

Pilotní studie výskytu PFAS v pitných vodách v ČR

Hana Jeligová¹⁾

(+ F. Kožíšek¹⁾, L. Mayerová¹⁾, F. Kotal¹⁾, J. Pulkrabová²⁾,
D. Dvořáková²⁾)

¹⁾Státní zdravotní ústav Praha, ²⁾VŠCHT Praha

Moravské dny hygieny výživy
12. – 13. 5. 2022, Olomouc



PFAS

- PFAS = per- a polyfluorované alkylové sloučeniny
- Velká skupina **organických** látek **s různými fyzikálními a chemickými vlastnostmi**
- Pevná chemická vazba mezi fluorem a uhlíkem → téměř nepodléhají rozkladu („**forever chemicals**“) – v prostředí **vysoce perzistentní**
- **Snadný přenos** většiny látek **v životním prostředí** na dlouhé vzdálenosti od zdroje svého uvolnění (Antarktida, Arktida)
- Některé z nich – **toxické** → **zdravotní riziko**

PFAS - využití

- Široké využití pro své **jedinečné vlastnosti**:
 - stabilní za vysokého tepla
 - odpuzovače vody a mastnoty
 - vysoká odolnost

- **Součást mnoha spotřebitelských i průmyslových produktů** – v letectví, automobilovém průmyslu, textilním a oděvním (outdoorové oblečení Gore-tex) prům., potravinářství (obaly), stavebnictví, lékařství, hasicí přípravky, lyžařské vosky, výrobky pro domácnost (teflon), elektronika, pesticidní látky, nátěry aj.

PFAS – výskyt v prostředí

- Jsou **všudypřítomné** – voda, půda, vzduch, prach, potraviny, živé organismy (vazba na bílkoviny – krevní sérum a plazma, játra, ledviny)
- Kontaminace prostředí během výroby, použití ve spotřebním zboží, při likvidaci odpadů s jejich obsahem
- Člověk – příjem převážně vodou a potravou (ryby, ovoce, vejce a výrobky z nich) – **bioakumulace v organismu**

