



Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας
Μ.Π.Σ. Χημική και Βιομοριακή ανάλυση

Διπλωματική Εργασία

PFAS: Μέθοδοι προσδιορισμού, διαχείριση και ασφαλή υποκατάστατα στη βιομηχανία.

ΖΑΟΥΤΣΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

A.M. 515271

Επιβλέπων καθηγητής : Καμπόλης Αναστάσιος

Πάτρα, Ιούλιος 2024

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία του φοιτητή/της φοιτήτριας («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο/η συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του/της συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του/της συγγραφέα/δημιουργού. Ο/Η συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.



PFAS: Μέθοδοι προσδιορισμού, διαχείριση και ασφαλή υποκατάστατα στη βιομηχανία.

ΖΑΟΥΤΣΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

A.M. 515271

Επιτροπή Επίβλεψης Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής:
Καμπόλης Αναστάσιος
Ε.Α.Π.

Συν-Επιβλέπων Καθηγητής:
Λαμπροπούλου Δημητρούλα
Καθηγήτρια Α.Π.Θ.

Πάτρα, Ιούλιος 2024

*Στη σύζυγό μου Αθηνά και στα παιδιά μου Μυρτώ και Γεωργία για τη στήριξη και τις ώρες που
με στερήθηκαν μέχρι την ολοκλήρωση του προγράμματος σπουδών.*

Περίληψη

Οι υπερφθοροαλκυλιωμένες ενώσεις (PFAS), γνωστές στο ευρύ κοινό και ως αιώνια χημικά, είναι μια μεγάλη ομάδα χημικών ενώσεων που χαρακτηρίζονται από εξαιρετική ανθεκτικότητα και χρησιμοποιούνται τις τελευταίες δεκαετίες στη βιομηχανία για να προσδώσουν σε προϊόντα μεταξύ άλλων ανθεκτικότητα έναντι υψηλών θερμοκρασιών, αντικολλητικές ιδιότητες και αδιαβροχοποίηση. Η χρήση τους είναι ευρεία σε προϊόντα πυρόσβεσης, ένδυσης καθώς και σε σκεύη μαγειρικής. Παρά τα μοναδικά τους πλεονεκτήματα, τα τελευταία χρόνια υπόκεινται σε περιορισμούς λόγω των ολοένα και περισσότερων αναφορών σε αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του γενικού πληθυσμού καθώς και λόγω της ιδιαίτερα μεγάλης χρονικής περιόδου που απαιτείται για την αποδόμησή τους. Τα προηγούμενα σε συνδυασμό με την έντονη διεισδυτικότητά και βιοσυσσωρεύσή τους καθιστούν επιτακτική την ανάγκη ανάπτυξης γρήγορων και ευαίσθητων μεθόδων προσδιορισμού τους που θα πλαισιωθούν από αποτελεσματικά πρωτόκολλα διαχείρισης. Σε αυτή την προσπάθεια συμβάλουν επιτυχώς τεχνικές όπως η υγρή και αέρια χρωματογραφία καθώς και καινοτόμες μέθοδοι βασισμένες στην ηλεκτροχημεία, στον φθορισμό κ.α. Τα ολοκληρωμένα πρωτόκολλα διαχείρισης αφορούν στον διαχωρισμό των ενώσεων αυτών από περιβαλλοντικά δείγματα και στη μετέπειτα αποδόμηση ή ανακύκλωση των PFASs. Η έρευνα στρέφεται πλέον παράλληλα στην εύρεση και ανάπτυξη ενώσεων που θα αντικαταστήσουν τα PFASs διατηρώντας τις θετικές ιδιότητες που αυτά προσδίδουν στα εμπορικά προϊόντα και έχοντας ένα προφίλ σαφώς φιλικότερο προς το περιβάλλον και πιο ασφαλές για την παγκόσμια υγεία.

Λέξεις – Κλειδιά

PFAS, PFOS, PFOA, Αιώνια χημικά, Υπερφθοροαλκυλιωμένες ενώσεις

Abstract

Perfluoroalkylated substances (PFAS), broadly known as eternal chemicals, form a large group of chemical substances characterized by their exceptional robustness and are used in the industry in order to give to commercial products effects like thermal stability, non-sticking characteristics and water resistance. Their utilization is known in products used in firefighting, in clothing and cookware. Although they hold unique advantages, they have undergone several restrictions due to regulations during the last years because of a great number of reports concerning the PFASs' negative effects in public health and the extremely long period needed for their decomposition. The latter, combined with PFAS invasive nature and high level of bioaccumulation reinforce the need to develop fast and sensitive methods of detection combined with effective management protocols. Standard methods like Liquid and Gas chromatography or innovative methods that rely on electrochemistry, fluorescence etc. have been reported during the last decades to detect PFAS. Efficient management protocols include separation of these substances from environmental samples (e.g. drinking water) and their consequent decomposition or recycle. Research also focuses in finding or developing new substances that will replace PFAS without losing their effects and being safer for use at the same time.

Keywords

PFAS, PFOS, PFOA, Forever chemicals, Perfluorinated substances

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	ii
Abstract	iii
Περιεχόμενα	1
1. Εισαγωγή.....	4
1.1. Ορισμοί και ταξινόμηση.....	4
1.2. Παραδείγματα σύνθεσης PFAS.....	16
1.2.1. Ηλεκτροχημική φθορίωση.....	16
1.2.2. Τελομερισμός.....	17
2. Μέθοδοι προσδιορισμού.....	19
2.1. Χρωματογραφία.....	19
2.1.1. Υγρή Χρωματογραφία (LC).....	20
2.1.2. Αέρια χρωματογραφία (GC)	28
2.2. Οπτικές μέθοδοι ανίχνευσης PFAS.....	29
2.2.1. Δοκιμασίες βασισμένες σε φθορισμό.....	30
2.2.2. Δοκιμασίες βασισμένες στο φαινόμενο SERS.....	35
2.2.3. Αισθητήρες οπτικών ινών.....	36
2.3. Ηλεκτροχημικές μέθοδοι ανίχνευσης.....	38
2.3.1. Ηλεκτρόδιο πλατίνας στην ανίχνευση PFOS.....	39
2.3.2. Οξειδοαναγωγή με οξυγόνο.....	41
2.3.3. Σύστημα AuNS-MIP	42
3. Διαχείριση των ενώσεων PFASs.....	47
3.1. Διαχωρισμός PFASs.....	47
3.1.1. Ιοντοανταλλαγή.....	47
3.1.2. Ενεργός άνθρακας.....	49
3.1.3. Πολυμερή ως μέσα προσρόφησης.....	50
3.1.4. Ηλεκτροκροκκίδωση	50
3.2. Μέθοδοι αποδόμησης PFAS	51
3.2.1. Φωτοκαταλυτικές διαδικασίες.....	51
3.2.2. Αποτέφρωση.....	52
3.2.3. Βιοαποδόμηση.....	53
3.2.4. Σονόλυση.....	54
3.2.5. Ηλεκτροχημική οξείδωση.....	55

4. Ασφαλή υποκατάστατα των PFASs.....	57
5. Συμπεράσματα	59
Βιβλιογραφικές αναφορές.....	61

Σκοπός

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η συγκεντρωτική μελέτη των μεθόδων προσδιορισμού των ενώσεων PFAS με βάση τα δεδομένα της σύγχρονης διεθνούς βιβλιογραφίας και η σύγκριση αυτών. Επιπλέον επιχειρείται η επιγραμματική αναφορά μεθόδων διαχείρισης των PFASs κυρίως σε περιβαλλοντικά δείγματα νερού καθώς και μια σύντομη ματιά στο μέλλον των ενώσεων αυτών με τις εξελίξεις γύρω από τις προσπάθειες αντικατάστασής τους με νέες πιο ασφαλείς προς χρήση χημικές ενώσεις.

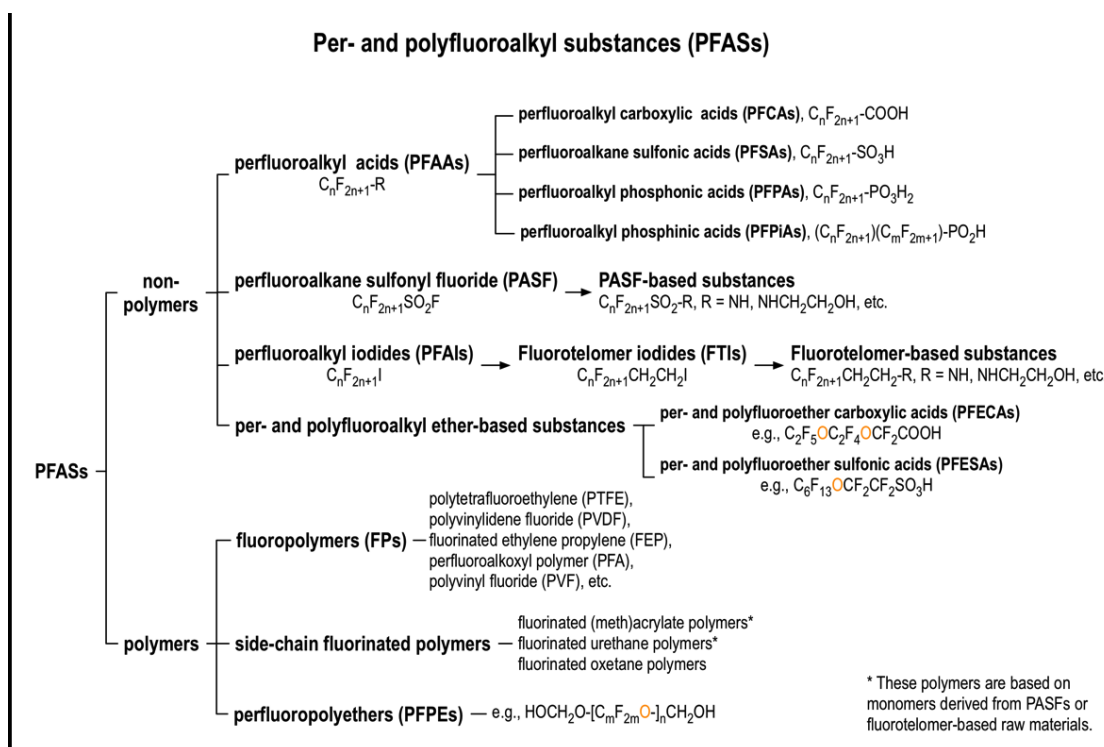
1. Εισαγωγή

1.1. Ορισμοί και ταξινόμηση

Οι υπερ- και πολυφθοροαλκυλιωμένες ενώσεις (PFASs) αποτελούν μία μεγάλη ομάδα φθοριωμένων οργανικών ουσιών με σταθερούς δεσμούς άνθρακα-φθορίου και μία λειτουργική ομάδα στο ένα άκρο τους. Αυτές οι ουσίες δεν απαντώνται στη φύση και είναι αποκλειστικά προϊόντα χημικής σύνθεσης με ιστορία που ξεκινά από τη δεκαετία του 1940 (Merino et al. 2016). Η χρήση τους είναι ευρεία στη βιομηχανία και αφορά εξαιρετικά ανθεκτικά προϊόντα όπως υδατοστεγή ρουχισμό και αντικολλητικά σκεύη μαγειρικής, δοχεία φαγητού, προϊόντα ατομικής περιποίησης καθώς και αφρό πυρόσβεσης λόγω της ιδιότητας αντίστασης στο νερό και σε έλαια της φθορο-ανθρακικής αλυσίδας. Επιπλέον οι ενώσεις αυτές βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή στρατιωτικού εξοπλισμού, σε ηλεκτρονικά μέρη συσκευών (Houtz et al., 2013; Wang et al., 2014, Kotthoff et al., 2015). Διαχρονικά ευρεία είναι επίσης η χρήση των PFAS στην υφαντουργία, τη συσκευασία τροφίμων, σε ζιζανιοκτόνα, ιατρικό εξοπλισμό κ.α. (Glugge et al., 2020). Η χαρακτηριστική τους ανθεκτικότητα είναι απόρροια του ισχυρού δεσμού μεταξύ φθορίου-άνθρακα ο οποίος απαιτεί ιδιαίτερα υψηλή ενέργεια για να διασπαστεί (546 kJ/mol) και προσδίδει στα «αιώνια» αυτά χημικά μεγάλη θερμική και χημική σταθερότητα (Clark & Dick 2021). Παρά τα οφέλη όμως που έχει η εκμετάλλευση των PFAS σε πολλαπλούς τομείς της βιομηχανίας, είναι έντονος ο προβληματισμός της παγκόσμιας κοινότητας λόγω της σύνδεσης αυτών των ουσιών με προβλήματα υγείας όπως η ανοσοτοξικότητα, η στειρότητα, η διατάραξη της λειτουργίας του θυρεοειδούς αδένος καθώς και καρκίνου των νεφρών (Clark & Dick 2021). Η μοναδική χημική δομή των PFAS ενεργοποιεί πολλαπλά μονοπάτια έκθεσης που περιλαμβάνουν το νερό και την τροφή μέσω των οποίων μπορούν να συσσωρευτούν στους ζωντανούς οργανισμούς (Blake & Fenton 2020). Ιδιαίτερα ανησυχητικό είναι το γεγονός ότι ο χρόνος ημιζωής αρκετών από αυτές τις πιθανώς καρκινογόνες ουσίες αγγίζει τα 90 έτη (Kucharzyk et al. 2017). Σύμφωνα με μελέτες έχουν ταυτοποιηθεί χιλιάδες τέτοιες τεχνητές ουσίες στη φύση και το 90% των Αμερικανών εκτιμάται ότι έχει εκτεθεί και φέρει στην κυκλοφορία του αίματος κάποια από αυτές ενώ είναι δύσκολη η σε βάθος εξέταση της πραγματικής επίδρασής τους στον ανθρώπινο οργανισμό λόγω της μη ύπαρξης ικανού αριθμού ατόμων που δεν έχουν εκτεθεί προς σύγκριση (Clark & Dick 2021, Thomson et al. 2024). Η ανησυχία είναι τέτοια που αρμόδιες αρχές σε όλο τον

κόσμο όπως η Αμερικανική EPA (Environmental protection agency) έχει ήδη θέσει αυστηρά προτεινόμενα όρια για τα PFASs στο πόσιμο νερό και αφορά ουσίες όπως το PFOA (Perfluorooctanoic acid), PFOS (perfluorooctane sulfonic acid), PFNA (perfluorononanoic acid), PFBS (perfluorobutane sulfonic acid) κ.α. . Μάλιστα για τα PFOA & PFOS έχει μειώσει το όριο από τα 70ppt συνδυαστικά στα 4ppt έκαστο. Η κύρια πηγή ανησυχίας είναι τα PFAS με μεγάλο μήκος αλυσίδας ενώ νεοσυντιθέμενα με μικρότερο μήκος αλυσίδας προκρίνονται ως πιο ασφαλή για χρήση και αντικατάσταση των πρώτων (Buck et al. 2011).

Ιστορικά τα PFAs ξεκίνησαν να κεντρίζουν αρνητικά το ενδιαφέρον του κοινού στα τέλη της δεκαετίας του 1990 όταν ξεκίνησαν να δημοσιεύονται επιστημονικές αναφορές σχετικά με δυο PFAs, του υπερφθοροκτανοϊκού οξέος (PFOA) και του υπερφθοροκτάνιο-σουλφονικού οξέος (PFOS). Έκτοτε η έρευνα και τα μέτρα διαχείρισης έχουν επεκταθεί από αυτές τις δυο ουσίες σε ένα ευρύ φάσμα των PFAs (OECD, 2021). Οι πρώτες αναφορές χρησιμοποιούσαν διάφορους ορισμούς μεταξύ των οποίων οι υπερφθοριωμένες οργανικές ενώσεις και οι υπερφθοροχημικές επιφανειοδραστικές ενώσεις ώσπου το 2011 οι Buck et al. σε μία ιστορική αναφορά προσδιόρισαν τα PFAs δίνοντας έναν πρώτο ξεκάθαρο ορισμό της χημικής τους δομής προτείνοντας ονόματα και ακρώνυμα για πάνω από 200 PFAs και κατατάσσοντας τα τελευταία σε 42 ομάδες και υποομάδες. Σε αυτή την αναφορά τα PFASs προσδιορίστηκαν ως «φθοριωμένες αλειφατικές ενώσεις που περιέχουν ένα ή περισσότερα άτομα C στα οποία όλα τα άτομα H έχουν αντικατασταθεί από άτομα F με τέτοιο τρόπο ώστε να περιέχουν την υπερφθοροαλκυλ ομάδα $C_nF_{2n+1}-$ (περιέχουν δηλαδή τουλάχιστον μία ομάδα $-CF_3$) (σχήμα 1). Βασικό σημείο σε αυτή την προσπάθεια ταξινόμησης των PFAS υπήρξε ο διαχωρισμός των ουσιών αυτών σε πολυμερή και μη-πολυμερή (Buck et al. 2011). Παραδείγματα αυτού του συστήματος ταξινόμησης που προέκυψε από τη συγκεκριμένη μελέτη δίδονται αυτούσια στον **πίνακα 1** συνοδευόμενα από στοιχεία που αφορούν τη χρήση τους στη βιομηχανία.



Σχήμα 1. Τα PFASs όπως ορίστηκαν και χωρίστηκαν σε ομάδες και υποομάδες από τους Buck et al. 2011 (OECD 2013)

	Ταξινόμηση και χημική δομή	C _n F _{2n+1} R, όπου R =	Παραδείγματα	Χρήσεις
Υπερφθοροαλκυλ- - οξέα (PFAAs)	Υπερφθοροαλκυλ- καρβοξυλικά οξέα (PFCAs)	-COOH	PFOA, C ₇ F ₁₅ COOH	Επιφανειοδραστικά
	Υπερφθοροαλκυλ- καρβοξυλικά (PFCAs)	-COO-	PFOA, C ₇ F ₁₅ COO-	
	Υπερφθοροαλκανι- ο-σουλφορικά οξέα (PFSAs)	-SO ₃ H	PFOS, C ₈ F ₁₇ SO ₃ H PFBS, C ₄ F ₉ SO ₃ H	

	Υπερφθοροαλκανι ο – σουλφονικά (PFSAs)	-SO ₃	PFOS, C ₈ F ₁₇ SO ₃ PFBS, C ₄ F ₉ SO ₃	
	Υπερφθοροαλκανι ο σουλφινικά οξέα (PFSIAs)	-SO ₂ H	PFOSI, C ₈ F ₁₇ SO ₂ H	
	Υπερφθοροαλκυλ- φοσφονικά οξέα (PFPAAs)	-P(-O)(OH) ₂	C8-PFPA, C ₈ F ₁₇ P(- O)(OH) ₂	Επιφανειοδραστικά
	Υπερφθοροαλκυλο φωσφινικά οξέα (PFPIAs)	-P(- O)(OH)(C _m F _{2m+1})	C8/C8-PFPIA, C ₈ F ₁₇ P(- O)(OH)(C ₈ F ₁₇)	
PASFs		-SO ₂ F	POSF, C ₈ F ₁₇ SO ₂ F	Πρώτη ύλη επιφανειοδραστικών και προστατευτικών προϊόντων επιφάνειας
			PBSF, C ₄ F ₉ SO ₂ F	
FASAs		-SO ₂ NH ₂	FOSA, C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH ₂	
PAFs		-COF	POF, C ₇ F ₁₅ COF	Πρώτη ύλη για τη σύνθεση PFOA
PFAIs		-I	PFHxI, C ₆ F ₁₃ I	Πρώτη ύλη επιφανειοδραστικών και προστατευτικών προϊόντων επιφάνειας

Πίνακας 1. (Buck 2011). Παραδείγματα μη πολυμερών υπερφθοροαλκυλ- ουσιών στα οποία όλα τα άτομα Η σε όλα τα άτομα C έχουν αντικατασταθεί από F.

Επί του παρόντος υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη σύσταση κανονισμών από την παγκόσμια επιστημονική κοινότητα (OECD 2021). Το 2018 ο OECD εξέδωσε έναν

ανανεωμένο κατάλογο για τα PFAS που είναι πιθανό να υπάρχουν σε εμπορικά προϊόντα. Πρόκειται για ένα σύνολο πάνω από 4730 ενώσεις στις οποίες έχει αντιστοιχηθεί μοναδικός αριθμός CAS (Chemical Abstracts Service) μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται ουσίες με πλήρως φθοριωμένα άτομα άνθρακα οι οποίες όμως δεν μπορούσαν να κατηγοριοποιηθούν ως PFAS σύμφωνα με τον προηγούμενο ορισμό των Buck et al. (2011) λόγω της έλλειψης ομάδας $-CF_3$ στη μοριακή δομή τους. Περιληπτικά ο νέος ορισμός που δόθηκε για τα PFAS είναι ότι πρόκειται για μία ομάδα φθοριωμένων ενώσεων που διαθέτουν τουλάχιστον ένα πλήρως φθοριωμένο μεθύλιο ($-CF_3$) ή μεθυλένιο ($-CF_2-$) χωρίς τα τελευταία να διαθέτουν άτομο H/Cl/Br/I προσκολλημένο σε αυτά. Σκοπός αυτής της αναθεώρησης ήταν να αποδοθεί ένας γενικός ορισμός για τη χημική δομή των PFAS που να είναι τόσο συνεκτικός όσο και επαρκής ώστε να περιγράψει αυτή την ετερογενή ομάδα ουσιών με ξεκάθαρο τρόπο που να γίνεται κατανοητός ακόμη και από μη εξειδικευμένα άτομα. Ο γενικός αυτός ορισμός μπορεί να ομαδοποιεί χημικές ουσίες με βάση χαρακτηριστικά της χημικής δομής τους, δεν τις διαχωρίζει όμως ως επικίνδυνες ή ακίνδυνες για χρήση καθώς παρουσιάζονται διαφορές στις φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες καθεμίας από αυτές (OECD 2021). Αναλυτικές λεπτομέρειες δίδονται στον **πίνακα 2**.

Ο προσδιορισμός των PFASs τα προηγούμενα χρόνια στηρίχθηκε κυρίως σε τεχνικές χρωματογραφίας συνδυασμένες με φασματομετρία μάζας. Για παράδειγμα η επίσημη αναλυτική μέθοδος 537.1 του EPA περιλαμβάνει εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE) για αρχική συμπύκνωση του δείγματος και έπειτα για την ποσοτική ανάλυση του δείγματος προτείνει τη χρήση υγρής χρωματογραφίας σε συνδυασμό με φασματογραφία μάζας (LC-MS/MS). Το όριο ανίχνευσης 18 διαφορετικών PFAS με τη χρήση αυτής της διάταξης είναι στο εύρος 0,71-2,8 ppt (Menger et al. 2021, Araujo et al. 2022).

Με την πάροδο των ετών έχουν καταχωρηθεί περισσότερες από 9000 PFAS ενώσεις (Hammel et al. 2022). Πολλές από αυτές είναι τοξικές και εντοπίζονται ευρέως στο περιβάλλον και τον ανθρώπινο ορό πυροδοτώντας παγκόσμια συζήτηση για το κόστος και τα οφέλη τους (Cordner et al., 2021), τη χρησιμότητά τους και την επάρκεια της στρατηγικής για το κανονιστικό πλαίσιο για τον έλεγχο της παρουσίας τους (Hammel et al. 2022). Ο μεγάλος αριθμός των PFAS και των ενώσεων που προωθούνται ως υποκατάστατά τους (όπως π.χ. η αντικατάσταση των PFOA & PFOS από νεοφανείς ενώσεις) για τις οποίες δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία ως

προς την ασφάλειά τους, έχει απασχολήσει τόσο τις ΗΠΑ όσο και την Ε.Ε (Hammel et al. 2022).

Εντοπίζονται σε ζωντανούς οργανισμούς όπως ψάρια, πτηνά και θηλαστικά (Giesy & Kannan 2002) όπου και βιοσυσσωρεύονται (Kelly et al. 2009, Fernandez et al. 2023). Πολλές μελέτες υποστηρίζουν ότι τα PFAS δρουν σαν αναπαραγωγικές και αναπτυξιακές τοξίνες, διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα είναι πιθανώς καρκινογόνα και συσσωρεύονται μακροπρόθεσμα στους ζωντανούς οργανισμούς (Ding & Peijnenburg 2013, Gorrochategui et al. 2014). Τα κανονιστικά όρια που έχουν καθοριστεί περιλαμβάνουν τα C4–C7 PFASs σε ένα εύρος 300–7,000 ng/L (Wilhelm et al. 2010, Fernandez et al. 2023). Συνεπώς οι βιομηχανίες στρέφονται στην παραγωγή και χρήση μικρότερων PFASs (Wang et al. 2014). Η έκθεση μέσω του υδροφόρου ορίζοντα έχει συνδεθεί με καρκίνο των νεφρών και των όρχεων, εγκελωματική κολίτιδα, προβληματική εγκυμοσύνη και προβλήματα γονιμότητας, ασθένειες σχετιζόμενες με βλάβες στο ήπαρ, δυσλειτουργίες του θυρεοειδούς αδένος και αυξημένα επίπεδα χοληστερόλης στο αίμα (Cordner et al. 2021). Παράλληλα φαίνεται να υπάρχει σύνδεση και με περιστατικά ανοσοτοξικότητας σε περιπτώσεις όπως μειωμένη ανοσολογική απόκριση σε εμβολιασμό και πιθανώς αυξημένη νοσηρότητα σε ασθένειες όπως η COVID-19 (Grandjean et al. 2021). Ακόμη και η ελάχιστη έκθεση σε αυτές τις ουσίες συσχετίζεται με σοβαρές επιπλοκές στην υγεία. Ένα παράδειγμα είναι οι πολλαπλές μελέτες που συνδέουν την έκθεση βρέφους σε PFAS κατά την κύηση και του χαμηλού βάρους κατά τη γέννηση που μπορεί το επηρεάσει στη μετέπειτα ζωή του αυξάνοντας τις πιθανότητες για εμφάνιση καρδιαγγειακού νοσήματος, συχνές λοιμώξεις του αναπνευστικού, την ανάπτυξη σακχαρώδους διαβήτη στην ενήλικη ζωή καθώς και προβληματική μνήμη με την πάροδο των ετών (Cordner et al. 2021). Η παρουσία των PFOA & PFOS στο αίμα έχει συσχετιστεί με διαταραχές του θυρεοειδούς σε άτομα στις ΗΠΑ (Melzer et al. 2010). Μάλιστα γυναίκες με παρουσία PFOA στο αίμα μεγαλύτερη των 5,7ng/ml είχαν διπλάσια πιθανότητα να εμφανίσουν διαταραχή του θυρεοειδούς σε σύγκριση με γυναίκες με τιμές <4ng/ml. Ομοίως για τους άνδρες η παρουσία σε ποσότητες >7,3ng/ml διπλασίαζε τις πιθανότητες σε σχέση με άτομα που είχαν τιμές <5,2ng/mL (Bonefeld-Jørgensen et al. 2014).

Όλα τα παραπάνω έχουν και σημαντική αρνητική επίδραση στον οικονομικό τομέα. Σύμφωνα με πρόσφατες αναλύσεις των συνεπειών της έκθεσης σε PFAS στην Ευρώπη, τα ετήσια έξοδα σε ετήσια βάση που συνδέονται με τη φαρμακευτική και Ιατρική περίθαλψη για την

αντιμετώπιση των προβλημάτων που προκαλούνται υπολογίζεται σε 52-84 Δισεκατομμύρια Ευρώ (Goldenman et al. 2019). Το κόστος αυτό σε καμία περίπτωση δεν καλύπτεται από τους υπεύθυνους της ρύπανσης αλλά το επωμίζονται οι πολίτες μέσω των φόρων τους που συντηρούν τα εθνικά συστήματα υγείας. Τα έμμεσα κοινωνικά κόστη είναι εξίσου μεγάλα αν και είναι πιο δύσκολο να υπολογιστούν. Αυτά περιλαμβάνουν τις απώλειες σε μισθούς λόγω ασθένειας, το μειωμένο προσδόκιμο ζωής τη μειωμένη ποιότητα ζωής, τα υψηλά επίπεδα stress, άγχους και κατάθλιψης, όλα απόρροια των πρωτογενών προβλημάτων υγείας που προκαλούνται από την έκθεση σε PFAS (Cordner et al. 2021). Ένα άλλο κεφάλαιο είναι τα κόστη που βαρύνουν τους φορολογούμενους και τους κρατικούς οργανισμούς και έχουν να κάνουν με τους προληπτικούς ελέγχους πληθυσμών που έχουν εκτεθεί σε PFAS καθώς και τη χρηματοδότηση ερευνητικών προγραμμάτων με σκοπό τη μελέτη της τοξικότητας των PFAS ή και το επίπεδο της έκθεσης ενός πληθυσμού σε αυτά. Ιδανικά μελέτες τέτοιου είδους θα έπρεπε να διενεργούνται από τους παραγωγούς των ουσιών αυτών προτού αυτές εισέλθουν στην αγορά και τη βιομηχανία (Cordner et al. 2021).

