

PFASs jako przykład antropogenicznych, szkodliwych związków chemicznych obecnych w ściekach komunalnych

PFASs as an example of anthropogenic, harmful chemical compounds present in municipal wastewater

Bartosz Wadiak¹ , Joanna Czarnota^{2*} , Adam Masłoń² 

¹ Szkoła Doktorska Politechniki Rzeszowskiej

² Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury, Politechnika Rzeszowska

* Kontakt / Correspondence: askalucz@prz.edu.pl

Streszczenie:

Poli- lub perfluorowane substancje alkiłowane (z ang. per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs) to szeroka grupa związków chemicznych, syntezowana chemicznie od lat czterdziestych ubiegłego stulecia, która znalazła szerokie zastosowanie w życiu codziennym człowieka oraz różnych gałęziach przemysłu. Inertność implikuje trwałość cząsteczek tej grupy zanieczyszczeń, co prowadzi do ich akumulacji w środowisku oraz obecności w wielu obszarach związanych z codziennym funkcjonowaniem człowieka, np. w ściekach komunalnych. Badania na przestrzeni lat wykazały wysoką toksyczność PFASs dla organizmów żywych oraz trudności w ich usuwaniu. W pracy przedstawiono charakterystykę PFASs, ich wpływ na organizmy żywe, sposoby analizy jakościowej i ilościowej tych związków, a także zwrócono uwagę na ich występowanie w ściekach komunalnych.

Słowa kluczowe: PFASs, ścieki komunalne, skażenie środowiska, oddziaływanie na człowieka

Abstract:

Poly- or perfluoroalkyl substances (PFASs) are a broad group of chemical compounds, chemically synthesized since the 1940s, which have found wide application in everyday human life as well as in various branches of industry. Their inertness implies the persistence of molecules in this group of pollutants, leading to their accumulation in the environment and presence in many areas, including municipal wastewater. Research over the years has demonstrated the high toxicity of PFASs to living organisms and the difficulties associated with their removal. This paper presents the characteristics of PFASs, their impact on living organisms, methods for qualitative and quantitative analysis of these compounds, and emphasizes their occurrence in municipal wastewater.

Keywords: PFASs, municipal wastewater, environmental contamination, impact on humans

1. Wprowadzenie

PFASs to grupa antropogenicznych związków chemicznych, do których zalicza się związki perfluoroalkilowe oraz polifluoroalkilowe. Skrótowiec pochodzi z języka angielskiego i oznacza *per-* oraz *polyfluoroalkyl substances*, a także *perfluorinated alkylated substances*. Są to substancje niewystępujące naturalnie, syntezowane sztucznie od lat czterdziestych XX wieku [25]. PFASs dzielą się na wiele podkategorii, z których każda wyróżnia się obecnością odmiennych grup funkcyjnych lub atomów. W każdej podkategorii wyróżniamy cząsteczki o różnej długości oraz izomerii. Istnieje możliwość przekształcenia danego związku chemicznego w inny należący już do innej podgrupy. Cechą wspólną

jest łańcuch alkiłowy zawierający co najmniej jeden atom węgla, w którym wszystkie atomy wodoru podmienia się na atomy fluoru, co prowadzi do tego, że posiadają one co najmniej jedną grupę perfluoroalkilową C_nF_{2n+1} [40].

Substancje per- i polifluoroalkilowe (PFASs), określane w przeszłości mianem związków perfluorowanych, należą do grupy syntetycznych chemikaliów wykrywanych niemal we wszystkich próbkach środowiskowych z różnych obszarów geograficznych świata, w tym również z terenów wolnych od ich produkcji i zastosowania. Narażenie na PFAS poprzez spożycie zanieczyszczonej wody pitnej jest powszechnie obserwowane w Stanach Zjednoczonych oraz prawdopodobnie występuje globalnie, zwłaszcza w populacjach zamieszkujących tereny sąsiadujące z obszarami

o znacznym skażeniu gleby i wód gruntowych tymi związkami. Ponadto uważa się, że dieta stanowi główne źródło ekspozycji na PFASs. Zgodnie z oceną Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA), dla większości populacji to właśnie żywność jest dominującą drogą narażenia, przy czym istotny udział mają ryby, mięso, owoce oraz jaja. Dodatkowo, inhalacja kurzu zawierającego PFASs, pochodzącego z powszechnie stosowanych produktów konsumenckich, a także bezpośredni i pośredni kontakt z wyrobami zawierającymi te substancje, również przyczyniają się do całkowitego poziomu narażenia na PFAS [4, 20].

2. Właściwości fizykochemiczne oraz zastosowanie PFASs

Zidentyfikowano ponad 5 000 różnych związków chemicznych zaliczanych do PFASs, a 256 z nich jest produkowanych w ilościach, które są znaczące na poziomie handlowym w skali światowej. Substancje te cenione są za ich stabilność termiczną oraz chemiczną, inertność, hydrofobowość, oleofobowość [49]. Substancje per- i polifluoroalkilowe PFASs stanowią szeroką klasę syntetycznych chemikaliów, które zawierają co najmniej jedną grupę perfluoroalkilową, w której wszystkie atomy wodoru przy atomie węgla zostały zastąpione przez fluor [5, 7, 11]. Wysoka

wartość elektroujemności atomu fluoru obecnego w tej grupie zanieczyszczeń powoduje silną polaryzację wiązania węgiel – fluor. Dodatkowo, mały rozmiar atomu tego pierwiastka nadaje grupie perfluoroalkilowej wzmocnione właściwości chemiczne, takie jak większa kwasowość, stabilność, duża aktywność powierzchniowa przy niskich stężeniach oraz odporność na związki hydrofobowe oraz hydrofilowe w porównaniu do ich węglowodorowych odpowiedników [49].

Cechy te pozwoliły na znalezienie zastosowania PFASs w wielu gałęziach przemysłu, szczególnie w procesach wykorzystujących wysokie temperatury i/lub ciśnienie oraz środowisko korozyjne, ale z drugiej strony powodują one ich odporność na degradację, co prowadzi do ich kumulacji w środowisku oraz organizmach zwierząt oraz ludzi. Niektóre związki chemiczne z grupy PFASs mogą ulegać częściowej degradacji, zarówno w środowisku naturalnym jak i w organizmach żywych, jednak produktami końcowymi tych reakcji są stabilne cząsteczki takie jak: PFCAs (ang. *Perfluorocarboxylic acids*) kwasy perfluorokarboksyłowe, PFSAs (ang. *Perfluorosulfonic acids*) kwasy perfluoroalkilosulfonowe, PFECAs (ang. *Perfluoroether carboxylic acids*) kwasy perfluoroeterokarboksyłowe oraz PFESAs (ang. *Perfluoroether sulfonic acids*) kwasy perfluoroeterosulfonowe (Tabela 1).