PFAS – kontaminace vody

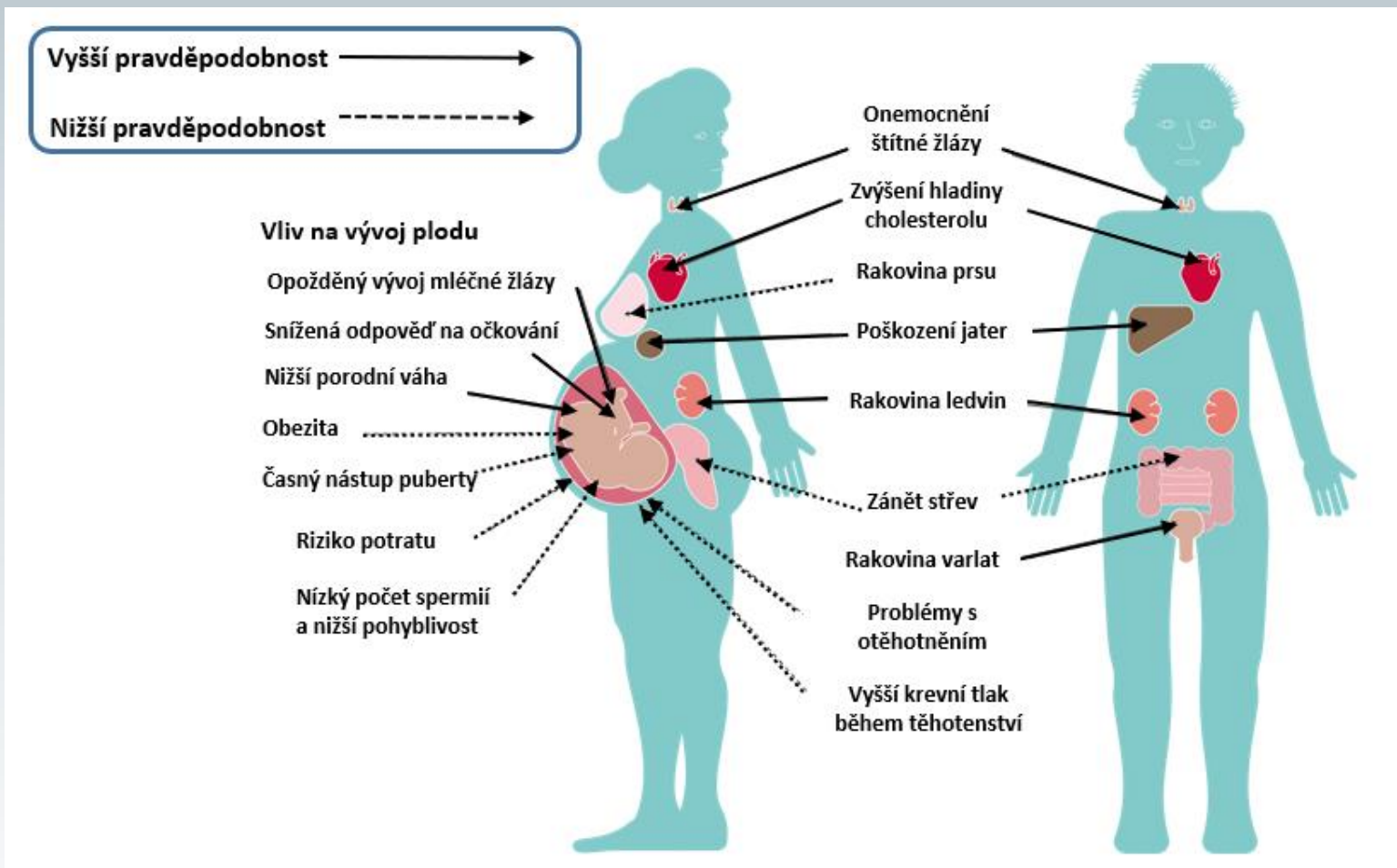
➤ **Kontaminace zdrojů vod**

- vody **povrchové** – likvidace odpadů s PFAS do odpadních vod, splachy
- vody **podzemní** (přůsak) – bodové zdroje znečištění – průmyslové areály, letiště, vojenské základny

PFAS – zdravotní rizika

- Již v r. 1989 – rizika asociována s **PFDA** (kys. perfluorodekanovou) – 1. vědecký důkaz
- **Výrazně toxické pro člověka**
 - **PFOA** (k. perfluorooktanová) – r. 1989
 - **PFOS** (k. perfluorooktansulfonová) – r. 2004
- Výsledky studií – **zdravotní účinky (PFOS, PFOA)**
 - nízká porodní váha novorozence, zvýšený cholesterol, snížená plodnost, poruchy hormonů štítné žlázy, zánět jater, snížená imunita, rakovina varlat a ledvin

PFAS – zdravotní rizika (SOVAK)



PFAS – zdravotní rizika

- EFSA (The European Food Safety Authority) – 2010 – výzva členským státům ke sledování PFOS a PFOA (aj. PFAS) v potravinách a mateřském mléce
- **EFSA** (CONTAM Panel) – TWI (tolerovatelný týdenní příjem)
 - **2018** – **PFOA** – **6 ng/kg** tel. hm./týden
 - **PFOS** – **13 ng/kg** tel. hm./týden
 - **2020** – **suma PFOA, PFOS, PFNA, PFHxS** – **4,4 ng/kg** tel. hm./týden

Sledování PFAS v pitné vodě (EU)

- Dosud žádné pravidelné sledování = minimum informací
- **Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2020/2184 ze dne 16. prosince 2020 o jakosti vody určené k lidské spotřebě (nahrazuje Směrnicí 98/83/ES) nové ukazatele:**
 - **PFAS celkové – 0,5 µg/l** – suma **všech** per- a polyfluorovaných alkylových sloučenin (zatím chybí technické pokyny pro monitorování)
 - **Suma PFAS – 0,1 µg/l** – suma **20** konkrétních PFAS považovaných za **znepokojivé**, pokud jde o vodu určenou k lidské spotřebě
- **Do 12. 1. 2023** transpozice do národní legislativy (zákona č. 258/2000 Sb., vyhlášky č. 252/2004 Sb.) - ukazatel s **NMH**

