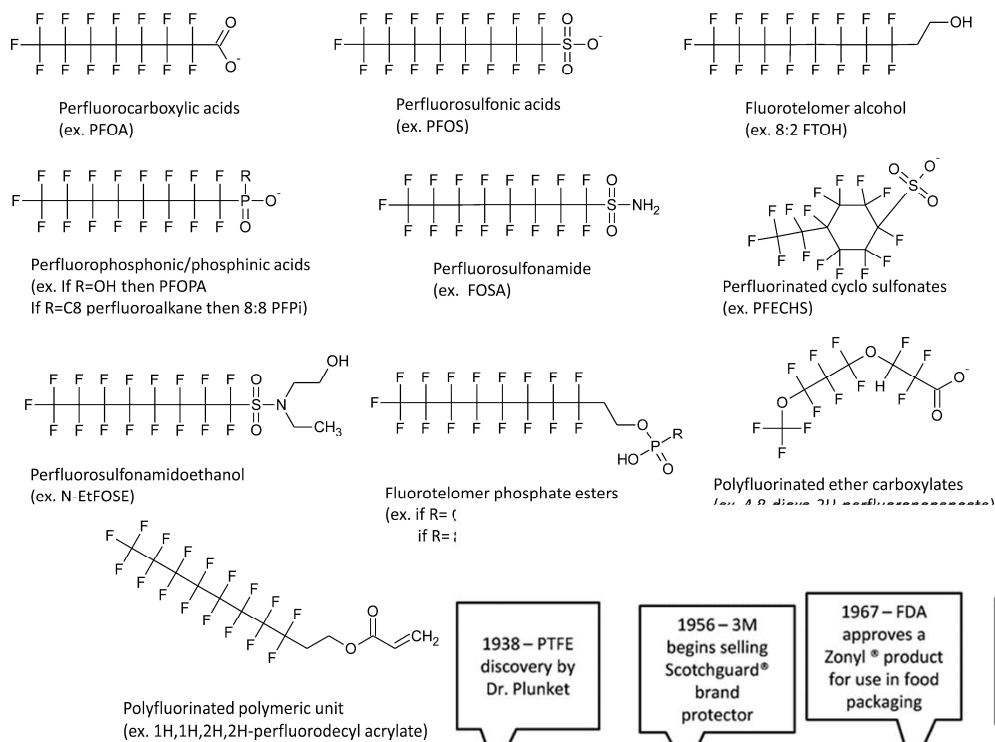


# Prisotnost PFAS v vzorcih okolja in hrane

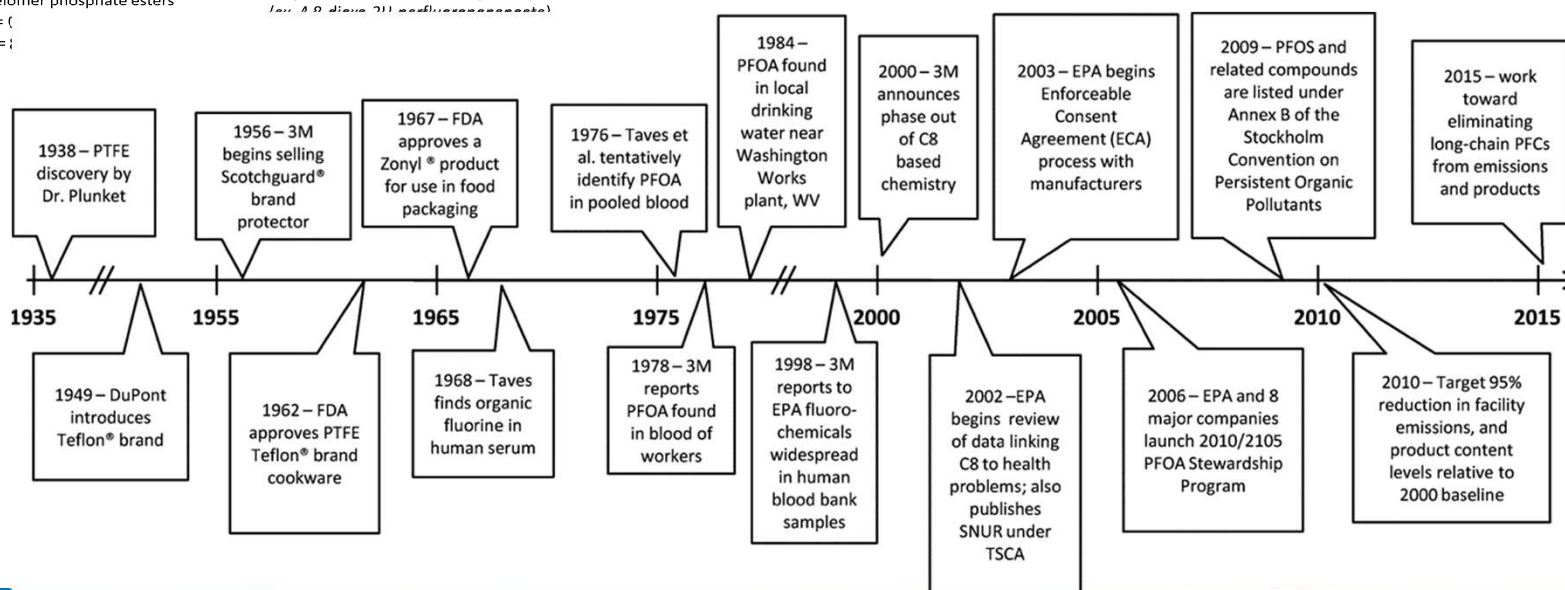
**dr. Boštjan Križanec, univ.dipl.inž.kem.tehnol.,**

