

## VÝSKYT A ODSTRAŇOVÁNÍ PER- A POLYFLUOROVANÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK PŘI ÚPRAVĚ PITNÉ VODY

JOSEF DRECHSLER<sup>a</sup>, JAROSLAV SEMERÁD<sup>b</sup>,  
KATEŘINA FIALOVÁ<sup>c</sup>, MICHAELA  
PROKOPOVÁ<sup>c</sup>, TOMÁŠ CAJTHAML<sup>b</sup>, MARTIN  
PIVOKONSKÝ<sup>c</sup> a VÁCLAV JANDA<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ústav technologie vody a prostředí VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, <sup>b</sup> Mikrobiologický ústav AV ČR, Videňská 1083, 142 20 Praha 4, <sup>c</sup> Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, Pod Patankou 30/5, 166 12 Praha 6  
pivo@ih.cas.cz

Došlo 3.2.21, přijato 9.2.21.

Klíčová slova: pitná voda, perfluorované organické látky, polyfluorované organické látky

### Obsah

1. Úvod
2. Toxicita a výskyt
3. Limity pro PFAS v pitné vodě
4. Odstranění PFAS při úpravě vody
5. Závěr

### 1. Úvod

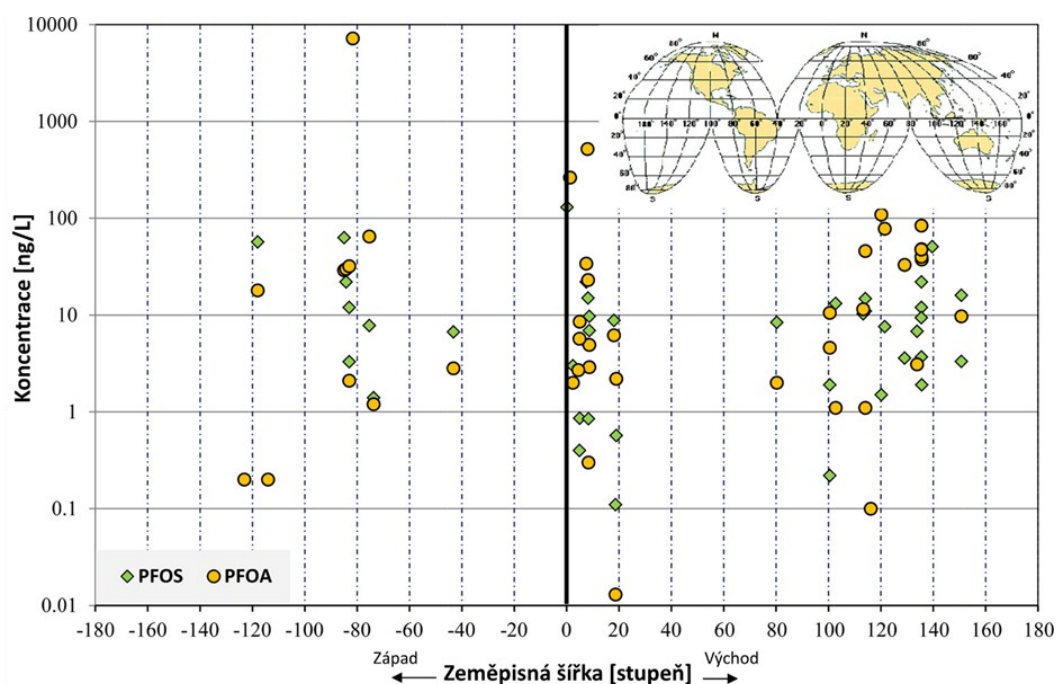
Skupina polutantů obvykle nazývaných per- a polyfluorované organické sloučeniny (per- and polyfluoroalkyl substances; PFAS) čítá v současnosti více než 4700 identifikovaných látek<sup>1</sup>. Struktura těchto látek je tvořena perfluorovaným uhlovodíkem vytvářejícím hydrofobní část molekuly a funkční skupinou, která naopak tvoří část hydrofilní. Podle typu funkční skupiny se PFAS dají rozdělit na sulfonáty, karboxyláty, sulfonamidy, fosfonáty, akryláty, acetáty a další minoritní skupiny. Obecně jsou tyto látky v přírodě považovány za vysoce perzistentní. Za vhodných environmentálních podmínek však u některých z nich může dojít k degradaci funkční skupiny, čímž se stanou prekurzory pro tvorbu dceřiných produktů. Ty se často již dále nerozkládají a dochází k jejich kumulaci v životním prostředí. Jako příklad lze uvést degradaci perfluoroktansulfonamidu na perzistentní perfluoroktansulfonát (PFOS)<sup>2</sup>.

