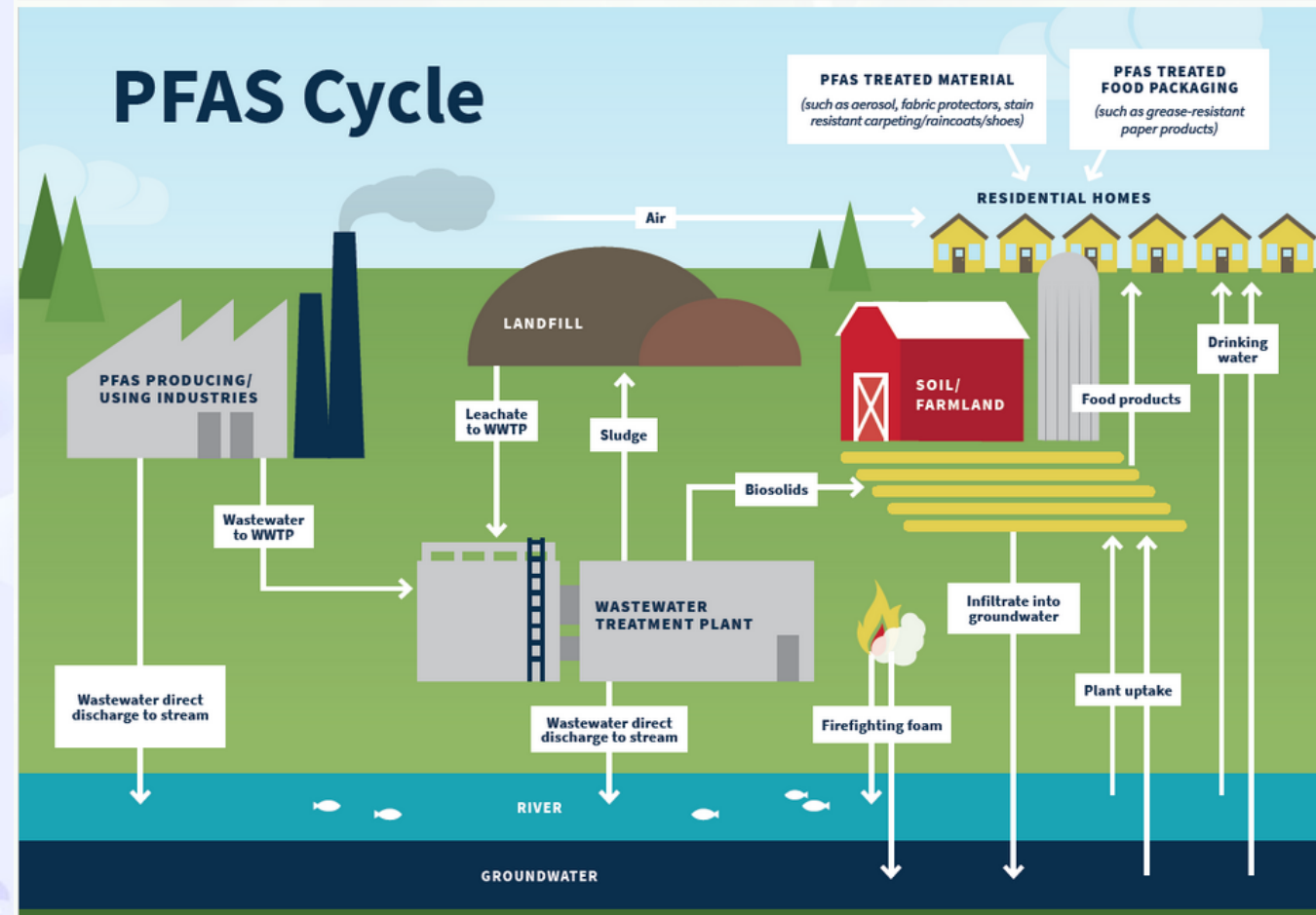


PFAS: Fizikalno kemijske lastnosti in pojavnost v okolju

How do PFAS get into the environment?



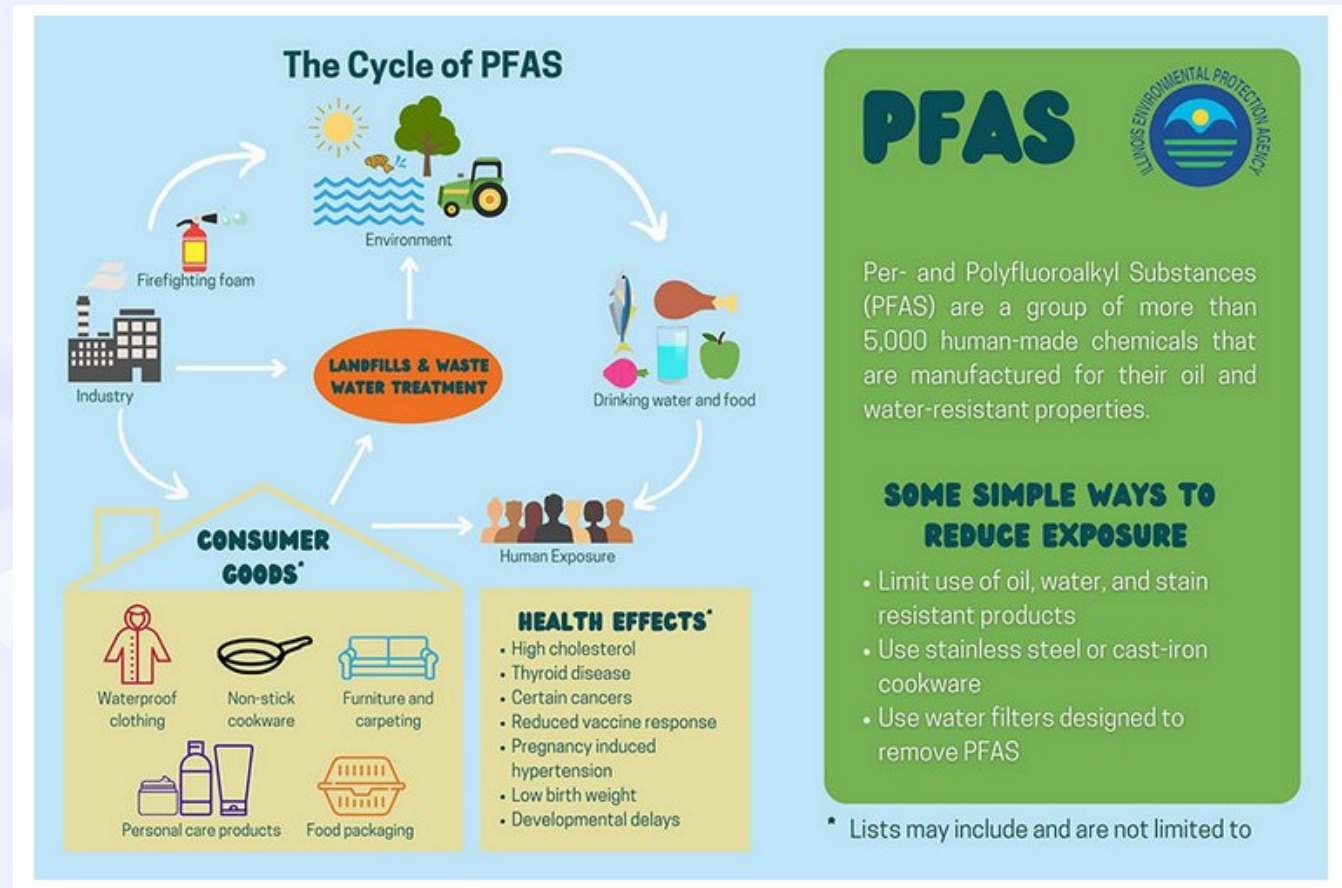
<https://health.hawaii.gov/heer/environmental-health/highlighted-projects/pfas/>

Ester Heath

Institut "Jožef Stefan"

Vsebina: PFAS

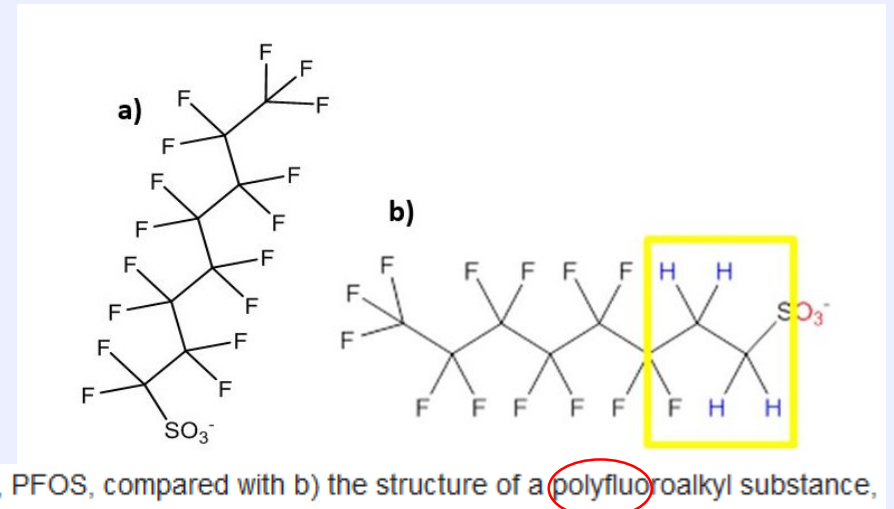
- Klasifikacija
- Uporaba
- Glavni viri
- Fizikalno-kemijske lastnosti
- Kje pričakujemo PFAS v okolju?
- Zaključki



<https://epa.illinois.gov/topics/water-quality/pfas.html>

PFAS: Per- and polyFluorinated Alkyl Substances

- Komercialna uporaba od 1940s
- Cca 14.000 spojin, cca 3.000 trenutno v uporabi
- Fluorovi atomi tvorijo "molecular brushes" z edinstvenimi lastnostmi
- Per vs. poly PFAS



a) Structure of a perfluoroalkyl substance, PFOS, compared with b) the structure of a polyfluoroalkyl substance,

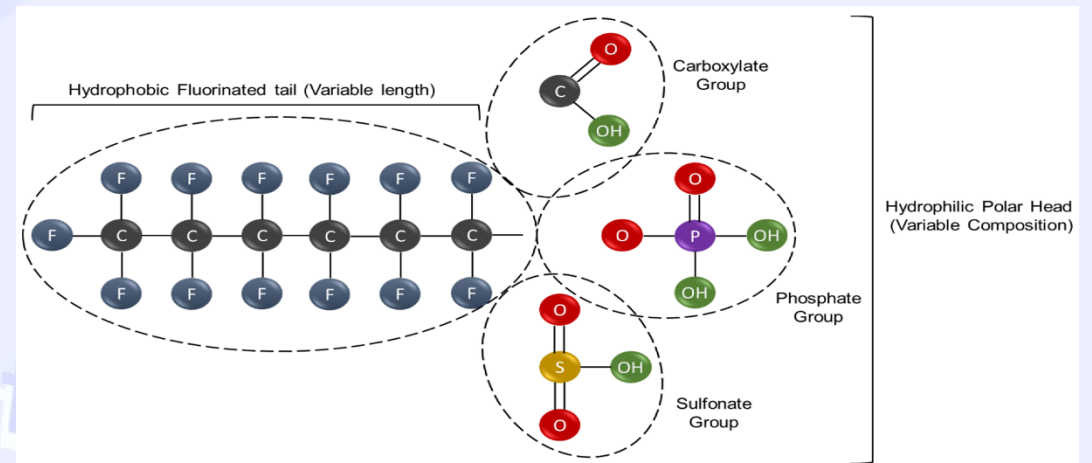
https://www.enviro.wiki/index.php?title=File:Deeb-Article_1-Figure_1.JPG

- Sintetične kemične spojine:

„**hidrofobni rep**“: hidrofobna alkilna veriga različnih velikosti, delno (zaključena s polarnimi kislinskimi skupinami ali popolnoma fluorirana

„**hidrofilna glava**“: karboksilat, fosfat, sulfonat

- glavni podskupini PFSA+PFCA



Osnovno poimenovanje

Poimenovanje:

-X: dolžina verige (buta-, penta- hexa-...)

-Y: funkcionalna skupina (karboksilat/karboksilna k., sulfonat/sulfonska k.)