v.d. predstojnika Centra za kemijske analize živil, vod in drugih vzorcev okolja

# V skupino PFAS spadajo različne organske spojine s fluorom, katerih skupno število poznanih struktur presega 8000 različnih spojin.



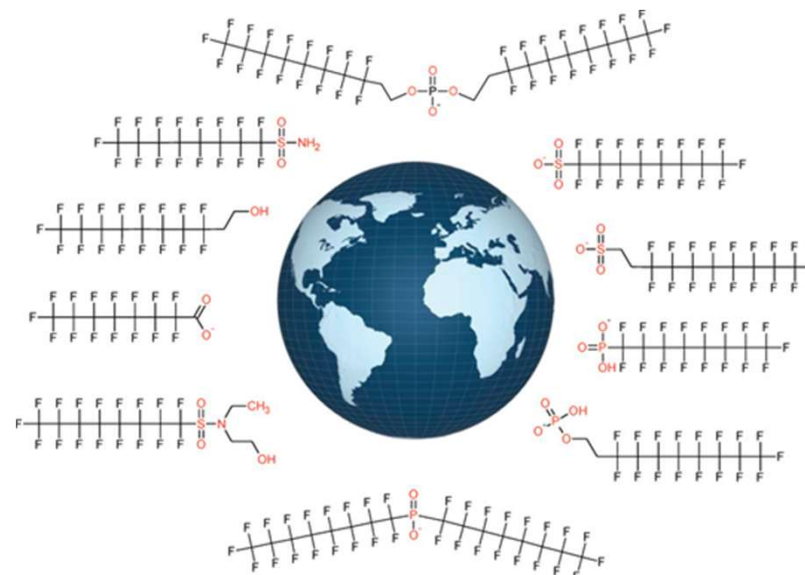
- PFAS so se, z namenom izboljšanja lastnosti in uporabnosti materialov, pogosto uporabljale v številnih industrijskih in potrošniških izdelkih.



# Zaradi obstojnosti in sposobnosti bioakumulacije ter biomagnifikacije jih je moč zaznati v številnih okoljskih in bioloških vzorcih.



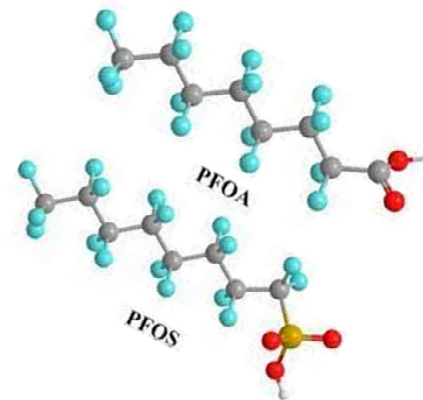
- Nedavno vključene na listo POPs (nova obstojna organska onesnaževala) Stockholmske konvencije (2009).



