

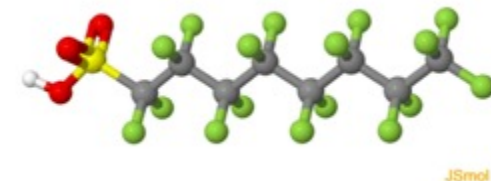
VIRI IN DOLOČANJE PFAS V OKOLJU

Tina Kosjek

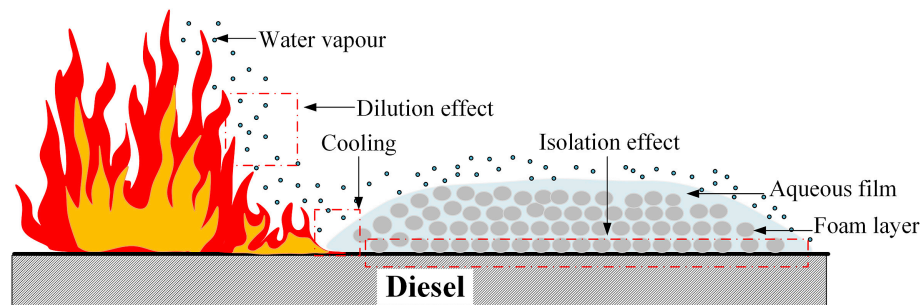


Kaj so PFAS?

- PFAS = per- in polifluoro alkilne spojine
- Kemikalije antropogenega izvora
- Identificiranih že več tisoč