Tabela 1. Przykładowe produkty końcowe reakcji degradacji PFASs w środowisku naturalnym oraz organizmach żywych (opracowanie własne na podstawie [27, 30, 33, 49, 51])

Table 1. Examples of end products of PFAS degradation reactions in the natural environment and living organisms (own study based on [27, 30, 33, 49, 51])

		PFAAs				PFASs (C _n F _{2n+1} –)		Pozostałe	
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	
PFCAs C _n F _{2n+1} – COOH	PFSAs C _n F _{2n+1} – SO ₃ H	PFPAs C _n F _{2n+1} – PO ₃ H ₂	PFPIAs C _n F _{2n+1} – PO ₂ H – C _m F _{2m+1}	PFECAs oraz PFE- SAs C _n F _{2n+1} – O – C _m F _{2m+1} – R	Związki oparte o PASF C _n F _{2n+1} – SO ₂ – R	Związki oparte na substancjach fluorotelomerowych C _n F _{2n+1} – C ₂ H ₄ – R	Fluoropolimery	PFPEs	
PFBA	PFBS	PFBPA	C ₄ /C ₄ PFPIA (n,m=4)	ADONA	MeFBSA	4:2 FTOH (n=4, R = OH)	PTFE	-	
PFPeA	PFHxS	PFHxPA	GenX	MeFOSA	6:2 FTOH (n=6, R = OH)	PVDF			
PFHxA	PFOS	PFOPA	C ₆ /C ₆ PFPIA (n,m=6)	EEA	EtFBSA	8:2 FTOH (n=8, R = OH)	FEP		
PFOA	PFDS	PFDPA	F – 53B	EtFOSA	10:2 FTOH (n=10, R = OH)	PFA			
PFNA			C ₈ /C ₈ PFPIA (n,m=8)	SAmPAP	12:2 FTOH (n=12, R = OH)				
			C ₆ /C ₈ PFPIA (n=6, m=8)						

KOLUMNIA I: PFCAs (ang. *Perfluorocarboxylic acids*) kwasy perfluorokarboksyłowe, PFBA (ang. *Perfluorobutanoic acid*) kwas perfluorobutanowy, PFPeA (ang. *Perfluoropentanoic acid*) kwas perfluoropentanowy, PFHxA (ang. *Perfluorohexanoic acid*) kwas perfluoroheksanowy, PFOA (ang. *Perfluorooctanoic acid*) kwas perfluorooktanowy, PFNA (ang. *Perfluorononanoic acid*) kwas perfluorononanowy.

KOLUMNIA II: PFSAs (ang. *Perfluorosulfonic acids*) kwasy perfluoroalkilosulfonowe, PFBS (ang. *Perfluorobutanesulfonic acid*) kwas perfluorobutanosulfonowy, PFHxS (ang. *Perfluorohexanesulfonic acid*) kwas perfluoroheksanosulfonowy, PFOS (ang. *Perfluorooctanesulfonic acid*) kwas perfluorooktanosulfonowy, PFDS (ang. *Perfluorodecenesulfonic acid*) kwas perfluorodekanosulfonowy.

KOLUMNIA III: PFPAs (ang. *Perfluoroalkyl phosphonic acids*) kwasy perfluoroalkilofosfonowe, PFBPA (ang. *Perfluorobutylphosphonic acid*) kwas perfluorobutylofosfonowy, PFHxPA (ang. *Perfluorohexylphosphonic acid*) kwas perfluoroheksylofosfonowy, PFOPA (ang. *Perfluorooctylphosphonic acid*) kwas perfluorooktylofosfonowy, PFDPA (ang. *Perfluorodecylphosphonic acid*) kwas perfluorodecylofosfonowy.

KOLUMNIA IV: PFPIAs (ang. *Perfluoroalkyl phosphinic acids*) kwasy perfluoroalkilofosfinowe, C₄/C₄ PFPIA (ang. *Bis(perfluorobutyl) phosphinic acid*) kwas bis(perfluorobutylo)fosfinowy, C₆/C₆ PFPIA (ang. *Bis(perfluorohexyl) phosphinic acid*) kwas bis(perfluoroheksylo)fosfinowy, C₈/C₈ PFPIA (ang. *Bis(perfluorooktylo) phosphinic acid*) kwas bis(perfluorooktylo)fosfinowy, C₆/C₈ PFPIA (ang. *(Perfluoroheksyl)(perfluorooktylo) phosphinic acid*) kwas (perfluoroheksylo)(perfluorooktylo)fosfinowy.

KOLUMNIA V: PFECAs (ang. *Perfluoroalkylether carboxylic acids*) kwasy perfluoroeterokarboksyłowe, PFESAs (ang. *Perfluoroalkylether Sulfonic Acids*) kwasy perfluoroeterosulfonowe, ADONA (ang. *Ammonium 4,8-dioxa-3H-perfluoronanoate*) 4,8-dioksa-3H-perfluoronanian amonu, GenX (ang. *Hexafluoropropylene oxide dimer acid*) kwas dimeru tienku heksafluoropropylenu, EEA (ang. *Ethoxyperfluoroethanesulfonic acid*) kwas etoksyperfluoroetanosulfonowy, F-53B (ang. *6:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonate*) 6:2 chlorowany polifluorowany eterosulfonian.

KOLUMNIA VI: MeFBSA (ang. *N-methylperfluorobutane sulfonamide*) N-metyloperfluorobutanosulfonamid, MeFOSA (ang. *N-methylperfluorooctane sulfonamide*) N-metyloperfluorooktanosulfonamid, EtFBSA (ang. *N-ethylperfluorobutane sulfonamide*) N-etyloperfluorobutanosulfonamid, EtFOSA (ang. *N-ethylperfluorooctane sulfonamide*) N-etyloperfluorooktanosulfonamid, SAmPAP (ang. *Sulfonamide perfluoroalkoxy phosphonate diester*) diester fosforanowy perfluoroalkoetylo.

KOLUMNIA VII: FTOH (ang. *Fluorotelomer alcohol*) alkohol fluorotelomerowy (np. 4:2, 6:2, 8:2, 10:2, 12:2).

KOLUMNIA VIII: PTFE (ang. *Polytetrafluoroethylene*) politetrafluoroetylen, PVDF (ang. *Polyvinylidene fluoride*) poliwęgiel winylidenu, FEP (ang. *Fluorinated ethylene propylene*) fluorowany etylenopropylen, PFA (ang. *Perfluoroalkoxy alkanes*) perfluoroalkoksyalkany.

KOLUMNIA IX: PFPEs (ang. *Perfluoropolyethers*) perfluoropolietery.

Związki z grupy PFASs wykazują pożądane właściwości użytkowe oraz łatwość produkcji, dlatego wiele firm na przestrzeni lat opracowało całą gamę różnych cząsteczek, które znalazły szerokie zastosowanie zarówno w produktach codziennego użytku jak i w przemyśle (Tabela 2) [49].

