

PERFLUORALKYLOVÉ LÁTKY – PŘEHLED JEJICH VÝSKYTU, DOPADŮ NA ZDRAVÍ A METOD DETEKCE

KAROLINA KUKRÁLOVÁ, ELENA MILIUTINA, OLEKSIY LYUTAKOV a VÁCLAV ŠVORČÍK

Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28 Praha, Česká republika
kukraloa@vscht.cz

Došlo 22.2.24, přijato 28.3.24.

Na perfluoralkylové látky (PFAS) je v posledních letech soustředěna pozornost širší veřejnosti, protože to jsou látky znečišťující životní prostředí. Jsou to např. kyselina perfluoroktanová a perfluoroktansulfonová. Tyto látky vznikají průmyslovou aktivitou člověka především při výrobě polymerů nebo nepřilnavých povrchů. Odpadní vodou nebo i jinými cestami se mohou dostat do prostředí, a tak kontaminovat zdroje pitné vody nebo potravin. Jejich působení na organismy a lidské zdraví je rozsáhle studováno a jejich přítomnosti v organismu je připisován vliv na mnohé zdravotní komplikace, dokonce i některé druhy rakoviny. Z toho důvodu byly stanoveny přípustné limity PFAS v pitné vodě a jejich regulací se zabývají mnohé státní orgány a mezinárodní organizace. Aktuálním standardem v detekci PFAS jsou chromatografické metody. V současnosti jsou zkoumány i nové metody detekce především optickou a elektrochemickou cestou. Jejich příklady jsou v textu detailněji popsány a diskutovány.

Klíčová slova: perfluoralkylové látky (PFAS), jejich výskyt, dopady na zdraví člověka, jejich detekce

Obsah

1. Úvod
2. Kde se s PFAS můžeme setkat a jak vznikají
3. Ekologická situace ve světě
4. Jak se PFAS dostávají do organismu a co v něm mohou způsobit
5. Regulace úřady
6. Metody detekce PFAS
 - 6.1. Optická detekce
 - 6.2. Elektrochemická detekce
7. Problémy při detekci PFAS
8. Závěr

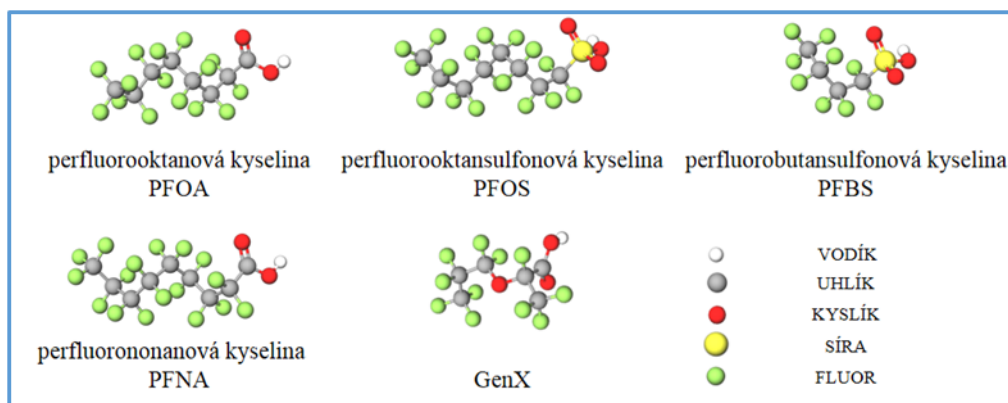
1. Úvod

Perfluorované a polyfluoralkylové látky (PFAS) se dostaly do zájmu veřejnosti, protože se běžně používaly v průmyslu k povlakování materiálů pro zlepšení jejich povrchových vlastností, např. odolnost proti ohřevu, mechanickému namáhání, vodě a dalším provozním faktorům¹. Do této rozsáhlé skupiny řadíme okolo 5000 látek, jakými jsou např. kyselina perfluoroktansulfonová (PFOS), kyselina perfluoroktanová (PFOA), kyselina perfluorononaná (PFNA), perfluorbutansulfonová kyselina (PFBS) nebo perfluor(2-methyl-3-oxahexanoát)amonný (HFPO-DA nebo GenX) a mnoho dalších (obr. 1)².

Nejnámějším příkladem ze skupiny PFOS je kyselina oktansulfonová, u které bylo všech 17 atomů vodíku navázaných na jednotlivých atomech uhlíku v řetězci nahrazeno atomy fluoru. Tato látka byla dříve zvažována jako lék, který je schopný snižovat hladinu tuků, např. cholesterolu v krvi (tzv. hypolipidemika). Nyní je mnohem známější jako významný organický kontaminant životního prostředí³. Není to přírodní látka. PFOS vzniká jen kvůli činnosti člověka. Jeho první významné použití bylo zaznamenáno při výrobě impregnací na textil a kůži chránící materiál před vznikem skvrn. Za normálních podmínek je to stabilní naředivělá kapalina⁴.

Druhý významný zástupce, PFOA, je organická kyselina, za normálních podmínek bílá, krystalická pevná látka⁵. Je také známým kontaminantem životního prostředí a zároveň se uvádí jako karcinogenní látka a endokrinní disruptor⁶. Vzniká v průmyslu jako jeden z vedlejších produktů především při výrobě fluoropolymerů¹.

PFOS i PFOA díky silným vazbám mezi uhlíkem a fluorem dobře odolávají rozkladu, zůstávají dlouhou dobu v životním prostředí, a tudíž se dají označit jako biopersistentní⁷. Látky ze skupiny PFAS byly dokonce označeny jako nejdéle přetrvávající člověkem vyrobené látky v životním prostředí vůbec. PFAS jsou obecně dobře rozpustné ve vodě, a proto v nezměněné podobě zůstávají v prostředí, kde se mohou přenášet na dlouhé vzdálenosti od svého zdroje uvolněním do prostředí⁸.