Suma PFAS:

skupina látek zahrnutých do „sumy PFAS“, které obsahují perfluoroalkylovou skupinu se třemi a více uhlíky nebo perfluoroalkyletherovou skupinu se dvěma a více uhlíky (**povinné sledování v rámci ÚR PV**)

Analyt	Zkratka	CAS No
Perfluoro-n-butanoic acid	PFBA	375-22-4
Perfluoro-n-pentanoic acid	PFPeA	2706-90-3
Perfluoro-n-hexanoic acid	PFHxA	307-24-4
Perfluoro-n-heptanoic acid	PFHpA	375-85-9
Perfluoro-n-octanoic acid	PFOA	335-67-1
Perfluoro-n-nonanoic acid	PFNA	375-95-1
Perfluoro-n-decanoic acid	PFDA	335-76-2
Perfluoro-n-undecanoic acid	PFUnDA	2058-94-8
Perfluoro-n-dodecanoic acid	PFDoDA	307-55-1
Perfluoro-n-tridecanoic acid	PFTTrDA	72629-94-8
Perfluoro-n-buthanesulfonic acid	PFBS	375-73-5
Perfluoro-n-pentanesulfonic acid	PFPeS	2706-91-4
Perfluoro-n-hexanesulfonic acid	PFHxS	355-46-4
Perfluoro-n-heptanesulfonic acid	PFHpS	375-92-8
Perfluoro-n-octanesulfonic acid	PFOS	1763-23-1
Perfluoro-n-nonanesulfonic acid	PFNS	68259-12-1
Perfluoro-n-decanesulfonic acid	PFDS	335-77-3
Perfluoro-n-undecanesulfonic acid	PFUnDS	749786-16-1
Perfluoro-n-dodecanesulfonic acid	PFDoDS	79780-39-5
Perfluoro-n-tridecanesulfonic acid	PFTTrDS	791563-89-8

Pilotní projekt monitoringu PFAS v PV v ČR

- Nízké povědomí o výskytu a koncentracích PFAS v PV. K dispozici data z monitoringu surových vod ČHMÚ
- SZÚ Praha, VŠCHT Praha – Ústav analýzy potravin a výživy, Pražské vodovody a kanalizace, a.s. (PVK)
- V r. 2021
- **Odběry** vzorků – **SZÚ**, lokalita Praha – **PVK**
- **Analýzy** všech vzorků – **VŠCHT Praha**

Výběr sledovaných analytů (28)

- **Monitoring** – látky uvedené ve směrnici EU jako suma PFAS (považované za **znepokojujivé**) + další látky ve směrnici EU definované

Analyt	Zkratka	CAS No
Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	376-06-7
Perfluorohexadecanoic acid	PFHxDA	67905-19-5
Perfluoro-n-octadecanoic acid	PFODA	16517-11-6
Perfluoro-n-propanesulfonic acid	PFPrS	423-41-6
Lineární f. perfluoro-1-octane sulfonate	L- PFOS	
Větvené f. perfluoro-1-octane sulfonate	Br- PFOS	
Hexafluoropropylene oxide dimer acid	HFPO-DA	13252-13-6
Sodium dodecafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate	NaDONA	958445-44-8
9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate	9Cl-PF3ONS	756426-58-1
11-chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonate	11Cl-PF3OUdS	763051-92-9

Metoda stanovení

- Zvolená analytická metoda – **dostatečná citlivost** vzhledem k limitní hodnotě 0,1 µg/l (meze stanovitelnosti 0,02 – 0,50 ng/l)
- Analýza všech sledovaných látek (LC/MS stanovení) – provedena jednou metodou za použití **systemu LC 1290 Infinity**, který byl spojen s hmotnostním spektrometrem typu trojitý kvadrupól Triple Quadrupole G6495A (Agilent Technologies) s negativní elektrosprejovou ionizací
- Metoda využívala pro zakoncentrování analytů techniku extrakce na pevnou fázi (Strata X-AW, Phenomenex)
- Pro vzorkování – **skleněné zábrusové lahve**, vypláchnuté methanolem a následně vyžíhané

Výběr monitorovaných míst, doba odběrů

Vzorkování – 2 etapy :

