro stanovení PFAS ve vodě

- Mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO)
 - ISO 25101: PFOS a PFOA v povrchových a odpadních vodách (SPE-LC-MS/MS)
- Americká společnost pro testování a materiály (ASTM)
 - ASTM D7979: PFAS ve vodě, kalu a půdě (přímý nástřik LC-MS/MS)
- Německý institut pro standardizaci (DIN)
 - DIN 38407-42: PFAS ve vodě (SPE-LC-MS/MS)
- Agentura pro ochranu životního prostředí (EPA)
 - Metoda 537: PFAS v pitné vodě (SPE-LC-MS/MS)
 - Metoda 533: PFAS v pitné vodě (SPE-LC-MS/MS)
 - Metoda 8327 (Příloha 3512): PFAS v nepitné vodě (přímý nástřik LC-MS/MS)



Analýza PFAS (VŠCHT Praha)

<https://uapv.vscht.cz/>

[O nás](#) [Studium](#) [Věda a výzkum](#) [Aktivity ústavu](#) [Akreditovaná laboratoř](#)

Metrologická a zkušební laboratoř

Metrologická a zkušební laboratoř VŠCHT Praha je vědecko-výzkumné a servisní pracoviště zřízené v roce 2000 při Ústavu analýzy potravin a výživy Fakulty potravinářské a biochemické technologie VŠCHT Praha. Laboratoř je akreditovaná Českým institutem pro akreditaci podle ČSN EN ISO/IEC 17025:2018 jako zkušební laboratoř č. 1316.2.

Laboratoř se zaměřuje zejména na analýzy potravin, nápojů, tuků a olejů, dětské výživy, potravních doplňků, nových potravin, bylin, kratomu, zemědělských produktů, krmiv, chemických přípravků a produktů, složek životního prostředí, vody, biologických materiálů (tkáň, moč, krevní sérum), aj.

Ve flexibilním rozsahu akreditace může Laboratoř modifikovat své zkušební metody nebo rozšířit rozsah stanovovaných parametrů (látek) a vyvíjet další analytické metody.

Laboratoř poskytuje odborná stanoviska a interpretace výsledků zkoušek.

O laboratoři

→ [Seznam činností prováděných v rámci flexibilního rozsahu akreditace.](#)

→ [VÍCE INFORMACÍ & KONTAKTY](#)

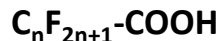


Přehled analyzovaných PFAS

Suma 20 PFAS
(2020/2184/ES)

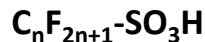
Perfluorkarboxylové kyseliny (C₄-C₁₈ PFCA)

PFBA	perfluoro-n-butanoic acid
PFPeA	perfluoro-n-pentanoic acid
PFHxA	perfluoro-n-hexanoic acid
PFHpA	perfluoro-n-heptanoic acid
PFOA	perfluoro-n-octanoic acid
PFNA	perfluoro-n-nonanoic acid
PFDA	perfluoro-n-decanoic acid
PFUDA	perfluoro-n-undecanoic acid
PFDoA	perfluoro-n-dodecanoic acid
PFTTrDA	perfluoro-n-tridecanoic acid
PFTeDA	perfluoro-n-tetradecanoic acid
PFHxDA	perfluoro-n-hexadecanoic acid
PFODA	perfluoro-n-octadecanoic acid



Perfluorsulfonové kyseliny (C₃-C₁₃ PFSA)

PFPrS	perfluoro-1-propanesulfonate
PFBS	perfluoro-1-butanesulfonate
PFPeS	perfluoro-1-pentanesulfonate
PFHxS	perfluoro-1-hexanesulfonate
PFHpS	perfluoro-1-heptanesulfonate
PFOS	perfluoro-1-octanesulfonate
PFNS	perfluoro-1-nonanesulfonate
PFDS	perfluoro-1-decanesulfonate
PFUnDS	perfluoro-1-undecanesulfonate
PFDoS	perfluoro-1-dodecanesulfonate
PFTTrDS	perfluoro-1-tridecanesulfonate



Perfluoroalkyl ethery

NaDONA	dodecafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate
9Cl-PF3ONS	9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate
11Cl-PF3OUdS	11-chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonate
HFPO-DA	2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxy)-propanoic acid