Obr. 1. Významní zástupci chemikálií ze skupiny PFAS. (Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy)

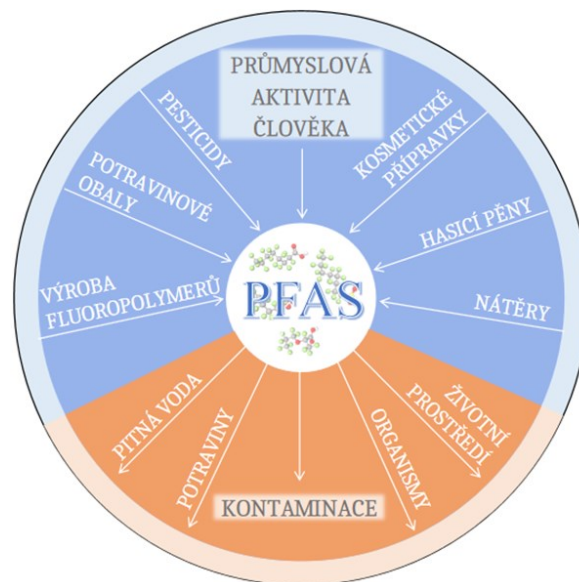
2. Kde se s PFAS můžeme setkat a jak vznikají

Průmyslová odvětví využívající PFAS zasahují do téměř všech sfér našeho života. Jedná se o automobilový průmysl, výrobu spotřebního zboží pro domácnost a materiálů přicházejících do styku s potravinami; textil, kůži, oděvy, koberce a čalounění; kosmetiku; stavebnictví; elektroniku a izolátory; letectví a obranu; chemický, těžební a ropný průmysl; hasicí prostředky i lékařské přípravky⁹. Příklady jejich použití jsou uvedeny na obr. 2. Historicky se jako první používaly PFAS s dlouhými alkylovými řetězci. S novými vědeckými objevy ukazujícími na jejich nebezpečnost byly nahrazovány alternativními látkami s krátkými řetězci. To se však ukázalo jako liché řešení, protože i tyto látky mají vlastnosti, které vzbuzují obavy o možném ohrožení lidského zdraví⁸.

PFOA, případně její soli, hrají zásadní roli jako pomocné prostředky při produkci fluorovaných polymerů a také je nalezneme v procesech syntézy fluorakrylových esterů. Asi nejznámějším produktem, na jehož výrobě se PFOA podílí, je teflon. Během jeho výroby však dochází k vyhoření většiny PFOA (cit.⁵). Proto se fluoropolymerní materiály pro styk s potravinami „nezdají“ být významným zdrojem PFOA. Bylo zjištěno, že z výroby odcházejí jen s velmi nízkou koncentrací, která minimálně migruje do vody nebo oleje při vaření. Navíc při běžném používání teflonového nádobí nebyla prokázána generace žádného dalšího množství PFOA. Vzhledem k tomuto by se množství PFOA mělo blížit nule při opakovaném použití nádobí s tímto povlakem¹⁰. Teflon se nezdá být významným zdrojem PFAS, který by se dostal do lidského organismu, ale potenciální hrozbou může být uvolňování mikro- nebo nanočástic z teflonového povlaku¹¹.

Mezi další výrobky, které používají při výrobě PFAS k dosažení nepřilnavého nebo skvrnám odolného povrchu, patří potravinové obaly¹². Takovými jsou např. sáčky na popcorn, které mohou mít na vnitřní straně polymerní povlak s relativně vysokým obsahem perfluoroktyletha-

nolu ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Ten po zahřátí degraduje a uvolňuje PFOA, která je schopna migrovat do připravovaného pokrmu, a tím se dostat do lidského těla¹³. V sáčcích, které obsahují 3–4 mg kg^{-1} perfluoroktylethanolu, je pak uvolněné množství PFOA o stovky % vyšší než u teflonového nádobí¹⁰. Je však nutné dodat, že ne u každého popcornového sáčku perfluoroktylethanol najdeme. Jsou tu i další plastové obaly na potraviny, které obsahují PFAS. Jsou jimi např. obaly z restaurací rychlého občerstvení a krabice na pizzu, které také vděčí PFAS za svoji nepřilnavost a odolnost. V roce 2017 byly PFAS nalezeny v 56 % dezertních ubrousků, 38 % obalů na hamburgery a 20 % lepenkových „fastfoodových“ obalů v USA (cit.¹⁴).



Obr. 2. Příklady použití PFAS v průmyslu. (Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy)

Stravování v rychlém občerstvení se proto připisuje i významně zvýšená koncentrace PFOA v krvi obézních lidí².

Jak bylo zmíněno výše, PFOA se do prostředí dostává hlavně díky průmyslové činnosti. To podporuje i skutečnost, že se její zvýšená hladina v krvi objevuje především u lidí s vyšším vzděláním a socioekonomickým statusem. Připisuje se to faktu, že mají možnost nakupovat vysoce kvalitní spotřebitelské produkty, které mohou obsahovat více PFAS (cit.²).

3. Ekologická situace ve světě

Kontaminace prostředí PFAS má za následek vážné ekologické zatížení, protože to jsou látky biopersistentní povahy. Čištění míst kontaminovaných PFAS je značně technicky i finančně náročné, a tudíž povětšinou zůstávají v prostředí⁸. Průmyslové využití PFAS mělo za následek hlavně jejich detekovatelnou přítomnost v životním prostředí zahrnující vzduch, půdu, prach, ledové plochy i vodní zdroje (řeky, oceány, jezera, podzemní vody) po celém světě včetně České republiky^{15–18}. Hlavními lokalitami znečištění jsou především průmyslové oblasti jako např. americká řeka Tennessee, která se nachází v blízkosti významné továrny vyrábějící fluorované látky. PFOA a PFAS byly nalezeny také v pitné vodě kolem průmyslových oblastí v Německu, USA, Ghaně, Turecku, Austrálii nebo Číně, dále např. v dešťové vodě v centrech kanadských měst, v pobřežních vodách jižního Japonska a Koreji a mnoha dalších místech. Nejvyšší hodnoty znečištění životního prostředí PFOA, PFOS a PFHS pak byly zaznamenány po použití většího množství požárních pěn k uhašení požáru ropného skladiště v Japonsku způsobeného zemětřesením roku 2011 (cit.^{19,20}).