Επιμέρους διαχωρισμός	Μοριακή δομή προς εξέταση	Χαρακτηριστικά
Φθοριωμένη ανθρακική αλυσίδα (A)	Αλκυλ- ή Αλκυλεθέρας	Εξετάζεται εάν στη φθοριωμένη ανθρακική αλυσίδα παρεμβάλλονται δεσμοί με Ο ή όχι Π.χ. $-C_nF_{2n}-$ ή $-C_nF_{2n}-O-C_mF_{2m}-$
	Υπερφθορο- ή πολυφθορο-	Εξετάζεται εάν όλα τα άτομα Η στη φθοριωμένη ανθρακική αλυσίδα αντικαθίστανται από F (υπερφθορο-) ή όχι (πολυφθορο-) Πχ $H-C_2F_4-$, $Cl-C_2F_4-$, $CF_3CF_2-C_2H_4-C_2F_4-C_2H_4-$, $CF_3CF_2-CH_2-$ $CF_2-CH_2-CF_2-$, κτλ = πολυφθορο-
	Γραμμική ή κυκλική ή διακλάδωση	Εξετάζεται εάν η φθοριωμένη ανθρακική αλυσίδα είναι γραμμική, διακλαδισμένη ή κυκλική

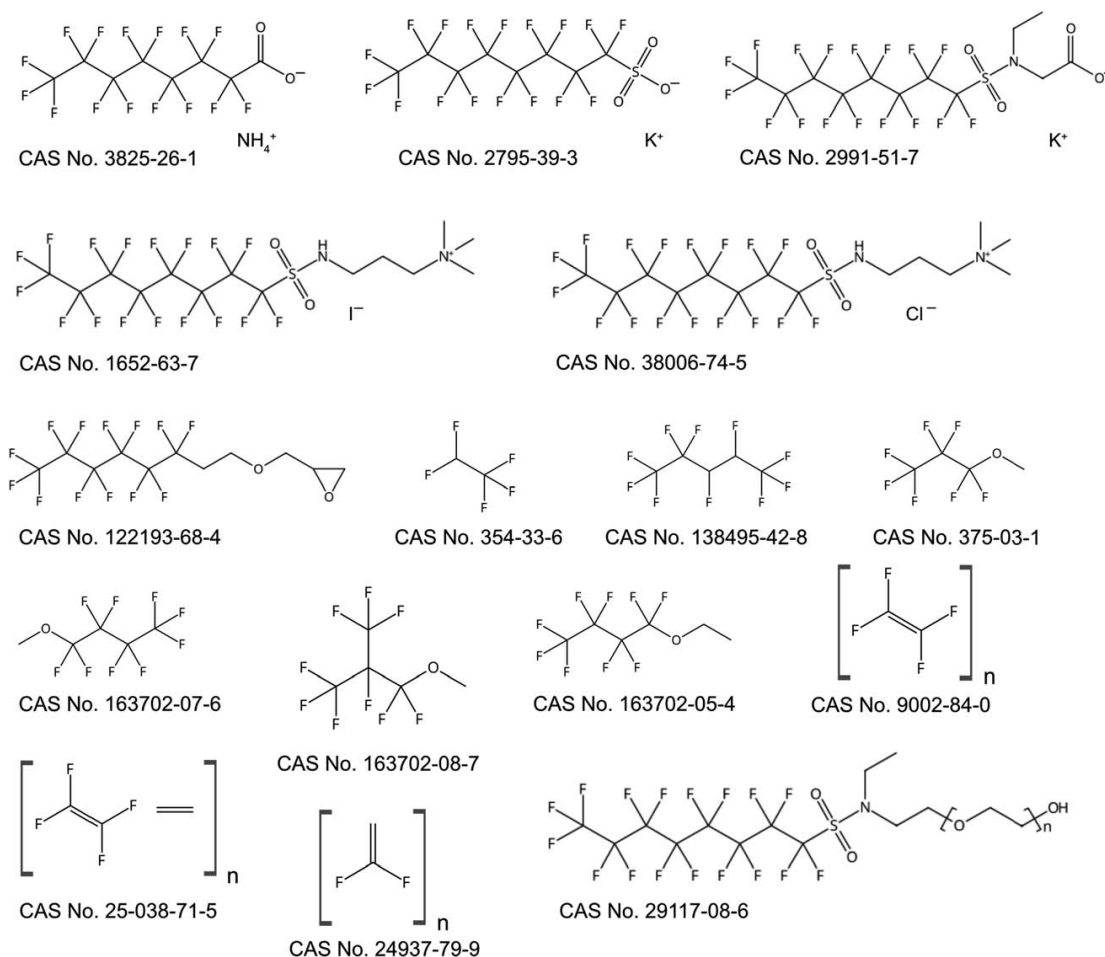
		$\text{Πχ} -\text{C}_6\text{F}_{13}$ ή $-\text{C}_3\text{F}_6\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ ή $-\text{κυκλο}(\text{C}_6\text{F}_{12})$
	Κορεσμένη ή ακόρεστη	Εξετάζεται εάν υπάρχει ακόρεστος δεσμός (διπλός ή τριπλός) στη φθοριωμένη ανθρακική αλυσίδα $\text{Πχ} -\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ή $-\text{CF}=\text{CF}-$
	Πολυμερική ή μη-πολυμερική	Εξετάζεται εάν η φθοριωμένη ανθρακική αλυσίδα είναι πολυμερική ή μη πολυμερική
	Μήκος αλυσίδας της φθοριωμένης ανθρακικής αλυσίδας	Πχ. Για ουσίες με δομή υπερφθοροαλκυλεθέρα, θα προσμετρηθεί το συνολικό μήκος των δομών υπερφθοροαλκυλεθέρα συμπεριλαμβανόμενων των ατόμων C και O και θα δοθεί ως επιπλέον πληροφορία ο αριθμός των ατόμων O όπως και στη λίστα του OECD από το 2018
Λειτουργική ομάδα (B)	Τύποι και δομές των λειτουργικών ομάδων	Καθώς δεν υπάρχει ένα κοινά αποδεκτό σύστημα ταξινόμησης των λειτουργικών ομάδων προτείνεται ένα απλό σχήμα με σκοπό τον διαχωρισμό σε αντιδρώσες και αδρανείς λειτουργικές ομάδες υπό φυσικές συνθήκες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν επί παραδείγματι για το διαχωρισμό πρόδρομων μορίων PFAAs & PFAAs 1. Αδρανείς ομάδες (ή όχι ιδιαίτερα αντιδρώσες) 1.1. H, Cl, Br 1.2. N, P 1.3. COOH 1.4. SO ₃ H 1.5. PO ₃ H ₂ 2. Αντιδρώσες ομάδες

		<p>2.1. I</p> <p>2.2. SO₂H – Σουλφινικά οξέα</p> <p>2.3. PO₂H</p> <p>2.4. CH₂–R – πιθανώς n:1 φθοροτελομερή</p> <p>2.5. CH₂CH₂–R – πιθανώς n:2 φθοροτελομερή</p> <p>2.6. CO–R (εκτός COOH)</p> <p>2.7. SO₂–R (εκτός SO₂OH) –</p> <p>2.8. C_mH_{2m+1}, OC_mH_{2m+1}, C_mH_{2m-1}</p> <p>3. Άλλα (που ενδεχομένως προσδιοριστούν μελλοντικά)</p>
	Πολυμερική ή μη-πολυμερική	Εξετάζεται εάν η μη-φθοριωμένη λειτουργική ομάδα είναι πολυμερική ή όχι
Στοιχειομετρία μεταξύ A & B	Σύνδεση μεταξύ φθοριωμένων καρβονικών αλυσίδων με μη φθοριωμένη(-ες) καρβονική αλυσίδα ή λειτουργικές ομάδες	1:0 = χωρίς λειτουργική ομάδα
		1:1/1:2/1:3 = Μία φθοριωμένη ανθρακική αλυσίδα συνδεδεμένη με 1/2/3 λειτουργικές ομάδες
		2:1 = δυο φθοριωμένες ανθρακική αλυσίδες συνδεδεμένες με μία λειτουργική ομάδα, πχ PFPIAs

Πίνακας 2 (Πηγή: OECD 2021). Στοιχεία βασισμένα στη μοριακή δομή σε ένα σύστημα χαρακτηρισμού των PFASs.

PFAS	Αριθμός CAS	Χρήσεις
Ammonium perfluorooctanoate	3825-26-1	14
Potassium perfluorooctane sulfonate	2795-39-3	15
Potassium N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoacetate	2991-51-7	22
1-Propanaminium, 3-[[[(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadecafluorooctyl)sulfonyl]amino]-N,N,N-trimethyl-, iodide (1 : 1)	1652-63-7	17
1-Propanaminium, 3-[[[(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluorooctyl)sulfonyl]amino]-N,N,N-trimethyl-, chloride	38006-74-5	21
Oxirane, 2-[[[(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)oxy]methyl]-	122193-68-4	10
1H-Pentafluoroethane	354-33-6	10
Pentane, 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoro-	138495-42-8	12
Methyl perfluoropropyl ether	375-03-1	14
Methyl perfluorobutyl ether	163702-07-6	17
Methyl perfluoroisobutyl ether	163702-08-7	17
Ethyl perfluorobutyl ether	163702-05-4	13
Poly(oxy-1,2-ethanediyl), a-[2-[ethyl[(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadecafluorooctyl)sulfonyl]amino]ethyl]-u-hydroxy-	29117-08-6	11
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	9002-84-0	37
Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)	24937-79-9	17
Ethylene tetrafluoroethylene copolymer (ETFE)	25038-71-5	10

Πίνακας 3 (Πηγή: Glugge et al., 2020). PFAS με περισσότερες από 10 επιβεβαιωμένες χρήσεις. Οι καταχωρήσεις βασίζονται σε χρήσεις και αναφορές σε πατέντες. Οι χημικές δομές δίνονται στο σχήμα 2.



Σχήμα 2. Χημικές δομές και αριθμοί CAS από PFASs με παρουσία σε τουλάχιστον 10 εμπορικά προϊόντα. (Glugge et al., 2020)

Είναι άξιο αναφοράς το γεγονός ότι υπάρχουν καταγεγραμμένες περιπτώσεις όπου κατά τη βιομηχανική παραγωγή ενός προϊόντος εισέρχεται σε αυτό από εξωγενή πηγή ποσότητα PFASs χωρίς αυτό να προβλέπεται από τις προδιαγραφές της κατασκευής του (Curtzwiler et al., 2021). Επιπλέον είναι πολλές οι περιπτώσεις όπου ένα προϊόν περιέχει περισσότερους από έναν τύπο PFAS. Οι Dewarriya et al. το 2023 σε μια προσπάθεια να εντοπίσουν στη διεθνή επιστημονική βιβλιογραφία στοιχεία για την παρουσία PFAS σε κοινά καταναλωτικά προϊόντα κατέληξαν επίσης στο συμπέρασμα αυτό, ενώ μπόρεσαν να καταγράψουν εκτός από τον αριθμό των προϊόντων για κάθε κατηγορία, συνδυαστικά τον αριθμό των PFAS που

χρησιμοποιούνται καθώς και ένα εύρος τιμών για τη σύσταση των προϊόντων αυτών σε PFAS.

Τα αποτελέσματα αυτής της ομάδας παρατίθενται συγκεντρωμένα στον πίνακα 4.

	Αριθμός προϊόντων	Πλήθος PFAS	Συγκέντρωση PFAS (ppm)		
			Μέση	Μέγιστη	Ελάχιστη
Συσκευασία τροφών κατοικιδίων ζώων	3	10	2,42	5,63	0,21
Ζιζανιοκτόνα	7	2	12,36	19,2	3,92
Κατασκευαστικά υλικά	62	20	79,18	4300,28	0,0001
Ηλεκτρονικά προϊόντα	25	18	0,0023	0,03	0,0001
Προϊόντα υγιεινής	9	9	0,66	2,9	0,0009
Καλλυντικά	75	50	58,21	2455,08	0,0020
Λιπαντικά και έλαια	5	33	121,05	396	0,0020
Χρωστικές ύλες	20	16	6,25	75,67	0,0020
Αφροί πυρόσβεσης	39	21	488,51	11031,3	0,11
Πλαστικά	32	22	0,19	2,61	0,0001
Οικιακά χημικά	122	30	208,08	3490,6	0,0005
Κηροί και γυαλιστικά	52	24	21,85	423,4	0,002
Υλικά συσκευασίας τροφίμων	190	41	0,512	25,2	0,0001
Υφαντουργία	381	72	2,48	295,2	0,0001
Παράγοντες επεξεργασίας ύφανσης	12	13	302,92	1370	2,92

Πίνακας 4 (Πηγή: Dewapriya et al. 2023). Κατηγορίες καταναλωτικών προϊόντων, αριθμητική παρουσία PFAS και μέσες συγκεντρώσεις (ppm) PFAS σε κάθε κατηγορία

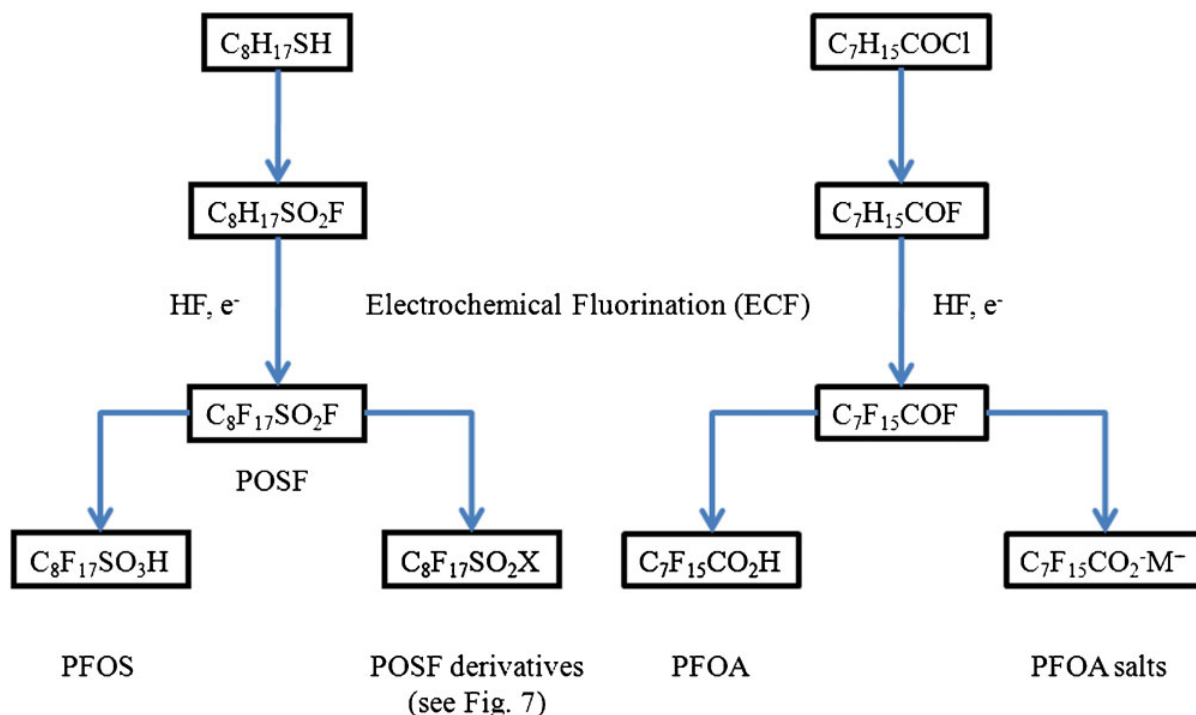
1.2. Παραδείγματα σύνθεσης PFAS

1.2.1. Ηλεκτροχημική φθορίωση

Η ηλεκτροχημική φθορίωση (Electrochemical Fluorination – ECF) είναι μία μέθοδος κατά την οποία μια οργανική ουσία (λ.χ. octane sulfonyl fluoride [OSF], $C_8H_{17}SO_2F$) ηλεκτρολύεται σε άνυδρο HF και κατ' επέκτασιν στην αντικατάσταση όλων των ατόμων H από άτομα F (Buck et al. 2011). Σε αυτή τη μέθοδο παρατηρείται η σύνθεση μείγματος ευθύγραμμων και διακλαδισμένων υπερφθοριωμένων ισομερών και ομολόγων της πρώτης ύλης. Η αναλογία ευθύγραμμων/διακλαδισμένων υπερφθοριωμένων ανθρακικών αλυσίδων που συντίθενται με τη διαδικασία της ECF ποικίλει ανάλογα με το βαθμό ελέγχου της διαδικασίας και είναι κατά προσέγγιση 70-80% ευθύγραμμη και 20-30% διακλαδισμένη στην περίπτωση της σύνθεσης των PFOS & PFOA (Buck et al. 2011). Η ECF της $C_8H_{17}SO_2F$ δίνει 1) υπερφθοροοκτανου-σουλφονυλφθόριο (POSF, $C_8F_{17}SO_2F$), που είναι η κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή PFOS, 2) σειρά άλλων ενώσεων όπως σουλφοναμίδες, σουλφοναμιδο-αλκοόλες και σουλφοναμιδο-ακρυλικά μονομερή και 3) μια ομάδα επιφανειοδραστικών παραγόντων και πολυμερών (Lehmle et al. 2005). Ομοίως, η ECF του οκτανουλφθορίου, $C_7H_{15}COF$, είναι ιστορικά η κύρια διαδικασία σύνθεσης του υπερφθοροοκτανουλφθορίου το οποίο συνεχίζει την πορεία του στη διαδικασία και αντιδρά παράγοντας PFOA και άλατα αυτού (Buck et al. 2011). Η εταιρεία 3M είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός σε παγκόσμια κλίμακα που με τη χρήση της ECF έχει παράξει 6-, 8-, και 10-carbon perfluoroalkane sulfonyl παράγωγα. Το 2001 η 3M σταμάτησε την παραγωγή αυτών των ουσιών καθώς και του PFOA. Άλλες εταιρείες συνέχισαν την παραγωγή αυτών των ουσιών με χρήση της τεχνικής ECF, ενώ η 3M έχει στραφεί στην παραγωγή εναλλακτικών προϊόντων με χρήση και πάλι της ECF βασιζόμενη πλέον στο υπερφθοροβουτάνιο αντί του υπερφθοροοκτανίου (Buck et al. 2011).

a Perfluorooctane sulfonyl derivatives

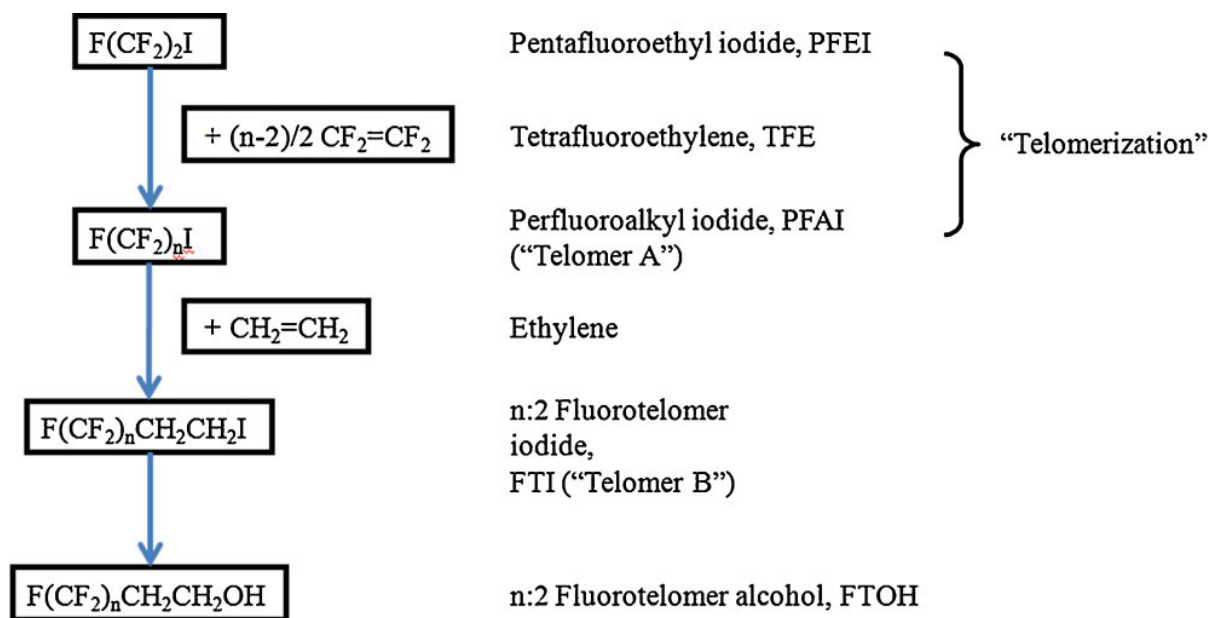
b Perfluorooctanoyl derivatives



Σχήμα 3 (Πηγή: Buck et al., 2011). Στάδια της διαδικασίας παραγωγής PFAS με τη μέθοδο της Ηλεκτροχημικής φθορίωσης.

1.2.2. Τελομερισμός

Ο τελομερισμός είναι μια εξίσου σημαντική τεχνική σύνθεσης υπερφθοροαλκυλ- ουσιών όπου ένα PFAI (Perfluoroalkyl Iodide - $C_mF_{2m+1}I$) ή πιο συχνά ένα PFEI (Pentafluoroethyl Iodide – C_2F_5I) αντιδρά με ένα τετραφθοροεθυλένιο (TFE – $CF_2=CF_2$) και παράγεται ένα μείγμα υπερφθοροαλκυλφθοριούχων με μεγαλύτερες υπερφθοριωμένες αλυσίδες $C_mF_{2m+1}(CF_2CF_2)_nI$ (Τελομερές Α). Το μείγμα αυτό συνήθως συνεχίζει να αντιδρά στη 2^η φάση της διαδικασίας όπου εισάγεται αιθυλένιο στο σύστημα για να δώσει $C_mF_{2m+1}(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2I$ (Τελομερές Β). Η πιο συνήθης βιομηχανική διαδικασία τελομερισμού χρησιμοποιεί PFEI & TFE (Buck et al. 2011).



Σχήμα 4 (Πηγή: Buck et al., 2011). Στάδια της διαδικασίας παραγωγής PFAS με τη μέθοδο του Τελομερισμού.

2. Μέθοδοι προσδιορισμού

2.1. Χρωματογραφία

Από την εποχή που συντέθηκαν για πρώτη φορά τα PFAS έως σήμερα οι τεχνολογικές εξελίξεις και οι συνέπειες αυτών στις επιστημονικές μεθόδους προσδιορισμού υπήρξαν ραγδαίες. Παρόλα αυτά όμως μέχρι και σήμερα οι μέθοδοι αναφοράς για τον προσδιορισμό των PFAS έχουν σαν βάση τους τεχνικές χρωματογραφίας συνδυασμένες με μεθόδους φασματομετρία μάζας (GC-MS, LC-MS, και HPLC/UHPLC-MS/MS) (Trojanowicz & Koc, 2013). Το 2009 ο Αμερικανικός οργανισμός EPA (Environmental Protection Agency) κοινοποίησε την επίσημα αποδεκτή αναλυτική μέθοδο προσδιορισμού #537 η οποία συνδύαζε την υγρή χρωματογραφία με φασματομετρία μάζας σε διάταξη LC-MS/MS για την ανάλυση 14 διαφορετικών PFASs συμπεριλαμβανομένων των PFOA και PFOS στο πόσιμο νερό. Τον Νοέμβριο του 2019, ο EPA προχώρησε σε αλλαγές παρουσιάζοντας την αναβαθμισμένη μέθοδο # 533 με την οποία δινόταν έμφαση στον προσδιορισμό PFASs με μικρότερο μήκος αλυσίδας. Η μέθοδος #533 προτείνει τη χρήση τεχνικών εκχύλισης στερεής φάσης με ιοντοανταλλαγή ισοτόπων (isotope Dilution Anion Exchange Solid Phase Extraction) σε συνδυασμό με φασματογράφο MS/MS σε λειτουργία MRM (Multiple Reaction Monitoring) ώστε να βελτιωθεί η ποιότητα των δεδομένων προς συλλογή και η ειδικότητα της ανάλυσης. Έτσι με αυτή τη μεθοδολογία έγινε εφικτός ο προσδιορισμός 29 διαφορετικών PFASs στο πόσιμο νερό (Ryu et al. 2021).

Παρά όμως το γεγονός ότι οι χρωματογραφικές τεχνικές σε συνδυασμό με μεθόδους MS μας προσφέρουν τις πλέον ακριβείς και ευαίσθητες μετρήσεις των PFASs, είναι ολοένα και πιο σημαντική η ανάγκη να αναπτυχθούν τεχνικές προσδιορισμού και ποσοτικοποίησης των PFASs σε πραγματικό χρόνο και μάλιστα στον τόπο της δειγματοληψίας. Οι τεχνικές LC και GC απαιτούν ακριβά και εξειδικευμένα αναλυτικά όργανα ενώ είναι και χρονοβόρες (Fang et al., 2017). Ο αυξημένος χρόνος οφείλεται μερικώς και στο γεγονός ότι απαιτείται προετοιμασία των δειγμάτων πριν την εισαγωγή τους στην αναλυτική διάταξη. Για παράδειγμα συχνά μπορεί να γίνει διενέργεια τεχνικών εκχύλισης όπως η εκχύλιση στερεής φάσης (Solid Phase extraction – SPE), η εκχύλιση υγρού-υγρού (Liquid-Liquid extraction – LLE), η

μικροεκχύλιση στερεής φάσης (Solid Phase Micro extraction (SPME) ή διαχέουσα εκχύλιση υγρού-υγρού (Dispersive liquid-liquid micro extraction – DLLME) με στόχο την ενίσχυση της εκλεκτικότητας, της ευαισθησίας και του καθαρισμού του αναλύτη-στόχου (Al amin et al. 2020).

2.1.1. Υγρή Χρωματογραφία (LC)

Στο παρελθόν η σύζευξη στήλης HPLC με ανιχνευτή UV αποτελούσε κοινή διάταξη για τον προσδιορισμό PFAS με μακριά ($C>8$) και μικρή ($C<8$) αλυσίδα (π.χ. για τον προσδιορισμό PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA and PFDA) σε δείγματα προερχόμενα από ήπαρ αρουραίου με χρήση φθορισμού μέσω της ουσίας BrAMC (3-bromo-acetyl-7-methoxycoumarin) (Ohya et al., 1998). Έπειτα όμως με την εισαγωγή της διάταξης LC-MS/MS έγινε εφικτός ο προσδιορισμός σε επίπεδο ίχνους για τις ουσίες PFOA, PFOS και PFHxS όπως παρουσιάστηκε από τους Hansen et al. (2001). Για το σκοπό αυτό απαιτούνταν αρχικά ομογενοποίηση του δείγματος και εξαγωγή με εκχύλιση υγρής φάσης (LPE) και το αποτέλεσμα ήταν ο προσδιορισμός των PFAS σε ένα εύρος 2ng/g – 8,5 ng/g (ppb) στο ήπαρ και 1 ng/g – 2 ng/g (ppb) σε ορό αίματος.

Έκτοτε υπήρξαν βελτιώσεις που περιλαμβάνουν α) τη χρήση διαφόρων ισοτόπων ως εσωτερικά πρότυπα κατά την ποσοτική ανάλυση με επακόλουθο την αυξημένη ακρίβεια και β) την εισαγωγή διαδικασιών προετοιμασίας των δειγμάτων προς ανάλυση με σκοπό τη βελτιωμένη εκλεκτικότητα και ευαισθησία της ανάλυσης των ενώσεων-στόχων σε μεγάλο εύρος υποστρωμάτων (Taniyasu et al., 2005; Verreault et al., 2005).

2.1.1.1. Ανάλυση PFAS σε στερεά υποστρώματα

Κατά κανόνα όταν συλλέγονται στερεά δείγματα θα πρέπει πρώτα αυτά να ξηραίνονται, να κοσκινίζονται (σε περίπτωση που πρόκειται για χώμα, άμμο ή ιζήματα), να ομογενοποιούνται κι έπειτα ακολουθεί η εκχύλιση και η συμπύκνωση πριν την ανάλυση με διάταξη HPLC-MS.

Επιπλέον απαιτείται η εφαρμογή μεθόδων προετοιμασίας ώστε να εξαλειφθεί ο αναλυτικός θόρυβος και να μεγιστοποιηθεί το ποσοστό ανάκτησης του αναλύτη στόχου. Οι Higgins et al. (2005) έκαναν επιτυχώς χρήση διάταξης LC-MS/MS για τον προσδιορισμό 12 PFAS σε ίζημα και οικιακά απόβλητα σε αναλυτικό εύρος 0,04–0,246 ng/g (ppb) και 0,7–2,2 ng/g (ppb) αντίστοιχα. Οι αναλύτες εκχυλίστηκαν με εκχύλιση υγρού-υγρού (SLE) σε συνδυασμό με υπέρηχους σε μείγμα 9:1 Μεθανόλη:Νερό και 0,1% οξικό οξύ. Τα εκχυλίσματα καθαρίστηκαν περαιτέρω με εκχύλιση στερεής φάσης (SPE). Εναλλακτικά οι Bao et al. (2010) συνδύασαν διάταξη HPLC-MS/MS με αρνητικό ιοντισμό με ηλεκτροψεκασμό (-ESI) για την ανάλυση 8 PFAS σε ιζήματα ποταμών. Τα δείγματα εκχυλίστηκαν με διάλυμα TBAHS (tetrabutylammonium hydrogensulfate) και ανθρακικού νατρίου σε αναλογία 1:5. Οι συγκεντρώσεις μετρήθηκαν στο εύρος 0,09 ng/g – 3,6 ng/g (ppb) και το ποσοστό ανάκτησης άγγιξε το 108%. Οι Li et al. (2017) χρησιμοποίησαν διάταξη UPLC/ESI-MS/MS για τον προσδιορισμό PFAS σε ιζήματα που συνέλεξαν από λίμνες. Η εξαγωγή των PFAS από το ξηρό ίζημα έγινε με εφαρμογή υπερήχων σε διάλυμα μεθανόλης σε μια συνολική συγκέντρωση PFAS από 0,61 ng/g έως 26 ng/g (ppb). Επιπλέον η ομάδα προχώρησε σε εμβολιασμό δειγμάτων με ποσοστά ανάκτησης 88%-102% χωρίς να εντοπίσουν παρεμβολές μήτρας, γεγονός που απέδειξε την εγκυρότητα και την αποδοχή της μεθόδου. Οι Wang et al. επίσης περιέγραψαν σε εργασία τους το 2015 μια μέθοδο προσδιορισμού PFOS & PFOA σε ίζημα αποβλήτων. Οι δύο αυτές ενώσεις εκλούστηκαν από μεγάλο όγκο δείγματος με διάλυμα 9:1 μεθανόλη : οξικό οξύ με έκλουση στερεής φάσης (SPE). Οι μετρήσεις έγιναν με διάταξη HPLC-MS/MS και ήταν μεταξύ 0,62 ng/g και 2,65 ng/g (ppb). Σε άλλη εργασία οι Yu et al. (2009) εντόπισαν PFOA & PFOS σε δείγματα λυματολάσπης. Οι ενώσεις στόχοι συλλέχθηκαν από δυο διαφορετικές μονάδες διαχείρισης λυμάτων. Πριν την ανάλυση με HPLC-MS/MS τα δείγματα εκχυλίστηκαν και καθαρίστηκαν με συνδυασμό των μεθόδων SLE και σφαιριδίων πυριτίου. Με αυτό τον τρόπο η ερευνητική ομάδα κατάφερε να ενισχύσει την αποδοτικότητα της διάταξης (ποσοστά ανάκτησης 70%-84%) και να έχει μειωμένες παρεμβολές από μήτρας. Τέλος, πέρα από τα προηγούμενα έγιναν προσπάθειες εντοπισμού PFAS που σχετίζονται με προϊόντα AFFF (Aqueous film-forming foam). Σε μια τέτοια περίπτωση οι ενώσεις στόχοι εξήχθησαν με διαδοχικούς γύρους εκχύλισης από τους Munoz et al. (2018) και η ανάλυση έγινε με διάταξη UHPLC-HRMS. Παρά όμως τα ικανοποιητικά ποσοστά ανάκτησης σε κατιονικά και αμφιτεριονικά PFAS (>90%) παρατηρήθηκαν χαμηλά ποσοστά ανάκτησης (~12%) για τα ανιονικά PFAS.