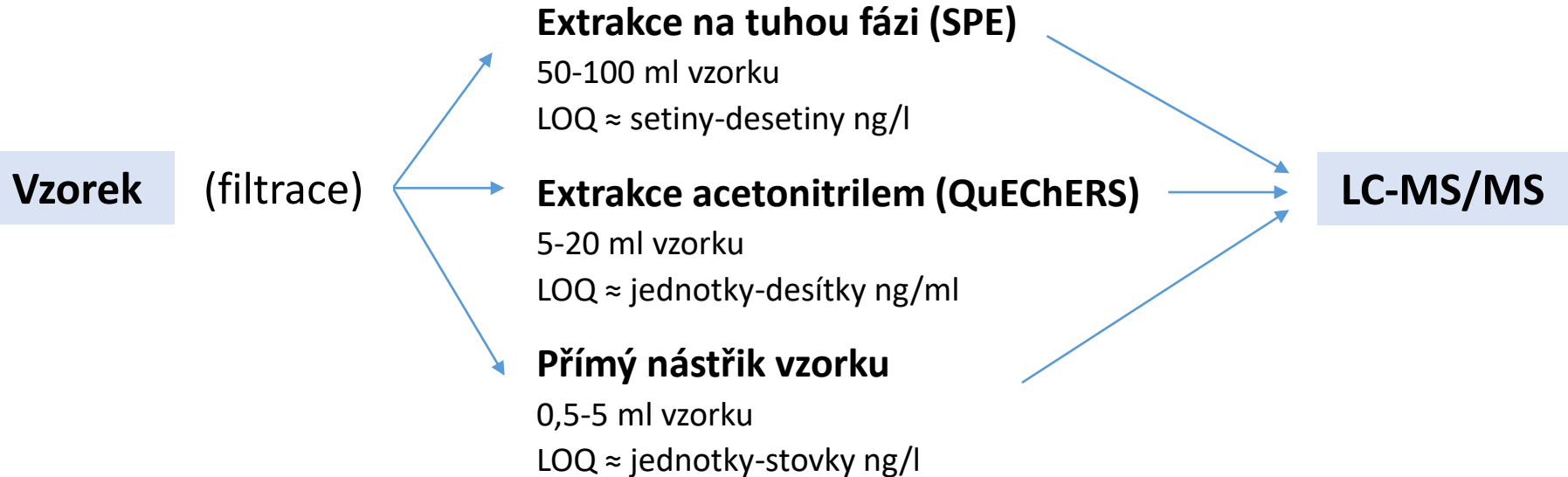
Fluorotelomerní sulfonáty (4:2-10:2 FTS)

4:2 FTS	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorohexane sulfonate
6:2 FTS	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctane sulfonate
8:2 FTS	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecane sulfonate
10:2 FTS	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorododecane sulfonate

... a řada dalších (PAP, FTOH, FOSA, FOSE apod.)