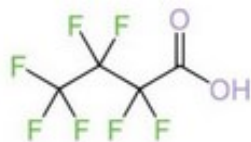
X	Y	Acronym	Name	Formula
B = buta (4 carbon)	A = Carboxylate or carboxylic acid	PFBA	Perfluorobutanoate	$C_3F_7CO_2^-$
			Perfluorobutanoic acid	C_3F_7COOH
	S = Sulfonate or sulfonic acid	PFBS	Perfluorobutane sulfonate	$C_4F_9SO_3^-$
			Perfluorobutane sulfonic acid	$C_4F_9SO_3H$
Pe = penta (5 carbon)	A = Carboxylate or carboxylic acid	PFPeA	Perfluoropentanoate	$C_4F_9CO_2^-$
			Perfluoropentanoic acid	C_4F_9COOH
	S = Sulfonate or sulfonic acid	PFPeS	Perfluoropentane sulfonate	$C_5F_{11}SO_3^-$
			Perfluoropentane sulfonic acid	$C_5F_{11}SO_3H$
Hx = hexa (6 carbon)	A = Carboxylate or carboxylic acid	PFHxA	Perfluorohexanoate	$C_5F_{11}CO_2^-$
			Perfluorohexanoic acid	$C_5F_{11}COOH$
	S = Sulfonate or sulfonic acid	PFHxS	Perfluorohexane sulfonate	$C_6F_{13}SO_3^-$
			Perfluorohexane sulfonic acid	$C_6F_{13}SO_3H$
Hp = hepta (7 carbon)	A = Carboxylate or carboxylic acid	PFHpA	Perfluoroheptanoate	$C_6F_{13}CO_2^-$
			Perfluoroheptanoic acid	$C_6F_{13}COOH$
	S = Sulfonate or sulfonic acid	PFHpS	Perfluoroheptane sulfonate	$C_7F_{15}SO_3^-$
			Perfluoroheptane sulfonic acid	$C_7F_{15}SO_3H$
O = octa (8 carbon)	A = Carboxylate or carboxylic acid	PFOA	Perfluorooctanoate	$C_7F_{15}CO_2^-$
			Perfluorooctanoic acid	$C_7F_{15}COOH$
	S = Sulfonate or sulfonic acid	PFOS	Perfluorooctane sulfonate	$C_8F_{17}SO_3^-$
			Perfluorooctane sulfonic acid	$C_8F_{17}SO_3H$
N = nona (9 carbon)	A = Carboxylate or carboxylic acid	PFNA	Perfluorononanoate	$C_8F_{17}CO_2^-$
			Perfluorononanoic acid	$C_8F_{17}COOH$
	S = Sulfonate or sulfonic acid	PFNS	Perfluorononane sulfonate	$C_9F_{19}SO_3^-$
			Perfluorononane sulfonic acid	$C_9F_{19}SO_3H$
D = deca (10 carbon)	A = Carboxylate or carboxylic acid	PFDA	Perfluorodecanoate	$C_9F_{19}CO_2^-$
			Perfluorodecanoic acid	$C_9F_{19}COOH$
	S = Sulfonate or sulfonic acid	PFDS	Perfluorodecane sulfonate	$C_{10}F_{21}SO_3^-$
			Perfluorodecane sulfonic acid	$C_{10}F_{21}SO_3H$

Poimenovanje:

-X: dolžina verige (buta-, penta- hexa-...)

-Y: funkcionalna skupina (karboksilat/karboksilna k., sulfonat/sulfonska k.)

Primer: **4C**: PFBA in PFBS (razlika en C v verigi)



PFBA

perfluorobutanojska kislina



PFBS

perfluorobutansulfonska kislina

X	Y	Acronym	Name	Formula
B = buta (4 carbon)	A = Carboxylate or carboxylic acid	PFBA	Perfluorobutanoate	$C_3F_7CO_2^-$
			Perfluorobutanoic acid	C_3F_7COOH
	S = Sulfonate or sulfonic acid	PFBS	Perfluorobutane sulfonate	$C_4F_9SO_3^-$
			Perfluorobutane sulfonic acid	$C_4F_9SO_3H$
Pe = penta (5 carbon)	A = Carboxylate or carboxylic acid	PFPeA	Perfluoropentanoate	$C_4F_9CO_2^-$
			Perfluoropentanoic acid	C_4F_9COOH
	S = Sulfonate or sulfonic acid	PFPeS	Perfluoropentane sulfonate	$C_5F_{11}SO_3^-$
			Perfluoropentane sulfonic acid	$C_5F_{11}SO_3H$
Hx = hexa (6 carbon)	A = Carboxylate or carboxylic acid	PFHxA	Perfluorohexanoate	$C_5F_{11}CO_2^-$
			Perfluorohexanoic acid	$C_5F_{11}COOH$
	S = Sulfonate or sulfonic acid	PFHxS	Perfluorohexane sulfonate	$C_6F_{13}SO_3^-$
			Perfluorohexane sulfonic acid	$C_6F_{13}SO_3H$
Hp = hepta (7 carbon)	A = Carboxylate or carboxylic acid	PFHpA	Perfluoroheptanoate	$C_6F_{13}CO_2^-$
			Perfluoroheptanoic acid	$C_6F_{13}COOH$
	S = Sulfonate or sulfonic acid	PFHpS	Perfluoroheptane sulfonate	$C_7F_{15}SO_3^-$
			Perfluoroheptane sulfonic acid	$C_7F_{15}SO_3H$
O = octa (8 carbon)	A = Carboxylate or carboxylic acid	PFOA	Perfluorooctanoate	$C_7F_{15}CO_2^-$
			Perfluorooctanoic acid	$C_7F_{15}COOH$
	S = Sulfonate or sulfonic acid	PFOS	Perfluorooctane sulfonate	$C_8F_{17}SO_3^-$
			Perfluorooctane sulfonic acid	$C_8F_{17}SO_3H$
N = nona (9 carbon)	A = Carboxylate or carboxylic acid	PFNA	Perfluorononanoate	$C_8F_{17}CO_2^-$
			Perfluorononanoic acid	$C_8F_{17}COOH$
	S = Sulfonate or sulfonic acid	PFNS	Perfluorononane sulfonate	$C_9F_{19}SO_3^-$
			Perfluorononane sulfonic acid	$C_9F_{19}SO_3H$
D = deca (10 carbon)	A = Carboxylate or carboxylic acid	PFDA	Perfluorodecanoate	$C_9F_{19}CO_2^-$
			Perfluorodecanoic acid	$C_9F_{19}COOH$
	S = Sulfonate or sulfonic acid	PFDS	Perfluorodecane sulfonate	$C_{10}F_{21}SO_3^-$
			Perfluorodecane sulfonic acid	$C_{10}F_{21}SO_3H$

Klasifikacija PFAS

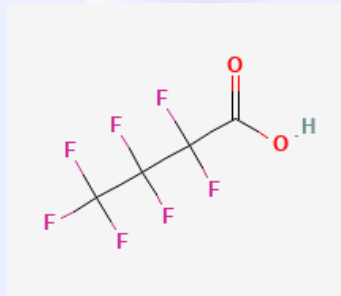
Na osnovi dolžine verige:

Ultrakratko verižni (2-3)



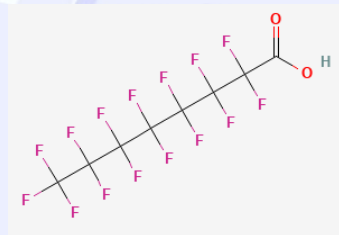
Hexafluoropropanol

Kratkoverižni (4-7)



PFBA

Dolgoverižni ($8 \leq$)



PFOA

Na osnovi funkcionalnih skupin:

Klasifikacija PFAS

- Na osnovi dolžine verige

Ultrakratko verižni (2-3)



Kratkoverižni (4-7)

PFBA

Dolgoverižni ($8 \leq$)

PFOA

Na osnovi funkcionalnih skupin:

- **anionske** (kislinske funkcionalne skupine, PFOA)
- **kationske** (bazične funkcionalne skupine)
- **zwitterionske** (vsebujejo dve ali več funkcionalnih skupin, od katerih vsaj ena lahko tvori anion in vsaj ena kation)
- **neionske** (ne disociirajo)

Aplikacije PFAS

1. Industrijske aplikacije

- površinsko aktivne snovi (PAS, surfaktanti) v „non-stick cookware“ (dodatki v premazih – „coating additives“)
- embalaža („packaging“)
- tekstil
- pena za gašenje
- letalska industrija
- barve
- maziva....

2. Kmetijstvo in pesticidi

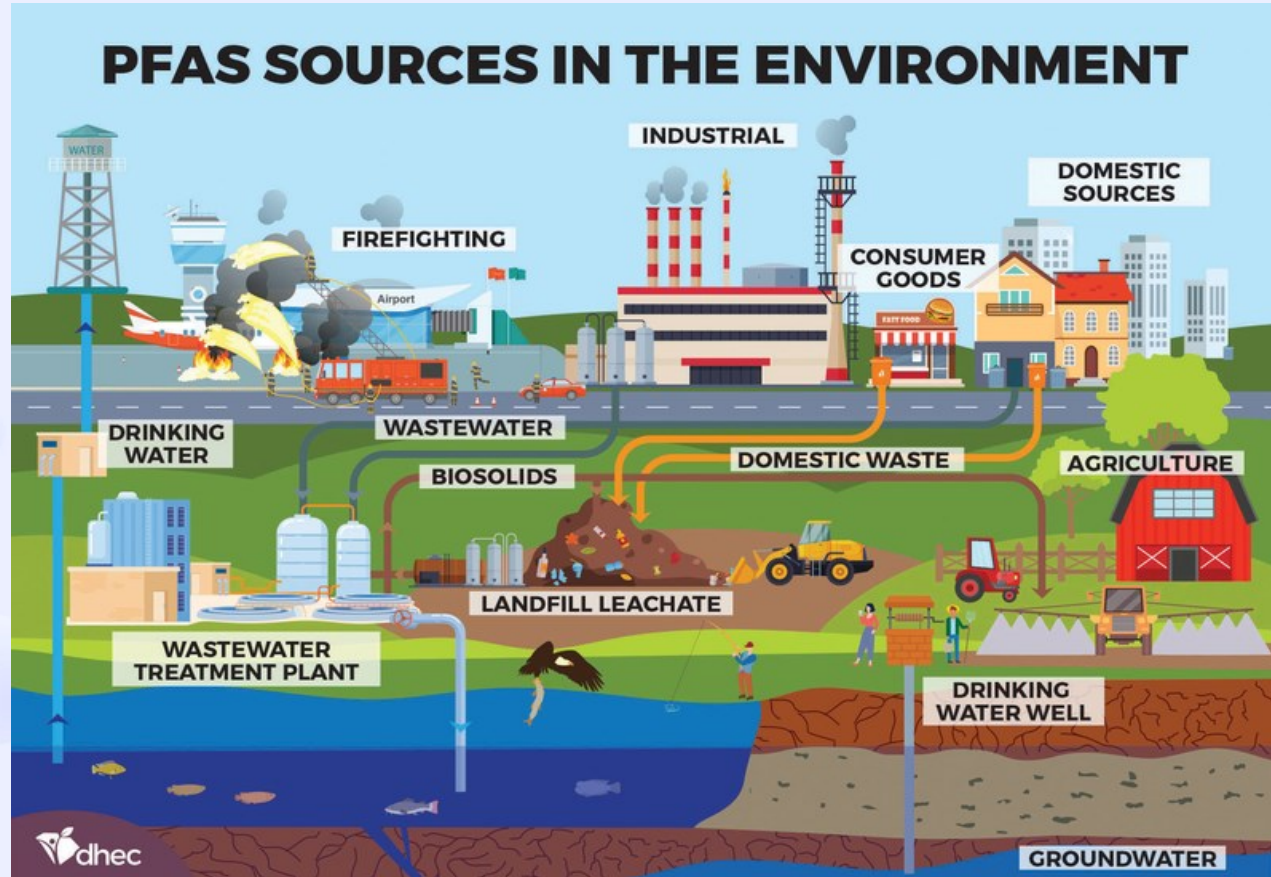
3. Zdravilne učinkovine, gradniki (surovine) v kemijski industriji....



Public Water Systems and NYS Drinking Water Standards for PFAS and Other Emerging Contaminants , 2022)

Glavni viri v okolje

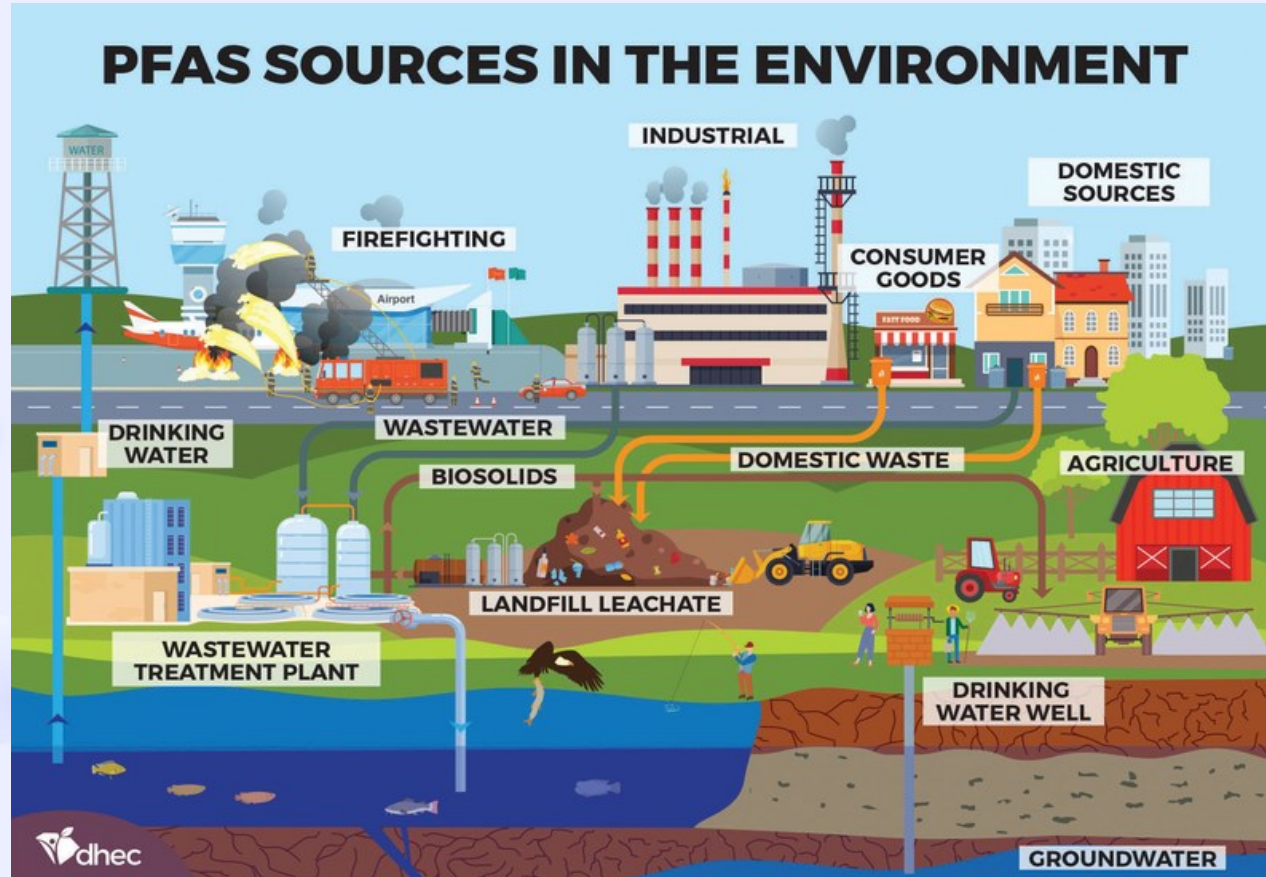
1. Industrijska proizvodnja
(primarni proizvajalci,
ind. odpadne vode)
2. Uporabniki
(*komunalne odp. vode*)
3. Deponije (*izcedne vode*)
4. Čistilne naprave:
iztoki in odpadno blato