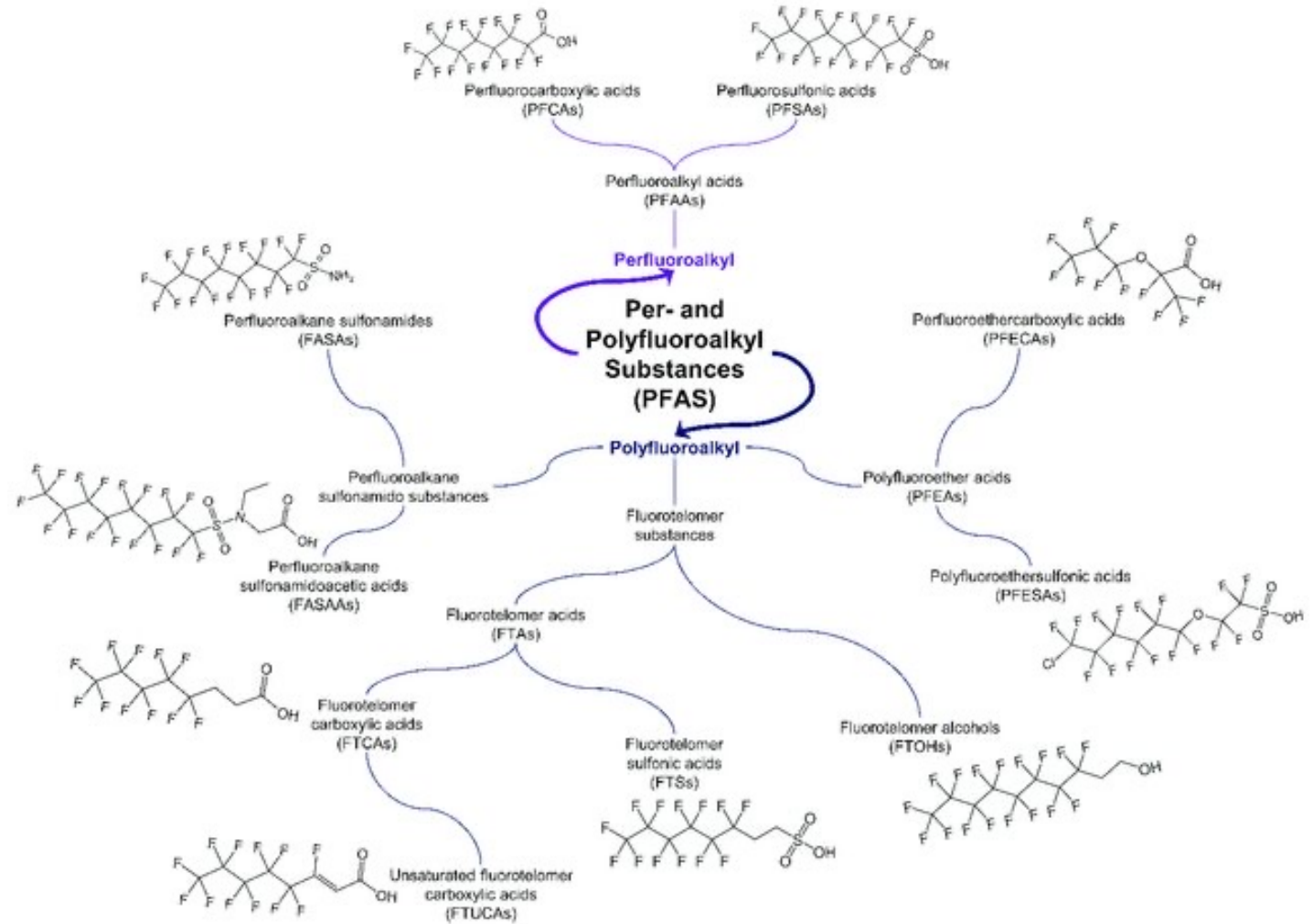


- Pogosto rabljene okrajšave:
 - PFC – perfluorirane spojine (ne vključuje polifluoriranih)
 - PFOS – specifična spojina iz vrste PFAS: perfluorooktan sulfonska kislina
 - PFOA (perfluorooktanojska kislina) – specifična spojina iz vrste PFCA (perfluoroalkil karoksilne kisline)
 - AFFF – **A**queous **F**ilm-**F**orming **F**oam: pena za gašenje



- GenX – zamenjave PFAS

Kaj so PFAS?



Uporaba?

- PFAS se uporabljajo v različnih vrstah industrije že od l. 1940

- Bolj znani primeri uporabe

- 3M – Scotchgard
- Dupont – Teflon
- Pene za gašenje (mornarica, gasilci, letalska industrija)



The story dramatizes the case against the chemical manufacturing corporation DuPont after they contaminated a town with unregulated chemicals



Kje se še uporabljajo in kaj onesnažijo?



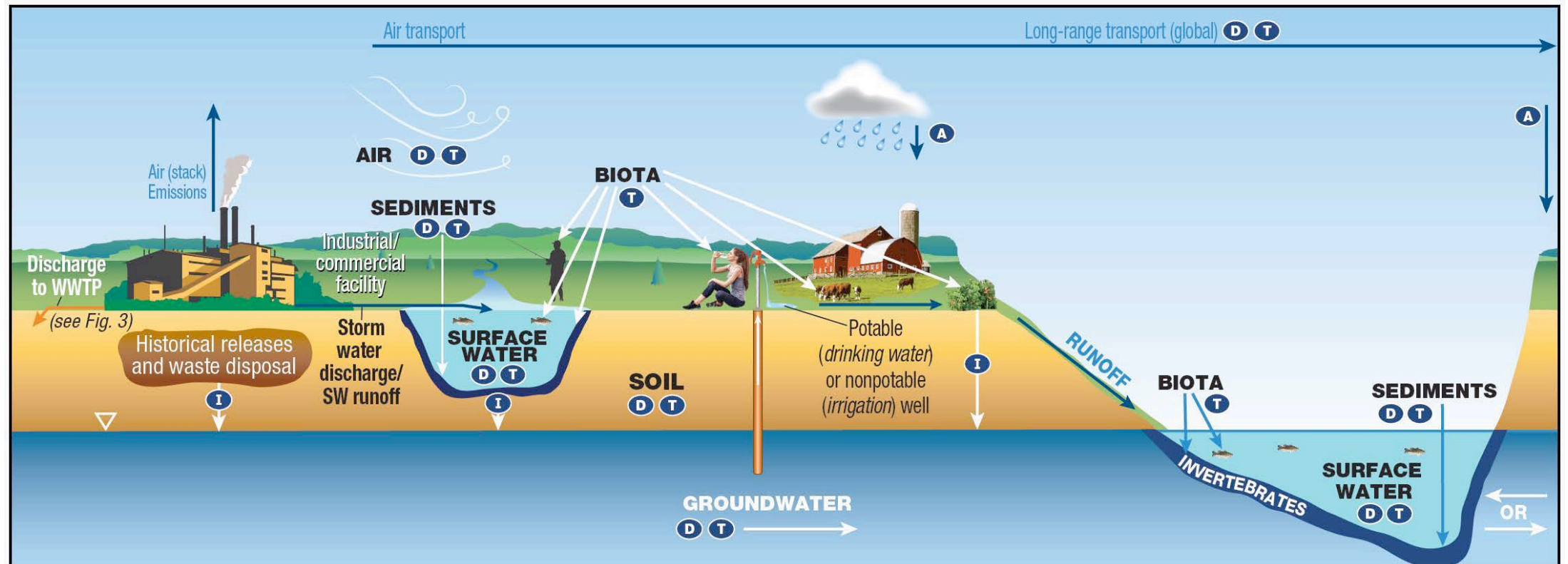
• Uporaba

- **Potrošniški izdelki:**
 - oblazinjeno pohištvo, preproge, usnje, tkanina,
 - izdelki za osebno nego: šamponi, zobna nitka, laki za nohte in ličila za oči,
 - vodoodporna oblačila: dežni plašč, dežnik,
- **Embalaža iz kartona in papirja:** krožniki, vrečke za pokovko, škatla za pico, ovojnina za hitro hrano, peki papir, skodelice za muffine
- **Izdelki v gospodinjstvu** – čistilna sredstva: odstranjevalci madežev, detergenti, čistila za tla, čistila za avtomobile, posoda s premazi proti prijemanju
- Površinske obloge, barve, laki, maziva in tesnila
- Plastika, gume, smole

• Neželena prisotnost / kaj onesnažijo?