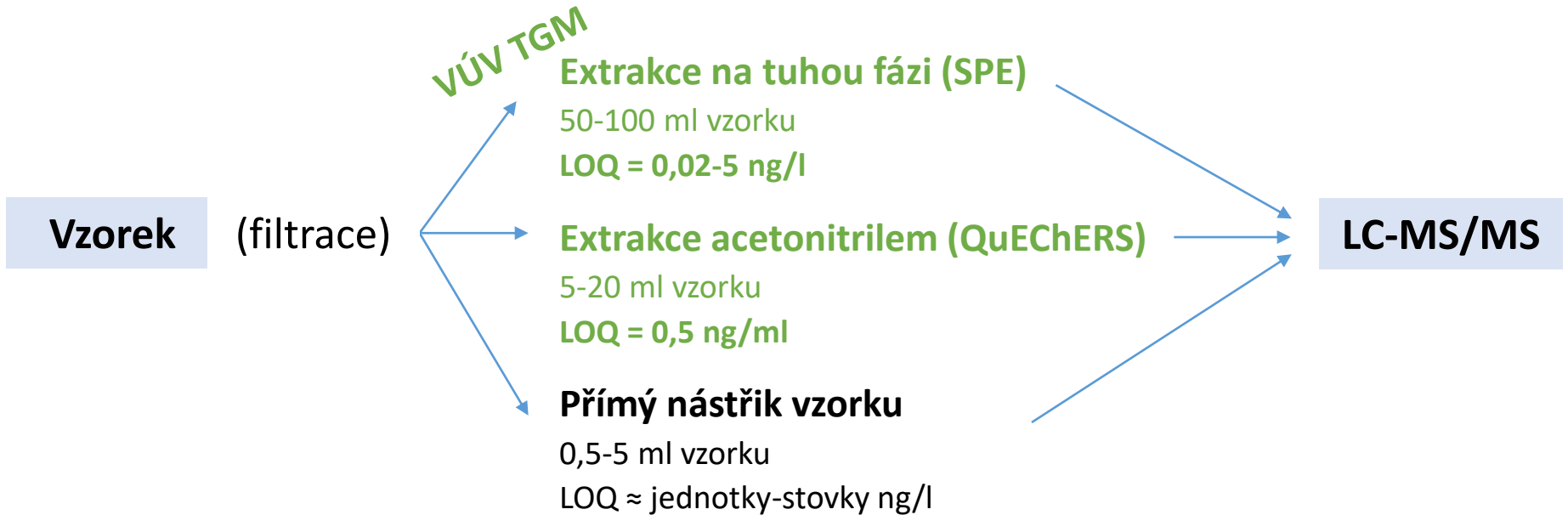
Zpracování vzorku a analýza

- **Odpadní vody představují v porovnání s pitnou vodou komplikovanější maticí** (přítomnost interferujících látek, pevných částic, variabilní nálezy cílových látek)



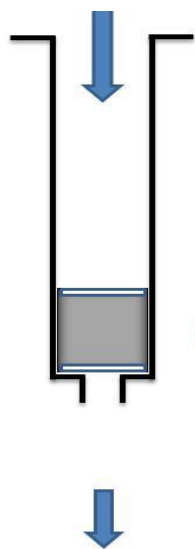
Zpracování vzorku a analýza

- **Odpadní vody představují v porovnání s pitnou vodou komplikovanější maticí** (přítomnost interferujících látek, pevných částic, variabilní nálezy cílových látek)

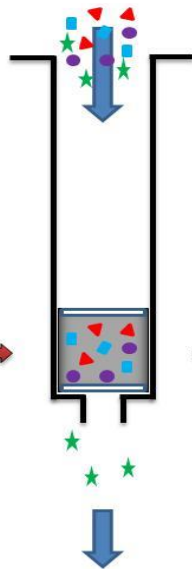


SPE základní princip

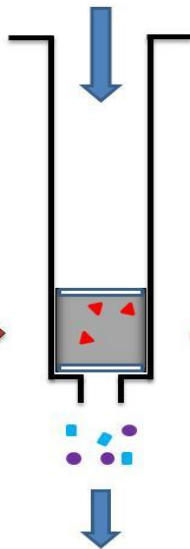
KONDISICIONACE
EKVILIBRACE



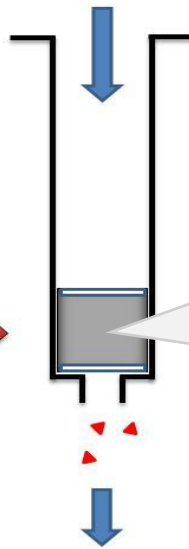
NANESENÍ VZORKU



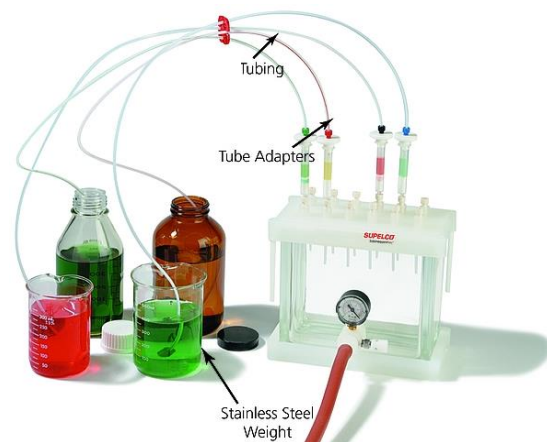
PROMYTÍ



ELUCE



Cílové látky
Interferenty



Volba sorbentu je

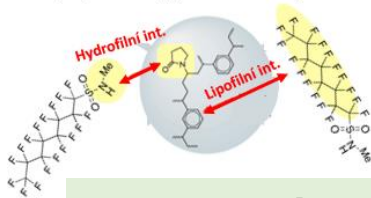
klíčovým bodem celé SPE

- Nosič, fáze, modifikace povrchu
- Povrch a velikost částic
- Velikost pórů
- Retenční mechanismus