Tabela 2. Gałęzie przemysłu oraz produkty, do wytwarzania których wykorzystywane są PFASs [9, 10, 15, 26]

Table 2. Industries and products for which PFASs are used [9, 10, 15, 26]

Przemysł	Wytwarzane produkty
Budowlany	kleje, kafelki, poszycia dachowe, filtry powietrza
Chemiczny	woski, farby, lakiery, tusze, powłoki przeciwmgielne, materiały wybuchowe, materiały miotające, amunicja, pianki gaśnicze
Kosmetyczny	emulgatory, środki oleofobowe, środki nawilżające (składnik kosmetyków pełniący funkcję emulgatorów, środków nawilżających lub oleofobowych)
Elektroniczny	telefony komórkowe, dyski komputerowe, kamery cyfrowe, drukarki, radary, kable, baterie litowe i cynkowe
Medyczny	soczewki kontaktowe, kaniule, igły, stenty, endoprotezy, pościel chirurgiczna
Spożywczy	opakowania papierowe

Przykładowo, analizy chemiczne preparatów kosmetycznych przeprowadzone przez Duńską Agencję Ochrony Środowiska wykazały, że zawierają one w swoim składzie PFAS. Najwyższe stężenie pojedynczego związku należało do PFHxA i wynosiło 3 340 ng/g, a całkowite stężenie wszystkich związków z grupy PFASs wynosiło 10 700 ng/g [47].

3. Źródła, występowanie i rozkład PFASs w środowisku naturalnym oraz ich wpływ na organizm człowieka

Inertność, trwałość, stabilność i siła wiązania C – F powodują, że zarządzanie i kontrolowanie obecności w powietrzu, wodzie i glebie związków chemicznych z grupy PFASs jest trudne. Ich występowanie w elementach środowiska naturalnego jest bardzo zróżnicowane i zależy między innymi od budowy chemicznej, przykładowo izomery rozgałęzione wykazują większe powinowactwo do środowiska wodnego, natomiast cząsteczki liniowe są częściej odnajdywane w glebie [45]. Transport atmosferyczny odgrywa kluczową rolę w globalnej dystrybucji. Należy zaznaczyć, że po uwolnieniu do środowiska, wykorzystując procesy wymywania, wytrącania, podziału i rozkładu, PFASs mogą być przenoszone na duże odległości i dlatego znajdują się w różnych środowiskach naturalnych na całym świecie. Przykładowo, szybkość rozkładu PFASs zależy od dostępności tlenu, w warunkach beztlenowych i w osadach morskich jest odmienna niż w glebach z obecnością tlenu, czego konsekwencją jest znaczna zmienność w możliwościach biotransformacji, co powoduje odmienny rozkład stężeń przy porównywaniu takich miejsc jak składowiska odpadów, oceany lub gleby. Jednak mobilność tych związków w warunkach lądowych zmniejsza się wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej przy jednoczesnym wzroście bioakumulacji [38, 46, 47]. Na rysunku 1 przedstawiono obieg związków PFASs w środowisku oraz skutki ich występowania w poszczególnych obszarach.

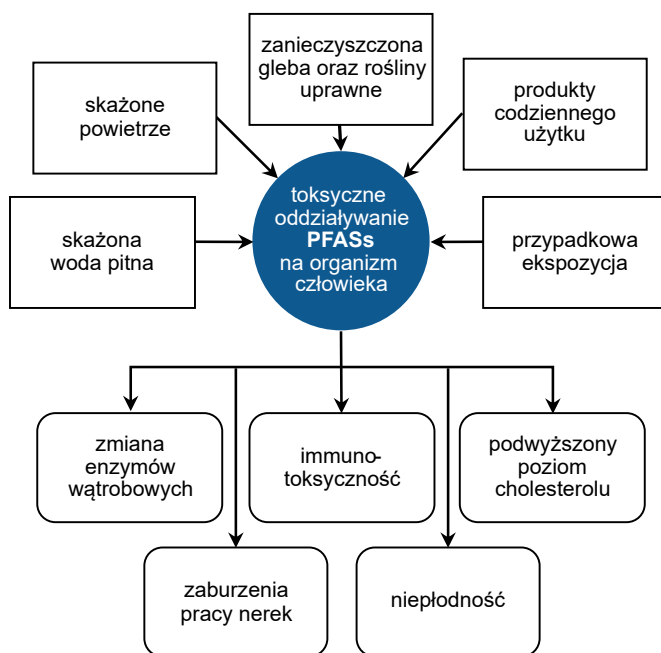


Rys. 1. Obieg związków PFASs w środowisku (opracowanie własne na podstawie [45])

Fig. 1. Circulation of PFAS compounds in the environment (own study based on [45])

Dotychczasowe badania pokazują, że głównym źródłem PFASs w środowisku są odcieki ze składowisk odpadów (stężenie od 1 do 100 ng/dm³) oraz aerozole (stężenie od 10 do 100 pg/m³) [45]. Z kolei badania ryb słodkowodnych przeprowadzone przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (ang. *Environmental Protection Agency* (US EPA)) w latach 2013–2015 wykazały, że mediana stężenia PFAS wynosiła 11 800 ng/kg [47].

Okres półtrwania niektórych związków z grupy PFASs może wynosić kilkanaście lat, a akumulacja tych zanieczyszczeń w organizmie człowieka może prowadzić do poważnych schorzeń, takich jak zaburzenie pracy układu immunologicznego, choroby nowotworowe czy upośledzona płodność [18, 45]. Związki te zaliczane są do „wiecznych chemikaliów” [40]. Badania surowicy krwi ludzkiej wykazały, że stężenia PFASs w tym przypadku mogą dochodzić do setek µg/dm³. Niestety, z powodu ich powszechnego stosowania i inertnej natury, PFASs występują obecnie we krwi ludzi na całym świecie [3]. Raport „Centers for Disease Control and Prevention” z 2022 roku opracowany przez Amerykańską Agencję Rządową podaje, że PFASs obecne są u 98% Amerykanów [26, 38, 46]. Należy wskazać, że oddziaływanie PFASs na człowieka ma wiele źródeł środowiskowych [16, 17, 35, 39, 46]. Powietrze jest głównie zanieczyszczane przez produkcję polimerów fluorowych, ubrań, farb, opakowań spożywczych, materiałów budowlanych, środków gaśniczych. Dodatkowo oddziaływanie pochodzi z preparatów kosmetycznych oraz przedmiotów codziennego użytku [35, 49]. Źródło skażenia wód oraz gleby to oczyszczalnie ścieków, a dokładnie osady ściekowe wykorzystywane w rolnictwie [50]. Wpływy PFASs na organizm człowieka jest nieunikniony i może powodować wiele poważnych problemów zdrowotnych (Rys. 2).