Takto rozsáhlá kontaminace životního prostředí díky PFAS má za následek její detekovatelnou přítomnost v mnoha organismech včetně lidí a zvířat po celém světě. Vysoké koncentrace PFOS byly zaznamenány v tkáních a orgánech i mořských zvířat²¹. Konkrétně PFOS byla látka, která byla v dosavadních výzkumech nalezena ve všech analyzovaných druzích, tkáních i lokalitách. Vysoké hodnoty PFOS obsahují např. krevety a mušle z moří kolem Severní Ameriky. Rekord množství PFOS i PFOA drží jeden druh mořské ryby z Cartagenského zálivu v Kolumbii, v jehož žluči se našlo 3673 ng g⁻¹ PFOS a 370 ng g⁻¹ PFOA. To jsou několika řádově vyšší hodnoty než u jiných zvířat, kde se zaznamenané hodnoty pohybují v řádech jednotek nebo dokonce desetin ng g⁻¹. Vystavení PFAS se nevyhnou ani ptáci a savci. Vysoká hodnota PFOS byla nalezena v orgánech a vajíčkách amerických i asijských volavek nebo třeba švédských alkounů. Vysoké koncentrace byly také zaznamenány u tuleňů žijících v oblasti německých přístavů, kde byly zaznamenány v různých orgánech: v játrech, ledvinách, plicích, srdci, mozku, krvi, svalech a dalších²¹.

4. Jak se PFAS dostávají do organismu a co v něm mohou způsobit

Do lidského těla se stejně jako do zvířat PFAS mohou dostat především kontaminací pitné vody nebo potravin²². Podle výzkumů se v lidském organismu nacházejí nejčastěji PFOS, PFOA a PFHS (cit.²⁰), které se v těle akumulují a mohou být zdraví nebezpečné. Podporuje to skutečnost, že v lidském těle mohou zůstat až několik let, protože je tělo nezdolává dostatečně vylučovat žádným běžným způsobem. Poločas rozpadu PFOA v lidském těle byl vypočten na 2,4 roky a v životním prostředí se odhaduje minimálně na 10–15 let (cit.^{23,24}).

PFAS jsou látky, které se začaly používat relativně nedávno a jejich historie sahá jen do poloviny minulého století. Nejdříve byly považovány za biologicky neaktivní a nebyla jim věnována velká pozornost z toxikologického hlediska²⁰. Později však bylo zjištěno, že působení PFOA, která je jednou z negenotoxických chemikálií, se v organismu zaměřuje především na játra a má za následek vyšší úmrtnost jaterních buněk. Vystavení organismu PFAS souvisí i s mnohými dalšími nepříznivými a toxickými účinky na imunologickou odpověď člověka (např. její zásadní snížení nebo narušení protilátkové odpovědi po očkování) a jeho endokrinní systém. V hormonálním systému ovlivňuje především štítnou žlázu a pohlavní hormony, kdy dochází ke snížení jejich produkce. U mužů dochází i k nesprávným funkcím spermatogeneze a u těhotných žen má zvýšená hladina PFAS v těle za následek nižší porodní hmotnost dítěte kvůli nedostatečné dostupnosti glukosy pro plod².

Celkově se PFAS připisují mimo jiné imunotoxicita, neurotoxicita, vývojová toxicita a hepatotoxicita, přičemž základní mechanismy jejich působení jsou rozsáhle studovány². Jejich přítomnost v lidském těle je pak konkrétně spojována i s některými dalšími zdravotními problémy, jako je zvýšení hladiny cholesterolu, nemoci štítné žlázy nebo rakovina ledvin a varlat^{15,25}. U nenarozených dětí matek s vyšší hodnotou PFOA se pak mluví o vyšším riziku mozkové obrny². Grafické shrnutí efektů PFAS v lidském těle je uvedeno na obr. 3.

Distribuce polyfluoralkylových sloučenin v těle závisí na konkrétní sloučenině a podávané dávce. Většinou jsou detekovány v játrech²¹, krevním séru²⁶ a ledvinách, v menším množství i v plicích a mozku^{27,28}. PFOA je proteinofilní, ale má tendenci být distribuována spíše v tkáních s vysokým obsahem bílkovin než v tucích. Např. byla detekována i v mateřském mléku²⁹. Ve všech těchto místech se PFAS hromadí, a tudíž jejich hladina významně roste s rostoucím věkem u mužů i žen, přičemž u mužů jsou hladiny výrazně vyšší³⁰. To může souviset i se způsobem, jakým se tělo látky zbavuje. PFAS se u lidí vylučuje převážně stolicí, avšak menší množství je vylučováno i močí². Vyšší hladina u mužů ukazuje i na fakt, že s pravidelnou ztrátou menstruační krve odchází i PFAS z ženského organismu³¹.

Jako hlavní cesta, kterou se PFAS dostávají do těla, byla označena pitná voda a následně potraviny, ale mohou



Obr. 3. Výskyt PFAS a jejich efekty v lidském organismu

být potenciálně absorbovány i vdechnutím nebo „přes“ kůži². Odhaduje se, že člověk, který používá pitnou vodu s obsahem PFOA menším než 350 ng l⁻¹, by neměl být v ohrožení vlastního zdraví¹⁵. Potraviny mohou být kontaminované během jejich produkce nebo přenosem z potravinových obalů²². Dalšími potenciálními zdroji byly označeny i ryby, mořské plody, maso a masné výrobky, vejce, mléko a mléčné výrobky, kam se PFAS dostávají díky pitné vodě a potravě lovených a zemědělských zvířat⁸.