### 2. Toxicita a výskyt

Ze skupiny PFAS je velká pozornost věnována perfluorovaným organickým kyselinám, především pak kyselině perfluoroktanové (PFOA) a PFOS. Vzhledem k jejich širokému používání byly tyto látky v porovnání s ostatními zástupci skupiny detekovány napříč celým životním prostředím v nejvyšších koncentracích. U zmíněných látek je také nejvíce prozkoumán mechanismus toxického účinku. Mnoho studií ukazuje hepatotoxické působení PFOS v játrech, jakožto hlavním orgánem z hlediska akumulace této a odvozených látek. Je prokázáno, že tento polutant způsobuje zvětšení jater, steatózu, hepatocelulární hyperplazii a oxidativní poškození hepatocytů<sup>3,4</sup>. Tvorba reaktivních forem kyslíku během expozice různými koncentracím PFOS způsobuje pravděpodobně i neurotoxicitu, což bylo pozorováno v některých studiích<sup>5</sup>. Mnoho autorů popisuje u exponovaných jedinců narušení motoriky, schopnosti učení a paměti<sup>6-8</sup>. Rovněž byl studován potenciál této látky způsobovat zánět nervů<sup>5</sup>. Jedním z dalších prokázaných toxických účinků PFAS je imunotoxicita, kdy i při velmi nízkých dávkách PFOS či PFOA dochází k narušení imunitního systému organismu<sup>9</sup>. V nemalé míře může také PFOS způsobovat změny/poškození samčích i samičích pohlavních orgánů, a narušit tak hormonální sekreci a indukovat teratogenitu<sup>10-13</sup>. Rovněž jsou známy i endokrinně disruptivní účinky těchto látek, kdy za určitých podmínek narušují například thyroideální, estrogenní a androgenní hormonální systém<sup>14,15</sup>. Mnohé další studie zabývající se toxicitou PFOS a ukazující riziko spojené s těmito látkami jsou uvedeny v přehledové studii<sup>8</sup>.

Kombinace rezistence PFOS a PFOA vůči degradaci, akumulace v životním prostředí a nežádoucích toxických účinků vedla k tomu, že byly obě tyto látky zahrnuty do Stockholmské úmluvy a podléhají restrikcím pro perzistentní organické polutanty<sup>16</sup>. V současnosti je také snaha nahrazovat tyto problematické zástupce PFAS jinými sloučeninami, především krátkými fluorovanými karboxylovými kyselinami a perfluorovanými ethery s nižší molekulovou hmotností. U těchto náhrad však není jejich toxicita ani mechanismus účinku doposud dostatečně prozkoumán<sup>17</sup>. Vzhledem k velmi podobné struktuře však lze předpokládat, že budou vykazovat i podobné vlastnosti, a proto by i těmto novým polutantům měla být věnována pozornost<sup>18</sup>.

Ačkoli jsou toxické účinky PFOS studovány při relativně vysokých dávkách, bioakumulační potenciál PFAS a zároveň i poslední studie<sup>19</sup> demonstrovají riziko spojené s dlouhodobou expozicí člověka těmto látkám i ve velmi nízké koncentraci  $< 1 \text{ ng l}^{-1}$ . PFOS jsou nacházeny i v moči nebo vlasech dětí předškolního věku<sup>20</sup>. Existuje mnoho studií z celého světa monitorujících přítomnost PFOS a PFOA v pitné vodě (obr. 1).