2.1.1.2. Ανάλυση PFAS σε υγρό υπόστρωμα

Συγκριτικά με τα στερεά δείγματα όπου τα επίπεδα PFAS είναι σε γενικές γραμμές υψηλά (της τάξης ορισμένων ppb ή υψηλότερα), τα υγρά δείγματα συνήθως περιέχουν χαμηλά επίπεδα PFAS (συνήθως της τάξης ppt). Συνεπώς είναι απαραίτητο να δοθεί μεγαλύτερη έμφαση στη συμπίκνωση των δειγμάτων καθώς και στο επιμελή καθαρισμό των δειγμάτων ώστε να περιοριστεί το δυνατόν περισσότερο ο αναλυτικός θόρυβος. Η παρουσία PFAS είναι δεδομένη για πολλά είδη υγρού υποστρώματος όπως τα επιφανειακά ύδατα, τα υπόγεια ύδατα, το πόσιμο νερό καθώς και τα ύδατα λιμνών και θαλασσών (Al Amin et al. 2020). Νεοφανείς ενώσεις PFAS έχουν εντοπιστεί σε υδάτινους πόρους με χρήση συστήματος έγχυσης μεγάλου όγκου-υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (LVI-HPLC) από τους Backe et al. (2013), με τη βοήθεια της μεθόδου μικροεκχύλισης υγρού-υγρού (μ-LLE). Τα PFAS προσδιορίστηκαν σε ένα εύρος 0,71 ng/L (ppt) έως 67 ng/L (ppt). Μάλιστα όταν συνδυάστηκαν μέθοδοι προετοιμασίας των δειγμάτων όπως φιλτράρισμα και φυγοκέντρηση κατέστη εφικτή η αναγνώριση 40 PFAS σε δείγματα υπόγειων υδάτων επηρεασμένων από AFFF με χρήση φασματομετρίας μάζας υψηλής ανάλυσης με φασματομετρία με αναλυτή χρόνου-πτήσης (διάταξη QTOF-MS) (Barzen-Hanson et al., 2017). Οι Barzen-Hanson & Field (2015) εντόπισαν PFAS πολύ μικρής αλυσίδας (C_2-C_3) με διάταξη LC-QTOF-MS σε υπόγεια ύδατα επιμολυσμένα από AFFF. Οι Shao et al. (2016) σε εργασία τους αναφέρουν ότι εντόπισαν 11 PFCA's και 4 PFSA's σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Η εξαγωγή των ενώσεων έγινε με SPE σε διάλυμα μεθανόλης:Νερό. Τα PFAS μετρήθηκαν μεταξύ 66,2 ng/L και 185 ng/L (ppt) στα επιφανειακά ύδατα και μεταξύ 44,8 ng/L και 209 ng/L (ppt) για τα υπόγεια ύδατα, και οι αναλύσεις έγιναν σε διάταξη HPLC-MS/MS. Οι Gellrich et al. (2013) ανέλυσαν 19 PFAS σε νερό βρύσης και εμφιαλωμένο νερό με διάταξη UPLC-MS/MS και πέτυχαν εξαιρετική ανάκτηση (81% - 130%) διεξάγοντας την εκχύλιση με στήλες SPE-Strata X-AW και παράλληλη εφαρμογή υπερήχων σε διάλυμα 1:1 μεθανόλης:Νερού. Ομοίως η ομάδα των Janda et al. (2019) αναγνώρισε μικρού μεγέθους PFAS (C_2-C_8) σε δείγματα από επιφανειακά ύδατα και νερό βρύσης κάνοντας εκχύλιση με SPE σε OASIS WAX και Strata X-AW στήλες, σε διαφορετικό όμως pH (3-5) και πέτυχε αντίστοιχα ποσοστά ανάκτησης (83%–107%).

Οι Castiglioni et al. (2015) εφάρμοσαν διπλή διάταξη για φιλτράρισμα με μεμβράνες κυτταρίνης και φίλτρα μικροϊνών υάλου GF/A σαν μέθοδο προετοιμασίας πριν την εκχύλιση με SPE σε στήλες OASIS HLB. Οι (Wang et al. (2018b) επίσης με εκχύλιση με SPE σε στήλες OASIS PRiME HLB απομόνωσαν PFCAs, PFSAς και υπερφθοροαιθέρες επιτυγχάνοντας στη μέθοδό τους LOD σε εύρος μεταξύ 0,48 ng/L και 1,68 ng/L (ppt) με ανάλυση σε διάταξη UHPLC/(-) ESI-MS/MS. Στη μέθοδο αυτή πλεονεκτήματα ήταν η μικρή ποσότητα δείγματος που χρειάστηκε, τα καλύτερα ποσοστά ανάκτησης (78,54% - 112,61%), η υψηλότερη ευαισθησία και η απουσία αξιοσημείωτου θορύβου μήτρας. Η ίδια ομάδα με τη μέθοδο DLLME (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction) προχώρησε σε εκχύλιση διάφορων τύπων PFAS από δείγματα νερού βρύσης, ποταμών καθώς και από δείγματα ούρων. Η εκχύλιση με αυτή τη μέθοδο γίνεται λόγω των αλληλεπιδράσεων F-F όπου χρησιμοποιείται σαν διαλύτης υπερφθορο-τερτ-βουτανόλη και σαν διαλύτης διάχυσης προτιμάται το ακετονιτρίλιο λόγω της μη-αναμειξιμότητας και αναμειξιμότητας αντίστοιχα. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζεται ως εξαιρετικά απλή, συμφέρουσα οικονομικά και σύντομη επιτυγχάνοντας παράλληλα ικανοποιητικό εύρος ανάκτησης (80,6% - 121%) για μέτριου και μεγάλου μεγέθους αλυσίδας PFAS. Παρόλα αυτά δεν είναι κατάλληλη για μικρού μεγέθους PFAS όπου η ανάκτηση είναι σε χαμηλά επίπεδα (17%-57%). Ομοίως η ομάδα των Cai et al. (2012) εντόπισε μεγάλο αριθμό PFAS όπως PFCAs, PFSAς και FOSA σε δείγματα χιονιού και νερού από λίμνες και ακτές.

Το 2015 οι Liu et al. περιέγραψαν σε εργασία τους τη χρήση διάταξης HPLC σε σύνδεση με σύστημα uHRMS (ultrahigh resolution orbit rap mass spectrometry) για τον προσδιορισμό PFAS μεγέθους αλυσίδας C₅-C₁₇. Τα δείγματα εκχυλίστηκαν από υδατικά λύματα με on-line SPE σε στήλη C18. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου προσδιορίστηκαν μεταξύ 0,005 ng/mL και 0,2 ng/mL (ppb). Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη και γρήγορη.

2.1.1.3. Ανάλυση PFAS σε τρόφιμα

Η προετοιμασία του δείγματος όταν η μήτρα είναι τρόφιμο εστιάζει στην εξαγωγή των PFAS κυρίως με τρόπο παρόμοιο με αυτόν των στερεών δειγμάτων. Τα τρόφιμα όμως ως μήτρα

έχουν ευρεία και ετερογενή μορφή όπως είναι τα ψάρια, το γάλα, τα θαλασσινά, τα έλαια (φυτικά και ζωικά), οι βρεφικές παιδικές τροφές (όπως το μητρικό γάλα) και πλήθος άλλων.

Η διάταξη LC-MS/MS χρησιμοποιήθηκε από την ομάδα των Tittlemier et al. (2007) για την ανάλυση δειγμάτων τροφίμων και επιβεβαίωσε την παρουσία PFCA's & PFSA's. Αρχικά τα δείγματα ομογενοποιήθηκαν και φυγοκεντρήθηκαν κι έπειτα ακολούθησε η εκχύλιση με SLE σε μεθανόλη όπου το όριο ανίχνευσης ήταν μεταξύ 0,5 ng/g και 6 ng/g. Οι Gosetti et al. (2010) ανέλυσαν δείγματα ωμού και μαγειρεμένου ψαριού με διάταξη UHPLC-MS/MS και έκαναν παράλληλη χρήση $^{13}\text{C}^4$ -PFOS και $^{13}\text{C}^4$ -PFOA ως εσωτερικά πρότυπα. Σε αυτή την περίπτωση προσδιορίστηκαν PFAS ακόμη και σε ποσότητες ίχνους στα ωμά δείγματα, στα μαγειρεμένα δείγματα όμως κάτι ανάλογο ήταν δύσκολο κάτι που σύμφωνα με τους συγγραφείς ενδεχομένως οφείλεται στην απελευθέρωσή τους από τη σάρκα κατά το μαγείρεμα.

Η ομάδα των Lacina et al. (2011) κατάφερε να προσδιορίσει ιοντικά και μη-ιοντικά PFAS σε δείγματα ψαριού και γάλακτος κάνοντας εκχύλιση με τη μέθοδο SPE διάχυσης με στήλη C18 ακολουθούμενη από στήλη ENVI-carb και τη μέθοδο καθαρισμού QuEChERS (Quick Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) με σκοπό τη μείωση των παρεμβολών μήτρας και την εξάλειψη επιπλέον ουσιών κατά την εκχύλιση. Τα ποσοστά ανάκτησης σε αυτή την περίπτωση ήταν εξαιρετικά υψηλά (70%-120%). Η μέθοδος QuEChERS χρησιμοποιήθηκε και από τους Hlouskova et al. (2013) σε άλλη εργασία όπου επιβεβαιώθηκε η παρουσία PFAS σε πλήθος τροφίμων από δείγματα προερχόμενα από πολλές χώρες. Τα δείγματα σε αυτή την εργασία ομογενοποιήθηκαν, πέρασαν από φίλτρο και στη συνέχεια εκχυλίστηκαν με τη μέθοδο QuEChERS. Στο μεταξύ έγινε χρήση στηλών C18 και ENVI-carb ως επιπλέον βήμα καθαρισμού δίνοντας ποσοστά ανάκτησης 73%-128%.

Οι Berger & Haukes (2005) ανέλυσαν δείγματα θαλασσινών προϊόντων από τη Νορβηγία. Για την εκχύλιση των δειγμάτων έκαναν χρήση της τεχνικής εκχύλισης ιονισμού (Ion-pair extraction – IPE) σε διάλυμα 1:1 μεθανόλη:νερό σε συνδυασμό με υπερήχους και οι ενώσεις στόχοι εντοπίστηκαν από τη διάταξη HPLC-TOF-MS (HPLC - time-of-flight - mass spectrometry). Οι Tang et al. (2014) έκαναν αναλύσεις σε φυτικά έλαια όπου εντόπισαν PFOA και PFOS. Για την προετοιμασία των δειγμάτων προχώρησαν σε εκχύλιση με εκχύλιση αντίστροφης φάσης υγρού-υγρού (RP-LLE) σε διαλύματα μεθανόλη:νερό και διχλωρομεθάνιο κάτι που σύμφωνα με την αναφορά τους λειτούργησε θετικά ενισχύοντας την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης και την ακρίβεια των προς απομόνωση αναλυτών. Σε άλλη

μέθοδο που περιγράφεται από τους Capriotti et al. (2013) προσδιορίστηκαν 12 PFAS σε δείγματα γάλακτος αγελάδας. Αρχικά τα δείγματα υπέστησαν ζύμωση σε όξινο και έπειτα σε αλκαλικό, ακολούθησε εκχύλιση σε ακετόνη με τη μέθοδο SPE και τέλος καθαρίστηκαν σε στήλη γραφίτη. Όπως αναμενόταν από τους συγγραφείς επετεύχθη πολύ καλό ποσοστό ανάκτησης (91%-105%) χωρίς θόρυβο μήτρας. Ομοίως μια άλλη μέθοδο για τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση PFAS σε μητρικό γάλα και βρεφικές τροφές περιγράφηκε από τους Lankova et al. (2013). Η εκχύλιση στερεής φάσης με διάχυση (D-SPE) συμπεριλήφθηκε στη διαδικασία ως μέθοδος εξαγωγής και συνδυάστηκε με στήλες C18 για τον καθαρισμό από περιττές ουσίες όπως λιπαρά και λιπόφιλα συστατικά. Η μέθοδος αυτή πέτυχε την ανάλυση 10 δειγμάτων/ώρα με καλή ευαισθησία στο γάλα της τάξης των 3–200 pg/mL (ppt) και στις βρεφικές τροφές 5–450 pg/g (ppt), ενώ τα ποσοστά ανάκτησης άγγιζαν το 117%.

2.1.1.4. Ανάλυση PFAS σε μήτρα βιολογικού υλικού

Το ανθρώπινο βιολογικό υλικό παρουσιάζει μεγάλη πολυπλοκότητα ως μήτρα. Συνεπώς απαιτείται προσοχή στη διαδικασία της πέψης και της εκχύλισης PFAS από δείγματα ορού, ήπατος, τρίχας ή άλλων παρόμοιων ιστών. Οι άνθρωποι μπορούν να έρθουν σε επαφή με τα PFASs μέσω της κατανάλωσης μολυσμένων τροφίμων (Ericson et al., 2008; Yuan et al., 2016), της εισπνοής μολυσμένου αέρα (Tian et al., 2016), και της πόσης μολυσμένου νερού (Banzhaf et al., 2017; Wilhelm et al., 2015). Σε μια πρώιμη αναλυτική μέθοδο για τον προσδιορισμό PFAS σε δείγματα ανθρώπινου ορού και ήπατος από τους Olsen et al. (2003) έγινε εκχύλιση με IPE και το όριο ποσοτικοποίησης LOQ στον ορό ήταν 6,1 ng/mL έως 58,3 ng/mL (ppb) και στο ήπαρ 4,5 ng/g έως 57 ng/g (ppb). Η ίδια μέθοδος συνδυασμένη με αυτοματοποιημένη εκχύλιση SPE περιγράφηκε επίσης για τον προσδιορισμό PFCAs (C₈), PFSA (C₂) και υπερφθοροσουλφοναμίδων (C₃) σε μητρικό γάλα και ανθρώπινο ορό αίματος.

Η μέθοδος εκχύλισης IPE σε διάλυμα TBAHS (tetra butyl ammonium hydrogen sulphate) και MTBE χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση PFAS από δείγματα πλάσματος, ορού και αίματος από την ομάδα των Kannan et al. (2004) οι οποίοι σε συνδυασμό με διατάξεις HPLC-MS και HPLC-MS/MS υπολόγισαν την παρουσία PFAS σε ένα εύρος από 0,5 ng/mL έως 100 ng/mL (ppb). PFAS προσδιορίστηκαν επίσης σε δείγματα ανθρώπινου αίματος από τους Karrman et

al. (2005). Στη μέθοδό τους χρησιμοποιήθηκε ηπαρίνη και ακολούθησε εκχύλιση με SPE σε διάλυμα φορμικού οξέος και εφαρμογή υπερήχων.

Αργότερα το 2017, οι Yu et al. χρησιμοποίησαν επιτυχώς μία διάταξη on-line SPE-HPLC-MS/MS για την ανάλυση PFAS σε δείγματα ανθρώπινου ορού. Οι αναλύτες στόχοι εκχυλίστηκαν από μικρού όγκου δείγματα με ένα ζεύγος στηλών SPE HySphere PICO C18-SE και XDB C18 πετυχαίνοντας έτσι καλύτερα ποσοστά ανάκτησης. Ομοίως οι Gao et al. το 2018 χρησιμοποίησαν on-line SPE στήλες τύπου Turboflow για την εκχύλιση μεγάλου αριθμού PFAS και παραγώγων αυτών από ανθρώπινο ορό με δοκιμές σε διαλύματα διαφορετικών pH.

Σε άλλη εργασία το 2017 οι Kim & Oh, εξέτασαν δείγματα ανθρώπινης τρίχας και πούδρας από ανθρώπινες τρίχες. Για το στάδιο της εκχύλισης έκαναν δοκιμές με SPE, IPE, συνδυασμό IPE και SPE καθώς και με εκχύλιση υγρού-υγρού (LLE) συνδυαστικά με στήλες ENVI-carb για περεταίρω καθαρισμό των δειγμάτων. Οι εκχυλίσεις έγιναν σε διαλύματα 1:1 μεθανόλη:ακετονιτρίλιο, TBAHS, MTBE και Ethyl Acetate και ήταν σε όλες τις περιπτώσεις επιτυχείς. Ανάμεσα σε όλες τις προαναφερόμενες μεθόδους εκχύλισης η πιο επιτυχής ήταν η SPE δίνοντας το υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης 86%-102%.

Σε μια άλλη αξιοσημείωτη προσπάθεια σχεδιάστηκε και εκτελέστηκε μία DLLME τεχνική εκχύλισης βασισμένη σε υψηλή συγγένεια φθορίου για την εξαγωγή PFAS από δείγματα ανθρώπινων ούρων. Τεχνική αυτή χρειαζόταν μικρότερο όγκο διαλύτη κατά την εκχύλιση και μείωσε σημαντικά τις επιδράσεις μήτρας λόγω της φθοροφιλίας της. Το όριο ποσοτικοποίησης LOQ ήταν σε αυτή την περίπτωση 0,6 ng/L – 8,7 ng/L, ενώ παρατηρήθηκαν υψηλότερα ποσοστά ανάκτησης για τα μεσαίου και μεγάλου μήκους αλυσίδας PFAS (της τάξης του 122%) (Wang et al. 2018b).

Τέλος, σε μία προσπάθεια να προσδιοριστούν οργανικές ενώσεις σε δείγματα πλακούντα οι Martín et al. το 2016 δημοσίευσαν μία μέθοδο όπου αρχικά ομογενοποίησαν δείγματα ιστού σε ακετονιτρίλιο με παράλληλη εφαρμογή υπερήχων, έκαναν εκχύλιση με τη βοήθεια στήλης C18 με μέθοδο D-SPE και ολοκλήρωσαν την ανάλυση με διάταξη UHPLC-MS.

2.1.1.5. Αναλύσεις σε δείγματα αέρα και σκόνης

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως οι άνθρωποι μπορεί να εκτεθούν σε PFAS μέσω του αέρα, της σκόνης και εμπορικών προϊόντων που περιέχουν PFAS. Ένα παράδειγμα είναι η παρουσία PCFAS σε χαλιά και προϊόντα περιποίησης τους. Το 2015 οι Kim et al. διερεύνησαν την πιθανότητα απελευθέρωσης PFAS από χαλιά σε συνθήκες εναλλαγής θερμοκρασίας και pH. Η Εξαγωγή των ενώσεων προς εξέταση έγινε με SPE με στήλες OASIS WAX σε διάλυμα μεθανόλης και φορμικού οξέος και η συγκέντρωση των PCFAS και PFASs προσδιορίστηκε μετά από ανάλυση σε διάταξη HPLC-MS/MS.

Σε αντιδιαστολή με τα υποστρώματα που αναφέρθηκαν νωρίτερα τα PFAS που εντοπίζονται στον αέρα μπορεί να είναι πτητικά ή να έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια σωματιδίων σκόνης γεγονός που πρέπει να ληφθεί υπόψιν κατά την προετοιμασία του δείγματος και την εκχύλιση.

Σε μελέτη τους οι Heydebreck et al. (2016) συνέλλεξαν δείγματα αέρα, σκόνης και αερομεταφερόμενων σωματιδίων με χρήση ειδικού δίσκου αφρού πολυουρεθάνης, έκαναν εκχύλιση με τη μέθοδο SPE με στήλες OASIS WAX και πρόσθεσαν ένα επιπλέον βήμα καθαρισμού με στήλες ENVI-carb και διάταξη Soxhelt. Οι Yao et al. το 2017 ανέλυσαν PFAS συλλέγοντας δείγματα αέρα μεγάλου όγκου τα οποία πέρασαν μέσα από στήλες XAD-2/PUF και εκχύλισαν σε διάλυμα μεθανόλης. Τα εκλούσματα καθαρίστηκαν περεταίρω με ENVI-carb SPE στήλες και αναλύθηκαν από φασματομέτρο μάζας ιοντισμού (SIM) ενώ η ποσοτικοποίηση έγινε με χημικό ιοντισμό (PCI- Positive chemical ionization).

Το 2018 οι Yao et al. σχεδίασαν μία νέα τεχνική έκλουσης SPE με προσροφητικές ουσίες τύπου HC-C18 και WAX και την εφάρμοσαν στην ανάλυση ουδέτερων και ιοντισμένων PFAS από δείγματα αέρα και σκόνης ξενοδοχείων. Παρά το γεγονός ότι η μέθοδος απαιτούσε περισσότερο χρόνο για την επεξεργασία των δειγμάτων και την επώασή τους στις στήλες έκλουσης, τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αποτελεσματικά στην εξαγωγή PFAS. Σε άλλη περίπτωση οι Tian et al. (2018) εντόπισαν και ανέλυσαν 16 ιοντισμένα PFAS με διάταξη HPLC-MS/MS σε δείγματα αέρα. Για τη συλλογή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές παθητικής δειγματοληψίας με δίσκους αφρού πολυουρεθάνης που

περιείχαν προσροφητικό υλικό (SIP Disks - sorbent-impregnated polyurethane foam disks). Το όριο ανίχνευσης LOD σε αυτή την περίπτωση ήταν $9,5 \text{ ng/m}^3$. Τέλος οι Eriksson & Karrman (2015) ανέπτυξαν μια μέθοδο με την οποία συνέλεξαν σπιτική σκόνη από διάφορες χώρες, έκαναν εξαγωγή των δειγμάτων με SPE με στήλες OASIS-WAX και OASIS-HLB σε συνδυασμό με εφαρμογή υπερήχων σε διάλυμα 1:1 μεθανόλη:νερό και καθαρισμό με στήλη ENVI-carb.

2.1.2. Αέρια χρωματογραφία (GC)

Η διάταξη GC-MS (Gas Chromatography – Mass Spectrometry) βρίσκει εφαρμογή στην ανάλυση PFAS σε δείγματα αέρα με τον ταυτόχρονο διαχωρισμό και ανίχνευση πτητικών, ημι-πτητικών και ουδέτερων PFAS (Nakayama et al., 2019, Trojanowicz & Koc, 2013), καθώς και για ανάλυση PFAS σε άλλου τύπου υποστρώματα. Σε γενικές γραμμές η GC δεν είναι τόσο εύχρηστη όσο η LC για τον προσδιορισμό των PFAS καθώς έχει περιορισμούς ως προς τον τύπο αυτών που μπορεί να επεξεργαστεί και να αναλύσει.

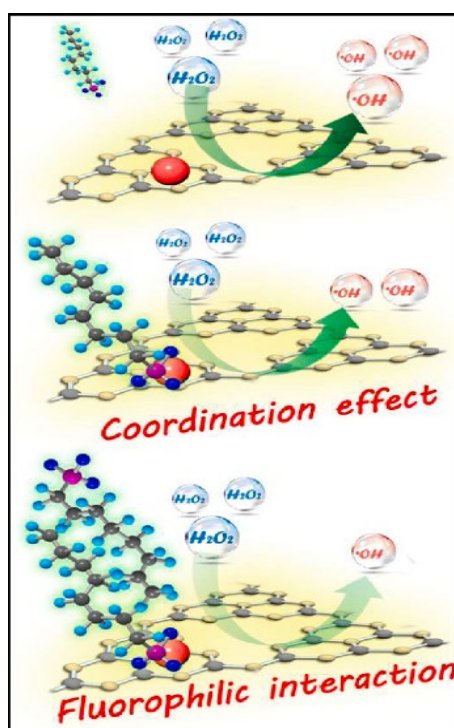
Το 2015 οι Alzaga et al. ανέλυσαν δείγματα προερχόμενα από ιζήματα λιμανιών. Για την προετοιμασία των δειγμάτων έκαναν εκχύλιση με τις μεθόδους PLE και SPME ενώ η ανάλυση των δειγμάτων έγινε με διάταξη GC-NCI/MS. Με τη μέθοδό τους εντόπισαν PFOA και PFDA και το όριο ανίχνευσης ήταν $0,5 \text{ ng/g} - 0,8 \text{ ng/g}$. Οι Tittlemier et al. (2005) επεξεργάστηκαν δείγματα προερχόμενα από ταχυφαγεία (Πίτσα, Burger κ.α.) και δείγματα σάρκας καρχαρία. Η προετοιμασία των δειγμάτων περιελάμβανε ομογενοποίηση σε διάλυμα 2:1 εξάνιο : ακετόνη και φυγοκέντρωση για τον διαχωρισμό της οργανικής φάσης από τα στερεά υπολείμματα. Η οργανική φάση αφαιρέθηκε και μεταφέρθηκε διαμέσου στρώματος ξηρού θειϊκού νατρίου για την αφαίρεση τυχόν υπολειμμάτων νερού. Στη συνέχεια αφαίρεσαν τα λιπίδια με έκπλυση με πυκνό θειϊκό οξύ. Έπειτα το δείγμα πέρασε από στήλη σφαιριδίων πυριτίου ($8 \text{ g } 40\% \text{ όξινων}$ και 4 g ουδέτερων σφαιριδίων) και εκλούστηκε με διχλωρομεθάνιο. Τέλος προστέθηκε ισοοκτάνιο και ο όγκος μειώθηκε στα $500 \mu\text{l}$ με εξάτμιση. Για τις αναλύσεις έστησαν διάταξη GC/PIC-MS (gas chromatography–positive chemical ionization mass spectrometry). Τα PFAS που εντόπισαν ήταν τα PFOSA και N-Et-PFOSA με Όριο Ανίχνευσης Μεθόδου (MDL) $0,1 - 0,25 \text{ ng/L}$.

2.2. Οπτικές μέθοδοι ανίχνευσης PFAS

Οι οπτικοί ανιχνευτές είναι σημαντικά αναλυτικά εργαλεία που έχουν την ικανότητα να συσχετίζουν αλλαγές στις οπτικές ιδιότητες επιμέρους συστατικών μιας δοκιμασίας με τη συγκέντρωση ενός αναλύτη στόχου. Σε γενικές γραμμές, οι χημικοί ανιχνευτές περιλαμβάνουν ένα στοιχείο ανίχνευσης που αντιδρά παρουσία ενός αναλύτη είτε χημικά είτε έμμεσα μέσω μιας αλληλεπίδρασης. Στην περίπτωση των οπτικών ανιχνευτών η αντίδραση αυτή πυροδοτεί μία χημική ή φυσική αλλαγή σε οπτικές ιδιότητες όπως η οπτική απορρόφηση και ο φθορισμός. Αυτή η αλλαγή μετατρέπεται μέσω ενός μετατροπέα σε ειδικό σήμα που έπειτα χρησιμοποιείται για την αναγνώριση της αντίδρασης και την ποσοτικοποίηση του υπό εξέταση αναλύτη στα δείγματα. Δοκιμασίες που βασίζονται σε αυτή τη λογική χρησιμοποιούνται ευρέως στην επιστήμη της χημείας και της βιολογίας λόγω της υψηλής τους ευαισθησίας, της ευκολίας στη χρήση, της ποιότητας των αποτελεσμάτων και της ικανότητας ανάλυσης και ποσοτικοποίησης πολλών αναλυτών ταυτόχρονα (Thomson et al. 2024).

Σε μια τέτοια προσπάθεια οι Liu et al. (2019) περιέγραψαν μια δοκιμασία ανίχνευσης PFAS μέσω ενός καταλύτη που μιμείται τη δράση του ενζύμου της υπεροξειδάσης. Χρησιμοποίησαν σουλφίδιο του μολυβδενίου και νανοσφαιρίδια σιδήρου σαν καταλύτη για την οξείδωση του 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine (TMB) παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου και την παραγωγή χρωματισμού. Αναλύτης στόχος ήταν σε αυτή την περίπτωση PFOS το οποίο μπορούσε να ανιχνευτεί με βάση την ιδιότητα που έχει να ελαττώνει την ένταση του χρωματισμού καθώς αντιδρά με τον καταλύτη απενεργοποιώντας να ενεργά του κέντρα με αποτέλεσμα την παραγωγή λιγότερου χρώματος. Παρόλα αυτά η δοκιμασία δεν ήταν εφικτό να δώσει τα μέγιστα προσδοκώμενα αποτελέσματα, όντας λιγότερο δραστική, λόγω του ελλιπούς ελέγχου και προσβασιμότητας των ενεργών κέντρων που ήταν ενσωματωμένα στον νανοκαταλύτη. Μια πιθανή λύση στο πρόβλημα αυτό είναι ο σχεδιασμός καταλύτη με πρόσδεση ατομικού χαλκού σε CN (Carbon Nitride) (Liu et al. 2022). Με αυτή τη μετατροπή το CN αποκτά την ικανότητα πρόσδεσης ατόμων μετάλλων σε ένα ομοιόμορφο περιβάλλον επιτρέποντας τον έλεγχο και την προσβασιμότητα στις καταλυτικές θέσεις κατά την αντίδραση. Στην επιτυχία

της δοκιμασίας συνέβαλαν οι χημικές ιδιότητες των PFOSs τα οποία έχοντας χαμηλό pKa μπορούν να συνδεθούν με θέσεις ατόμων χαλκού ενώ η φθοροανθρακική αλυσίδα τους οδηγεί τα περιβάλλοντα μόρια PFOS να δημιουργήσουν συσσωματώματα και να αποκλείσουν στερικά τις καταλυτικές θέσεις από την πρόσβαση σε H_2O_2 . Μετά από αυτή την παρέμβαση η δοκιμασία απέδωσε εξαιρετικά σύμφωνα με τους συγγραφείς έχοντας την ικανότητα ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης PFOS σε ένα εύρος 35 ppb - 1,5 ppm. Το υψηλό ποσοστό ανάκτησης που παρατηρήθηκε σε δείγματα νερού (τουλάχιστον 94%) καθιστά τη δοκιμασία αυτή ως βάση για τη δημιουργία παρόμοιων δοκιμασιών βασισμένων σε νανοσφαιρίδια.