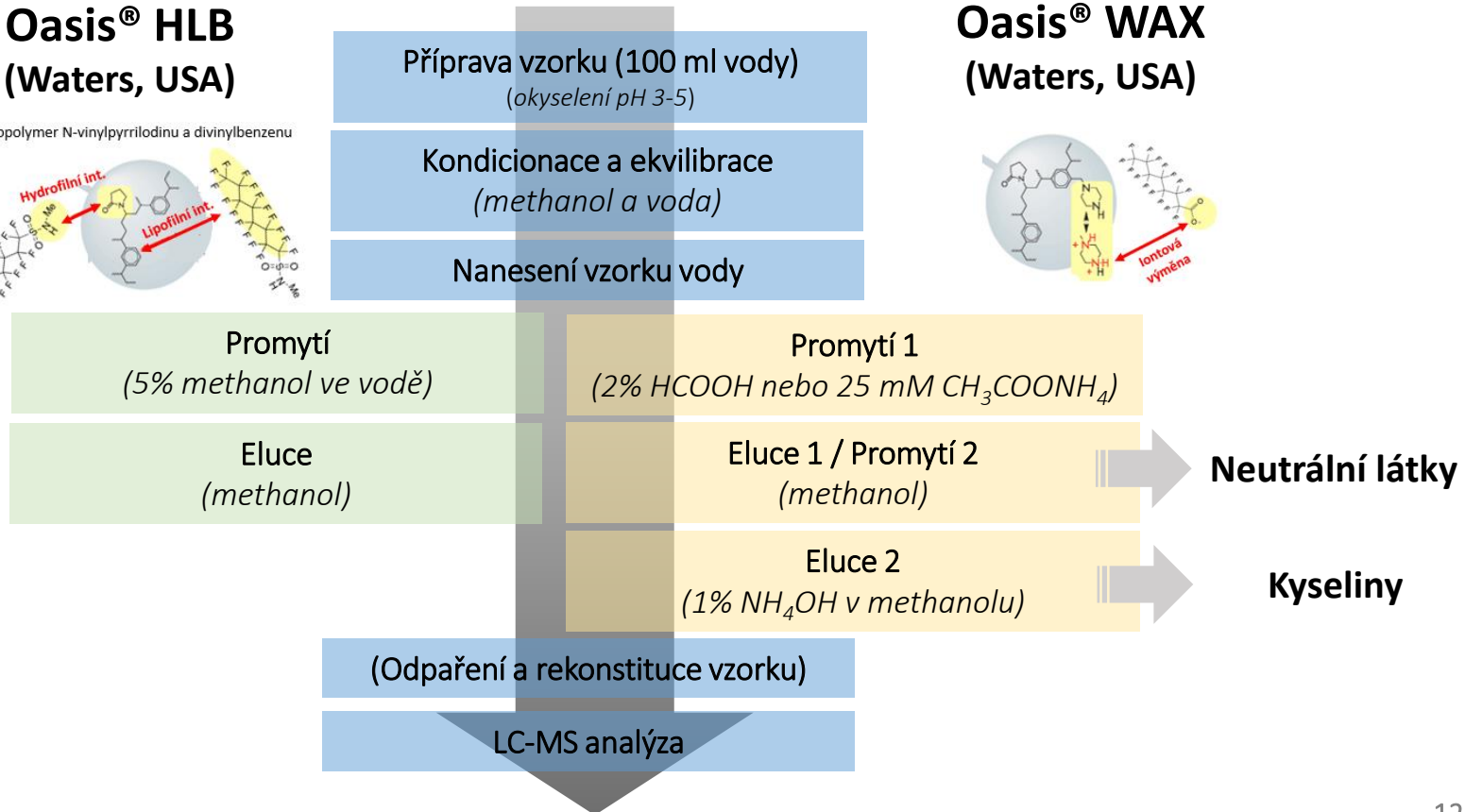
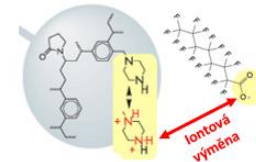
SPE metoda

Oasis® HLB (Waters, USA)

kopolymer N-vinylpyrrolidinu a divinylbenzenu



Oasis® WAX (Waters, USA)



QuEChERS metoda a přímý nástřik

QuEChERS
metoda

10-20 ml vody + 10 ml acetonitrilu
(přídavek vnitřních standardů ^{13}C -PFAS)
Oxysolení vzorku