5. Regulace úřady

Toxicita PFAS byla podrobena rozsáhlému zkoumání. Některé mezinárodní instituce zakázaly použití určitých polyfluoralkylových látek v průmyslu a zároveň stanovily přípustné limity množství PFAS v pitné vodě.

Díky výše popsaným efektům na lidské zdraví byla PFOA, její soli a jí příbuzné sloučeniny Evropskou unií zakázány podle nařízení o perzistentních organických polutantech od 4. července 2020 v rámci Stockholmské úmluvy.

V Evropské unii byl stanoven limit 0,5 µg l⁻¹ pro všechny PFAS v pitné vodě, platný dle směrnice z 12. ledna 2021 (cit.⁸). Řada rozvojových států žádnou regulaci doposud nezavedla a PFAS mohou nadále kontaminovat životní prostředí na jiných částech planety. O významu a neblahých důsledcích těchto kontaminantů se zmiňují i přední mezinárodní organizace, jako je Evropská chemická agentura (ECHA), světová zdravotnická organizace (WHO) nebo příslušné orgány jednotlivých států. V nařízeních platných pro EU ECHA uvádí chemické látky, kterým bylo uděleno „Omezení výroby, uvádění na trh a používání některých nebezpečných látek, směsí a výrobků“. Na seznamu z roku 2009 se mimo známé nebezpečné látky, jako jsou sloučeniny olova, rtuti nebo mědi, nachází i PFOS s dodatkem, že jakmile se objeví možnosti používání bezpečnějších alternativ, bude PFOS zakázáno úplně³². Od roku 2023 jsou PFAS zakázány pro použití v hasicích pěnách a s novým rozhodnutím Evropské komise přibyly i PFCA (perfluorované karboxylové kyseliny C₉₋₁₄). Další látky ze skupiny: GenX (látka sloužící jako náhrada za PFOA), PFBS (náhrada za PFOS), PFHpA a jejich soli jsou pod drobnohledem jakožto látky „vzbuzující velmi velké obavy“ kvůli jejich odolnosti, toxicitě a dalším potenciálními hrozbám⁸.

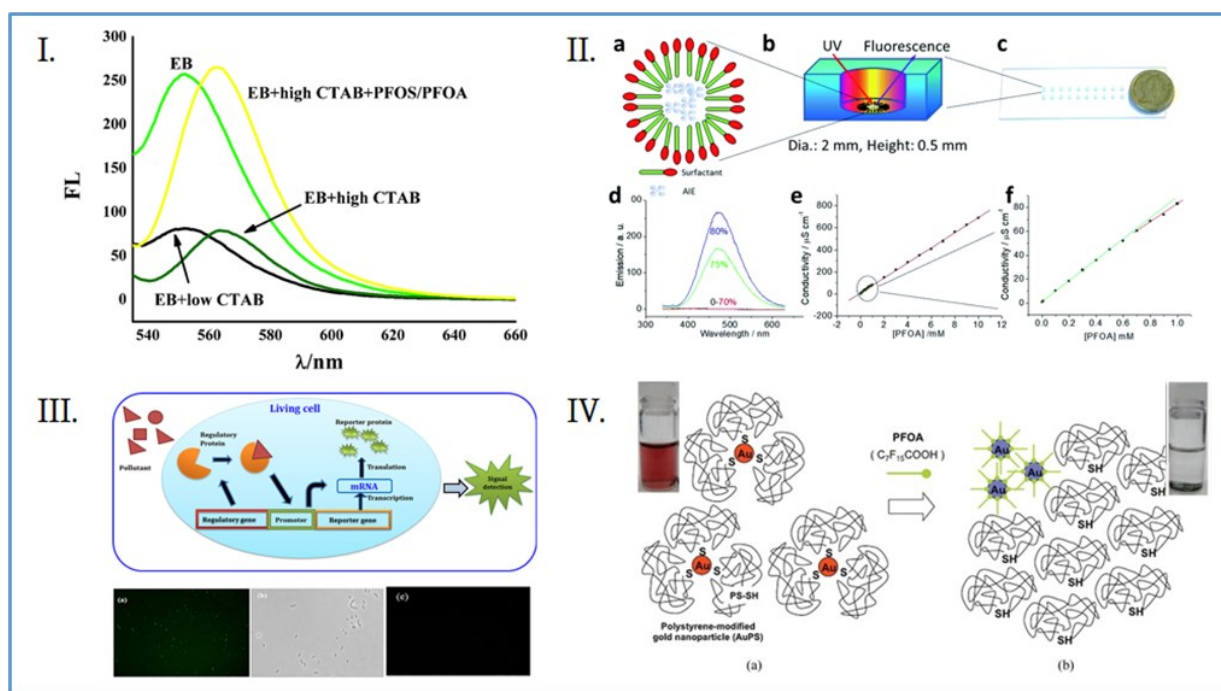
6. Metody detekce PFAS

Se vzrůstajícím povědomím o hrozbách PFAS pro lidské zdraví se objevila nová potřeba detekce PFAS ve vodě a případně i potravinách, aby se omezilo jejich působení na naše zdraví. Pro detekci PFAS nejen ve vodě se v analytických laboratořích pro komerční využití standardně používají chromatografické metody společně s hmotnostní spektrometrií – např. plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií, kapalinová chromatografie s hmotnostní spektrometrií a vysoko účinná kapalinová chromatografie-tandemová hmotnostní spektrometrie³³. Tyto metody jsou schopné měření s relativně nízkými detekčními limity. Na druhou stranu jsou to metody, které je možné provádět pouze v laboratoři na drahých a nepřenosných přístrojích. Proto je aktuální snaha o jednodušší možnosti detekce na místě a v reálném čase, levněji, s akceptovatelnou reprodukovatelností a přípustným detekčním limitem. Nejčastější směry výzkumů směřují optickou nebo elektrochemickou cestou. Detekční limity diskutovaných metod se pohybují v řádech jednotek až tisíců ng l^{-1} (cit.³³).