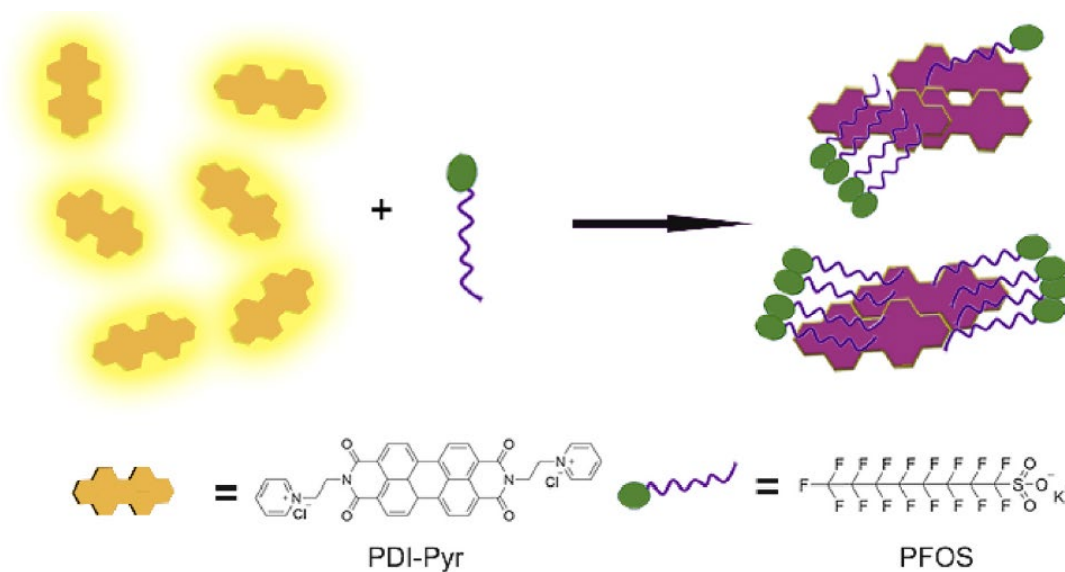


Σχήμα 5 (Πηγή Liu et al., 2022). Ο μηχανισμός προσδιορισμού PFOS με χρήση του συμπλόκου Cu-CN.

2.2.1. Δοκιμασίες βασισμένες σε φθορισμό

Μια άλλη προσέγγιση είναι ο προσδιορισμός μέσω της ιδιότητας του φθορισμού. Σε μια τέτοια προσπάθεια η ομάδα των Gou et al. (2022) χρησιμοποίησαν κατιονικούς επιφανειοδραστικούς παράγοντες σιλοξανίου σε συνδυασμό με Ερυθροσίνη Β (EB) που έχει ιδιότητες φθορισμού. Το σύστημα που προτείνουν λειτουργεί με τη δράση αλάτων αμμωνίου παρουσία των οποίων

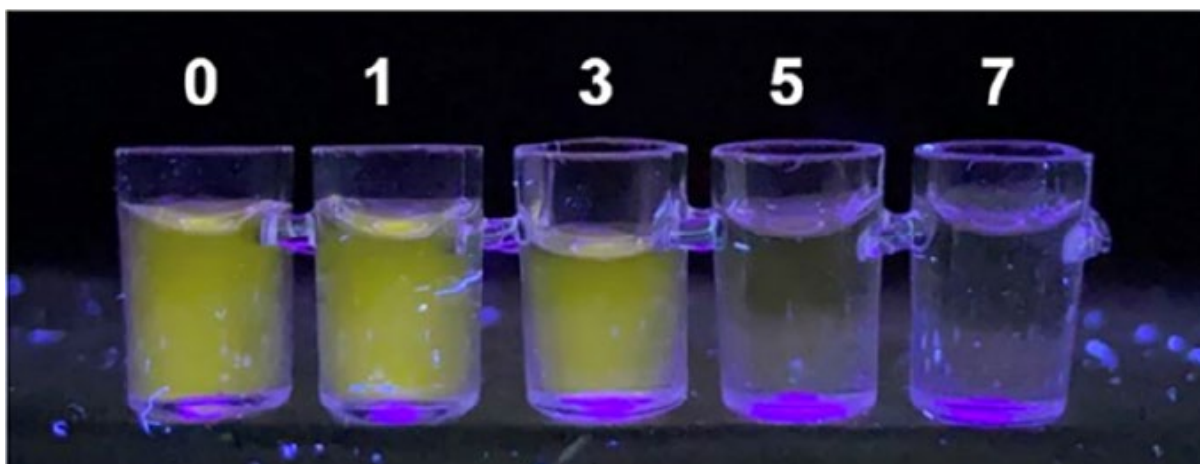
επιτυγχάνεται σίγηση του φθορισμού της EB ηλεκτροστατικά δημιουργώντας μια δομή περιμετρικά του μορίου EB. Η ομάδα αυτή δοκίμασε πλήθος επιφανειοδραστικών ουσιών που διέφεραν ως προς τον αριθμό των κατιονικών ομάδων που φέρει η καθεμία με σκοπό να εκτιμήσουν τον βαθμό της σίγησης που μπορεί να επιτευχθεί. Ο προσδιορισμός των PFAS επιτυγχάνεται μέσω της ικανότητάς τους να παρεμβάλλονται και να αποδιατάσουν αυτές τις δομές EB-Σιλοξανίου επαναφέροντας τον φθορισμό. Στις δοκιμές που έγιναν παρατηρήθηκε ότι μόνο τα PFOS είχαν την ικανότητα να επαναφέρουν αισθητά τον φθορισμό στα μόρια EB, παρόλα αυτά όμως τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου δεν κρίθηκαν ικανοποιητικά λόγω του ότι αυτά ήταν υψηλότερα από τα όρια που έχει θέση ο EPA.



Σχήμα 6 (Πηγή Zhang et al., 2022). Απεικόνιση της μεθόδου προσδιορισμού PFOS με φθορισμό μέσω του συμπλόκου PDI-Pyr/PFOS.

Σε μια περισσότερο επιτυχή προσπάθεια οι Zhang et al. (2022) δημιούργησαν μια μέθοδο προσδιορισμού μέσω φθορισμού με χρήση ενώσεων διϊμιδίου του Περυλενίου (PDI). Σε αυτό το σύστημα προσδιορισμού χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα PDI στο οποίο εφόσον υπάρχει παρουσία PFOS παρατηρείται η δημιουργία συσσωματωμάτων PDI λόγω υδρόφοβων και ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με αποτέλεσμα τη σίγηση του σήματος φθορισμού των PDI (Σχήματα 6,7). Η δοκιμασία αυτή σύμφωνα με τους συγγραφείς είναι εξαιρετικά απλή και

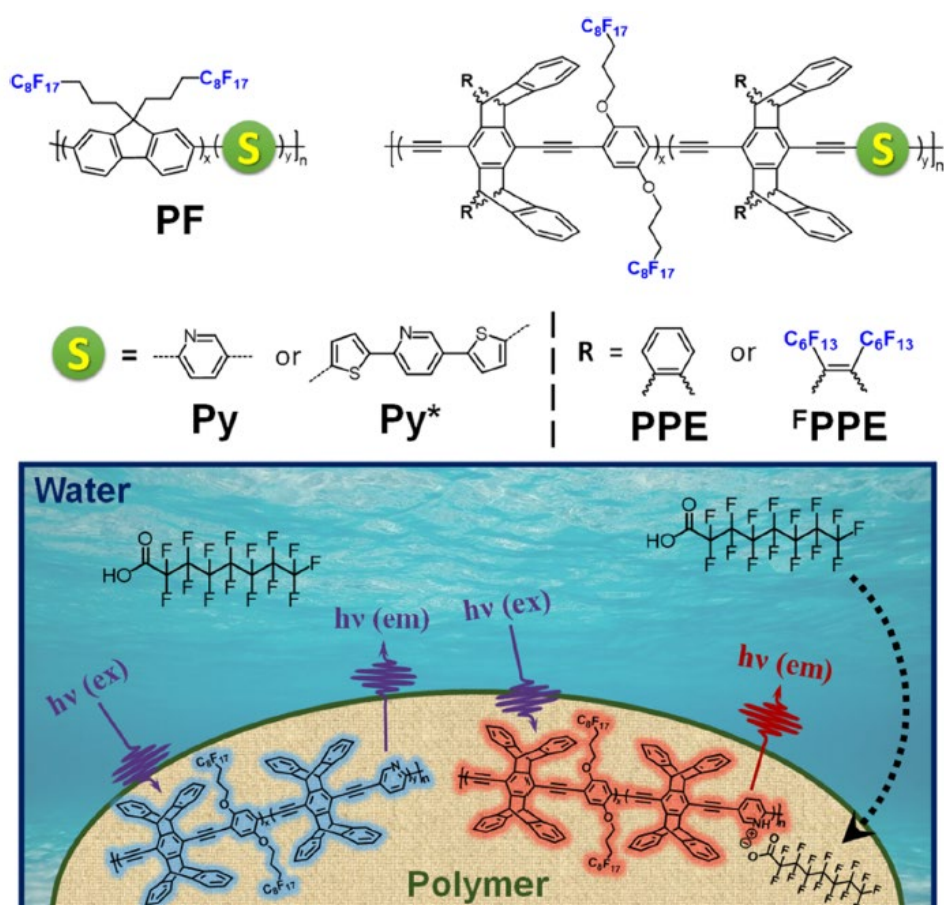
γρήγορη δίνοντας αποτελέσματα σε 10 λεπτά ενώ τα όρια ανίχνευσης με γυμνό μάτι είναι 1,5 ppm και με χρήση εξοπλισμού 14ppb. Επιπλέον παρουσιάζει υψηλό βαθμό ειδικότητας ως προς τα PFOS και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε δείγματα νερού ή χόματος με όρια ανίχνευσης 15,5 ppb και 23,4 ppb αντίστοιχα. Η μέθοδος έχει περιορισμούς οι οποίοι όμως ρυθμίστηκαν με βελτιστοποίηση παραγόντων όπως το pH και η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.



Σχήμα 7 (Πηγή Zhang et al., 2022). Οι οπτικές αλλαγές στο σύστημα φθορισμού με αυξανόμενη συγκέντρωση PFOS στο διάλυμα. Στο σχήμα φαίνεται χαρακτηριστικά η σίγηση του σήματος φθορισμού αναλογικά με την αύξηση της συγκέντρωσης PFOS.

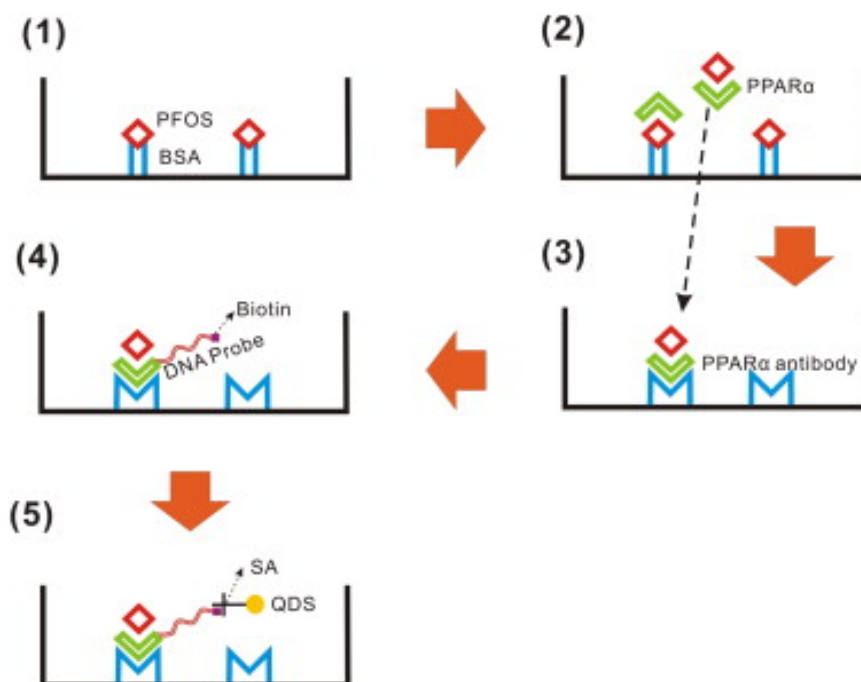
Οι Concellon et al. (2023) προτείνουν σε μέθοδό τους για τον προσδιορισμό όξινων μορίων PFAS τη χρήση ειδικής πλατφόρμας βασικό στοιχείο της οποίας είναι ένα φθορίζον πολυμερές (Σχήμα 7). Το πολυμερές αυτό συντέθηκε από τη συγγραφική ομάδα, έχει την ικανότητα να ενισχύει φθορίζοντα σήματα και μπορεί να προσδιορίσει με υψηλή ειδικότητα και ευαισθησία PFOA και PFOS σε υδατικά διαλύματα. Το σύστημα λειτουργεί με βάση τη μεταφορά πρωτονίου από τα όξινα PFAS προς το πολυμερές προκαλώντας αλλαγές στην εκπομπή φθορισμού με υψηλή αναλογικότητα επιτρέποντας έτσι την ποσοτικοποίηση των PFAS στο δείγμα. Τα πολυμερή αυτά αποτελούνται δομικά από έναν φθοριωμένο σκελετό συνδυασμένο με «συλλέκτες» βασισμένους σε πυριδίνη. Από το σύνολο των τριών «συλλεκτών» που συντέθηκαν την καλύτερη συμπεριφορά είχε εκείνος με θειοφαίνιο παρουσιάζοντας καλύτερες μεταβολές φθορισμού λόγω του σχηματισμού παγίδων χαμηλής ενέργειας για εξιόντια καθώς και εκπομπές με ροπή προς το ερυθρό στο φάσμα φθορισμού. Στο τμήμα του φθοριωμένου

σκελετού τα PPE και ^FPPE λειτούργησαν ικανοποιητικά προσδίδοντας αυξημένη διαπερατότητα στη δομή και κατά συνέπεια ικανοποιητική διάχυση των PFAS μέσα σε αυτή. Επιπλέον, η υψηλή περιεκτικότητα φθορίου προσέδωσε υψηλή συγγένεια προς τα PFASs. Στη μέθοδο χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές παραλλαγές των πολυμερών ως προς τη διάταξή τους και η υψηλότερη ευαισθησία παρατηρήθηκε στην περίπτωση της λεπτής στρώσης (thin film) όπου τα όρια ανίχνευσης PFOS και PFOA ήταν 5ppb και 1ppb αντίστοιχα. Επιπρόσθετα σε δοκιμές διάχυσης νανοσωματιδίων των πολυμερών σε υδάτινο περιβάλλον παρατηρήθηκε ακόμα υψηλότερη ευαισθησία της τάξης των 0,08ppb για τα PFOA και 0,35 ppb για τα PFOS γεγονός που καθιστά τη μέθοδο εξαιρετικά ελπιδοφόρα για προσδιορισμό PFAS σε δείγματα νερού.



Σχήμα 7 (Πηγή Concellon et al., 2023). Η χημική δομή των συζευγμένων φθοροπολυμερών και ο μηχανισμός ανίχνευσης PFAS σε υδατικό διάλυμα. Η διάχυση PFOA από το νερό προς το πολυμερές προάγει την πρωτονίωση των μορίων πυριδίνης και οδηγεί σε αλλαγές στο φάσμα εκπομπής του πολυμερούς

Σε ένα άλλο σύστημα που προτάθηκε από τους Zhang et al. (2011) χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια τύπου Quantum dots (QD) ως φθορίζοντες μάρτυρες. Στο σύστημά τους εισήγαγαν τον παράγοντα PPAR α (peroxisome proliferator-activated receptor α) ο οποίος έχει συναγωνιστική δράση με τα PFOS και PFOA δημιουργώντας τη δομή ανίχνευσης βιοτινυλιωμένου PPAR α - μάρτυρα RXR α (retinoid X receptor α) QDs συζευγμένων με Στρεπταβιδίνη εκμεταλλεύόμενοι και την υψηλή συγγένεια των μορίων βιοτίνης-στρεπταβιδίνης. Η ανίχνευση της παρουσίας PFOS σε ένα δείγμα πραγματοποιήθηκε έμμεσα μέσω της σύνδεσης PFOS με τα βιοτινυλιωμένα μόρια PPAR α (Σχήμα 8). Οι συγγραφείς αυτής της εργασίας συμπέραναν ότι αυτή η ανοσοδοκιμασία έχει ως όριο ανίχνευσης για τα PFOS τα 2,5prpt έχοντας εξετάσει δείγματα συγκέντρωσης 2,5-75prpt στα οποία παρατήρησαν αποδεκτή γραμμικότητα σε δείγματα νερού.



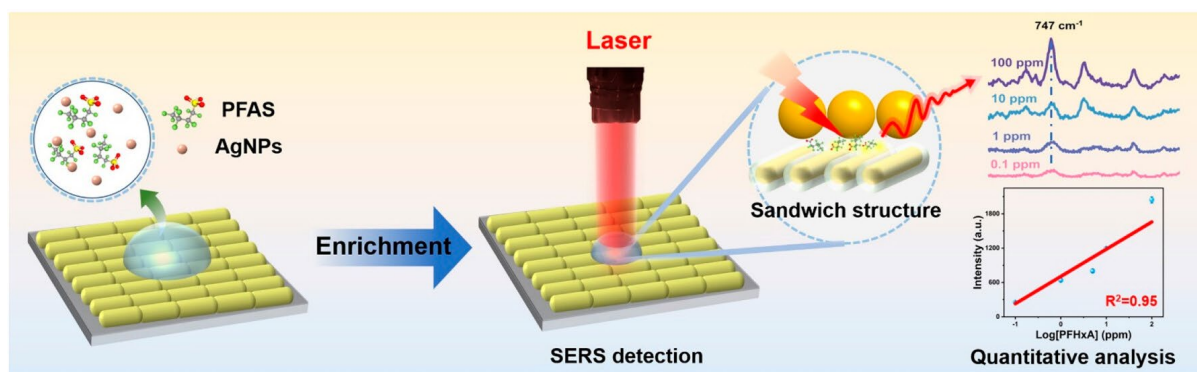
Σχήμα 8 (Πηγή: Zhang et al., 2011). Απεικόνιση του συστήματος ανίχνευσης με χρήση συμπλόκου QD-Streptavidin-Βιοτινυλιωμένου ολιγονουκλεοτιδικού μάρτυρα. (1) Το πηγαδάκι επιστρώνεται με PFOS-BSA, (2) Προστίθενται πρότυπο PFOS/δείγμα και PPAR α -RXR α , (3) Το υπερκείμενο μεταφέρεται σε άλλο πηγαδάκι όπου έχει επιστρωθεί αντίσωμα έναντι στο PPAR α , (4) Προστίθενται βιοτινυλιωμένοι ανιχνευτές, (5) Προστίθεται το σύμπλοκο QDs-SA

2.2.2. Δοκιμασίες βασισμένες στο φαινόμενο SERS

Η τεχνική SERS (Surface-enhanced Raman Spectroscopy) χρησιμοποιείται επίσης από ερευνητικές ομάδες στη βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό PFAS. Σε αυτή συμμετέχουν νανοσωματίδια μετάλλων στα οποία εφόσον δοθεί το ηλεκτρικό ερέθισμα παρατηρούνται μεταβολές λόγω των επιφανειακών πλασμονίων. Οι McDonnell et al. (2023) σε μια τέτοια προσπάθεια μπόρεσαν να προσδιορίσουν PFAS με χρήση φορητών συστημάτων βασισμένων σε SERS. Η κατασκευή τους βασίστηκε στην απόθεση υλικού με την τεχνική Aerosol Jet Printing (AJP) σε υποστρώματα πολυϊμιδίου. Πιο αναλυτικά σε αυτή την τεχνική γίνεται ατομοποίηση ειδικού υγρού μείγματος που περιέχει νανοσωματίδια το οποίο με αυτό τον τρόπο μπορεί να τυπωθεί εύκολα σε υποστρώματα Raman. Η εκτύπωση γίνεται σε πολλές στρώσεις και στην περίπτωση αυτή η κάθε στρώση είχε πάχος 1 μm , με την τελική διάταξη να έχει τυπωμένα στρώματα νανοσωματιδίων Ag σε πάχος 1 mm. Η απόθεση διαλύματος στάγδιν που πιθανώς περιέχει PFAS σε αυτή τη διάταξη έχει ως αποτέλεσμα την πλασμονική ενίσχυση στα νανοσωματίδια Ag. Η ομάδα επιβεβαίωσε με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) την ποιότητα του υπό δημιουργία υποστρώματος SERS ενώ προσέθεσε στο σύστημα φθορίζουσα ουσία σαν σημείο ελέγχου πριν την εφαρμογή διαλύματος PFAS. Επιπλέον προχώρησαν στην απόθεση ενός στρώματος γραφενίου ως μονωτικό υλικό πάνω από τα στρώματα νανοσωματιδίων Ag, ενισχύοντας την ένταση του φαινομένου SERS και κατά συνέπεια την ευαισθησία της μεθόδου. Η ενίσχυση του σήματος από το στρώμα γραφενίου σύμφωνα με τους συγγραφείς ήταν αποτέλεσμα της αύξησης επιφάνειας για τα νανοσωματίδια Ag σε συνδυασμό με την ενίσχυση των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων. Μια επιπλέον παρατήρηση ήταν ότι οι αποπρωτονιωμένες δομές των PFAS ενίσχυσαν την απορρόφηση από τα νανοσωματίδια με το βέλτιστο pH να προσδιορίζεται στο 9. Η ευαισθησία της μεθόδου ήταν αρκετά ικανοποιητική στα επίπεδα των 0,5 ppt για τα PFOS και 414 ppt για τα PFOA. Η ομάδα σημειώνει ότι η μέθοδος επιδέχεται βελτιώσεων και περεταίρω διερεύνησης ως προς την ειδικότητα ανίχνευσης έναντι άλλων υδρόφοβων ενώσεων.

Σε άλλη παρεμφερή προσπάθεια, οι Feng et al. (2023) συνέθεσαν μία δομή νανοραβδίων Au με επένδυση Ag ($\text{Au}@\text{AgNRs}$) κι έπειτα κατασκεύασαν μία πλασμονική δομή $\text{AgNPs}/\text{Au}@\text{AgNRs}$ τύπου sandwich για τον προσδιορισμό PFAS μέσω SERS (Σχήμα 9). Περιληπτικά, αφού συντεθούν τα AgNPs και η πλασμονική δομή $\text{Au}@\text{AgNRs}$, εφαρμόζεται

στα τελευταία μείγμα AgNPs και διαλύματος που περιέχει PFAS και ακολουθεί ένα βήμα εξάτμισης του προαναφερθέντος διαλύματος με σκοπό τη δημιουργία της δομής τύπου sandwich (AgNPs/PFAS/Au@AgNRs) όπου τα PFAS παγιδεύονται μεταξύ των στρωμάτων AgNPs και Au@AgNRs. Το σήμα SERS που εκπέμπεται δίνει στο φάσμα απορρόφησης κορυφές σχετιζόμενες με την παρουσία PFAS τα οποία μπορούν να ποσοτικοποιηθούν με επεξεργασία αυτών των δεδομένων. Η ευαισθησία της μεθόδου βελτιώθηκε κατά 11 φορές με προσαρμογές στην πυκνότητα της στρώσης Au@AgNRs συγκριτικά με τα AuNRs χωρίς επίστρωση Ag. Η ενίσχυση αυτή του σήματος αποδίδεται στο φαινόμενο κυβοειδούς φωτισμού των Au@AgNRs καθώς και στην παρουσία του Ag που παράγει πιο ισχυρά επιφανειακά πλάσμονια συγκριτικά με τον Au. Το όριο ανίχνευσης για PFOA και PFHxA (perfluorohexanoic acid) με αυτή τη μέθοδο και με χρήση φορητής συσκευής Raman προσδιορίστηκε κοντά στο 0,1 ppm.

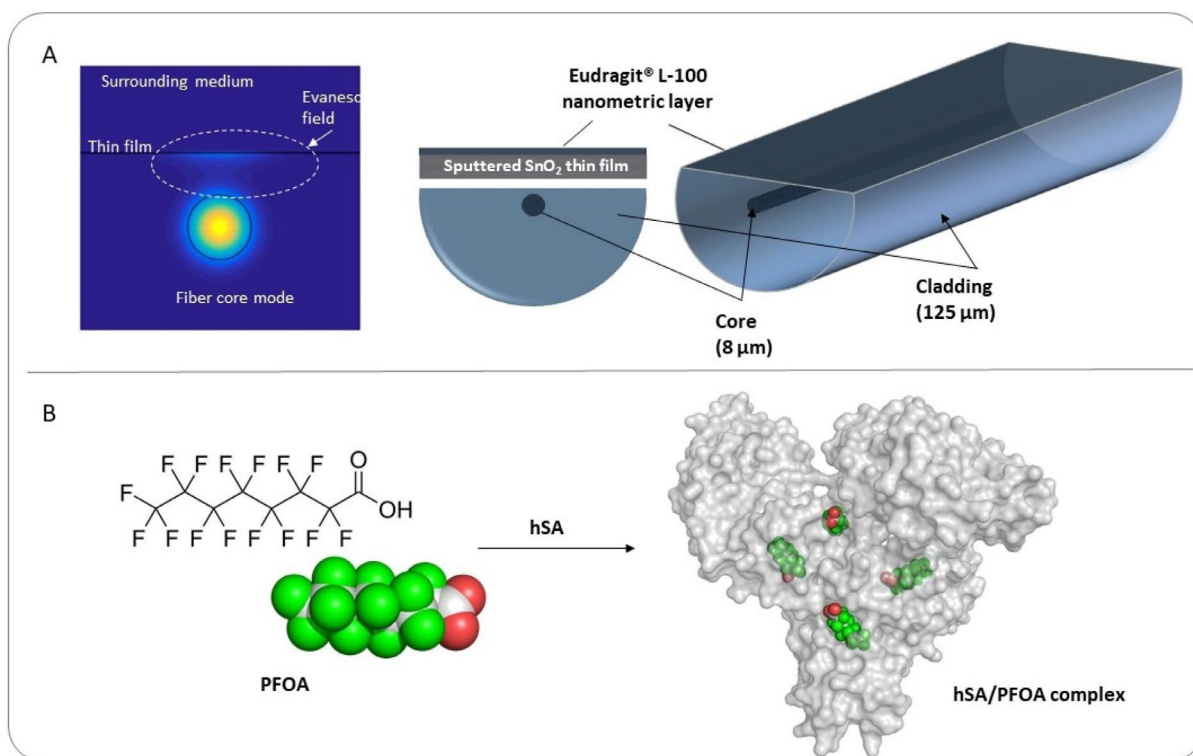


Σχήμα 9 (Πηγή: Feng et al., 2023). Σχηματική απεικόνιση της δομής τύπου sandwich SERS

2.2.3. Αισθητήρες οπτικών ινών

Οι Moro et al. (2021) προτείνουν μια ιδιόζουσα οπτική μέθοδο για τον προσδιορισμό PFAS βασισμένοι σε βιοαισθητήρες οπτικής ίνας (Fiber optic – FO) και την τεχνική LMR (lossy mode resonance) (Σχήμα 10). Η πρότασή τους βασίζεται σε έναν αισθητήρα FO με επίστρωση οξειδίου του Κασσιτέρου (SnO₂) και μιας πολυμερικής στρώσης (Eudragit L100) ο οποίος δρα σε συνδυασμό με ανθρώπινη αλβουμίνη ορού (HSA). Η HSA είναι μια πρωτεΐνη που παρουσιάζει υψηλή συγγένεια με PFOAs δημιουργώντας σταθερό σύμπλοκο. Η πρωτεΐνη

αυτή χρησιμοποιείται απολιπιδωμένη καθώς έτσι προσδένεται σε περισσότερα PFOAs. Στη μέθοδο αυτή, η HSA προσδένεται χημικά στον αισθητήρα FO με τη δημιουργία ενεργού εστέρα (με χρήση NHS/EDC) κι έπειτα εξετάζεται με την τεχνική LMR σχηματισμός συμπλόκων HAS-PFOA με την εφαρμογή διαλύματος που περιέχει PFOA στη διάταξη του αισθητήρα. Με αυτή τη διαδικασία καθώς αλλάζει η μορφολογία της επιφάνειας του αισθητήρα λόγω της δημιουργίας του προαναφερόμενου συμπλόκου, αλλάζουν και οι τιμές που λαμβάνονται από τον μετρητή φωτός. Στην προσπάθειά τους να βελτιώσουν την ευαισθησία της μεθόδου, οι ερευνητές ανέπτυξαν μια διάταξη με την οποία έγινε εφικτή η εφαρμογή δειγμάτων όγκου μερικών μλ. Έπειτα με μείωση της ροής από τα 25 στα 10 μλ/λεπτό παρατήρησαν μιν ότι χρειαζόταν διπλάσιος χρόνος ώστε να σταθεροποιηθεί το σήμα (από 30 λεπτά σε 1 ώρα) βελτιώθηκε όμως έτσι κατά 100 φορές η ευαισθησία της μεθόδου που υπολογίστηκε σε 0,1 ppb. Η μέθοδος αυτή κρίνεται επίσης ελπιδοφόρα για τον προσδιορισμό PFAS λόγω της σχετικά καλής ευαισθησίας της και της ευκολίας στην εφαρμογή της, μένει όμως να εξεταστεί ως προς παράγοντες όπως η ειδικότητα και τα εφέ μήτρας που ενδεχομένως παρεμβάλλονται επηρεάζοντας τα αποτελέσματα.



Σχήμα 10 (Πηγή: Moro et al., 2021). (A) Σχηματική αναπαράσταση της δομής της οπτικής ίνας που χρησιμοποιείται στη μέθοδο προσδιορισμού PFOA, (B) Η χημική δομή του PFOA που δημιουργεί σύμπλοκο σε αναλογία 1:4 με τη HSA.