Promíchání vzorku
(2 min třepání)

Vysolení
($\text{MgSO}_4 + \text{NaCl}$)

Promíchání a odstředění vzorku
(2 min třepání; 5 min / 10 000 rpm)

Odebrání alikvotu (a odpaření)
(2 min třepání; 5 min / 10 000 rpm)

Rekonstituce vzorku
(methanol:voda, 50:50, v/v)

LC-MS analýza



Metoda přímého
nástřiku

5 ml vody + 5 ml methanolu
(přídavek vnitřních standardů ^{13}C -PFAS)

Promíchání vzorku
(vortex, 2 min)

Filtrace
(GHP filtr (25 mm průměr, 0.2 μm vel. pórů)

LC-MS analýza



Porovnání metod

SPE

- + Vysoký stupeň **zakoncentrování** vzorků
- + Vyšší **citlivost**
- + **Selektivnost**
- + **Přečištění** vzorku
- + Možnost **automatizace**
- **Pracnost** (manuální SPE)
- Vyšší **náklady** na spotřební materiál
- Omezený **počet** vzorků / hod
- **Výtěžnost** v závislosti na retenci analytů na sorbentu
- Pro širší spektrum PFAS nutné **kombinovat různé typy sorbentů**

QuEChERS

- + Vhodné pro **silně znečištěné** vzorky
- + **Částečné přečištění** vzorku
- + Nižší **náklady** na spotřební materiál
- Nižší stupeň **zakoncentrování** vzorku
- Nižší **citlivost**
- **Výtěžnost** v závislosti na extraktibilitě analytů použitým rozpouštědlem

Přímý nástřik

- + **Jednoduchost**
- + **Rychlost analýzy** (screening)
- + Nižší **náklady** na spotřební materiál
- + Snížení rizika **ztráty analytů** (nízké výtěžnosti extrakce SPE pro některé PFAS)
- Nižší stupeň **zakoncentrování** vzorku
- Nižší **citlivost**
- **Vyšší vliv matrice**
- **Není vhodné pro všechny typy vod**

→ Volba metody závisí na požadavcích analýzy

Problémy v analýze PFAS

- Pro zajištění kvalitních dat je nutné sledovat a případně minimalizovat úroveň pozadové kontaminace
- Riziko nadhodnocení výsledků či falešně pozitivních výsledků
- Odhalení zdroje je náročný úkol
- Aktuálně řešené téma ve vědecké i komerční oblasti

Zdroje pozadové kontaminace

Příprava vzorku

Laboratorní nádobí

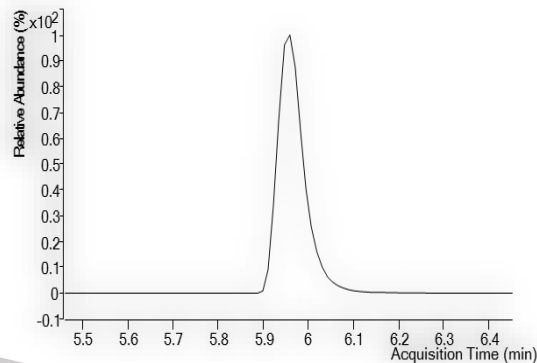
- extrakční nádoby
- stříkačky, filtry
- vialky a septa
- sklo

Rozpouštědla/činidla

- acetonitril, methanol
- kyselina mravenčí
- QuEChERS soli
- d-SPE sorbenty

Další zařízení

- vakuová odparka



Analýza vzorku

LC instrumentace

- kapiláry
- (in-line) filtry
- pumpa
- těsnění rotoru
- degaser

Mobilní fáze

- rozpouštědla
- aditiva

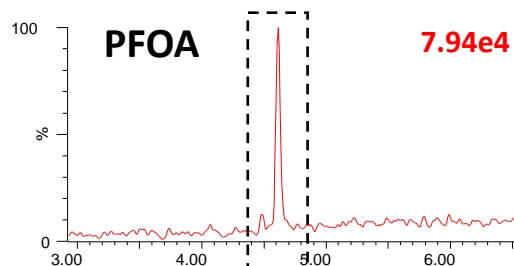
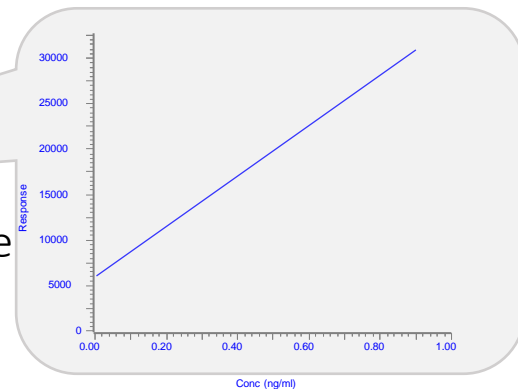
Carry-over efekt