6.1. Optická detekce

Optické senzory fungují na principu kombinace převodníku a rozpoznávacího prvku^{34–37}. Tím může být enzym, protilátka, nebo modifikovaný povrch^{38,39}, který díky interakci s požadovaným analytem, tj. PFAS, zaznamená detekovatelnou změnu jednou z optických metod. Před a po interakci se měří změny fluorescence, absorbance, Ramanova rozptylu nebo indexu lomu, které jsou díky převodu na elektrický signál kvantifikovány³³.

Fluorescenční metody jsou běžně používané díky přípustné citlivosti, jednoduchosti a variabilitě. Reakce analytu s fluorescenčním prvkem vede buď ke zhasnutí nebo k vybuzení fluorescenční emise³³. V práci⁴⁰ byla přítomnost PFOS a PFOA ve vodě detekována pomocí kombinace fluorescenčního prvku Erythrosinu B se zhasěčem – hydrátem chloridu berberinu. Intenzita fluorescenční emise lineárně vzrůstala se vzrůstající koncentrací PFOS nebo PFOA ve vzorku (obr. 4 I). V dalším výzkumu byla PFOA detekována díky tomu, že působí jako povrchově aktivní látka. Lipofilní molekuly AIEgen, které rozptýlené v rozpouštědle nevykazují fluorescenční emisi, v přítomnosti PFAS tvořily agregáty a způsobily emisi (obr. 4 II). Byl detekován silný luminiscenční signál⁴¹.



Obr. 4. **Optická cesta detekce PFAS:** I. detekce PFAS ve vodném roztoku na základě „off-on“ systému erythrosin B (EB)-hexadecyltrimethylamonium bromid (CTAB)⁴⁰; II. (a) schéma AIE-micely, (b) AIE-micela na dně otvoru pro čip, (c) fotofotografie čipu, (d) PL spektra AIE v přítomnosti PFOA v závislosti na množství vody ve směsi s acetonem s 10 mM PFOA a 10 μM TPE, (e) vodivost roztoku v závislosti na koncentraci PFOA, (f) přiblížená oblast v rozsahu nízké koncentrace⁴¹; III. Schéma metody detekce PFOA a PFOS ve vzorcích vody pomocí geneticky upraveného bakteriálního biosenzoru a snímky z (a) fluorescentního a (b) optického mikroskopu buněk obsahujících PFOA a (c) kontrolní snímek bez PFOA z fluorescentního mikroskopu⁴²; IV. Schéma detekce PFOA pomocí modifikovaných AuNP (AuPS): (a) AuPS s polystyrenovými skupinami jsou stabilně dispergovány a (b) AuNP bez polystyrenových skupin jsou agregovány⁴³. (Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy)

Jinou možností nabízejí biosenzory. Pro detekci PFOS a PFOA ve vodě byla např. použita geneticky modifikovaná bakterie. Díky vložení dvou specifických genů do bakteriálního genomu začala bakterie produkovat zelený fluorescenční protein při zjištění přítomnosti hledaných látek ve vodě (obr. 4 III)⁴².

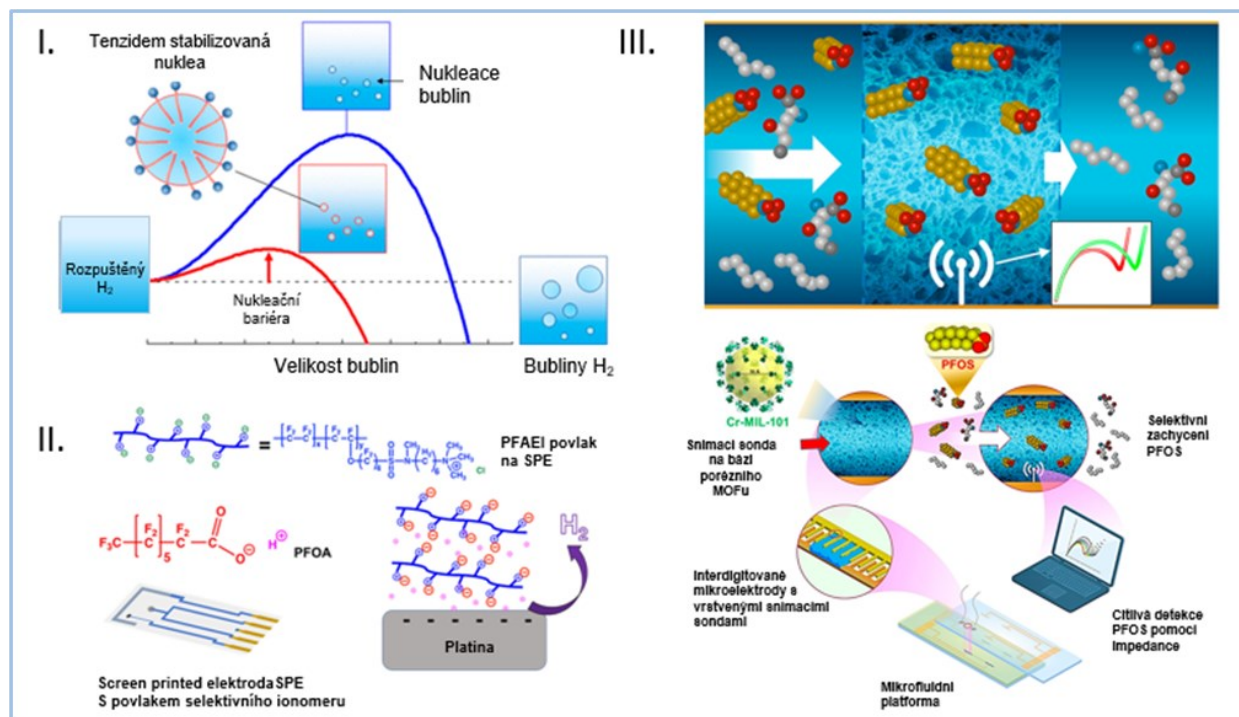
Existují i metody využívající okem viditelnou změnu barvy vzorku do charakteristického zabarvení díky jeho reakci s analytem. Takové způsoby detekce často využívají zlaté nanočástice (AuNP). Jsou založeny na schopnosti snadné modifikace jejich povrchu, která může metodu specifikovat pro určitý analyt. Např. AuNP s povrchem modifikovaným thiolem funkcionalizovaným polystyrenem interagují s PFOA v roztoku a mění svoji barvu z červené na fialovou (obr. 4 IV)⁴³.