Rys. 2. Kierunki oddziaływania oraz wpływ PFAS na organizm człowieka (opracowanie własne na podstawie [3, 23, 37])

Fig. 2. Directions of influence and impact of PFAS on the human body (own study based on [3, 23, 37])

Negatywny wpływ PFAS na zdrowie człowieka zależy od sposobu jego narażenia na czynnik szkodliwy, np. poprzez żywność (mleko, warzywa, owoce, zboża), zanieczyszczone powietrze czy też produkty użytku codziennego. Znaczenie mają również czas ekspozycji, natężenie oraz droga dostania się związków zanieczyszczających do organizmu. Istotne są również predyspozycje indywidualne, wiek, płeć, rasa, podatność genetyczna oraz ogólny stan zdrowia. To wszystko ma znaczenie pod kątem potencjalnych negatywnych skutków [3, 37, 40].

Biorąc pod uwagę trwałość PFASs, ich szerokie zastosowanie, wszechobecność w środowisku naturalnym i potencjalną toksyczność, od końca lat dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia, po ponad pięćdziesięcioletniej produkcji, zaczęto zwracać szczególną uwagę na długołańcuchowe PFASs, czyli związki, które mają, co najmniej 8 grup perfluoroalkilowych oraz ich prekursorów [47]. Dłuższe cząsteczki wykazują większą zdolność do bioakumulacji niż ich krótkołańcuchowe odpowiedniki [13, 44, 52]. Z drugiej strony, mniejsze cząsteczki są bardziej mobilne i łatwiej dyfundują, szczególnie w glebie. Zainteresowanie tym aspektem wykazywali naukowcy, organy kontrolne oraz opinia publiczna. Analizowano i szczegółowo badano kwas perfluorooktanowy PFOA ($C_7F_{15}COOH$) oraz kwas heptadekafluorooktano-1-sulfonowy PFOS ($C_8F_{17}SO_3H$) pod kątem ich wpływu na organizmy żywe [52]. Rezultatem tych badań jest wpisanie PFOS i jego prekursorów do wykazu Konwencji Sztokholmskiej w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych, natomiast PFOA i jego prekursorów są obecnie oceniane pod kątem ich wpisania. Unia Europejska zakazała stosowania PFOS od 2006 roku, natomiast PFOA od 2019 roku. Oprócz tego podjęto wiele inicjatyw regulacyjnych na poziomie regionalnym i/lub krajowym mających na celu regulację PFOS, PFOA i/lub niektórych innych PFAS, głównie w krajach

rozwinętych [12, 43].

Z powodu wprowadzanych regulacji prawnych zakazujących stosowania niektórych związków z grupy PFASs (na przykład wytyczne US EPA dotyczące wody pitnej dla PFOA i PFOS: 70 ng/dm^3), poszukuje się zamienników o zbliżonych właściwościach, ale mniej toksycznych. Zainteresowanie wykazuje się cząsteczkami o krótszych łańcuchach lub takimi, w których tylko część atomów wodoru została podmieniona atomami fluoru. Ich zwiększona mobilność powoduje, że są odnajdywane we wszystkich ekosystemach i potencjalnie mogą również stanowić zagrożenie toksykologiczne dla ekosystemu oraz organizmów żywych [45].

Część produktów wprowadzanych do obrotu może stanowić niezamierzone źródła innych związków należących do PFASs będących zanieczyszczeniem. Place i Field [34] zidentyfikowali 10 podkategorii PFASs występujących w składzie pianek gaśniczych. Brak wymiany informacji pomiędzy użytkownikami a producentami nie pozwala jednoznacznie stwierdzić, czy występowanie tych cząsteczek to zamierzony efekt wynikający z procesu produkcyjnego, czy resztkowy produkt pośredni i/lub końcowy, czy może produkt rozkładu [34].

Wszechobecność PFASs ujawnia się w gospodarce wodnej, gdzie ich obecność stwierdza się w wodach powierzchniowych, gruntowych, przybrzeżnych oraz w zbiornikach wodnych. Pojawia się coraz więcej doniesień naukowych, w których naukowcy wykazują wysokie stężenia, dochodzące do 100 ng/dm^3 , konwencjonalnych PFASs w ściekach. Badania prowadzone są nierównomiernie, najwięcej opracowań podchodzi z Chin (31%), Europy (30%) oraz Ameryki Północnej (16%), natomiast analizy z pozostałych obszarów geograficznych są bardzo nieliczne [40]. Do tej pory analizowano stężenia bardzo wąskiej grupy przedstawicieli PFASs, głównie PFOS i PFOA – z powodu najdłuższego ich stosowania wbrew temu, że obecnie ich produkcja gwałtownie i znacząco spada. Mimo to obecność tych cząsteczek wykryto w ponad 70% matryc ujętych w dotychczasowych badaniach [46].

Najnowsza literatura sugeruje, że PFAS o krótszych łańcuchach mogą zachowywać się podobnie pod względem trwałości i bioakumulacji jak ich odpowiedniki o dłuższych łańcuchach i mogą być równie niebezpieczne, co zaobserwowano w eksperymentach na zwierzętach. Względny brak informacji na temat poziomów krótkich i ultrakrótkołańcuchowych PFAS w ściekach jest szczególnie niepokojący, ponieważ zapotrzebowanie na krótkie łańcuchy PFAS, szczególnie w krajach rozwijających się, prawdopodobnie zwiększy ich uwalnianie do środowiska w nadchodzących latach [47].

Do tej pory przeprowadzone badania wykazały, że najczęściej występującymi związkami w ściekach są:

- PFAS ze stężeniem od 0 do 761 ng/dm^3 ,
- PFAA ze stężeniem $81 \pm 25 \text{ ng/dm}^3$,
- PFCA ze stężeniem od 20 do 930 ng/dm^3 ,
- PFSA ze stężeniem od 5 do 490 ng/dm^3 [47].

Generuje to nowe wyzwania dla przedsiębiorstw wodociągowych, które w dobie zmieniających się regulacji prawnych będą musiały zmierzyć się z koniecznością usuwania PFASs, zarówno podczas procesów uzdatniania wody jak i oczyszczania ścieków komunalnych.