Analyzovaný vzorek

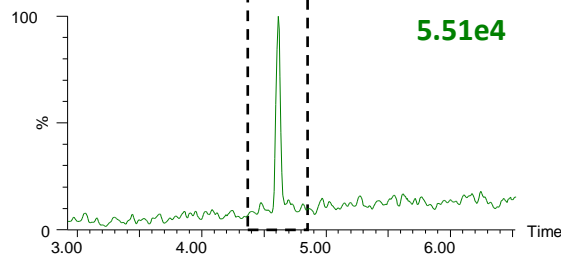
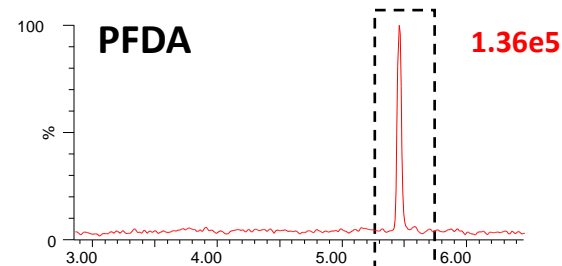
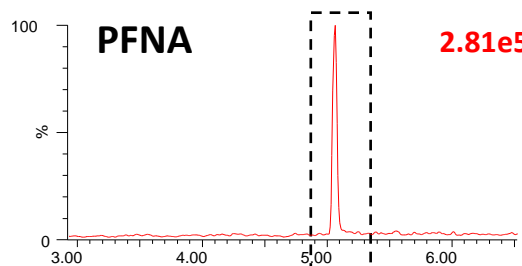
Instrumentace

■ Pozadová kontaminace z LC-MS systému

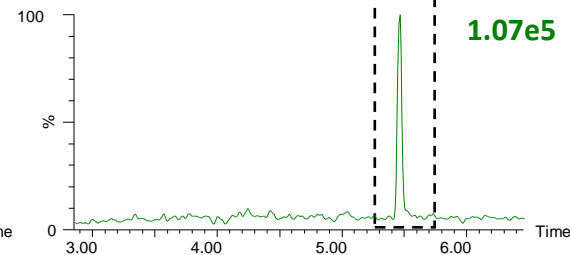
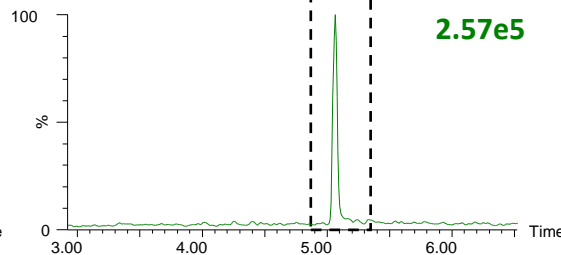
- Kontaminanty jsou sorbovány v hlavě LC kolony a eluovány ve stejné retenční době jako analyty z nastříknutého vzorku