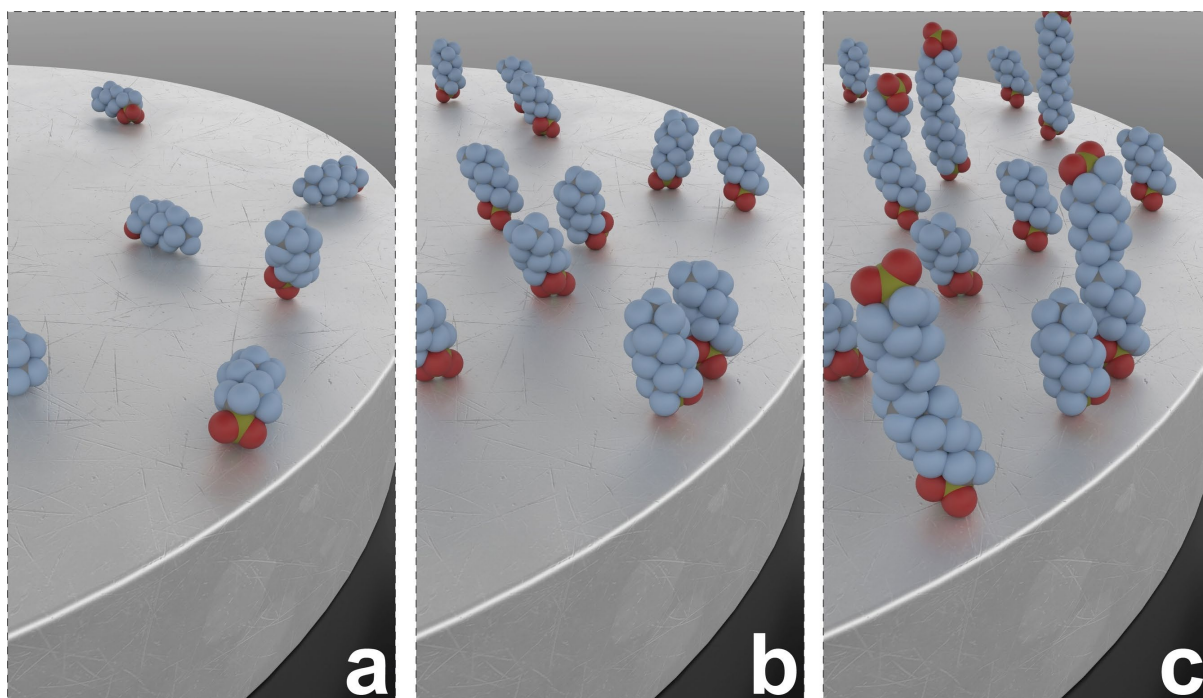
Οι Pitruzella et al. (2023) σε άλλη προσέγγιση παρουσίασαν ένα σύστημα 2 διατάξεων πλαστικής οπτικής ίνας (POF) συνδεδεμένων σε σειρά για τον προσδιορισμό PFOA συνδυάζοντας την τεχνολογία μοριακής ενσωμάτωσης πολυμερών (MIP) και της SPR (Surface Plasmonic Resonance). Η πρώτη διάταξη σχηματίζει ένα χημικό chip έχοντας μια POF σε σχήμα D με μικροπόρους οι οποίοι είναι γεμισμένοι με ένα πολυμερές. Η δεύτερη διάταξη είναι ένας τυπικός αισθητήρας SPR στη μορφή μιας POF επίσης σε σχήμα D. Το πρώτο μέρος εισάγει το φως στο chip SPR-POF με σκοπό να προκαλέσει μεταβολές στο φαινόμενο SPR εκμεταλλευόμενο την αλληλεπίδραση PFOA-MIP εντός των μικροπόρων. Σε μετρήσεις που έγιναν σε δείγματα νερού (Milli-Q Water) επιβεβαιώθηκε η ακρίβεια της μεθόδου καθώς η κορυφή του φωτεινού σήματος μειωνόταν αναλογικά με την αύξηση της συγκέντρωσης των PFOAs, ενώ η ευαισθησία προσδιορίστηκε με το εντυπωσιακό όριο ανίχνευσης 0,81 ppt. Η αυξημένη αλατότητα φάνηκε να παρεμποδίζει τη μέθοδο αυξάνοντας κατά λίγο το όριο ανίχνευσης στα 0,95 ppt. Η μέθοδος είχε υψηλή ειδικότητα προς τα PFOA καθώς η εξέταση μειγμάτων με συγγενείς χημικές ενώσεις έδωσε σημαντικά χαμηλότερα επίπεδα σήματος.

2.3. Ηλεκτροχημικές μέθοδοι ανίχνευσης

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι ανίχνευσης είναι συνήθως απλές στην εκτέλεση και έχουν χαμηλό κόστος δημιουργίας και εκτέλεσης σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους που μπορεί να περιλαμβάνουν LC-MS, GC-MS κτλ. Οι δοκιμασίες αυτές έχουν παρόμοιο τρόπο λειτουργίας με τις οπτικές δοκιμασίες και διαφέρουν μόνο στο σημείο όπου η αναγνώριση του υπό εξέταση αναλύτη γίνεται μετά από αλληλεπίδραση του τελευταίου με ένα στοιχείο ελέγχου η οποία προκαλεί μια ηλεκτρικού τύπου μεταβολή. Η μεταβολή αυτή μετράται και χρησιμοποιείται στην ποσοτικοποίηση του εκάστοτε αναλύτη, ενώ η αντίδραση γίνεται στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου και περιλαμβάνει μεταφορά ηλεκτρονίων. Διαδικασίες που μπορούν να συμμετέχουν σε μια τέτοια δοκιμασία είναι η αμπερομετρία, η ποτενσιομετρία και η βολταμετρία ενισχυμένες από νεοφανείς νανο-ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Λόγω του

γεγονότος ότι τα μόρια PFASs δεν ανταλλάζουν γενικά ηλεκτρόνια με την επιφάνεια ηλεκτροδίων καθώς είναι ηλεκτροχημικά αδρανή, απαιτείται η συνδρομή της σύγχρονης τεχνολογίας για τον προσδιορισμό τους με τέτοιες τεχνικές. Ακολουθούν παραδείγματα εφαρμογών από τη διεθνή βιβλιογραφία.

2.3.1. Ηλεκτρόδιο πλατίνας στην ανίχνευση PFOS

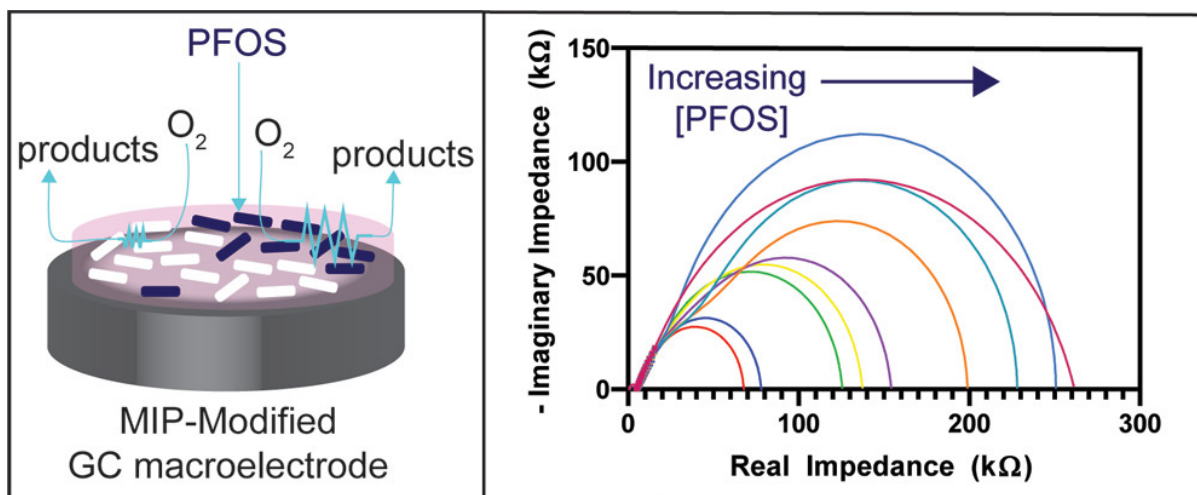


Σχήμα 11 (Πηγή: Gogoi et al., 2022). Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών μοτίβων προσρόφησης σε ηλεκτρόδιο πλατίνας που παρατηρούνται με την αύξηση της συγκέντρωσης PFOS. (a) χαμηλή συγκέντρωση και τυχαίος προσανατολισμός PFOS, (b) μεσαία συγκέντρωση PFOS και κάθετη προσρόφηση PFOS με την κεφαλή επάνω και (c) υψηλή συγκέντρωση PFOS και προσρόφηση σε μορφή διπλοστοιβάδας.

Οι Gogoi et al. (2022) ανέπτυξαν μια ηλεκτροχημική μέθοδο προσδιορισμού PFOS όπου χρησιμοποίησαν ηλεκτρόδια πλατίνας (Pt) σε συνδυασμό με διάλυμα φωσφορικού καλίου και σιδηρικού ανιούχου καλίου ως ηλεκτρολύτες και παράγοντες οξειδοαναγωγής. Η προσρόφηση των ενώσεων PFOS στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εξετάστηκε με κυκλική βολταμετρία και φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical impedance spectroscopy – EIS). Με αυτή τη διάταξη έδειξαν ότι η προσρόφηση των PFOSs στο ηλεκτρόδιο πλατίνας προκαλεί

μείωση στην κορυφή του ρεύματος και αύξηση στην αντίσταση μεταφοράς φορτίου, μεταβολές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης σε PFOS σε ένα δείγμα. Ο μηχανισμός προσρόφησης αποδόθηκε στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της αρνητικά φορτισμένης σουλφονικής ομάδας του PFOS και της θετικά φορτισμένης επιφάνειας του ηλεκτροδίου καθώς και στις δυνάμεις van der Waals που προέρχονται από τη φθοριωμένη ουρά του PFOS. Στα πειράματά τους με διαφορική παλμική βολταμετρία (Differential pulse voltammetry - DPV) και EIS κατάφεραν να εμπεδώσουν τον τρόπο με τον οποίο η προσρόφηση PFOS στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου αλλάζει με την αλλαγή της συγκέντρωσης PFOS στο εκάστοτε δείγμα (Σχήμα 11). Σε χαμηλές συγκεντρώσεις το PFOS προσροφάται στο ηλεκτρόδιο με τυχαίο προσανατολισμό ενώ σε μεσαία επίπεδα συγκέντρωσης μεταξύ 5-50ppb οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις προσανατολίζουν τα μόρια έτσι ώστε να περιορίζεται στο ελάχιστο η απώθηση λόγω ιοντικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των γειτονικών μορίων PFOS. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 50 ppb παρατηρείται σχηματισμός διπλοστοιβάδας. Η δοκιμασία είναι απλή στη χρήση και δεν απαιτεί πολύπλοκα βήματα προετοιμασίας των δειγμάτων μειώνοντας έτσι τον χρόνο εκτέλεσης. Επίσης τα ηλεκτρόδια πλατίνας είναι ευρέως διαδεδομένα και σχετικά φθηνά καθιστώντας το κόστος της διάταξης προσιτό. Τέλος η ευαισθησία κρίνεται ικανοποιητική για τον προσδιορισμό PFOS σε περιβαλλοντικά δείγματα με το όριο ανίχνευσης να προσδιορίζεται στα 50ppt.

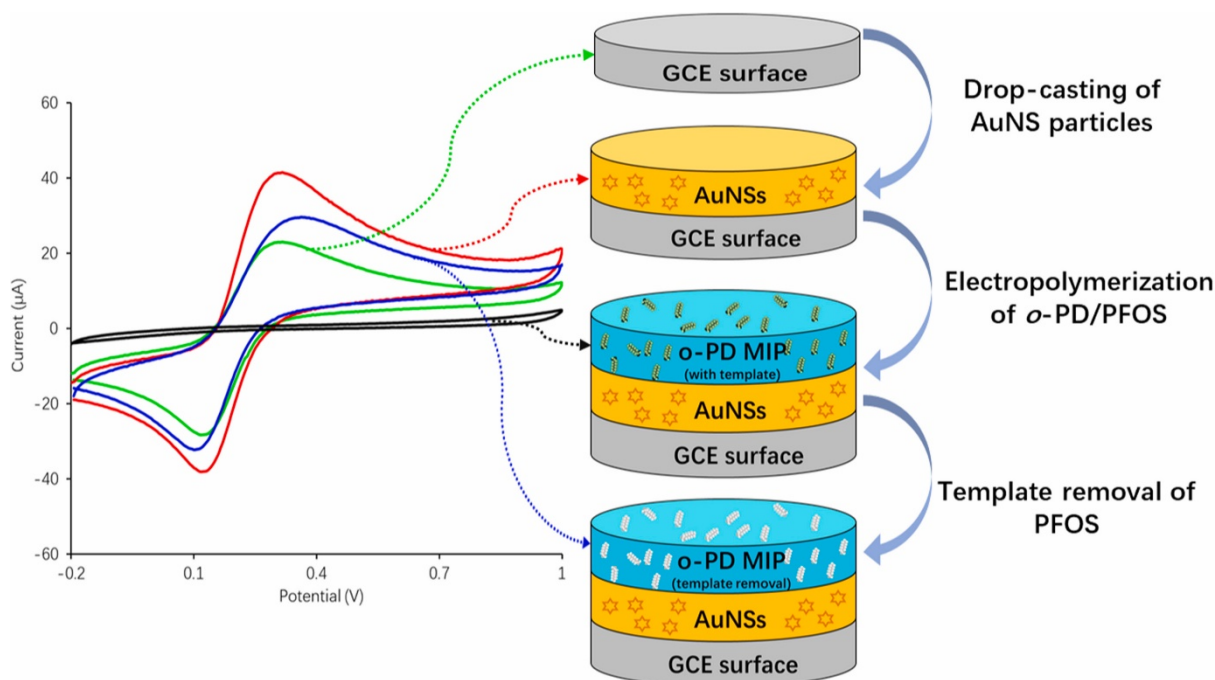
2.3.2. Οξειδοαναγωγή με οξυγόνο



Σχήμα 12 (Πηγή: Clark et al., 2020). Απεικόνιση μακροηλεκτροδίου ενεργοποιημένου με τη μέθοδο MIP. Το O_2 ανάγεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μέσω κοιλοτήτων όπου δεν συγκρατούνται τα μόρια PFOS. Δεξιά δίνεται διάγραμμα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης από τη χρήση της μεθόδου.

Οι Clark et al. (2020) εκμεταλλεύτηκαν το οξυγόνο ως οξειδοαναγωγικό παράγοντα για τον προσδιορισμό PFOS σε διάταξη με εφαρμογή MIP (molecularly imprinted polymer). Το πολυμερές που χρησιμοποίησαν για τη δημιουργία του απαραίτητου film ήταν η ορθο-φαινυλενδιαμίνη (o-PD). Το οξυγόνο είναι πάντα παρών σε δείγματα νερού σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,2 nM - 0,5 nM γεγονός που το καθιστά άριστο διάμεσο για τη διαδικασία. Έτσι, η ομάδα βασίστηκε στην αναγωγή του οξυγόνου στον αισθητήρα MIP και σε συνδυασμό με την τεχνική EIS μπόρεσε να παρατηρήσει τη γραμμική σχέση μεταξύ του λογαρίθμου της συγκέντρωσης PFOS (σε εύρος 2,5ppt-250ppt) και της αντίστασης μεταφοράς φορτίου (Σχήμα 12). Το όριο ανίχνευσης της δοκιμασίας προσδιορίστηκε σε 1,7ppt.

2.3.3. Σύστημα AuNS-MIP

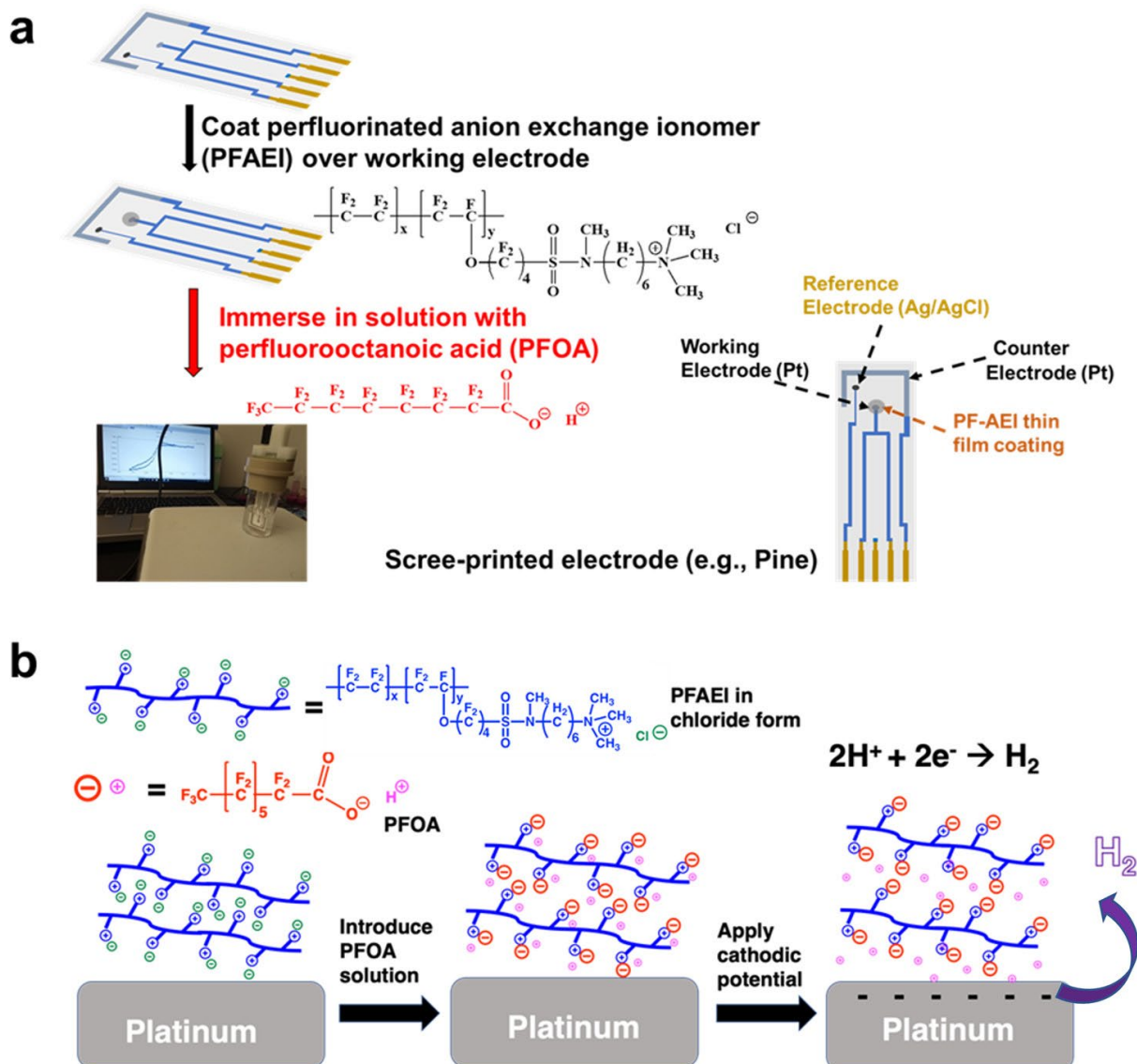


Σχήμα 13 (Πηγή: Lu et al., 2022). Σχηματική απεικόνιση του μοριακά τυπωμένου πολυμερούς (MIP) και του τροποποιημένου αισθητήρα νανοαστεριών Χρυσού (AuNS) για τη βολταμετρική ανίχνευση PFOS.

Οι Lu et al. (2022) περιέγραψαν μια εξαιρετικά ευαίσθητη ηλεκτροχημική δοκιμασία εισάγοντας στο σύστημά τους νανο-Αστέρια Χρυσού (AuNS) με σκοπό την ενίσχυση της βολταμετρικής απόκρισης και συνεπώς την αύξηση της ευαισθησίας της μεθόδου (Σχήμα 13). Στη μέθοδο χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα και το μονομερές που χρησιμοποιήθηκε για τον σχηματισμό του MIP film ήταν το o-PD. Με την προσθήκη των AuNSs οι ερευνητές πέτυχαν την αύξηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και με αυτόν τον τρόπο αυξήθηκε η βολταμετρική απόκριση (αφού η ηλεκτρικά ενεργή επιφάνεια αυξήθηκε). Στη μέθοδο αυτή παρατηρήθηκε ικανοποιητική ειδικότητα στο PFOS με μόνες παρεμβολές να προέρχονται από μικρά μόρια PFAS όπως τα PFBA, PFBS τα οποία λόγω μεγέθους μπορούν να διαπερνούν το στρώμα MIP και να καταλαμβάνουν τις θέσεις PFOS. Η τελευταία παρατήρηση δεν είναι απαραίτητα αρνητική καθώς υποδεικνύει την ικανότητα της δοκιμασίας να ανιχνεύει με επιτυχία μικρά μόρια PFAS. Η ευαισθησία κρίθηκε ικανοποιητική με το όριο ανίχνευσης να προσδιορίζεται στα 7,5ppt.

Οι Pierpaoli et al. (2023) ανέπτυξαν μία ακόμη δοκιμασία με MIP για τον προσδιορισμό PFOS σε δείγματα νερού τροποποιώντας ηλεκτρόδια νανοτοιχώματος άνθρακα με Βόριο και Άζωτο. Η δομή αυτής της διάταξης είχε την ικανότητα να παρέχει στο PFOS ευνοϊκό μοτίβο διαμοιρασμού σε θέσεις δέσμευσης με αποτέλεσμα τη βελτιωμένα ποσοστά προσρόφησης. Ως παράγοντας οξειδοαναγωγής προτιμήθηκε διάλυμα 5 mM σιδηρικού ανιούχου Κάλιο/Σιδηροκυανιούχου Ιόντος. Η ομάδα επέλεξε να εργαστεί περαιτέρω με το υβριδικό ηλεκτρόδιο που κατασκεύασε βασιζόμενη στην υψηλότερη συγγένεια που αυτό παρουσίασε σε σχέση με το PFOS. Σε δείγματα νερού βρύσης και υγρών λυμάτων που εξετάστηκαν η ευαισθησία κρίθηκε ικανοποιητικά με όριο ανίχνευσης περίπου 1,2 ppb. Εκτός αυτών εξετάστηκαν επιπλέον δείγματα προερχόμενα από χώρους υγειονομικής ταφής απορριμάτων στα οποία όμως η διάταξη δεν λειτούργησε εξίσου αποτελεσματικά ενδεχομένως λόγω της παρουσίας θειικών και χουμικών ενώσεων. Η ειδικότητα της μεθόδου κρίθηκε με την συνεξέταση δειγμάτων που περιείχαν PFOA, PFDA και PFOS και τα αποτελέσματα έδειξαν σημαντικά χαμηλότερη συγγένεια πρόσδεσης για τα δυο πρώτα σε σύγκριση με το PFOS. Τέλος είναι άξιο αναφοράς το ποσοστό ανάκτησης της μεθόδου καθώς κρίθηκε εφάμιλλο με αυτό διάταξης UPLC-MS/MS.

Οι Wei et al. (2023) ανέπτυξαν επίσης έναν ανιχνευτή με εφαρμογή MIP για την ανίχνευση PFOA σε δείγματα προερχόμενα από θαλάσσιες ακτές. Στη μέθοδό τους η επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου Au τροποποιήθηκε με μικροσωματίδια $\text{Cu}_2\text{O}@C@\text{NiCo}_2\text{O}_4$. Η εφαρμογή των μικροσωματιδίων έγινε στάγδιν και ακολούθησε ο σχηματισμός φιλμ με πολυμερές από o-PD με τη μέθοδο της ηλεκτροσύνθεσης MIP και ακολούθως έκαναν πλύσεις με σκοπό τη δημιουργία κοιλωμάτων για την πρόσδεση PFOA. Στη μέθοδο αυτή επιλέχθηκε ως οξειδοαναγωγικός παράγοντας το $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})$. Ως ηλεκτροχημική μέθοδος ανίχνευσης επιλέχθηκε η διαφορική παλμική βολταμετρία (DPV). Σε μία από τις παραλλαγές του ανιχνευτή όπου και βελτιώθηκε η φορητότητά του παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη ευαισθησία με όριο ανίχνευσης τα 19ppb καθώς και ειδικότητα προς το PFOA.



Σχήμα 14 (Πηγή: Sahu et al., 2022). (a) Διαδικασία προετοιμασίας της επίστρωσης PFAEI. (b) Ο προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης PFOA με επίστρωση PFAEI σε SPE (Screen Printed Electrode).

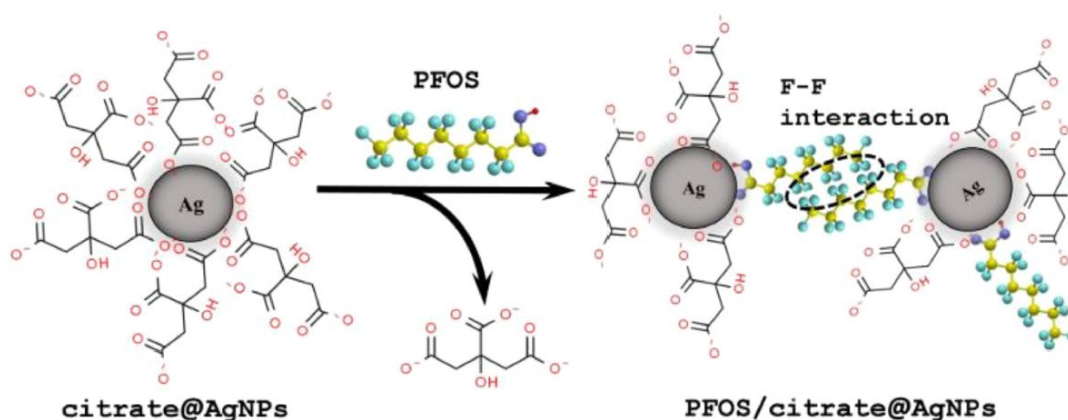
Οι δοκιμασίες ηλεκτροχημικού προσδιορισμού που αναφέρθηκαν ως αυτό το σημείο ήταν έμμεσες καθώς απαιτούσαν τη χρήση οξειδοαναγωγικών παραγόντων και άλλων ενώσεων για να λειτουργήσουν. Οι Sahu et al. (2022) στην πρότασή τους κατάφεραν να επενδύσουν απευθείας ένα ηλεκτρόδιο πλατίνας με ένα ισχυρά εκλεκτικό υπερφθοριωμένο ιονομερές ιοντοανταλλαγής (PFAEI) (Σχήμα 14). Το PFAEI αποτελούνταν από έναν υπερφθοριωμένο σκελετό και ένα μόριο αμμωνίου εξουδετερωμένο με ένα ιόν χλωρίου. Το πρωτόνιο που απελευθερώνεται από αυτή την ανταλλαγή μεταφέρεται μέσω της επίστρωσης στο αρνητικά

φορτισμένο ηλεκτρόδιο όπου γίνεται ηλεκτρόλυση του νερού. Το ρεύμα που δημιουργείται από την ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται ως δείκτης για την ποσοτικοποίηση του PFOA στο διάλυμα. Η μέθοδος είχε τον περιορισμό της εφαρμογής σε όξινο περιβάλλον με βέλτιστη τιμή $pH=1,5$. Η διάταξη είχε ικανοποιητική ειδικότητα για τα PFOS έναντι ιόντων που μπορεί να παρεμβάλλονται όπως νιτρικά και θειικά ιόντα και το όριο ανίχνευσης σε δείγματα απιονισμένου και πόσιμου νερού προσδιορίστηκε σε 6,21 ppb. Οι συγγραφείς τονίζουν στα συμπεράσματά τους ότι η ευαισθησία της μεθόδου μπορεί να βελτιωθεί αισθητά πιθανώς με βελτιώσεις στο πάχος του στρώματος PFAEI καθώς το όριο ανίχνευσης είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο από το επιθυμητό.

Σε μια άλλη προσέγγιση οι Islam & Arrigan (2022) ανέπτυξαν μια ηλεκτροχημική δοκιμασία με χρήση βολταμετρίας για τον προσδιορισμό PFAS σε ειδικό μικροπεριβάλλον μεταξύ μη αναμειγμένων διαλυμάτων ηλεκτρολυτών. Σε αυτό το σύστημα δημιουργήθηκαν δυο φάσεις ανάμεσα στις οποίες επιτρεπόταν η κίνηση των PFASs. Πιο αναλυτικά, η μεταφορά των ιοντισμένων μορίων PFASs από ένα στρώμα υδατικό διάλυμα σε ένα στρώμα οργανικού ηλεκτρολύτη είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός ηλεκτρικού σήματος με το ρεύμα που παραγόταν από αυτή τη διαδικασία να είναι ανάλογο της συγκέντρωσης PFAS στη διάταξη. Με τον τρόπο αυτό η ανίχνευση ολοκληρωνόταν άμεσα χωρίς την ανάγκη παρουσίας οξειδοαναγωγικού παράγοντα ή άλλου τύπου δείκτη. Τα PFASs που εξετάστηκαν με αυτή τη μέθοδο επιτυχώς ήταν τα PFOS, PFHxS, PFOA και PFBA και τα όρια ανίχνευσης υπολογίστηκαν σε 20,7 ppb, 20ppb, 9 ppb και 8ppb αντίστοιχα, μειονέκτημα της μεθόδου όμως ήταν το γεγονός ότι στην παράλληλη ανίχνευση άνω των 2 PFASs δεν δίνονται διακριτές κορυφές αλλά μια ενιαία.

Οι Khan et al. (2022) χρησιμοποίησαν νανοσωματίδια Ag (AgNPs) σαν ηλεκτρικά ενεργούς ιχνηθέτες τα οποία στη μέθοδό συγκρούσαν στην επιφάνεια ενός μικροηλεκτροδίου ανθρακονημάτων (Σχήμα 15). Αυτού του τύπου οι συγκρούσεις ανιχνευόταν με χρονοαμπερομετρία δημιουργώντας ένα μοτίβο που σχετιζόταν με το μέγεθος και τη συχνότητα των συγκρούσεων των AgNPs. Έπειτα από επώαση διαλύματος που περιείχε PFAS στο σύστημα, παρατηρούνταν μεταβολές σε αυτά τα μοτίβα μέσω των οποίων γινόταν η ποσοτικοποίηση των PFASs. Οι συγγραφείς παρατήρησαν ότι η προσθήκη PFOS στη διάταξη δημιουργούσε συσσωματώματα μεταξύ των μορίων PFOS και των AgNPs μέσω του ατόμου Ο της Σουλφονικής ομάδας καθώς και της αλληλεπίδρασης των ατόμων φθορίου μεταξύ

γειτονικών μορίων PFOS. Έτσι, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση PFOS τόσο μειώνεται η συχνότητα των συγκρούσεων, αποτέλεσμα της μείωσης του αριθμού των ελεύθερων AgNPs λόγω της δημιουργίας συσσωματωμάτων. Η μέθοδος αποδείχθηκε εξαιρετικά ευαίσθητη καθώς η συχνότητα των συγκρούσεων παρουσίαζε μεταβολές σε συγκεντρώσεις PFOS έως 10ppb. Το PFOS ήταν η μόνη ανιχνεύσιμη ένωση λόγω της Σουλφονικής ομάδας και της μακριάς υπερφθοριωμένης ανθρακικής του αλυσίδας.