Obr. 1. Detekované koncentrace PFOS a PFOA v pitné vodě po celém světě (upraveno dle cit.<sup>21</sup>)

Z obrázku je patrné, že se koncentrace těchto látek v jednotlivých oblastech výrazně liší. V oblasti Ameriky dosahují například zjišťované koncentrace v pitné vodě<sup>21,22</sup> pro PFOA až  $7200 \text{ ng l}^{-1}$  a v případě PFOS až  $63 \text{ ng l}^{-1}$ . V Evropě byly doposud nalezeny nižší hodnoty jak pro PFOA, tak pro PFOS. Kromě PFOS a PFOA byly dále v rámci některých těchto studií sledovány ve vodě i další perfluorované karboxyláty a kratší perfluorované sulfonáty. Například na území Francie byl proveden monitoring pitné vody a množství PFAS (10 látek včetně PFOS a PFOA) dosahovalo koncentrací až  $199 \text{ ng l}^{-1}$  pro surovou a  $156 \text{ ng l}^{-1}$  pro upravenou vodu<sup>23</sup>. Autoři další studie provedli obdobný monitoring na území Německa a Španělska<sup>24</sup>, kdy koncentrace PFAS (12 látek včetně PFOS a PFOA) v pitné vodě dosahovaly sumárních maximálních hodnot  $21,7$ , resp.  $502,7 \text{ ng l}^{-1}$ . Další studie rovněž popisuje úroveň kontaminace pitné vody na území Německa<sup>25</sup>, kde autoři detekovali maximální koncentrace PFAS dosahující  $598 \text{ ng l}^{-1}$ . Výjimkou nejsou ani data získaná ve Francii<sup>26</sup>. I výsledky dalších studií zabývajících se pitnou vodou v dalších zemích světa potvrzují rozsáhlou kontaminaci a nefunkčnost či nedostatečnou účinnost většiny standardních technologií používaných při úpravě pitné vody<sup>21</sup>. Komplexní studie na území ČR zatím chybí, nicméně z předběžného šetření autorů tohoto projektu na několika úpravách vody vyplývá, že koncentrace v pitné vodě v ČR dosahují hodnot do  $30 \text{ ng l}^{-1}$  v sumě 10 zástupců PFAS (PFOS  $5 \text{ ng l}^{-1}$ )<sup>27</sup>.

### 3. Limity pro PFAS v pitné vodě

S narůstajícími informacemi o PFAS, především o mechanismu jejich toxicity a rezistenci vůči degradaci, dochází k celosvětovému zavádění a zpřísnování limitů. Zákonný limit však v EU pro pitnou vodu donedávna stanoven nebyl. Rovněž v současnosti platná vyhláška č. 252/2004 Sb. ošetřující mimo jiné i požadavky na kvalitu pitné vody na území ČR tuto problematiku neřeší.

Nová Směrnice<sup>28</sup> Evropského parlamentu a Rady EU 2020/2184 již hovoří o parametru „PFAS celkové“ s limitem  $500 \text{ ng l}^{-1}$  a „sumě PFAS“ s limitem  $100 \text{ ng l}^{-1}$ . „Sumou PFAS“ se rozumí suma per- a polyfluorovaných alkylových sloučenin (především karboxylových kyselin) považovaných za znepokojivé, pokud jde o vodu určenou k lidské spotřebě. Jedná se o dílčí skupinu látek zahrnutých do „PFAS celkové“, které obsahují perfluoralkylovou skupinu se třemi a více uhlíky (tedy  $\text{-C}_n\text{F}_{2n-}$ ;  $n \geq 3$ ) nebo perfluoralkyletherovou skupinu se dvěma a více uhlíky (tedy  $\text{-C}_n\text{F}_{2n}\text{OC}_m\text{F}_{2m-}$ ;  $n \text{ a } m \geq 1$ ), především pak perfluoralkoxylové kyseliny.