## Tekočinska kromatografija v povezavi z masno spektrometrijo-LC/MS

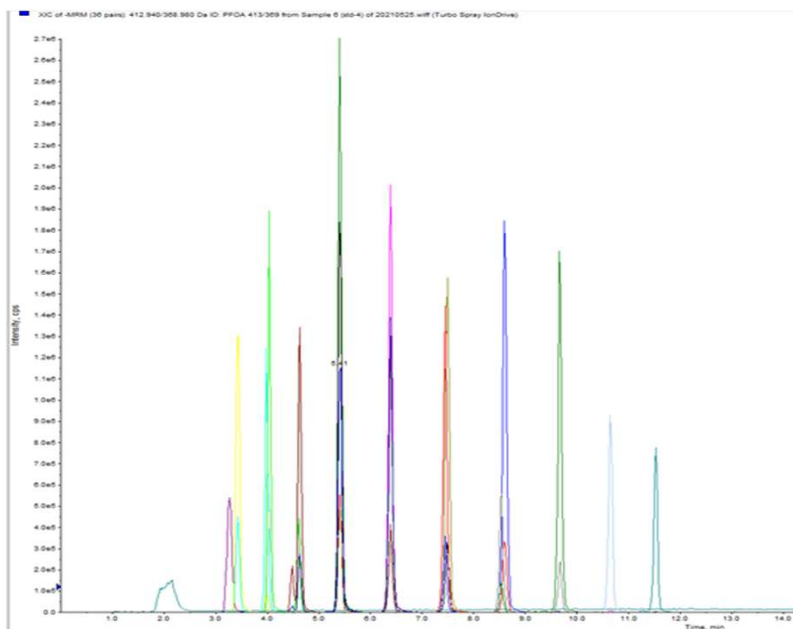


- Na NLZOH smo prvotno uvedli metodo za določanje PFOA in PFOS v vodah, ki je sledila SIST ISO 25101:2010 standardu...



## Analitika sledov organskih spojin-LC/MS/MS

- SIST ISO 25101:2010
- Karboksilne kisline C4-C14
- Sulfonske C4-C10
- Vode, vzorci okolja,
- Živila, krme...
- PSR...



### Carboxylic acids (-COO<sup>-</sup>) PFCAs

PFBA	Perfluorobutanoic acid
PFPeA	Perfluoropentanoic acid
PFHxA	Perfluorohexanoic acid
PFHpA	Perfluoroheptanoic acid
PFOA	Perfluorooctanoic acid
PFNA	Perfluorononanoic acid
PFDA	Perfluorodecanoic acid
PFUnDA	Perfluoroundecanoic acid
PFDoDA	Perfluorododecanoic acid
PFTrDA	Perfluorotridecanoic acid
PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid

### Sulfonic acids (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) PFSA

PFBS	Perfluorobutanesulfonic acid
PFPeS	Perfluoropentanesulfonic acid
PFHxS	Perfluorohexanesulfonic acid
PFHpS	Perfluoroheptanesulfonic acid
P6MHPs	Perfluoro-6-methylheptanesulfonate
PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid
PFNS	Perfluorononanesulfonic acid
PFDS	Perfluorodecanesulfonic acid

## Zakonodaja, predpisi, priporočila...

- Prenove EU direktiv (Vodna direktiva, Direktiva o podzemni vodi ter Direktiva o okoljskih standardih kakovosti)-sprememb na področju parametrov PFAS, ki jih bo potrebno spremljati (Vsota 24 spojin PFAS, karboksilne kisline C4-C14)

(65)	Per- and poly-fluorinated alkyl substances (PFAS) – sum of 24 <sup>(27)</sup>	Industrial substances	not applicable	not applicable	Sum of PFOA equivalents 0,0044 <sup>(28)</sup>	Sum of PFOA equivalents 0,0044 <sup>(28)</sup>	not applicable	not applicable	Sum of PFOA equivalents 0,077 <sup>(28)</sup>
------	---	-----------------------	----------------	----------------	--	--	----------------	----------------	---