1. etapa (duben – říjen 2021) – 187 vzorků

Náhodný výběr (183) – různě velké vodovody využívající **povrchové, smíšené a podzemní zdroje** ze všech krajů ČR (vzorkovací místa stejná jako při monitoringu PL v r. 2017 – náhodný výběr, možné porovnání) **+ Praha** – vzorky odebrané z různých míst a různých zdrojů zprůměrovány do **4** hodnot (podle typu zdroje)

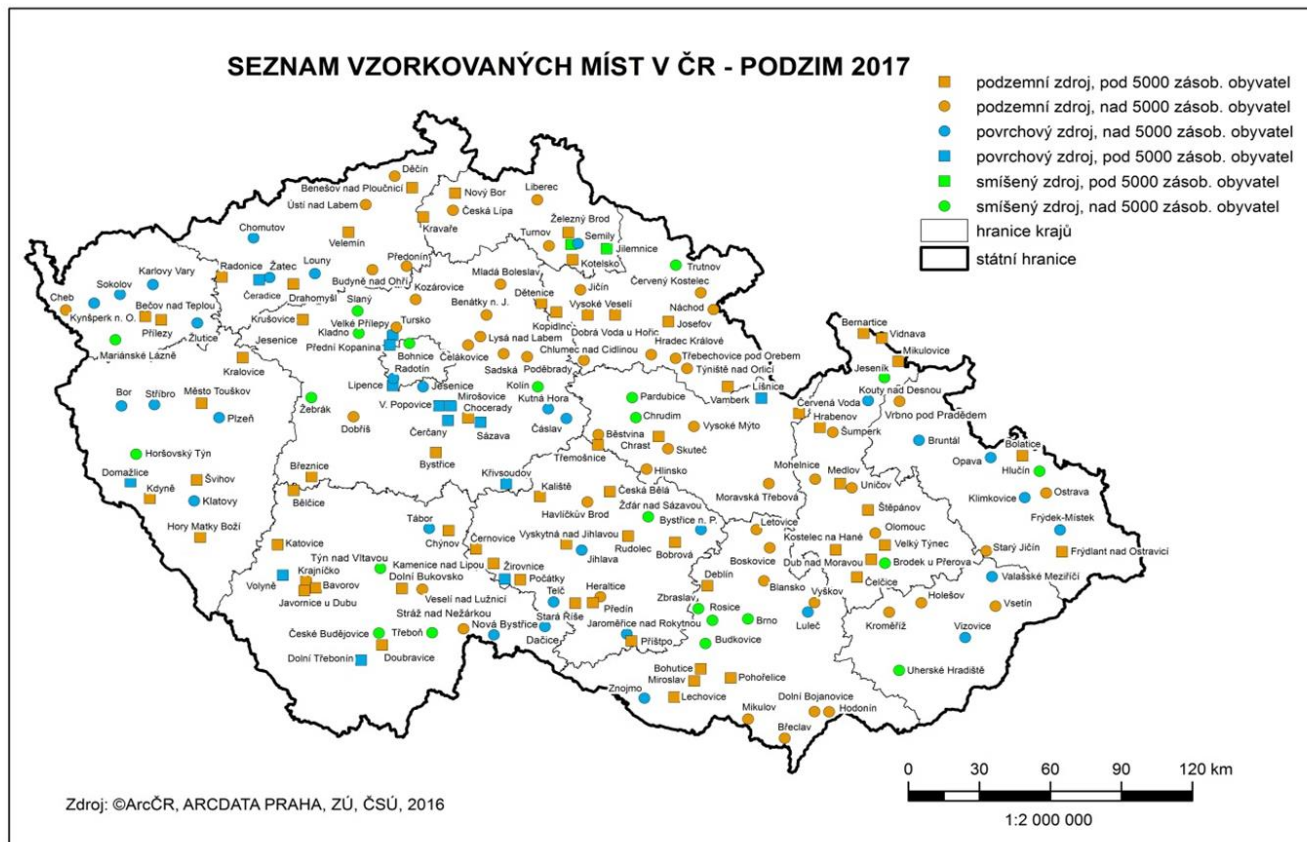
(cca **5 % vodovodů** v ČR, ale co do počtu zásobovaných obyvatel reprezentující téměř **50 % populace ČR**)