### 4. Odstranění PFAS při úpravě vody

Souhrnná studie<sup>21</sup> hodnotící efektivitu eliminace PFOS a dalších PFAS ve vodě na více než 30 úpravách pitné vody ukazuje, že konvenční postupy a technologie nejsou pro odstraňování těchto polutantů účinné. Nízké koncentrace a vysoká hydrofilita komplikují jejich efektivní odstranění koagulací/flokulací či sedimentací<sup>29</sup>. Nedáv-

né studie<sup>30</sup> prováděné v malém měřítku uvádějí účinnost odstranění PFAS pomocí těchto technologií maximálně do výše 35 %. Navíc vysoká elektronegativita atomů fluoru v molekulách těchto látek způsobuje jejich rezistenci vůči oxidaci, a tedy i oxidačním procesům běžně používaným při úpravě vody<sup>31</sup>. Ozonizace, chlorace i chloraminace se ukázaly v procesu eliminace PFAS jako velmi neefektivní<sup>21</sup>. Navíc lze oxidačními procesy v surové vodě docílit degradace některých perfluorovaných prekurzorů na PFOS a PFOA, které jsou pak následně detekovány ve výsledném produktu, tedy pitné vodě. Jako potenciálně nejefektivnější technologie se pro odstraňování PFAS jeví ultrafiltrace přes vysokotlaké membrány, iontová výměna a sorpce na porézních materiálech. Nanofiltrace, mikrofiltrace a reverzní osmóza či jejich kombinace ukazují v laboratorních podmínkách při tomto procesu vysokou účinnost. Avšak v rámci prováděných testů nebyla brána v úvahu přítomnost přirozených organických látek, tedy rozpuštěného organického uhlíku (dissolved organic carbon, DOC), běžně se vyskytujícího v surové vodě, který má na funkci těchto membrán zásadní vliv<sup>32–34</sup>. Jelikož se většina PFAS vyskytuje v životním prostředí ve formě aniontů, jeví se jako slibná technologie pro reálné použití separace těchto látek pomocí ionexů. Laboratorní studie zabývající se testováním technologie iontové výměny pro odstraňování PFAS v průběhu úpravy vody ukazují její vysoký potenciál<sup>35–37</sup>. Přítomnost dalších aniontů ve vodě však může výrazně negativně ovlivnit účinnost ionexů v reálném provozu, stejně jako přítomnost DOC.

Elektrochemické, sonochemické, plasmové nebo pokročilé oxidační technologie<sup>38,39</sup> zatím nepřekročily rámec laboratorního výzkumu.

Poslední z vodárenských technologií, která má potenciál pro odstraňování PFAS z vody, je sorpce. Na úpravách pitné vody se nejběžněji používá adsorpce na aktivním uhlí. Tento typ sorbentu vykazuje v reálných podmínkách poměrně vysokou účinnost při odstraňování PFAS s větší molekulovou hmotností. Pro PFAS s kratšími řetězci je však tato technologie účinná jen velmi málo a po omezenou dobu<sup>40</sup>. Míra sorpce s časem velmi rychle klesá a následně je nutná častá regenerace sorbentu<sup>41,42</sup>. A stejně jako v případě iontové výměny je i adsorpce velmi negativně ovlivněna přítomností rozpuštěné organické hmoty, tedy přítomností DOC (cit.<sup>43</sup>). Technologie adsorpce na aktivním uhlí může tedy sice do jisté míry obsah určitých PFAS snížit, avšak je nutné vzít v úvahu možnou častou regeneraci granulovaného aktivního uhlí nebo vysokých dávek práškového aktivního uhlí, a to jak v závislosti na koncentraci polutantu, tak na hodnotě DOC.

## 5. Závěr

Per- a polyfluorované organické látky jsou dnes prakticky všudypřítomné v životním prostředí. Jednou z cest jejich přísunu do lidského těla je pitná voda.

Z celosvětových studií je patrné, že účinnost současných technologií úpravy vody pro odstraňování PFAS je nízká. Je tedy nutný vývoj nových technologií či vhodných

sorpčních materiálů, které umožní odstraňování PFAS spolu s jinými mikropolutanty a zbytkovými organickými látkami a pomohou eliminovat rizika spojená s expozicí člověka těmto látkám v pitné vodě.