SCDHEC, Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS, 2023)

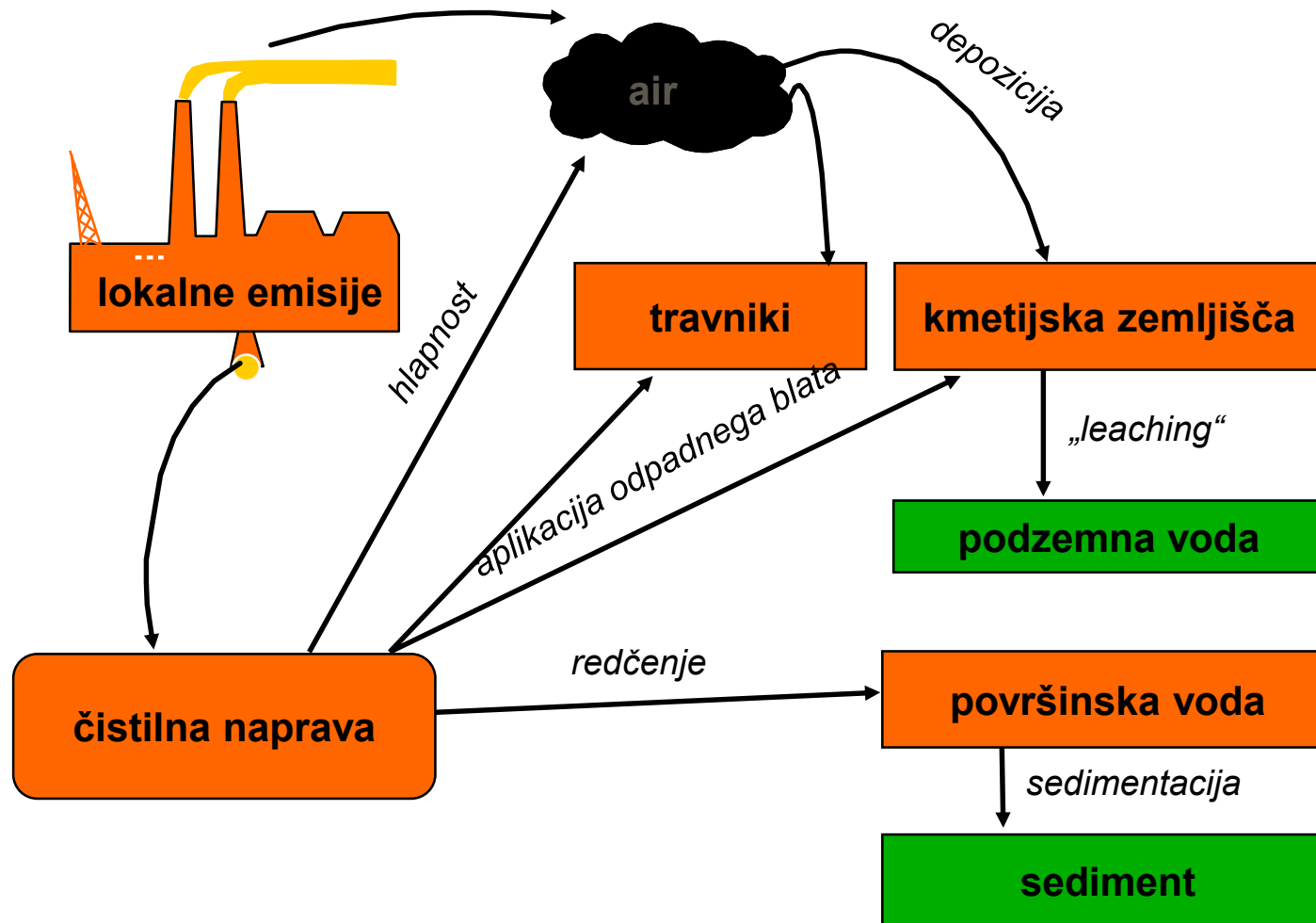
Glavni viri v okolje

1. Industrijska proizvodnja (primarni proizvajalci)
2. Uporabniki
3. Deponije (izcedne vode)
4. Iztoki iz čistilnih naprav in odpadno blato

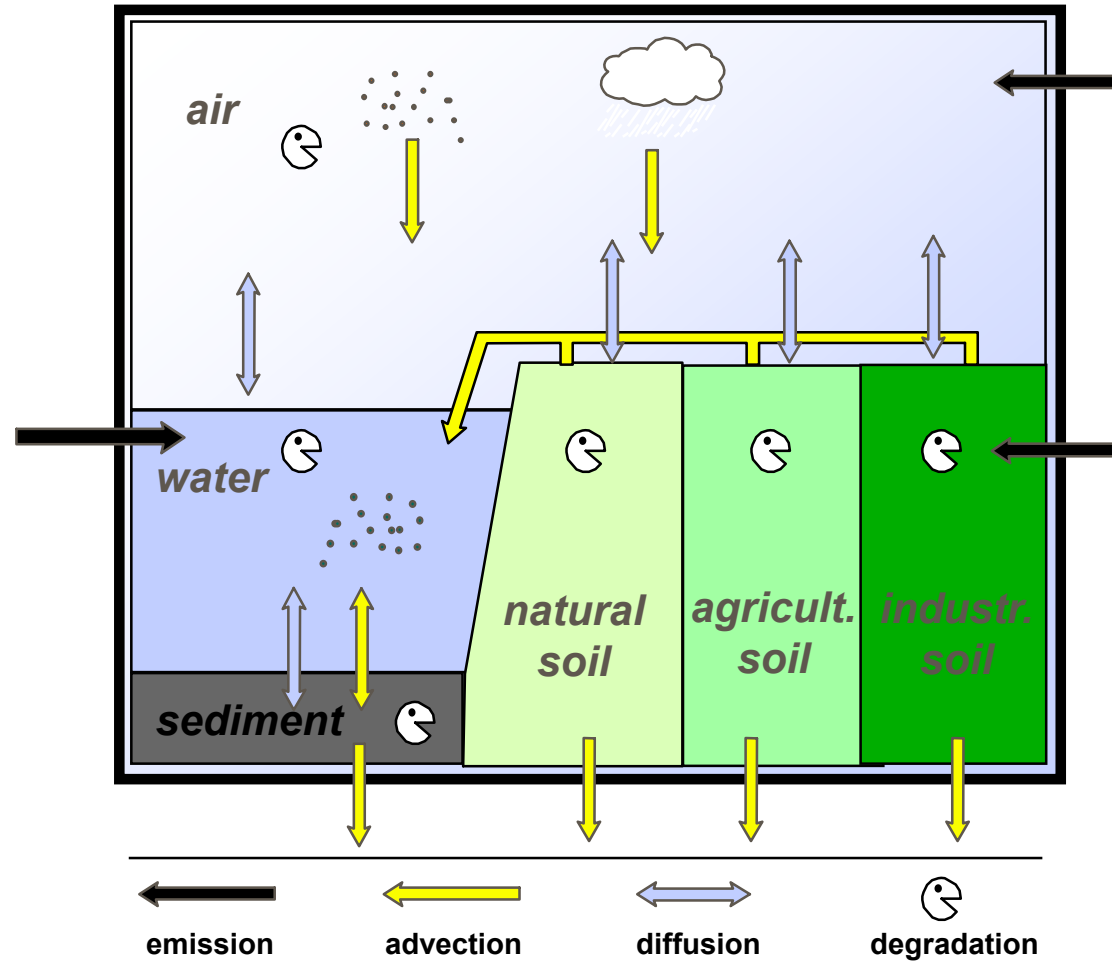


USODA IN KROŽENJE V OKOLJU =
fizikalno kemijskih lastnosti in mesto vstopa v okolje (zrak, voda, zemljina)

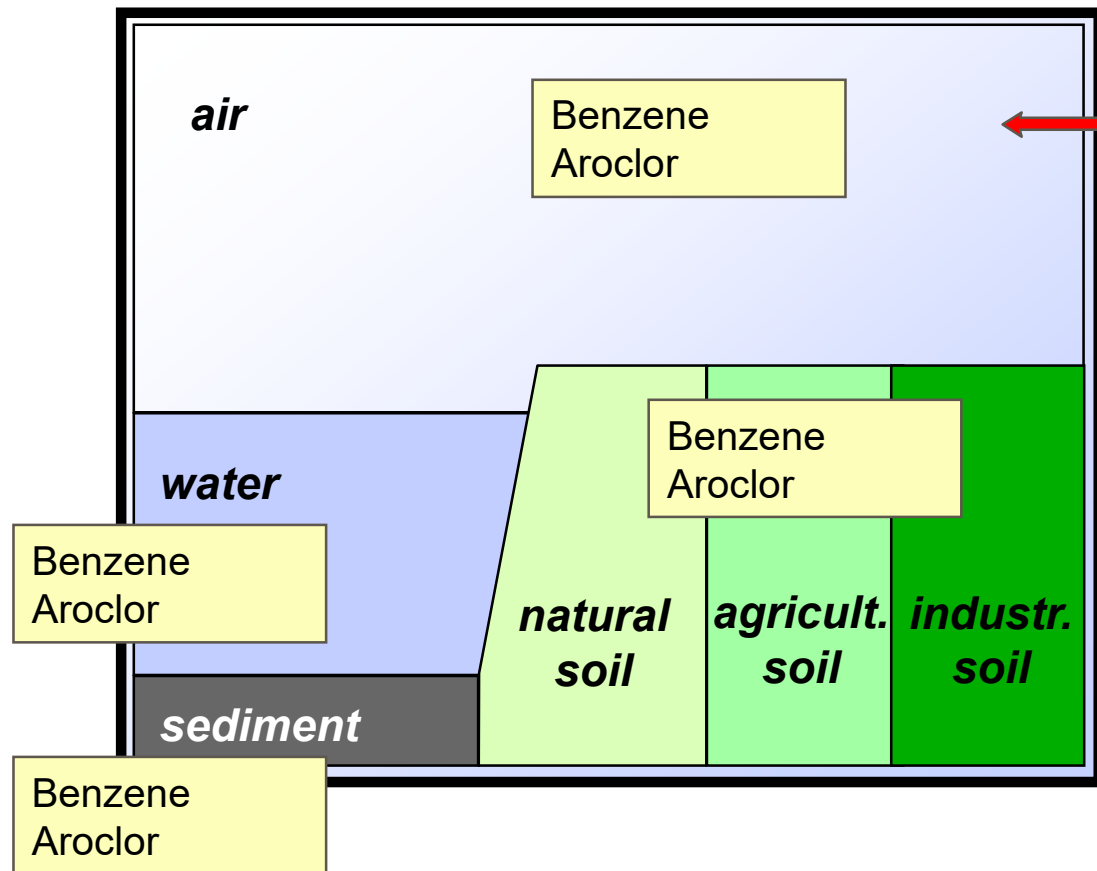
Organska onesnažila: emisija in porazdelitev v okolju