Povrchově zesílená Ramanova spektroskopie (SERS) je založena na principu interakce laserového paprsku s analytem. Fotony laseru interagují s molekulou analytu a následně je měřen signál po neelastické srážce s molekulou analytu, tj. po Ramanově rozptylu. Tento signál je ale slabý a k jeho mnohonásobnému zesílení se používá nanostruktura na povrchu substrátu^{44–46}. Tato metoda má značný potenciál i pro detekci stopového množství PFOA v hasicích pěnach³³. SERS substrát z oxidu grafenu pokrytý stříbrnými nanočásticemi byl schopen detekovat přítomnost PFOA až do limitu 50 ppb (cit.⁴⁷).

6.2. Elektrochemická detekce

Elektrochemické metody jsou „oblíbenými“ metodami detekce pro svou jednoduchost, cenovou dostupnost, vysokou citlivost a rychlost měření^{48,49}. Díky průchodu elektronů dochází k reakcím na rozhraní elektrody a elektrolytu, které jsou základním kamenem elektrochemických metod^{50,51}. Nejvyužívanějšími jsou amperometrie, voltametrie, potenciometrie a impedimetrie³³.

Amperometrické techniky používají konstantní napětí přivedené na pracovní elektrodu a měří průchod náboje na rozhraní nebo proudovou hustotu na dané ploše. Voltametrické metody fungují na stejném principu s rozdílem, že se do obvodu přivádí konstantní proud. Měřený proud nebo měřené napětí pak odpovídá rychlosti probíhající reakce na elektrodě, a tudíž i koncentraci analytu ve vzorku³³. Jednou z možností detekce PFOA metodou používající popsany princip je detekce pomocí elektrochemické nukleace bublin. PFOA jako povrchově aktivní látka dokáže snížit energii potřebnou k nukleaci plynových bublin v roztoku (obr. 5 I). Metodou cyklické voltametrie bylo zjištěno, že během elektrochemické reakce, kdy v roztoku vzniká plyný vodík, hodnota maximálního proudu lineárně klesala se zvyšující se koncentrací analytu⁵². Velmi specifickou metodou je i použití perfluorovaného anexového ionomeru na elektrodě (obr. 5 II). Porov-



Obr. 5. Elektrochemická cesta detekce PFAS: I. Schématické znázornění metody pro detekci povrchově aktivní látky založená na nukleaci bublin⁵²; II. Schéma detekce PFOA pomocí selektivních ionomerních povlaků na síťovkových elektrodách⁵³; III. Znázornění zachycení PFOS a schéma procesu detekce na mikrofluidním impedančním senzoru na bázi MOF (cit.⁵⁴). (Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy)

náním proudové odezvy z obdélníkové voltametrie bylo potvrzeno, že tato povrchová modifikace umožňuje provádět přímou detekci PFOA díky elektrostatickým, van der Waalsovým a hydrofobním interakcím mezi ionomerem a PFOA (cit.⁵³).

Elektrochemická impedanční spektroskopie byla použita v následujícím experimentu, kde byla vytvořena mikrofluidní platforma pro kvantifikaci PFAS. Organokovová síť (MOF) jako základ systému v pórech obsahovala chromové sondy, které mají vůči PFAS vysokou afinitu. Struktura s MOF tak aktivně zachycovala PFAS obsažené v roztoku, který jím procházel. Díky napojení na mikroelektrodu bylo následně možné měřit impedanční spektra a sledovat zvyšující se odpor přenosu náboje v závislosti na koncentraci PFAS (obr. 5 III)⁵⁴.

7. Problémy při detekci PFAS

Navzdory významnému pokroku v metodách detekce PFAS existuje stále řada problémů, které je třeba překonat, aby se zvýšila účinnost detekce a hodnocení rizik spojených s působením těchto látek:

- Rozmanitost a počet sloučenin ve skupině PFAS ztěžuje vývoj standardizovaných detekčních metod schopných současně detekovat více sloučenin PFAS v různých maticích^{55–57}.
- Nízké koncentrace PFAS v životním prostředí a biologických vzorcích vyžadují vysoce citlivé metody analýzy²¹.
- Složitost extrakce. Vzhledem k široké škále fyzikálně-chemických vlastností PFAS zůstává vývoj účinných a univerzálních extrakčních metod pro všechny typy matic (voda, půda, biologické tkáně) výzvou. Pro maximalizaci detekce nebo extrakce cílových sloučenin a minimalizaci ztrát jsou nutné specifické postupy přípravy vzorků^{58–61}.
- Regulační a zákonná omezení. Různé země a regiony mohou uplatňovat různé předpisy, což vytváří další výzvy pro mezinárodní výzkum a spolupráci^{62,63}.

8. Závěr

Závěrem lze říci, že výzkum PFAS týkající se jejich přítomnosti v životním prostředí, bezpečnosti a rizik spojených s jejich následnými dopady na lidské zdraví přinesl mnohé výzvy a nové oblasti budoucího vývoje technologií v této oblasti. Odolnost PFAS vůči přirozené degradaci a schopnost dlouhodobé akumulace v životním prostředí a biologických organismech z nich činí zvláště zajímavou třídu kontaminantů. Toxikologické studie ukázaly, že expozice PFAS může vést k řadě nepříznivých zdravotních účinků, včetně narušení endokrinního systému, narušení reprodukce, zvýšenému riziku některých typů rakoviny a mnohým dalším neblahým následkům na lidské zdraví. Moderní metody detekce a analýzy PFAS se neustále zlepšují, což umožňuje lepší citlivost a specifitu při detekci

těchto látek v různých prostředích. Stále však existuje akutní potřeba vyvinout účinnější metody pro detekci a likvidaci PFAS.