4. Analiza chemiczna oraz usuwanie PFAS

Degradacja związków krótkołańcuchowych jest trudna i wymaga dalszych badań naukowych, aby skutecznie usunąć je ze środowiska. W odpowiedzi na zwiększony nacisk na usuwanie zanieczyszczeń PFAS na poziomach od części na miliard (ppb) do części na bilion (ppt) opracowano kilka technik usuwania PFAS [21]. Skuteczność metod usuwania tych substancji zależy od rodzaju związków (istotna jest ich budowa chemiczna). Należą do nich:

- Metody niszczące: obejmujące spalanie, utlenianie elektrochemiczne, zaawansowane utlenianie/redukcję, fotolizę sonochemiczną i biodegradację. Spośród nich główną rolę odgrywa sonifikacja. Fale dźwiękowe tworzą pęcherzyki, które rozszerzają się, aż osiągną etap quasi-adiabaticznej kompresji, po czym zapadają się. Ta procedura nie jest opłacalna, więc nie została jeszcze przeniesiona do zastosowania przemysłowego, jednak jako początkowa technika na skalę pilotażową i laboratoryjną, została wspomniana w artykułach naukowych przez Vo i in. [46] oraz Verma i in. [45]. Prawie wszystkie procedury niszczące obejmują defluorowanie, co często skutkuje niepożądanym produktem ubocznym krótkołańcuchowego PFAS syntetyzowanym podczas rozpadu [26, 28, 44].
- Metody nieniszczące: obejmujące węgiel aktywny, żywice jonowymienne, adsorbenty polimerowe, frakcjonowanie piany in situ lub ozofrakcjonowanie. Metoda pierwsza oraz druga są stosowane najczęściej. Węgiel aktywny ze względów ekonomicznych oraz wydajnościowych stosowany jest głównie do długołańcuchowych PFAS z powodu ich natury hydrofobowej. Należy pamiętać, że zdolność adsorpcji zależy m.in. od średnic porów, powierzchni aktywnej czy ładunku powierzchniowego [47]. W przeciwieństwie do węgla aktywnego żywice jonowymienne mogą być stosowane wielokrotnie. Z tego powodu materiał filtrujący może być wykorzystany wielokrotnie bez jego wymiany, a załadowany w taki sposób PFAS może zostać kolejno zmineralizowany i skutecznie usunięty [40]. Metody nieniszczące usuwają jednak związki PFASs chwilowo [47].

Optymalizacja wymienionych powyżej procesów polega na modyfikowaniu warunków procesowych, tj.: stężenia substratów oraz zawiesin ogólnych, natężenia przepływu, temperatury, czasu zatrzymania [47].

Określanie zawartości PFASs zarówno w środowisku, organizmach żywych, jak i innych matrycach jest kluczowe. Służą do tego techniki analityczne, które muszą zostać opracowane w taki sposób, aby zapewnić odpowiedni poziom czułości, selektywności i specyficzności. Brak dostępności standardów analitycznych do oceny ilościowej, niskie odzyskiwanie ekstrakcji, zanieczyszczenia próbek kontrolnych oraz niska czułość przyrządów utrudniają analizę PFAS [29].

Istotny jest właściwy dobór techniki pod kątem analizowanej matrycy. Dla gleby stosuje się LC-QTOF-MS, a dla wód gruntowych LC/MS-MS w trybach jonizacji elektrosprejem negatywnej (ESI⁻) i pozytywnej (ESI⁺) [1].

Najbardziej powszechną jest chromatografia cieczowa sprzężona ze spektrometrią mas LC – MS/MS, która pozwala na ilościowe oznaczanie z niskimi poziomami wykrywalności na poziomie ppt [50]. Biorąc pod uwagę fakt, że PFASs występują najczęściej w złożonych próbkach, zawierających wiele różnych związków

chemicznych, w których ich stężenie jest wielokrotnie mniejsze od matrycy oraz brak znajomości dokładnej struktury chemicznej analitu, analizy stają się trudniejsze. Należy wtedy posilkiwać się technikami półilościowymi, pośrednimi, opartymi na przykład na wyznaczaniu całkowitej zawartości fluoru organicznego [47].

Do oznaczania ilościowego i/lub jakościowego PFASs stosuje się także technikę emisji promieni gamma indukowanych protonami, chromatografię jonową wykorzystującą spalanie, spektroskopię jądrowego rezonansu magnetycznego fluoru (¹⁹F NMR), metody wykorzystujące zjawiska fluorescencji i luminescencji oraz techniki elektrochemiczne [47].

5. Obecność PFASs w ściekach

Źródłem PFASs w środowisku wodnym, które zostało najprecyzyjniej zbadane, są ścieki oczyszczone. PFASs znajdują się nie tylko w ściekach oczyszczonych kierowanych do odbiornika, ale również w osadach ściekowych, odciekach z przeróbki osadów ściekowych oraz w wodach odzyskanych ze ścieków [25]. Należy mieć na uwadze, że odzysk wody ze ścieków oczyszczonych i wykorzystanie jej np. do nawadniania obszarów rolniczych stanowi źródło skażenia mikrozanieczyszczeniami, w tym PFASs, i może mieć wpływ na zdrowie ludzi oraz jakość wód gruntowych oraz rzek [40]. Badania przeprowadzone w gospodarstwie rolnym w pobliżu Melbourne, które wykorzystywało ścieki oczyszczone do nawadniania pól wykazały, że wody gruntowe zawierały PFOS o stężeniu 11 ng/dm³ (maksymalnie 34 ng/dm³) oraz PFOA o stężeniu 2,2 ng/dm³ [46].

Należy mieć na uwadze, że oczyszczalnie ścieków nigdy nie były i nadal nie są projektowane do usuwania PFASs ze ścieków, gdyż nie ma w tym zakresie odpowiednich regulacji prawnych. Jednakże na całym świecie prowadzony jest monitoring PFASs w ściekach, jednak jego intensywność jest mocno zróżnicowana pomiędzy krajami, co można tłumaczyć wyższą zawartością PFASs w ściekach na terenach o wyższym poziomie zurbanizowania i uprzemysłowienia, co potencjalnie wyjaśnia sporą liczbę badań przeprowadzonych w Chinach [49]. Analogicznie, w krajach o niskiej produkcji przemysłowej należy spodziewać się, że liczba prowadzonych badań będzie zredukowana. Oczywiście PFASs mogą występować i w krajach niewykazujących produkcji, jako następstwo używania produktów importowanych [9]. Brak pełnych danych opisujących występowanie i przekształcanie PFASs w oczyszczalniach ścieków w różnych krajach powoduje, że pełne zrozumienie ich globalnej produkcji, stosowania i przemieszczania się jest niemożliwe. Bywa tak, że w danym państwie dokonuje się analizy wielu oczyszczalni ścieków w ramach jednego badania, a w innym istnieje wiele analiz pojedynczych obiektów. Wyklucza to możliwość porównania krajów tylko na podstawie liczby prowadzonych badań [28].

PFOA jest najczęściej identyfikowanym związkiem z grupy PFAS w europejskich ściekach. Wykazano, że konwencjonalne procesy technologiczne stosowane w oczyszczalniach ścieków nie zapewniają jego skutecznego usuwania. W niektórych badaniach odnotowano nawet wyższe stężenia PFOA w ściekach oczyszczonych niż w dopływających, co tłumaczy się prawdopodobną transformacją związków prekursorowych. W skali globalnej mediana stężeń PFOA w ściekach wynosi 27 ng/l. Z kolei dane z monitoringu obejmującego 90 europejskich oczyszczalni

ni ścieków wskazują, że maksymalne, średnie oraz medianowe stężenia PFOA osiągają odpowiednio 15 900 ng/l, 255 ng/l oraz 12,9 ng/l [31].