Kroženje snovi v okolju



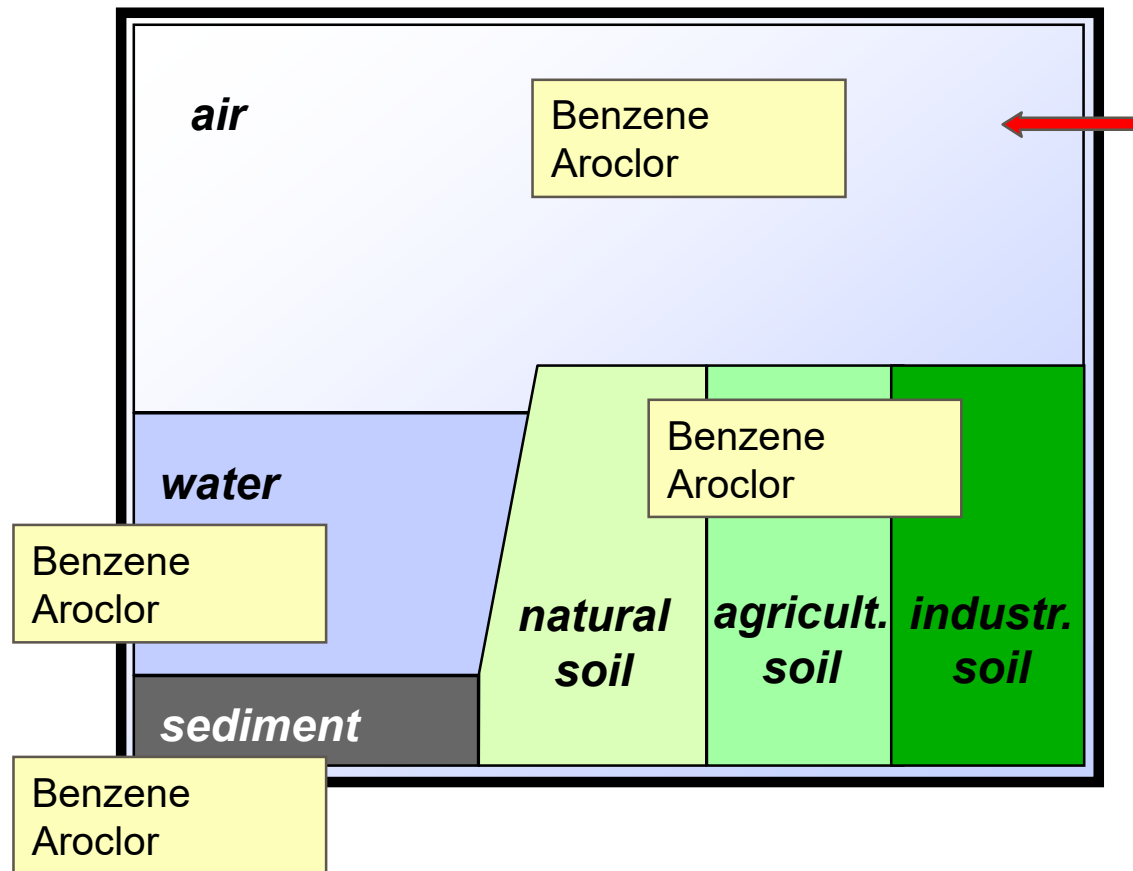
Onesnažila: emisije v zrak



Emission
Benzene : Aroclor
(1:1)
to air

Onesnažila: emisije v zrak

Analogija s PFAS



Emission
Benzene : Aroclor (ind. mešanica PCB)
(1:1)
to air

Benzene

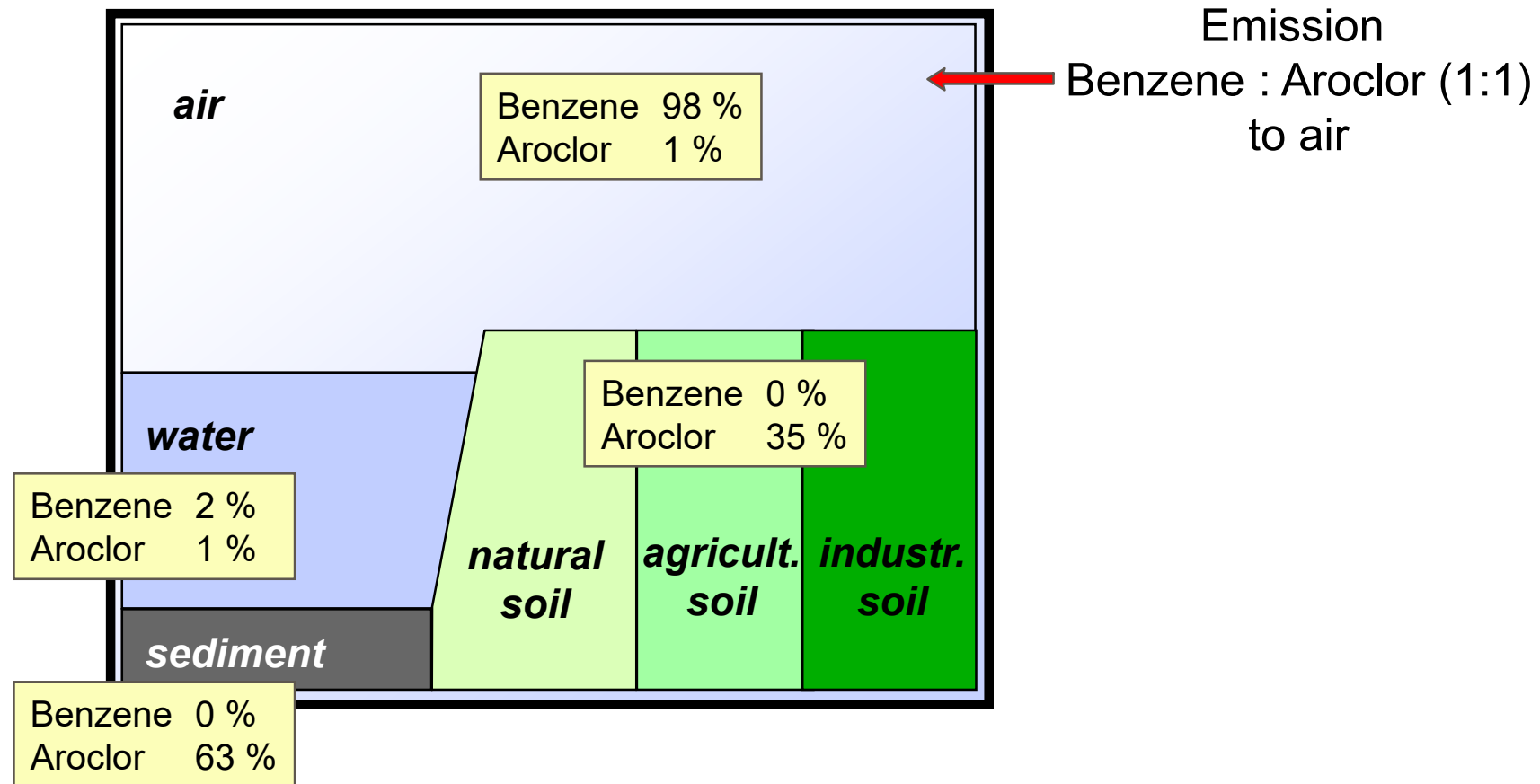
Names

Density	0.8765(20) g/cm ³
Melting point	5.53 °C (41.95 °F; 278.68 K)
Boiling point	80.1 °C (176.2 °F; 353.2 K)
Solubility in water	1.53 g/L (0 °C) 1.81 g/L (9 °C) 1.79 g/L (15 °C) 1.84 g/L (30 °C) 2.26 g/L (61 °C) 3.94 g/L (100 °C) 21.7 g/kg (200 °C, 6.5 MPa) 17.8 g/kg (200 °C, 40 MPa)

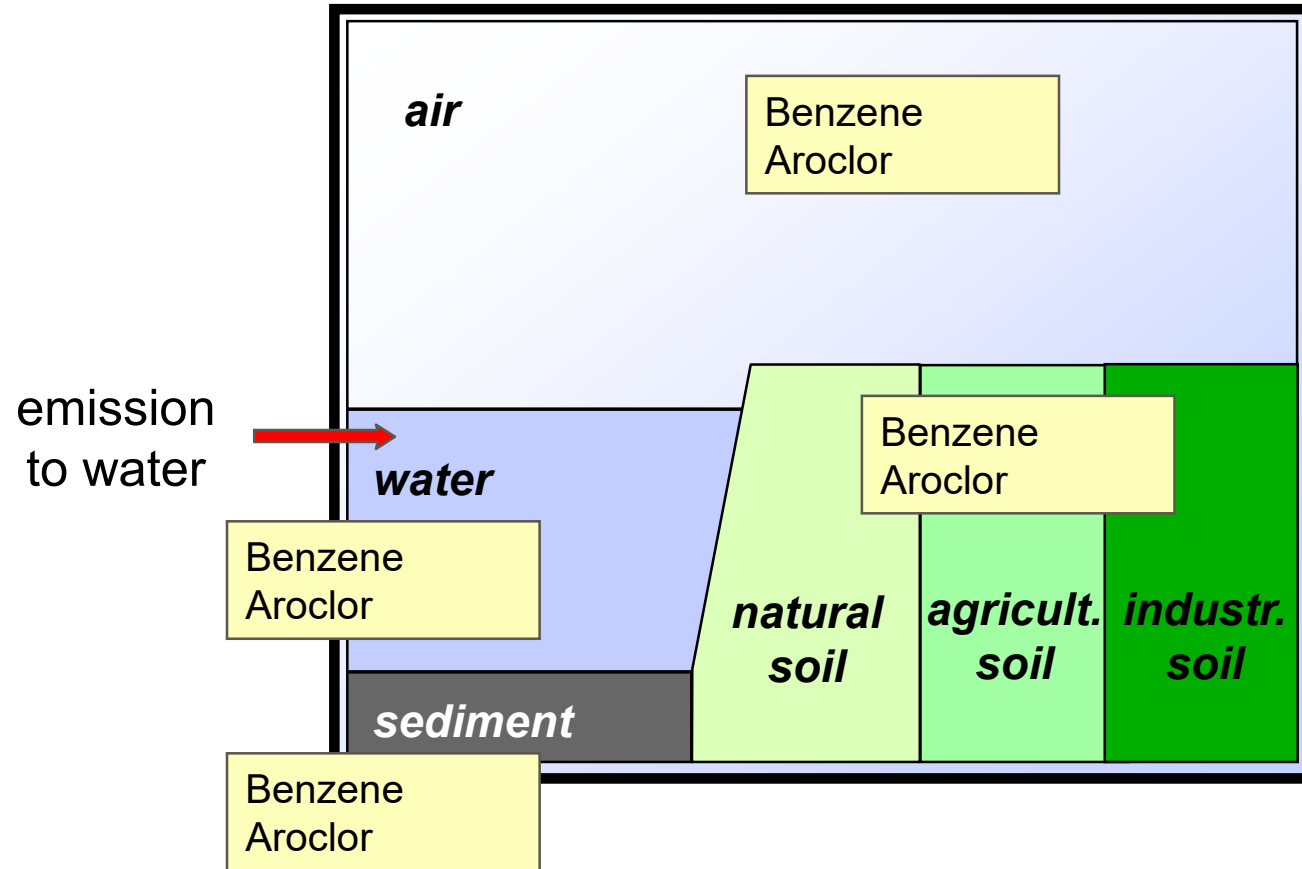
Structure for T3D0014: Aroclor 1260

Property	Value
Melting Point	Not Available
Boiling Point	385-420 °C
Solubility	1.44e-05 mg/mL at 20 °C [YALKOWSKY,SH & DANNENFELSER,RM (1992)]; 3.5e-07 mg/mL at 25 °C [YALKOWSKY,SH & DANNENFELSER,RM (1992)]