### ➤ Uredba o pitni vodi

Vsota PFAS	0,50	µg/l	»Vsota PFAS« je vsota vseh per- in polifluoriranih alkilnih snovi.  Ta vrednost parametra se uporablja šele, ko Evropska komisija pripravi tehnične smernice za spremljanje tega parametra. Lahko se spremlja samo eden od parametrov »Vsota PFAS« ali »Skupno PFAS«.
Skupno PFAS	0,10	µg/l	»Skupno PFAS« je vsota per- in polifluoriranih alkilnih snovi iz 2. točke Dela B Priloge 3 te uredbe, ki štejejo za skrb vzbujajoče za pitno vodo. To je podnabor snovi »Vsota PFAS«, ki vsebujejo delež perfluoroalkila s tremi ali več atomi ogljika (tj. – C <sub>n</sub> F <sub>2n-1</sub> , n ≥ 3) ali delež perfluoriranega alkil etra z dvema ali več atomi ogljika (tj. – C <sub>n</sub> F <sub>2n</sub> OC <sub>m</sub> F <sub>2m-1</sub> , n in m ≥ 1).

### ➤ Priporočilo Komisije glede monitoringa PFAS v krmi:

- Commission Recommendation (EU) 2022/1431 of 24 August 2022 on the monitoring of perfluoroalkyl substances in food
- **Uredba Komisije (EU) 2023/915 z dne 25. aprila 2023 o mejnih vrednostih nekaterih onesnaževal v živilih in razveljavitvi Uredbe (ES) št. 1881/2006**



## Monitoring, podatki v Sloveniji...

### ➤ Število analiz/vzorcev analiziranih v NLZOH na PFAS v obdobju 2018-2023:

Matriks	Število vzorcev	Obdobje	Naloga
Pitna voda	550	2018-2023	Monitoring pitnih vod RS (večji del)
Podzemna voda	450	2018-2023	Izvajanje monitoringa kemijskega stanja podzemnih voda (večji del)
Morska voda	84	2022-2023	Izvajanje monitoringa kemijskega in ekološkega stanja morja
Živila (ribe, mehkužci)	20	2022-2023	Uradni nadzor hrane, krme
Tla, sedimenti	6	2021-2023	Razne raziskave
Ostalo (mineralni dodatki, jajca..)	6	2020-2023	Industrija



## Monitoring, podatki v Sloveniji...

### PODZEMNA VODA – izpisi podatkov za leto 2021, PFOA, PFOS\*

Vodno telo	Merilno mesto	Šifra posta	Koordinata	Koordinata	Datum	PFOA	PFOS
						µg/L	µg/l
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	MOSTE Most-1/18	P38190	117086	463771	21.06.2021	0,001	0,018
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	DRAGOČAJNA D-0185	P38240	115180	455530	17.06.2021	0,0011	0,0098
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	TRBOJE Trb-1/13	P38260	117163	455570	17.06.2021	0,0011	0,01
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	MEJA 0320	P42360	116605	452230	22.06.2021	0,001	0,0014
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	MEJA Mej-1/13	P42364	114690	452671	22.06.2021	0,0023	0,0013
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	DRULOVKA Dru-1/14	P45122	119645	451723	22.06.2021	0,002	0,0021
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	PODGORJE Pod-1/14	P50061	118515	468847	21.06.2021	0,0012	0,0021
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	JARŠKI PROD (III) JA-3	P50420	105004	465716	16.06.2021	0,0018	0,0017
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	MERCATOR V1	P54350	104846	459831	17.06.2021	0,0032	0,0053
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	STOŽICE LV-0277	P54460	104761	462973	15.06.2021	0,0022	0,0015
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	VOJKOVA Voj-1/14	P54570	102479	462627	21.06.2021	0,003	0,0055
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	NAVJE-LIMNIGRAF	P54580	101914	462581	15.06.2021	0,0042	0,0049
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	HRASTJE (I a) 0344	P54720	102944	466549	16.06.2021	0,002	0,0059
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	KOTEKS-ZALOG 0371	P54900	102792	470260	17.06.2021	0,0018	0,0028
1003 Krška kotlina	SP.STARI GRAD NE-1177	P62120	87870	540900	01.06.2021	0,0039	0,087
1003 Krška kotlina	PB-20	P68020	85239	545180	03.06.2021	0,001	0,0023
3012 Dravska kotlina	VRBANSKI PLATO 16	P14030	158525	548450	07.06.2021	0,0027	0,0034
3012 Dravska kotlina	PREPOLJE, P-1	P18000	144992	559858	14.06.2021	0,0013	0,0091
3012 Dravska kotlina	STARŠE Sta-1/10	P18501	146841	558520	10.06.2021	0,0011	0,021