2. etapa (listopad – prosinec 2021) – 30 vzorků

Cílené zaměření na místa s možným bodovým znečištěním (v blízkosti průmyslových areálů, letišť, lyžařského areálu) **+ opakované testování vodovodů s PFAS nad 10 ng/l**



Výběr monitorovaných míst



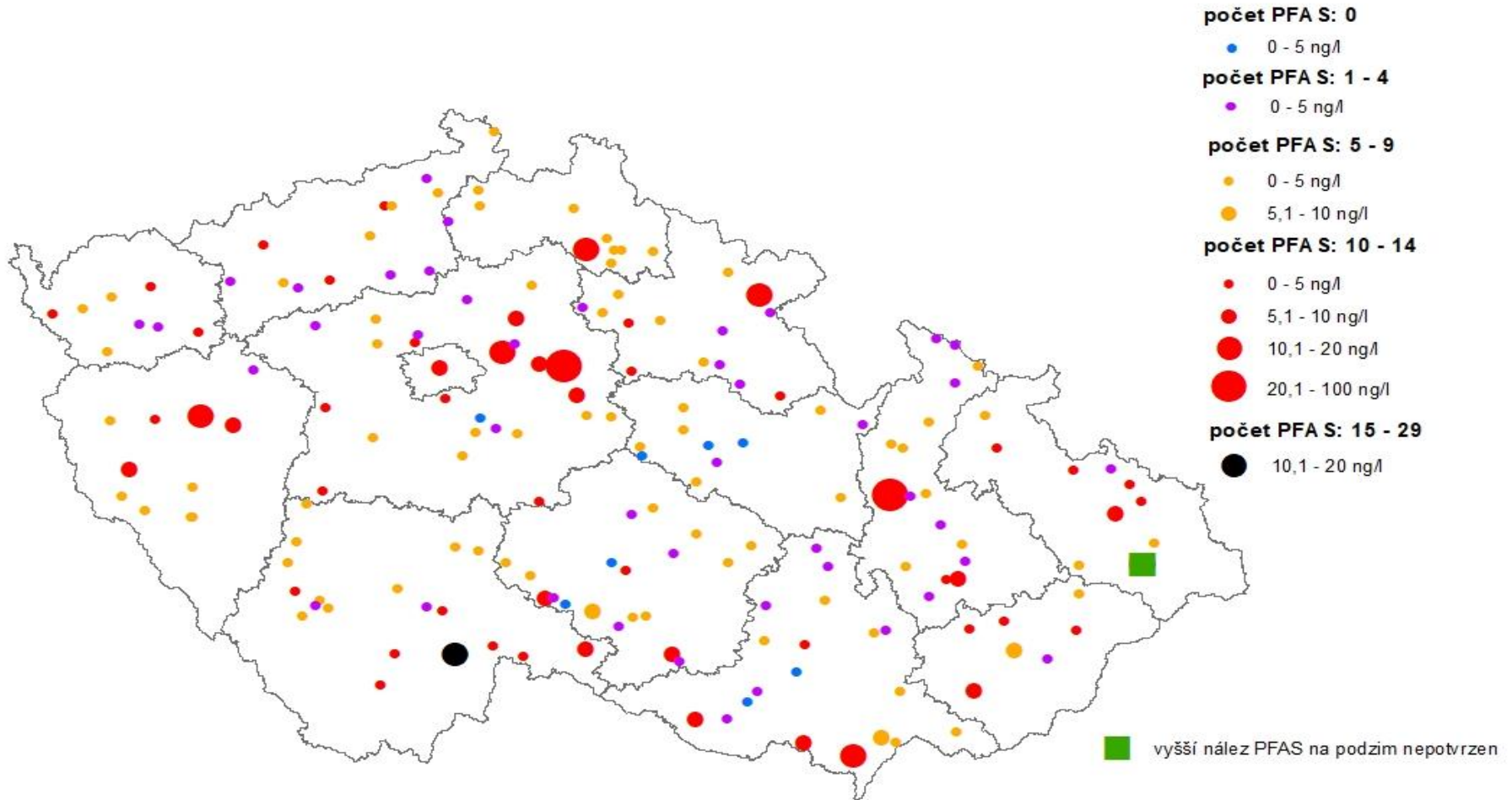
PFAS – výsledky (1. etapa)