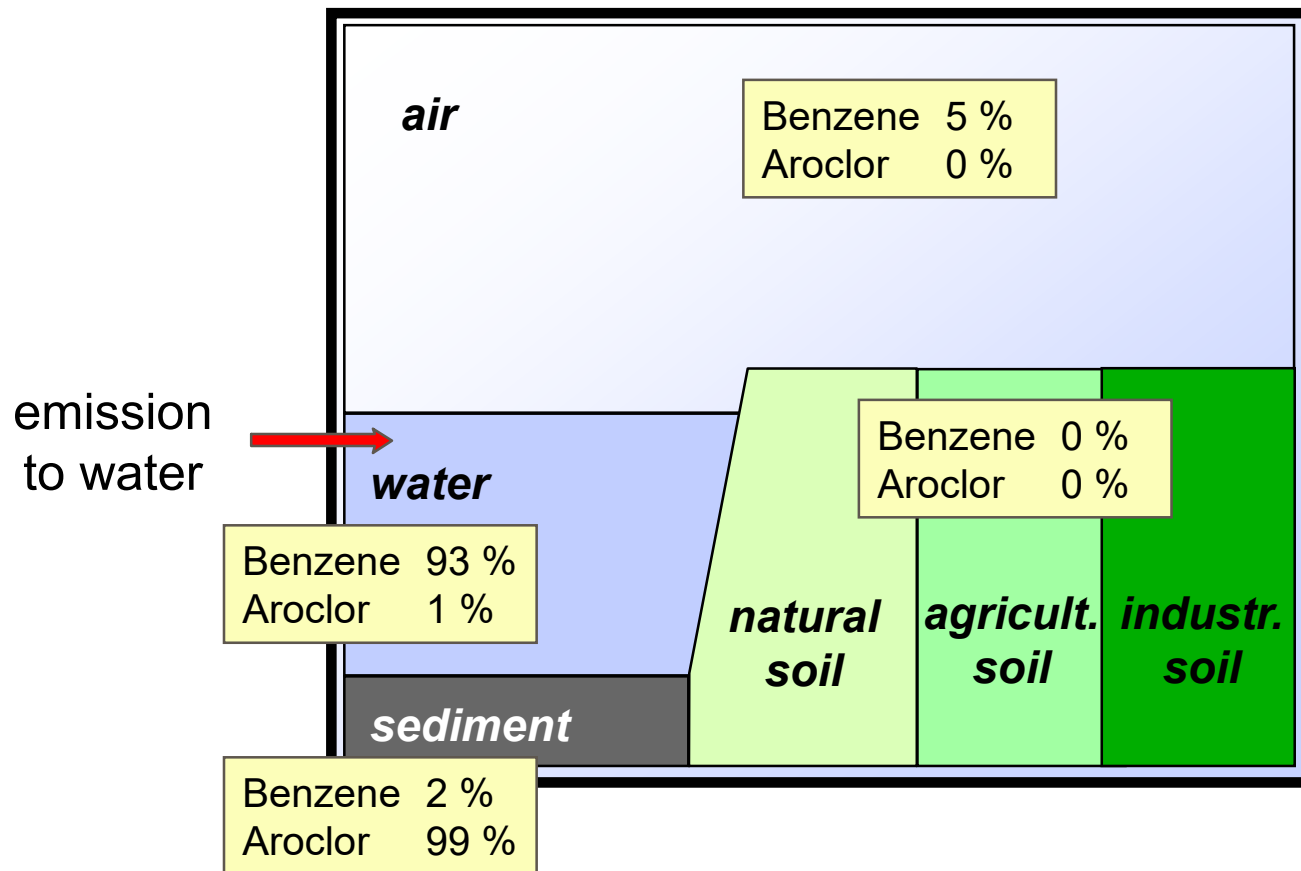
Onesnažila: emisije v zrak



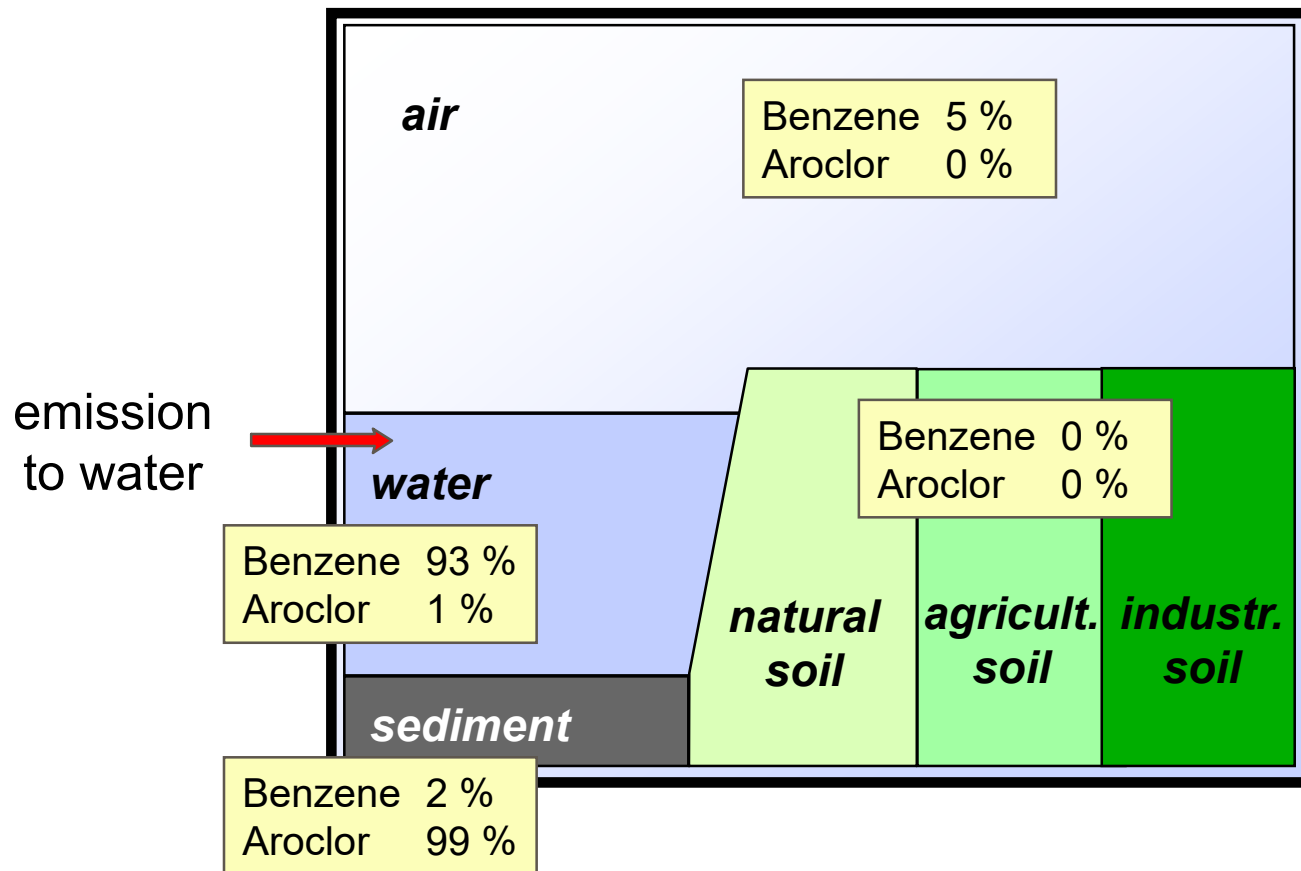
Onesnažila: emisije v vodo



Onesnažila: emisije v vodo



Onesnažila: emisije v vodo



Mesto vstopa + fi-kem parametri!!!!



Fizikalno kemijske lastnosti PFAS

- Agregatno stanje
- Gostota
- Tališče/vrelišče
- Topnost
- Hlapnost: parni tlak in Henryjeva konstanta
- Kritična micelarna koncentracija (CMC: Critical micelle concentration)
- Kow
- Koc
- BAF

- C-F vezi
- Funkcionalne skupine

Table 4-2. Fluorine characteristics

Fluorine Characteristic	Description	Effect	Resulting Property of PFAS
High electronegativity	Tendency to attract shared electrons in a bond	Strong C-F bond	Thermal stability Chemical stability (low reactivity)
		Polar bond with partial negative charge toward F	Strong acidity (low pKa) ¹
Low polarizability	Electron cloud density not easily impacted by the electric fields of other molecules	Weak intermolecular interactions	Hydrophobic and lipophobic surfactant properties ²
		Low surface energy	
Small size ³	Atomic radius of covalently bonded fluorine is 0.72 Å	Shields carbon	Chemical stability (low reactivity)

¹When paired with an acid functional group such as a carboxylic or sulfonic acid
²When paired with a functional group that is hydrophilic (for example, a carboxylate)
³Smallest of the halogen atoms
Å = angstrom

<https://pfas-1.itrcweb.org/4-physical-and-chemical-properties/>

- Termična stabilnost
- Kemijska stabilnost

Agregatno stanje

- večinoma trdne snovi (kristalinične ali praškaste) pri sobni temperaturi
- PFAS s krajšimi verigami (kislinske oblike PFCA in PFSA, FTS in FTOH, C4-6) običajno tekoče

Gostota

- vpliv na obnašanje v okolju za spojine (ali mešanico PFAS) v tekočem ag. stanju pri sobni temperaturi
- večinoma $\rho > 1$: PFAS migrirajo ↓ skozi vodni stolpec v površinski vodi in podtalnici



Agregatno stanje

- Večinoma trdne snovi, pogosto kristalinične ali praškaste oblike pri sobni temperaturi
- krajše-verižne spojine (kislinske oblike PFCA in PFSA, FTS in FTOH s C4-6) običajno tekoče

Gostota

- ρ : masa na prostorninsko enoto snovi.
- vpliv na obnašanje v okolju za spojine (ali mešanico PFAS), ki so v tekočem ag. stanju pri sobni temperaturi
- $\rho > 1$: PFAS migrirajo navzdol skozi vodni stolpec v podtalnici ali površinski vodi
- PFAS težavni: fazi med vodo in PFAS ne bosta ločeni (primer CCl₄)

Property	PFOS	PFOA
Density (g/cm ³)	1.25	1.8
Melting point (°C)	90	40–50
Boiling point (°C)	258–260	189–192
Solubility in water	519 mg/L at 20°C	soluble, 9.5 g/L

<https://www.sciencedirect.com/topics/pharmacology-toxicology-and-pharmaceutical-science/perfluoro-compound>

Tališče/vrelišče

- *temperatura faznih prehodov čistih spojin* (čista spojina PFAS: tekočina, trdna snov ali plin pri tipičnih okoljskih temperaturah)
- *podatki med referencami zelo različni (eksperimentalni vs. modeliranje)*
- *predvidene (modeliranje) vrednosti na voljo za večino PFAS, empirično izpeljane vrednosti redkejše*
- *predvidene vrednosti: uporabne pri razumevanju različnih fizičnih stanj PFAS; točnost teh podatkov?*

tališča in vrelišča PFAS se višajo z daljšanjem fluorirane verige (tudi funkc. skupina: graf)

Topnost

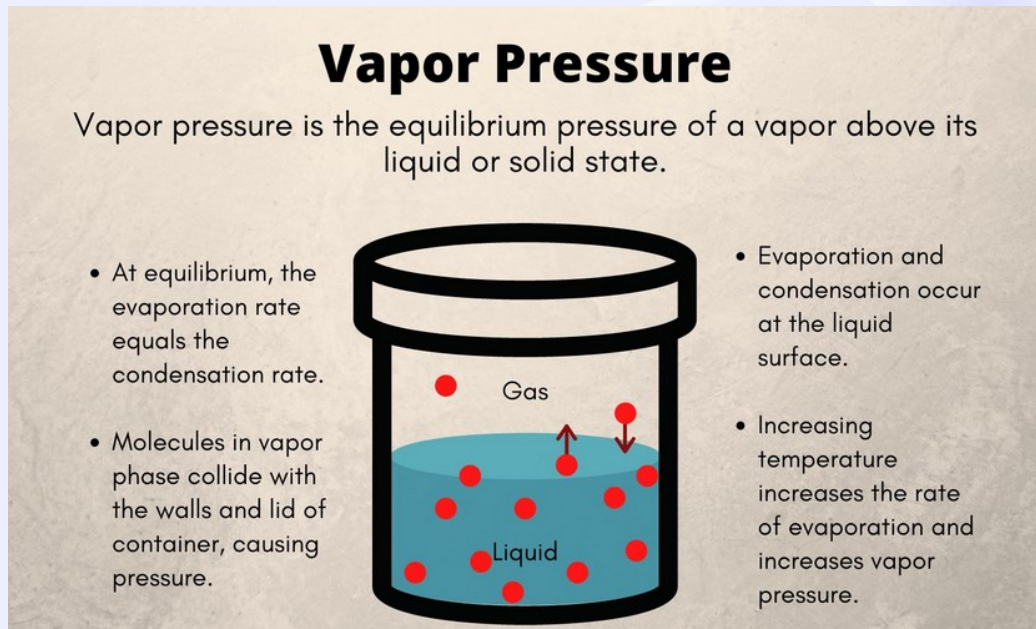
- sposobnost snovi (topljenca), da se raztopi v topilu (mg/L ali mol/L)
- za veliko PFAS poznani eksp. podatki
- *velika negotovost (eksp. vs. modeliranje, vplivajo tudi eksp. pogoji: kislina/sol, pH, slanost...)*
- *PFAS problematične spojine: poleg „resnično raztopljenih“ molekul, vključene tudi mikrodisperzije micelov ipd*

večinoma: topnost dovolj velika, da ne omejuje kroženja PFAS v okolju (graf)

Hlapnost

Parni tlak

- težnja snovi, da preide v plinasto fazo
- merilo hlapnosti (višji parni tlak spojine, bolj je hlapna)
- višji parni tlak (v plinasti fazi ali absorbirani na aerosole v zraku): večji potencial za prenos na velike razdalje
- *nižji parni tlak: v trdni ali tekoči obliki; prenos po tleh ali površinski vodi/podtalnici (razen če se raztopijo v vodnih kapljicah v zraku ali absorbirajo na delce v zraku...)*
- PFAS: zelo malo eksp. podatkov
- *Pozor: podatki različni za različne oblike snovi (kislina/anion/sol...)*



<https://sciencenotes.org/vapor-pressure-definition-and-how-to-calculate-it/>

Konstanta Henryjevega zakona K_h

- Henryjev zakon, plinski zakon: „količina plina, raztopljenega v danem volumnu topila, je pri stalni temperaturi sorazmerna tlaku plina, s katerim je plin v ravnotežju“
- *indikacija nagnjenost kemikalije, da ostane raztopljena v vodi, v primerjavi s plinsko fazo: K_h in K_{aw} (porazdelitveni koeficient zrak-voda)*
- e.g. relativne koncentracije spojine med vodno raztopino in plinsko fazo v ravnotežju (razmerje porazdelitve zrak-voda)
- *manjša topnost+večja hlapnost: višja konstanta Henryjevega zakona kot kemikalija z višjo topnostjo in manjšo hlapnostjo*
- eksp. in modelirane vrednosti na voljo
- *PFAS, ki disociirajo v anione ali katione: K_h odvisno od pH*

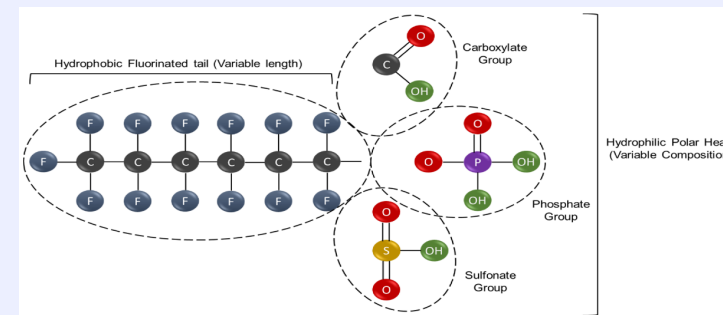
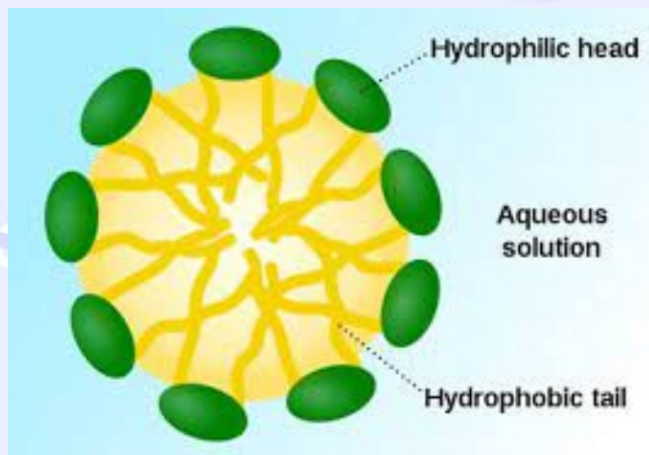
VEČINOMA:
PFAS nizka hlapnost in neznamenit
prehod v plinasto fazo

tefan

Kritična micelarna koncentracija

(Critical Micelle Concentration)