*Autoři děkují za finanční podporu pro svoji práci projektu TAČR TJ04000212.*

## LITERATURA

1. Lim, X.: *Nature* 566, 26 (2019).
2. Buck R. C., Franklin J., Berger U., Conder J. M., Cousins I. T., de Voogt P., Jensen A. A., Kannan K., Mabury S. A., van Leeuwen S. P.: *Integr. Environ. Assess. Manage.* 7, 513 (2011).
3. Du Y., Shi X., Liu C., Yu K., Zhou B.: *Chemosphere* 74, 723 (2009).
4. Tse W. K. F., Li J. W., Tse A. C. K., Chan T. F., Hin Ho J. C. H., Wu R. S. S., Wong C. K. C., Lai K. P.: *Chemosphere* 159, 166 (2016).
5. Chen X., Nie X., Mao J., Zhang Y., Yin K., Jiang S.: *Neurotoxicology* 66, 32 (2018).
6. Onishchenko N., Fischer C., Wan Ibrahim W. N., Negri S., Spulber S., Cottica D., Ceccatelli S.: *Neurotoxicity Res.* 19, 452 (2011).
7. Johansson N., Fredriksson A., Eriksson P.: *Neurotoxicology* 29, 160 (2008).
8. Zeng Z., Song B., Xiao R., Zeng G., Gong J., Chen M., Xu P., Zhang P., Shen M., Yi H.: *Environ. Int.* 126, 598 (2019).
9. DeWitt J. C., Blossom S. J., Schaidler L. A.: *J. Exp. Sci. Environ. Epidem.* 29, 148 (2019).
10. Chen J., Das S. R., Du J. L., Corvi M. M., Bai C., Chen Y., Liu X., Zhu G., Tanguay R. L., Dong Q., Huang C.: *Environ. Toxicol. Chem.* 32, 201 (2013).
11. Yang Q., Wang W., Liu C., Wang Y., Sun K.: *Reproductive Toxicol.* 63, 142 (2016).
12. Qu J. H., Lu C. C., Xu C., Chen G., Qiu L. L., Jiang J. K., Ben S., Wang Y. B., Gu A. H., Wang X. R.: *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 45, 150 (2016).
13. Lou Q. Q., Zhang Y. F., Zhou Z., Shi Y. L., Ge Y. N., Ren D. K., Xu H. M., Zhao Y. X., Wei W. J., Qin Z. F.: *Ecotoxicology* 22, 1133 (2013).
14. Lewis R. C., Johns L. E., Meeker J. D.: *Int. J. Environ. Res. Public Health* 12, 6098 (2015).
15. Gao Y., Li X. X., Guo L. H.: *Environ. Sci. Technol.* 47, 634 (2013).
16. Ahrens L.: *J. Environ. Monitor.* 13, 20 (2011).
17. Wang Y., Chang W. G., Wang L., Zhang Y. F., Zhang Y., Wang M., Wang Y., Li P.: *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 182, 109402 (2019).
18. Gomis M. I., Vestergren R., Borg D., Cousins I. T.: *Environ. Int.* 113, 1 (2018).
19. Grandjean P.: *Environ. Health* 17, 62 (2018).
20. Na L., Guang-Guo Y., Huachang H., Wen-Jing D.: *Environ. Pollut.* 270, 116219 (2021).
21. Rahman M. F., Peldszus S., Anderson W. B.: *Water Res.* 50, 318 (2014).
22. Emmett E. A., Shofer F. S., Zhang H., Freeman D.,