- **Pitna voda** (v bližini proizvodnih obratov, obratov za obdelavo odpadkov, gasilskih in vojaških vadišč ter letališč)
- **Hrana** (ribe, meso, sadje in sadni izdelki, jajca, zelenjava in rastlinski proizvodi zaradi onesnažene zemlje)

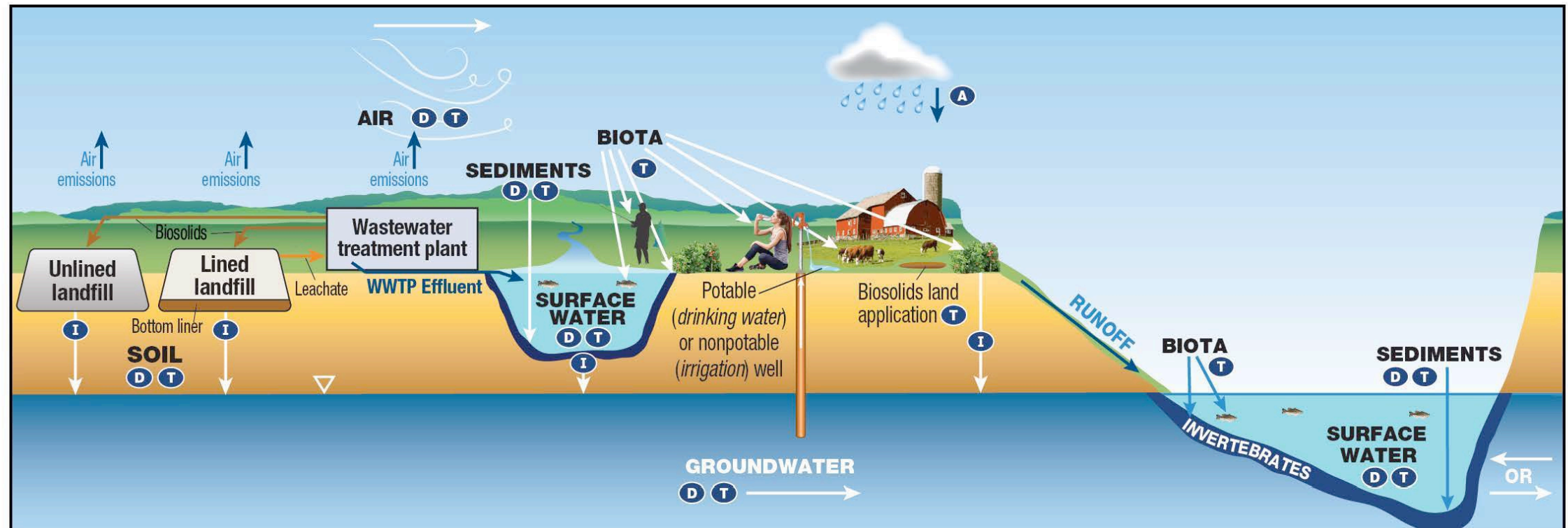
Emisije PFAS iz industrije



KEY **A** Atmospheric Deposition **D** Diffusion/Dispersion/Advection **I** Infiltration **T** Transformation of precursors (abiotic/biotic)

Figure 2. Conceptual site model for industrial sites.

Emisije PFAS iz odlagališč in čistilnih naprav



KEY **A** Atmospheric Deposition **D** Diffusion/Dispersion/Advection **I** Infiltration **T** Transformation of precursors (abiotic/biotic)

Figure 3. Conceptual site model for landfills and WWTPs.

Zeleni petek

"Čistilne naprave pri odstranjevanju 'večnih' kemikalij niso najbolj uspešne"