- PAS: zmanjšujejo površinsko napetost med dvema nezdružljivima fazama (lq-lq: voda-olje, lq-g, lq-s)
- „amphiphilic: dvojni agent“: hidrofobni NP „rep“ in hidrofilna P „glava“
- razlika v „obnašanju“ med »glavo« in »repom: tvorba micel (krogla s hidrofobnim delom molekul na notranji strani) nad določeno koncentracijo
(tudi drugi supramolekularni sklopi mogoči (hemiceli ali mešani miceli, neodvisno v raztopini ali na mejah med razl. fazami)

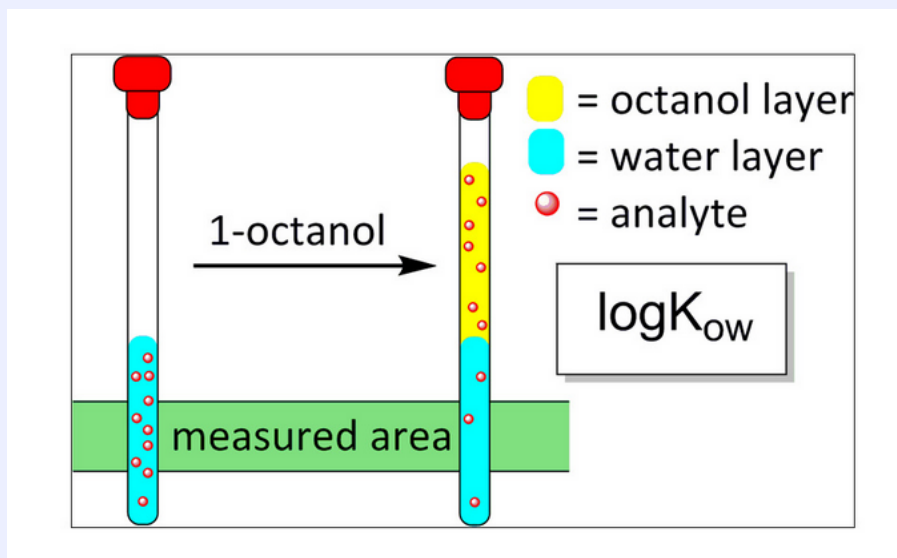


- CMC: koncentracija PAS nad katero se tvorijo micelle
($<$ CMC: površinska aktivnost je odvisna od koncentracije surfaktanta,
 $>$ CMC: konstantna površinska napetost, vse v micelah)
- CMC: minimalna količina surfaktanta za znižanje površinske napetosti
- teoretične mejne koncentracije za agregacijo (CMC) večinoma poznane
- agregacijska oblika PFAS bolj zapletena kot oblika tradicionalnih PAS (odv. tudi od dolžine fluoriranega repa)
- zelo kompleksno..... veliko težav in odstopanj....

Pogojuje porazdelitev med fazami (lq-lq, lq-g)
in s tem pojavnost v okolju!

Porazdelitveni koeficient oktanol-voda: K_{ow}

- razmerje med koncentracijo kemikalije v oktanolu (hidrofoben medij) in vodni fazi
- merilo kako hidrofilna ali hidrofobna je kemična snov (kroženje v okolju)



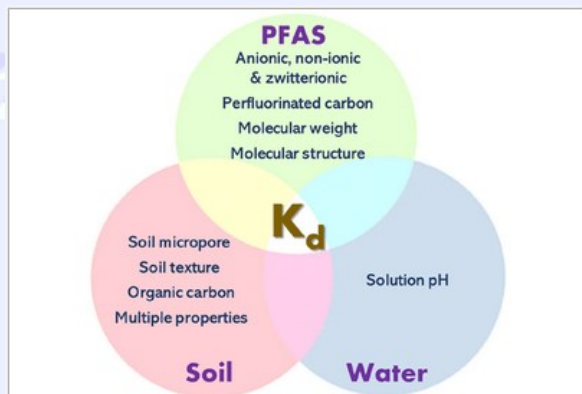
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.7b01102>

- PFAA K_{ow} : težavno, ker se nagibajo k agregaciji na meji med oktanolom in vodo
- večina podatkov na osnovi modeliranja
- K_{ow} za PFCA in PFSA: običajno za kislinsko obliko (niso relevantne za anionske oblike PFCA in PFSA/ pH okolja!!!!)
- K_{ow} : nadomestek za druge lastnosti (K_d in K_{oc} ; BAF: bioakumulacija; vnos v biološke sisteme; in ekotoksičnost)
- PFAS: ni primerno
npr. K_{ow} kot nadomestek za napovedovanje biokoncentracije predvideva porazdelitev v lipide v maščobnih tkivih, vendar se ionski PFAS (PFOA in PFOS) običajno vežejo na beljakovine...

Interpretacija K_{ow} : PFAS
zahteva veliko previdnosti!

Porazdelitveni koeficient organski ogljik/voda: **K_{oc}** (Organic Carbon/Water Partition Coefficient)

- *K_d: soil adsorption coefficient (izračun: količina snovi adsorbirane na zemljo/količino v vodi)*
- *K_{oc} = K_d / organic carbon*
normalizacija na organski ogljik
- *K_{oc}: iz podatkov za K_{ow} in topnost*
- *K_d in K_{oc}: merilo za mobilnost snovi v zemlji (visoka vrednost-nizka mobilnost)*
- *kratkoverižni in tudi dolgoverižni PFAA: visoko mobilnost v vodi*
- večja verjetnost, da se bodo dolgoverižni PFAA porazdelili v usedlino
- širša slika: zapletenost in variabilnost procesov, ki lahko prispevajo k absorpciji PFAS

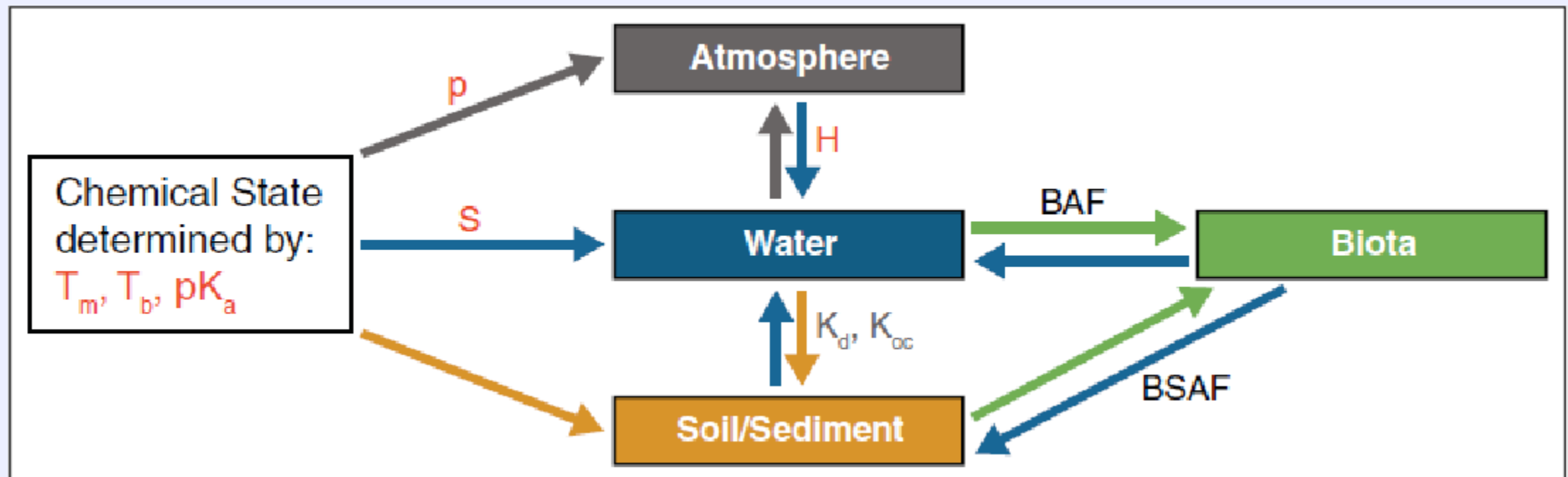


<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.0c05705#>

Bioakumulacija (kopičenje) v bioto: **BAF** (BioAccumulation Factor)

- več mehanizmov pomembnih:
 - vnos PFAS iz hrane (BAF) in vode (BCF)
 - po prehranski verigi (BMF)
 - pozor: redčenje z rastjo in biotransformacija
- znotraj organizmov: razlike med tkivi (odvisno od transportnih dejavnikov. npr. sposobnost prehajanja krvno-možganske pregrade ali aktivni celični transport) kot tudi porazdelitev
- kot pri porazdelitvi trdnih snovi v okolju: struktura PAS PFAA določa vrste interakcij, ki se pojavljajo v živih organizmih
- *neionske hidrofobne kemikalije se kopičijo v lipidih*
- *PFAA so amfifilne: interagirajo z drugimi organske molekulami v polarnih in nepolarnih predelkih živih organizmih*
- literaturni podatki: znatne razlike med objavljenimi koncentracijami PFAA med „predelki“/tkivi v živih bitjih (neenakomerno zastopani)
- splošno: kopičenje v krvni plazmi, jetrih in ledvicah

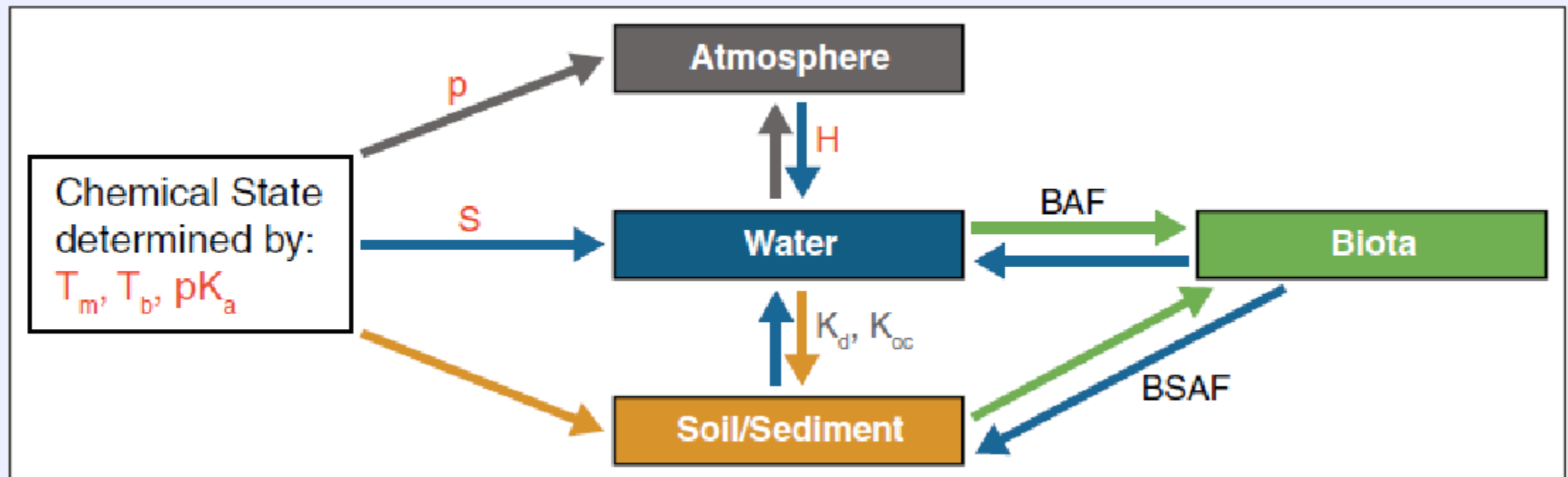
K_{oc} in BAF: pomanjkljivi podatki in zahtevna interpretacija!



https://www.nj.gov/dep/wms/download/goodrow_2020.06.09.PFAS%20and%20BAF%20for%20NJWMC_to%20post.pdf

T_m = melting pt, T_b = boiling pt, pK_a = acid dissociation constant, p = vapor pressure, S = solubility, H = Henry's law constant, K_d = soil/sed partitioning coefficient, K_{oc} = organic carbon partitioning coefficient, BAF = bioaccumulation factor, BSAF = biota-sediment accumulation factor

Institut "Jožef Stefan"



https://www.nj.gov/dep/wms/download/goodrow_2020.06.09.PFAS%20and%20BAF%20for%20NJWMC_to%20post.pdf

T_m = melting pt, T_b = boiling pt, pK_a = acid dissociation constant, p = vapor pressure, S = solubility, H = Henry's law constant, K_d = soil/sed partitioning coefficient, K_{oc} = organic carbon partitioning coefficient, BAF = bioaccumulation factor, $BSAF$ = biota-sediment accumulation factor

**PREVIDNO S POSPLOŠEVANJEM NAPOVEDI -
uporabno za ožje skupine strukturno podobnih PFAS**

Fizikalno kemijske lastnosti PFAS

- Agregatno stanje
- Gostota
- Tališče/vrelišče
- Topnost
- Hlapnost
- Henryjeva konstanta
- „Critical micelle concentration“
- Porazdelitev na „fluid-fluid interfaces“
- Kow
- Koc
- Porazdelitev v bioti
- C-F vez
- Funkcionalne skupine
- Termična stabilnost
- Kemijska stabilnost

C-F vez

- visoka elektronegativnost vezi
- majhen radij F
(Van der Waals radius: 0.147 nm)



najmočnejša kovalentna vez v organski kemiji



termična in kemijska (nizka reaktivnost) stabilnost

Table 4-2. Fluorine characteristics

Fluorine Characteristic	Description	Effect	Resulting Property of PFAS
High electronegativity	Tendency to attract shared electrons in a bond	Strong C-F bond	Thermal stability
			Chemical stability (low reactivity)
		Polar bond with partial negative charge toward F	Strong acidity (low pKa) ¹
Low polarizability	Electron cloud density not easily impacted by the electric fields of other molecules	Weak intermolecular interactions	Hydrophobic and lipophobic surfactant properties ²
		Low surface energy	
Small size ³	Atomic radius of covalently bonded fluorine is 0.72 Å	Shields carbon	Chemical stability (low reactivity)