Tato práce vznikla za finanční podpory grantu GAČR č. 23-07445S.

Seznam použitých zkratk

| | |
|----------------|---|
| GenX = HFPO-DA | perfluor(2-methyl-3-oxahexanoát) amonný |
| PFAS | perfluorované a polyfluoralkylové látky |
| PFCA | perfluorkarboxylové kyseliny |
| PFBS | perfluorbutansulfonová kyselina |
| PFHpA | perfluorheptanová kyselina |
| PFHS | perfluorhexansulfonová kyselina |
| PFNA | perfluornonanová kyselina |
| PFOA | perfluoroktanová kyselina |
| PFOS | perfluoroktansulfonová kyselina |

LITERATURA

- Centers for Disease Control and Prevention: https://www.cdc.gov/biomonitoring/PFOA_FactSheet.html, staženo 14. 1. 2024.
- Kuzukiran O., Simsek I., Filazi A., Yurdakok-Dikmen B., v knize: *Reproductive and Developmental Toxicology*, (Gupta R. C., ed.), 3. vyd., str. 815. Academic Press, Cambridge 2022.
- Fu Y., Wang T., Fu Q., Wang P., Lu Y.: *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 106, 246 (2014).
- PubChem: National Center for Biotechnology Information (2024).
- PubChem: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/7137>, staženo 14. 1. 2024.
- PubChem: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Perfluorooctanoic-acid>, staženo 19. 10. 2022.
- Manojkumar Y., Pilli S., Rao P. V., Tyagi R. D.: *Neurotoxicol. Teratol.* 97, 107174 (2023).
- ECHA: <https://echa.europa.eu/cs/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas>, staženo 14. 1. 2024.
- WHO: <https://www.who.int/publications/m/item/background-documents-for-development-of-who-guidelines-for-drinking-water-quality-and-guidelines-for-safe-recreational-water-environments>, staženo 14. 1. 2024.
- Begley T. H., White K., Honigfort P., Twaroski M. L., Neches R., Walker R. A.: *Food Addit. Contam.* 22, 1023 (2005).
- Luo Y., Gibson C. T., Chuah C., Tang Y., Naidu R., Fang C.: *Sci. Total Environ.* 851, 158293 (2022).
- Sapozhnikova Y., Taylor R. B., Bedi M., Ng C.: *Chemosphere* 337, 139381 (2023).
- Dinglasan M. J. A., Ye Y., Edwards E., Mabury S.: *Environ. Sci. Technol.* 38, 2857 (2004).