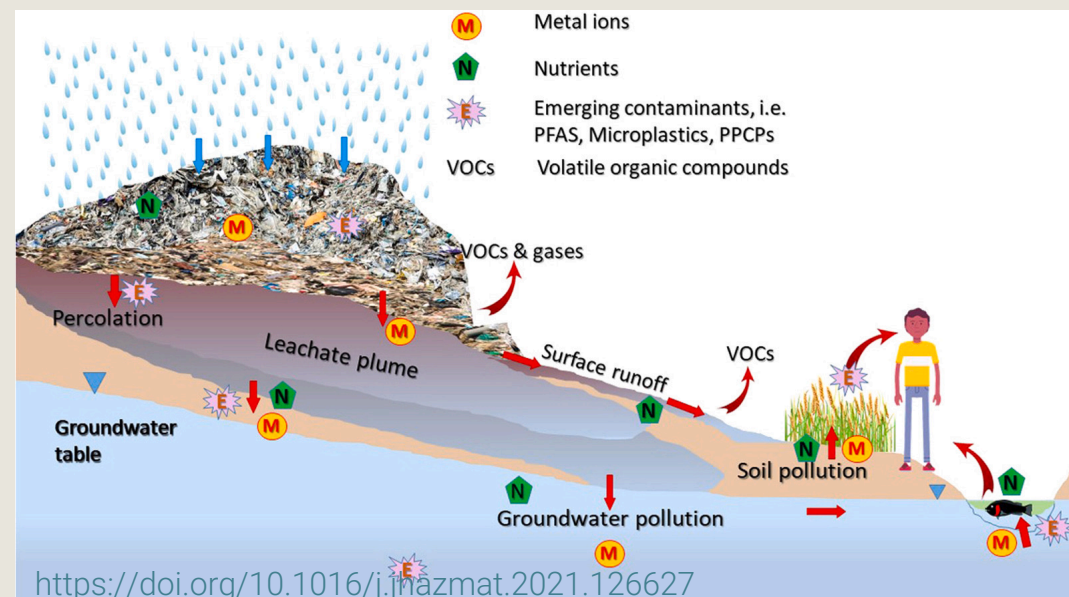
RTV SLO | MMC
RTVSLO.si

Aleksandra K. Kovač
17. marec 2023 ob 6.03
MMC RTV SLO



PRIMER 1: Čiščenje odpadne in izcedne vode, kontaminirane s PFAS

- Mikrobiološko: običajno nerazgradljivi
 - Adsorpcija na GAC:
 - saturacija
 - regeneracija je zelo energetsko potratna
 - GAC ni primeren za kratkoverižne PFAS → teh je vse več
 - Nanofiltracija (NRO):
 - Primerna za relativno čiste vode, energetsko zelo potratna
 - Bolj za pitne vode, zelo učinkovita
 - Ionska izmenjava:
 - Relativno čiste vode
 - Ionski izmenjevalci se lahko zasitijo, kompeticija za mesta
 - Dobro odstranjujejo kratkoverižne PFAS
 - Frakcionacija pene:
 - Preprosta, sorpcija
 - Zrak kot sorbent: zračni mehurčki od dna potujejo skozi kolono vode, površinsko aktivne molekule tvorijo peno → večina PFAS je površinsko aktivnih, zato se bodo zbirali v peni
 - Ne potroši veliko energije, kemikalij, ni regeneracije sorbenta
- Učinkovita za dolgoverižne PFAS, medtem ko hlapni gredo v parno fazo → spremljati emisije v zrak



PRIMER 1: Čiščenje odpadne in izcedne vode, kontaminirane s PFAS

- Kam z materiali (sorbenti, pena), ki vsebujejo koncentrirane PFAS?
 - GAC: sežig in regeneracija → mineralizacija PFAS
 - Ionsko izmenjevalna smola : sežig ali regeneracija in čiščenje ekstrakta (superkritična ekstrakcija vode, elektrokemijska oksidacija, sežig vode)
 - Frakcionacija pene: PFAS v peni → mineralizacija z elektrokemijsko oksidacijo: elektrokemijska celica
- Najnovejše raziskave: mineralizacija PFCA, ampak!
 - DMSO/voda (8/1), uporaba NaOH; koncentracije g - kg/L PFOA (namesto ug/L & brez upoštevanja učinka matriksa) → neuporabno za realno skalo



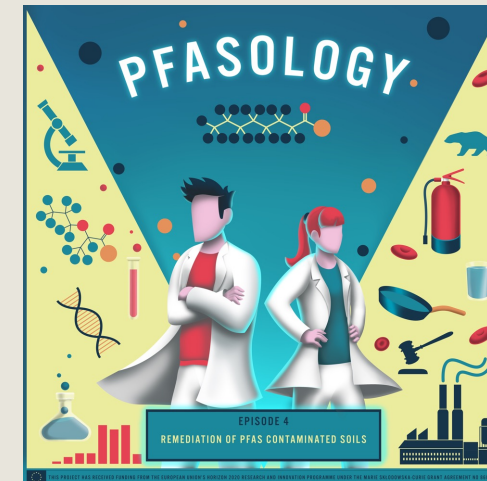
PRIMER 1: Čiščenje odpadne in izcedne vode, kontaminirane s PFAS

- Čiščenje: energijsko intenzivno (večne kemikalije)
 - Najbolj uspešno in cenovno sprejemljivo = čiščenje zgodaj & na izvoru onesnaženja
 - Cost benefit: odvisen od vira energije → čiščenje z obnovljivo energijo > čiščenje z energijo iz fosilnih goriv
 - Konverzija DALY (Disability Adjusted Life Years) – groba ocena porabe energije v primerjavi s stroški za zdravje v primeru nečiščenja (years of life lost per 1kg CO₂ emitted)
-
- Biološko čiščenje: bakterijski ali glivni sev, ki bi razgradil PFAS → že najden bakterijski sev, ki je sposoben razgraditi PFOS in PFOA
 - Učinkovitost čiščenja, četudi 10 % je še vedno bolje kot nečiščenje
 - Remediacija ima smisel samo, če se popolnoma ustavi proizvodnja v svetu