Σχήμα 15 (Πηγή: Khan et al., 2022). Μηχανισμός ανίχνευσης PFOS μέσω της αλληλεπίδρασης PFOS και AgNPs.

3. Διαχείριση των ενώσεων PFASs

Η παρουσία των PFASs σε όλη τη γκάμα προϊόντων καθημερινής χρήσης που προαναφέρθηκαν έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση και συσσώρευσή τους στο περιβάλλον καθώς τα περισσότερα από αυτά τα προϊόντα δεν ανακυκλώνονται. Τα πρωτόκολλα διαχείρισης εφαρμόζονται σε επιμολυσμένα ύδατα, βιομηχανικά απόβλητα, αστικά απόβλητα και λύματα κ.α. Οι τεχνικές διαχείρισης επί του παρόντος επικεντρώνονται είτε στον διαχωρισμό και την απομόνωση των ενώσεων αυτών είτε στην αποδόμηση και έστω μερική αποσύνθεσή τους. Στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιούνται φυσικές και χημικές διαδικασίες με απώτερο σκοπό τον διαχωρισμό των ενώσεων αυτών και την περεταίρω αποσύνθεσή τους. Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει πληθώρα αναφορών σε τεχνικές αποσύνθεσης PFAS, οι περισσότερες εκ των οποίων εφαρμόζονται προς ώρας μόνο σε μικρή κλίμακα σε εργαστηριακές συνθήκες, ενώ κάποιες από τις τεχνικές αυτές βρίσκουν ήδη εφαρμογή στο πεδίο. Οι κύριες τεχνικές διαχωρισμού PFAS έχουν να κάνουν με εφαρμογές ιοντοανταλλαγής, ενεργού άνθρακα και προσρόφησης σε πολυμερή ενώ οι τεχνικές αποσύνθεσης βασίζονται σε εφαρμογές ηλεκτροχημικής οξείδωσης, σονόλυσης με εφαρμογή υπερήχων, Βιοαποδόμησης, οζόνωσης, αποτέφρωσης και ηλεκτροκροκκίδωσης.

3.1. Διαχωρισμός PFASs

3.1.1. Ιοντοανταλλαγή

Η ιοντοανταλλαγή βασίζεται σε ειδικά μόρια-φορείς τα οποία ονομάζονται ρητίνες και έχουν τη μορφή μικρών πορωδών σφαιριδίων. Η τεχνική γίνεται σε ειδικές διατάξεις στήλης η οποία αποτελείται από μια σταθερή μήτρα συζευγμένων πολυμερών μορίων με λειτουργικές ομάδες ηλεκτρικά φορτισμένες και από κινητά ιόντα αντίθετου φορτίου. Σε μία τέτοια διάταξη όταν εφαρμόσουμε δείγμα νερού που περιέχει PFAS, τα ιόντα PFAS έλκονται από τις λειτουργικές ομάδες της ρητίνης καθώς το δείγμα διατρέχει το στρώμα της σταθερής φάσης της στήλης όπου και ανταλλάσσονται με άλλα ιόντα όπως για παράδειγμα χλωρίου ή θειικά ιόντα. Με

αυτό τον τρόπο τα PFASs μπορούν να διαχωριστούν και να απομακρυνθούν πλήρως από ένα δείγμα νερού. Συγκεκριμένα στη διαχείριση υδάτων οι συνθετικοί ιοντο-ανταλλάκτες έχουν σαν δομικό στοιχείο πολυστυρένιο ή ακρυλικό πολυμερές στη μορφή πλαστικών πορωδών σφαιριδίων με διάμετρο που κυμαίνεται μεταξύ 0,3 mm – 1,3 mm. Με αυτό τον τρόπο μπορούν να απομακρυνθούν πλήρως τα περισσότερα από τα PFASs από το νερό λόγω της δομής τους έχοντας φθοριωμένη ανθρακική αλυσίδα σε σύνδεση με μια μη ιονική υδρόφοβη ουρά και μια αρνητικά φορτισμένη ανιονική κεφαλή (Edel et al. 2018).

Σε ουδέτερο pH, τα επιμολυσμένα με PFAS ύδατα είναι αρνητικά λόγω της διάσπασης της λειτουργικής ομάδας του καρβοξυλικού/σουλφονικού οξέος στα ιόντα τους. Σε αυτή την περίπτωση η υδρόφοβη ουρά των PFASs προσδένεται στον υδρόφοβο σκελετό της ρητίνης καθώς οι θετικά φορτισμένες περιοχές ιοντοανταλλαγής προσελκύουν την ανιονική κεφαλή. Σε ένα τέτοιο παράδειγμα οι Lampert et al. (2007) έδειξαν ότι τα θετικά φορτισμένα μόρια ρητίνης ιοντοανταλλαγής ήταν εξαιρετικά αποτελεσματικά στην απομάκρυνση PFAS με κεφαλή σουλφονικού οξέος με ποσοστό αφαίρεσης 90-99%. Ένας άλλος παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι η σύσταση του νερού σε ανόργανα συστατικά (Lampert et al., 2007).

Η αποτελεσματικότητα της αποδόμησης των PFASs μετά από μια τέτοια διαδικασία εξαρτάται άμεσα από τον τύπο της ρητίνης και τις ιδιότητές της. Επί παραδείγματι η χρήση στήλης A-714 που περιέχει ανιονική ρητίνη έχει ικανότητα δέσμευσης άνω του 99% για τα PFOA & PFOS έπειτα από αλληλεπίδραση 25 ωρών ενώ η A-244 μπορεί να επιτύχει ποσοστό μόλις 33% για την ίδια περίοδο εφαρμογής (Lampert et al., 2007). Μια άλλη εξίσου αποδοτική ρητίνη για την αφαίρεση PFOA & PFOS είναι η Amberlite® IRA-400 (Dixit et al., 2021). Οι Rahman et al. (2022) σε συγκριτική τους μελέτη για την απομάκρυνση PFOS και PFBS, έδειξαν ότι οι πολυακρυλικές ρητίνες που δοκιμάστηκαν είχαν καλύτερη ικανότητα πρόσδεσης και υψηλότερους ρυθμούς αντίδρασης σε αντιδιαστολή με τις ρητίνες πολυστυρενίου. Σε άλλη μελέτη οι Carter & Farrell (2008) συμπέραναν ότι η αφαίρεση PFOS γίνεται πιο αποτελεσματικά σε σύγκριση με αυτή του PFBS πιθανόν λόγω των ισχυρότερων υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων μεταξύ της ρητίνης και της μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας του PFOS. Το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας επηρεάζει σαφώς την αποτελεσματικότητα της αποδόμησης καθώς οι ιοντοανταλλάκτες ενδέχεται να απελευθερώνουν μικρότερου μήκους PFASs παρουσία άλλων με μεγαλύτερο μήκος ανθρακικής αλυσίδας λόγω καλύτερης συγγένειας των τελευταίων με τη ρητίνη, διαδικασία που ενδέχεται να δημιουργήσει

συσσωματώματα. Σε κάθε περίπτωση η ικανότητα αφαίρεσης PFAS από περιβαλλοντικά δείγματα με χρήση τέτοιων ρητινών έχει περιορισμούς και οι ρητίνες αυτές θα πρέπει είτε να αναγεννώνονται είτε να αντικαθίστανται όταν φτάνουν σε βαθμό κορεσμού. Μάλιστα ο χειρισμός και η απόρριψη αυτών των διατάξεων θα πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή ώστε να μην διαρρεύσει στο περιβάλλον η ποσότητα PFAS που έχει δεσμευτεί ενώ προτείνεται η λογική της μιας χρήσης όταν οι εφαρμογές γίνονται στη διαχείριση πόσιμου νερού (Chularueangaksorn et al., 2014; Pétré et al., 2022; Zaggia et al., 2016). Η χρήση της ιοντοανταλλαγής γίνεται συχνά σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους διαχείρισης των δειγμάτων όπως η τεχνική του ενεργού άνθρακα έτσι ώστε να επιτυγχάνονται καλύτερα αποτελέσματα. Αποτελεί πολύ καλή λύση ειδικά στη διαχείριση αστικών αποβλήτων όπου οι συγκεντρώσεις PFAS είναι υψηλές.

3.1.2. Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας θεωρείται μια από τις πιο αποτελεσματικές λύσεις για τη μείωση της συγκέντρωσης PFAS σε δείγματα νερού λόγω της μεγάλης επιφάνειας προσρόφησης που μπορεί να προσφέρει (Zhi & Liu, 2016). Τα μόρια PFAS έλκονται και προσδένονται στην επιφάνειά τους και με αυτό τον τρόπο αφαιρούνται από τα δείγματα νερού. Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας αυτής ποικίλει μεταξύ των διαφορετικών τύπων PFAS (Appleman et al., 2014). Πλεονέκτημα πρόσδεσης έχουν τα μόρια με μακρές ανθρακικές αλυσίδες συγκριτικά με τα μικρότερα, ενώ μεταξύ των PFASs και των PFCAs με ίδιο μήκος αλυσίδας τα πρώτα έχουν μεγαλύτερη συγγένεια προς τα μόρια ενεργού άνθρακα (Eschauzier et al., 2012). Συνεπώς η συγκέντρωση κορεσμού και ο χρόνος έκλουσης μέσω στήλης ενεργού άνθρακα είναι διαφορετικός για κάθε μόριο PFAS (Kah et al., 2017). Σε συγκριτική μελέτη για την αφαίρεση διαφορετικών μορίων PFAS και με διατήρηση των ίδιων πειραματικών συνθηκών οι Hopkins et al. (2018) κατέγραψαν ποσοστό 30% για το GenX, 80% για το PFOA και 95% για το PFOS.

Οι διατάξεις ενεργού άνθρακα θα πρέπει να αντικαθίστανται ή να επανενεργοποιούνται ανά τακτά χρονικά διαστήματα ώστε να διατηρείται σε ικανοποιητικά επίπεδα η ικανότητα προσρόφησης τους. Παράλληλα θα πρέπει να γίνεται ορθή διαχείριση των διατάξεων αυτών ώστε να αποφεύγεται η απελευθέρωση των προσδεμένων PFAS εκ νέου στο περιβάλλον. Παρά

την εκτεταμένη χρήση τους λόγω της αποτελεσματικότητάς τους, οι διατάξεις ενεργού άνθρακα συχνά συνδυάζονται με άλλου τύπου μεθόδους διαχείρισης ώστε να επιτυγχάνεται η πλήρης απομάκρυνση PFAS (Du et al., 2014).

3.1.3. Πολυμερή ως μέσα προσρόφησης

Η χρήση πολυμερών ως μέσων προσρόφησης και απομάκρυνσης PFAS έχει εφαρμοστεί αποτελεσματικά σε επιμολυσμένα ύδατα λόγω της μεγάλης και πορώδους επιφάνειας που μπορούν αυτά να προσφέρουν (La et al., 2019). Ένα επιπλέον πλεονέκτημα που έχουν τα πολυμερή είναι η επιλογή των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνειά τους η οποία αποκτά μεγάλη συγγένεια πρόσδεσης προς τα PFASs. Έτσι, παράγοντες που δυνητικά επηρεάζουν την απόδοση της προσρόφησης σε τέτοια πολυμερή μπορεί να είναι ο τύπος του πολυμερούς που επιλέγεται, η δομή και η συγκέντρωση της ένωσης PFAS προς διαχείριση καθώς και οι συνθήκες εφαρμογής του συστήματος διαχείρισης. Σε ένα τέτοιο παράδειγμα, οι Tang et al. (2020) για τις δοκιμές που έκαναν σε δείγματα νερού, σχεδίασαν μια δομή με επένδυση πολυντοπαμίνης και πέτυχαν μέγιστη συγκέντρωση προσρόφησης PFAS 70,3mg/g. Συγκριτικά με τις δυο προαναφερθείσες μεθόδους η προσρόφηση σε πολυμερή έχει επιπλέον το ελάττωμα του κόστους σύνθεσης και κατασκευής ειδικά όταν προορίζονται για χρήση σε συστήματα διαχείρισης μεγάλης κλίμακας. Στα τελευταία σημεία απαιτείται περισσότερη προσπάθεια στο κομμάτι της έρευνας και ανάπτυξης ώστε να μειωθεί το κόστος και να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου (Tang et al., 2020).

3.1.4. Ηλεκτροκροκκίδωση

Η ηλεκτροκροκκίδωση είναι μία διαδικασία ηλεκτροχημικής φύσης κατά την οποία δημιουργούνται συσσωματώματα μετά από εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος στο υπό επεξεργασία δείγμα (Wang et al., 2016). Η τεχνική αυτή κρίθηκε ελπιδοφόρα μετά την επιτυχή εφαρμογή της στη διαχείριση νερού και αποβλήτων επιμολυσμένων με PFAS. Σε μια τέτοια προσπάθεια οι Hou et al. έκαναν χρήση ηλεκτροδίων αλουμινίου και σιδήρου, με τα πρώτα να είναι πιο αποτελεσματικά στην αφαίρεση PFAS με ηλεκτροκροκκίδωση. Τα ποσοστά

αφαίρεσης προσεγγίζουν το 90% για ορισμένες ενώσεις (Merino et al., 2016). Σε μια άλλη προσέγγιση χρησιμοποιείται υδροξείδιο του ψευδαργύρου ως παράγοντας κροκκίδωσης (Lin et al., 2015). Οι Liu et al. (2018) με παρόμοια διάταξη κατάφεραν να αφαιρέσουν περισσότερο από το 95% των PFOA και PFOS από υδάτινους όγκους επιμολυσμένους σε συγκεντρώσεις που έφταναν ορισμένα g/L σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα (20 λεπτά). Με χρήση ηλεκτροδίου Fe, οι Yang et al. (2016) προσέγγισαν το 99% στην αφαίρεση PFOS μετά από επεξεργασία δειγμάτων για 50 λεπτά, ενώ οι ίδιοι στην εργασία τους αναφέρουν ότι οι Li et al. προηγουμένως και με παρόμοια διάταξη αφαίρεσαν επιτυχώς το 98% PFAS από όγκους λυματολάσπης. Η ίδια ομάδα μάλιστα αναφέρει ότι η απομάκρυνση PFAS γίνεται πιο αποτελεσματικά με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος. Εκτός των ηλεκτροδίων Fe, υπάρχουν αναφορές στη βιβλιογραφία για χρήση ηλεκτροδίου Al στη μέθοδο της ηλεκτροκροκκίδωσης για την απομάκρυνση PFAS από υδατικούς όγκους. Μάλιστα σε αυτές τις περιπτώσεις αναφέρεται επιτυχής απομάκρυνση σε ποσοστό 99,9% για ορισμένες ενώσεις (Shi et al. 2021).

3.2. Μέθοδοι αποδόμησης PFAS

3.2.1. Φωτοκαταλυτικές διαδικασίες

Πρόκειται για τεχνικές κατά τις οποίες η αποδόμηση των PFASs γίνεται μέσω της αλληλεπίδρασης εκπεμπόμενων φωτονίων με μόρια στόχους ή με την πυροδότηση αλυσιδωτών αντιδράσεων μετά την απορρόφηση φωτός από έναν καταλύτη. Για το σκοπό αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί νανοσωματίδια TiO_2 στην επιφάνεια των οποίων όταν έχουμε ηλεκτρονιακές αλλαγές μπορούν να πυροδοτηθούν αλυσιδωτές αντιδράσεις οξείδωσης και παραγωγή κυρίως ελεύθερων ριζών OH ως προϊόντα (Guo et al., 2019). Στην περίπτωση της φωτόλυσης θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν ακτίνες με μικρότερο μήκος κύματος από την UV ακτινοβολία για την αποδόμηση των PFASs, καθώς η ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-F είναι υψηλότερη από την ενέργεια των φωτονίων της UV ακτινοβολίας (Merino et al., 2016). Η αποδοτικότητα της φωτόλυσης επηρεάζεται επίσης από περιβαλλοντικές παραμέτρους όπως η παρουσία Fe^{3+} , TiO_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, CO_3^{2-} κ.α. στο διάλυμα που έχουν την ικανότητα σχηματισμού ισχυρών δραστικών μορφών όπως OH^\bullet , $\text{CO}_3^{\bullet-}$, H^\bullet κ.α. (Wang et al., 2010). Ειδικά για την

φωτοκατάλυση υπάρχουν αναφορές για επιτυχή απομάκρυνση PFAS με χρήση οξειδίων μετάλλων όπως το διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2), το οξείδιο του Γαλλίου (Ga_2O_3) και το τριοξείδιο του Ινδίου (In_2O_3) (Yu et al., 2009; Zhao et al., 2015). Στη μέθοδο αυτή παραμένει σημαντικό πρόβλημα η προσρόφηση οργανικών ενώσεων στην επιφάνεια του καταλύτη που μειώνει σημαντικά την καταλυτική του ενεργότητα. Για το λόγο αυτό μπορούν να γίνουν μετατροπές στην επιφάνεια του καταλύτη με σκοπό την αύξηση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διάταξης (Sharma & Bhattacharya, 2016).

Η αποδοτικότητα του TiO_2 έχει εξεταστεί σε πολλές εργασίες είτε στην καθαρή του μορφή είτε με τροποποιήσεις λόγω ελκυστικών χαρακτηριστικών που διαθέτει όπως η υψηλή χημική και φυσική σταθερότητα, η χαμηλή του τοξικότητα, το χαμηλό του κόστος και η διαθεσιμότητα (Robert, 2007; Westerhoff et al., 2011). Στην καθαρή του μορφή δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική η αποδόμηση των PFASs που προσφέρει κυρίως λόγω του σχετικά υψηλού ενεργειακού χάσματος και των υψηλών ρυθμών ανασυνδυασμού (Panchangam et al., 2009). Το μειονέκτημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με τροποποιήσεις όπως ο συνδυασμός με N ή W που καθιστά το σύμπλοκο πιο ευαίσθητο στην ορατή ακτινοβολία (Abdullah et al., 2018; Deegan et al., 2018).

Το Ga_2O_3 έχει μεγαλύτερη οξειδοαναγωγική ικανότητα από το TiO_2 και έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στη φωτοκατάλυση με αποτέλεσμα την πλήρη αποσύνθεση PFOA (Shao et al., 2013; Zhao and Zhang, 2009; Zhao et al., 2016).

3.2.2. Αποτέφρωση

Η αποτέφρωση έχει αποδειχθεί εξαιρετικά αποτελεσματική στην αποσύνθεση πολλών ενώσεων PFAS μετά από έκθεση σε θερμοκρασία εύρους 600 °C έως 1400 °C (Olsavsky et al., 2020). Σε τέτοιο εύρος θερμοκρασίας είναι εφικτή η ρήξη των δεσμών C-C και C-F που είναι και το κλειδί για την αποσύνθεση των PFASs (Tsang et al., 1998). Η μέθοδος της αποτέφρωσης όπως είναι φυσικό περιορίζεται σε βιομηχανική κλίμακα (Ahmed et al., 2020; Petridis and Dey, 2018) ενώ η ατελής αποσύνθεση των ενώσεων PFAS που προσφέρει μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή πτητικών και τοξικών υποπροϊόντων όπως το 1-H-perfluoroheptane (Krusic & Roe, 2004). Συνεπώς θα πρέπει να συνεκτιμηθεί η επιβάρυνση που μπορεί να υπάρξει στο περιβάλλον από τη χρήση της αποτέφρωσης ως μεθόδου αποσύνθεσης

PFAS μαζί με τις ενεργειακές απαιτήσεις που έχει η μέθοδος αυτή ώστε να κριθεί συμφέρουσα ή όχι. Μέτρα όπως η χρήση ειδικών φίλτρων και κατάλληλων συστημάτων ελέγχου είναι απαραίτητα ώστε να γίνεται ορθή διαχείριση των τοξικών προϊόντων της αποτέφρωσης.

3.2.3. Βιοαποδόμηση

Η βιοαποδόμηση είναι μία πολλά υποσχόμενη μέθοδος με θετικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα καθώς σε αυτή γίνεται χρήση μικροοργανισμών που έχουν αποδεδειγμένα την ικανότητα να αποδομούν τις ενώσεις PFAS. Η βιοαποδόμηση είναι μια φυσική διεργασία μέσω της οποίας ανακυκλώνονται απαραίτητα χημικά στοιχεία με κατάλυση χημικών ενώσεων από ένζυμα και δημιουργία τελικών προϊόντων και ενδιάμεσων ουσιών. Παρά τα θετικά της στοιχεία, η μέθοδος αυτή είναι ερευνητικά σε «εμβρυικό» στάδιο με τα πρώτα στοιχεία να δείχνουν ότι περιορίζεται κυρίως στην αφαίρεση μη φθοριωμένων τμημάτων των PFASs παρά στην αποφθορίωση με διάσπαση των ισχυρών δεσμών C-F (Douna and Yousefi, 2023). Οι πρώτες προσπάθειες βιοαποδόμησης PFAS δεν είχαν θετικά αποτελέσματα λόγω της αυξημένης σταθερότητας και της σύνθετης δομής τους, παρόλα αυτά οι ερευνητικές προσπάθειες συνεχίστηκαν (Chen et al., 2019; Gun et al., 2014; Senevirathna et al., 2022). Σε κάθε περίπτωση η διαδικασία της βιοαποδόμησης δεν πλησιάζει τα ποσοστά αποδόμησης με άλλες μεθόδους (Luo et al., 2018; Shahsavari et al., 2021). Ένα παράδειγμα είναι η προσπάθεια των Luo et al. (2018) όπου μόρια PFOA σε δείγματα σόγιας αποδείχθηκε ότι διασπώνται ενζυμικά από ελεύθερες ρίζες. Επιπλέον οι συγγραφείς παρατήρησαν ότι το σημαντικότερο μέρος των PFOAs που αποδομείται αφορά τους δεσμούς C-C και συγκριτικά είναι της τάξης του 40% σε δείγματα χώματος και 24% (σε διάστημα 140 ημερών) σε δείγματα νερού πιθανότατα λόγω της ύπαρξης βακτηρίων στο χώμα που δεν υπάρχουν στα δείγματα νερού. Παρά τα απογοητευτικά ποσοστά αποδόμησης, ένας δείκτης που δίνει ελπίδες για τη βελτίωση της μεθόδου είναι τα ιόντα φθορίου που εντοπίζονται σε δοκιμές βιοαποδόμησης PFAS γεγονός που υποδεικνύει την έστω μικρή ικανότητα μικροβιακού πληθυσμού να διασπά δεσμούς C-F υπό αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες (Sáez et al., 2008).

3.2.4. Σονόλυση

Η σονόλυση είναι μια μέθοδος αποδόμησης που κερδίζει έδαφος ολοένα και περισσότερο τα τελευταία χρόνια λόγω της υψηλής της αποδοτικότητας σε υδατικούς όγκους επιμολυσμένους με ενώσεις όπως βαφές και αντιβιοτικά (Douna & Yousefi, 2023). Η επιτυχία της μεθόδου βασίζεται στην ικανότητα των υπερήχων να δημιουργούν κενά ή κοιλότητες όταν εισέρχονται σε ένα υδατικό μέσο στην περιφέρεια των οποίων μπορούν να αυξήσουν τη θερμοκρασία και την πίεση σε 5000K και 1000 atm αντίστοιχα (Suslick and Flannigan, 2008).

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει πληθώρα αναφορών από ομάδες που χρησιμοποίησαν τη μέθοδο για την αποδόμηση PFAS. Πολλές από αυτές τις προσπάθειες εξέτασαν το εύρος σε KHz που πρέπει να εφαρμοστεί στο δείγμα για να αποδώσει η μέθοδος τα μέγιστα. Έτσι, οι Campbell et al. (2009) έκαναν δοκιμές εφαρμογής υπερήχων σε εύρος συχνοτήτων μεταξύ 202 και 1060 KHz και συμπέραναν ότι η βέλτιστη συχνότητα ήταν για τα PFOS, PFHpA και PFHpS τα 358 KHz. Ομοίως οι Sidnell et al. ανέφεραν βέλτιστη αποτελεσματικότητα στην αποδόμηση των PFBA και PFBS με εφαρμογή υπερήχων συχνότητας 610 KHz (Sidnell et al. 2022). Ειδικά για το PFOS οι James et al. έφτασαν μέχρι το ποσοστό αποδόμησης μέχρι 96,9% εφαρμόζοντας συχνότητα 400 KHz ενώ όταν αύξησαν τη συχνότητα στα 1000 KHz το ποσοστό αυτό μειώθηκε σε 91% (James et al. 2020). Με βάση αυτά τα δεδομένα μπορούμε να υποθέσουμε ότι για κάθε ένωση PFAS υπάρχει ένα κατώφλι στη βέλτιστη συχνότητα εφαρμογής πάνω από το οποίο δεν παρατηρείται αύξηση του ποσοστού αποδόμησης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η αποδόμηση των PFASs βασίζεται κυρίως στην προσρόφησή τους στο μεταίχμιο των δημιουργούμενων μικροφυσαλίδων και του νερού. Η συχνότητα των υπερήχων έχει αναφερθεί ότι συνδέεται άμεσα με το μέγεθος των φυσαλίδων που δημιουργούνται, με μικρές συχνότητες να δημιουργούν μεγάλες φυσαλίδες μεγαλύτερης ενέργειας και το αντίστροφο (Cheng et al., 2010). Επιπλέον, ο ρυθμός αποδόμησης φαίνεται πως συνδέεται με δομικά χαρακτηριστικά μεταξύ των οποίων και το μήκος της αλυσίδας των PFASs, με τις μικρότερου μεγέθους ενώσεις να αποδιατάσσονται γρηγορότερα. Το τελευταίο συμπέρασμα έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά σε συγκριτική μελέτη όπου το μεγαλύτερου μήκους PFBS αποδομείται 1,9 φορές πιο αργά από το PFOS (Fernandez et al., 2016) ενώ το PFBS αποδομείται 2,3 φορές πιο αργά σε σύγκριση με το PFOA (Cheng et al., 2010).

Με τη μέθοδο της σονόλυσης δεν παρατηρείται η παραγωγή ανεπιθύμητων τοξικών παραπροϊόντων, γεγονός που αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η μεγάλη χρονική διάρκεια που απαιτείται για τη διαχείριση των δειγμάτων, ενώ επί της ουσίας δεν έχει εφαρμοστεί σε μεγάλου όγκου δείγματα όντας περιορισμένη σε μικρής κλίμακας πειραματικές διατάξεις με χαμηλή περιεκτικότητα σε PFASs (Fernandez et al., 2016).

3.2.5. Ηλεκτροχημική οξείδωση

Η ηλεκτροχημική οξείδωση είναι μια από τις πλέον προτιμητέες μεθόδους διαχείρισης αποβλήτων με σκοπό την αποδόμηση ανεπιθύμητων χημικών ενώσεων. Το κομμάτι της ηλεκτρο-οξείδωσης μπορεί να εκτελεστεί με χρήση δύο ή τριών ηλεκτροδίων, με τη διάταξη των δυο ηλεκτροδίων - ενός ανόδου και ενός καθόδου – να έχει τις περισσότερες εφαρμογές σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές. Στη μέθοδο αυτή οδηγείται ένα συνεχές δυναμικό μεταξύ της ανόδου και της καθόδου παρουσία ηλεκτρολύτη. Αποτέλεσμα της κίνησης αυτής είναι ο σχηματισμός εξαιρετικά ενεργών οξειδωτικών παραγόντων που αντιδρούν με την ένωση στόχο. Η οξείδωση είναι άμεση και έμμεση. Στην άμεση οξείδωση σχηματίζονται ελεύθερες ρίζες OH στην επιφάνεια της ανόδου και αντιδρούν με τις ενώσεις στόχους. Η άμεση οξείδωση γίνεται όταν είναι παρούσες ελεύθερες ρίζες (όπως SO_4^- , ClO^- , H_2O_2 κ.α.) μέσω ενός υποστηρικτικού ηλεκτροδίου και αντιδρούν με τον ηλεκτρολύτη (Garcia-Segura et al., 2018).

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγονται η απλότητα, το χαμηλό ενεργειακό κόστος εκτέλεσης, η ανάγκη εργασίας σε βέλτιστες συνθήκες, η απουσία απαίτησης χρήσης ισχυρών οξειδωτικών παραγόντων και η ευχέρεια εφαρμογής τροποποιήσεων (Garcia-Segura et al., 2018). Τα γνωστά μειονεκτήματα είναι η μη εκλεκτική δράση, η μεγάλη πιθανότητα παραγωγής τοξικών υποπροϊόντων και η μειωμένη αποδοτικότητα παρουσία μεταλλικών αποθέσεων στην επιφάνεια της ανόδου (Nzeribe et al., 2019; Schaefer et al., 2019). Όσον αφορά στην αποδόμηση PFAS, η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε εργαστηριακή και μεγαλύτερη πιλοτικά κλίμακα (Nzeribe et al., 2019) είτε με άμεση είτε με έμμεση οξείδωση. Στην έμμεση οξείδωση η αποδόμηση των PFASs βασίζεται σε έναν μηχανισμό αλυσιδωτών αντιδράσεων λόγω της παρουσίας ελεύθερων ριζών σχηματιζόμενων ηλεκτροχημικά όπου οι μητρικές ενώσεις αποσυντίθενται σε ενδιάμεσα προϊόντα με τελικό αποτέλεσμα την

αποφθορίωση. Στην άμεση οξείδωση η ηλεκτρική ενέργεια που εφαρμόζεται προωθεί τη μεταφορά ηλεκτρονίων από άτομα οξυγόνου της λειτουργικής ομάδας (π.χ. καρβοξυλομάδας) προς την άνοδο (Nzeribe et al., 2019; Schaefer et al., 2019; Tang et al., 2021).