14. 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.: *Environ. Sci. Technol. Lett.* **4**, 105 (2017).
15. Minnesota Department of Health: <https://www.health.state.mn.us/communities/environment/risk/docs/guidance/gw/pfoainfo.pdf>, staženo 6. 1. 2024.
16. Brusseau M. L., Guo B.: *Chemosphere* **302**, 134938 (2022).
17. Griffin E. K. a 14 spoluautorů: *Mar. Pollut. Bull.* **192**, 115011 (2023).
18. Dvorakova D., Jurikova M., Svobodova V., Parizek O., Kozisek F., Kotal F., Jeligova H., Mayerova L., Pulkrabova J.: *Water Res.* **247**, 120764 (2023).
19. Liu L., Qu Y., Huang J., Weber R.: *Environ. Sci. Eur.* **33**, No. 6 (2021), doi: 10.1186/s12302-020-00425-3.
20. Lau C., Anitole K., Hodes C., Lai D., Pfahles-Hutchens A., Seed J.: *Toxicol. Sci.* **99**, 366 (2007).
21. Houde M., De Silva A. O., Muir D. C. G., Letcher R. J.: *Environ. Sci. Technol.* **45**, 7962 (2011).
22. Vestergren R., Cousins I. T., v knize: *Persistent Organic Pollutants and Toxic Metals in Foods* (Rose M., Fernandes A., ed.), str. 279. Woodhead Publishing, Sawson 2013.
23. Russell M. H., Waterland R. L., Wong F.: *Chemosphere* **129**, 210 (2015).
24. Seow J.: https://www.kappetijn.eu/wp-content/uploads/2019/05/Rapport-Jimmy-Seow-Environment-Firefighting_Foam_final_version_7June2013.pdf, staženo 14. 1. 2024.
25. Maloney E. K., Waxman D. J.: *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **161**, 209 (1999).
26. Zhang T., Sun H., Qin X., Gan Z., Kannan K.: *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22**, 5572 (2015).
27. Cao Y., Ng C.: *Environ. Sci.: Processes Impacts* **23**, 1623 (2021).
28. Dragon J., Hoaglund M., Badireddy A. R., Nielsen G., Schlezinger J., Shukla A.: *Int. J. Mol. Sci.* **24**, 8539 (2023).
29. Zheng G., Schreder E., Dempsey J. C., Uding N., Chu V., Andres G., Sathyanarayana S., Salamova A.: *Environ. Sci. Technol.* **55**, 7510 (2021).
30. Obeng-Gyasi E.: *Aging Health Res.* **2**, 100086 (2022).
31. Rickard B. P., Rizvi I., Fenton S. E.: *Toxicology* **465**, 153031 (2022).
32. Nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:164:0007:0031:EN:PDF>, staženo 10. 2. 2024.
33. Ryu H., Li B., De Guise S., McCutcheon J., Lei Y.: *J. Hazard. Mater.* **408**, 124437 (2021).
34. Burtsev V., Erzina M., Guselnikova O., Miliutina E., Kalachyova Y., Svorcik V., Lyutakov O.: *Analyst* **146**, 3686 (2021).
35. Miliutina E., Guselnikova O., Kushnarenko A., Bainova P., Postnikov P., Hnatowicz V., Svorcik V., Lyutakov O.: *ACS Sens.* **5**, 50 (2020).
36. Guselnikova O., Miliutina E., Elashnikov R., Burtsev V., Chehimi M. M., Svorcik V., Yusubov M., Lyutakov O., Postnikov P.: *Prog. Org. Coat.* **136**, 105211 (2019).
37. Miliutina E., Kalachyova Y., Postnikov P., Švorčík V., Lyutakov O.: *Photonic Sens.* **10**, 105 (2020).
38. Miliutina E. a 10 spoluautorů: *Appl. Surf. Sci.* **586**, 152833 (2022).
39. Miliutina E., Žádný J., Guselnikova O., Storch J., Walaská H., Kushnarenko A., Burtsev V., Svorcik V., Lyutakov O.: *Sens. Actuators, B* **343**, 130122 (2021).
40. Cheng Z., Du L., Zhu P., Chen Q., Tan K.: *Spectrochim. Acta, Part A* **201**, 281 (2018).
41. Fang C., Wu J., Sobhani Z., Al Amin M., Tang Y.: *Anal. Methods* **11**, 163 (2018).
42. Sunantha G., Vasudevan N.: *Sci. Total Environ.* **759**, 143544 (2021).
43. Takayose M., Akamatsu K., Nawafune H., Murashima T., Matsui J.: *Anal. Lett.* **45**, 2856 (2012).
44. Erzina M., Trelin A., Guselnikova O., Skvortsova A., Strnadova K., Svorcik V., Lyutakov O.: *Sens. Actuators, B* **367**, 132057 (2022).
45. Guselnikova O., Elashnikov R., Svorcik V., Kartau M., Gilroy C., Gadegaard N., Kadodwala M., Karimullah A. S., Lyutakov O.: *Nanoscale Horiz.* **8**, 499 (2023).
46. Skvortsova A. a 10 spoluautorů: *Sens. Actuators, B* **375**, 132812 (2023).
47. Fang C., Megharaj M., Naidu R.: *RSC Adv.* **6**, 11140 (2016).
48. Buravets V. a 10 spoluautorů: *Nanoscale Adv.* **5**, 6837 (2023).
49. Zabelina A. a 15 spoluautorů: *Chem. Eng. J.* **454**, 140441 (2023).
50. Elashnikov R., Trelin A., Tulupova A., Miliutina E., Zahorjanová K., Ulbrich P., Tomeček D., Fitl P., Švorčík V., Lyutakov O.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 48030 (2021).
51. Zabelin D. a 12 spoluautorů: *Chem. Eng. J.* **443**, 136440 (2022).
52. Ranaweera R., Ghafari C., Luo L.: *Anal. Chem.* **91**, 7744 (2019).
53. Sahu S. P., Kole S., Arges C. G., Gartia M. R.: *ACS Omega* **7**, 5001 (2022).
54. Cheng Y. H., Barpaga D., Soltis J. A., Shutthanandan V., Kargupta R., Han K. S., McGrail B. P., Motkuri R. K., Basuray S., Chatterjee S.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 10503 (2020).
55. Menger R. F., Funk E., Henry C. S., Borch T.: *Chem. Eng. J.* **417**, 129133 (2021).
56. Hassan M. T.-A., Chen X., Fnu P. I. J., Osonga F. J., Sadik O. A., Li M., Chen H.: *J. Hazard. Mater.* **465**, 133366 (2024).
57. Schymanski E. L., Zhang J., Thiessen P. A., Chirsir P., Kondic T., Bolton E. E.: *Environ. Sci. Technol.* **57**, 16918 (2023).

58. Simon F., Gehrenkemper L., von der Au M., Wittwer P., Roesch P., Pfeifer J., Cossmer A., Meermann B.: *Chemosphere* 295, 133922 (2022).
59. George S. E., Baker T. R., Baker B. B.: *Environ. Pollut.* 321, 121123 (2023).
60. Groisman L., Berman T., Quinn A., Pariente G., Rorman E., Karakis I., Gat R., Sarov B., Novack L.: *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 262, 115165 (2023).
61. Kaltenberg E. M., Dasu K., Lefkovitz L. F., Thorn J., Schumitz D.: *Environ. Pollut.* 318, 120940 (2023).
62. The Organisation for Economic Co-operation and Development: <https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/terminology-per-and-polyfluoroalkyl-substances.pdf>, staženo 14. 1. 2024.
63. The Organisation for Economic Co-operation and Development: https://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-management/Risk_Reduction_Approaches%20for%20PFASS.pdf, staženo 14. 1. 2024.

K. Kukrálová, E. Miliutina, O. Lyutakov, and V. Švorčík (*Department of Solid State Engineering, University of Chemistry and Technology Prague, Prague*): **Perfluoroalkyl Substances – an Overview of Their Occurrence, Health Effects and Detection Methods**

Perfluoroalkyl substances (PFAS) have gained wider public attention in recent years as environmental pollutants which include perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid. These substances are produced by industry, mainly during the manufacture of polymers or non-stick surfaces. They can enter the environment through waste water or other routes and contaminate drinking water sources or food. Their effects on organisms and human health have been extensively studied and their presence in the body has been attributed to many health complications including cancer. For this reason, limits for PFAS in drinking water have been established and their regulation is being addressed by many governments and international organisations. Chromatographic methods are the current standard for PFAS detection, but new detection methods, mainly optical and electrochemical, are currently being investigated. Examples of these are described in more detail in the text.

Keywords: perfluoroalkyl substances (PFAS), occurrence of PFAS, effects of PFAS on human health, detection of PFAS

Acknowledgements

The authors thank the GA CR for the financial support for their scientific work in project No. 23-07445S.



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.