- Desai C., Shaw L. M.: *J. Occup. Environ. Med.* 48, 759 (2006).
23. Boiteux V., Dauchy X., Rosin C., Munoz J. F.: *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 63, 1 (2012).
24. Llorca M., Farre M., Pico Y., Muller J., Knepper T. P., Barcelo D.: *Sci. Total Environ.* 431, 139 (2012).
25. Skutlarek D., Exner M., Farber H.: *Environ. Sci. Pollut. Res.* 13, 299 (2006).
26. Fillol C., Oleko A., Saoudi A., Zeghnoun A., Balicco A., Gane J., Rambaud L., Leblanc A., Gaudreau E., Marchan P., Le Bizec B., Bouchart V., Le Gleau F., Durand G., Denys S.: *Environ. Int.* 147, 106340 (2021).
27. Předběžné výsledky projektu TAČR TJ04000212.
28. EU: Směrnice Evropského parlamentu a Rady EU 2020/2184 ze dne 16. prosince 2020 o jakosti vody určené k lidské spotřebě, platná od 2021.
29. Shivakoti B. R., Fujii S., Nozoe M., Tanaka S., Kunacheva C.: *Water Supply* 10, 87 (2010).
30. Xiao F., Simcik M. F., Gulliver J. S.: *Water Res.* 47, 49 (2013).
31. Szajdzinska-Pietek E., Gebicki J. L.: *Res. Chem. Intermed.* 26, 897 (2000).
32. Thompson J., Eaglesham G., Reungoat J., Poussade Y., Bartkow M., Lawrence M., Mueller J. F.: *Chemosphere* 82, 9 (2011).
33. Lipp P., Sacher F., Baldauf G.: *Desalin. Water Treat.* 13, 226 (2010).
34. Appleman T. D., Dickenson E. R. V., Bellona C., Higgins C. P.: *J. Hazard. Mater.* 260, 740 (2013).
35. Deng S. B., Yu Q. A., Huang J., Yu G.: *Water Res.* 44, 5188 (2010).
36. Dixit F., Barbeau B., Mostafavi S. G., Mohseni M.: *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 5, 1782 (2019).
37. Zaggia A., Conte L., Falletti L., Fant M., Chiorboli A.: *Water Res.* 91, 137 (2016).
38. Wanninayake D. M.: *J. Environ. Manage.* 283, 111977 (2021).
39. Seema S., Shang-Lien L., Vimal C. S., Qicheng Q., Pinki S. J.: *Taiwan Inst. Chem. Eng.* 000, 110 (2021), v tisku. Dostupné na Science Direct.
40. Eschauzier C., Beerendonk E., Scholte-Veenendaal P., De Voogt P.: *Environ. Sci. Technol.* 46, 1708 (2012).
41. Takagi S., Adachi F., Miyano K., Koizumi Y., Tanaka H., Watanabe I., Shisuke T., Kurunthachalam K.: *Water Res.* 45, 3925 (2011).
42. Holzer J., Goen T., Rauchfuss K., Kraft M., Angerer J., Kleeschulte P., Wilhelm M.: *Int. J. Hyg. Environ. Health* 212, 499 (2009).
43. Yu J., Lv L., Lan P., Zhang S. J., Pan B. C., Zhang W. M.: *J. Hazard. Mater.* 225, 99 (2012).

**J. Drechsler<sup>a</sup>, J. Semerád<sup>b</sup>, K. Fialová<sup>c</sup>, M. Prokopová<sup>c</sup>, T. Cajtham<sup>b</sup>, M. Pivokonský<sup>c</sup>, and V. Janda<sup>a</sup>**  
 (<sup>a</sup>Department of Water Technology and Environmental Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague, <sup>b</sup>Institute of Microbiology, Czech Academy of Sciences, Prague, <sup>c</sup>Institute of Hydrodynamic, Czech Academy of Sciences, Prague): **Occurrence and Removal of Per- and Polyfluorinated Organic Substances during Drinking Water Treatment**

A group of pollutants denoted to as per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) currently comprises more than 4,700 identified substances. Their structure consists of a per- or polyfluorinated hydrocarbon chain forming the hydrophobic part of the molecule and a functional group which in turn forms a hydrophilic part. Depending on the type of functional group, PFAS can be divided into sulfonates, carboxylates, sulfonamides, phosphonates, acrylates, acetates and other minor groups. These substances are nowadays ubiquitous in the environment. In general, they are considered as highly persistent in nature. However, under suitable environmental conditions, some of them may degrade due to the presence of highly polar functional groups. The intermediates or final products of the degradation first step are less or non-polar. These are not readily (bio)degradable and can accumulate in the environment. Current technologies are not able to remove per- and polyfluorinated compounds from drinking water efficiently. It is therefore necessary to develop new technologies or efficient sorption materials that will enable the removal of both per- and polyfluorinated compounds, micropollutants and residual organic substances and thus to eliminate or at least to decrease the risk associated with human exposure to these substances in drinking water.

**Keywords:** drinking water, perfluorinated organic compounds, polyfluorinated organic compounds

#### Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Technology Agency of the Czech Republic (project No. TJ04000212).