PRIMER 2: Remediacija zemlje, kontaminirane s PFAS

- Leta 2013 v mestecu Rastatt (Nemčija) rutinska analiza pitne vode pokaže visoko onesnaženje s PFAS
- Največji primer kontaminacije zemlje in podzemne vode s PFAS v Nemčiji (območje, kompleksnost)
- Od kod je izhajala kontaminacija? Iz kmetijskih zemljišč: 260 ha = 640 nogometnih igrišč kontaminiranih s PFAS → podzemna voda (55 km²)
- Kmetje so gnojili z onesnaženim kompostom pomešanim z industrijskimi odpadki iz papirnice (PFAS)
- Negativni vplivi na socialne, ekonomske, okoljske in regionalne razmere
 - Visoka cena remediacije za lokalno skupnost, padec cene zemljišč, nova infrastruktura za pitno vodo, spremljanje onesnaženosti okolja, lokalno pridelane hrane, javnega zdravja, vplivi na zdravje, škoda za lokalno kmetijstvo in gospodarstvo
- Ali lahko to področje očistimo? Da. Cena: 3.5 milijarde Eur



PRIMER 2: Remediacija zemlje, kontaminirane s PFAS – Načini remediacije kontaminirane zemlje

- V Evropi ocena za število kontaminiranih zemljišč: 100 000
 - Več različnih pristopov, multidisciplinarni (inženirji, kemiki, odločevalci)
1. Izkop in prevoz na odlagališče (prenos problema na drugo lokacijo in v drugo obdobje)
 2. Stabilizacija zemljin, izboljšanje zemlje (npr. dodatek biooglja)



A full scale PFAS-impacted soil stabilization project at a military base in Australia. Image courtesy of RemBind™

PRIMER 2: Remediacija zemlje, kontaminirane s PFAS – Načini remediacije kontaminirane zemlje

3. Toplotna razgradnja, sežig



Kill it with fire: CSU researchers seek solution for pervasive PFAS pollutants

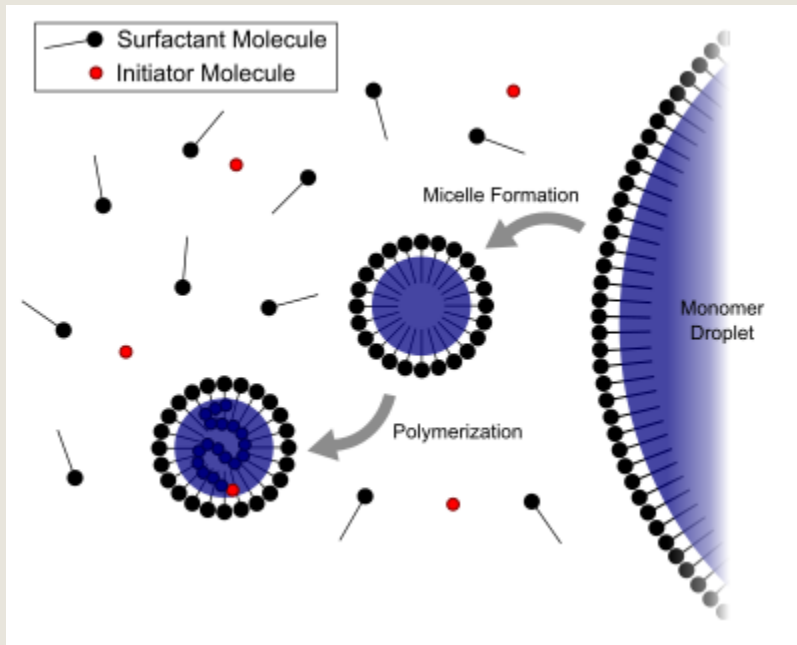
4. Spiranje zemlje (visoko onesnaženje) → ponovna uporaba zemlje, čiščenje vode, dodatek flokulanta: in situ (spiranje na lokaciji, lizimeter), ex situ (izkop, prevoz na čistilno napravo) → še ni prenosa na realno skalo



A full scale PFAS-impacted soil washing plant in Australia

PRIMER 3: emisije PFAS v atmosfero

- V mestu Dordrecht (Nizozemska) so emisije PFAS povezane s proizvodnjo teflona
- Teflon = fluoropolimer; PTFE (polytetrafluoroethylene). Proizvajalec DuPont (1962) → izvor kontaminacije
- Fluoropolimeri: iz monomerov enake ali različne vrste (kopolimeri) → polimerizacija: perfluoroalkilna veriga. C-F vez: visoka kemijska in termična odpornost