Standard
0,1 ng/ml

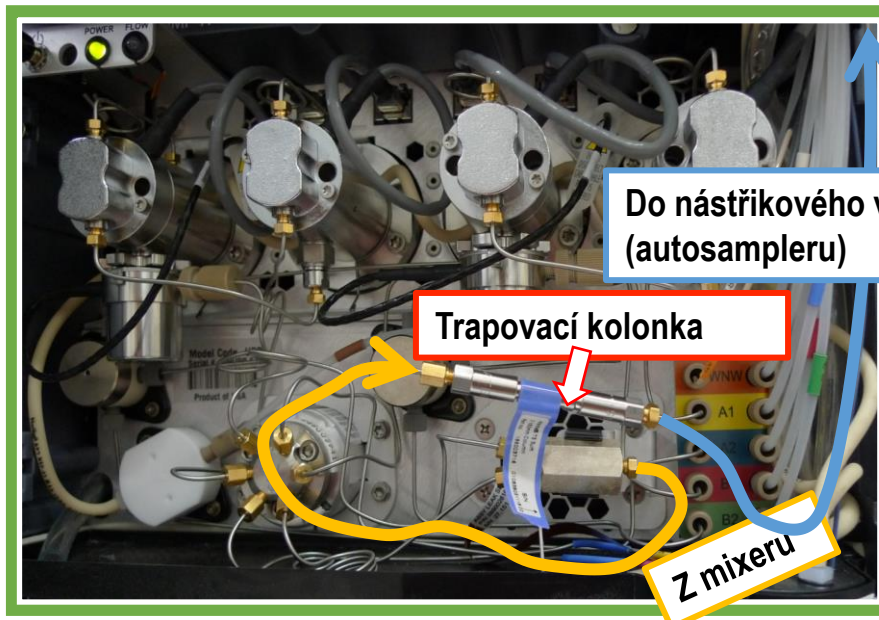


Blank
methanol



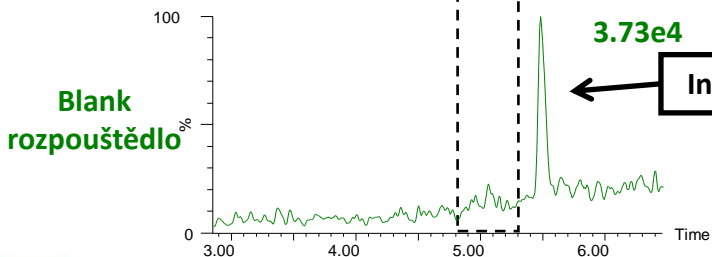
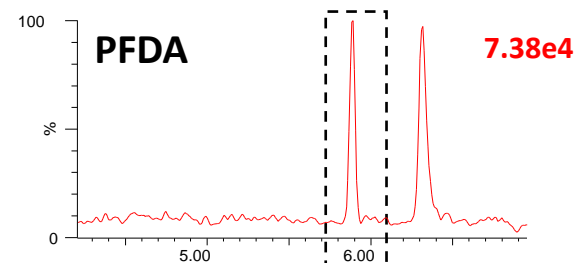
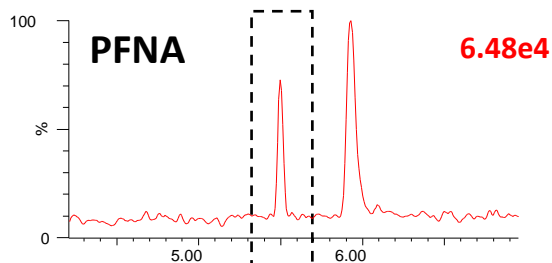
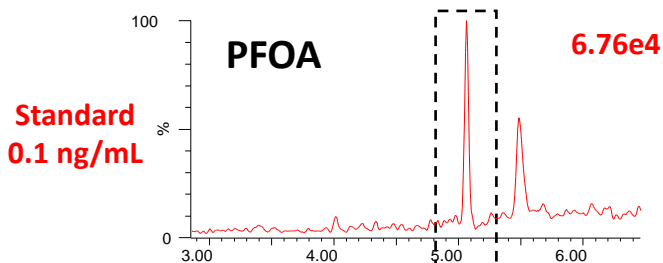
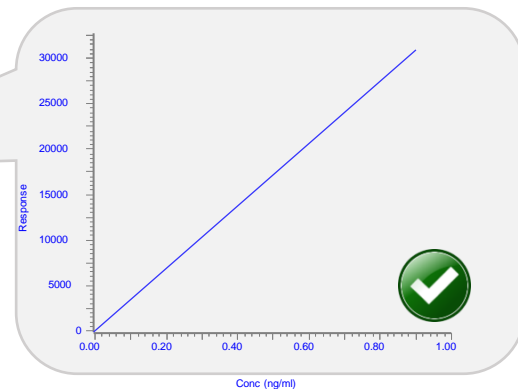
Instrumentace

- Opatření, která vedou ke snížení pozadí ze LC systému
 - Díly z teflonu jsou nahrazeny součástkami z PEEK materiálu
 - „Trapovací kolonka“ je vložena mezi mixér mobilní fáze a nástřikový ventil