\*Izpis podatkov, vrednosti nad mejo zaznave, vsi podatki na; <https://www.arso.gov.si/>





## Monitoring, podatki v Sloveniji...

### PODZEMNA VODA – izpisi podatkov za leto 2022, PFOA, PFOS\*

Vodno telo	Merilno mesto	Šifra posta	Koordinata	Koordinata	Datum	PFOA µg/L	PFOS µg/l
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	MOSTE Most-1/18	P38190	117086	463771	22.06.2022	0,0007	0,014
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	DRAGOČAJNA D-0185	P38240	115180	455530	20.06.2022	0,0013	0,015
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	TRBOJE Trb-1/13	P38260	117163	455570	20.06.2022	0,0017	0,014
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	MEJA 0320	P42360	116605	452230	21.06.2022	0,0007	0,0008
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	MEJA Mej-1/13	P42364	114690	452671	21.06.2022	0,0021	0,001
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	DRULOVKA Dru-1/14	P45122	119645	451723	21.06.2022	0,001	0,001
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	PODGORJE Pod-1/14	P50061	118515	468847	22.06.2022	0,0009	0,0014
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	DOMŽALE, C-4	P50160	111468	467591	06.06.2022	0,0005	0,0061
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	DOMŽALE Dom-1/14	P50162	109137	468519	22.06.2022	0,0006	0,0041
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	MENGEŠ Men-1/14	P50242	112952	468154	22.06.2022	0,0006	0,0059
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	JARŠKI PROD (III) JA-3	P50420	105004	465716	23.06.2022	0,0016	0,0016
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	BROD (Br-11) LV-0477	P54101	107203	458470	15.06.2022	0,0005	0,0008
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	MERCATOR V1	P54350	104846	459831	06.06.2022	0,0021	0,0058
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	STOŽICE LV-0277	P54460	104761	462973	15.06.2022	0,0008	0,0019
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	VOJKOVA Voj-1/14	P54570	102479	462627	21.07.2022	0,0031	0,0042
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	HRASTJE (I a) 0344	P54720	102944	466549	23.06.2022	0,0022	0,0084
1001 Savska kotlina in Ljubljansko barje	KOTEKS-ZALOG 0371	P54900	102792	470260	06.06.2022	0,0013	0,0029
1003 Krška kotlina	SP.STARI GRAD NE-1177	P62120	87870	540900	28.09.2022	0,0038	0,024
1003 Krška kotlina	PB-20	P68020	85239	545180	26.05.2022	0,0007	0,0018
1003 Krška kotlina	ČATEŽ M32	P70060	83139	548528	28.09.2022	0,0009	0,0026
3012 Dravska kotlina	VRBANSKI PLATO 16	P14030	158525	548450	06.06.2022	0,0017	0,0016
3012 Dravska kotlina	KAMNICA 0080	P14060	158530	547670	06.06.2022	0,0011	0,0015
3012 Dravska kotlina	PREPOLJE, P-1	P18000	144992	559858	14.06.2022	0,0013	0,013
3012 Dravska kotlina	STARŠE Sta-1/10	P18501	146841	558520	13.06.2022	0,001	0,034
6021 Goriška Brda in Trnovsko-Banjška planota	MIREN 0330	P74180	84802	392524	30.05.2022	0,0005	0,0008

\*Izpis podatkov, vrednosti nad mejo zaznave, vsi podatki na; <https://www.arso.gov.si/>