W tabeli 3 ujęto przykładowe stężenia różnych klas PFASs wykrytych w ściekach dopływających i odpływających z oczyszczalni ścieków. Okazuje się, że PFAAs są obecne w większej ilości i w wyższych stężeniach w ściekach w porównaniu z innymi klasami PFASs.

Tabela 3. Stężenia różnych rodzajów PFASs w ściekach dopływających do oczyszczalni oraz ściekach oczyszczonych [28]
Table 3. Concentrations of various types of PFASs in wastewater flowing into treatment plants and in treated wastewater [28]

Związek chemiczny	Stężenie w ściekach dopływających [ng/dm ³]	Stężenie w ściekach oczyszczonych [ng/dm ³]
PFAS	od 10 do 15	od 14 do 24
PFAA	81 ± 25	-
PFCA	930	780
PFSA	490	260
PFPrA	17 ± 2	14 ± 2
PFBA	5	4
PFPeA	2	1
PFHxA2	2	3
PFBS	2	3
PFHpA	2	20
PFOA	3	65
PFHxS	7	18
PFHpS	2	3
PFOS	11	35

Dotychczas powstało niewiele prac poświęconych badaniom stężeń PFASs na różnych etapach oczyszczania ścieków. Warunki pracy reaktorów biologicznych działających w oparciu o metodę osadu czynnego, tj. czas retencji osadu, stężenie osadu, temperatura w reaktorze biologicznym, szybkość przepływu oraz stężenie zawiesiny w ściekach oczyszczonych, decydują o losie PFAS [24]. Dłuższy czas retencji oraz wyższa temperatura procesu prowadzą do powstania PFAAs, co zwiększa jego stężenie w ściekach [19]. Z drugiej strony, unikalne parametry pracy związane z wyższym stężeniem osadu czynnego w reaktorach biologicznych (ok. 5 000 mg/dm³) i dłuższym czasem retencji osadu (około 45 dni) znacząco zwiększyły usuwanie PFAS z fazy wodnej w oczyszczalni ścieków stosującej recyrkulację osadu czynnego [24]. Istotne są również źródła ścieków (bytowe, przemysłowe, rolnicze), warunki klimatyczne oraz depozycja atmosferyczna, które to implikowały stężenie różnych PFASs oraz ich usuwanie z fazy wodnej w oczyszczalniach ścieków [36]. Brak przystosowania oczyszczalni ścieków do usuwania tego rodzaju zanieczyszczeń, często skutkuje tym, że stężenia PFASs w ściekach oczyszczonych przekraczają stężenia w dopływie. Jest to spowodowane przekształcaniem prekursorów PFASs i substancji polifluoroalkilowych w terminalne, perfluoroalkilowe substancje alkilowe podczas procesu oczyszczania [41]. Pan i in. (2014) wykazali, że zastosowanie promieniowania UV do dezynfekcji ścieków przyczyniło się do obniżenia o 3,6–11% stężenia sumy 18 związków PFAS w trzech różnych oczyszczalniach ścieków w południowych Chinach, natomiast zastosowanie Cl₂ do dezynfekcji

skutkowało wzrostem ich stężenia o ok. 29% (w każdej z oczyszczalni pobrano tylko jedną 24-godzinną próbkę zbiorczą, wyniki nie uwzględniają zmienności czasowej) [32].

Oprócz czynników procesowych i zewnętrznych, kluczowy jest również rodzaj PFAS. Na przykład PFAAs, najliczniejsza klasa PFASs, które zwykle występują w formach anionowych, są nietlotne i odporne na biodegradację [2]. Mocne wiązania węgiel-fluor sprawiają, że PFAAs są wyjątkowo trwałe, a dziś można je znaleźć powszechnie w środowisku na całym świecie. Niektóre PFAA mają potencjał do bioakumulacji i biomagnifikacji [6, 42]. Neutralne PFASs, które są głównie prekursorami, takimi jak FTOH i perfluoroalkilosulfonamidoetanol, są lotne i/lub półlotne [2, 22, 48] i stąd mogą być uwalniane do atmosfery z oczyszczalni ścieków [14]. Do tej pory wiedza dotycząca emisji lotnych i/lub półlotnych PFAS z oczyszczalni ścieków do atmosfery i wpływu różnych procesów oczyszczania jest ograniczona. Ze względu na złożoną matrycę ściekową, reakcje biologiczne i fizykochemiczne oraz unikalne właściwości PFASs, oczyszczalnie ścieków bezpośrednio lub pośrednio służą jako źródło lub pochłaniacz różnych PFASs [8]. W związku z tym skuteczność różnych procesów oczyszczania mających na celu usuwanie związków PFAS i ograniczanie ich powstawania w oczyszczalniach ścieków wymaga dalszych badań.

6. Podsumowanie

Rozwój cywilizacyjny przynosi odkrywanie nowych związków chemicznych, które mogą znaleźć powszechne zastosowania w życiu codziennym. Początkowo syntetyzowane związki, które są tanie, stabilne, praktyczne oraz wytrzymałe wydają się idealną odpowiedzią na rosnące potrzeby ludzi. W wielu przypadkach okazuje się jednak, że wprowadzane do obiegu środowiskowego cząsteczki lub produkty ich rozkładu stanowią zagrożenie i stwarzają problemy, których rozwiązanie przysparza więcej problemów niż korzyści z ich wdrożenia. Taka sytuacja występuje w przypadku PFASs, związków, które wprowadzono do produkcji przedmiotów codziennego użytku. Z czasem ich bioakumulacja i negatywny wpływ na organizmy żywe wymusiły wycofanie części z nich, jednak postępowanie z tymi zanieczyszczeniami stanowi duże wyzwanie, gdyż PFASs stanowią trwały element zanieczyszczający środowisko. Wymusiło to badania nad opracowaniem technik analitycznych, dzięki którym możliwe jest oznaczanie ilościowe oraz jakościowe PFASs. Ważne jest także opracowanie skutecznych metod rozkładu tworzących produkty bezpieczne oraz usuwania pozostałości ze środowiska naturalnego. Należy również pochylić się nad monitorowaniem stężenia PFAS w ściekach komunalnych, dane te mogą stanowić cenne źródło informacji o poziomie ładunku zanieczyszczeń tych związków kierowanego do środowiska. Jednakże taki monitoring dopiero zaczyna być wdrażany, głównie w krajach wysokorozwiniętych.