¹When paired with an acid functional group such as a carboxylic or sulfonic acid
²When paired with a functional group that is hydrophilic (for example, a carboxylate)
³Smallest of the halogen atoms
Å = angstrom

<https://pfas-1.itrcweb.org/4-physical-and-chemical-properties/>

Funkcionalne skupine in pKa

- **anionske** (kislinske funkc. skupine: karboksilna k, sulfonska k. sulfati, fosfati) lahko sprostijo H (nastane anion)

- **kationske** (bazične funkcionalne skupine: amini) lahko vežejo H in tvorijo kation

- **zwitterionske** (oboje)

- **neionske**: ne disociirajo (alkoholi)

- *funkcionalne skupine, vključno z disociiranimi in nedisociiranimi oblikami, pogojujejo kroženje PFAS v okolju*

- *ionska oblika spojine: določa električni naboj in vpliva na fizikalno kemijske lastnosti*

npr. ionska oblika (anion ali nedisociirana kislina) vpliva na hlapnost in BAF

Disociacijska konstanta pKa

Funkcionalne skupine ionskih PFAS: disociirajo v anione ali katione pri dol. pH

Kislina (npr. PFAA): K_a :

$$K_a = \frac{[\text{anion}^-][\text{H}^+]}{[\text{acid}]}$$

- pKa za kisline:

$$\text{p}K_a = -\log_{10}(K_a)$$

- pH=pKa: polovica snovi v nedisociirani obliki, polovica v anionski

GRAF: npr. PFAS s pKa < 4:

- pri nevtralnem (okoljskem pH skoraj popolnoma disociirana kislina)

• PFAA:

- nizka vrednost K_a (disociacijska konstanta)
- v okolju v anionski obliki (neg. naboj) razen pri izjemno nizkem pH (<3)

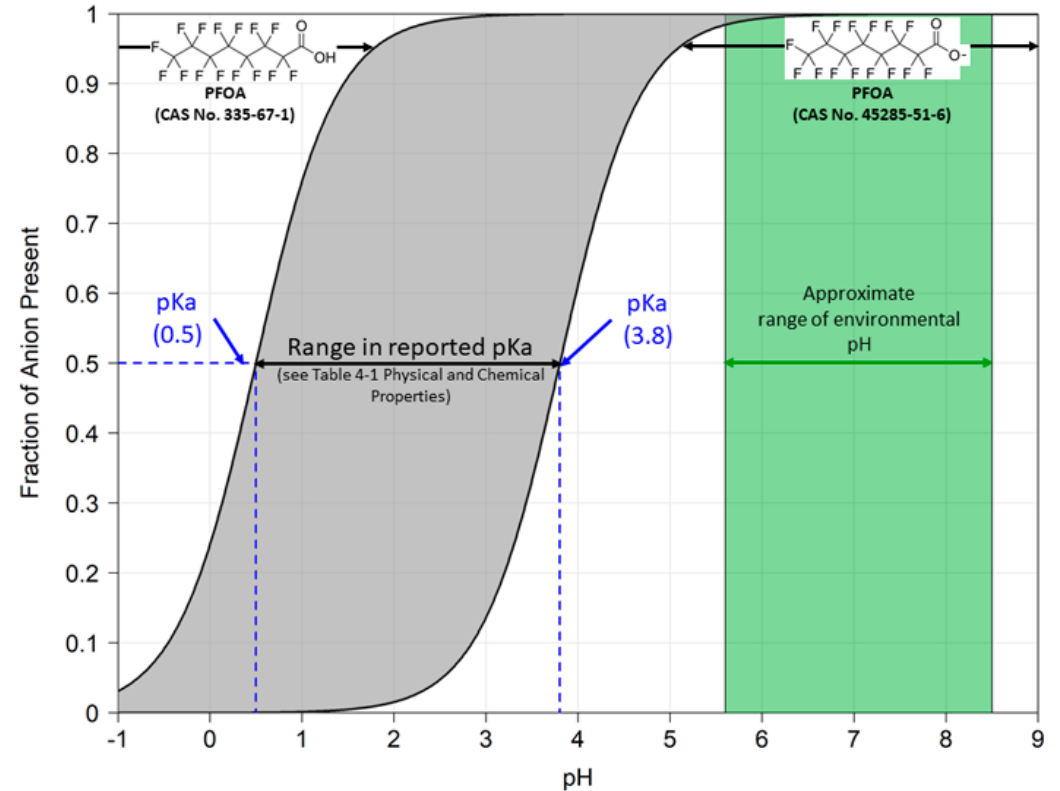


Figure 4-2. Titration curve for PFOA—relation of pKa to environmental pH.

Source: E. DiFilippo, S.S. Papadopoulos & Associates, Inc. Used with permission.

pKa: vpliv na kroženje v okolju

Fizikalno kemijske lastnosti PFAS

<i>GROUP</i>	<i>Compound</i>	<i>Mol. formula</i>	<i>Abbreviation</i>	<i>No. C</i>	<i>Mol. Mass</i>	<i>log Kow</i>	<i>pKa</i>	<i>log Sw mol/)</i>	<i>Vapour Press. mm Hg</i>
Perfluoroalkyl carboxylic acids	Perfluorobutanoic a.	C4HF7O2	PFBA	C4	214.1	2.82	0.4	0.42	9.8±0.4
	Perfluoropentanoic a.	C5HF9O2	PFPeA	C5	264.1	3.43	-0.17	-0.37	7.9±0.4
	Perfluorohexanoic a.	C6HF11O2	PFHxA	C6	314.1	4.06	-0.16	-1.16	3.1±0.5
	Perfluoroheptanoic a.	C7HF13O2	PFHpA	C7	364.1	4.67	-0.19	-1.94	0.5±0.6
	Perfluorooctanoic a.	C8HF15O2	PFOA	C8	414.1	5.3	-0.2	-1.93	0.3±0.7
	Perfluorononanoic a.	C9HF17O2	PFNA	C9	414.07	5.48	-0.21	-3.55	0.2±0.8
	Perfluorodecanoic a.	C10HF19O2	PFDA	C10	464.08	6.5	2.61	-4.31	0.0±0.9
Perfluoroalkyl sulfonic acids	Perfluorobutanesulfonic acid	C4HF9O3S	PFBS	C4	300.1	1.82	0.14	-1.53	/
	Perfluoropentane Sulfonic a.	C5HF11O3S	PFPeS	C5	350.1	2.49	<0.3	-2.90	/
	Perfluorohexanesulfonic acid	C6HF13O3S	PFHxS	C6	400.1	3.16	0.14	-4.27	/
	Perfluoroheptanesulfonic acid	C7HF15O3S	PFHpS	C7	450.1	3.82	<0.3	-5.63	/
	Perfluorooctanesulfonic acid	C8HF17O3S	PFOS	C8	500.1	4.49	-3.27	-6.68	/
	Perfluorononanesulfonic acid	C9HF19O3S	PFNS	C9	550.137	/	/	/	/
	Perfluorodecanesulfonic acid	C10HF21O3S	PFDS	C10	600.145	/	/	/	/
Fluorotelomer sulfonic acid	1H,1H, 2H, 2H-Perfluorooctanesulfonic acid	C8H5F13O3S	6:2FTS	C8	428.168	3.85	/	/	0.000862
Perfluorooctane sulfonamide	N-methyl perfluorooctane sulfonamide acid	C8F17SO2N(CH3)CH2COOH	NMeFOSA	C8	571.21 /	/	/	/	0.0±1.5
Fluorotelomer carboxylic acid	2H,2H,3H,3H-Perfluorooctanoic acid	C8H5F11O2	5:3FTCA	C8	342.107	/	/	/	0.1±0.8
Fluorotelomer alcohol	6:2 Fluorotelomer alcohol	C8H5F13O	FTOH, 6:2	C8	364.104	5.60	/	/	0.4±0.7

Fizikalno kemijske lastnosti PFAS

<i>GROUP</i>	<i>Compound</i>	<i>Mol. formula</i>	<i>Abbreviation</i>	<i>No. C</i>	<i>Mol. Mass</i>	<i>log Kow</i>	<i>pKa</i>	<i>log Sw mol/)</i>	<i>Vapour Press. mm Hg</i>
Perfluoroalkyl carboxylic acids	Perfluorobutanoic a.	C4HF7O2	PFBA	C4	214.1	2.82	0.4	0.42	9.8±0.4
	Perfluoropentanoic a.	C5HF9O2	PFPeA	C5	264.1	3.43	-0.17	-0.37	7.9±0.4
	Perfluorohexanoic a.	C6HF11O2	PFHxA	C6	314.1	4.06	-0.16	-1.16	3.1±0.5
	Perfluoroheptanoic a.	C7HF13O2	PFHpA	C7	364.1	4.67	-0.19	-1.94	0.5±0.6
	Perfluorooctanoic a.	C8HF15O2	PFOA	C8	414.1	5.3	-0.2	-1.93	0.3±0.7
	Perfluorononanoic a.	C9HF17O2	PFNA	C9	414.07	5.48	-0.21	-3.55	0.2±0.8
	Perfluorodecanoic a.	C10HF19O2	PFDA	C10	464.08	6.5	2.61	-4.31	0.0±0.9
Perfluoroalkyl sulfonic acids	Perfluorobutanesulfonic acid	C4HF9O3S	PFBS	C4	300.1	1.82	0.14	-1.53	/
	Perfluoropentane Sulfonic a.	C5HF11O3S	PFPeS	C5	350.1	2.49	<0.3	-2.90	/
	Perfluorohexanesulfonic acid	C6HF13O3S	PFHxS	C6	400.1	3.16	0.14	-4.27	/
	Perfluoroheptanesulfonic acid	C7HF15O3S	PFHpS	C7	450.1	3.82	<0.3	-5.63	/
	Perfluorooctanesulfonic acid	C8HF17O3S	PFOS	C8	500.1	4.49	-3.27	-6.68	/
	Perfluorononanesulfonic acid	C9HF19O3S	PFNS	C9	550.137	/	/	/	/
	Perfluorodecanesulfonic acid	C10HF21O3S	PFDS	C10	600.145	/	/	/	/
Fluorotelomer sulfonic acid	1H,1H, 2H, 2H-Perfluorooctanesulfonic acid	C8H5F13O3S	6:2FTS	C8	428.168	3.85	/	/	0.000862
Perfluorooctane sulfonamide	N-methyl perfluorooctane sulfonamide acid	C8F17SO2N(CH3)CH2COOH	NMeFOSA	C8	571.21 /	/	/	/	0.0±1.5
Fluorotelomer carboxylic acid	2H,2H,3H,3H-Perfluorooctanoic acid	C8H5F11O2	5:3FTCA	C8	342.107	/	/	/	0.1±0.8
Fluorotelomer alcohol	6:2 Fluorotelomer alcohol	C8H5F13O	FTOH, 6:2	C8	364.104	5.60	/	/	0.4±0.7

Fizikalno kemijske lastnosti PFAS

<i>GROUP</i>	<i>Compound</i>	<i>Mol. formula</i>	<i>Abbreviation</i>	<i>No. C</i>	<i>Mol. Mass</i>	<i>log Kow</i>	<i>pKa</i>	<i>log Sw mol/)</i>	<i>Vapour Press. mm Hg</i>
Perfluoroalkyl carboxylic acids	Perfluorobutanoic a.	C4HF7O2	PFBA	C4	214.1	2.82	0.4	0.42	9.8±0.4
	Perfluoropentanoic a.	C5HF9O2	PFPeA	C5	264.1	3.43	-0.17	-0.37	7.9±0.4
	Perfluorohexanoic a.	C6HF11O2	PFHxA	C6	314.1	4.06	-0.16	-1.16	3.1±0.5
	Perfluoroheptanoic a.	C7HF13O2	PFHpA	C7	364.1	4.67	-0.19	-1.94	0.5±0.6
	Perfluorooctanoic a.	C8HF15O2	PFOA	C8	414.1	5.3	-0.2	-1.93	0.3±0.7
	Perfluorononanoic a.	C9HF17O2	PFNA	C9	414.07	5.48	-0.21	-3.55	0.2±0.8
	Perfluorodecanoic a.	C10HF19O2	PFDA	C10	464.08	6.5	2.61	-4.31	0.0±0.9
Perfluoroalkyl sulfonic acids	Perfluorobutanesulfonic acid	C4HF9O3S	PFBS	C4	300.1	1.82	0.14	-1.53	/
	Perfluoropentane Sulfonic a.	C5HF11O3S	PFPeS	C5	350.1	2.49	<0.3	-2.90	/
	Perfluorohexanesulfonic acid	C6HF13O3S	PFHxS	C6	400.1	3.16	0.14	-4.27	/
	Perfluoroheptanesulfonic acid	C7HF15O3S	PFHpS	C7	450.1	3.82	<0.3	-5.63	/
	Perfluorooctanesulfonic acid	C8HF17O3S	PFOS	C8	500.1	4.49	-3.27	-6.68	/
	Perfluorononanesulfonic acid	C9HF19O3S	PFNS	C9	550.137	/	/	/	/
	Perfluorodecanesulfonic acid	C10HF21O3S	PFDS	C10	600.145	/	/	/	/
Fluorotelomer sulfonic acid	1H,1H, 2H, 2H-Perfluorooctanesulfonic acid	C8H5F13O3S	6:2FTS	C8	428.168	3.85	/	/	0.000862
Perfluorooctane sulfonamide	N-methyl perfluorooctane sulfonamide acid	C8F17SO2N(CH3) CH2COOH	NMeFOSA	C8	571.21 /	/	/	/	0.0±1.5
Fluorotelomer carboxylic acid	2H,2H,3H,3H-Perfluorooctanoic acid	C8H5F11O2	5:3FTCA	C8	342.107	/	/	/	0.1±0.8
Fluorotelomer alcohol	6:2 Fluorotelomer alcohol	C8H5F13O	FTOH, 6:2	C8	364.104	5.60	/	/	0.4±0.7