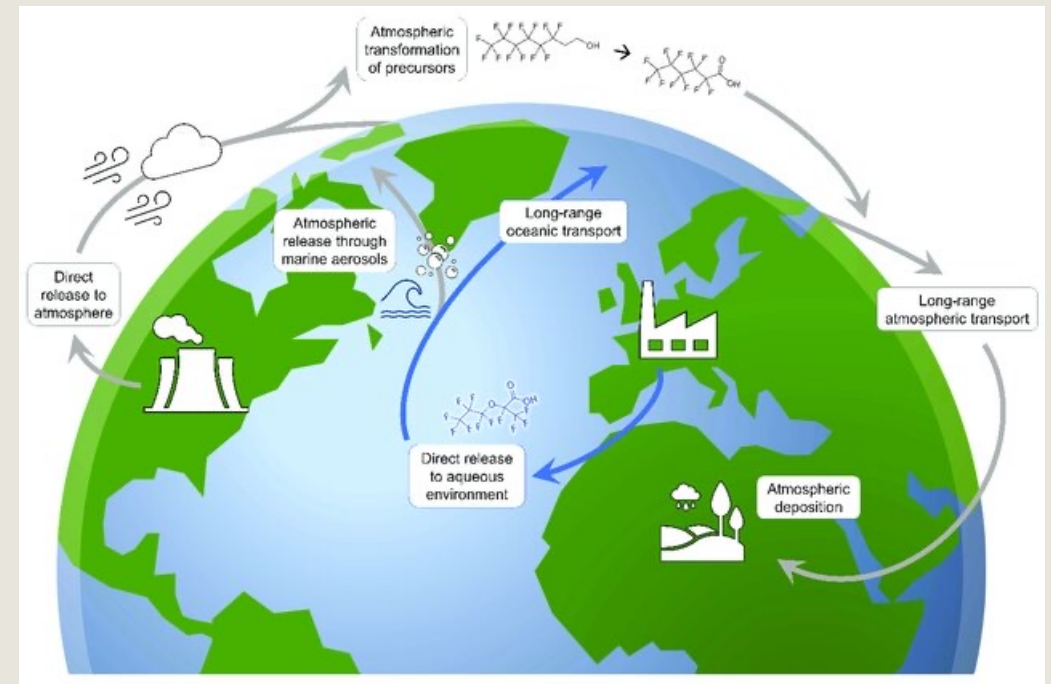


- PFAS se uporabljajo v procesu, ki se imenuje **polimerizacija v emulziji**. PFAS so surfaktanti, zelo stabilni v procesu polimerizacije. S PFAS dosežejo disperzijo in tvorbo micelijev, zato da ne pride do koagulacije monomerov. Po procesu polimerizacije PFAS odstranijo → tekoči in plinasti odpadki z rezidualnimi PFAS → emisije v WW ali v zrak