Σε ένα παράδειγμα εφαρμογής της μεθόδου, οι Lin et al. χρησιμοποίησαν ηλεκτρόδιο ανόδου με σύσταση $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ για την ηλεκτροχημική αποδόμηση του PFOA σε δείγμα θαλασσινού νερού και πέτυχαν να αποδομήσουν το 95% του συνόλου του PFOA (Lin et al., 2012). Σύμφωνα με τους Wang et al. η αποδόμηση ενώσεων PFAS αποτελεί πρόκληση όταν γίνεται χρήση συμβατικών διαδικασιών ενώ με τη χρήση ηλεκτροδίου ανόδου Ti_4O_7 η διαδικασία της ηλεκτροχημικής αποδόμησης λειτουργεί αποδοτικά δίνοντας ως προϊόντα λιγότερο τοξικές χημικές ενώσεις (Wang et al., 2020). Συνοπτικά έχει αναφερθεί η αποδόμηση του 99,9% του PFOA από δείγμα νερού με πορώδες ηλεκτρόδιο ανόδου Ti_4O_7 και εφαρμογή ρεύματος πυκνότητας 10 mA/cm^2 μετά από 3 ώρες επεξεργασία (Lin et al., 2018) ενώ σε έτερη μελέτη σε υδατικό διάλυμα που περιείχε ταυτόχρονα ποσότητες PFOA, PFOS και PFHxS αποδομήθηκαν κατά 98%, 99% και 95% αντίστοιχα με εφαρμογή ρεύματος πυκνότητας $1,8 \text{ mA/cm}^2$, ηλεκτρόδιο Si/BDD (Boron Doped Diamond) και χρόνο εφαρμογής 5 ώρες (Sukeesan et al., 2021).

4. Ασφαλή υποκατάστατα των PFASs

Όπως έγινε σαφές στην πρώτη ενότητα της εργασίας, οι ενώσεις PFAS παρά το γεγονός ότι προσδίδουν μοναδικά χαρακτηριστικά στα προϊόντα που τα περιέχουν, έχουν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους ζωντανούς οργανισμούς λόγω της εξαιρετικά αργής διαδικασίας αποσύνθεσής τους. Ειδικά τα τελευταία χρόνια μετά τις συνεχείς αναφορές για σοβαρά προβλήματα υγείας που προκαλούνται από τα PFASs, καταβάλλονται προσπάθειες αφενός από τους ανά τον κόσμο επίσημους κρατικούς φορείς ώστε να τεθούν όρια στη χρήση τους και αφετέρου από τη βιομηχανία ώστε να βρεθούν χημικές ενώσεις με παρεμφερείς ιδιότητες και χαμηλότερα επίπεδα τοξικότητας ώστε να αντικαταστήσουν τα PFASs.

Από τις αρχές της δεκαετίας του 2000 για παράδειγμα αρκετές ομάδες ενώσεων PFAS όπως τα PFOS και PFOA έχουν τεθεί υπό περιορισμό με νέους κανονισμούς που επιβλήθηκαν από κυβερνήσεις και διεθνείς οργανισμούς λόγω των αρνητικών συνεπειών που αυτά έχουν στο περιβάλλον και των πιθανών κινδύνων που ενέχουν για την παγκόσμια υγεία (Abunada et al., 2020). Πιο συγκεκριμένα όσον αφορά στο PFOS έχουν ήδη ανακληθεί οι περισσότερες από τις εξαιρέσεις που ίσχυαν για την παραγωγή και χρήση του. Το 2019 ξεκίνησε ανάλογη πορεία και για το PFOA και τις συγγενείς του ενώσεις καθώς προστέθηκαν στη λίστα των επίμονων βλαβερών χημικών (Brennan et al., 2021). Πιο πρόσφατα, το 2022, οι ενώσεις PFHxA καθώς και οι συγγενείς τους ενώσεις τέθηκαν επίσης υπό περιορισμό (Li et al., 2023).

Οι παραγωγοί των ενώσεων PFASs έχουν προσανατολιστεί τις τελευταίες δυο δεκαετίες προς την αντικατάσταση κυρίως των PFASs μακράς αλυσίδας με νέες μη φθοριωμένες χημικές ενώσεις ή με PFASs μικρότερης αλυσίδας ώστε να εναρμονιστούν με τις νέες απαιτήσεις των βιομηχανικών εφαρμογών (Wang et al., 2013). Παρά τις προθέσεις τους όμως, στην πράξη φαίνεται πως η ανάπτυξη νέων μη φθοριωμένων εναλλακτικών ενώσεων ισάξιων σε ιδιότητες και απόδοση με τα PFASs είναι πολύ δύσκολη υπόθεση, ειδικά για τομείς όπως η υφαντουργία ή η αμυντική βιομηχανία, λόγω των ιδιοτήτων που προσδίδει από τη φύση του ο ισχυρός δεσμός C-F (Lu et al., 2019). Σαν λύσεις προτάθηκαν προς ώρας κυρίως η χρήση PFAS με μικρότερο μήκος αλυσίδας όπως το perfluorobutane sulfonate, η προσθήκη ετεροατόμων στη φθοροανθρακική αλυσίδα όπως στην περίπτωση του HFPO-DA ή η αντικατάσταση των δεσμών C-F με δεσμούς C-H στη βασική φθοροανθρακική αλυσίδα όπως στην περίπτωση του 6:2 fluorotelomer sulfonate. Τέτοιο παράδειγμα στη βιομηχανία αποτελεί το HFPO-DA των

Dupont/Chemours καθώς και το 4,8-dioxa-3H-per-fluorononanoate-ADONA της εταιρείας 3M, αμφότερα υποκατάστατα του PFOA (Lu et al., 2019). Ομοίως, υποκατάστατα των PFOA και PFOS ως πρόσθετα σε χημικές επιστρώσεις και προϊόντας επεξεργασίας επιφανειών είναι τα μικρής αλυσίδας PFSA (Perfluoroalkyl sulfonic acids) όπως το PFBS (Perfluorobutane sulfonic acid), το PFPeS (Perfluoropentane sulfonic acid) και τα PFCA (Perfluoroalkyl carboxylic acids και Perfluoroalkyl carboxylic acids) συμπεριλαμβανόμενου του PFBA, το PFPeA (Perfluoropentanoic acid), το PFHxA (Perfluorohexanoic acid) και το PFHpA (Perfluoroheptanoic acid). Επιπλέον, το AFFF (aqueous film-forming foam) που χρησιμοποιείται σε αφρούς πυρόσβεσης έχει αντικατασταθεί από φθοροτελομερείς ενώσεις με έξι ή λιγότερα φθοριωμένα άτομα άνθρακα όπως τα 6:2 FTSA (6:2 Fluorotelomer sulfonic acid) και 6:2 FTOH (6:2 Fluorotelomer alcohol) (Holmquist et al., 2016; Wang et al., 2015b). Σε προϊόντα που προορίζονται για τη μείωση καπνού καθώς και σε μεταλλικές επιστρώσεις χρησιμοποιείται μια νέα ομάδα χημικών ενώσεων με την κοινή ονομασία F-53B που είναι χλωριωμένα PFESAs και παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά από την εταιρεία Zhuhai, δύο εκ των οποίων είναι τα 9-chlorohexadecafluoro-3-oxanone-1-sulfonic acid και 11-chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonic acid (Sun et al., 2016; Chambers et al., 2021).

Η χημική δομή των χημικών ενώσεων που προαναφέρθηκαν έχουν γενικά όμοια δομή με τα παλαιότερα PFAS συνοδευόμενα όμως από μειωμένο περιβαλλοντικό αποτύπωμα καθώς είναι λιγότερο τοξικά και η βιοσυσσώρευσή τους δεν είναι τόσο έντονη (Lu et al., 2019). Λόγω του μικρού τους μεγέθους και μοριακού βάρους όμως παρουσιάζουν μεγαλύτερη διεισδυτικότητα (Evich et al., 2022). Επιπλέον έχουν μικρότερη αποτελεσματικότητα σε σύγκριση με τα μεγαλύτερου μήκους αλυσίδας PFASs και για αυτό το λόγο πολλές φορές απαιτείται η παρουσία τους σε μεγαλύτερη συγκέντρωση γεγονός που πιθανότατα σημαίνει και απελευθέρωση αυξημένης ποσότητας PFAS στο περιβάλλον (O'Connor et al., 2022). Μάλιστα δεν είναι λίγες οι μελέτες που υποστηρίζουν ότι ενδεχομένως τα μικρής αλυσίδας PFAS που παρουσιάζονται ως ασφαλείς εναλλακτικές επιλογές δεν είναι τελικά λιγότερο βλαβερά σε σύγκριση με τους προκατόχους τους (Crone et al., 2019; O'Connor et al., 2022; Wang et al., 2015b).

5. Συμπεράσματα

Οι ενώσεις PFAS είναι παρούσες στην καθημερινότητα όλων μας μέσω συσκευών και προϊόντων που είναι απαραίτητες για τη διαβίωσή μας όπως τα μαγειρικά σκεύη, τα είδη ρουχισμού, οι ηλεκτρονικές συσκευές κ.α. Παράλληλα, λόγω της διεισδυτικότητας και της αυξημένης αντοχής τους σε μηχανισμούς αποδόμησης εντοπίζονται ακόμη και στο πιο απομακρυσμένο μέρος του πλανήτη καθώς και σε όλους τους έμβιους οργανισμούς. Στην παρούσα εργασία αναλύθηκε ένας μεγάλος αριθμός από τις μεθόδους προσδιορισμού των ενώσεων PFAS που αναπτύχθηκαν τα τελευταία χρόνια και είναι διαθέσιμες στη διεθνή βιβλιογραφία. Μέχρι και τη στιγμή που γράφονται αυτές οι γραμμές η επίσημα εγκεκριμένη μέθοδος προσδιορισμού παραμένει η μέθοδος 537.1 του EPA που συνδυάζει εκχύλιση στερεής φάσης με υγρή χρωματογραφία ιόντων σε σύζευξη με φασματογράφο μάζας σε σειρά. Παρά την υψηλή ευαισθησία της μεθόδου, την ακολουθούνε μια σειρά από μειονεκτήματα που έχουνε να κάνουνε με την αδυναμία εξέτασης δειγμάτων επιτόπου, τον περιορισμένο αριθμό ενώσεων PFAS που μπορούνε να αναγνωριστούνε, καθώς και με τον ακριβό εξοπλισμό και το ειδικά εκπαιδευμένο προσωπικό που απαιτεί. Για αυτούς τους λόγους είναι επιτακτική η ανάγκη για ανάπτυξη ικανών και ευαίσθητων μεθόδων προσδιορισμού χαμηλού κόστους και αυξημένης φορητότητας ώστε να γίνεται η όσο το δυνατόν πιο γρήγορη, πλήρης και ακριβής αναγνώριση των PFAS σε ένα δείγμα. Επίσης σημαντικό είναι το όριο ανίχνευσης των μεθόδων, κυρίως λόγω των αρνητικών επιπτώσεων που έχουνε τα PFAS στους ζωντανούς οργανισμούς έστω και σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Εξετάζοντας τις μεθόδους προσδιορισμού PFAS που αναφέρθηκαν στην παρούσα εργασία, οδηγούμαστε στο ασφαλές συμπέρασμα ότι η υγρή χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (UHPLC-MS/MS) παραμένει η μόνη μέθοδος που πληροί τα επικαιροποιημένα αυστηρά κριτήρια των ορίων ανίχνευσης PFAS. Στην περίπτωση αυτή το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) σε δείγματα πόσιμου νερού προσεγγίζει τα 0,001 ppt για τα PFOA, PFOS & PFBS και τα 0,004 ppt το HFPO-DA (GenX PFAS). Συγκριτικά, οι πιο ευαίσθητες οπτικές μέθοδοι που αναλύθηκαν είχανε όριο ποσοτικοποίησης 0,5 ppt - 2,5 ppt για το PFOS και 414 ppt για το PFOA (Zhang et al., 2011; McDonell et al., 2023), ενώ οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι 1,7 ppt – 7,5 ppt για το PFOS (Clark et al., 2020; Lu et al., 2022). Είναι ξεκάθαρο λοιπόν από τα παραδείγματα που εξετάστηκαν ότι γίνονται συνεχώς βήματα

προς την ανάπτυξη καινοτόμων μεθόδων και υπάρχει μεγάλο περιθώριο για την περεταίρω βελτίωσή τους ώστε να φτάσουμε στο επιθυμητό αποτέλεσμα.

Εξίσου σημαντική με τις μεθόδους προσδιορισμού είναι η δημιουργία αποτελεσματικών πρωτοκόλλων διαχείρισης των PFAS. Όπως αναφέρθηκε στην παρούσα εργασία τα πρωτόκολλα αυτά οφείλουν να ορίζουν ένα στάδιο διαχωρισμού των ενώσεων PFASs από τα υπό διαχείριση περιβαλλοντικά δείγματα καθώς και ένα στάδιο αποδόμησης. Στο κομμάτι της αποδόμησης εξετάστηκαν μηχανικές, χημικές και βιολογικές μέθοδοι που εντοπίστηκαν στη βιβλιογραφία. Βασιζόμενοι στο δεδομένο της δυσκολίας πλήρους αποδόμησης των PFAS καθώς και στα τοξικά παραπροϊόντα που πολλές φορές δημιουργούνται μέσω αυτής της οδού σύμφωνα με αναφορές, θα λέγαμε ότι είναι πιο επιτακτική η ανάγκη για τη σύσταση πιο ικανών πρωτοκόλλων διαχωρισμού και συλλογής PFAS από περιβαλλοντικά δείγματα. Παράλληλα, θα πρέπει να γίνει πρόβλεψη ασφαλούς διαχείρισης και για τις διατάξεις που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των PFAS (όπως οι στήλες ρητίνης και τα πολυμερή προσρόφησης) ώστε τα τελευταία να μην επιστρέφουν στο περιβάλλον. Από τις μεθόδους διαχωρισμού που αναλύθηκαν κρίνεται ότι προς ώρας είναι πιο ασφαλείς και αποδοτικές η μέθοδος Ιοντοανταλλαγής σε συνδυασμό με ενεργό άνθρακα και η ηλεκτροκροκκίδωση, ενώ τα πολυμερή με ικανότητες προσρόφησης PFAS παρά την αποδοτικότητά τους φαίνεται πως έχουν υψηλό κόστος σύνθεσης και εφαρμογής.

Το μεγάλο στοίχημα της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας είναι η αντικατάσταση των PFAS από νέες χημικές ενώσεις με αντίστοιχες ιδιότητες αλλά πιο φιλικές προς το περιβάλλον και πιο ασφαλείς για την παγκόσμια υγεία. Προς ώρας οι περισσότερες προσπάθειες έχουνε προσανατολιστεί στη δημιουργία ενώσεων PFAS μικρότερου μήκους αλυσίδας κάτι που αναμένεται να αλλάξει καθώς δεν είναι απολύτως βέβαιο ότι πληρούνε τα ζητούμενα κριτήρια βιοασφάλειας. Σε κάθε περίπτωση θεωρείται δεδομένη η συνέχεια στους περιορισμούς χρήσης ενώσεων PFAS που χρησιμοποιούνται ακόμη, όχι όμως η παντελής εξάλειψή τους από τα καταναλωτικά προϊόντα της καθημερινότητας λόγω των ισχυρών τους χαρακτηριστικών που είναι δύσκολο να αντικατασταθούν.

Βιβλιογραφικές αναφορές

- Abdullah, S. A., Sahdan, M. Z., Nafarizal, N., Saim, H., Embong, Z., Cik Rohaida, C. H., & Adriyanto, F. (2018). Influence of substrate annealing on inducing Ti³⁺ and oxygen vacancy in TiO₂ thin films deposited via RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 462, 575–582. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.137>
- Abunada, Z., Alazaiza, M. Y. D., & Bashir, M. J. K. (2020). An Overview of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Environment: Source, Fate, Risk and Regulations. *Water*, 12(12), 3590. <https://doi.org/10.3390/w12123590>
- Ahmed, M. B., Alam, Md. M., Zhou, J. L., Xu, B., Johir, M. A. H., Karmakar, A. K., Rahman, Md. S., Hossen, J., Hasan, A. T. M. K., & Moni, M. A. (2020). Advanced treatment technologies efficacies and mechanism of per- and poly-fluoroalkyl substances removal from water. *Process Safety and Environmental Protection*, 136, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.01.005>
- al Amin, Md., Sobhani, Z., Liu, Y., Dharmaraja, R., Chadalavada, S., Naidu, R., Chalker, J. M., & Fang, C. (2020). Recent advances in the analysis of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)—A review. *Environmental Technology & Innovation*, 19, 100879. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100879>
- Alzaga, R., Salgado-Petinal, C., Jover, E., & Bayona, J. M. (2005). Development of a procedure for the determination of perfluorocarboxylic acids in sediments by pressurised fluid extraction, headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatographic–mass spectrometric determination. *Journal of Chromatography A*, 1083(1–2), 1–6. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2005.06.036>
- Appleman, T. D., Higgins, C. P., Quiñones, O., Vanderford, B. J., Kolstad, C., Zeigler-Holady, J. C., & Dickenson, E. R. V. (2014). Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems. *Water Research*, 51, 246–255. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.067>
- Araujo, R., Melo, B., Ribeiro, M., o, A., & Andrade, M. (2022). Lower urinary tract dysfunction in diabetes mellitus: the forgotten disease. *International Journal of Medical Reviews and Case Reports*, 0, 1. <https://doi.org/10.5455/IJMRCR.172-1661177265>

- Backe, W. J., Day, T. C., & Field, J. A. (2013). Zwitterionic, Cationic, and Anionic Fluorinated Chemicals in Aqueous Film Forming Foam Formulations and Groundwater from U.S. Military Bases by Nonaqueous Large-Volume Injection HPLC-MS/MS. *Environmental Science & Technology*, 47(10), 5226–5234. <https://doi.org/10.1021/es3034999>
- Banzhaf, S., Filipovic, M., Lewis, J., Sparrenbom, C. J., & Barthel, R. (2017). A review of contamination of surface-, ground-, and drinking water in Sweden by perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Ambio*, 46(3), 335–346. <https://doi.org/10.1007/s13280-016-0848-8>
- Bao, J., Liu, W., Liu, L., Jin, Y., Ran, X., & Zhang, Z. (2010). Perfluorinated compounds in urban river sediments from Guangzhou and Shanghai of China. *Chemosphere*, 80(2), 123–130. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2010.04.008>
- Barzen-Hanson, K. A., & Field, J. A. (2015). Discovery and Implications of C₂ and C₃ Perfluoroalkyl Sulfonates in Aqueous Film-Forming Foams and Groundwater. *Environmental Science & Technology Letters*, 2(4), 95–99. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.5b00049>
- Barzen-Hanson, K. A., Roberts, S. C., Choyke, S., Oetjen, K., McAlees, A., Riddell, N., McCrindle, R., Ferguson, P. L., Higgins, C. P., & Field, J. A. (2017). Discovery of 40 Classes of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Historical Aqueous Film-Forming Foams (AFFFs) and AFFF-Impacted Groundwater. *Environmental Science & Technology*, 51(4), 2047–2057. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05843>
- Berger, U., & Haukås, M. (2005). Validation of a screening method based on liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry for analysis of perfluoroalkylated substances in biota. *Journal of Chromatography A*, 1081(2), 210–217. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2005.05.064>
- Blake, B. E., & Fenton, S. E. (2020). Early life exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and latent health outcomes: A review including the placenta as a target tissue and possible driver of peri- and postnatal effects. *Toxicology*, 443, 152565. <https://doi.org/10.1016/J.TOX.2020.152565>
- Bonefeld-Jørgensen, E. C., Long, M., Fredslund, S. O., Bossi, R., & Olsen, J. (2014). Breast cancer risk after exposure to perfluorinated compounds in Danish women: a case–control study nested in the Danish National Birth Cohort. *Cancer Causes & Control*, 25(11), 1439–1448. <https://doi.org/10.1007/s10552-014-0446-7>

- Brennan, N. M., Evans, A. T., Fritz, M. K., Peak, S. A., & von Holst, H. E. (2021). Trends in the Regulation of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): A Scoping Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(20), 10900. <https://doi.org/10.3390/ijerph182010900>
- 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>
- Cai, M., Yang, H., Xie, Z., Zhao, Z., Wang, F., Lu, Z., Sturm, R., & Ebinghaus, R. (2012). Per- and polyfluoroalkyl substances in snow, lake, surface runoff water and coastal seawater in Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica. *Journal of Hazardous Materials*, 209–210, 335–342. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2012.01.030>
- Capriotti, A. L., Cavaliere, C., Cavazzini, A., Foglia, P., Laganà, A., Piovesana, S., & Samperi, R. (2013). High performance liquid chromatography tandem mass spectrometry determination of perfluorinated acids in cow milk. *Journal of Chromatography A*, 1319, 72–79. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2013.10.029>
- Carter, K. E., & Farrell, J. (2008). Oxidative Destruction of Perfluorooctane Sulfonate Using Boron-Doped Diamond Film Electrodes. *Environmental Science & Technology*, 42(16), 6111–6115. <https://doi.org/10.1021/es703273s>
- Castiglioni, S., Valsecchi, S., Polesello, S., Rusconi, M., Melis, M., Palmiotto, M., Manenti, A., Davoli, E., & Zuccato, E. (2015). Sources and fate of perfluorinated compounds in the aqueous environment and in drinking water of a highly urbanized and industrialized area in Italy. *Journal of Hazardous Materials*, 282, 51–60. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2014.06.007>
- Chambers, W. S., Hopkins, J. G., & Richards, S. M. (2021). A Review of Per- and Polyfluorinated Alkyl Substance Impairment of Reproduction. *Frontiers in Toxicology*, 3. <https://doi.org/10.3389/ftox.2021.732436>
- Chen, L., Tsui, M. M. P., Lam, J. C. W., Wang, Q., Hu, C., Wai, O. W. H., Zhou, B., & Lam, P. K. S. (2019). Contamination by perfluoroalkyl substances and microbial community structure in Pearl River Delta sediments. *Environmental Pollution*, 245, 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.005>

- Cheng, J., Vecitis, C. D., Park, H., Mader, B. T., & Hoffmann, M. R. (2010). Sonochemical Degradation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Groundwater: Kinetic Effects of Matrix Inorganics. *Environmental Science & Technology*, 44(1), 445–450. <https://doi.org/10.1021/es902651g>
- Chularueangaksorn, P., Tanaka, S., Fujii, S., & Kunacheva, C. (2014). Adsorption of perfluorooctanoic acid (PFOA) onto anion exchange resin, non-ion exchange resin, and granular-activated carbon by batch and column. *Desalination and Water Treatment*, 52(34–36), 6542–6548. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.815589>
- Clark, R. B., & Dick, J. E. (2020). Electrochemical Sensing of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) Using Ambient Oxygen in River Water. *ACS Sensors*, 5(11), 3591–3598. <https://doi.org/10.1021/acssensors.0c01894>
- Clark, R. B., & Dick, J. E. (2021). Towards deployable electrochemical sensors for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Chemical Communications*, 57(66), 8121–8130. <https://doi.org/10.1039/D1CC02641K>
- Concellón, A., Castro-Esteban, J., & Swager, T. M. (2023). Ultratrace PFAS Detection Using Amplifying Fluorescent Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 145(20), 11420–11430. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c03125>
- Cordner, A., Goldenman, G., Birnbaum, L. S., Brown, P., Miller, M. F., Mueller, R., Patton, S., Salvatore, D. H., & Trasande, L. (2021). The True Cost of PFAS and the Benefits of Acting Now. *Environmental Science & Technology*, 55(14), 9630–9633. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c03565>
- Crone, B. C., Speth, T. F., Wahman, D. G., Smith, S. J., Abulikemu, G., Kleiner, E. J., & Pressman, J. G. (2019). Occurrence of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in source water and their treatment in drinking water. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(24), 2359–2396. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1614848>
- Curtzwiler, G. W., Silva, P., Hall, A., Ivey, A., & Vorst, K. (2021). Significance of Perfluoroalkyl Substances (PFAS) in Food Packaging. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 17(1), 7–12. <https://doi.org/10.1002/ieam.4346>
- Delegan, N., Pandiyan, R., Johnston, S., Dirany, A., Komtchou, S., Drogui, P., & el Khakani, M. A. (2018). Lifetime Enhancement of Visible Light Induced Photocharges in Tungsten and

- Nitrogen *in situ* Codoped TiO₂:WN Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(10), 5411–5419. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11266>
- Ding, G., & Peijnenburg, W. J. G. M. (2013). Physicochemical Properties and Aquatic Toxicity of Poly- and Perfluorinated Compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43(6), 598–678. <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.627016>
- Dixit, F., Dutta, R., Barbeau, B., Berube, P., & Mohseni, M. (2021). PFAS removal by ion exchange resins: A review. *Chemosphere*, 272, 129777. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129777>
- Du, Z., Deng, S., Bei, Y., Huang, Q., Wang, B., Huang, J., & Yu, G. (2014). Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review. *Journal of Hazardous Materials*, 274, 443–454. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.038>
- Ericson, I., Martí-Cid, R., Nadal, M., van Bavel, B., Lindström, G., & Domingo, J. L. (2008). Human Exposure to Perfluorinated Chemicals through the Diet: Intake of Perfluorinated Compounds in Foods from the Catalan (Spain) Market. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(5), 1787–1794. <https://doi.org/10.1021/jf0732408>
- Eriksson, U., & Kärrman, A. (2015). World-Wide Indoor Exposure to Polyfluoroalkyl Phosphate Esters (PAPs) and other PFASs in Household Dust. *Environmental Science & Technology*, 49(24), 14503–14511. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00679>
- Eschauzier, C., Beerendonk, E., Scholte-Veenendaal, P., & de Voogt, P. (2012). Impact of Treatment Processes on the Removal of Perfluoroalkyl Acids from the Drinking Water Production Chain. *Environmental Science & Technology*, 46(3), 1708–1715. <https://doi.org/10.1021/es201662b>
- 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). <https://doi.org/10.1126/science.abg9065>
- Fang, C., Dharmarajan, R., Megharaj, M., & Naidu, R. (2017). Gold nanoparticle-based optical sensors for selected anionic contaminants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 86, 143–154. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2016.10.008>

- Feng, Y., Dai, J., Wang, C., Zhou, H., Li, J., Ni, G., Zhang, M., & Huang, Y. (2023). Ag Nanoparticle/Au@Ag Nanorod Sandwich Structures for SERS-Based Detection of Perfluoroalkyl Substances. *ACS Applied Nano Materials*, 6(15), 13974–13983. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c01815>
- Fernandez, N. A., Rodriguez-Freire, L., Keswani, M., & Sierra-Alvarez, R. (2016). Effect of chemical structure on the sonochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2(6), 975–983. <https://doi.org/10.1039/C6EW00150E>
- Fernandez, N., Nejadhashemi, A. P., & Loveall, C. (2023). Large-scale assessment of PFAS compounds in drinking water sources using machine learning. *Water Research*, 243, 120307. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120307>
- Garcia-Segura, S., Ocon, J. D., & Chong, M. N. (2018). Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 113, 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.014>
- Gellrich, V., Brunn, H., & Stahl, T. (2013). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in mineral water and tap water. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48(2), 129–135. <https://doi.org/10.1080/10934529.2013.719431>
- Giesy, J. P., & Kannan, K. (2002). Peer Reviewed: Perfluorochemical Surfactants in the Environment. *Environmental Science & Technology*, 36(7), 146A-152A. <https://doi.org/10.1021/es022253t>
- Glüge, J., Scheringer, M., Cousins, I. T., DeWitt, J. C., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Ng, C. A., Trier, X., & Wang, Z. (2020). An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environmental Science: Processes & Impacts*, 22(12), 2345–2373. <https://doi.org/10.1039/D0EM00291G>
- Gogoi, P., Yao, Y., & Li, Y. C. (2023). Understanding PFOS Adsorption on a Pt Electrode for Electrochemical Sensing Applications. *ChemElectroChem*, 10(2). <https://doi.org/10.1002/celec.202201006>
- Goldenman, G., Fernandes, M., Holland, M., Tugran, T., Nordin, A., Schoumacher, C., & McNeill, A. (2019). *The cost of inaction*. Nordic Council of Ministers. <https://doi.org/10.6027/TN2019-516>

- Gorrochategui, E., Pérez-Albaladejo, E., Casas, J., Lacorte, S., & Porte, C. (2014). Perfluorinated chemicals: Differential toxicity, inhibition of aromatase activity and alteration of cellular lipids in human placental cells. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 277(2), 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2014.03.012>
- Gosetti, F., Chiuminatto, U., Zampieri, D., Mazzucco, E., Robotti, E., Calabrese, G., Gennaro, M. C., & Marengo, E. (2010). Determination of perfluorochemicals in biological, environmental and food samples by an automated on-line solid phase extraction ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry method. *Journal of Chromatography A*, 1217(50), 7864–7872. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2010.10.049>
- Gou, Z., Wang, A., Zhang, X., Zuo, Y., & Lin, W. (2022). Multi-head cationic siloxane based “turn on” fluorescent system for selective detection of perfluorooctanoic sulfonate (PFOS). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 367, 132017. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2022.132017>
- Grandjean, P., Timmermann, C. A. G., Kruse, M., Nielsen, F., Vinholt, P. J., Boding, L., Heilmann, C., & Mølbak, K. (2020). Severity of COVID-19 at elevated exposure to perfluorinated alkylates. *PLOS ONE*, 15(12), e0244815. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0244815>
- Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., & Yang, X. (2019). Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials*, 31(50). <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>
- Hammel, E., Webster, T. F., Gurney, R., & Heiger-Bernays, W. (2022). Implications of PFAS definitions using fluorinated pharmaceuticals. *IScience*, 25(4), 104020. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104020>
- Hansen, K. J., Clemen, L. A., Ellefson, M. E., & Johnson, H. O. (2001). Compound-Specific, Quantitative Characterization of Organic Fluorochemicals in Biological Matrices. *Environmental Science & Technology*, 35(4), 766–770. <https://doi.org/10.1021/es001489z>
- Heydebreck, F., Tang, J., Xie, Z., & Ebinghaus, R. (2016). Emissions of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in a Textile Manufacturing Plant in China and Their Relevance for Workers’ Exposure. *Environmental Science & Technology*, 50(19), 10386–10396. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03213>