## Monitoring, podatki v Sloveniji...

### REKE– izpisi podatkov za leto 2022, PFOA, PFOS\*

Ime postaje	Koordinata X	Koordinata Y	Datum	Matriks	PFOA µg/L	PFOS µg/l
pod IČN Atotech	127957	443313	08.08.2022	Površinska voda	<0.0005	0,0007
pod IČN Atotech	127957	443313	07.09.2022	Površinska voda	<0.0005	0,0007
pod IČN Atotech	127957	443313	10.10.2022	Površinska voda	<0.0005	0,0029
pod IČN Atotech	127957	443313	08.11.2022	Površinska voda	<0.0005	0,0056
pod IČN Atotech	127957	443313	08.12.2022	Površinska voda	<0.0005	0,0009
Podnart	127435	443560	08.11.2022	Površinska voda	<0.0005	0,0006
Rigonce	83324	553459	05.01.2022	Površinska voda	<0.0005	0,0005
Rigonce	83324	553459	02.03.2022	Površinska voda	<0.0005	0,0007
Rigonce	83324	553459	05.04.2022	Površinska voda	<0.0005	0,0005
Rigonce	83324	553459	05.05.2022	Površinska voda	<0.0005	0,0005
Rigonce	83324	553459	13.06.2022	Površinska voda	0,0005	0,0011
Rigonce	83324	553459	05.07.2022	Površinska voda	0,0005	0,0005
Rigonce	83324	553459	07.11.2022	Površinska voda	0,0005	0,0047
Rigonce	83324	553459	21.12.2022	Površinska voda	<0.0005	0,0009
Krška vas	83257	544826	17.02.2022	Površinska voda	<0.0005	0,0009
Krška vas	83257	544826	11.04.2022	Površinska voda	<0.0005	0,0018
Krška vas	83257	544826	12.05.2022	Površinska voda	0,0005	0,0009
Krška vas	83257	544826	16.06.2022	Površinska voda	<0.0005	0,0005
Krška vas	83257	544826	19.07.2022	Površinska voda	<0.0005	0,0005
Krška vas	83257	544826	17.08.2022	Površinska voda	<0.0005	0,0008
Krška vas	83257	544826	16.11.2022	Površinska voda	<0.0005	0,0005
Krška vas	83257	544826	27.12.2022	Površinska voda	<0.0005	0,0015

\*Izpis podatkov, vrednosti nad mejo zaznave za PFOS, vsi podatki na; <https://www.arso.gov.si/>



## Monitoring, podatki v Sloveniji...

### MORJE– izpisi podatkov za leto 2022, PFOA, PFOS\*

Ime porečja	Šifra vodnega telesa	Ime vodnega telesa	Skupina	PFOA μg/L	PFOS μg/l
Jadranske reke	SI5VT6	MPVT Škocjanski zatok	ŠKOCJANSKI ZATOK	<0.0005	0,0005
Jadranske reke	SI5VT6	MPVT Škocjanski zatok	ŠKOCJANSKI ZATOK	<0.0005	0,0008
Jadranske reke	SI5VT6	MPVT Škocjanski zatok	ŠKOCJANSKI ZATOK	0,001	0,001
Jadranske reke	SI5VT6	MPVT Škocjanski zatok	ŠKOCJANSKI ZATOK	0,0009	0,0008
Jadranske reke	SI5VT6	MPVT Škocjanski zatok	ŠKOCJANSKI ZATOK	0,0007	0,0005
Jadranske reke	SI5VT6	MPVT Škocjanski zatok	ŠKOCJANSKI ZATOK	0,0009	0,001
Jadranske reke	SI5VT6	MPVT Škocjanski zatok	ŠKOCJANSKI ZATOK	0,0005	0,0008
Jadranske reke	SI5VT6	MPVT Škocjanski zatok	ŠKOCJANSKI ZATOK	<0.0005	0,0006
Jadranske reke	SI5VT6	MPVT Škocjanski zatok	ŠKOCJANSKI ZATOK	<0.0005	0,0005

\*Izpis podatkov, vrednosti nad mejo zaznave PFOS, vsi podatki na; <https://www.arso.gov.si/>