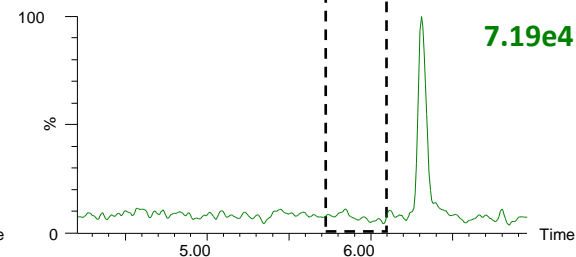
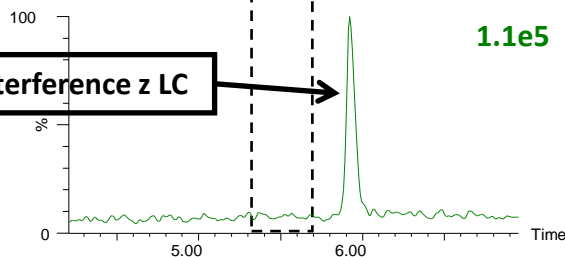


Instrumentace

- Výsledek: všechny interference ze systému jsou odděleny od analytů díky tomu, že jsou zpožděny trapovací kolonkou



Interference z LC



Doporučení

- Vzorkování a mytí vzorkovnic (plastové vzorkovnice místo skleněných)
- S každou sérií vzorků je nutné připravit **procesní slepý pokus**
- Dostatečná **čistota rozpouštědel** včetně vody (minimálně LC/MS čistota)
- Vyhnout se materiálům z **PTFE** (nahradit PEEK)
- **Pravidelná kontrola čistoty** jednotlivých šarží rozpouštědel, SPE kolonek, vialek, sept a dalšího používaného spotřebního materiálu (alobal) a chemikálií
- **Omezit kontakt** spotřebního materiálu a nádobí s okolním vzduchem (riziko kontaminace z ovzduší)
- **Zabránit křížové kontaminaci** mezi vzorky (vakuová odparka, nádobí, manifold)

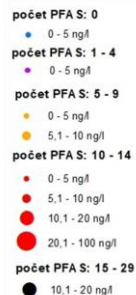
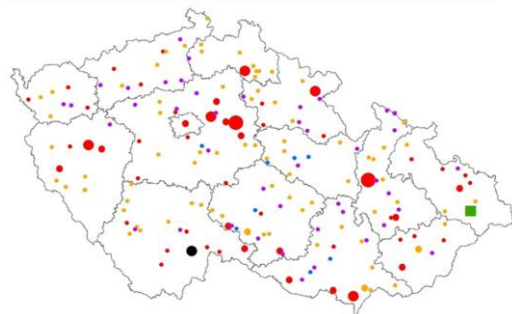
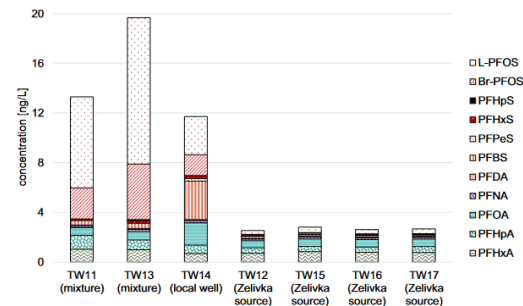
Studie realizované na VŠCHT Praha

Environmental Science and Pollution Research (2022) 29:60341–60353
https://doi.org/10.1007/s11356-022-20156-7

RESEARCH ARTICLE

The occurrence of perfluoroalkyl substances (PFAS) in drinking water in the Czech Republic: a pilot study

Martina Jurikova¹ · Darina Dvorakova¹ · Jana Pulkrabova¹



Zdroj: ©ArcČR, ARCDATA PRAHA, ZÚ, ČSÚ, 2016



Water Research 247 (2023) 120764

Contents lists available at ScienceDirect

Water Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/watres



ELSEVIER



Complex monitoring of perfluoroalkyl substances (PFAS) from tap drinking water in the Czech Republic

Darina Dvorakova^{a,*}, Martina Jurikova^a, Veronika Svobodova^a, Ondrej Parizek^a,
Frantisek Kozisek^b, Filip Kotal^b, Hana Jeligova^b, Lenka Mayerova^b, Jana Pulkrabova^a

^a University of Chemistry and Technology (UCT), Faculty of Food and Biochemical Technology, Department of Food Analysis and Nutrition, Technická 5, 166 28, Prague, Czech Republic

^b National Institute of Public Health (NIPH), Department of Water Hygiene, Srobarova 49/48, Prague, 100 00, Czech Republic



darina.dvorakova@vscht.cz
jana.pulkrabova@vscht.cz

<https://uapv.vscht.cz/>