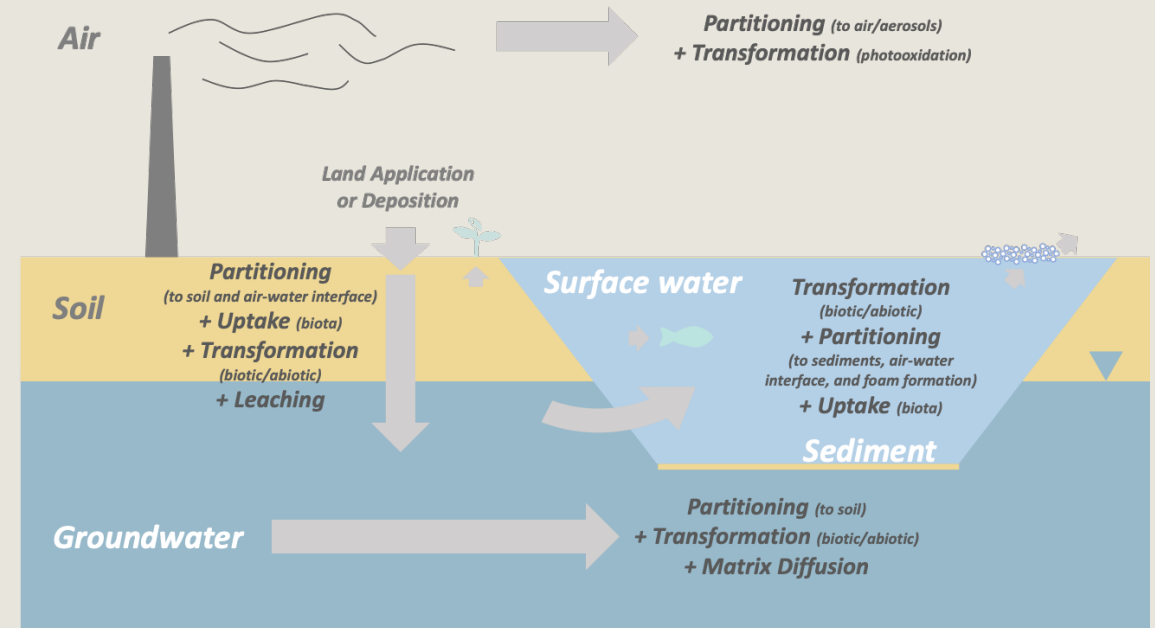
PRIMER 3: emisije PFAS v atmosfero

- Kateri PFAS se uporabljajo pri sintezi fluoropolimerov? PFCA: Amonijeve soli PFOA and PFNA → zaradi strupenosti so ju proizvajalci (3M) prostovoljno opustili
- Ampak! PFOA je danes vključena seznam Stockholmske konvencije, katere podpisnik je tudi Kitajska, vendar se PFOA tam kljub temu uporablja v velikih količinah v proizvodnji fluoropolimerov
- Zamenjave PFOA in PFNA: PFECA (PeFluoroalkyl Ether Carboxylic Acids) = Hexafluoropropylene oxide-dimer acid (HFPO-DA ali GenX) manj Bioakumulativni v PBT oceni, vendar P in T
- Industrija je izvor onesnaženja s PFAS: WW in zrak
- Transport na večje razdalje (najdeni v Arktiki v tkivih kitov, eskimov)



Transformacija (v) PFAS v okolju

- Kaj so „predhodniki“ PFAS? Spojine, ki se pretvorijo v PFAS tekom kemijskih reakcij ali metabolnih procesov.
- Primeri predhodnikov PFAS:
 - **Polimerni prekurzorji:** npr. fluoropolimeri lahko sproščajo PFAS v okolje.
 - **Pomožne spojine** v proizvodnji tekstila, prehranske ovojnine: lahko vsebujejo PFAS prekurzorje
 - **Produkti transformacije:** PFAS so lahko TP-ji fluorotelomernih spojin
 - **Prekurzorske spojine v AFFF**
 - **Metaboliti** → pretvorba v PFAS



Source: D. Adamson, GSI

Določanje PFAS

Total oxidizable precursor (TOP)

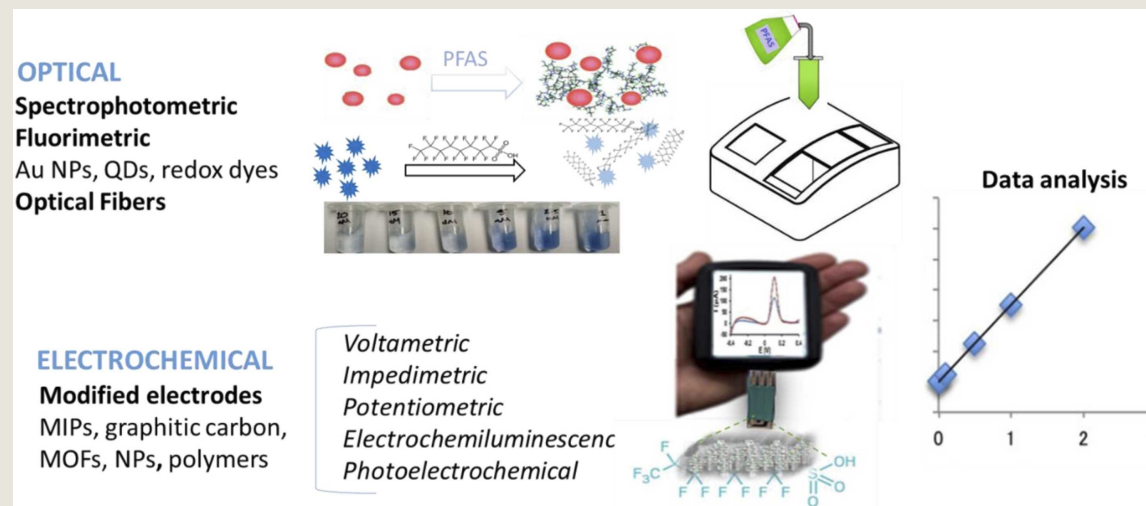
- Predhodniki PFAS preko oksidativne pretvorbe v perfluoroalkil kisline (PFAAs)
- Pretvorba z $\cdot\text{OH}$ \rightarrow nastanek PFSA, PFCA in PFAA
- Določanje znanih in neznanih predhodnikov PFAS \rightarrow komplementarna MS metodam
- Zanimivost: mogoče jo je izvesti celo z uporabo app na pametnem telefonu \rightarrow presejalna metoda za semi-kvantitativno določanje
- Slabost: Slabša selektivnost in občutljivost

Total organic fluorine (TOF)

- Določanje celotnega organskega fluora
 - Načini: emisija γ -žarkov, sežig in IC, absorbirani organski F (**EOF = Extractable Organic Fluorine**)
 - Presejalna metoda
 - Določanje znanih in neznanih PFAS ter njihovih predhodnikov \rightarrow komplementarna MS metodam
 - Slabost: zahteva izkušenega analitika
-
- Možnosti še: ^{19}F NMR, induktivno sklopljena plazma/masna spektrometrija (ICP-MS/MS), vakuumška UV (VUV) fotoliza



Določanje PFAS:



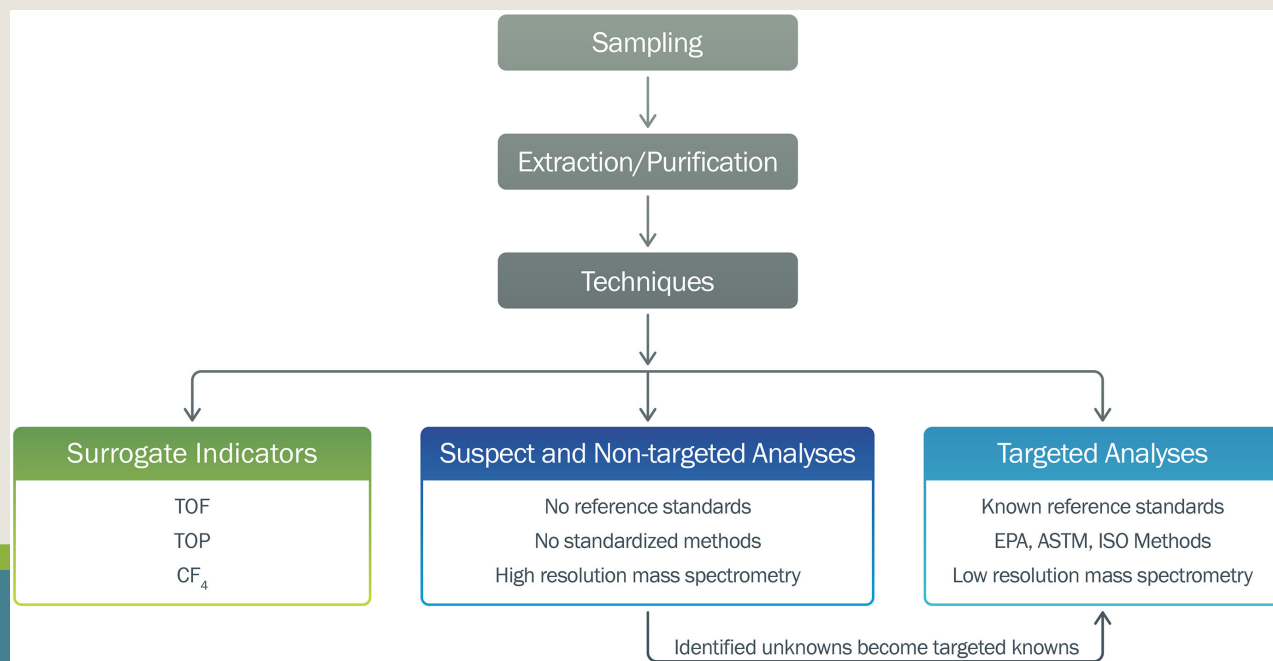
Spektrofotometrične in elektrokemijske metode:

- Prenosna oprema
- Poceni
- Možnost meritev na izvoru kontaminacije
- Prijazna uporabniku

Direktna spektrofotometrična ali elektrokemijska meritev PFAS ni mogoča → pretvorba ali vmesnik (MIP)

Določanje PFAS z metodami na osnovi masne spektrometrije

- Samo 1% od > 4000 PFAS analiziramo tarčno z MS metodami → nove in nepoznane PFAS v te meritve niso zajete → prenizka ocena izpostavljenosti → Katere PFAS prioritizirati v študijah izpostavljenosti?
- Cena: \$200-300 / vzorec
- Hlapni, nevtralni PFAS: GC-MS, ostali: LS-MS/MS



Analitični izzivi:

- Ni referenčnih standardov
- PFECA: razgradnja v ionskem izvoru (ESI)
- Kontaminacija: Al folija, teflon, adsorpcija na steklo.
- Materiali: PEEK, PP, stainless steel

VIRI

- <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145257>
- <https://doi.org/10.1016/j.teac.2023.e00198>
- **D. Adamson, GSI** (<https://pfas-1.itrcweb.org/5-environmental-fate-and-transport-processes/>)
- DOI: [10.3390/ijms22030995](https://doi.org/10.3390/ijms22030995)
- https://www.enviro.wiki/index.php?title=PFAS_Soil_Remediation_Technologies
- <https://perforce3-itn.eu/category/podcast/>
- <https://www.rtv slo.si/okolje/zeleni-petek/cistilne-naprave-pri-odstranjevanju-vecnih-kemikalij-niso-najbolj-uspesne/661199>
- https://www.enviro.wiki/index.php?title=PFAS_Sources
- <https://doi.org/10.1016/j.csite.2019.100578>
- https://www.youtube.com/watch?v=R0qZ0c2fiuc&ab_channel=STA-Slovenskatiskovnaagencija
- <https://znanost.sta.si/3120268/v-pogovoru-o-kemikalijah-poudarili-naj-bodo-potrosniki-pri-nakupovanju-zivil-racionalni>
- <https://nijz.si/wp-content/uploads/2023/06/PFAS.pdf>
- <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126627>