- **187 vzorků**
- **Minima** u jednotlivých látek – rozmezí
0 – 0,28 ng/l
- **Maxima** u jednotlivých látek – rozmezí
0 – 7,77 ng/l
- **Medián** u jednotlivých látek – rozmezí
0 – 0,77 ng/l
- **Maximální koncentrace PFAS** v jednom vzorku
– 23,89 ng/l (1/4 limitní hodnoty)

PFAS – výsledky (1. etapa)

- **Zjištěné sumární koncentrace** – relativně nízké v řádu jednotek, max. desítek ng PFAS/l
- **7 % vodovodů** – všechny látky pod mezí stanovitelnosti analytické metody
- **14 vzorků (7,5 %)** – suma PFAS v řádu desítek ng/l

PFAS – výsledky (1. etapa)



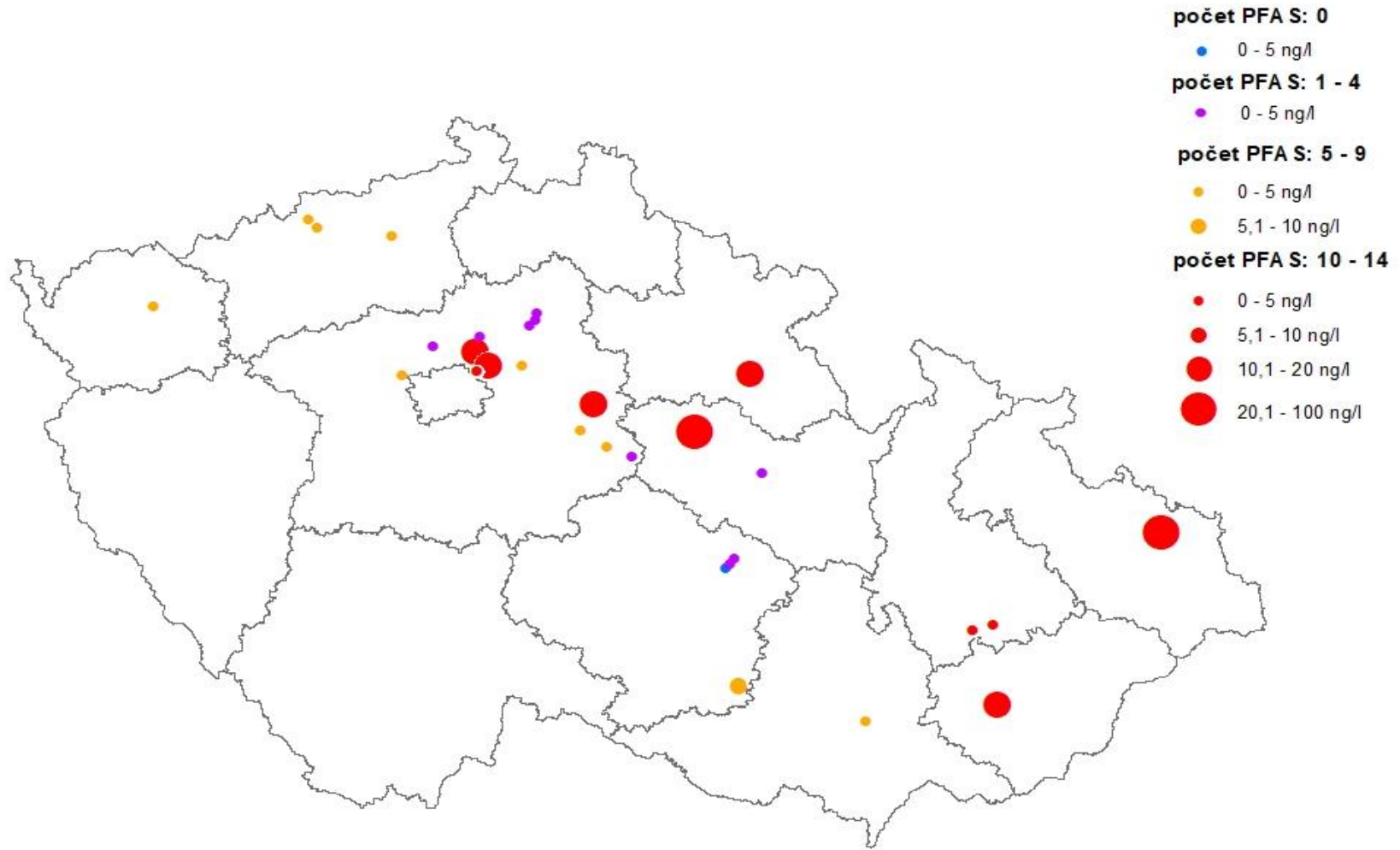
Zdroj: ©ArcČR, ARCDATA PRAHA, ZÚ, ČSÚ, 2016