7. Bibliografia

- [1] Adamson D. T., Nickerson A., Kulkarni P. R., Higgins C. P., Popovic J., Field J., Rodowa A., Newell C., DeBlanc P., Kornuc J. J. (2020). Mass-based, field-scale demonstration of PFAS retention within AFFF-associated source areas. *Environmental Science & Technology*, 54(24), 15768-15777. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04472>
- [2] Ateia, M., Arifuzzaman, M., Pellizzeri, S., Attia, M. F., Tharayil,

- N., Anker, J. N., & Karanfil, T. (2019). Cationic polymer for selective removal of GenX and short-chain PFAS from surface waters and wastewaters at ng/L levels. *Water research*, 163, 114874. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114874>
- [3] Awad R., Zhou Y., Nyberg E., Namazkar S., Yongning W., Xiao Q., Sun Y., Zhu Z., Bergman Å., Benskin J. P. (2020). Emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in human milk from Sweden and China. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 22(10), 2023-2030. <https://doi.org/10.1039/D0EM00077A>
- [4] Barbo, N., Stoiber, T., Naidenko, O. V., & Andrews, D. Q. (2023). Locally caught freshwater fish across the United States are likely a significant source of exposure to PFOS and other perfluorinated compounds. *Environmental research*, 220, 115165. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.115165>
- [5] Brase, R. A., Mullin, E. J., & Spink, D. C. (2021). Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances: analytical techniques, environmental fate, and health effects. *International journal of molecular sciences*, 22(3), 995. <https://doi.org/10.3390/ijms22030995>
- [6] Bräunig, J., Baduel, C., Heffernan, A., Rotander, A., Donaldson, E., & Mueller, J. F. (2017). Fate and redistribution of perfluoroalkyl acids through AFFF-impacted groundwater. *Science of the Total Environment*, 596, 360-368. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.095>
- [7] 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. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integrated environmental assessment and management*, 7(4), 513-541. <https://doi.org/10.1002/ieam.258>
- [8] Chen, S., Zhou, Y., Meng, J., & Wang, T. (2018). Seasonal and annual variations in removal efficiency of perfluoroalkyl substances by different wastewater treatment processes. *Environmental pollution*, 242, 2059-2067. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.078>
- [9] Coggan T. L., Moodie D., Kolobaric A., Szabo D., Shimeta J., Crosbie N. D., Lee E., Fernandes M., Clarke B. O. (2019). An investigation into per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in nineteen Australian wastewater treatment plants (WWTPs). *Heliyon*, 5(8) <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02316>
- [10] Curtzwiler, G. W., Silva, P., Hall, A., Ivey, A., & Vorst, K. (2020). Significance of perfluoroalkyl substances (PFAS) in food packaging. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 17(1), 7-12. <https://doi.org/10.1002/ieam.4346>
- [11] Ehsan, M. N., Riza, M., Pervez, M. N., Khyum, M. M. O., Liang, Y., & Naddeo, V. (2023). Environmental and health impacts of PFAS: Sources, distribution and sustainable management in North Carolina (USA). *Science of the total environment*, 878, 163123. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163123>
- [12] Evich M. G., Davis M. J. B., McCord J. P., Acrey B., Awkerman J. A., Knappe D. R. U., Lindstrom A. B., Speth T. F., Tebes-Stevens C., Strynar M. J., Wang Z., Weber E. J., Henderson W. M., Washington J. W. (2022). Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment. *Science*, 375(6580), eabg9065. <https://doi.org/10.1126/science.abg9065>
- [13] Fenton S. E., Ducatman A., Boobis A., DeWitt J. C., Lau C., Ng C., Smith J. S., Roberts S. M. (2021). Per- and polyfluoroalkyl substance toxicity and human health review: Current state of knowledge and strategies for informing future research. *Environmental toxicology and chemistry*, 40(3), 606-630. <https://doi.org/10.1002/etc.4890>
- [14] Fuertes, I., Gómez-Lavín, S., Elizalde, M. P., & Urriaga, A. (2017). Perfluorinated alkyl substances (PFASs) in northern Spain municipal solid waste landfill leachates. *Chemosphere*, 168, 399-407. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.072>
- [15] Gaines, L. G. (2023). Historical and current usage of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A literature review. *American Journal of Industrial Medicine*, 66(5), 353-378. <https://doi.org/10.1002/ajim.23362>
- [16] Gallen, C., Eaglesham, G., Drage, D., Nguyen, T. H., & Mueller, J. F. (2018). A mass estimate of perfluoroalkyl substance (PFAS) release from Australian wastewater treatment plants. *Chemosphere*, 208, 975-983. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.024>
- [17] Ghisi, R., Vamerali, T., & Manzetti, S. (2019). Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review. *Environmental research*, 169, 326-341. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.10.023>
- [18] Giesy, J. P., & Kannan, K. (2001). Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environmental science & technology*, 35(7), 1339-1342. <https://doi.org/10.1021/es001834k>
- [19] Guerra, P., Kim, M., Kinsman, L., Ng, T., Alaei, M., & Smyth, S. A. (2014). Parameters affecting the formation of perfluoroalkyl acids during wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 272, 148-154. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.016>
- [20] Guillet, T. C., Jackson, T. W., Guillet, M., McCord, J., & Belcher, S. M. (2022). Blood concentrations of per- and polyfluoroalkyl substances are associated with autoimmune-like effects in American alligators from Wilmington, North Carolina. *Frontiers in Toxicology*, 4, 1010185. <https://doi.org/10.3389/ftox.2022.1010185>
- [21] Habib Z., Song M., Ikram S., Zahra Z. 2024. „Overview of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS), Their Applications, Sources, and Potential Impacts on Human Health”. *Pollutants* 4: 136–152. <https://doi.org/10.3390/pollutants4010009>
- [22] Hamid, H., Li, L. Y., & Grace, J. R. (2018). Review of the fate and transformation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in landfills. *Environmental Pollution*, 235, 74-84. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.030>
- [23] Kasonga, T. K., Coetzee, M. A., Kamika, I., Ngole-Jeme, V. M., & Momba, M. N. B. (2021). Endocrine-disruptive chemicals as contaminants of emerging concern in wastewater and surface water: A review. *Journal of Environmental Management*, 277, 111485. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111485>
- [24] Kibambe, M. G., Momba, M. N. B., Daso, A. P., & Coetzee, M. A. A. (2020). Evaluation of the efficiency of selected wastewater treatment processes in removing selected perfluoroalkyl substances (PFASs). *Journal of environmental management*, 255, 109945. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109945>
- [25] Kurwadkar S., Dane J., Kanel S. R., Nadagouda M. N., Cawdrey R. W., Ambade B., Struckhoff G. C., Wilkin R. (2022). Per- and polyfluoroalkyl substances in water and wastewater: A critical review of their global occurrence and distribution. *Science of the Total Environment*, 809, 151003. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151003>
- [26] Lam N.-H., Cho C.-R., Lee J.-S., Soh H.-Y., Lee B.-C., Lee J.-A., Tatarozako N., Sasaki K., Saito N., Iwabuchi K. (2014). Perfluorinated alkyl substances in water, sediment, plankton and fish from Korean rivers and lakes: a nationwide survey. *Science of the Total Environment*, 491, 154-162. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.045>
- [27] Lee, L. (2021, April). PFAS Characteristics, Fate and challenges in waste management. In 2021 *Emerging Contaminants in the Environment Conference* (ECEC21).
- [28] Lenka, S. P., Kah, M., & Padhye, L. P. (2021). A review of the occurrence, transformation, and removal of poly- and

- perfluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater treatment plants. *Water research*, 199, 117187. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117187>
- [29] Manojkumar, Y., Pilli, S., Rao, P. V., & Tyagi, R. D. (2023). Sources, occurrence and toxic effects of emerging per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Neurotoxicology and Teratology*, 97, 107174. <https://doi.org/10.1016/j.ntt.2023.107174>
- [30] OECD. 2015. *Risk Reduction Approaches for Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) – A Cross-Country Analysis* OECD.
- [31] Page, D., Vanderzalm, J., Kumar, A., Cheng, K. Y., Kaksonen, A. H., & Simpson, S. (2019). Risks of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) for sustainable water recycling via aquifers. *Water*, 11(8), 1737. <https://doi.org/10.3390/w11081737>
- [32] Pan, C. G., Ying, G. G., Zhao, J. L., Liu, Y. S., Jiang, Y. X., & Zhang, Q. Q. (2014). Spatiotemporal distribution and mass loadings of perfluoroalkyl substances in the Yangtze River of China. *Science of the total environment*, 493, 580-587. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.033>
- [33] Panieri, E., Baralic, K., Djukic-Cosic, D., Buha Djordjevic, A., & Saso, L. (2022). PFAS molecules: a major concern for the human health and the environment. *Toxics*, 10(2), 44. <https://doi.org/10.3390/toxics10020044>
- [34] Place, B. J., & Field, J. A. (2012). Identification of novel fluorochemicals in aqueous film-forming foams used by the US military. *Environmental science & technology*, 46(13), 7120-7127. <https://doi.org/10.1021/es301465n>
- [35] Plumlee, M. H., Larabee, J., & Reinhard, M. (2008). Perfluorochemicals in water reuse. *Chemosphere*, 72(10), 1541-1547. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.057>
- [36] Ratola, N., Cincinelli, A., Alves, A., & Katsoyiannis, A. (2012). Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. *Journal of hazardous materials*, 239, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.040>
- [37] Rehman, A. U., Crimi, M., & Andreescu, S. (2023). Current and emerging analytical techniques for the determination of PFAS in environmental samples. *Trends in environmental analytical chemistry*, 37, e00198. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2023.e00198>
- [38] Ruyle B. J., Pickard H. M., LeBlanc D. R., Tokranov A. K., Thackray C. P., Hu X. C., Vecitis C. D., Sunderland E. M. (2021). Isolating the AFFF signature in coastal watersheds using oxidizable PFAS precursors and unexplained organofluorine. *Environmental Science & Technology*, 55(6), 3686-3695. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07296>
- [39] Shahsavari, E., Rouch, D., Khudur, L. S., Thomas, D., Aburto-Medina, A., & Ball, A. S. (2021). Challenges and current status of the biological treatment of PFAS-contaminated soils. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8, 602040. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.602040>
- [40] Shan, G., Wang, Z., Zhou, L., Du, P., Luo, X., Wu, Q., & Zhu, L. (2016). Impacts of daily intakes on the isomeric profiles of perfluoroalkyl substances (PFASs) in human serum. *Environment international*, 89, 62-70. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.01.002>
- [41] Sigler, K., Messer, T. L., Ford, W., & Sanderson, W. (2024). Occurrence, transformation, and transport of PFAS entering, leaving, and flowing past wastewater treatment plants with diverse land uses. *Journal of Environmental Management*, 371, 123129. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123129>
- [42] Sinclair, E., Mayack, D. T., Roblee, K., Yamashita, N., & Kannan, K. (2006). Occurrence of perfluoroalkyl surfactants in water, fish, and birds from New York State. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 50(3), 398-410. <https://doi.org/10.1007/s00244-005-1188-z>
- [43] Sunderland, E. M., Hu, X. C., Dassuncao, C., Tokranov, A. K., Wagner, C. C., & Allen, J. G. (2019). A review of the pathways of human exposure to poly-and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects. *Journal of exposure science & environmental epidemiology*, 29(2), 131-147. <https://doi.org/10.1038/s41370-018-0094-1>
- [44] United Nations Environment Programme. n.d. *The Stockholm Convention – National Implementation Plans – Addressing COP 4 amendments*. United Nations Environment Programme. <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20160000549/O/D20160549.pdf> (dostęp: 10 grudnia 2026).
- [45] Verma, S., Varma, R. S., & Nadagouda, M. N. (2021). Remediation and mineralization processes for per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water: A review. *Science of the total environment*, 794, 148987. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148987>
- [46] Vo H., Ngo H., Guo W., Nguyen T., Li J., Liang H., Deng L., Chen Z., Nguyen T. (2020). Poly-and perfluoroalkyl substances in water and wastewater: A comprehensive review from sources to remediation. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101393. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101393>
- [47] Vu, C. T., & Wu, T. (2022). Recent progress in adsorptive removal of per-and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) from water/wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 52(1), 90-129. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1816125>
- [48] Wang Q., Zhao Z., Ruan Y., Hua X., Chen H., Wang Y., Jin L., Tsui M., Yao Y., Lam P., Sun H. (2021). Occurrence and seasonal distribution of legacy and emerging per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in different environmental compartments from areas around ski resorts in northern China. *Journal of Hazardous Materials*, 407, 124400. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124400>
- [49] Wang, T., Wang, P., Meng, J., Liu, S., Lu, Y., Khim, J. S., & Giesy, J. P. (2015). A review of sources, multimedia distribution and health risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in China. *Chemosphere*, 129, 87-99. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.021>
- [50] Wang, Y., Munir, U., & Huang, Q. (2023). Occurrence of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in soil: Sources, fate, and remediation. *Soil & Environmental Health*, 1(1), 100004. <https://doi.org/10.1016/j.seh.2023.100004>
- [51] Wang Z., DeWitt J. C., Higgins C. P., Cousins I. T. (2017). A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? *Environmental Science & Technology* 51 (5): 2508-2518. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04806>
- [52] Xiao, F., Simcik, M. F., Halbach, T. R., & Gulliver, J. S. (2015). Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in soils and groundwater of a US metropolitan area: Migration and implications for human exposure. *Water research*, 72, 64-74. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.052>