## Monitoring, podatki v Sloveniji...

### PITNE VODE– izpisi podatkov za leto 2021, PFOA, PFOS\*

Vodovod	Območje	Izvor	Ime mesta	Perfluor µg/L	Perfluor µg/L
MARIBOR	območje 1-MARIBOR	Podzemna - brez vpliva površinske vode	VRTEC, FOCHEVA UL.	0,0023	0,002
MARIBOR	območje 5-SLOVENSKE GORICE	Podzemna - brez vpliva površinske vode	VRTEC PESNICA	0,0024	0,0018
MARIBOR	območje 1-MARIBOR	Podzemna - brez vpliva površinske vode	VVO STUDENCI; ENOTA RADVANJE	0,0019	0,0011
MARIBOR	območje 5-SLOVENSKE GORICE	Podzemna - brez vpliva površinske vode	VVO BENEDIKT	0,0014	0,0013
LJUBLJANA	KLEČE	Podzemna - brez vpliva površinske vode	Vrtec Jarše - enota Mojca	0,0017	0,0062
MARIBOR	območje 6 - CERŠAK	Podzemna - brez vpliva površinske vode	VRTEC SLADKI VRH	0,001	0,0015
LJUBLJANA	KLEČE/JARŠKI PROD	Podzemna - brez vpliva površinske vode	Kmečki hram	0,0012	0,0024
LJUBLJANA	HRASTJE/KLEČE	Podzemna - brez vpliva površinske vode	Vrtec Pedenjped - enota Radovednež	0,0013	0,0044
LJUBLJANA	HRASTJE/KLEČE	Podzemna - brez vpliva površinske vode	Vrtec Pedenjped - enota Radovednež	0,0021	0,0058
MARIBOR	območje 1-MARIBOR	Podzemna - brez vpliva površinske vode	VRTEC, FOCHEVA UL.	0,0014	0,0053
MARIBOR	območje 1-MARIBOR	Podzemna - brez vpliva površinske vode	VVO STUDENCI; ENOTA RADVANJE	0,0014	0,002

- **Podzemne vode-vir PFAS v pitni vodi!**
- (Koncentracije v pitni vodi sicer zelo nizke...)



## Monitoring, podatki v Sloveniji...

### RIBE– leto 2022-2023, PFAS (4 spojine, vsota)

4.2	Perfluoroalkilne snovi	Mejna vrednost (µg/kg)				Vsota PFOS, PFOA, PFNA in PFHxS	Pripombe
		PFOS	PFOA	PFNA	PFHxS		
						<p>Mejna vrednost se uporablja za mokro težo.</p> <p>PFOS: perfluorooktansulfonska kislina PFOA: perfluorooktanojska kislina PFNA: perfluorononanojska kislina PFHxS: perfluoroheksan sulfonska kislina (PFHxS)</p> <p>Pri PFOS, PFOA, PFNA, PFHxS in njihovi vsoti se mejna vrednost nanaša na vsoto linearnih in razvejanih stereozimerov, ne glede na to, ali so kromatografsko ločeni ali ne.</p> <p>Pri vsoti PFOS, PFOA, PFNA in PFHxS se mejne vrednosti nanašajo na koncentracije na spodnji meji, ki se izračunajo ob predpostavki, da so vse vrednosti pod mejo določljivosti nič.</p>	

5.5.2023

SL

Parameter	Minimalna vrednost (µg/kg)	Maksimalna vrednost (µg/kg)
Perfluoroheksansulfonska kislina	< 0,02	0,03
Perfluorononanojska kislina	< 0,02	0,068
Perfluorooktanojska kislina	< 0,02	0,04
Perfluorooktansulfonska kislina	< 0,02	2,6
Vsota PFOS, PFOA, PFNA in PFHxS	< 0,02	2,7

➤ **Izmerjene vrednosti pod mejnimi vrednostmi**-Uredba Komisije (EU) 2023/915 z dne 25. aprila 2023 o mejnih vrednostih nekaterih onesnaževal v živilih in razveljavitvi Uredbe (ES) št. 1881/2006

## Aktivnosti v prihodnje, skrb za okolje, ljudi...

### ➤ PFAS v hrani, krmi...

- ❖ Analize v 2023 na področju vzorcev mesa (govedo, prašič)

### ➤ PFAS v vodah, meritve, zbiranje podatkov, obveščanje, ukrepi za zmanjševanje tveganja izpostavljenosti PFAS, projekti...

Rezultati Javnega razpisa za izbiro raziskovalnih projektov Ciljnega raziskovalnega programa "CRP 2022" v letu 2022

Zap. št.	Št. prijave	Šifra prijavitelja (RO)	Naziv prijavitelja (RO)	Naslov projekta	Šifra vodje projekta	Ime in priimek vodje projekta
5	112	3334	NACIONALNI LABORATORIJ ZA ZDRAVJE, OKOLJE IN HRANO	Ocene tveganja za zdravje ljudi zaradi kemijske onesnaženosti pitne vode na manjših in srednje velikih sistemih za oskrbo s pitno vodo	12325	Boris Kolar



# Hvala za vašo pozornost!



100   
LET NLZOH

100 let prizadevanj za zdravje ljudi,  
varstvo okolja in varnost hrane