PFAS – výsledky (2. etapa)

- **30 vzorků**
- **Minima** u jednotlivých látek – rozmezí
0 – 0,26 ng/l
- **Maxima** u jednotlivých látek – rozmezí
0 – 28,09 ng/l
- **Medián** u jednotlivých látek – rozmezí
0 – 1,66 ng/l
- **Maximální koncentrace PFAS** v jednom vzorku
– 90,79 ng/l (studna nepoužívaná k pitným úč.)

PFAS – výsledky (2. etapa)



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



Počty nálezů PFAS (> LOQ) v 1 vzorku

Počet PFAS (> LOQ) nalezených ve vzorku	Počet míst (187 - náhodný výběr)	Počet míst (30 - cílený výběr)
0	8 (4 %)	1 (3 %)
1	6	6
2	12	0
3	13	3
4	12	0
5	18	0
6	13	4
7	16	3
8	29	2
9	28	4
10	13*	4*
11	10*	0*
12	6*	2*
13	2*	1*
16	1* (*17 %)	0* (*23 %)

PFAS - výsledky – obě etapy (četnost nálezů)

- **9** ze sledovaných látek v **obou etapách** < **LOQ** (pod mezí stanovitelnosti) – PFOA, PFNS, PFDS, PFUnDS, PFDoS, PFTrDS, HFPO-DA, 9CI-PF3ONS, 11CI-PF3OUdS
- **>LOQ do 1 ng/l** – **10** látek
- **> 1 ng/l** – **9** látek – PFBA, **PFOS**, PFHxA, PFPeA, **PFOA**, PFHpA, PFBS, **PFHxS**, PFNS
- PFAS nalézány s různou četností – výjimečně (tj. < než v 10 případech) **PFUdA (8** nálezů nad mez stanovitelnosti), **PFTrDA (4)**, **PFTeDA (3)**, **PFHxDA (1)**, **PFHpS (5)**, **NaDONA (9)**

Nejčastěji nalézané látky

- PFHxA (156/23) – max. 4,94 (28,09) ng/l
- **PFOA** (164/17) – max. 4,16 (22,75) ng/l
- PFBS (160/22) – max. 1,06 (2,59) ng/l
- **PFOS** (95/12) – max. 8,09 (5,81) ng/l
- PFPeA (125/27) – max. 7,77 (21,75) ng/l

Závěry

- **Voda téměř ze všech zdrojů**, resp. námi sledovaných vodovodů je **kontaminována PFAS**.
- Celkově jsou **nalezené koncentrace** PFAS ve srovnání s limitní hodnotou **velmi nízké**. Ani v jednom případě nebyla v PV nalezena hodnota převyšující Směrnici EU deklarovaný limit pro ukazatel suma PFAS, tedy 100 ng/l.
- Panuje nejistota, zda LH nastavená směrnicí 2020/2184 je bezpečná pro látky PFOS a PFOA (hygienický limit by se měl pohybovat v řádu jednotek ng/l)
- **Prevence – omezení či zákaz používání** těchto látek, zpřísnění legislativních požadavků (?), **sanace** znečištěných lokalit, **monitoring PV**.
- Nelze spoléhat na odstranění PFAS až v průběhu technologické úpravy PV (velice nákladné).