Fizikalno kemijske lastnosti PFAS

<i>GROUP</i>	<i>Compound</i>	<i>Mol. formula</i>	<i>Abbreviation</i>	<i>No. C</i>	<i>Mol. Mass</i>	<i>log Kow</i>	<i>pKa</i>	<i>log Sw mol/)</i>	<i>Vapour Press. mm Hg</i>
Perfluoroalkyl carboxylic acids	Perfluorobutanoic a.	C ₄ HF ₇ O ₂	PFBA	C4	214.1	2.82	0.4	0.42	9.8±0.4
	Perfluoropentanoic a.	C ₅ HF ₉ O ₂	PFPeA	C5	264.1	3.43	-0.17	-0.37	7.9±0.4
	Perfluorohexanoic a.	C ₆ HF ₁₁ O ₂	PFH _x A	C6	314.1	4.06	-0.16	-1.16	3.1±0.5
	Perfluoroheptanoic a.	C ₇ HF ₁₃ O ₂	PFH _p A	C7	364.1	4.67	-0.19	-1.94	0.5±0.6
	Perfluorooctanoic a.	C ₈ HF ₁₅ O ₂	PFOA	C8	414.1	5.3	-0.2	-1.93	0.3±0.7
	Perfluorononanoic a.	C ₉ HF ₁₇ O ₂	PFNA	C9	414.07	5.48	-0.21	-3.55	0.2±0.8
	Perfluorodecanoic a.	C ₁₀ HF ₁₉ O ₂	PFDA	C10	464.08	6.5	2.61	-4.31	0.0±0.9
Perfluoroalkyl sulfonic acids	Perfluorobutanesulfonic acid	C ₄ HF ₉ O ₃ S	PFBS	C4	300.1	1.82	0.14	-1.53	/
	Perfluoropentane Sulfonic a.	C ₅ HF ₁₁ O ₃ S	PFPeS	C5	350.1	2.49	<0.3	-2.90	/
	Perfluorohexanesulfonic acid	C ₆ HF ₁₃ O ₃ S	PFH _x S	C6	400.1	3.16	0.14	-4.27	/
	Perfluoroheptanesulfonic acid	C ₇ HF ₁₅ O ₃ S	PFH _p S	C7	450.1	3.82	<0.3	-5.63	/
	Perfluorooctanesulfonic acid	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	PFOS	C8	500.1	4.49	-3.27	-6.68	/
	Perfluorononanesulfonic acid	C ₉ HF ₁₉ O ₃ S	PFNS	C9	550.137	/	/	/	/
	Perfluorodecanesulfonic acid	C ₁₀ HF ₂₁ O ₃ S	PFDS	C10	600.145	/	/	/	/
Fluorotelomer sulfonic acid	1H,1H, 2H, 2H-Perfluorooctanesulfonic acid	C ₈ H ₅ F ₁₃ O ₃ S	6:2FTS	C8	428.168	3.85	/	/	0.000862
Perfluorooctane sulfonamides	N-methyl perfluorooctane sulfonamide acid	C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ COOH	NMeFOSA	C8	571.21 /	/	/	/	0.0±1.5
Fluorotelomer carboxylic acid	2H,2H,3H,3H-Perfluorooctanoic acid	C ₈ H ₅ F ₁₁ O ₂	5:3FTCA	C8	342.107	/	/	/	0.1±0.8
Fluorotelomer alcohol	6:2 Fluorotelomer alcohol	C ₈ H ₅ F ₁₃ O	FTOH, 6:2	C8	364.104	5.60	/	/	0.4±0.7

Fizikalno kemijske lastnosti PFAS

<i>GROUP</i>	<i>Compound</i>	<i>Mol. formula</i>	<i>Abbreviation</i>	<i>No. C</i>	<i>Mol. Mass</i>	<i>log Kow</i>	<i>pKa</i>	<i>log Sw mol/)</i>	<i>Vapour Press. mm Hg</i>
Perfluoroalkyl carboxylic acids	Perfluorobutanoic a.	C4HF7O2	PFBA	C4	214.1	2.82	0.4	0.42	9.8±0.4
	Perfluoropentanoic a.	C5HF9O2	PFPeA	C5	264.1	3.43	-0.17	-0.37	7.9±0.4
	Perfluorohexanoic a.	C6HF11O2	PFHxA	C6	314.1	4.06	-0.16	-1.16	3.1±0.5
	Perfluoroheptanoic a.	C7HF13O2	PFHpA	C7	364.1	4.67	-0.19	-1.94	0.5±0.6
	Perfluorooctanoic a.	C8HF15O2	PFOA	C8	414.1	5.3	-0.2	-1.93	0.3±0.7
	Perfluorononanoic a.	C9HF17O2	PFNA	C9	414.07	5.48	-0.21	-3.55	0.2±0.8
	Perfluorodecanoic a.	C10HF19O2	PFDA	C10	464.08	6.5	2.61	-4.31	0.0±0.9
Perfluoroalkyl sulfonic acids	Perfluorobutanesulfonic acid	C4HF9O3S	PFBS	C4	300.1	1.82	0.14	-1.53	/
	Perfluoropentane Sulfonic a.	C5HF11O3S	PFPeS	C5	350.1	2.49	<0.3	-2.90	/
	Perfluorohexanesulfonic acid	C6HF13O3S	PFHxS	C6	400.1	3.16	0.14	-4.27	/
	Perfluoroheptanesulfonic acid	C7HF15O3S	PFHpS	C7	450.1	3.82	<0.3	-5.63	/
	Perfluorooctanesulfonic acid	C8HF17O3S	PFOS	C8	500.1	4.49	-3.27	-6.68	/
	Perfluorononanesulfonic acid	C9HF19O3S	PFNS	C9	550.137	/	/	/	/
	Perfluorodecanesulfonic acid	C10HF21O3S	PFDS	C10	600.145	/	/	/	/
Fluorotelomer sulfonic acid	1H,1H, 2H, 2H-Perfluorooctanesulfonic acid	C8H5F13O3S	6:2FTS	C8	428.168	3.85	/	/	0.000862
Perfluorooctane sulfonamides	N-methyl perfluorooctane sulfonamide acid	C8F17SO2N(CH3) CH2COOH	NMeFOSA	C8	571.21 /	/	/	/	0.0±1.5
Fluorotelomer carboxylic acid	2H,2H,3H,3H-Perfluorooctanoic acid	C8H5F11O2	5:3FTCA	C8	342.107	/	/	/	0.1±0.8
Fluorotelomer alcohol	6:2 Fluorotelomer alcohol	C8H5F13O	FTOH, 6:2	C8	364.104	5.60	/	/	0.4±0.7

Kje pričakujemo PFAS v okolju?

- ZRAK?
- VODA?
- SEDIMENT/BIOTA?



Institut "Jožef Stefan"

Kje pričakujemo PFAS v okolju?

- ZRAK?
- VODA?
- SEDIMENT/BIOTA?
- ogromno število spojin (različno dolga veriga, stopnja fluoriranosti, funkc. skupine)
- slabo poznane fi-kem lastnosti in njihovo kroženje (linearni bolj raziskani)
- eksperimentalno določanje *vs.* modeliranje (negotovost)
- PAS: tvorba micel
- topnost ni omejitveni faktor, hlapnost nizka
- Kow: problematična za napoved kroženja zaradi narave spojin, splošno: narašča z daljšanjem verige
- Kd, Koc: kratkoverižni (in nekateri dolgoverižni) - visoka mobilnost v vodi
- BAF: plazma, jetra
- pKa ... premalo (zanesljivih) podatkov, odv. od pH

Kje pričakujemo PFAS v okolju?

- ZRAK?
- VODA?
- SEDIMENT/BIOTA?
- ogromno število spojin (različno dolga veriga+funkc. skupine)
- slabo poznane fi-kem lastnosti in njihovo kroženje (linearni malo bolj raziskani)
- eksperimentalno določanje vs. modeliranje (negotovost)
- PAS: tvorba micel
- topnost ni omejitveni faktor, hlapnost nizka
- Kow: problematična za napoved kroženja zaradi narave spojin, splošno: narašča z daljšanjem verige
- Kd, Koc: kratkoverižni (in nekateri dolgoverižni): visoka mobilnost v vodi
- BAF: plazma, jetra
- pKa ... premalo (zanesljivih) podatkov, odv. od pH

ZAHTEVNO NAPOVEDOVANJE RAZŠIRJENOSTI V OKOLJU
PFAS: ŠIROKA SKUPINA RAZNOLIKIH SPOJIN (FI-KEM)

ZAKLJUČKI



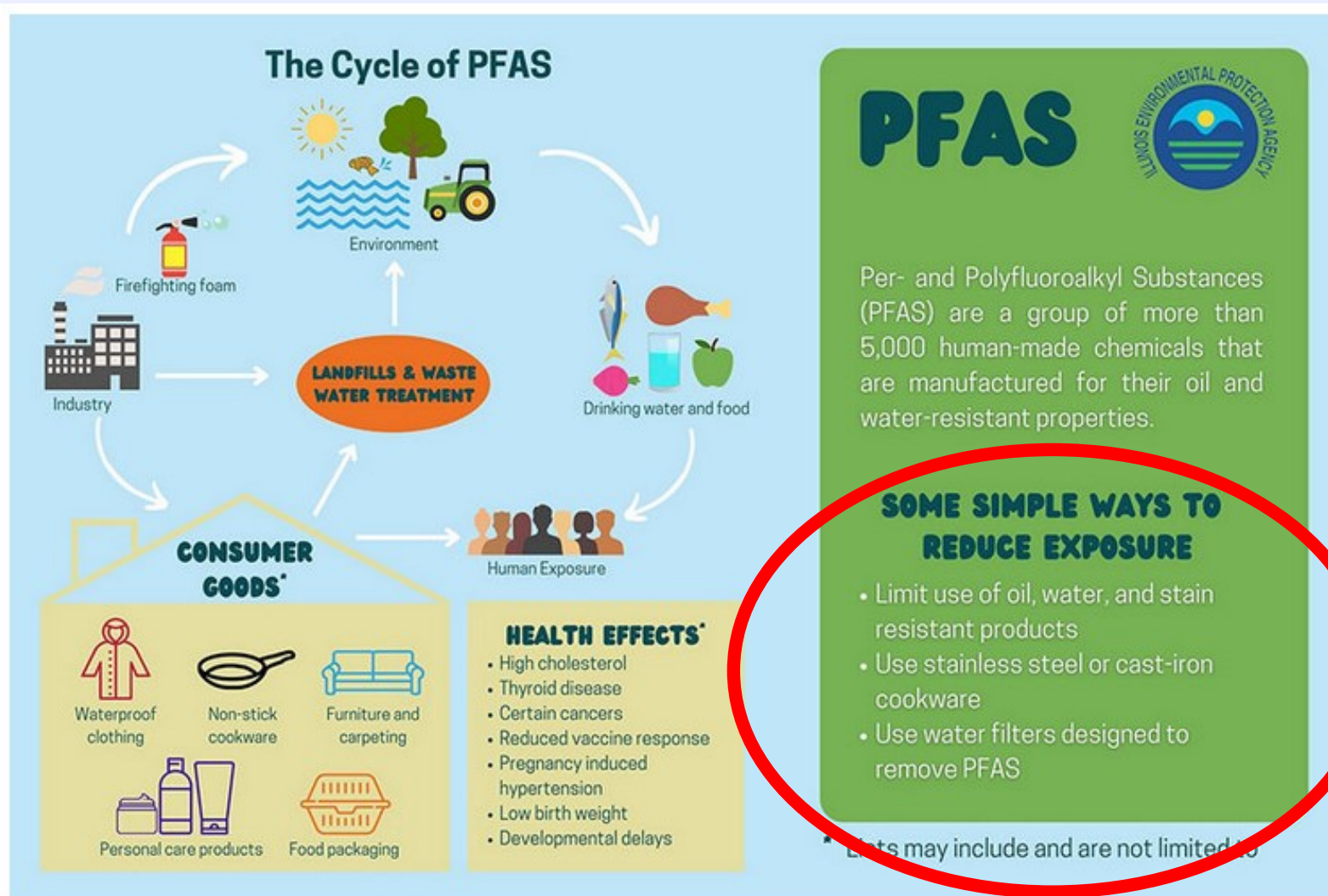
- PFAS zelo obstojni/stabilni v okolju (C-F vezi): „večne kemikalije“
- pomemben vir onesnaženja v tleh, sedimentih, podtalnici, površinski vodi in celo v ozračju (večinoma vir človeške aktivnosti)
- (izbrani) dolgoverižni PFAS v nekaterih državah opuščeni
- njihovi nadomestki, e.g. kratkoverižni in ultrakratkoverižni PFAS, še tveganje za zdravje ljudi in okolje.
- razumevanje fizikalno-kemijskih lastnosti specifičnega PFAS je bistveno za napovedovanje in obvladovanje njegove/njihove prisotnosti v okolju ter vpliv na zdravje ljudi

preprečevanje nadaljnje kontaminacije
in izpostavljenosti: ustrezno ravnanje
z odpadno vodo in trdnimi odpadki
ter ureditev in spremljanje uporabe
in odlaganja PFAS

ZAKLJUČKI



- „večne k
- od leta 2
- PFAS zel
- pomem
- ozračju.
- dolgove
- njihovi r
- možna t
- razumev
- je bistve
- zdravje
- prepreč
- vodo in



ih izdelkih.

celo v

redstavljajo

in transporta

kolje in

z odpadno

AS.