- Higgins, C. P., Field, J. A., Criddle, C. S., & Luthy, R. G. (2005). Quantitative Determination of Perfluorochemicals in Sediments and Domestic Sludge. *Environmental Science & Technology*, 39(11), 3946–3956. <https://doi.org/10.1021/es048245p>
- Hlouskova, V., Hradkova, P., Poustka, J., Brambilla, G., de Filippis, S. P., D'Hollander, W., Bervoets, L., Herzke, D., Huber, S., de Voogt, P., & Pulkrabova, J. (2013). Occurrence of perfluoroalkyl substances (PFASs) in various food items of animal origin collected in four European countries. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 30(11), 1918–1932. <https://doi.org/10.1080/19440049.2013.837585>
- Holmquist, H., Schellenberger, S., van der Veen, I., Peters, G. M., Leonards, P. E. G., & Cousins, I. T. (2016). Properties, performance and associated hazards of state-of-the-art durable water repellent (DWR) chemistry for textile finishing. *Environment International*, 91, 251–264. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.035>
- Hopkins, Z. R., Sun, M., DeWitt, J. C., & Knappe, D. R. U. (2018). Recently Detected Drinking Water Contaminants: GenX and Other Per- and Polyfluoroalkyl Ether Acids. *Journal AWWA*, 110(7), 13–28. <https://doi.org/10.1002/awwa.1073>
- Houtz, E. F., Higgins, C. P., Field, J. A., & Sedlak, D. L. (2013). Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF-impacted groundwater and soil. *Environmental Science & Technology*, 47(15), 8187–8195. <https://doi.org/10.1021/es4018877>
- Islam, G. J., & Arrigan, D. W. M. (2022). Voltammetric Selectivity in Detection of Ionized Perfluoroalkyl Substances at Micro-Interfaces between Immiscible Electrolyte Solutions. *ACS Sensors*, 7(10), 2960–2967. <https://doi.org/10.1021/acssensors.2c01100>
- James Wood, R., Sidnell, T., Ross, I., McDonough, J., Lee, J., & Bussemaker, M. J. (2020). Ultrasonic degradation of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) correlated with sonochemical and sonoluminescence characterisation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 68, 105196. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105196>
- Janda, J., Nödler, K., Brauch, H.-J., Zwiener, C., & Lange, F. T. (2019). Robust trace analysis of polar (C2-C8) perfluorinated carboxylic acids by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: method development and application to surface water, groundwater and drinking water. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(8), 7326–7336. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1731-x>

- Kah, M., Sigmund, G., Xiao, F., & Hofmann, T. (2017). Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials. *Water Research*, 124, 673–692. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.070>
- Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Fillmann, G., Kumar, K. S., Loganathan, B. G., Mohd, M. A., Olivero, J., Wouwe, N. van, Yang, J. H., & Aldous, K. M. (2004). Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Human Blood from Several Countries. *Environmental Science & Technology*, 38(17), 4489–4495. <https://doi.org/10.1021/es0493446>
- Karimi Douna, B., & Yousefi, H. (2023). Removal of PFAS by Biological Methods. *Asian Pacific Journal of Environment and Cancer*, 6(1), 53–68. <https://doi.org/10.31557/apjec.2023.6.1.53-68>
- Kärman, A., van Bavel, B., Järnberg, U., Hardell, L., & Lindström, G. (2005). Development of a Solid-Phase Extraction-HPLC/Single Quadrupole MS Method for Quantification of Perfluorochemicals in Whole Blood. *Analytical Chemistry*, 77(3), 864–870. <https://doi.org/10.1021/ac049023c>
- Kelly, B. C., Ikonou, M. G., Blair, J. D., Surridge, B., Hoover, D., Grace, R., & Gobas, F. A. P. C. (2009). Perfluoroalkyl Contaminants in an Arctic Marine Food Web: Trophic Magnification and Wildlife Exposure. *Environmental Science & Technology*, 43(11), 4037–4043. <https://doi.org/10.1021/es9003894>
- Khan, R., Andreescu, D., Hassan, M. H., Ye, J., & Andreescu, S. (2022). Nanoelectrochemistry Reveals Selective Interactions of Perfluoroalkyl Substances (PFASs) with Silver Nanoparticles. *Angewandte Chemie*, 134(42). <https://doi.org/10.1002/ange.202209164>
- Kim, D. H., & Oh, J. E. (2017). Development and validation of an extraction method for the analysis of perfluoroalkyl substances in human hair. *Chemosphere*, 175, 446–451. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.02.077>
- Kim, M., Li, L. Y., Grace, J. R., Benskin, J. P., & Ikonou, M. G. (2015). Compositional Effects on Leaching of Stain-Guarded (Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substance-Treated) Carpet in Landfill Leachate. *Environmental Science & Technology*, 49(11), 6564–6573. <https://doi.org/10.1021/es505333y>

- Kotthoff, M., Müller, J., Jürling, H., Schlummer, M., & Fiedler, D. (2015). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in consumer products. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(19), 14546–14559. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4202-7>
- Krusic, P. J., & Roe, D. C. (2004). Gas-Phase NMR Technique for Studying the Thermolysis of Materials: Thermal Decomposition of Ammonium Perfluorooctanoate. *Analytical Chemistry*, 76(13), 3800–3803. <https://doi.org/10.1021/ac049667k>
- Kucharzyk, K. H., Darlington, R., Benotti, M., Deeb, R., & Hawley, E. (2017). Novel treatment technologies for PFAS compounds: A critical review. *Journal of Environmental Management*, 204, 757–764. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2017.08.016>
- Kwon, B. G., Lim, H.-J., Na, S.-H., Choi, B.-I., Shin, D.-S., & Chung, S.-Y. (2014). Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant. *Chemosphere*, 109, 221–225. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.072>
- La, H., Hettiaratchi, J. P. A., & Achari, G. (2019). The influence of biochar and compost mixtures, water content, and gas flow rate, on the continuous adsorption of methane in a fixed bed column. *Journal of Environmental Management*, 233, 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.015>
- Lacina, O., Hradkova, P., Pulkrabova, J., & Hajslova, J. (2011). Simple, high throughput ultra-high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry trace analysis of perfluorinated alkylated substances in food of animal origin: Milk and fish. *Journal of Chromatography A*, 1218(28), 4312–4321. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2011.04.061>
- Lampert, D. J., Frisch, M. A., & Speitel, G. E. (2007). Removal of Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonate from Wastewater by Ion Exchange. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 11(1), 60–68. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-025X\(2007\)11:1\(60\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-025X(2007)11:1(60))
- Lankova, D., Lacina, O., Pulkrabova, J., & Hajslova, J. (2013). The determination of perfluoroalkyl substances, brominated flame retardants and their metabolites in human breast milk and infant formula. *Talanta*, 117, 318–325. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2013.08.040>

- Lehmle, H. J. (2005). Synthesis of environmentally relevant fluorinated surfactants—a review. *Chemosphere*, 58(11), 1471–1496. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2004.11.078>
- Li, F., Huang, H., Xu, Z., Ni, H., Yan, H., Chen, R., Luo, Y., Pan, W., Long, J., Ye, X., Qian, X., & Yu, G. (2017). Investigation of Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in Sediments from the Urban Lakes of Anqing City, Anhui Province, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 99(6), 760–764. <https://doi.org/10.1007/s00128-017-2210-7>
- Li, Y., Yao, J., Pan, Y., Dai, J., & Tang, J. (2023). Trophic behaviors of PFOA and its alternatives perfluoroalkyl ether carboxylic acids (PFECAs) in a coastal food web. *Journal of Hazardous Materials*, 452, 131353. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131353>
- Lin, H., Niu, J., Ding, S., & Zhang, L. (2012). Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO₂–Sb, Ti/SnO₂–Sb/PbO₂ and Ti/SnO₂–Sb/MnO₂ anodes. *Water Research*, 46(7), 2281–2289. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.053>
- Lin, H., Niu, J., Liang, S., Wang, C., Wang, Y., Jin, F., Luo, Q., & Huang, Q. (2018). Development of macroporous Magnéli phase Ti₄O₇ ceramic materials: As an efficient anode for mineralization of poly- and perfluoroalkyl substances. *Chemical Engineering Journal*, 354, 1058–1067. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.210>
- Lin, H., Wang, Y., Niu, J., Yue, Z., & Huang, Q. (2015). Efficient Sorption and Removal of Perfluoroalkyl Acids (PFAAs) from Aqueous Solution by Metal Hydroxides Generated in Situ by Electrocoagulation. *Environmental Science & Technology*, 49(17), 10562–10569. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02092>
- Liu, J., Du, J., Su, Y., & Zhao, H. (2019). A facile solvothermal synthesis of 3D magnetic MoS₂/Fe₃O₄ nanocomposites with enhanced peroxidase-mimicking activity and colorimetric detection of perfluorooctane sulfonate. *Microchemical Journal*, 149, 104019. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2019.104019>
- Liu, J., Wang, X., Ma, F., Yang, X., Liu, Y., Zhang, X., Guo, S., Wang, Z., Yang, S., & Zhao, R. (2022). Atomic copper(I)-carbon nitride as a peroxidase-mimic catalyst for high selective detection of perfluorooctane sulfonate. *Chemical Engineering Journal*, 435, 134966. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.134966>

- Liu, Y., Hu, X.-M., Zhao, Y., Wang, J., Lu, M.-X., Peng, F.-H., & Bao, J. (2018). Removal of perfluorooctanoic acid in simulated and natural waters with different electrode materials by electrocoagulation. *Chemosphere*, 201, 303–309. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.129>
- Liu, Y., Pereira, A. D. S., & Martin, J. W. (2015). Discovery of C₅–C₁₇ Poly- and Perfluoroalkyl Substances in Water by In-Line SPE-HPLC-Orbitrap with In-Source Fragmentation Flagging. *Analytical Chemistry*, 87(8), 4260–4268. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00039>
- Lu, D., Zhu, D. Z., Gan, H., Yao, Z., Luo, J., Yu, S., & Kurup, P. (2022). An ultra-sensitive molecularly imprinted polymer (MIP) and gold nanostars (AuNS) modified voltammetric sensor for facile detection of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in drinking water. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 352, 131055. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2021.131055>
- Lu, Y., Liang, Y., Zhou, Z., Wang, Y., & Jiang, G. (2019). Possible Fluorinated Alternatives of PFOS and PFOA: Ready to Go? *Environmental Science & Technology*, 53(24), 14091–14092. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06323>
- Luo, Q., Liang, S., & Huang, Q. (2018). Laccase induced degradation of perfluorooctanoic acid in a soil slurry. *Journal of Hazardous Materials*, 359, 241–247. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.048>
- Martín, J., Rodríguez-Gómez, R., Zafra-Gómez, A., Alonso, E., Vilchez, J. L., & Navalón, A. (2016). Validated method for the determination of perfluorinated compounds in placental tissue samples based on a simple extraction procedure followed by ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis. *Talanta*, 150, 169–176. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2015.12.020>
- McDonnell, C., Albarghouthi, F. M., Selhorst, R., Kelley-Loughnane, N., Franklin, A. D., & Rao, R. (2023). Aerosol Jet Printed Surface-Enhanced Raman Substrates: Application for High-Sensitivity Detection of Perfluoroalkyl Substances. *ACS Omega*, 8(1), 1597–1605. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07134>
- Melzer, D., Rice, N., Depledge, M. H., Henley, W. E., & Galloway, T. S. (2010). Association between Serum Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Thyroid Disease in the U.S. National Health and Nutrition Examination Survey. *Environmental Health Perspectives*, 118(5), 686–692. <https://doi.org/10.1289/ehp.0901584>

- Menger, R. F., Funk, E., Henry, C. S., & Borch, T. (2021). Sensors for detecting per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A critical review of development challenges, current sensors, and commercialization obstacles. *Chemical Engineering Journal*, 417, 129133. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.129133>
- Merino, N., Qu, Y., Deeb, R. A., Hawley, E. L., Hoffmann, M. R., & Mahendra, S. (2016). Degradation and Removal Methods for Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in Water. *Environmental Engineering Science*, 33(9), 615–649. <https://doi.org/10.1089/ees.2016.0233>
- Moro, G., Chiavaioli, F., Liberi, S., Zubiate, P., del Villar, I., Angelini, A., de Wael, K., Baldini, F., Moretto, L. M., & Giannetti, A. (2021). (INVITED) Nanocoated fiber label-free biosensing for perfluorooctanoic acid detection by lossy mode resonance. *Results in Optics*, 5, 100123. <https://doi.org/10.1016/J.RIO.2021.100123>
- Munoz, G., Ray, P., Mejia-Avendaño, S., Vo Duy, S., Tien Do, D., Liu, J., & Sauvé, S. (2018). Optimization of extraction methods for comprehensive profiling of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in firefighting foam impacted soils. *Analytica Chimica Acta*, 1034, 74–84. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2018.06.046>
- Nakayama, S. F., Yoshikane, M., Onoda, Y., Nishihama, Y., Iwai-Shimada, M., Takagi, M., Kobayashi, Y., & Isobe, T. (2019). Worldwide trends in tracing poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 121, 115410. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2019.02.011>
- Nzeribe, B. N., Crimi, M., Mededovic Thagard, S., & Holsen, T. M. (2019). Physico-Chemical Processes for the Treatment of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(10), 866–915. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1542916>
- O'Connor, J., Bolan, N. S., Kumar, M., Nitai, A. S., Ahmed, M. B., Bolan, S. S., Vithanage, M., Rinklebe, J., Mukhopadhyay, R., Srivastava, P., Sarkar, B., Bhatnagar, A., Wang, H., Siddique, K. H. M., & Kirkham, M. B. (2022). Distribution, transformation and remediation of poly- and per-fluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater sources. *Process Safety and Environmental Protection*, 164, 91–108. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2022.06.002>
- OECD. (2021). *Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance*.

- Ohya, T., Kudo, N., Suzuki, E., & Kawashima, Y. (1998). Determination of perfluorinated carboxylic acids in biological samples by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 720(1–2), 1–7. [https://doi.org/10.1016/S0378-4347\(98\)00448-4](https://doi.org/10.1016/S0378-4347(98)00448-4)
- Olsavsky, N. J., Kearns, V. M., Beckman, C. P., Sheehan, P. L., Burpo, F. J., Bahaghighat, H. D., & Nagelli, E. A. (2020). Research and Regulatory Advancements on Remediation and Degradation of Fluorinated Polymer Compounds. *Applied Sciences*, 10(19), 6921. <https://doi.org/10.3390/app10196921>
- Olsen, G. W., Hansen, K. J., Stevenson, L. A., Burris, J. M., & Mandel, J. H. (2003). Human Donor Liver and Serum Concentrations of Perfluorooctanesulfonate and Other Perfluorochemicals. *Environmental Science & Technology*, 37(5), 888–891. <https://doi.org/10.1021/es020955c>
- Pétre, M.-A., Salk, K. R., Stapleton, H. M., Ferguson, P. L., Tait, G., Obenour, D. R., Knappe, D. R. U., & Genereux, D. P. (2022). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in river discharge: Modeling loads upstream and downstream of a PFAS manufacturing plant in the Cape Fear watershed, North Carolina. *Science of The Total Environment*, 831, 154763. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154763>
- Petridis, K., & Dey, P. K. (2018). Measuring incineration plants' performance using combined data envelopment analysis, goal programming and mixed integer linear programming. *Annals of Operations Research*, 267(1–2), 467–491. <https://doi.org/10.1007/s10479-018-2809-z>
- Pierpaoli, M., Szopińska, M., Olejnik, A., Ryl, J., Fudala-Ksiażek, S., Łuczkiwicz, A., & Bogdanowicz, R. (2023). Engineering boron and nitrogen codoped carbon nanoarchitectures to tailor molecularly imprinted polymers for PFOS determination. *Journal of Hazardous Materials*, 458, 131873. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2023.131873>
- Pitruzzella, R., Arcadio, F., Perri, C., del Prete, D., Porto, G., Zeni, L., & Cennamo, N. (2023). Ultra-Low Detection of Perfluorooctanoic Acid Using a Novel Plasmonic Sensing Approach Combined with Molecularly Imprinted Polymers. *Chemosensors*, 11(4), 211. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11040211>
- Rahman, M. F., Anderson, W. B., Peldszus, S., & Huck, P. M. (2022). Ion-Exchange Treatment of Perfluorinated Carboxylic Acids in Water: Comparison of Polystyrenic and Polyacrylic

Resin Structures and Impact of Sulfate on Their Performance. *ACS ES&T Water*, 2(7), 1195–1205. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.1c00501>

Robert, D. (2007). Photosensitization of TiO₂ by MxOy and MxSy nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications. *Catalysis Today*, 122(1–2), 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.060>

Ryu, H., Li, B., de Guise, S., McCutcheon, J., & Lei, Y. (2021). Recent progress in the detection of emerging contaminants PFASs. *Journal of Hazardous Materials*, 408, 124437. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124437>

Sáez, M., de Voogt, P., & Parsons, J. R. (2008). Persistence of perfluoroalkylated substances in closed bottle tests with municipal sewage sludge. *Environmental Science and Pollution Research*, 15(6), 472–477. <https://doi.org/10.1007/s11356-008-0020-5>

Sahu, S. P., Kole, S., Arges, C. G., & Gartia, M. R. (2022). Rapid and Direct Perfluorooctanoic Acid Sensing with Selective Ionomer Coatings on Screen-Printed Electrodes under Environmentally Relevant Concentrations. *ACS Omega*, 7(6), 5001–5007. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05847>

Schaefer, C. E., Andaya, C., Maizel, A., & Higgins, C. P. (2019). Assessing Continued Electrochemical Treatment of Groundwater Impacted by Aqueous Film-Forming Foams. *Journal of Environmental Engineering*, 145(12). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001605](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001605)

Senevirathna, S. T. M. L. D., Krishna, K. C. B., Mahinroosta, R., & Sathasivan, A. (2022). Comparative characterization of microbial communities that inhabit PFAS-rich contaminated sites: A case-control study. *Journal of Hazardous Materials*, 423, 126941. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126941>

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. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.602040>

Shao, M., Ding, G., Zhang, J., Wei, L., Xue, H., Zhang, N., Li, Y., Chen, G., & Sun, Y. (2016). Occurrence and distribution of perfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water and bottom

water of the Shuangtaizi Estuary, China. *Environmental Pollution*, 216, 675–681. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2016.06.031>

Shao, T., Zhang, P., Jin, L., & Li, Z. (2013). Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid in pure water and sewage water by nanostructured gallium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142–143, 654–661. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.074>

Sharma, S., & Bhattacharya, A. (2017). Drinking water contamination and treatment techniques. *Applied Water Science*, 7(3), 1043–1067. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0455-7>

Shi, H., Chiang, S.-Y. (Dora), Wang, Y., Wang, Y., Liang, S., Zhou, J., Fontanez, R., Gao, S., & Huang, Q. (2021). An electrocoagulation and electrooxidation treatment train to remove and degrade per- and polyfluoroalkyl substances in aqueous solution. *Science of The Total Environment*, 788, 147723. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147723>

Sidnell, T., Wood, R. J., Hurst, J., Lee, J., & Bussemaker, M. J. (2022). Sonolysis of per- and poly fluoroalkyl substances (PFAS): A meta-analysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 87, 105944. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105944>

Sukeesan, S., Boontanon, N., & Boontanon, S. K. (2021). Improved electrical driving current of electrochemical treatment of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in water using Boron-Doped Diamond anode. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101655. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101655>

Sun, M., Arevalo, E., Strynar, M., Lindstrom, A., Richardson, M., Kearns, B., Pickett, A., Smith, C., & Knappe, D. R. U. (2016). Legacy and Emerging Perfluoroalkyl Substances Are Important Drinking Water Contaminants in the Cape Fear River Watershed of North Carolina. *Environmental Science & Technology Letters*, 3(12), 415–419. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00398>

Suslick, K. S., & Flannigan, D. J. (2008). Inside a Collapsing Bubble: Sonoluminescence and the Conditions During Cavitation. *Annual Review of Physical Chemistry*, 59(1), 659–683. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.59.032607.093739>

Tang, C., Tan, J., Wang, C., & Peng, X. (2014). Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in cooking oil and pig adipose tissue using reversed-phase liquid–liquid extraction followed by high performance liquid chromatography tandem mass

spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1341, 50–56.
<https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2014.03.032>

Tang, H., Shang, Q., Tang, Y., Yi, X., Wei, Y., Yin, K., Liu, M., & Liu, C. (2020). Static and continuous flow photoelectrocatalytic treatment of antibiotic wastewater over mesh of TiO₂ nanotubes implanted with g-C₃N₄ nanosheets. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121248.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121248>

Taniyasu, S., Kannan, K., Man, K. S., Gulkowska, A., Sinclair, E., Okazawa, T., & Yamashita, N. (2005). Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota. *Journal of Chromatography A*, 1093(1–2), 89–97.
<https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2005.07.053>

Thompson, D., Zolfigol, N., Xia, Z., & Lei, Y. (2024). Recent progress in per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) sensing: A critical mini-review. *Sensors and Actuators Reports*, 7, 100189. <https://doi.org/10.1016/j.snr.2024.100189>

Tian, Y., Yao, Y., Chang, S., Zhao, Z., Zhao, Y., Yuan, X., Wu, F., & Sun, H. (2018). Occurrence and Phase Distribution of Neutral and Ionizable Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in the Atmosphere and Plant Leaves around Landfills: A Case Study in Tianjin, China. *Environmental Science & Technology*, 52(3), 1301–1310.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05385>

Tian, Z., Kim, S. K., Shoeib, M., Oh, J. E., & Park, J. E. (2016). Human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) via house dust in Korea: Implication to exposure pathway. *Science of The Total Environment*, 553, 266–275.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.02.087>

Tittlemier, S. A., Pepper, K., Edwards, L., & Tomy, G. (2005). Development and characterization of a solvent extraction–gas chromatographic/mass spectrometric method for the analysis of perfluorooctanesulfonamide compounds in solid matrices. *Journal of Chromatography A*, 1066(1–2), 189–195. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2005.01.069>

Tittlemier, S. A., Pepper, K., Seymour, C., Moisey, J., Bronson, R., Cao, X.-L., & Dabeka, R. W. (2007). Dietary Exposure of Canadians to Perfluorinated Carboxylates and Perfluorooctane Sulfonate via Consumption of Meat, Fish, Fast Foods, and Food Items Prepared in Their Packaging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(8), 3203–3210.
<https://doi.org/10.1021/jf0634045>

- Trojanowicz, M., & Koc, M. (2013). Recent developments in methods for analysis of perfluorinated persistent pollutants. *Microchimica Acta*, 180(11–12), 957–971. <https://doi.org/10.1007/s00604-013-1046-z>
- TSANG, W., BURGESS, D. R., & BABUSHOK, V. (1998). On the Incinerability of Highly Fluorinated Organic Compounds. *Combustion Science and Technology*, 139(1), 385–402. <https://doi.org/10.1080/00102209808952095>
- Verreault, J., Houde, M., Gabrielsen, G. W., Berger, U., Haukås, M., Letcher, R. J., & Muir, D. C. G. (2005). Perfluorinated Alkyl Substances in Plasma, Liver, Brain, and Eggs of Glaucous Gulls (*Larus hyperboreus*) from the Norwegian Arctic. *Environmental Science & Technology*, 39(19), 7439–7445. <https://doi.org/10.1021/es051097y>
- Wang, B. B., Cao, M. H., Tan, Z. J., Wang, L. L., Yuan, S. H., & Chen, J. (2010). Photochemical decomposition of perfluorodecanoic acid in aqueous solution with VUV light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1–3), 187–192. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.115>
- Wang, B., Yao, Y., Chen, H., Chang, S., Tian, Y., & Sun, H. (2020). Per- and polyfluoroalkyl substances and the contribution of unknown precursors and short-chain (C2–C3) perfluoroalkyl carboxylic acids at solid waste disposal facilities. *Science of The Total Environment*, 705, 135832. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135832>
- Wang, F., Lu, X., Shih, K. M., Wang, P., & Li, X. (2014). Removal of perfluoroalkyl sulfonates (PFAS) from aqueous solution using permanently confined micelle arrays (PCMAs). *Separation and Purification Technology*, 138, 7–12. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2014.09.037>
- Wang, J., Shi, Y., & Cai, Y. (2018). A highly selective dispersive liquid–liquid microextraction approach based on the unique fluororous affinity for the extraction and detection of per- and polyfluoroalkyl substances coupled with high performance liquid chromatography tandem–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1544, 1–7. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2018.02.047>
- Wang, J., & Wang, H. (2018). One-step fabrication of coating-free mesh with underwater superoleophobicity for highly efficient oil/water separation. *Surface and Coatings Technology*, 340, 1–7. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2018.02.036>

- Wang, S., Niu, H., Cai, Y., & Cao, D. (2018). Multifunctional Au NPs-polydopamine-polyvinylidene fluoride membrane chips as probe for enrichment and rapid detection of organic contaminants. *Talanta*, 181, 340–345. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2018.01.038>
- Wang, S., Wang, H., Zhao, W., Cao, Y., & Wan, Y. (2015). Investigation on the distribution and fate of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in a sewage-impacted bay. *Environmental Pollution*, 205, 186–198. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2015.05.042>
- Wang, Y., Lin, H., Jin, F., Niu, J., Zhao, J., Bi, Y., & Li, Y. (2016). Electrocoagulation mechanism of perfluorooctanoate (PFOA) on a zinc anode: Influence of cathodes and anions. *Science of The Total Environment*, 557–558, 542–550. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.114>
- Wang, Z., Cousins, I. T., Scheringer, M., & Hungerbuehler, K. (2015b). Hazard assessment of fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors: Status quo, ongoing challenges and possible solutions. *Environment International*, 75, 172–179. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2014.11.013>
- Wang, Z., Cousins, I. T., Scheringer, M., & Hungerbuehler, K. (2013). Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSA) and their potential precursors. *Environment International*, 60, 242–248. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.08.021>
- Wei, Y., Liu, H., Wang, S., Yu, K., & Wang, L. (2023). A portable molecularly imprinted polymer-modified microchip sensor for the rapid detection of perfluorooctanoic acid. *The Analyst*, 148(16), 3851–3859. <https://doi.org/10.1039/D3AN00653K>
- Westerhoff, P., Song, G., Hristovski, K., & Kiser, M. A. (2011). Occurrence and removal of titanium at full scale wastewater treatment plants: implications for TiO₂ nanomaterials. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(5), 1195. <https://doi.org/10.1039/c1em10017c>
- Wilhelm, M., Bergmann, S., & Dieter, H. H. (2010). Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C₄–C₇ PFCs. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 213(3), 224–232. <https://doi.org/10.1016/J.IJHEH.2010.05.004>

- Yang, B., Han, Y., Yu, G., Zhuo, Q., Deng, S., Wu, J., & Zhang, P. (2016). Efficient removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) from aqueous solution by electrocoagulation using iron electrode. *Chemical Engineering Journal*, 303, 384–390. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.011>
- Yao, Y., Chang, S., Zhao, Y., Tang, J., Sun, H., & Xie, Z. (2017). Per- and poly-fluoroalkyl substances (PFASs) in the urban, industrial, and background atmosphere of Northeastern China coast around the Bohai Sea: Occurrence, partitioning, and seasonal variation. *Atmospheric Environment*, 167, 150–158. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2017.08.023>
- Yao, Y., Zhao, Y., Sun, H., Chang, S., Zhu, L., Alder, A. C., & Kannan, K. (2018). Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Indoor Air and Dust from Homes and Various Microenvironments in China: Implications for Human Exposure. *Environmental Science & Technology*, 52(5), 3156–3166. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04971>
- Yu, C. H., Patel, B., Palencia, M., & Fan, Z. (Tina). (2017). A sensitive and accurate method for the determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in human serum using a high performance liquid chromatography-online solid phase extraction-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1480, 1–10. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2016.11.063>
- Yu, J., Hu, J., Tanaka, S., & Fujii, S. (2009). Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants. *Water Research*, 43(9), 2399–2408. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.009>
- Yuan, G., Peng, H., Huang, C., & Hu, J. (2016). Ubiquitous Occurrence of Fluorotelomer Alcohols in Eco-Friendly Paper-Made Food-Contact Materials and Their Implication for Human Exposure. *Environmental Science & Technology*, 50(2), 942–950. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03806>
- Zaggia, A., Conte, L., Falletti, L., Fant, M., & Chiorboli, A. (2016). Use of strong anion exchange resins for the removal of perfluoroalkylated substances from contaminated drinking water in batch and continuous pilot plants. *Water Research*, 91, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.039>
- Zhang, J., Wan, Y., Li, Y., Zhang, Q., Xu, S., Zhu, H., & Shu, B. (2011). A rapid and high-throughput quantum dots bioassay for monitoring of perfluorooctane sulfonate in

environmental water samples. *Environmental Pollution*, 159(5), 1348–1353.
<https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2011.01.011>

Zhang, Q., Liao, M., Xiao, K., Zhuang, K., Zheng, W., & Yao, Z. (2022). A water-soluble fluorescence probe based on perylene diimide for rapid and selective detection of perfluorooctane sulfonate in 100% aqueous media. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 350, 130851. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2021.130851>

Zhao, B., Li, X., Yang, L., Wang, F., Li, J., Xia, W., Li, W., Zhou, L., & Zhao, C. (2015). Nanorod Synthesis with a One-step Microwave Irradiation Hydrothermal Method and its Efficient Photocatalytic Degradation for Perfluorooctanoic Acid. *Photochemistry and Photobiology*, 91(1), 42–47. <https://doi.org/10.1111/php.12383>

Zhao, B., & Zhang, P. (2009). Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid with β -Ga₂O₃ wide bandgap photocatalyst. *Catalysis Communications*, 10(8), 1184–1187. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.01.017>

Zhao, P., Xia, X., Dong, J., Xia, N., Jiang, X., Li, Y., & Zhu, Y. (2016). Short- and long-chain perfluoroalkyl substances in the water, suspended particulate matter, and surface sediment of a turbid river. *Science of The Total Environment*, 568, 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.221>

Zhi, Y., & Liu, J. (2016). Surface modification of activated carbon for enhanced adsorption of perfluoroalkyl acids from aqueous solutions. *Chemosphere*, 144, 1224–1232. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.097>